

(19)



(11)

**EP 4 345 148 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**03.04.2024 Patentblatt 2024/14**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):  
**C10G 1/02<sup>(2006.01)</sup> C10G 1/10<sup>(2006.01)</sup>**  
**C10G 9/36<sup>(2006.01)</sup>**

(21) Anmeldenummer: **23000126.5**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):  
**C10G 1/10; C10G 1/02; C10G 9/36; C10G 2400/02;**  
**C10G 2400/04; C10G 2400/08**

(22) Anmeldetag: **20.09.2023**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB**  
**GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC ME MK MT NL**  
**NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**BA**  
Benannte Validierungsstaaten:  
**KH MA MD TN**

(71) Anmelder: **Carboliq GmbH**  
**42897 Remscheid (DE)**

(72) Erfinder: **Aschauer, Stephan**  
**36391 Sinntal-Sterbfritz (DE)**

(74) Vertreter: **Kern, Hedwig**  
**Ackermannstrasse 33**  
**70563 Stuttgart (DE)**

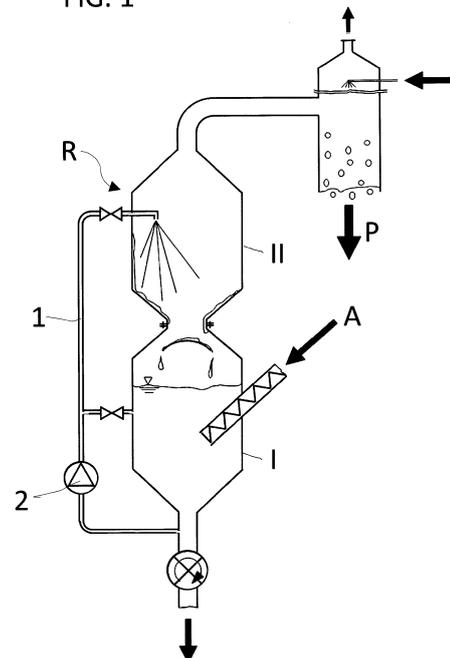
(30) Priorität: **27.09.2022 DE 102022003576**  
**27.09.2022 DE 102022003577**

(54) **KONTINUIERLICHES VERFAHREN ZUR SEKUNDÄRRESSOURCENGEWINNUNG AUS ABFÄLLEN VON MEHRSCICHTFOLIEN DURCH VERÖLUNG**

(57) Vorgeschlagen wird ein kontinuierliches Verfahren zur Sekundärressourcengewinnung aus einem Ausgangsmaterial (A) umfassend Abfälle, die in einem Massenanteil von mindestens 70 % Mehrschichtfolien enthalten, mit einem Massenanteil von mindestens 80%, bevorzugt von mindestens 90% organischen Verbindungen, insbesondere Polyethylen, Polypropylen, Polyamid 6, Polyamid 6.6, Polyamid 6.12, und/oder Polyethylen-terephthalat sowie Kleber und Haftvermittler, insbesondere Ethylenvinylalkohol, als Ausgangsmaterial (A) durch Verölung unter Erhalt eines Produktöls (P) in einem zweigeteilten Reaktor (R) mit einem ersten, unteren Bereich (I), worin ein Anfahröl vorgelegt wird bis zu einer Höhe von mindestens der Hälfte der Gesamthöhe desselben, und mit einem zweiten oberen Bereich (II), der mit dem unteren Bereich (I) verbunden ist und der beim Anfahren keine Flüssigkeit enthält, in welchen über jeweils eine oder mehrere externe Rohrleitung(en) (1) mittels jeweils einer, zwei oder mehrerer Pumpen (2) mit einem Verhältnis von gerichteter zu ungerichteter Impulsleistung im Bereich von 1/6 bis 1/2 der Reaktorinhalt (RI) vom unteren Ende des ersten, unteren Bereichs (I) des zweigeteilten Reaktors (R) umgepumpt wird, unter Abzug des Produktöls (P) vom oberen Ende des zweiten oberen Bereichs (II) des zweigeteilten Reaktors (R), wobei das Anfahröl zunächst durch Umpumpen über die eine, zwei oder mehreren Pumpen (2) auf eine Betriebstemperatur im Bereich von 280 bis 420 °C aufgeheizt wird, worauf das vorab aufbereitete Ausgangsmaterial (A) kontinuierlich in den ersten, unteren Bereich (I) des

zweigeteilten Reaktors (R) unterhalb des Flüssigkeitsspiegels zugeführt wird, und wobei der Reaktorinhalt (RI) vom unteren Ende des ersten, unteren Bereichs (I) des zweigeteilten Reaktors (R) in den zweiten oberen Bereich (II) des zweigeteilten Reaktors (R) umgepumpt wird, dergestalt, dass das Verhältnis der Zulaufverweilzeit des Ausgangsmaterials (A) zur Umpumpverweilzeit des Reaktorinhalts (RI) im Bereich von 250 zu 1 bis 5000 zu 1 liegt.

FIG. 1



**EP 4 345 148 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Sekundärressourcengewinnung aus Abfällen von Mehrschichtfolien durch Verölung.

**[0002]** Stand der Technik bei der Entsorgung von Verpackungen auf Basis von Multilayerfolien ist die Müllverbrennung.

**[0003]** Bei Abfällen kann es sich insbesondere um solche handeln, die in der Produktion und/oder im Gebrauch von Mehrschichtfolien (Multilayerfolien) anfallen.

**[0004]** Mehrschichtfolien werden überwiegend als Verpackungsmaterial eingesetzt, insbesondere für Lebensmittel und für medizinische Zwecke. Im Lebensmittelbereich dienen sie insbesondere zur Verpackung von Wurst, Fleisch, Käse und Milchprodukten. Im Arzneimittel- und Medizinbereich dienen sie vor allem für die Verpackung von Blutkonserven, Infusionslösungen, flüssigen Arzneimitteln oder Hilfslösungen und insbesondere auch als Sterilverpackungen. Mehrschichtfolien erfüllen demnach weitreichende Zwecke bei der Haltbarmachung von Lebensmitteln, insbesondere von Wurst und Käse sowie auch beim Verpacken von Medikamenten und technischen Geräten, die im besonderen Maße geschützt werden müssen.

**[0005]** Dabei geht es vor allem um die Gewährleistung der Inertheit im von der Verpackung eingeschlossenen Innenraum, das heißt, dass das Verpackungsmaterial praktisch luftdicht sein muss und insbesondere keinen Sauerstoff durchlassen darf.

**[0006]** Kunststoffe haben jedoch sehr unterschiedliche Eigenschaften - manche sind gut formbar, aber luftdurchlässig, andere wieder sind luftdicht aber mechanisch wenig stabil, wieder andere reagieren mit dem Verpackungsgut.

**[0007]** Um alle Anforderungen an Kunststofffolien als Verpackungsmaterial zu erfüllen ist es daher erforderlich, diese als Mehrlagenfolien auszubilden.

**[0008]** Mehrlagenfolien werden überwiegend nach dem Coextrusionsverfahren hergestellt.

**[0009]** Bei dem vor allem in der Kunststoffverarbeitung eingesetzten Extrusionsverfahren werden in bekannter Weise härtbare Massen in festem bis dickflüssigem Zustand kontinuierlich unter Druck aus einer formgebenden Öffnung gepresst. Diese wird insbesondere als Düse (oder auch Profildüse, Mundstück, Matrize) bezeichnet.

**[0010]** Beim Coextrusionsverfahren werden vor dem Verlassen der Düse zwei oder mehrere artgleiche oder fremdartige Materialien zusammengeführt.

**[0011]** Dadurch können zwei oder mehrere Lagen unterschiedlicher Kunststoffe zu zwei- oder mehrschichtigen Folien zusammengebracht werden.

**[0012]** Eine spezielle Variante ist die Blasfolienextrusion. Hierbei wird die Schmelze nach dem Extruder durch ein Werkzeug gedrückt, das insbesondere mit einer Ringdüse bestückt ist. Der entstehende Schmelzeschlauch wird mit Luft aufgeblasen und durch Kühlluft von außen und gegebenenfalls auch von innen gekühlt. Hier werden auch Breite und Stärke der Folie festgelegt. Der abgekühlte Folienschlauch wird flachgelegt und anschließend aufgewickelt. Stand der Technik sind Folien mit bis zu 11 Schichten, die im Blaskopf übereinander gelegt werden.

**[0013]** Daneben gibt es ein weiteres häufig eingesetztes Verfahren zur Herstellung von Folien zur Verwendung als Verpackungsmaterial wonach eine Unter- mit einer Oberfolie verbunden (gesiegelt) wird. Die Unterfolien werden überwiegend in Tiefzieh- und Trayskin-Anlagen hergestellt.

**[0014]** Dieses Herstellungsverfahren bietet sich insbesondere für Kunststoffverpackungen für Lebensmittel an, vor allem, weil diese häufig in unterschiedlichen Größen und Formen nachgefragt werden. Das Verpackungsgut wird teilweise händisch oder vorrangig mittels einer entsprechenden Vorrichtung in die Unterschale gelegt und im nächsten Schritt wird die Oberfolie von einer Rolle direkt darüber gezogen und gesiegelt. Die Unterfolie wird in der Regel auch in Rollenform angeliefert, woraus direkt vor der Befüllung in einer Tiefzieheinrichtung die Unterschale geformt wird. Es gibt aber auch die Möglichkeit, die Unterschalen bereits vorzukonfektionieren.

**[0015]** Unter- und Oberfolie sind in der Regel in ihrer chemischen Zusammensetzung unterschiedlich. Beide Folien können je nach Bedarf auch mehrlagig sein.

**[0016]** Bekannt sind auch Verpackungsfolien, bei denen die Oberfolie gegen beschichtetes Papier oder beschichtete Pappe gesiegelt wird. Dabei wird Verpackungsgut auf ein ebenes Stück beschichtetes Papier oder beschichtete Pappe gelegt und die Oberfolie in einem Schrumpfverfahren häufig unter Vakuum über das Verpackungsgut gezogen. Derartige Verpackungsfolien sind als Skinfolien bekannt. Sie passen sich jeglichen Konturen von Verpackungsgut an, haben gute Siegeleigenschaften und sind bedruckbar.

**[0017]** Als Kunststoffe für Siegelfolien werden häufig Polyethylen, Polypropylen und/oder Polyethylenterephthalat, besonders auch amorphes Polyethylenterephthalat (APET) eingesetzt, im Besonderen weil diese gut siegelfähig sind.

**[0018]** Auf Grund der hohen Variabilität ihrer Zusammensetzung, wie sie oben erläutert wurde, konnten Abfälle enthaltende Mehrschichtfolien bislang nur thermisch verwertet (verbrannt) werden.

**[0019]** Es war demgegenüber Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur stofflichen Verwertung von Mehrschichtfolien enthaltende Abfällen zur Verfügung zu stellen, insbesondere zur Sekundärressourcengewinnung hieraus zur Verfügung zu stellen, speziell zur Überführung in ein Produktöl als Rohölersatzprodukt, das kontinuierlich betreibbar ist, und das eine gleichförmige Qualität des Produktöls bezüglich des maximal zulässigen Sauerstoff- und Stickstoffgehalts sowie

des Mindestbrennwerts desselben gewährleistet, sofern das eingesetzte Ausgangsmaterial Abfälle aus Mehrschichtfolien in einem Massenanteil von mindestens 70% enthält, mit einem Massenanteil von mindestens 80%, bevorzugt von mindestens 90% an organischen Verbindungen in den Abfällen aus Mehrschichtfolien.

**[0020]** Insbesondere soll im Produktöl der Sauerstoffgehalt einen Massenanteil von 4% und der Stickstoffgehalt einen Massenanteil von 1,2 % nicht überschreiten sowie der Mindestbrennwert desselben 41 MJ/kg sein.

**[0021]** Diese Aufgabe wird gelöst durch ein kontinuierliches Verfahren zur Sekundärressourcengewinnung aus einem Ausgangsmaterial umfassend Abfälle, die in einem Massenanteil von mindestens 70% Mehrschichtfolien enthalten, mit einem Massenanteil von mindestens 80%, bevorzugt von mindestens 90% organischen Verbindungen, insbesondere Polyethylen, Polypropylen, Polyamid 6, Polyamid 6.6, Polyamid 6.12, und/oder Polyethylenterephthalat sowie Kleber und Haftvermittler, insbesondere Ethylenvinylalkohol, durch Verölung unter Erhalt eines Produktöls

in einem zweigeteilten Reaktor mit einem ersten, unteren Bereich, worin ein Anfahröl vorgelegt wird bis zu einer Höhe von mindestens der Hälfte der Gesamthöhe desselben, und mit einem zweiten, oberen Bereich, der mit dem ersten, unteren Bereich verbunden ist und der beim Anfahren keine Flüssigkeit enthält, in welchen über jeweils eine oder mehrere externe Rohrleitung(en) mittels jeweils einer, zweier oder mehrerer Pumpen mit einem Verhältnis von gerichteter zu ungerichteter Impulsleistung im Bereich von 1/6 bis 1/2 der Reaktorinhalt vom unteren Ende des ersten, unteren Bereichs des zweigeteilten Reaktors umgepumpt wird, unter Abzug des Produktöls vom oberen Ende des zweiten, oberen Bereichs des zweigeteilten Reaktors, wobei das Anfahröl zunächst durch Umpumpen über die eine, zwei oder mehreren Pumpen auf eine Betriebstemperatur im Bereich von 280 bis 420 °C aufgeheizt wird, worauf das vorab aufbereitete Ausgangsmaterial kontinuierlich in den ersten, unteren Bereich des zweigeteilten Reaktors unterhalb des Flüssigkeitsspiegels zugeführt wird, und wobei der Reaktorinhalt vom unteren Ende des ersten, unteren Bereichs des zweigeteilten Reaktors in den zweiten, oberen Bereich des zweigeteilten Reaktors umgepumpt wird, dergestalt, dass das Verhältnis der Zulaufverweilzeit des Ausgangsmaterials zur Umpumpverweilzeit des Reaktorinhalts im Bereich von 250 zu 1 bis 5000 zu 1 liegt.

**[0022]** Verölungsverfahren zur Nutzbarmachung von Abfällen als Quelle zur Sekundärressourcengewinnung auch als katalytische drucklose Verölung (KDV) oder thermokatalytische Niedertemperaturkonvertierung (NTK) bezeichnet, sind bekannt. Es handelt sich hierbei um d.h. technische Depolymerisationsverfahren wonach künstliche oder natürliche Polymere und langkettige Kohlenwasserstoffe unter Zusatz eines zeolithischen Katalysators bei Temperaturen von weniger als 400 °C ohne Überdruck in kurzkettigere überwiegend aliphatische Kohlenwasserstoffe, vergleichbar mit synthetischem Leichtöl, umgewandelt werden. (vgl. "Verölung", abgerufen aus Wikipedia am 22.09.2022).

**[0023]** Ein Überblick über aktuell in Deutschland angebotene bzw. betriebene Verfahren findet sich zum Beispiel im Abschlussbericht des Umweltbundesamtes zur "Evaluation neuer Entwicklungen bei alternativen thermischen Abfallbehandlungsanlagen mit dem Schwerpunkt Verölungsverfahren" von M. Pohl und P. Quicker (Texte 77/2018, Projektnummer 82615, UBA-FB 002679). Nach dem dort detailliert untersuchten, auch als "Catalytische Tribochemische Conversion" (CTC) bezeichneten, von der Dieselwest GmbH (2021 umfirmiert in CARBOWEST GmbH) betriebenen Verfahren werden Restabfälle zunächst mehrstufig aufgearbeitet, d.h. zerkleinert, auf eine Korngröße von maximal 2 mm gesiebt, Eisen- und Nichteisenmetalle abgetrennt, Additive in Form von synthetischen oder natürlichen Zeolithen als Katalysatoren sowie Brandkalk als Neutralisator zugesetzt und auf einen Wassergehalt von weniger als 2 % getrocknet. Der Verölungsprozess selbst wird in flüssiger Phase in einem Reaktor durchgeführt, der aus zwei zylindrischen Gefäßen gebildet ist, die sich im unteren Bereich kegelförmig verjüngen, und die übereinander angeordnet sind. Startöl wird vorgelegt. Dieses wird vor Zuführung der aufbereiteten Restabfälle zunächst auf Reaktionstemperatur (320 bis 420 °C in Abhängig vom Ausgangsmaterial) durch mehrere Energieeintragungsgeräte, insbesondere Turbinen und oder Pumpen, erwärmt, mit denen der Reaktorinhalt ständig gemischt und umgepumpt wird. Die aufbereiteten Restabfälle werden in den unteren Bereich des Reaktors mittels einer Schnecke unterhalb des Flüssigkeitsspiegels zugeführt. Dadurch wird erreicht, dass sich das zugeführte Material mit dem vorgelegten Öl vermischt und eine Suspension entsteht, die am unteren Ende des Reaktors über die Turbinen angesaugt und über Leitungen und angeschlossene Düsen wieder in den oberen Teil des Reaktors injiziert wird. Durch die intensive Durchmischung werden die Polymere aufgebrochen und verdampfen, sobald die Kettenlänge ausreichend kurz ist. Die Dämpfe werden am Kopf des Reaktors abgezogen und mittels Sprühkühler unter Erhalt des Produktöls kondensiert.

**[0024]** Dieses weist jedoch keine konstante Qualität auf, und eine Dauerbetriebsfähigkeit der Anlage konnte nicht aufgezeigt werden.

**[0025]** Die Erfindung geht aus von bekannten Verölungsverfahren zur Aufarbeitung von organischen Verbindungen enthaltenden Abfällen, insbesondere vom sogenannten "Dieselwest"-Verfahren, das im vorstehend aufgeführten Abschlussbericht des Umweltbundesamtes (Texte 77/2018, Projektnummer 82615, UBA-FB 002679). dargelegt wurde.

**[0026]** Als Ausgangsmaterial sind beliebige Abfälle einsetzbar, vorausgesetzt dass sie in einem Massenanteil von

## EP 4 345 148 A1

mindestens 70 % Mehrschichtfolien enthalten, mit einem Massenanteil von mindestens 80%, bevorzugt von mindestens 90% organische Verbindungen, insbesondere Polyethylen, Polypropylen, Polyamid 6, Polyamid 6.6, Polyamid 6.12, und/oder Polyethylenterephthalat sowie Kleber und Haftvermittler, insbesondere Ethylvinylalkohol.

**[0027]** Die Mehrschichtfolien können bevorzugt Blasfolien, coextrudierte Folien oder Skinfolien sein.

**[0028]** Neben den oben aufgeführten Polymeren können die Mehrschichtfolien insbesondere auch Polyamid 6.T/6 sowie Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polymilchsäure und/oder Polyisobutylen enthalten.

**[0029]** Häufig enthält das Ausgangsmaterial

- 0 bis 40 Gewichtsprozent, bevorzugt 15 bis 25 Gewichtsprozent Polyamid 6, Polyamid 6.6 und/oder Polyamid 6.12 und/oder
- 0 bis 50 Gewichtsprozent, bevorzugt 3 bis 15 Gewichtsprozent Polyethylenterephthalat und/oder
- 10 bis 95 Gewichtsprozent, bevorzugt 40 bis 70 Gewichtsprozent Polyethylen oder Polypropylen,
- 0 bis 10 Gewichtsprozent, bevorzugt unter 3 Gewichtsprozent Inertstoffe,

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Ausgangsmaterials (A).

**[0030]** Im Ausgangsmaterial können insbesondere Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Ionomere, Gleitmittel, Antiblockmittel, Regranuliermaterial und/oder Polymilchsäure, Papier, insbesondere weißes Papier oder braunes Kraftpapier und/oder Aluminiumfolie enthalten sein.

**[0031]** Das Ausgangsmaterial weist bevorzugt eine Schüttdichte zwischen 30 und 300 Kilogramm pro Kubikmeter, insbesondere 40 bis 80 Kilogramm pro Kubikmeter auf.

**[0032]** Das Ausgangsmaterial ist insbesondere aus überwiegend flächigen Partikeln gebildet, wobei der mittlere Flächendurchmesser der Partikel des Ausgangsmaterials bevorzugt zwischen 10 und 50 Millimeter, besonders bevorzugt zwischen 15 bis 30 Millimeter, beträgt.

**[0033]** Die Bestimmung des mittleren Flächendurchmesser erfolgt vorliegend in Analogie zur Bestimmung des hydraulischen Durchmessers aus dem Verhältnis der vierfachen Fläche zum Umfang eines Partikels.

**[0034]** Die im Ausgangsmaterial enthaltenen Abfällen von Mehrschichtfolien stammen überwiegend aus gebrauchten Verpackungen, insbesondere aus Lebensmittelverpackungen, technischen Verpackungen und/oder Arzneimittelverpackungen. Es kann sich um Endnutzerabfälle und/oder Abfälle aus betrieblichen Sammelsystemen handeln.

**[0035]** Zusätzlich oder alternativ können die im Ausgangsmaterial enthaltenen Abfälle von Mehrschichtfolien Produktionsabfälle, Verarbeitungsrückstände, insbesondere Besäumreste und Rückstände beim Stanzen und/oder Regranulate und/oder Reextrudate aus dem Ausgangsmaterial (A) sein.

**[0036]** Das Ausgangsmaterial wird vor der Zuführung in den Reaktor in bekannter Weise, insbesondere wie im vorstehend dargelegten "Dieselwest"-Verfahren vorab mehrstufig aufgearbeitet, d.h. auf eine Schüttdichte von 30 bis 300 Kilogramm pro Kubikmeter, vorzugsweise 60 Kilogramm pro Kubikmeter zerkleinert, auf eine Korngröße von maximal 2 mm gesiebt, auf einen mittleren Flächendurchmesser der Partikel des Ausgangsmaterials bevorzugt zwischen 10 und 50 Millimeter, besonders bevorzugt zwischen 15 bis 30 Millimeter vorkonditioniert, Eisen- und Nichteisenmetalle werden abgetrennt, Additive in Form von synthetischen oder natürlichen Zeolithen als Katalysatoren sowie Brandkalk als Neutralisator zugesetzt und das Ausgangsmaterial wird schließlich auf einen Wassergehalt von weniger als 2 % getrocknet.

**[0037]** In den ersten, unteren Bereich des zweigeteilten Reaktors wird zur Inbetriebnahme ein Anfahröl vorgelegt bis zu einer Höhe von mindestens der Hälfte der Gesamthöhe desselben, bevorzugt bis zu einer Höhe von mindestens 2/3 der Gesamthöhe desselben.

**[0038]** Als Anfahröl wird vorteilhaft eine Mischung von Produktöl und einem Mineralöl mit einem Siedepunkt größer als 280 °C, bevorzugt in einem Massenverhältnis von 10 % Mineralöl zu 90 % Produktöl bis 90 % Mineralöl zu 10 % Produktöl, insbesondere von 50 % Mineralöl zu 50 % Produktöl eingesetzt.

**[0039]** Das Anfahröl wird zunächst durch Umpumpen über die eine, zwei oder mehreren Pumpen auf eine Betriebstemperatur im Bereich von 280 bis 420°C aufgeheizt, worauf das vorab aufbereitete Ausgangsmaterial kontinuierlich in den ersten, unteren Bereich des zweigeteilten Reaktors unterhalb des Flüssigkeitsspiegels zugeführt wird, bevorzugt über eine Schnecke. Alternativ kann das vorab aufbereitete Ausgangsmaterial auch über einen Extruder zugeführt werden.

**[0040]** Der Verölungsprozess wird in diesem zweigeteilten Reaktor durchgeführt, mit einem ersten, unteren und einem zweiten, oberen Bereich, der mit dem ersten, unteren Bereich bevorzugt unmittelbar verbunden ist. Vorteilhaft laufen der erste, untere und/oder der zweite, obere Bereich jeweils unten konisch aus, um ein Abfließen des Fluides bei Reinigungsarbeiten und Stillständen zu ermöglichen. Die die beiden Bereiche verbindende Öffnung ist vom Durchmesser mindestens 1/5 des oberen Reaktordurchmessers, bevorzugt 1/3.

**[0041]** In einer Ausführungsform können beide Reaktorbereiche in einen gemeinsamen Reaktormantel integriert sein.

**[0042]** Bevorzugte Pumpen sind hierbei Flüssigringvakuumpumpen, als auch Impellerpumpen mit zurückgesetztem Laufrad, Kreiskolbenpumpen, Schraubenspindelpumpen mit einem hohen ungerichteten Impuls von mind. 50 % bevorzugt 80% der gesamten Impulsleistung, der gerichtete Impuls wird dabei über den Förderdruck (Druckverlust) und den

Volumenstrom im Verhältnis zur eingebrachten Pumpenleistung bestimmt. Die ungerichtete Impulsleistung wird für den Fachmann auch als dissipierte Leistung bezeichnet. Ein Vorteil dieses Energieeintrages ist die homogene Erwärmung des Fluides von innen nach außen, es gibt keine heißen Wände wie bei externen Erwärmungsmethoden über die Wand. Ein zweiter wesentlicher Vorteil des direkten dissipativen Energieeintrags ist die hohe Durchmischung und Beanspruchung des Ausgangsmaterials.

**[0043]** Die erforderliche Schmelzwärme wird durch das umgebende Fluid bereitgestellt. Durch die hohe Durchmischungsleistung der Pumpe kommt es zu einem Zerkleinern und zu einem Zerreißen der eingetragenen Feststoffpartikel in der Umpumpströmung. Dabei werden auch die Katalysatorpartikel mit den eingetragenen und aufgeschmolzenen Feststoffpartikeln durchmischt. Durch die hohen Scherkräfte und die Kavitation bedingt durch Umfangsgeschwindigkeiten von 15 bis 20 m/s und der schlagartigen Verdampfung und Kondensation kommt es in der flüssigen Phase zum Cracken der ursprünglichen langkettigen organischen Verbindungen aus den eingetragenen Feststoffpartikeln. Durch die hohen Scherraten werden zudem die aktiven Zentren der Katalysatoren kontinuierlich erneuert. So werden beispielsweise Niederdruck-Polyethylen-Abfälle mit ursprünglich typischer Weise 2000 bis 4000 Monomereinheiten auf im Mittel 3 bis 16 Monomereinheiten gecrackt.

**[0044]** Erfindungswesentlich ist hierbei, dass das Verfahren dergestalt geführt wird, dass das Verhältnis der Umpumpverweilzeit des Reaktorinhalts zur Zulaufverweilzeit des Ausgangsmaterials im Bereich von 250 zu 1 bis 5000 zu 1 liegt. Dies ist mit ausschlaggebend, um die für die oben erläuterten Depolymerisationsvorgänge erforderlichen hohen Scherraten zu erreichen.

**[0045]** Die Umpumpverweilzeit ist definiert durch das flüssige Gesamtreaktorvolumen geteilt durch den insgesamten Pumpenvolumenstrom, die durch Massendurchflussmesser (Massflowmeter) ermittelt werden, beispielsweise über Standardmäßige Coriolis-Messer. Die Umpumpverweilzeit teilt sich selbst noch in die Umpumpverweilzeit im ersten, unteren Bereich des Reaktors und die Umpumpverweilzeit im zweiten, oberen Bereich des Reaktors. Die Zulaufverweilzeit ist definiert als das Verhältnis von Gesamtreaktorvolumen zum Zulaufvolumenstrom der Einsatzstoffe.

**[0046]** Bevorzugt sind Verhältnisse der Umpumpverweilzeit des Reaktorinhalts zur Zulaufverweilzeit des Ausgangsmaterials im Bereich von 250 zu 1 bis 5000 zu 1.

**[0047]** Bevorzugt wird das Verfahren dergestalt betrieben, dass die Umpumpverweilzeit des Reaktorinhalts im Bereich von 15 bis 55 Sekunden, bevorzugt im Bereich von 25 bis 40 Sekunden, liegt.

**[0048]** Das erfindungsgemäße, sehr hohe Verhältnis der Umpumpverweilzeit des Reaktorinhalts zur Zulaufverweilzeit des Ausgangsmaterials führt zu einer hohen Beanspruchung des eingetragenen Ausgangsmaterials durch hohe Scher- und Kavitationskräfte, und in der Folge zu einem höheren Feststoffumsatz sowie zu einer geringeren Sauerstoff- und Stickstoffkonzentration im Produktöl im Vergleich zum Ausgangsmaterial. Die Reduzierung der Sauerstoffkonzentration liegt hierbei im Bereich von 40 bis 90%, vorzugsweise bei 80%, die Reduzierung der Stickstoffkonzentration liegt hierbei im Bereich von 50 bis 80%, vorzugsweise bei 70% gegenüber dem Ausgangsmaterial.

**[0049]** Der Brennwert des Produktöls liegt vorteilhaft zwischen 41 und 46 Megajoule pro Kilogramm, bevorzugt bei etwa 45 Megajoule pro Kilogramm.

**[0050]** Im Produktöl ist vorteilhaft die Bildung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere Naphthalin, Acenaphthalin, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Pyren und/oder Benzo(a)pyren, minimiert, und die Summe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe beträgt zwischen 100 und maximal 1000 ppm, vorzugsweise maximal 600 ppm.

**[0051]** Im Produktöl ist Caprolactam vorteilhaft in einer Konzentration von 0,5 bis zu 5 Gewichtsprozent, bevorzugt in einer Konzentration von mind. 1,5 Gewichtsprozent enthalten.

**[0052]** Vorteilhaft wird die Flächenbelastung B des Umpumpstromes im zweiten, oberen Bereich des zweigeteilten Reaktors über den Volumenstrom desselben sowie über die Geometrie des zweiten oberen Bereichs des zweigeteilten Reaktors auf einen Wert im Bereich von 25 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/h bis 250 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/h, bevorzugt auf einen Wert von 100 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/h eingestellt.

**[0053]** Der flüssige Umpumpstrom aus den Pumpen wird beim Durchströmen der Pumpen durch den ungerichteten Energieeintrag geringfügig überhitzt und wird quasi in den oberen Behälter durch einen geringen Druckunterschied entspannt. Dabei platzt der Flüssigkeitsstrahl auf und verteilt sich auf die vorhandene Wandoberfläche im zweiten, oberen Bereich des zweigeteilten Reaktors. Es wird dabei Oberfläche geschaffen. Die Leichtsieder können dann leichter entweichen.

**[0054]** Es ist weiter bevorzugt, dass die Innenwände des zweigeteilten Reaktors im zweiten, oberen Bereich desselben teilweise oder vollständig beheizt und/oder mit Produktöl benetzt sind. Dadurch wird die Verdampfung von leichter flüchtigen Kohlenwasserstoffen unterstützt.

**[0055]** Der Rückstand aus dem ersten, unteren Bereich des zweigeteilten Reaktors wird vorteilhaft bei Bedarf oder in regelmäßigen Abständen ausgetragen und absetzen gelassen und das überstehende Ölgemisch wird wieder in den ersten, unteren Bereich des zweigeteilten Reaktors zurückgeführt.

**[0056]** Aus dem zweiten, oberen Bereich des zweigeteilten Reaktors werden kontinuierlich die Dämpfe abgezogen und in bekannter Weise, insbesondere in einem Sprühkühler, bevorzugt in einem mehrstufigen Sprühkühler, unter Erhalt

des Produktöls kondensiert.

**[0057]** Vorteilhaft wird der Reaktorinhalt tangential in das obere Drittel des zweiten, oberen Bereichs des zweigeteilten Reaktors zurückgepumpt, um eine hohe Verteilung auf der Wandoberfläche des zweiten, oberen Bereichs des zweigeteilten Reaktors und damit ein Ausgasen der erzeugten Produkte zu erreichen.

**[0058]** In einer vorteilhaften Ausführungsform kann der zweite, obere Bereich des zweigeteilten Reaktors als einstufige Trennkolonnen genutzt werden, indem ein trennbarer Flansch vorgesehen ist, über den ein oder mehrere horizontale Lochbleche einsetzbar sind. Vorteilhaft werden Lochbleche mit einem Öffnungsverhältnis von 20 bis 40 % eingesetzt.

**[0059]** Vorteilhaft zur Verhinderung von Schäumen ist die Zuführung des Umpumpstromes über ein zentral angeordnetes Rohr.

**[0060]** Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung des Produktöls, erhalten in einem wie vorstehend beschriebenen Verfahren, als Erdölersatzstoff, im Besonderen als Ersatzstoff von Naphtha und/oder Hochvakuumgasöl in Steamcrackern.

**[0061]** Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung des Produktöls, erhalten in einem wie vorstehend beschriebenen Verfahren, als Einsatzstoff für die Direktdestillation zur Abtrennung von Dieselkraftstoff und/oder Kerosin und/oder Naphtha.

**[0062]** Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Ausführungsbeispielen und einer Zeichnung näher erläutert.

**[0063]** In der Zeichnung zeigen im Einzelnen:

Figur 1 eine schematische Darstellung eines bevorzugten Reaktors R zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens und die Figuren 2A und 2B Querschnittsdarstellungen durch zwei bevorzugte Ausführungsformen von Reaktoren R zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

**[0064]** Figur 1 zeigt einen zweigeteilten Reaktor R mit einem ersten, unteren Bereich I und einem zweiten, oberen Bereich II.

**[0065]** Das Ausgangsmaterial A wird über eine Förderschnecke kontinuierlich in den ersten, unteren Bereich I des zweigeteilten Reaktors R unterhalb des Flüssigkeitsspiegels in demselben zugeführt.

**[0066]** Über eine externe Rohrleitung 1 wird mittels einer Pumpe 2 der Reaktorinhalt aus dem ersten, unteren Bereich I des Reaktors R in den zweiten, oberen Bereich II des Reaktors R gepumpt. Vom oberen Ende des zweiten, oberen Bereichs II des Reaktors R wird Produktdampf abgezogen und mit einem Teilstrom von kaltem Produktöl gequenchet, unter Erhalt des Produktöls P, das abgezogen wird.

**[0067]** In den Querschnittsdarstellungen in den Figuren 2A und 2B werden eine Ausführungsform mit 4 Pumpen und zwei Sprühkühlern (in Figur 2A) beziehungsweise eine Ausführungsform mit 4 Pumpen und einem Sprühkühler (in Figur 2B) gezeigt.

Ausführungsbeispiel 1:

**[0068]** Das Ausgangsmaterial (A) wird von einem Hersteller von Verpackungsmaterialien zur Verfügung gestellt und in den Figur 1 dargestellten Reaktor R mit allen Verunreinigungen insgesamt 26,7 Tonnen hinein gefördert. Die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials (A) als auch die des gewonnenen Produktöls (P) sind in Tabelle 1 angegeben. Die Umpumpverweilzeit betrug im Mittel 39 s, bei einer Reaktortemperatur von 380 °C.

Tabelle 1:	Ausgangsmaterial	Produktöl
Brennwert in Megajoule pro Kilogramm	38,18	45,4
Feuchte in Gewichtsprozent	4	0,2
Inertstoffe in Gewichtsprozent	3	0,1
(Schütt)-Dichte in Kilogramm pro Kubikmeter	109	821
C (Messwert) in Gewichtsprozent	76,2	84,4
H (Messwert) in Gewichtsprozent	12,6	13,3
N (Messwert) in Gewichtsprozent	3,2	0,7
O (Messwert) in Gewichtsprozent	7,1	1,5

## EP 4 345 148 A1

(fortgesetzt)

Tabelle 1:	Ausgangsmaterial	Produktöl
Polyethylen in Gewichtsprozent	49,9	
Polyamid in Gewichtsprozent	26,1	
Polyethylenterephthalat in Gewichtsprozent	24,0	

**[0069]** Die Stoffdaten zeigen eine signifikante Absenkung des Stickstoff- und insbesondere des Sauerstoffanteils im Produktöl sowie eine bedeutende Zunahme des Brennwertes.

Ausführungsbeispiel 2:

**[0070]** Ein ähnliches Ausgangsmaterial wird von einem Hersteller von Verpackungsmaterialien zur Verfügung gestellt und in den Figur 1 dargestellten Reaktor mit allen Verunreinigungen insgesamt 12,2 Tonnen hineingefördert. Im Gegensatz zu Beispiel 1 ist der Anteil ein PET im Ausgangsmaterial mit rund 80% deutlich höher.

**[0071]** Die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials (A) als auch die des gewonnenen Produktöls (P) sind in Tabelle 2 angeben. Die Umpumpverweilzeit betrug im Mittel 36 s, bei einer Reaktortemperatur von 360 °C.

Tabelle 2:	Ausgangsmaterial	Produktöl
Brennwert in Megajoule pro Kilogramm	30,2	43,29
Feuchte in Gewichtsprozent	1	0,50
Inertstoffe in Gewichtsprozent	1	0,1
(Schütt)-Dichte in Kilogramm pro Kubikmeter	134	825
C (Messwert) in Gewichtsprozent	67,5	83,5
H (Messwert) in Gewichtsprozent	6,5	12,8
N (Messwert) in Gewichtsprozent	1,0	0,5
O (Messwert) in Gewichtsprozent	28,1	3,8
Polyethylen in Gewichtsprozent	11,4	
Polyamid in Gewichtsprozent	8,1	
Polyethylenterephthalat in Gewichtsprozent	80,6	

**[0072]** Die Stoffdaten zeigen eine signifikante Absenkung des Stickstoff- und insbesondere des Sauerstoffanteils im Produktöl sowie eine bedeutende Zunahme des Brennwertes.

### Patentansprüche

1. Kontinuierliches Verfahren zur Sekundärressourcengewinnung aus einem Ausgangsmaterial (A) umfassend Abfälle, die in einem Massenanteil von mindestens 70% Mehrschichtfolien enthalten, mit einem Massenanteil von mindestens 80%, bevorzugt von mindestens 90% organischen Verbindungen, insbesondere Polyethylen, Polypropylen, Polyamid 6, Polyamid 6.6, Polyamid 6.12, und/oder Polyethylenterephthalat sowie Kleber und Haftvermittler, insbesondere Ethylenvinylalkohol, als Ausgangsmaterial (A) durch Verölung unter Erhalt eines Produktöls (P)

in einem zweigeteilten Reaktor (R) mit einem ersten, unteren Bereich (I), worin ein Anfahröl vorgelegt wird bis zu einer Höhe von mindestens der Hälfte der Gesamthöhe desselben, und mit einem zweiten oberen Bereich (II), der mit dem unteren Bereich (I) verbunden ist und der beim Anfahren keine Flüssigkeit enthält, in welchen über jeweils eine oder mehrere externe Rohrleitung(en) (1) mittels jeweils einer, zwei oder mehrerer Pumpen (2) mit einem Verhältnis von gerichteter zu ungerichteter Impulsleistung im Bereich von 1/6 bis 1/2 der Reaktorinhalt (RI) vom unteren Ende des ersten, unteren Bereichs (I) des zweigeteilten Reaktors (R) umgepumpt wird,

## EP 4 345 148 A1

unter Abzug des Produktöls (P) vom oberen Ende des zweiten oberen Bereichs (II) des zweigeteilten Reaktors (R),

wobei das Anfahröl zunächst durch Umpumpen über die eine, zwei oder mehreren Pumpen (2) auf eine Betriebstemperatur im Bereich von 280 bis 420 °C aufgeheizt wird, worauf das vorab aufbereitete Ausgangsmaterial (A) kontinuierlich in den ersten, unteren Bereich (I) des zweigeteilten Reaktors (R) unterhalb des Flüssigkeitsspiegels zugeführt wird,

und wobei der Reaktorinhalt (RI) vom unteren Ende des ersten, unteren Bereichs (I) des zweigeteilten Reaktors (R) in den zweiten oberen Bereich (II) des zweigeteilten Reaktors (R) umgepumpt wird, dergestalt, dass das Verhältnis der Zulaufverweilzeit des Ausgangsmaterials (A) zur Umpumpverweilzeit des Reaktorinhalts (RI) im Bereich von 250 zu 1 bis 5000 zu 1 liegt.

2. Kontinuierliches Verfahren nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mehrschichtfolien Blasfolien, coextrudierte Folien und/oder Skinfolien sind.

3. Kontinuierliches Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Ausgangsmaterial (A)

- 0 bis 40 Gewichtsprozent, bevorzugt 15 bis 25 Gewichtsprozent Polyamid 6, Polyamid 6.6 und/oder Polyamid 6.12 und/oder

- 0 bis 50 Gewichtsprozent, bevorzugt 3 bis 15 Gewichtsprozent Polyethylenterephthalat und/oder

- 10 bis 95 Gewichtsprozent, bevorzugt 40 bis 70 Gewichtsprozent Polyethylen oder Polypropylen,

- 0 bis 10 Gewichtsprozent, bevorzugt unter 3 Gewichtsprozent Inertstoffe,

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Ausgangsmaterials (A), enthält.

4. Kontinuierliches Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Ausgangsmaterial (A) Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Ionomere, Gleitmittel, Antiblockmittel, Regranuliertmaterial und/oder Polymilchsäure, Papier, insbesondere weißes Papier oder braunes Kraftpapier und/oder Aluminiumfolie enthalten ist.

5. Kontinuierliches Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schüttdichte des Ausgangsmaterials (A) zwischen 30 und 300 Kilogramm pro Kubikmeter, bevorzugt 40 bis 80 Kilogramm pro Kubikmeter beträgt.

6. Kontinuierliches Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Ausgangsmaterial (A) aus überwiegend flächigen Partikeln gebildet ist, und dass der mittlere Flächendurchmesser der Partikel des Ausgangsmaterials (A) zwischen 10 und 50 Millimeter, bevorzugt zwischen 15 bis 30 Millimeter, beträgt.

7. Kontinuierliches Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mehrschichtfolien aus gebrauchten Verpackungen, insbesondere aus Lebensmittelverpackungen, technischen Verpackungen und/oder Arzneimittelverpackungen stammen, besonders aus Endnutzerabfällen und/oder Abfällen aus betrieblichen Sammelsystemen.

8. Kontinuierliches Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Abfälle von Mehrschichtfolien Produktionsabfälle, Verarbeitungsrückstände, insbesondere Besäumreste und Rückstände beim Stanzen und/oder Regranulate und/oder Reextrudate aus dem Ausgangsmaterial (A) sind.

9. Kontinuierliches Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Sauerstoffanteil im Produktöl (P) gegenüber dem Ausgangsmaterial (A) um 40 bis 90 %, insbesondere um 80%, und dass der Stickstoffanteil im Produktöl (P) gegenüber dem Ausgangsmaterial (A) um 50 bis 80%, insbesondere um 70%, niedriger ist.

10. Kontinuierliches Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Brennwert des Produktöls (P) zwischen 41 und 46 Megajoule pro Kilogramm, bevorzugt 45 Megajoule pro Kilogramm, beträgt.

11. Kontinuierliches Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Produktöl (P) die Bildung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere Naphthalin, Acenaphthalin, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Pyren und/oder Benzo(a)pyren, minimiert ist und die Summe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe zwischen 100 und

## EP 4 345 148 A1

maximal 1000 ppm, vorzugsweise maximal 600 ppm, beträgt.

5 12. Kontinuierliches Verfahren nach einem der Anspruch 1 bis 11 **dadurch gekennzeichnet, dass** im Produktöl (P) Caprolactam in einer Konzentration von 0,5 bis zu 5 Gewichtsprozent, bevorzugt in einer Konzentration von mindestens 1,5 Gewichtsprozent, enthalten ist.

13. Verwendung des Produktöls (P) erhalten in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 als Erdölersatzzeinsatzstoff, im Besonderen als Ersatzeinsatzstoff von Naphtha und/oder Hochvakuumgasöl in Steamcrackern.

10 14. Verwendung des Produktöls (P) erhalten in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 als Einsatzstoff für die Direktdestillation zur Abtrennung von Dieselkraftstoff und/oder Kerosin und/oder Naphtha.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

FIG. 1

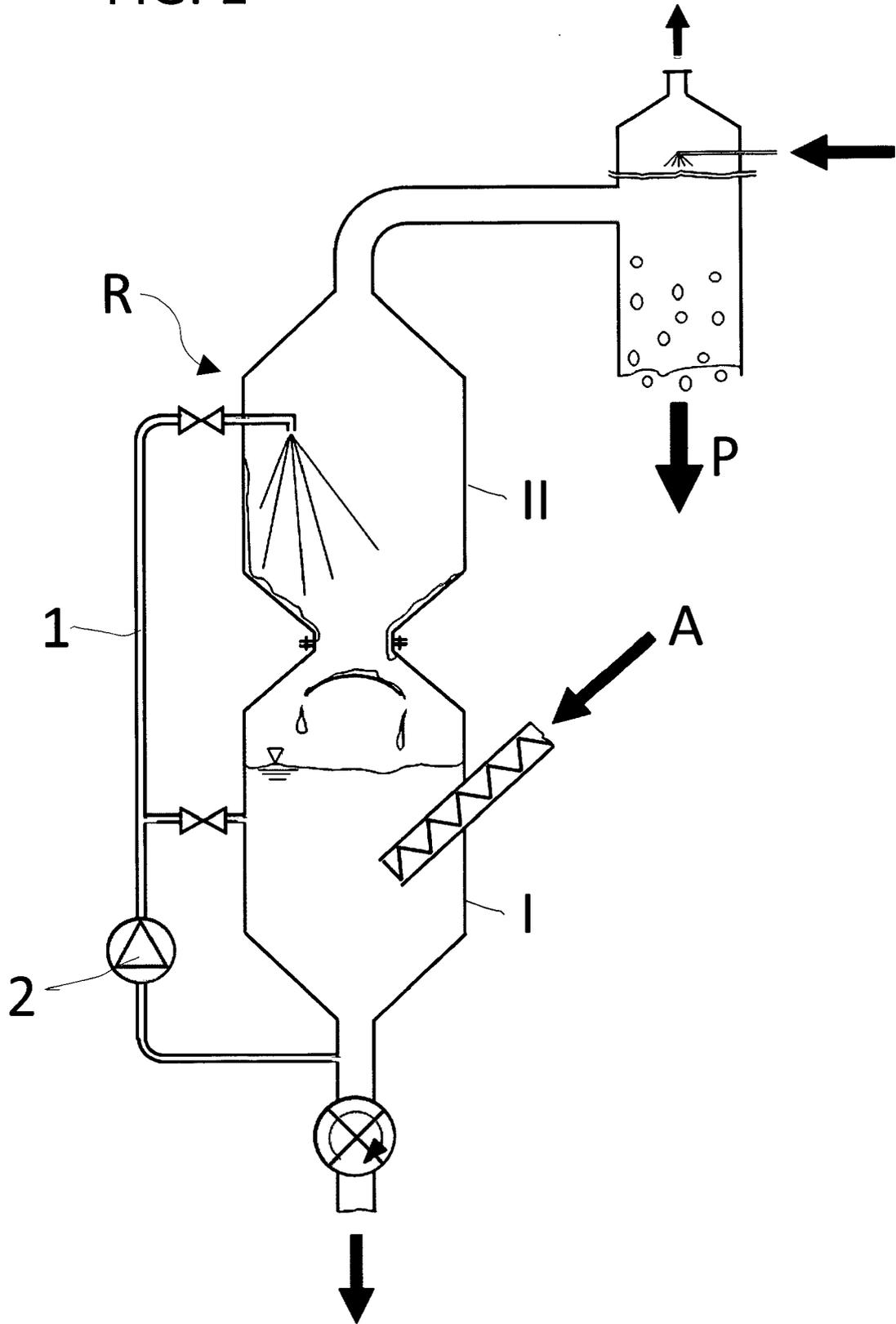


FIG. 2A

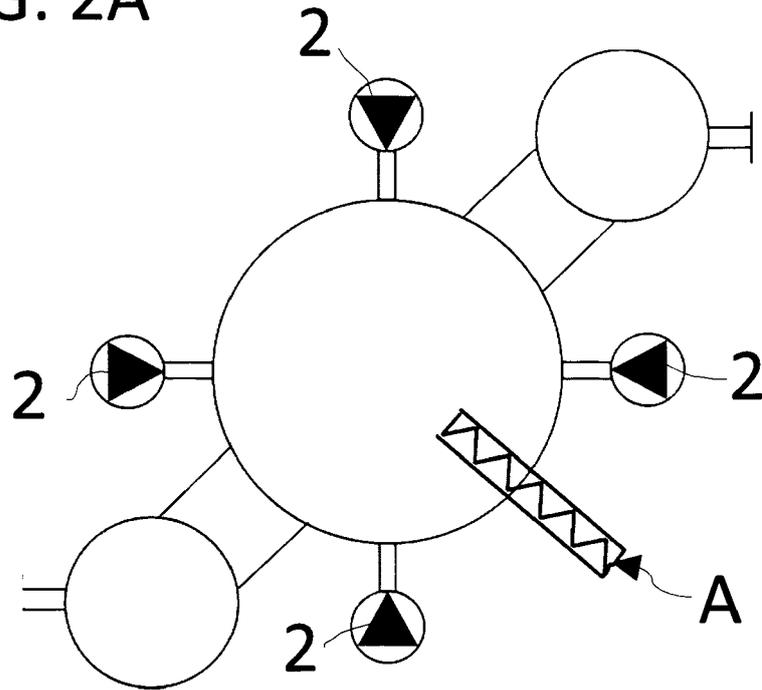
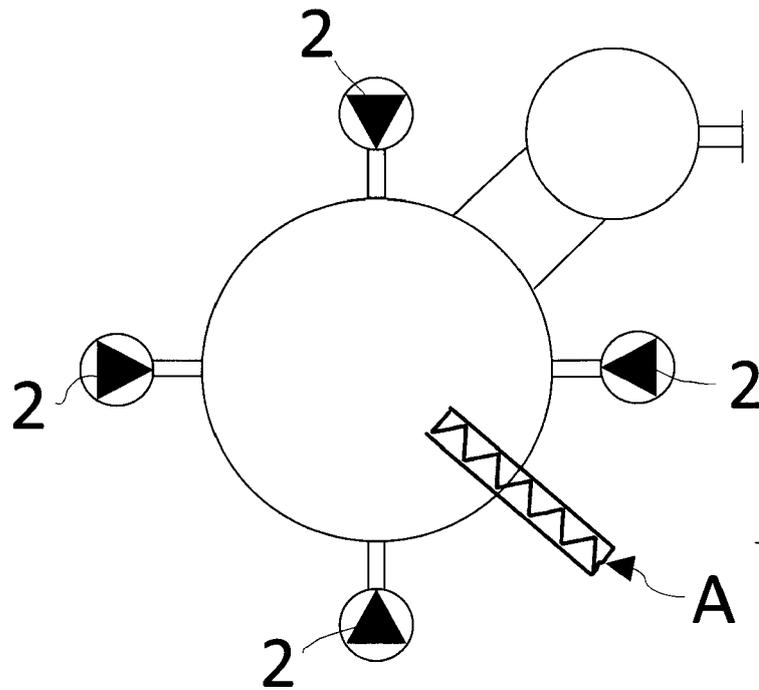


FIG. 2B





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 23 00 0126

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (F04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 2010/116211 A1 (BL LAB SP Z O O [PL]) 14. Oktober 2010 (2010-10-14) * Ansprüche 22-27; Abbildung 1 * -----	1-12	INV. C10G1/02 C10G1/10 C10G9/36
X	WO 2010/106399 A2 (BL LAB SP Z O O [PL]) 23. September 2010 (2010-09-23) * Ansprüche 25,26; Abbildung 1 * -----	1-12	
X	WO 2022/144627 A1 (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES BV [NL]) 7. Juli 2022 (2022-07-07) * Ansprüche 1,3; Abbildung 1 * -----	13	
X	US 2021/189252 A1 (TIMKEN HYE-KYUNG [US]) 24. Juni 2021 (2021-06-24) * Anspruch 1; Abbildung 1 * -----	13,14	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTER SACHGEBIETE (IPC)
			C10G
Recherchenort <b>Den Haag</b>		Abschlussdatum der Recherche <b>23. Januar 2024</b>	Prüfer <b>Deurinck, Patricia</b>
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 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	

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

EP 23 00 0126

5 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.

23-01-2024

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
<b>WO 2010116211 A1</b>	<b>14-10-2010</b>	<b>EP 2417223 A1</b>	<b>15-02-2012</b>
		<b>IL 215585 A</b>	<b>30-11-2015</b>
		<b>PL 218782 B1</b>	<b>30-01-2015</b>
		<b>US 2012097518 A1</b>	<b>26-04-2012</b>
		<b>WO 2010116211 A1</b>	<b>14-10-2010</b>
<b>WO 2010106399 A2</b>	<b>23-09-2010</b>	<b>EP 2406348 A2</b>	<b>18-01-2012</b>
		<b>IL 215036 A</b>	<b>30-11-2015</b>
		<b>PL 212812 B1</b>	<b>30-11-2012</b>
		<b>US 2012065440 A1</b>	<b>15-03-2012</b>
		<b>US 2014171701 A1</b>	<b>19-06-2014</b>
<b>WO 2022144627 A1</b>	<b>07-07-2022</b>	<b>CN 117120580 A</b>	<b>24-11-2023</b>
		<b>EP 4267698 A1</b>	<b>01-11-2023</b>
		<b>JP 2024501057 A</b>	<b>10-01-2024</b>
		<b>WO 2022144627 A1</b>	<b>07-07-2022</b>
<b>US 2021189252 A1</b>	<b>24-06-2021</b>	<b>BR 112022011767 A2</b>	<b>30-08-2022</b>
		<b>CA 3164223 A1</b>	<b>01-07-2021</b>
		<b>CA 3222774 A1</b>	<b>01-07-2021</b>
		<b>CN 114901781 A</b>	<b>12-08-2022</b>
		<b>EP 4093838 A1</b>	<b>30-11-2022</b>
		<b>JP 2023508352 A</b>	<b>02-03-2023</b>
		<b>KR 20220117901 A</b>	<b>24-08-2022</b>
		<b>US 2021189252 A1</b>	<b>24-06-2021</b>
		<b>US 2023048572 A1</b>	<b>16-02-2023</b>
		<b>WO 2021133887 A1</b>	<b>01-07-2021</b>

EPO FORM P0461

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