

(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
24. September 2020 (24.09.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/188116 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 19/00 (2006.01) *B01J 4/02* (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01) *G01N 21/359* (2014.01)
B01J 3/04 (2006.01) *G01N 21/84* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/058008

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. März 2020 (23.03.2020)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
19164232.1 21. März 2019 (21.03.2019) EP

(71) Anmelder: COVESTRO INTELLECTUAL PROPERTY GMBH & CO. KG [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee 60, 51373 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder: KOESTER, Sebastian; Wormser Straße 37, 50677 Köln (DE). LYDING, Andreas; Grabenstr.5b, 47057 Duisburg (DE). ROSE, Andreas; c/o Covestro Deutschland AG, Kaiser-Wilhelm-Allee 60, 51373 Leverkusen (DE). SYMANNEK, Achim; Am Mühlenberg 10, 42799 Leichlingen (DE).

(74) Anwalt: LEVPAT; Covestro AG, Gebäude 4825, 51365 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,

(54) Title: PROCESS AND APPARATUS FOR QUANTITATIVE MONITORING OF THE COMPOSITION OF AN OLIGOMER/MONOMER MIXTURE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR QUANTITATIVEN ÜBERWACHUNG DER ZUSAMMENSETZUNG EINER OLIGOMER-/MONOMERMISCHUNG

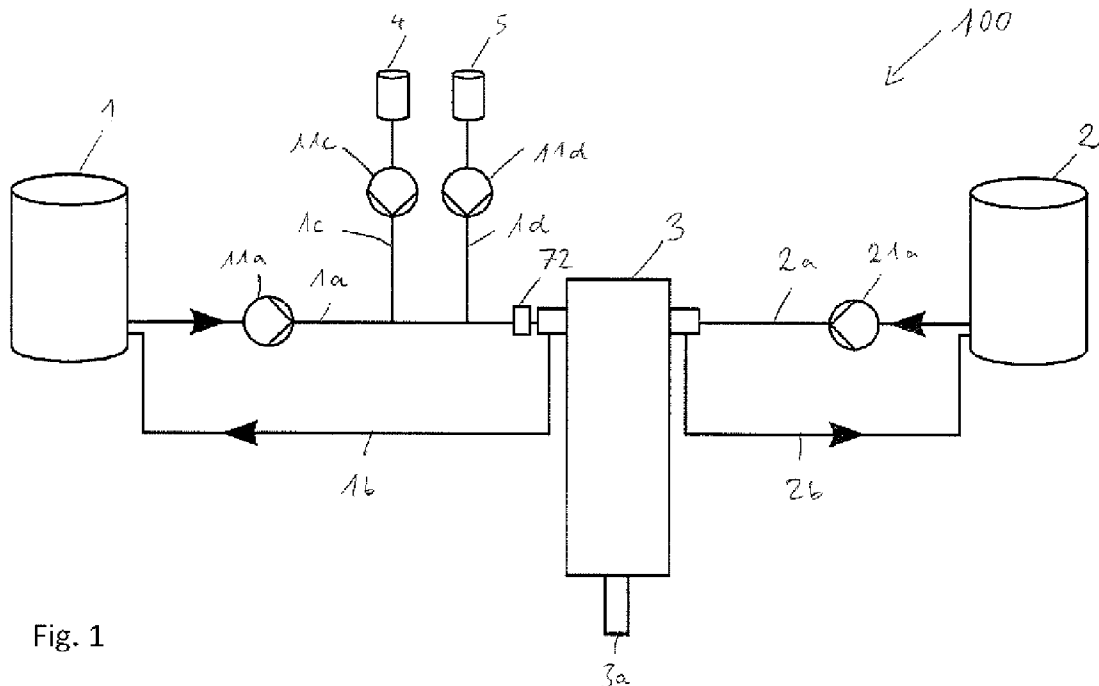


Fig. 1

(57) Abstract: The present invention relates to a process for quantitative monitoring of the composition of an oligomer/monomer mixture containing a plurality of mixture components. The process according to the invention is characterized in that the quantitative composition of the oligomer/monomer mixture is measured by means of an NIR spectroscopy measuring unit (7) under the application of a chemometric method, wherein the liquid pressure in the quantitatively monitored oligomer/monomer mixture $p_L > 3$ bar. Further, the invention relates to an apparatus for quantitative monitoring of the composition of an oligomer/monomer mixture containing a plurality of mixture components, and an installation (100) for producing a polymer product.



WO 2020/188116 A1

SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur quantitativen Überwachung der Zusammensetzung einer Oligomer-/Monomermischung enthaltend eine Mehrzahl von Mischungskomponenten. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass mittels einer NIR-Spektroskopiemesseinheit (7) unter Anwendung einer chemometrischen Methode die quantitative Zusammensetzung der Oligomer-/Monomermischung gemessen wird, wobei der Flüssigkeitsdruck in der quantitativ überwachten Oligomer-/Monomermischung $p_L > 3$ bar ist. Ferner betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur quantitativen Überwachung der Zusammensetzung einer Oligomer-/Monomermischung enthaltend eine Mehrzahl von Mischungskomponenten sowie eine Anlage (100) zur Produktion eines Polymerproduktes.

**Verfahren und Vorrichtung zur quantitativen Überwachung der
Zusammensetzung einer Oligomer-/Monomermischung**

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur quantitativen Überwachung der
Zusammensetzung einer Oligomer-/Monomermischung enthaltend eine Mehrzahl
von Mischungskomponenten, insbesondere einer Polyolmischung oder einer
Isocyanatmischung. Ferner betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur quantitativen
Überwachung der Zusammensetzung einer Oligomer-/Monomermischung sowie
10 einer Anlage zur Produktion eines Polymerproduktes.

Bei der Herstellung verschiedenster Produkte in der industriellen Chemie,
insbesondere in der Produktion polymerer Werkstoffe ist das Einhalten einer
definierten Stöchiometrie der Reaktanten von entscheidender Bedeutung für eine
15 gleichbleibende Produktqualität und -ausbeute. So ist beispielsweise bei der
Herstellung von Polyurethanwerkstoffen eine definierte Stöchiometrie der beteiligten
Polyole, Isocyanate, Aktivatoren, Stabilisatoren, Treibmittel usw. in exakt
vorgegebener Menge einzuhalten, um eine ausreichend gut und vor allem
reproduzierbare Produktqualität zu gewährleisten. Gleichwohl wird in der
20 betrieblichen Praxis häufig auf eine kontinuierliche Qualitätskontrolle während der
Verarbeitung verzichtet.

Der Verarbeiter vertraut im Regelfall den Produktspezifikationen des Herstellers der
Rohstoffe und der Dosiergenauigkeit der eigenen Anlagen. Abweichungen vom
25 Sollwert durch fehlerhafte Abmischung, Lagerung oder Zudosierung einzelner
Komponenten bleiben häufig unentdeckt und führen im negativen Fall zu
Materialausschuss oder Schwankungen der Produktqualität.

Es besteht daher Bedarf an einem Verfahren zur Überwachung der
30 Zusammensetzung einer Oligomer-/Monomermischung enthaltend eine Mehrzahl
von Mischungskomponenten, welches eine präzise quantitative Analyse der
Zusammensetzung ermöglicht und sich ferner durch eine universelle Einsetzbarkeit
zur Qualitätskontrolle in der Produktion auszeichnet.

- Die Aufgabe wird mit einem Verfahren zur quantitativen Überwachung der Zusammensetzung einer Oligomer-/Monomermischung enthaltend eine Mehrzahl von Mischungskomponenten, insbesondere einer Polyolmischung oder einer Isocyanatmischung, dadurch gelöst, dass mittels einer NIR-Spektroskopiemesseinheit unter Anwendung einer chemometrischen Methode die quantitative Zusammensetzung der Polymermischung gemessen wird, wobei der Flüssigkeitsdruck in der quantitativ überwachten Oligomer-/Monomermischung $p_L > 3$ bar ist.
- 10 Eine Oligomer-/Monomermischung im Sinne der vorliegenden Erfindung kann ganz überwiegend Oligomere (daneben auch Reste von Monomeren), ein Gemisch aus Oligomeren und Monomeren in unterschiedlichem Verhältnis oder ganz überwiegend Monomere (daneben aber auch Reste von Oligomeren) jeweils nebst Zusatzstoffen (Additive) enthalten. Insofern handelt es sich nicht um reine Oligomer- bzw. Monomermischungen. In jedem Falle sind die Komponenten der Oligomer-/Monomermischung ausgewählt, um an einer Polymerisationsreaktion, insbesondere einer Polyadditions- oder Polykondensationsreaktion, teilzunehmen. Beispielsweise kann es sich bei einer Oligomer-/Monomermischung im Sinne der Erfindung um eine durch ein Polyol mit Zusatzstoffen gebildete Oligomermischung handeln, welche mit einem Isocyanat oder einer Isocyanatmischung in einer Polyadditionsreaktion zu einem Polyurethanwerkstoff reagiert. Gleichermaßen kann es sich bei der Oligomer-/Monomermischung im Sinne der Erfindung um eine durch oligomeres Isocyanat, beispielsweise oligomeres MDI, nebst Zusatzstoffen gebildete Oligomermischung handeln, welches mit einem Polyol oder einer Polyolmischung zu einem Polyurethanwerkstoff reagiert. Bei einer Oligomer-/Monomermischung im Sinne der Erfindung kann es sich auch um eine durch ein monomeres Isocyanat, wie TDI oder monomeres MDI, nebst Zusatzstoffen gebildete Monomermischung handeln. Ebenso ist die sind Mischungen aus monomerem und oligomerem MDI möglich.
- 20
- 25
- 30 Der besondere Vorteil des Einsatzes der NIR-Spektroskopie bei der quantitativen Überwachung der Zusammensetzung einer Oligomer-/Monomermischung besteht darin, dass die Messung hochpräzise im laufenden Betrieb einer Produktionsanlage durchgeführt werden kann. Insbesondere kann die Messung bei Drücken > 3 bar durchgeführt werden, so dass sie sich u.a. auch für die quantitative Überwachung von

- 5 Oligomer-/Monomermischungen in unter Druck stehenden Gefäßen oder Leitungen eignet. Bei diesen Drücken ist u.a. das Auftreten von Gasblasen in der zu untersuchenden Oligomer-/Monomermischung, welche zu einem verstärkten Signalrauschen führen, minimiert. Dies wirkt sich insbesondere dann vorteilhaft aus, wenn beispielsweise über das Rührwerk Gas in die Oligomer-/Monomermischung eingetragen wird oder die Oligomer-/Monomermischungen unter Anwendung einer sogenannten Gasbeladung verarbeitet werden, wie dies teilweise bei der Produktion von Polyurethanwerkstoffen erfolgt.
- 10 Die Nahinfrarot-(NIR-)Spektroskopie ist als analytisches Verfahren eine weit verbreitete Technik, die sowohl im Labor als auch im Online-Betrieb eingesetzt wird. Einsatzgebiete sind beispielsweise die kontinuierliche Analyse von Wein (W02007/006099A1), Bitumen (US 7067811B2) oder Insulin (US7755051B2). Darüber hinaus wird die NIR-Spektroskopie eingesetzt, um Partikelgrößen
- 15 (US2015/0293005) oder OH-Zahlen (EP 3 179 232 A1) zu bestimmen. Die Verwendung von NIR-Techniken für spezielle Messaufgaben ist ferner bekannt aus: WO 00/02035 (Bestimmung von organischer Säure in organischem Polymer), US 005717209 (Spektralanalyse von Kohlenwasserstoffen), US 006228650; WO 99/31485 (Kontrolle der Trennung von chemischen Komponenten in einem
- 20 Alkylierprozess mit Säurekatalysator), US 6339222; WO 00/68664 (Bestimmung von Ionischen Spezies in Pulp Liquor), DE 10005130A1 (Kontrolle von Polymerprozessen, Bestimmung von NCO in PU)
- Die Kombination von NIR-Spektroskopie mit chemometrischen Auswerteverfahren
- 25 für spezielle Messaufgaben ist ebenfalls an sich aus dem Stand der Technik bekannt, z. B. DE 21 39 269, WO 97/41420, WO 98/29787, WO 99/31485, JP 11350368, JP 2000146835, JP 2000298512, WO 2002/04394, WO 2002/12969, U.S. Patent 5,707,870, U.S. Patent 5,712,481, und WO 2000/68664.
- 30 Chemometrischen Auswertemethoden beruhen beispielsweise auf dem Partial Least Square-Verfahren (PLS), wie z. B. in Raphael Vieira "In-line and In Situ Monitoring of Semi-Batch Emulsion Copolymerizations Using Near-Infrared Spectroscopy" J Applied Polymer Science, Vol. 84, 2 670-2 682 (2002) beschrieben. Weiteres zu chemometrischen Auswerteverfahren findet sich in T. Rohe "Near Infrared (NIR)

spectroscopy for inline monitoring of polymer extrusion processes" Talanta 50 (1999) 283-290 bzw. C. Miller "Chemometrics for on-line spectroscopy applications - theory and practice", J Chemometrics 2000; 14: 513-528 bzw. "Multivariate Analysis of Near-Infrared Spectra Using G-Programming Language" J. Chem. Inf.Comput. Sci. 2000, 40, 1 093-1 100.

10

Einen Überblick über die Verwendung von multivariaten chemometrischen Kalibrationsmodellen in der analytischen Chemie gibt ferner "Multivariate Kalibration", Jörg-Peter Conzen, 2001, ISBN 3-929431-13-0.

15

Wie erwähnt, ist erfindungsgemäß vorgesehen, dass der Flüssigkeitsdruck in der quantitativ überwachten Oligomer-/Monomermischung $p_L > 3$ bar ist. Nach einer ersten weitergehenden Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass der Flüssigkeitsdruck in der quantitativ überwachten Oligomer-/Monomermischung $p_L > 20$ bar und besonders bevorzugt > 120 bar ist. Derartig hohe Drücke kommen beispielsweise bei der Polyurethanherstellung zur Anwendung, bei der eine Vermischung der Reaktanten mittels Gegenstrominjektion erfolgt.

20

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird die NIR-Spektroskopie in einem Wellenlängenbereich von 700 – 3000 nm, bevorzugt 780 – 2500 nm und besonders bevorzugt 1000 nm – 2250 nm durchgeführt.

25

Nach einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung kann die NIR-Spektroskopie als Transmissionsmessung, insbesondere als Online-Transmissionsmessung, durchgeführt werden, wobei die Strahlquelle und das Detektorelement einander gegenüberliegend angeordnet sind. In diesem Fall kann der Abstand zwischen Strahlquelle und Detektorelement 1 bis 20 mm betragen. Hierdurch ist sichergestellt, dass einerseits eine hinreichende Menge der Oligomer-/Monomermischung durchstrahlt wird, um ein ausreichendes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten.

30

Andererseits wird eine zu starke Abschwächung der Intensität der NIR-Strahlung vermieden. Als „Online-Transmissionsmessung“ im Sinne der vorliegenden Erfindung wird verstanden, dass die Messung online, d.h. ohne Probenentnahme, sondern beispielsweise in einem laufenden Prozess, insbesondere einem Produktionsprozess, durchgeführt werden kann. Bevorzugt kann eine NIR-Messzelle

in eine Leitung integriert werden, mit welcher das Oligomer-/Monomermischung einem Reaktor zugeführt wird. Alternativ kann eine Messsonde in den Vorlagebehälter der Anlage integriert werden.

- 5 Alternativ zur Transmissionsmessung kann die Messung mittels NIR-Spektroskopie auch als Transflexionsmessung erfolgen, wobei die Oligomer-/Monomermischung durch Reflexion des Messstrahls an einer reflektierenden Oberfläche zweifach im Ergebnis durchstrahlt wird.
- 10 Für die NIR-Spektroskopiemesseinheit können unterschiedliche Messaufbauten eingesetzt werden. So ist nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung vorgesehen, dass die NIR-Spektroskopiemesseinheit ein Dioden-Array-Spektrometer oder ein FT-IR-Spektrometer ist.
- 15 Besonders bevorzugt wird ein FT-Spektrometer als NIR-Spektroskopiemesseinheit, wobei die quantitative Zusammensetzung der Oligomer-/Monomermischung quasi-kontinuierlich gemessen wird. Durch eine quasi-kontinuierliche Messung kann eine besonders engmaschige Überwachung der Zusammensetzung der Oligomer-/Monomermischung erreicht werden, so dass annähernd Echtzeitinformationen zur
- 20 quantitativen Zusammensetzung der überwachten Oligomer-/Monomermischung zur Verfügung stehen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann an unterschiedlichen Positionen beispielsweise in einer Produktionslinie oder auch in einem Laborumfeld zur

25 Anwendung kommen. So ist nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung vorgesehen, dass die Oligomer-/Monomermischung in einem unter Druck stehenden Gefäß gelagert wird oder in einer unter Druck stehenden Leitung, bevorzugt in einer Zirkulationsleitung, geführt wird, wobei die einzelnen Mischungskomponenten der Oligomer-/Monomermischung jeweils über

30 Zuführungsleitungen dem Gefäß oder der Leitung zugeführt werden.

Besonders eignen sich die Messwerte der quantitativen Überwachung der Zusammensetzung der Oligomer-/Monomermischung für eine Regelung der Zusammensetzung. So können nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung die

Messwerte der NIR-Spektroskopiemesseinheit an eine Regeleinheit übermittelt werden, wobei bei einem Abweichen von einer Sollzusammensetzung der Oligomer-/Monomermischung die Regeleinheit ein Regelsignal an eine in wenigstens einer Zuführungsleitung angeordnete Dosiereinheit übermittelt.

5

Eine besonders vorteilhafte Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in der quantitativen Überwachung der Zusammensetzung von mehreren Oligomer-/Monomermischungen, welche miteinander gemischt werden und dabei zwecks Produktion beispielsweise eines bestimmten Polymerproduktes miteinander
10 reagieren. Insbesondere kann eine erste Oligomer-/Monomermischung und wenigstens eine zweite Oligomer-/Monomermischung vorgesehen sein, wobei die erste Oligomer-/Monomermischung über eine erste Leitung in eine Mischungs- und Reaktionseinheit eingeleitet wird und die wenigstens eine zweite Oligomer-/Monomermischung über wenigstens eine zweite Leitung in die Mischungs- und
15 Reaktionseinheit eingeleitet wird, wobei die erste Oligomer-/Monomermischung und die wenigstens eine zweite Oligomer-/Monomermischung dort gemischt werden und miteinander zu einem Polymerprodukt reagieren, wobei die Zusammensetzung der ersten Oligomer-/Monomermischung und/oder die quantitative Zusammensetzung der zweiten Oligomer-/Monomermischung mittels der NIR-
20 Spektroskopiemesseinheit quantitativ überwacht wird/werden.

Als besonders geeignet erweist es sich, wenn dabei die NIR-Spektroskopie zur Überwachung der quantitativen Zusammensetzung der ersten Oligomer-/Monomermischung in der ersten Leitung und/oder der quantitativen
25 Zusammensetzung der Oligomer-/Monomermischung in der wenigstens einen zweiten Leitung im Bereich des Anschlusses der ersten Leitung und/oder der wenigstens einen zweiten Leitung an die Mischungs- und Reaktionseinheit durchgeführt wird.

30 Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Produktion eines Polymerproduktes, insbesondere eines Polyurethanproduktes, aus einer ersten Oligomer-/Monomermischung und wenigstens einer zweiten Oligomer-/Monomermischung nach einem der Ansprüche 10 oder 11. Für die Vorteile dieses Verfahrens gelten die vorstehend genannten Vorteile entsprechend.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur quantitativen Überwachung der Zusammensetzung einer Oligomer-/Monomermischung enthaltend eine Mehrzahl von Mischungskomponenten, wobei die Vorrichtung wenigstens einen Behälter oder wenigstens eine Leitung zur Speicherung oder Führung der Oligomer-/Monomermischung bei einem Flüssigkeitsdruck von $p_L > 3$ bar umfasst, wobei die Vorrichtung ferner eine NIR-Spektroskopiemesseinheit umfasst, wobei die Vorrichtung eingerichtet ist zur quantitativen Überwachung der Zusammensetzung der Oligomer-/Monomermischung gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12.

Für die Vorteile dieses Verfahrens gelten die vorstehend genannten Vorteile wiederum entsprechend.

Nach einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist bei der Vorrichtung eine Regeleinheit vorgesehen, wobei die Regeleinheit derart ausgebildet ist, dass sie bei einem quantitativen Abweichen der Zusammensetzung der in dem Behälter oder der wenigstens einen Leitung gespeicherten oder geführten Oligomer-/Monomermischung von einer Sollzusammensetzung ein Regelsignal an eine in wenigstens einer Zuführungsleitung zu dem Behälter oder zu der Leitung angeordnete Dosiereinheit übermittelt.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine Anlage zur Produktion eines Polymerproduktes, insbesondere eines Polyurethanwerkstoffes, umfassend:

- eine Mischungs- und Reaktionseinheit zur Mischung einer ersten Oligomer-/Monomermischung und wenigstens einer zweiten Oligomer-/Monomermischung,
- eine an die Mischungs- und Reaktionseinheit flüssigkeitsleitend angeschlossene erste Leitung und wenigstens eine an die Mischungs- und Reaktionseinheit flüssigkeitsleitend angeschlossene zweite Leitung,

wobei die erste Leitung ausgebildet ist, um die erste Oligomer-/Monomermischung bei einem Flüssigkeitsdruck $p_L > 3$ bar in die Mischungs- und Reaktionseinheit einzuleiten und/oder die wenigstens eine zweite Leitung ausgebildet ist, um die wenigstens eine zweite Oligomer-/Monomermischung bei einem Flüssigkeitsdruck

5 $p_L > 3$ bar in die Mischungs- und Reaktionseinheit einzuleiten, wobei wenigstens eine NIR-Spektroskopiemesseinheit vorgesehen ist, wobei die wenigstens eine NIR-Spektroskopiemesseinheit ausgebildet ist, um die quantitative Zusammensetzung der ersten Oligomer-/Monomermischung in der ersten Leitung und/oder die quantitative
10 Zusammensetzung der wenigstens einen zweiten Oligomer-/Monomermischung in der wenigstens einen zweiten Leitung gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zu überwachen.

10 Ein weiterer Aspekt betrifft ein Verfahren zur Bestimmung der Treibmittelkonzentration in einer Oligomer-/Monomermischung. Hierzu wird vorgeschlagen, ein NIR-Spektrum einer Referenzmischung, beispielsweise eines Systems umfassend ein Polyol, Aktivatoren, Katalysatoren und ggf. weitere
15 Komponente, jedoch ohne Treibmittel aufzunehmen. Dieses NIR-Spektrum kann als Grundspektrum bezeichnet werden. Sodann wird der Referenzmischung ein definierter Treibmittelgehalt zugegeben (beispielsweise. 2 Gew.-%) und erneut ein NIR-Spektrum aufgenommen. Sukzessive wird der Treibmittelgehalt gesteigert (2 %, 4 %, 6 %, ...) und es werden weitere NIR-Spektren aufgenommen.

20 Von jedem einzelnen Spektrum der Mischung mit definiertem, steigendem Treibmittelgehalt wird das Grundspektrum unter Bildung jeweils eines Differenzspektrums oder Residuums subtrahiert, welches den spektralen Einfluss des Treibmittels zeigt.

25 Aus diesen Differenzspektren kann sodann eine spezialisierte chemometrische Methode entwickelt werden, die zur Bestimmung unbekannter Treibmittelgehalte eingesetzt werden kann. Hierzu wird von einer Mischung unbekannter Zusammensetzung zunächst das NIR-Spektrum ohne Treibmittel bestimmt und beispielsweise in einem Auswerterechner hinterlegt. Liegt diese Mischung sodann
30 beispielsweise in einer Anlage oder einem Behälter mit unbekanntem Treibmittelgehalt vor, so kann von dieser Mischung ebenfalls ein NIR-Spektrum aufgenommen werden. Wiederum wird von dem NIR-Spektrum, welches die Mischung mit unbekannter Treibmittelkonzentration charakterisiert, das Grundspektrum dieser Mischung (d.h. ohne Treibmittel), beispielsweise mithilfe des Auswerterechners, subtrahiert. und die spezialisierte chemometrische Methode kann

auf das Differenzspektrum zwecks präziser Bestimmung des Treibmittelgehaltes in der Mischung unbekannter Zusammensetzung angewandt werden.

Als Treibmittel kommen beispielsweise Cyclopentan oder Mischungen aus
5 Cyclopentan und Isopentan ebenso wie n-Pentan oder die Klasse der Hydrofluorolefine in Betracht.

Mit dem vorstehend beschriebenen Verfahren ist es somit möglich, mithilfe einer einfachen spezialisierten chemometrischen Methode die Treibmittelkonzentration in
10 einer Mischung unbekannter Zusammensetzung präzise zu bestimmen.

Im Folgenden wird die vorliegende Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels der Erfindung darstellenden Zeichnung erläutert. Es zeigen:

15 Fig. 1 eine Anlage zur Produktion eines Polyurethanwerkstoffes in einer stark schematisierten Darstellung und

Fig. 2 Teile einer Vorrichtung zur quantitativen Überwachung der Zusammensetzung einer Polyolmischung in stark schematisierter Ansicht.

20

Fig. 1 zeigt eine Anlage 1 zur Produktion eines Polyurethan-Hartschaums in einer stark schematisierten Darstellung. Die Anlage 100 umfasst zwei Behälter 1, 2, in welchen ein Polyol (Behälter 1) nebst Zusatzstoffen, wie Aktivator, Katalysator oder weitere und ein Isocyanat (Behälter 2) nebst Zusatzstoffen als Rohstoffe des
25 Polyurethanwerkstoffes gelagert sind. Behälter 1 ist über eine erste Leitung 1a mit einer Mischungs- und Reaktionseinheit 3 verbunden. Ebenso ist Behälter 2 über eine zweite Leitung 2a mit der Mischungs- und Reaktionseinheit 3 verbunden. In der Mischungs- und Reaktionseinheit 3 reagieren die beiden Reaktantenströme und das Reaktionsgemisch wird über ein Auslaufrohr 3a in eine (nicht dargestellte) Form
30 geleitet, wo es den gewünschten Polyurethan-Hartschaum bildet.

In der ersten Leitung 1a und der zweiten Leitung 2a ist jeweils eine Pumpeneinheit 11a, 21a zur Förderung der jeweiligen Stoffströme angeordnet. Ferner sind die erste und die zweite Leitung 1a, 2a jeweils als Zirkulationsleitung mit jeweils einem

Rücklauf 1b, 2b von der Mischungs- und Reaktionseinheit 3 zu den Behältern 1, 2 ausgebildet. In beiden Leitungen 1a, 1b herrscht ein Druck von $p_L > 3$ bar, vorliegend 130 bar (Gegenstrominjektion).

5 Wie in Fig. 1 weiter erkennbar, münden zwei weitere Leitungen 1c, 1d in die den Behälter 1 mit der Mischungs- und Reaktionseinheit 3 verbindende erste Leitung 1a. Über diese Leitungen 1c, 1d werden aus Behältern 4, 5 notwendige Additive/Treibmittel zur Herstellung des Polyurethan-Hartschaums dem in der Leitung 1a transportierten Polyol zugegeben. Hierbei kann es sich beispielsweise um
10 Treibmittel oder Katalysatoren handeln. Die von den Behältern 4, 5 gespeisten Leitungen 1c, 1d, die jeweils ebenfalls Pumpeneinheiten 11c, 11d umfassen, sind hier exemplarisch aufgeführt. Es versteht sich, dass je nach Anwendung auch eine deutlich größere Zahl an Additiven dem Polyol und/oder dem Isocyanat zugefügt werden können.

15 Unmittelbar an der Mischungs- und Reaktionseinheit 3 ist auf der Seite der Polyolzuführung, d.h. auf der Druckseite der Pumpeneinheit 11a, die Testzelle 72 einer NIR-Spektroskopiemesseinheit 7 (s. Fig. 2) in die Leitung 1a integriert. Nicht dargestellt sind weitere Varianten, in denen die NIR-Spektroskopiemesseinheit nur
20 auf der Isocyanatseite (Leitung 2a) oder auf beiden Seiten der Mischungs- und Reaktionseinheit vorgesehen sind. Wie im Zusammenhang mit Fig. 2 noch im Detail erläutert wird, kann mit der NIR-Spektroskopiemesseinheit 7 die Zusammensetzung der Polyolmischung unmittelbar am Eingang zur Mischungs- und Reaktionseinheit 3 quantitativ überwacht und das Ausgangssignal der NIR-Spektroskopiemesseinheit 7
25 über eine (nicht dargestellte) Regeleinheit zur Konstanzhaltung der Zusammensetzung der Polyolmischung verwendet werden. In einer alternativen / batchweisen Betriebsweise kann das Material aus den Behältern 1, 2 so lange über die Leitungen 1a, 1b, 2a, 2b rezirkuliert und mit Additiven wie bspw. über Leitung 1c, 1d versehen werden, bis die gewünschte Zusammensetzung in Behältern 1, 2 eingestellt ist.

30 In Fig. 2 sind Teile einer Vorrichtung zur quantitativen Überwachung der Zusammensetzung einer Polyolmischung in stark schematisierter Ansicht dargestellt. Im Einzelnen zeigt Fig. 2 die Testzelle 72 einer NIR-Spektroskopiemesseinheit 7 mit einer vergrößerten Einzelheit X. Die Testzelle 72 umfasst den Abschnitt der Leitung

1a aus Fig. 1 sowie daran angeschlossen zwei sich gegenüberliegende Sonden 72a, 72b. Sonde 72a fungiert als Strahlquelle, mittels derer ein NIR-Messsignal in die durch die Leitung 1a strömende Polyolmischung eingestrahlt wird. Das NIR-Messsignal wird von einer entsprechenden NIR-Strahlungsquelle erzeugt und über eine Optik in ein Lichtleiterkabel geleitet, über welches zur Messsonde 72a gelangt.

Das in die von der Polyolmischung durchströmte Leitung 1a eingestrahlte NIR-Messsignal wird durch Absorption und ggf. auch Streuung (vgl. Einzelheit X) wellenlängenabhängig abgeschwächt. Das abgeschwächte Signal wird sodann von der für NIR-Strahlung empfindlichen Messsonde 72b als Detektorelement detektiert und beispielsweise über ein weiteres Lichtleiterkabel zu einem Spektrometeraufbau 73, beispielsweise in Form eines Interferometers geleitet. Der Abstand zwischen der Sonde 72a (Strahlquelle) und der Sonde 72b (Detektorelement) kann je nach Absorptions- und Streuverhalten der durch die Leitung 1a strömenden Mischung in einem weiten Bereich eingestellt werden, beispielsweise zwischen 1 und 20 mm.

Das im Spektrometeraufbau 73 erhaltene Spektrum 74 kann sodann an eine elektronische Auswerte- und Anzeigeeinheit (nicht dargestellt) geleitet werden. Besonders eignet sich das mittels der NIR-Spektroskopiemesseinheit 7 aufgenommene Messsignal für einen Regelkreis, bei dem die quantitative Zusammensetzung des Polyolgemisches der Leitung 1a, 1b überwacht wird. Stellt beispielsweise die NIR-Spektroskopiemesseinheit 7 einen zu geringen Anteil einer Mischungskomponente, beispielsweise des Additivs aus dem Behälter 4, fest, so wird ein Regelsignal an die entsprechende Pumpeneinheit 11c geleitet, welche eine Höherdosierung dieses Additivs veranlasst, bis der korrekte Anteil des Additivs in der Polyolmischung durch die NIR-Spektroskopiemesseinheit 7 wieder gemessen wird.

Der besondere Vorteil des Messverfahrens besteht auch darin, dass die Messungen quasi-kontinuierlich erfolgen können, so dass entsprechende Abweichungen von der Sollzusammensetzung durch das Regelsystem sehr schnell kompensiert werden können.

Patentansprüche

1. Verfahren zur quantitativen Überwachung der Zusammensetzung einer
5 Oligomer-/Monomermischung enthaltend eine Mehrzahl von
Mischungskomponenten, insbesondere einer Polyolmischung oder einer
Isocyanatmischung,
dadurch gekennzeichnet, dass
mittels einer NIR-Spektroskopiemesseinheit (7) unter Anwendung einer
10 chemometrischen Methode die quantitative Zusammensetzung der Oligomer-
/Monomermischung gemessen wird, wobei der Flüssigkeitsdruck in der
quantitativ überwachten Oligomer-/Monomermischung $p_L > 3$ bar ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
15 dadurch gekennzeichnet, dass
der Flüssigkeitsdruck in der quantitativ überwachten Oligomer-
/Monomermischung $p_L > 20$ bar und besonders bevorzugt > 120 bar ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
20 dadurch gekennzeichnet, dass
die NIR-Spektroskopie in einem Wellenlängenbereich von 700 – 3000 nm,
bevorzugt 780 – 2500 nm und besonders bevorzugt 1000 nm – 2250 nm
durchgeführt wird.
- 25 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass
die NIR-Spektroskopie als Transmissionsmessung, insbesondere als Online-
Transmissionsmessung, durchgeführt wird, wobei die Strahlquelle (72a) und das
Detektorelement (72b) einander gegenüberliegend angeordnet sind.
30
5. Verfahren nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Abstand zwischen Strahlquelle (72a) und Detektorelement (72b) 1 bis 20

mm beträgt.

6. Nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, dass
5 die NIR-Spektroskopiemesseinheit (7) ein Dioden-Array-Spektrometer oder ein FT-IR-Spektrometer ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet, dass
10 die NIR-Spektroskopiemesseinheit (7) ein FT-Spektrometer ist und die quantitative Zusammensetzung der Oligomer-/Monomermischung quasi-kontinuierlich gemessen wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
15 dadurch gekennzeichnet, dass die Oligomer-/Monomermischung in einem unter Druck stehenden Gefäß (1, 2) gelagert wird oder in einer unter Druck stehenden Leitung (1a, 2a), bevorzugt in einer Zirkulationsleitung (1a, 1b, 2a, 2b), geführt wird, wobei die einzelnen Mischungskomponenten der Oligomer-/Monomermischung jeweils über
20 Zuführungsleitungen (1c, 1d) dem Gefäß oder der Leitung (1a) zugeführt werden.
9. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet, dass
25 die Messwerte der NIR-Spektroskopiemesseinheit (7) an eine Regeleinheit übermittelt werden, wobei bei einem Abweichen von einer Sollzusammensetzung der Oligomer-/Monomermischung die Regeleinheit ein Regelsignal an eine in wenigstens einer Zuführungsleitung angeordnete Dosiereinheit übermittelt.
- 30 10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9,
dadurch gekennzeichnet, dass eine erste Oligomer-/Monomermischung und wenigstens eine zweite Oligomer-/Monomermischung vorgesehen sind, wobei die erste Oligomer-

/Monomermischung über eine erste Leitung (1a) in eine Mischungs- und
Reaktionseinheit (3) eingeleitet wird und die wenigstens eine zweite Oligomer-
/Monomermischung über wenigstens eine zweite Leitung (2a) in die Mischungs-
und Reaktionseinheit eingeleitet (3) wird, wobei die erste Oligomer-
5 /Monomermischung und die wenigstens eine zweite Oligomer-
/Monomermischung dort gemischt werden und miteinander zu einem
Polymerprodukt reagieren, wobei die Zusammensetzung der ersten Oligomer-
/Monomermischung und/oder die Zusammensetzung der zweiten Oligomer-
/Monomermischung mittels der NIR-Spektroskopiemesseinheit (7) quantitativ
10 überwacht wird/werden.

11. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet, dass
die NIR-Spektroskopie zur Überwachung der quantitativen Zusammensetzung
15 der ersten Oligomer-/Monomermischung in der ersten Leitung (1a) und/oder der
quantitativen Zusammensetzung der Oligomer-/Monomermischung in der
wenigstens einen zweiten Leitung (2a) im Bereich des Anschlusses der ersten
Leitung und/oder der wenigstens einen zweiten Leitung an die Mischungs- und
Reaktionseinheit (3) durchgeführt wird.

20

12. Verfahren zur Produktion eines Polymerproduktes, insbesondere eines
Polyurethanproduktes, aus einer ersten Oligomer-/Monomermischung und
wenigstens einer zweiten Oligomer-/Monomermischung nach einem der
Ansprüche 10 oder 11.

25

13. Vorrichtung zur quantitativen Überwachung der Zusammensetzung einer
Oligomer-/Monomermischung enthaltend eine Mehrzahl von
Mischungskomponenten,
dadurch gekennzeichnet, dass
30 die Vorrichtung wenigstens einen Behälter (1) oder wenigstens eine Leitung (1a)
zur Speicherung oder Führung der Oligomer-/Monomermischung bei einem
Flüssigkeitsdruck von $p_L > 3$ bar umfasst, wobei die Vorrichtung ferner eine
NIR-Spektroskopiemesseinheit (3) umfasst, wobei die Vorrichtung eingerichtet
ist zur quantitativen Überwachung der Zusammensetzung der Oligomer-

/Monomermischung gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12.

14. Vorrichtung nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet, dass
5 eine Regeleinheit vorgesehen ist, wobei die Regeleinheit derart ausgebildet ist,
dass sie bei einem quantitativen Abweichen der Zusammensetzung der in dem
Behälter oder der wenigstens einen Leitung gespeicherten oder geführten
Oligomer-/Monomermischung von einer Sollzusammensetzung ein Regelsignal
an eine in wenigstens einer Zuführungsleitung (1a, 2a, 1c, 1d) zu dem Behälter
10 oder zu der Leitung angeordnete Dosiereinheit (11a, 21a, 11c, 11d) übermittelt.
15. Anlage (100) zur Produktion eines Polymerproduktes, umfassend:
- eine Mischungs- und Reaktionseinheit zur Mischung einer ersten Oligomer-
/Monomermischung und wenigstens einer zweiten Oligomer-
15 /Monomermischung,
 - eine an die Mischungs- und Reaktionseinheit (3) flüssigkeitsleitend
angeschlossene erste Leitung (1a) und wenigstens eine an die Mischungs-
und Reaktionseinheit (3) flüssigkeitsleitend angeschlossene zweite Leitung,
wobei die erste Leitung (1a) ausgebildet ist, um die erste Oligomer-
20 /Monomermischung bei einem Flüssigkeitsdruck $p_L > 3$ bar in die Mischungs-
und Reaktionseinheit (3) einzuleiten und/oder die wenigstens eine zweite
Leitung (2a) ausgebildet ist, um die wenigstens eine zweite Oligomer-
/Monomermischung bei einem Flüssigkeitsdruck $p_L > 3$ bar in die Mischungs-
und Reaktionseinheit (3) einzuleiten, wobei wenigstens eine NIR-
25 Spektroskopiemesseinheit (7) vorgesehen ist, wobei die wenigstens eine NIR-
Spektroskopiemesseinheit (7) ausgebildet ist, um die quantitative
Zusammensetzung der ersten Oligomer-/Monomermischung in der ersten
Leitung (1a) und/oder die quantitative Zusammensetzung der wenigstens einen
zweiten Oligomer-/Monomermischung in der wenigstens einen zweiten Leitung
30 (2a) gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zu überwachen.

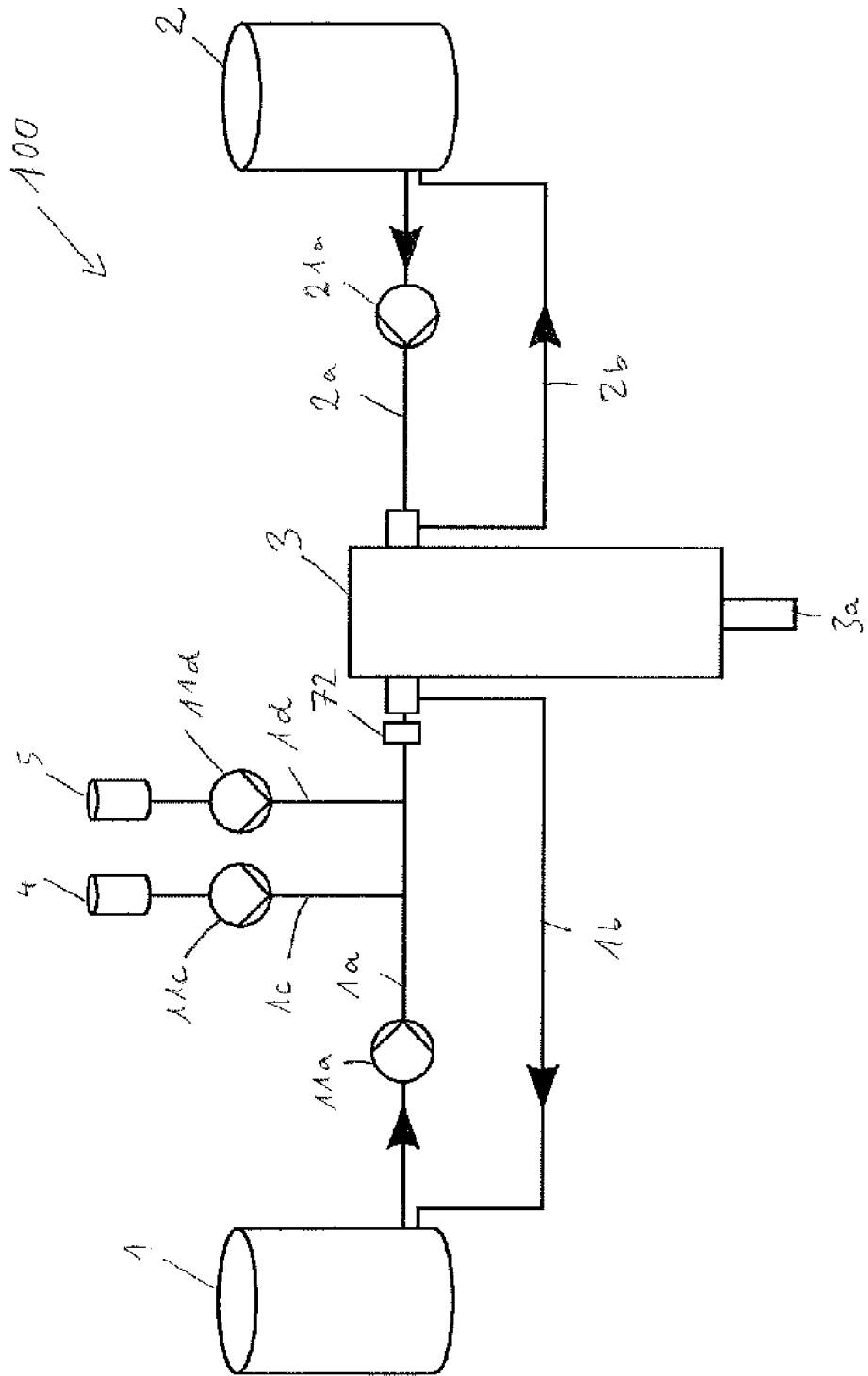


Fig. 1

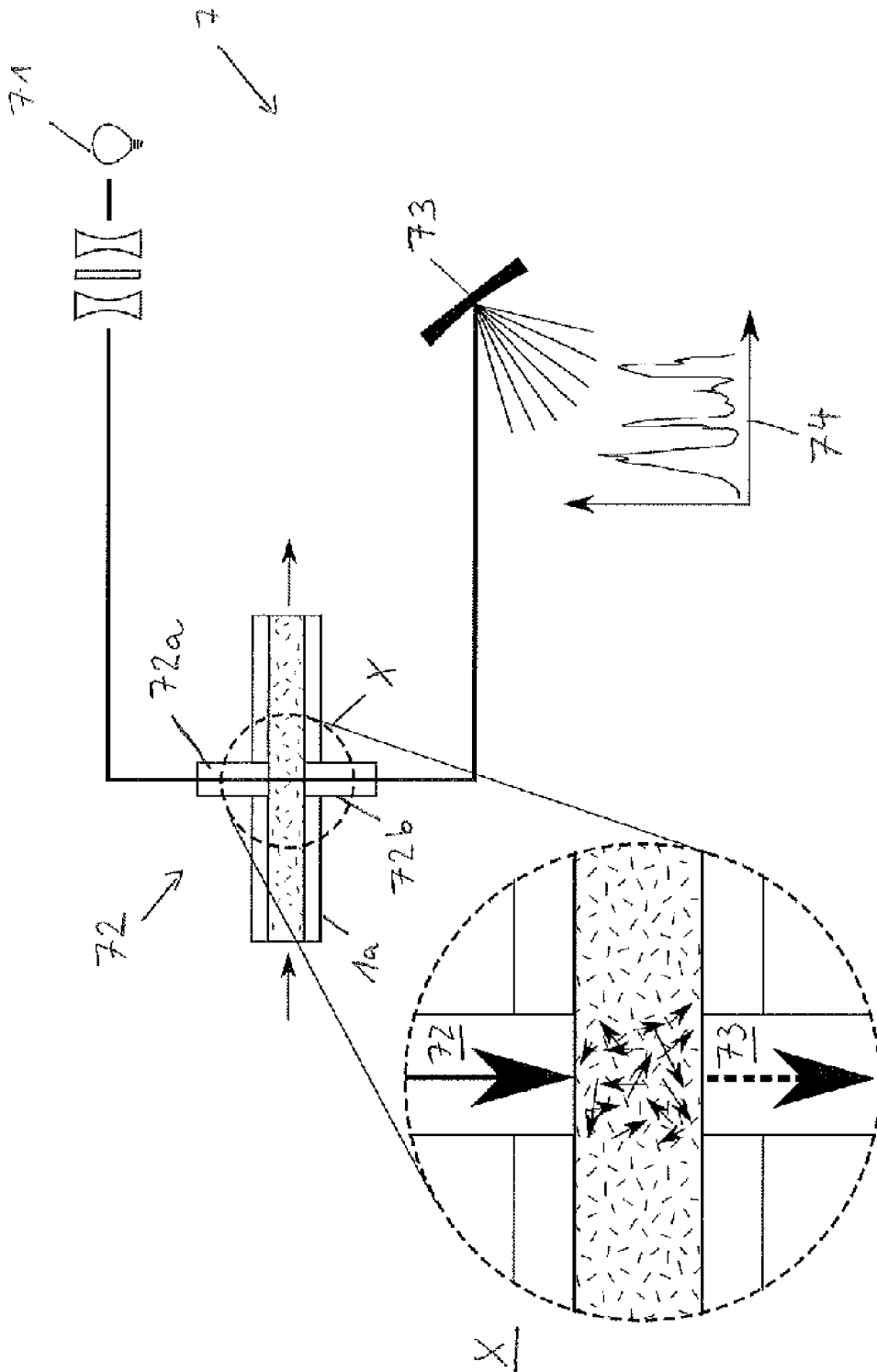


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/058008

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B01J 19/00</i> (2006.01)i; <i>B01J 19/24</i> (2006.01)i; <i>B01J 3/04</i> (2006.01)i; <i>B01J 4/02</i> (2006.01)i; <i>G01N 21/359</i> (2014.01)i; <i>G01N 21/84</i> (2006.01)n		
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) B01J; G01N		
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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5151474 A (LANGE SANDRA V [US] ET AL) 29 September 1992 (1992-09-29) column 2, lines 3-4; figures 1-3 claims 13-18	1-15
X	EP 1480033 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 24 November 2004 (2004-11-24) figures 1-3 paragraphs [0031], [0032], [0034] - [0046]	1,3,4,7,8,13,14
X	US 5532487 A (BREARLEY ANN M [US] ET AL) 02 July 1996 (1996-07-02) column 5, line 12 - column 6, line 16; figure 1b	13-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family 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 application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 04 June 2020		Date of mailing of the international search report 16 June 2020
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Borello, Ettore Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2020/058008

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US	5151474	A	29 September 1992	NONE	
EP	1480033	A1	24 November 2004	AT	437358 T 15 August 2009
				BR	PI0401771 A 25 January 2005
				CA	2467281 A1 19 November 2004
				CN	1609597 A 27 April 2005
				DE	10322439 A1 09 December 2004
				EP	1480033 A1 24 November 2004
				JP	2004347598 A 09 December 2004
				KR	20040100947 A 02 December 2004
				PT	1480033 E 04 September 2009
				RU	2346262 C2 10 February 2009
				TW	200506338 A 16 February 2005
				US	2005003553 A1 06 January 2005
US	5532487	A	02 July 1996	US	5532487 A 02 July 1996
				ZA	9509521 B 09 May 1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/058008

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B01J19/00 B01J19/24 B01J3/04 B01J4/02 G01N21/359 ADD. G01N21/84		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B01J G01N		
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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 151 474 A (LANGE SANDRA V [US] ET AL) 29. September 1992 (1992-09-29) Spalte 2, Zeilen 3-4; Abbildungen 1-3 Ansprüche 13-18 -----	1-15
X	EP 1 480 033 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 24. November 2004 (2004-11-24) Abbildungen 1-3 Absätze [0031], [0032], [0034] - [0046] -----	1,3,4,7,8,13,14
X	US 5 532 487 A (BREARLEY ANN M [US] ET AL) 2. Juli 1996 (1996-07-02) Spalte 5, Zeile 12 - Spalte 6, Zeile 16; Abbildung 1b -----	13-15
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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 4. Juni 2020		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 16/06/2020
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Borello, Ettore

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/058008

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5151474	A	29-09-1992	KEINE
EP 1480033	A1	24-11-2004	AT 437358 T 15-08-2009 BR PI0401771 A 25-01-2005 CA 2467281 A1 19-11-2004 CN 1609597 A 27-04-2005 DE 10322439 A1 09-12-2004 EP 1480033 A1 24-11-2004 JP 2004347598 A 09-12-2004 KR 20040100947 A 02-12-2004 PT 1480033 E 04-09-2009 RU 2346262 C2 10-02-2009 TW 200506338 A 16-02-2005 US 2005003553 A1 06-01-2005
US 5532487	A	02-07-1996	US 5532487 A 02-07-1996 ZA 9509521 B 09-05-1997