

## (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

31. Oktober 2013 (31.10.2013)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2013/160388 A1

## (51) Internationale Patentklassifikation:

*C01B 33/18* (2006.01)    *C03C 1/02* (2006.01)  
*C03B 19/10* (2006.01)    *C03C 12/00* (2006.01)

LANGNER, Andreas; Am Josefsbrunnen 1, 63579 Freigericht (DE).

## (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/058585

(74) Anwalt: STAUDT, Armin; Sandeldamm 24a, 63450 Hanau (DE).

## (22) Internationales Anmeldedatum:

25. April 2013 (25.04.2013)

(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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

## (25) Einreichungssprache:

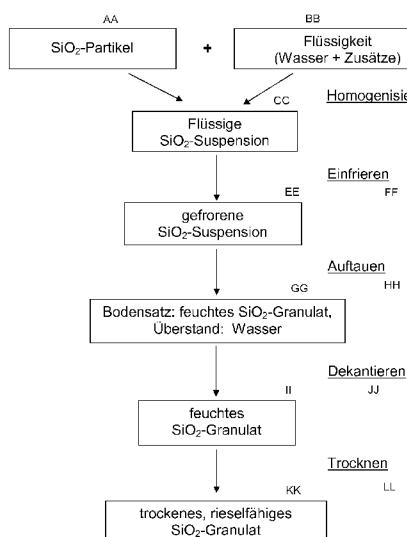
Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING SIO<sub>2</sub> GRANULES(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES SIO<sub>2</sub>-GRANULATS

Fig. 1



**(57) Abstract:** The invention relates to a process for producing SiO<sub>2</sub> granules by freezing and re-thawing an SiO<sub>2</sub> suspension, wherein a separation of liquid and sediment composed of agglomerated SiO<sub>2</sub> particles occurs in the course of thawing, the liquid removed is decanted and the residual moisture in the sediment is removed by a drying step with formation of the SiO<sub>2</sub> granules. According to the invention, an auxiliary comprising alkali metal-free bases in the form of nitrogen hydrides is added to the suspension to set the pH greater than 7.

**(57) Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines SiO<sub>2</sub>-Granulats durch Einfrieren und WiederaufTauen einer SiO<sub>2</sub>-Suspension, wobei beim Auftauen eine Trennung von Flüssigkeit und Bodensatz aus agglomerierten SiO<sub>2</sub>-Teilchen erfolgt, die abgetrennte Flüssigkeit dekantiert und die Restfeuchte des Bodensatzes unter Bildung des SiO<sub>2</sub>-Granulats durch einen Trocknungsschritt entfernt wird. Erfahrungsgemäß wird der Suspension zur Einstellung des pH-Wertes größer 7 ein Hilfsstoff zugegeben, der alkalifreie Basen in Form von Stickstoffhydriden enthält.

FIG. 1  
AA: SiO<sub>2</sub> particles  
BB: Liquid (water + additives)  
CC: Liquid SiO<sub>2</sub> suspension  
DD: Homogenization  
EE: Frozen SiO<sub>2</sub> suspension  
FF: Freezing  
GG: Sediment: moist SiO<sub>2</sub> granules, supernatant: water  
HH: Thawing  
II: Moist SiO<sub>2</sub> granules  
JJ: Decantation  
KK: Dry, free-flowing SiO<sub>2</sub> granules  
LL: Drying

**Veröffentlicht:**

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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

## Verfahren zur Herstellung eines SiO<sub>2</sub>-Granulats

### Beschreibung

#### Technischer Hintergrund der Erfindung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines SiO<sub>2</sub>-Granulats, umfassend das Bereitstellen einer Suspension, die SiO<sub>2</sub>-Teilchen in einer wässrigen Flüssigkeit enthält, das Einfrieren der Suspension und das Entfernen der Flüssigkeit, wobei die eingefrorene SiO<sub>2</sub>-Suspension unter Bildung einer Flüssigphase und einem Bodensatz aus agglomerierten SiO<sub>2</sub>-Teilchen aufgetaut wird, die Flüssigphase entfernt und der Bodensatz zum Entfernen von Restfeuchte und unter 10 Bildung des SiO<sub>2</sub>-Granulats getrocknet wird.
- 10 Weiterhin betrifft die Erfindung eine Verwendung des Granulats.

#### Stand der Technik

- In der keramischen Verfahrenstechnik sind verschiedene Verfahren zur Herstellung von Granulaten bekannt, die auch für SiO<sub>2</sub> oder andere Gläser eingesetzt werden. Grundsätzlich wird dabei eine körnige Masse erzeugt indem einer Suspension Feuchtigkeit entzogen wird. Druck- und Temperaturverhältnisse spielen dabei eine wesentliche Rolle. Weiterhin kann der Schritt des Feuchtigkeitsentzugs durch mechanische Einwirkung unterstützt werden.
- Aus DE 197 29 505 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung von SiO<sub>2</sub>-Granulat bekannt, bei dem eine wässrige SiO<sub>2</sub>-Dispersion in einem Rührbehälter zunächst bei intensiver Rührbewegung homogenisiert und dann bei relativ niedriger Rotationsgeschwindigkeit ein auf etwa 100°C erwärmer Stickstoffstrom auf die SiO<sub>2</sub>-Dispersion einwirkt. Auf diese Weise erfolgt der Feuchtigkeitsentzug und es entsteht im Rührbehälter ein weitgehend porenfreies SiO<sub>2</sub>-Granulat. Das Verfahren ist langwierig und energieaufwändig. Darüber hinaus besteht die Gefahr Kontamination einzutragen, da das Granulierwerkzeug und die Rührschüssel über den gesamten Granulierprozess sehr intensiven Kontakt mit der SiO<sub>2</sub>-Dispersion haben.

Weiterhin sind aus US 3,401,017 SiO<sub>2</sub>-Pigmente bekannt, die unter anderem als Füllstoff in Gummi oder Kunststoffen eingesetzt werden. Die Herstellung dieser SiO<sub>2</sub>-Pigmente erfolgt grundsätzlich mit den Verfahrensschritten: Einfrieren und Auftauen eines SiO<sub>2</sub>-Schlickers, sowie Trocknen des SiO<sub>2</sub>-Bodensatzes nach Entfernen der Flüssigphase. Mit dem Verfahren gemäß US 3,401,017 sollen sich die Sedimentations- bzw. Kompaktierungseigenschaften der SiO<sub>2</sub>-Pigmente verbessern, wodurch der Trocknungsaufwand reduziert wird.

Auch JP 02-199015 A betrifft ein Verfahren, bei dem ein wässriger SiO<sub>2</sub>-Schlicker zum Einsatz kommt, der eingefroren und anschließend einem Trocknungsschritt unterworfen wird. Der Auftauvorgang, gefolgt vom Absetzen und Konzentrieren der SiO<sub>2</sub>-Partikel in dem aufgetauten Schlicker, wird in einem "Verdicker" durchgeführt. Danach erfolgt eine Trocknung in einem Filtrationstrockner, der von einem Heißluftgebläse und einer Vakuumpumpe unterstützt wird. Am Ende des Verfahrens wird ein trockener Filterkuchen aus synthetischem Quarzglas erhalten.

Ein Verfahren zur Herstellung eines Glasgranulats unter Anwendung einer eingefrorenen Suspension ist aus DE 41 00 604 C1 bekannt. Bei diesem Verfahren wird ein feinteiliges Glasgranulat herstellt, indem ein Glaspulver mittlerer Korngröße in einer wässriger Mahlflüssigkeit unter Zuhilfenahme von Mahlkörpern aus Glas dispergiert und zerkleinert wird. Nach Abtrennung der Mahlkörper wird der Glasschlicker tiefgefroren und anschließend gefriergetrocknet, wobei im Hochvakuum die gefrorene wässrige Mahlflüssigkeit durch Sublimation verdampft. Das erhaltene Glasgranulat hat eine mittlere Korngröße im Bereich von 0,5 bis 3 µm. Kleinere Granulatkörper sind nur mit wesentlich längeren Mahldauern erreichbar.

#### Technische Aufgabenstellung

Ausgehend von den vorgenannten Granulierverfahren liegt daher der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines SiO<sub>2</sub>-Granulats anzugeben, das auf besonders einfache und wirtschaftliche Weise ein hochreines, feines Granulat erzeugt.

Weiterhin liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde eine geeignete Verwendung für das Granulat anzugeben.

#### Allgemeine Beschreibung der Erfindung

- 5 Die vorstehende Aufgabe wird ausgehend von einem Verfahren der eingangs genannten Gattung erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass die Suspension zur Einstellung des pH-Wertes größer 7 einen Zusatz von alkalifreien Basen in Form von Stickstoffhydriden enthält.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine wässrige SiO<sub>2</sub>-Suspension, 10 auch SiO<sub>2</sub>-Schlicker genannt, in einem Behälter wie etwa einer Kunststoffflasche zunächst aufbereitet, dann tiefgefroren und anschließend wieder auf Raumtemperatur aufgetaut. Bei der Herstellung der SiO<sub>2</sub>-Suspension wird erfindungsgemäß ein Zusatz von alkalifreien Basen in Form von Stickstoffhydriden in die Suspension gegeben. Dieser Zusatzstoff bewirkt eine Einstellung des pH-Wertes größer 7 und 15 führt dazu, dass die Hydrathülle um die SiO<sub>2</sub>-Partikel aufgebrochen wird, wodurch eine Stabilisierung der Suspension eintritt und ein sehr homogener Schlicker auch über Stunden aufrecht erhalten wird. In dieser Aufbereitungsphase setzen sich keine SiO<sub>2</sub>-Agglomerate aus der SiO<sub>2</sub>-Suspension am Boden des Gefäßes ab.

Beim Einfrieren bzw. während des Auftauprozesses agglomerieren die ursprünglichen SiO<sub>2</sub>-Teilchen und setzen sich als feines Granulat am Boden des Behälters ab. Die ursprüngliche Suspensionsflüssigkeit, also Wasser mit den Stickstoffhydrid-Zusätzen, steht als mehr oder weniger klare Flüssigphase über dem Bodensatz aus agglomerierten SiO<sub>2</sub>-Teilchen. Somit kann die Flüssigkeit ohne Schwierigkeiten entfernt werden, etwa durch Dekantieren, Absaugen oder Zentrifugieren. Zu- 25 rück bleibt als Bodensatz das feuchte SiO<sub>2</sub>-Granulat, das nur noch einem Trocknungsschritt zur Beseitigung des restlichen Wassers unterzogen werden muss.

Das erhaltene SiO<sub>2</sub>-Granulat mit Granulatteilchen-Größen bis ca. 700 µm ist relativ weich und zerfällt dadurch leicht in feinteilige Granulatkörper. Das anfallende SiO<sub>2</sub>-Granulat kann auch ohne weitere Zerkleinerungsmaßnahmen eingesetzt 30 werden. Es hat sich weiterhin gezeigt, dass durch den Zusatz von Stickstoffhydriden zum SiO<sub>2</sub>-Schlicker sich die Kornverteilung der erhaltenen SiO<sub>2</sub>-Granulate zu

Gunsten kleinerer Korngrößen verschiebt, - also der Grobanteil minimiert werden kann.

Zur Granulation ist kein Rührwerkzeug oder ein anderes mechanisches Hilfsgerät erforderlich. Das Einfrieren und Auftauen des Schlickers kann im gleichen Behälter erfolgen, in dem der Schlickeransatz homogenisiert worden ist, so dass das Risiko für eine Kontaktkontamination mit anderen Materialien minimiert ist. Das erfindungsgemäße Verfahren ist daher besonders zur Herstellung von hochreinen, dotierten und nicht-dotierten SiO<sub>2</sub>-Granulaten geeignet.

Diese Verfahrensweise zur Herstellung eines SiO<sub>2</sub>-Granulats ist einfach, schnell und zuverlässig.

Die bemerkenswerte Phasentrennung in Bodensatz und Flüssigphase beim Auftauen beruht vermutlich auf der starken Volumenänderung beim Phasenübergang Eis - Wasser. Zunächst stellt der SiO<sub>2</sub>-Schlicker eine kolloidale Suspension dar, deren Stabilität durch die Ionenbelegung an der Oberfläche der SiO<sub>2</sub>-Teilchen erhalten wird. Eine Sedimentation durch Stehenlassen der wässrigen SiO<sub>2</sub>-Suspension in Ruhe findet daher erst nach langer Zeit statt und führt dann in der Regel zu einem mehr oder weniger festen "SiO<sub>2</sub>-Kuchen", nicht aber zu einem feinteiligen Granulat. Für das erfindungsgemäße Verfahren ist vorstellbar, dass die beim Einfrieren sich bildenden großen dendritischen Eiskristalle die Ionenbeladung an der Oberfläche der SiO<sub>2</sub>-Teilchen zerstören und damit die Aggregationsneigung beziehungsweise die Fließeigenschaften der SiO<sub>2</sub>-Teilchen verändern. Beim Auftauen können sich dann die SiO<sub>2</sub>-Teilchen leichter voneinander trennen beziehungsweise lagern sich durch die wesentlich verringerten Anlagerungskräfte zu kleinen Granulatteilchen zusammen, die leicht sedimentieren.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, dass der Wassergehalt der Suspension beim Einfrieren mindestens 30 Gew.-% bis maximal 90 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 70 Gew.-% beträgt. Dieser relativ hohe Wasseranteil garantiert eine gute Benetzung der SiO<sub>2</sub>-Teilchen, so dass die großen Eiskristalle ihre Wirkung beim Auftauen der Suspension zeigen können. Darüber hinaus sorgt das Wasser für eine homogene Aufschlämmung bei der Herstellung der SiO<sub>2</sub>-Suspension. Da die einzelnen SiO<sub>2</sub>-Partikel in der Suspension mit hohem Wassergehalt relativ weit voneinander beabstandet sind, können sich die Dotierstoffe

entsprechend gut verteilen, wodurch eine homogene Dotierung möglich ist. Überdies führt eine SiO<sub>2</sub>-Suspension mit relativ geringem Feststoffanteil zu eher feinteiligem Granulat.

Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, das Einfrieren der SiO<sub>2</sub>-Suspension

5 in einem Temperaturbereich von -5°C bis -40°C vorzunehmen. Dieser Temperaturbereich stellt einen geeigneten Kompromiss zwischen Produktivität und Energieverbrauch dar. Bei einer Temperatur nur knapp unter 0°C dauert der Einfriervorgang für ein vollständiges Durchfrieren der SiO<sub>2</sub>-Suspension lange und das Verfahren wird tendenziell unwirtschaftlich. Einfriertemperaturen kleiner -40°C sind 10 durchaus möglich, der apparative Aufwand dafür ist aber entsprechend hoch, ohne dass die Effizienz des erfindungsgemäßen Verfahrens dadurch verbessert würde. Die Zeitdauer für das Einfrieren der Suspension liegt bevorzugt bei mindestens 12 Stunden, eine Dauer, die sich in übliche industrielle Fertigungsabläufe integrieren lässt.

15 Durch Zugabe von Stickstoffhydriden, vorzugsweise in Form von Ammoniak (NH<sub>3</sub>), Ammoniumcarbonat (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Urotropin (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>), oder Ammoniumcarbamid (CH<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) – ist der pH-Wert der Suspension auf größer 7, vorzugsweise zwischen 12 und 14 einstellbar, was sich beim Zusatz eines Dotierstoffes auf dessen homogene Verteilung vorteilhaft auswirkt. Die vorgenannten Hilfsstoffe führen zum Aufbruch der Hydrathülle um die SiO<sub>2</sub>-Partikel, so dass eine Stabilisierung der Suspension eintritt. Bei Zugabe von Dotierstoffen können sich diese dementsprechend 20 gut an die SiO<sub>2</sub>-Partikel anlagern und sich in der Suspension verteilen.

Ein Zusatz von ein bis zwei Volumenprozent des Stickstoffhydrids, bevorzugt konzentrierte Ammoniaklösung, hat sich besonders bewährt.

25 Für den Auftauvorgang hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn dieser bei ruhender Suspension in einer Umgebungstemperatur im Bereich von 20°C bis 100 °C erfolgt. Bei höheren Temperaturen verdampft bereits ein Teil der wässrigen Flüssigkeit, so dass eine Übergangsphase zum Trocknungsschritt eingeleitet wird, was im Einzelfall auch vorteilhaft sein kann.

30 Zur Beschleunigung des Auftauvorgangs kann der gefrorene SiO<sub>2</sub>-Schlicker mit Mikrowellen beaufschlagt werden. Das Einwirken von Mikrowellenstrahlung geringerer Leistung verringert die Dauer für das Auftauen.

Sofern die Suspension lösliche Verunreinigungen enthält, hat es sich als vorteilhaft erweisen, den Bodensatz aus agglomerierten SiO<sub>2</sub>-Teilchen nach dem Abtrennen der Flüssigphase durch Aufschlämmen in vollentsalztem Wasser (VE-Wasser) zu waschen. Die Verunreinigungen, beispielsweise in Form von Salzen, können so leicht entfernt werden. Dieser Waschvorgang ist leicht durchführbar, da bei Zugießen von Wasser auf den Bodensatz eine SiO<sub>2</sub>-Suspension entsteht, deren SiO<sub>2</sub>-Teilchen schnell sedimentieren und erneut einen Bodensatz bilden. Der Waschvorgang ist also auch bei mehreren Wiederholungen in kurzer Zeit durchführbar.

- Hinsichtlich der Trocknung zur Entfernung der Restfeuchte des Bodensatzes ist es weiterhin vorteilhaft eine Temperaturbereich von 100°C bis 500°C auszuwählen. Dieser Temperaturbereich wird von einfachen Trockenschränken abgedeckt, so dass kein großer apparativer Aufwand für den Trocknungsschritt erforderlich ist. Grundsätzlich ist es auch möglich den Bodensatz aus agglomerierten SiO<sub>2</sub>-Teilchen einer Trockenstrecke in einem Durchlaufofen zuzuführen. Die gegenüber Raumtemperatur erhöhte Temperatur führt zu einer zügigen Trocknung des Bodensatzes zu dem gewünschten SiO<sub>2</sub>-Granulat.

- Zur weiteren Optimierung des Trocknungsschrittes hat es sich als vorteilhaft erwiesen den Bodensatz mechanisch zu bewegen, beispielsweise dadurch, dass der Behälter mit dem SiO<sub>2</sub>-Granulat leicht geschüttelt wird.

Für die Trocknung des Bodensatzes kann es hilfreich sein, die Restfeuchte durch Filtration zu minimieren.

- Um das Trocknen weiter zu optimieren, kann der Bodensatz aus agglomeriertem SiO<sub>2</sub>-Teilchen nach dem Entfernen der Flüssigphase unter Abtrennung von weiter wässriger Flüssigkeit zentrifugiert werden. Das Zentrifugieren verkürzt die Trocknungsdauer, da innerhalb weniger Minuten die im Bodensatz befindliche Flüssigkeit ausgetrieben wird. Beim Zentrifugieren setzen sich außerdem kleinste Schwebeteile aus der Flüssigkeit sicher ab, so dass die Trennung Feststoff von Flüssigkeit optimiert ist.

- Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, dass die SiO<sub>2</sub>-Suspension in einem geschlossenen Behälter eingefroren und wieder aufgetaut

wird. Durch diese Maßnahme wird ein möglicher Eintrag von Verunreinigungen während der Einfrier- und Auftauphase verhindert.

Vorteilhafterweise enthält die wässrige SiO<sub>2</sub>-Suspension neben den SiO<sub>2</sub>-Teilchen auch Dotierstoffe.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere auch für die Herstellung von dotiertem SiO<sub>2</sub>-Granulat geeignet, bei dem die Anforderungen an die Homogenität der Dotierstoffverteilung sehr hoch sind. Dies ist im Allgemeinen bei Anwendungen im Bereich der Optik der Fall. Als Beispiele hierfür seien Quarzgläser für passive optische Lichtwellenleiter, Lasergläser und Filtergläser genannt.
- 10 In diesem Zusammenhang hat es sich bewährt, wenn als Dotierstoff ein Oxid oder mehrere Oxide – oder eine Vorstufe davon; wie etwa wie Chloride oder Fluoride – eingesetzt werden, ausgewählt aus der folgenden Gruppe von Elementen: Al, B, P, Nb, Ta, Mg, Ga, Zn, Ca, Sr, Ba, Cu, Sb, Bi, Ge, Hf, Zr, Ti sowie alle Seltenerdmetalle.
- 15 Da Menge und homogene Verteilung der Dotierstoffe für die genannten Anwendungen von großer Bedeutung sind, ist gerade das erfindungsgemäße Verfahren auf Basis der Frostgranulation hierfür geeignet, da dabei das Risiko des Eintrags von Fremdelementen, die die Wirkung der gezielt eingesetzten Dotierstoffe stören könnten, minimiert ist.
- 20 Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene SiO<sub>2</sub>-Granulat zeichnet sich durch eine Partikelgröße der Granulatteilchen im Bereich kleiner oder gleich 700 µm aus. Diese Granulate sind weich und zerfallen unter nur leichten Druck in kleinere Aggregate. Dies kann bei der Weiterverarbeitung von Vorteil sein, da beim Zerdrücken der weichen Granulatkörper das Granulat eine weitere Durchmischung erfährt.
- 25

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte SiO<sub>2</sub>-Granulat eignet sich besondere als Ausgangsstoff für optisch aktive Materialien für laseraktive Komponenten, wie Faserlaser, Stab- oder Scheibenlase. Weiterhin sind diese SiO<sub>2</sub>-Granulate als Ausgangsstoff für Filtergläser oder zur Herstellung der synthetischen Innenschicht bei Quarzglastiegeln zum Erschmelzen von Silizium geeignet. Daneben ist als Anwendung für die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren

hergestellten SiO<sub>2</sub>-Granulate auch die Herstellung von Bauteilen aus Quarzglas für den Einsatz in Trockenätzprozessen der Halbleiterindustrie zu nennen. Diese Verwendungsmöglichkeiten sind insbesondere gegeben, wenn der SiO<sub>2</sub>-Suspension Dotierstoffe zugegeben wurden. Die homogene Dotierstoffverteilung 5 bleibt auch im Granulat erhalten, wodurch optimale Weiterverarbeitungsmöglichkeiten gegeben sind.

#### Ausführungsbeispiel

Nachfolgend wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels und Zeichnungen näher erläutert. Dabei zeigt

- 10 **Fig. 1** ein Flussdiagramm mit Verfahrensschritten zur Erläuterung der Herstellung von SiO<sub>2</sub>-Granulat gemäß der Erfindung und  
**Fig. 2** eine Siebanalyse des hergestellten SiO<sub>2</sub>-Granulats.

#### Beispiel 1

- 15 Zur Herstellung eines SiO<sub>2</sub>-Granulats wird eine Suspension aus diskreten SiO<sub>2</sub>-Partikeln in Form von SiO<sub>2</sub>-Aggregaten in VE-Wasser in einem verschließbaren Kunststoffbehälter, beispielsweise einer PTFE-Flasche mit Deckel, hergestellt. Dieser SiO<sub>2</sub>-Suspension wird tropfenweise eine konzentrierte Ammoniaklösung zugegeben, so dass sich ein pH-Wert von 9,5 einstellt.  
20 Die SiO<sub>2</sub>-Aggregate im Schlicker haben eine mittlere Teilchengröße um 10 µm und sie bestehen aus SiO<sub>2</sub>-Primärteilchen mit Teilchengrößen im Bereich von 5 nm bis 100 nm.

Der Feststoffgehalt der SiO<sub>2</sub>-Suspension liegt bei 12 Gew.-%. Zur Homogenisierung wird die SiO<sub>2</sub>-Suspension mehrere Stunden durchgerührt und man erhält 25 schließlich eine stabile, homogene SiO<sub>2</sub>-Suspension. Die Flasche mit der Suspension wird durch einen Deckel oder eine geeignete Folie verschlossen und anschließend in einem Gefrierschrank über Nacht bei -18°C tiefgefroren. Zum Auftauen wird der Behälter mit der gefrorenen SiO<sub>2</sub>-Suspension aus dem Gefrierschrank entnommen und bei Raumtemperatur aufgetaut.

Beim Auftauen trennen sich die agglomerierten SiO<sub>2</sub>-Teilchen als Bodensatz vom Wasser, so dass in der unteren Hälfte des Behälters der Bodensatz ansteht und darüber das Wasser als mehr oder weniger klare Flüssigkeit.

Die Flüssigkeit wird anschließend abgegossen. Das im Bodensatz verbliebene

- 5 Restwasser kann verdampft werden, indem der Bodensatz bei 120 °C in einem Trockenschrank getrocknet wird. Dieser Trocknungsschritt kann beschleunigt werden, indem beispielsweise der Behälter mit dem feuchten Bodensatz leicht geschüttelt wird.

Eine alternative Methode um den Trocknungsvorgang zu beschleunigen besteht

- 10 darin den feuchten Bodensatz aus agglomerierten SiO<sub>2</sub>-Teilchen in eine Zentrifuge zu geben. Bei einer Drehzahl von 5000 U/min erhält man je nach Einwaage und Zentrifugenleistung nach etwa 5 Minuten ein fast vollständig getrocknetes SiO<sub>2</sub>-Granulat. Sofern die verbleibende Restfeuchte bei der Weiterverarbeitung des Granulats nicht sogar hilfreich ist, kann sie durch leichte Erwärmung innerhalb  
15 kürzester Zeit entfernt werden.

Figur 2 zeigt das Ergebnis der Siebanalyse nach dem Verfahren gemäß DIN

66165-2 des so erhaltenen Granulats im Vergleich zu dem SiO<sub>2</sub>-Granulat gemäß Vergleichsbeispiel 2. Aufgetragen ist der relative prozentuale Anteil M (bezogen auf die Gesamtmasse in Gewichtsprozent) über der Korngröße D in µm der SiO<sub>2</sub>-

- 20 Granulate. Die Kurve A zeigt die Kornverteilung des erfindungsgemäß hergestellten SiO<sub>2</sub>-Granulats bei einer Restfeuchte von etwa 40 % im Vergleich zu einem SiO<sub>2</sub>-Granulat, das mittels Frostgranulation, aber ohne den Zusatz von Stickstoffhydriden zur anfänglichen SiO<sub>2</sub>-Suspension (Kurve B) hergestellt wurde. Es zeigt sich, dass das erfindungsgemäß hergestellte SiO<sub>2</sub>-Granulat einen hohen Anteil  
25 von Korngrößen im Bereich von 300 µm bis 600 µm aufweist, während das SiO<sub>2</sub>-Granulat, das ohne Zusatz eines Stickstoffhydrids zum SiO<sub>2</sub>-Schlicker hergestellt wurde, einen sehr hohen Grobanteil von Granulaten größer 800 µm zeigt.

Die Zugabe von Stickstoffhydriden zum SiO<sub>2</sub>-Schlicker wirkt sich demnach auf die

Kornverteilung der erhaltenen SiO<sub>2</sub>-Granulate zu Gunsten kleinerer Korngrößen

- 30 aus und reduziert dadurch den anfallenden Grobanteil. Die Korngrößenverteilung ist insgesamt breiter und homogener. Damit bestätigt sich, dass das erfindungs-

gemäß Verfahren dazu geeignet ist, insbesondere feinteilige SiO<sub>2</sub>-Granulate bereitzustellen.

Das erfindungsgemäß hergestellte SiO<sub>2</sub>-Granulat ist geeignet um bei der Herstellung von hochreinem Quarzglas verwendet zu werden.

5    Beispiel 2

Ausgehend von der wässrigen SiO<sub>2</sub>-Suspension aus Beispiel 1 wird dieser Schlicker durch tropfenweise Zugabe einer konzentrierten Ammoniaklösung auf einen pH-Wert von 9,5 eingestellt. Danach werden der homogenisierten, alkalischen SiO<sub>2</sub>-Suspension Dotierstoffe in gelöster Form und durch zeitlich gesteuerte, tropfenweise Zugabe einer wässrigen Dotierstofflösung aus AlCl<sub>3</sub> und YbCl<sub>3</sub> unter ständigem Rühren zugeführt.  
10

Wie in Beispiel 1 beschrieben wird anschließend dieser nun dotierte Schlicker eingefroren und wieder aufgetaut. Auch diesmal bildet der Feststoff beim Auftauen einen Bodensatz und darüber steht die ammoniakalische Flüssigkeit an, die dekantiert wird. Der Bodensatz enthält Ammoniumchlorid (NH<sub>4</sub>Cl) aus der Reaktion des Ammoniaks mit den Dotierstoffen. Das Ammoniumchlorid kann entweder bei entsprechend hohen Trocknungstemperaturen sublimieren oder ausgewaschen werden. Zum Auswaschen wird auf den Bodensatz VE-Wasser gegeben, das feuchte Granulat setzt sich nach kurzer Zeit wieder als Bodensatz ab und die gelösten Ammoniumsalze werden durch Abgießen der überstehenden Flüssigkeit entfernt. Nach dem anfänglichen Einfrier- und Auftauvorgang zeigen die SiO<sub>2</sub>-Teilchen - ob dotiert oder undotiert - eine starke Sedimentationsneigung, so dass dieser Waschvorgang bei Bedarf mehrmals wiederholt werden kann und nicht zeitaufwändig ist.  
20

25    Das erhaltene Granulat eignet sich insbesondere für die Weiterverarbeitung zu Bauteilen aus optisch aktiven Materialien für laseraktive Komponenten, wie beispielsweise Faserlaser sowie für die Herstellung von Quarzglas für den Einsatz in Trockenätzprozessen.

Vergleichsbeispiel 1

30    Eine SiO<sub>2</sub>-Suspension gemäß Beispiel 1 wird nicht eingefroren, sondern über mehrere Tage in Ruheposition stehen gelassen. Es tritt keine Trennung von SiO<sub>2</sub>-

Teilchen und wässriger Flüssigkeit auf. Zur Entfernung des Wassers wird der Schlicker über 24 Stunden in einem Trockenschrank bei 120 °C getrocknet.

Zurück bleibt ein fester "SiO<sub>2</sub>-Kuchen", der mit einem Mörser per Hand zu einem groben, splittrigen Granulat zermahlen wird. Durch die Bearbeitung mit dem Mörser besteht überdies ein erhöhtes Risiko, dass Kontaminationen in das SiO<sub>2</sub>-Granulat eingetragen werden.

#### Vergleichsbeispiel 2

Es wird eine wässrige SiO<sub>2</sub>-Suspension aus diskreten SiO<sub>2</sub>-Partikeln in Form von SiO<sub>2</sub>-Aggregaten in VE-Wasser in einem verschließbaren Kunststoffbehälter, beispielsweise einer PTFE-Flasche mit Deckel, hergestellt. Anschließend wird die SiO<sub>2</sub>-Suspension ohne Zugabe eines Stickstoffhydrids in einem Gefrierschrank eingefroren. Während des Auftauens bei Raumtemperatur trennen sich die agglomerierten SiO<sub>2</sub>-Teilchen als Bodensatz vom Wasser, so dass in der unteren Hälfte des Behälters der Bodensatz ansteht und darüber das Wasser als mehr oder weniger klare Flüssigkeit.

Die Flüssigkeit wird anschließend abgegossen. Das im Bodensatz verbliebene Restwasser kann verdampft werden, indem der Bodensatz bei 120 °C in einem Trockenschrank getrocknet wird.

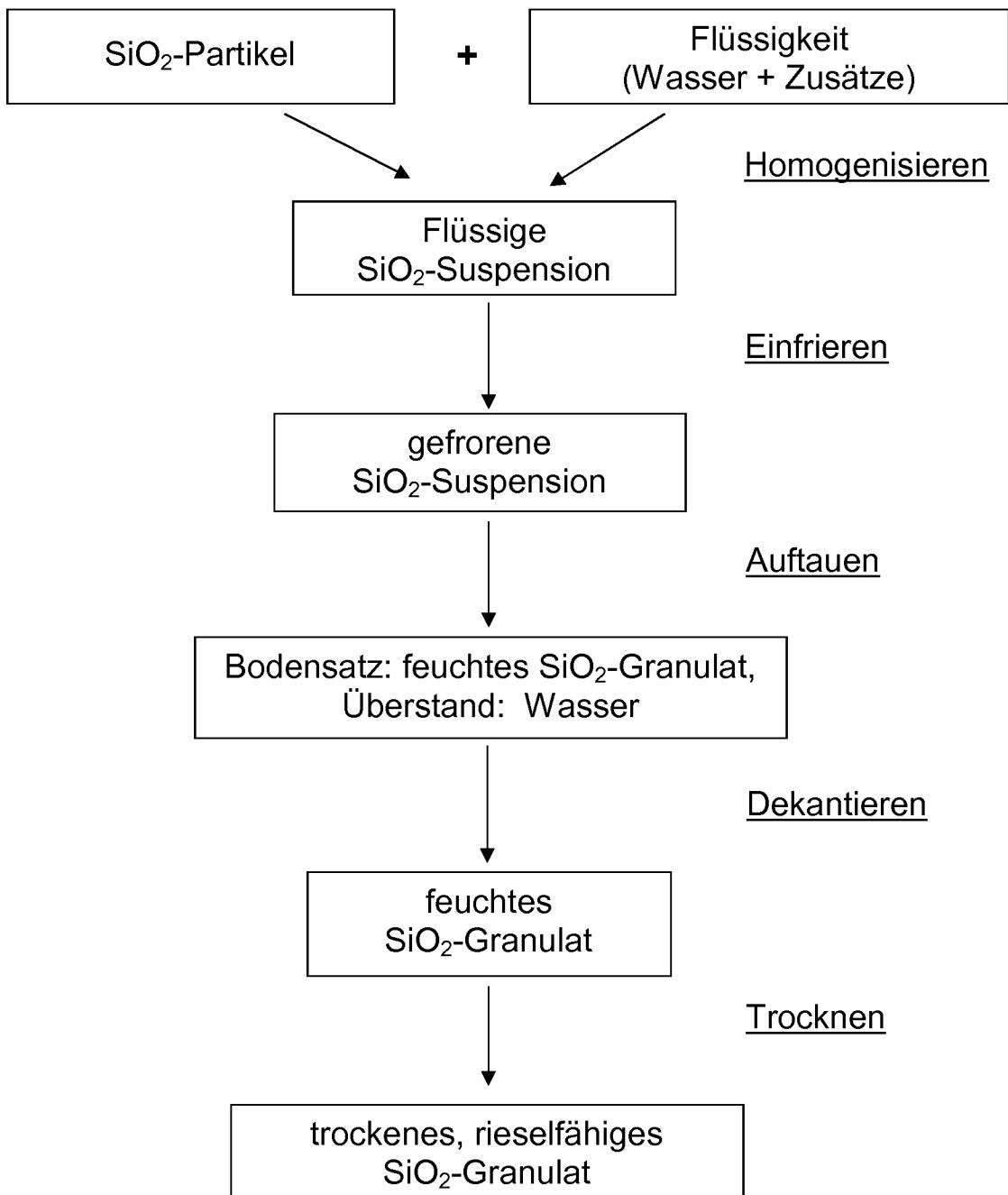
Der SiO<sub>2</sub>-Schlicker ohne Zusatz von Stickstoffhydriden führt zu einem relativ harten SiO<sub>2</sub>-Granulat, das teilweise auch in kleinen Klumpen vorliegt. Die Kornanalyse gemäß Fig. 2 Kurve B zeigt einen hohen Grobanteil von bis zu 65 % für Korngrößen zwischen etwa 800 µm und >1000 µm im Vergleich zu Granulaten, deren Ausgangsmaterial ein SiO<sub>2</sub>-Schlicker mit Zugabe von Ammoniak als Stickstoffhydrid war (Fig. 2 Kurve A).

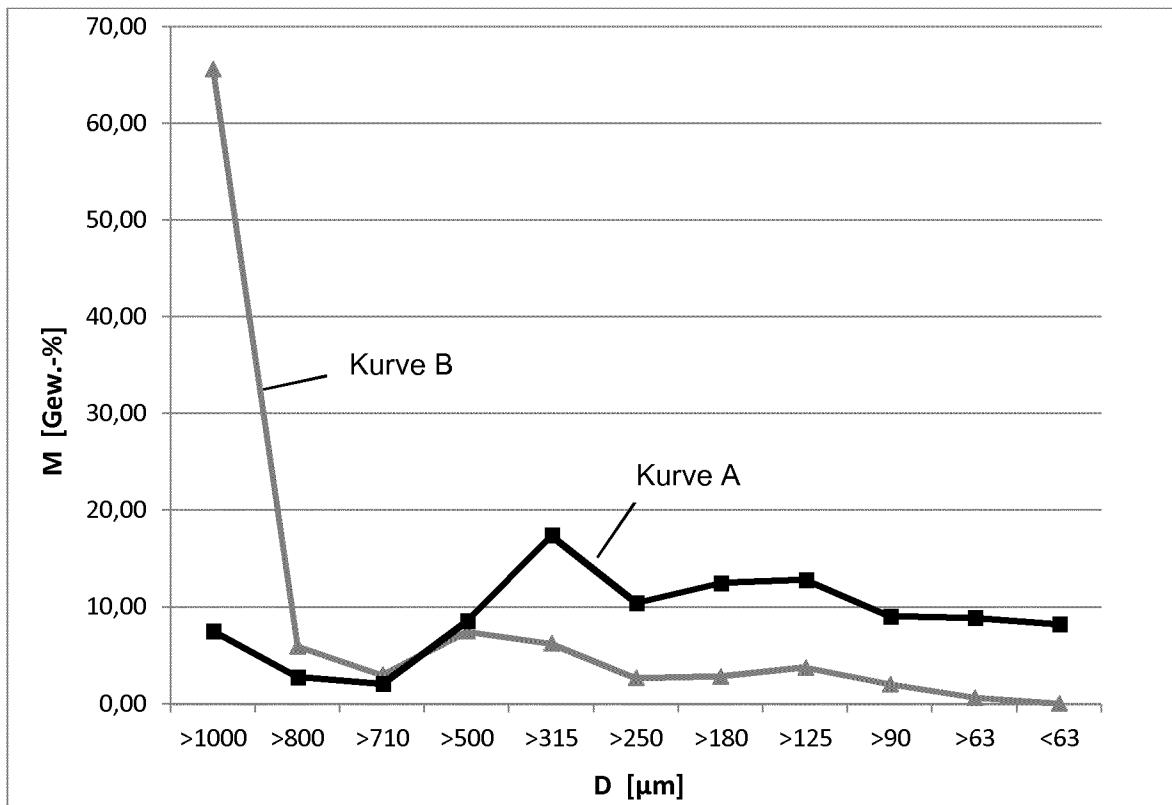
## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines SiO<sub>2</sub>-Granulats, umfassend das Bereitstellen einer Suspension, die SiO<sub>2</sub>-Teilchen in einer wässrigen Flüssigkeit enthält, das Einfrieren der Suspension und das Entfernen der Flüssigkeit, wobei die eingefrorene SiO<sub>2</sub>-Suspension unter Bildung einer Flüssigphase und einem Bodensatz aus agglomerierten SiO<sub>2</sub>-Teilchen aufgetaut wird, die Flüssigphase entfernt und der Bodensatz zum Entfernen von Restfeuchte und unter Bildung des SiO<sub>2</sub>-Granulats getrocknet wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension zur Einstellung des pH-Wertes größer 7 einen Zusatz von alkalifreien Basen in Form von Stickstoffhydriden enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Wassergehalt der Suspension beim Einfrieren mindestens 30 Gew.-% und maximal 90 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 70 Gew.-% beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Einfrieren der SiO<sub>2</sub>-Suspension in einem Temperaturbereich von -5°C bis -40°C erfolgt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension über eine Zeitdauer von mindestens 12 Stunden eingefroren wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass als Stickstoffhydrid Ammoniak (NH<sub>3</sub>) oder Ammoniumcarbonat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) oder Urotropin (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>) oder Ammoniumcarbamat (CH<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) zugesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass so viel des Stickstoffhydrids der wässrigen Flüssigkeit zugegeben wird, dass sich ein pH-Wert im Bereich 9,5 bis 14, vorzugsweise ein pH-Wert größer 12 einstellt.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Entfernen der Flüssigphase der Bodensatz aus agglomerierten SiO<sub>2</sub>-Teilchen durch Aufschlämmen in VE-Wasser gewaschen wird.
- 5 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Trocknungsschritt zur Entfernung der Restfeuchte des Bodensatzes in einem Temperaturbereich von 100°C bis 500°C erfolgt.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Bodensatz während des Trocknens bewegt wird.
- 10 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Entfernen der Flüssigphase ein Dekantieren und ein anschließendes Zentrifugieren des Bodensatz aus agglomeriertem SiO<sub>2</sub>-Teilchen unter Abtrennung von weiterer wässriger Flüssigkeit umfasst.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die SiO<sub>2</sub>-Suspension in einem geschlossenen Behälter eingefroren wird.
- 15 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige SiO<sub>2</sub>-Suspension neben den SiO<sub>2</sub>-Teilchen auch Dotierstoffe enthält.
- 20 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Dotierstoff ein Oxid oder mehrere Oxide - oder eine Vorstufe davon – eingesetzt werden, ausgewählt aus der folgenden Gruppe von Elementen: Al, B, P, Nb, Ta, Mg, Ga, Zn, Ca, Sr, Ba, Cu, Sb, Bi, Ge, Hf, Zr, Ti sowie alle Seltenerdmetalle.
- 25 14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein SiO<sub>2</sub>-Granulat mit einer Partikelgröße der Granulatteilchen von bis zu 500 µm erhalten wird.
15. Verwendung des nach dem Verfahren nach Anspruch 12 oder 13 hergestellten SiO<sub>2</sub>-Granulats als Ausgangsstoff für optisch aktive Materialien für laseraktive Komponenten.

16. Verwendung des nach dem Verfahren nach Anspruch 12 oder 13 hergestellten SiO<sub>2</sub>-Granulats als Ausgangsstoff für die Herstellung Quarzglas für den Einsatz in Trockenätzprozessen.

**Fig. 1**

**Fig. 2**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2013/058585

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER	INV. C01B33/18	C03B19/10	C03C1/02	C03C12/00
ADD.				

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)

C01B C03B C03C

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.
A	DE 28 40 459 A1 (HENKEL KGAA) 27 March 1980 (1980-03-27) claims; examples page 5, line 14 - page 10, paragraph 30 -----	1-16
A	EP 1 256 547 A1 (WATANABE & CO LTD M [JP]; ASAHI DENKA KOGYO KK [JP]) 13 November 2002 (2002-11-13) paragraphs [0014] - [0054] examples -----	1-16
A	US 3 401 017 A (BURKE JR OLIVER W) 10 September 1968 (1968-09-10) cited in the application column 1, line 41 - column 4, line 33 examples ----- -/-	1-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

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	Date of mailing of the international search report
21 June 2013	08/07/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Hartlieb, Ariane

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**International application No  
PCT/EP2013/058585

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 10 2007 045097 A1 (HERAEUS QUARZGLAS [DE]; INST PHOTONISCHE TECHNOLOGIEN [DE] HERAEUS QUA) 2 April 2009 (2009-04-02) paragraphs [0008] - [0010], [0025] - [0028], [0065] -----	1-16
1		

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/058585

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 2840459	A1 27-03-1980	DE GB JP JP US	2840459 A1 2029815 A S5542294 A S6316329 B2 4264564 A	27-03-1980 26-03-1980 25-03-1980 08-04-1988 28-04-1981
EP 1256547	A1 13-11-2002	CN EP TW US WO	1413169 A 1256547 A1 I221149 B 2003005724 A1 0147808 A1	23-04-2003 13-11-2002 21-09-2004 09-01-2003 05-07-2001
US 3401017	A 10-09-1968	NONE		
DE 102007045097	A1 02-04-2009	DE EP JP US WO	102007045097 A1 2215025 A1 2010538961 A 2010251771 A1 2009040287 A1	02-04-2009 11-08-2010 16-12-2010 07-10-2010 02-04-2009

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/058585

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES	INV. C01B33/18	C03B19/10	C03C1/02
			C03C12/00
ADD.			

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C01B C03B C03C

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.
A	DE 28 40 459 A1 (HENKEL KGAA) 27. März 1980 (1980-03-27) Ansprüche; Beispiele Seite 5, Zeile 14 - Seite 10, Absatz 30 -----	1-16
A	EP 1 256 547 A1 (WATANABE & CO LTD M [JP]; ASAHI DENKA KOGYO KK [JP]) 13. November 2002 (2002-11-13) Absätze [0014] - [0054] Beispiele -----	1-16
A	US 3 401 017 A (BURKE JR OLIVER W) 10. September 1968 (1968-09-10) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 41 - Spalte 4, Zeile 33 Beispiele ----- -/-	1-16

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
21. Juni 2013	08/07/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
--	-------------------------------

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2

NL - 2280 HV Rijswijk

Tel. (+31-70) 340-2040,

Fax: (+31-70) 340-3016

Hartlieb, Ariane

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/058585

**C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A 1	DE 10 2007 045097 A1 (HERAEUS QUARZGLAS [DE]; INST PHOTONISCHE TECHNOLOGIEN [DE] HERAEUS QUA) 2. April 2009 (2009-04-02) Absätze [0008] - [0010], [0025] - [0028], [0065] -----	1-16

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/058585

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2840459	A1 27-03-1980	DE 2840459 A1 GB 2029815 A JP S5542294 A JP S6316329 B2 US 4264564 A	27-03-1980 26-03-1980 25-03-1980 08-04-1988 28-04-1981
EP 1256547	A1 13-11-2002	CN 1413169 A EP 1256547 A1 TW I221149 B US 2003005724 A1 WO 0147808 A1	23-04-2003 13-11-2002 21-09-2004 09-01-2003 05-07-2001
US 3401017	A 10-09-1968	KEINE	
DE 102007045097	A1 02-04-2009	DE 102007045097 A1 EP 2215025 A1 JP 2010538961 A US 2010251771 A1 WO 2009040287 A1	02-04-2009 11-08-2010 16-12-2010 07-10-2010 02-04-2009