

(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
18. Juni 2009 (18.06.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/074373 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01J 19/12 (2006.01)

Volhan [DE/DE]; Trockener Kamp 22, 31139 Hildesheim
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/063763

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, 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, PG,
PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Oktober 2008 (14.10.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 059 967.8
11. Dezember 2007 (11.12.2007) DE

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

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **HENKEL AG & CO. KGAA** [DE/DE]; Henkelstr.
67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FRIESE, Carsten**
[DE/DE]; Lorettostrasse 20, 40219 Düsseldorf (DE).
KIRSCHNING, Andreas [DE/DE]; Im Werder 22, 29221
Celle (DE). **WICHELHAUS, Jürgen** [DE/DE]; Birken-
höhe 37 a, 42113 Wuppertal (DE). **CEYLAN, Sascha**

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(54) Title: METHOD FOR CARRYING OUT CHEMICAL REACTIONS WITH THE AID OF AN INDUCTIVELY HEATED HEATING MEDIUM

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR DURCHFÜHRUNG CHEMISCHER REAKTIONEN MIT HILFE EINES INDUKTIV ERWÄRMTE HEIZMEDIUMS

(57) Abstract: The invention relates to a method for carrying out a chemical reaction for producing a target compound by heating in a reactor a reaction medium containing at least one first reactant, such that a chemical bond inside the first reactant or between the first and a second reactant is formed or modified. The reaction medium is brought into contact with a solid heating medium that can be warmed by electromagnetic induction and that is inside the reactor and is surrounded by the reaction medium. Said heating medium is heated by electromagnetic induction with the aid of an inductor and the target bond is formed from the first reactant or from the first and a second reactant and said target bond is separated from the heating medium.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zum Durchführen einer chemischen Reaktion zur Herstellung einer Zielverbindung durch Erwärmen eines Reaktionsmediums enthaltend mindestens einen ersten Reaktanten in einem Reaktor, wodurch eine chemische Bindung innerhalb des ersten Reaktanten oder zwischen dem ersten und einem zweiten Reaktanten gebildet oder verändert wird, wobei man das Reaktionsmedium in Kontakt mit einem durch elektromagnetische Induktion erwärmbaren festen Heizmedium bringt, das sich innerhalb des Re- aktors befindet und das von dem Reaktionsmedium umgeben ist, und das Heizmedium durch elektromagnetische Induktion mit Hilfe eines Induktors erwärmt, wobei sich aus dem ersten Reaktanten oder aus dem ersten und einem zweiten Reak- tanten die Zielverbindung bildet und wobei man die Zielverbindung von dem Heizmedium abtrennt.

WO 2009/074373 A1

„Verfahren zur Durchführung chemischer Reaktionen mit Hilfe eines induktiv erwärmten Heizmediums“

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der chemischen Synthese und betrifft ein Verfahren zum Durchführen einer chemischen Reaktion mit Hilfe eines induktiv erwärmten Heizmediums.

Zur Durchführung thermisch induzierbarer chemischer Reaktionen sind unterschiedliche Wege bekannt, um die Reaktanten zu erwärmen. Am weitesten verbreitet ist ein Erwärmen durch Wärmeleitung. Dabei befinden sich die Reaktanten in einem Reaktor, wobei entweder die Wände des Reaktors selbst erwärmt werden oder wobei in dem Reaktor Wärme übertragende Elemente wie beispielsweise Heizschlangen oder Wärmetauscherrohre bzw. -platten eingebaut sind. Dieses Verfahren ist vergleichsweise träge, so dass zum einen das Aufheizen der Reaktanten langsam erfolgt und zum anderen die Wärmezufuhr nicht schnell unterbunden bzw. sogar durch eine Kühlung ersetzt werden kann. Eine Alternative hierzu besteht darin, die Reaktanten durch Einstrahlen von Mikrowellen in die Reaktanten selbst oder in ein Medium, das die Reaktanten enthält, zu erwärmen. Mikrowellengeneratoren stellen jedoch ein erhebliches Sicherheitsrisiko dar, da sie apparativ aufwendig sind und die Gefahr des Austritts von Strahlung besteht.

Im Gegensatz hierzu stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Verfügung, bei dem man ein Reaktionsmedium dadurch erwärmt, dass man es in Kontakt mit einem durch elektromagnetische Induktion erwärmbaren Heizmedium bringt, das man „von außen“ durch elektromagnetische Induktion mit Hilfe eines Induktors erwärmt.

Das Verfahren des induktiven Erhitzens wird schon länger in der Industrie verwendet. Die häufigsten Anwendungen sind Schmelzen, Härten, Sintern und die Wärmebehandlung von Legierungen. Aber auch Prozesse wie Kleben, Schrumpfen oder Verbinden von Bauteilen sind bekannte Anwendungen dieser Heiztechnik.

Aus der deutschen Patentanmeldung DE 198 00 294 sind Verfahren zur Isolierung und zur Analyse von Biomolekülen bekannt, wobei diese Biomoleküle an die Oberfläche von induktiv aufheizbaren Magnetpartikeln gebunden werden. Dieses Dokument führt aus:

„Das Wirkprinzip besteht darin, auf die Oberfläche einer funktionellen Polymermatrix, in die die induktiv aufheizbaren magnetischen Kolloide bzw. feindispersen Magnetteilchen eingekapselt sind, Biomoleküle adsorptiv oder covalent zu binden, die in der Lage sind, Analyten wie z.B. DNA/RNA-Sequenzen, Antikörper, Antigene, Proteine, Zellen, Bakterien, Viren oder Pilzsporen gemäß dem komplementären Affinitätsprinzip zu binden. Nach der Bindung der Analyten auf der Matrix können die Magnetpartikel in einem hochfrequenten magnetischen Wechselfeld auf die für die Analytik, Diagnostik und Therapie relevanten Temperaturen von vorzugsweise 40 bis 120 °C aufgeheizt werden.“ Im weiteren geht dieses Dokument auf die technische Auslegung von Spulensystemen und Hochfrequenzgeneratoren ein, die in diesem

Verfahren verwendet werden können. Das genannte Dokument beschreibt also den Einsatz induktiv erwärmbarer Partikel bei der Analyse komplexer biologischer Systeme oder Biomoleküle.

DE 10 2005 051637 beschreibt ein Reaktorsystem mit einem mikrostrukturierten Reaktor sowie Verfahren zur Durchführung einer chemischen Reaktion in einem solchen Reaktor. Dabei wird der Reaktor als solcher durch elektromagnetische Induktion aufgeheizt. Der Wärmeübergang in das Reaktionsmedium erfolgt über die aufgeheizten Reaktorwände. Dies begrenzt zum einen die Größe der Fläche, die zum Erwärmen des Reaktionsmediums zur Verfügung steht. Zum anderen ist es erforderlich, Teile des Reaktors mit zu erwärmen, die nicht in direktem Kontakt mit dem Reaktionsmedium stehen.

US 5,110,996 beschreibt die Herstellung von Vinylidenfluorid durch Umsetzung von Dichlordifluormethan mit Methan in der Gasphase in einem erhitzten Reaktor. Der Reaktor ist mit einem nicht-metallischen Füllmaterial gefüllt. Der Reaktionsraum, der dieses Füllmaterial enthält, ist von einer metallischen Hülle umgeben, die von außen durch elektromagnetische Induktion erhitzt wird. Der Reaktionsraum selbst wird also von außen beheizt, wodurch sich das Füllmaterial durch Wärmestrahlung und/oder Wärmeleitung mit der Zeit ebenfalls erhitzt. Eine unmittelbare Erwärmung des von den Reaktanten umströmten Füllmaterials durch elektromagnetische Induktion erfolgt selbst dann nicht, wenn dieses Füllmaterial elektrisch leitend ist, da die metallische Reaktorwand die elektromagnetischen Felder der Induktionsspule abschirmt.

WO 95/21126 offenbart ein Verfahren für die Herstellung von Cyanwasserstoff in der Gasphase aus Ammoniak und einem Kohlenwasserstoff mit Hilfe eines metallischen Katalysators. Der Katalysator befindet sich innerhalb des Reaktionsraums, so dass er vor den Reaktanten umströmt wird. Er wird von außen durch elektromagnetische Induktion mit einer Frequenz von 0,5 bis 30 MHz, also mit einem Wechselfeld im Hochfrequenzbereich, erwärmt. Dabei zitiert dieses Dokument das vorstehend genannte Dokument US 5,110,996 mit der Bemerkung, dass üblicherweise induktives Heizen im Frequenzbereich von etwa 0,1 bis 0,2 MHz durchgeführt wird. Diese Angabe ist jedoch in dem zitierten US 5,110,996 nicht enthalten, so dass unklar ist, worauf sie sich bezieht.

WO 00/38831 befasst sich mit gesteuerten Adsorptions- und Desorptionsprozessen, wobei die Temperatur des Adsorbermaterials durch elektromagnetische Induktion gesteuert wird,

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Durchführen einer chemischen Reaktion zur Herstellung einer Zielverbindung durch Erwärmen eines Reaktionsmediums enthaltend mindestens einen ersten Reaktanten in einem Reaktor, wodurch eine chemische Bindung innerhalb des ersten Reaktanten oder zwischen dem ersten und einem zweiten Reaktanten gebildet oder verändert wird, wobei man das Reaktionsmedium in Kontakt mit einem durch elektromagnetische Induktion erwärmbaren festen Heizmedium bringt, das sich innerhalb des Reaktors befindet und das von dem Reaktionsmedium umgeben ist, und das Heizmedium durch elektromagnetische Induktion mit Hilfe eines Induktors erwärmt, wobei sich aus dem ersten Reaktanten oder aus dem ersten und einem zweiten Reaktanten die Zielverbindung bildet und wobei man die Zielverbindung von dem Heizmedium abtrennt.

Die chemische Reaktion findet also durch Erwärmen eines Reaktionsmediums statt, das mindestens einen ersten Reaktanten enthält. Dies schließt die Möglichkeit mit ein, dass das Reaktionsmedium, beispielsweise eine Flüssigkeit, selbst an der Reaktion beteiligt ist und damit einen Reaktanten darstellt. Das gesamte Reaktionsmedium kann also aus einem Reaktanten bestehen. Weiterhin kann ein Reaktant in dem Reaktionsmedium gelöst oder dispergiert sein, wobei das Reaktionsmedium selbst inert sein oder seinerseits einen Reaktanten darstellen kann. Oder ein, zwei oder mehr Reaktanten liegen gelöst oder dispergiert in einem Reaktionsmedium vor, das selbst nicht durch die chemische Reaktion verändert wird.

Dabei kann das Reaktionsmedium aus einem einzigen Reaktanten bestehen oder diesen enthalten, wobei Moleküle des Reaktanten miteinander reagieren oder wobei eine Veränderung des chemischen Bindungssystems in den einzelnen Molekülen des Reaktanten selbst stattfinden kann. In beiden Fällen wird der Reaktant chemisch verändert. Im allgemeinen Fall treten jedoch zwei oder mehr Reaktanten miteinander in Reaktion, wobei chemische Bindungen innerhalb und/oder zwischen den einzelnen Reaktanten umgelagert oder gebildet werden.

Das feste Heizmedium ist von dem Reaktionsmedium umgeben. Dies kann bedeuten, dass sich das feste Heizmedium, von möglichen Randzonen abgesehen, innerhalb des Reaktionsmediums befindet, z.B. wenn das Heizmedium in Form von Partikeln, Spänen, Drähten, Netzen, Wolle, Füllkörpern etc. vorliegt. Dies kann aber auch bedeuten, dass das Reaktionsmedium das Heizmedium durch eine Vielzahl von Hohlräumen im Heizmedium durchströmt, wenn dieses beispielsweise aus einer oder mehreren Membranen, einem Bündel von Rohren, einer aufgerollten Metallfolie, Fritten, porösen Füllkörpern oder aus einem Schaum besteht. Auch hierbei ist das Heizmedium im wesentlichen von dem Reaktionsmedium umgeben, da der größte Teil seiner Oberfläche (90 % oder mehr) im Kontakt mit dem Reaktionsmedium steht. Im Gegensatz hierzu ist bei einem Reaktor, dessen Außenwand durch elektromagnetische Induktion erwärmt wird (wie beispielsweise gemäß dem zitierten Dokument US 5110996), nur die innere Reaktoroberfläche mit dem Reaktionsmedium in Kontakt.

Die Wand des Reaktors ist aus einem Material, das die vom Induktor erzeugte elektromagnetische Wechselfeld nicht abschirmt bzw. absorbiert und daher nicht selbst erwärmt wird. Metalle sind also ungeeignet. Beispielsweise kann es aus Kunststoff, Glas oder Keramik (wie beispielsweise Siliciumcarbid oder Siliciumnitrid) bestehen. Letztere ist insbesondere für Reaktionen bei hoher Temperatur (500 – 600 °C) und/oder unter Druck geeignet.

Die vorstehend beschriebene Verfahrensweise hat den Vorteil, dass die thermische Energie zur Durchführung der chemischen Reaktion nicht durch Oberflächen wie beispielsweise die Reaktorwände, Heizschlangen, Wärmetauscherplatten oder ähnliches in das Reaktionsmedium eingebracht wird, sondern direkt im Volumen des Reaktors erzeugt wird. Das Verhältnis von erwärmter Oberfläche zu Volumen des Reaktionsmediums kann dabei wesentlich größer werden als bei einer Heizung über Wärme übertragende Oberflächen, wie es beispielsweise auch gemäß der eingangs zitierten DE 10 2005 051637 der Fall

ist. Zusätzlich wird der Wirkungsgrad von elektrischem Strom zu Heizleistung verbessert. Durch Einschalten des Induktors kann die Wärme in dem gesamten festen Heizmedium, das über eine sehr große Oberfläche mit dem Reaktionsmedium in Kontakt steht, erzeugt werden. Bei Abschalten des Induktors wird der weitere Wärmeeintrag sehr rasch unterbunden. Dies erlaubt eine sehr gezielte Reaktionsführung.

Nach Bildung der Zielverbindung wird diese von dem Heizmedium abgetrennt. Im besten Fall wird dabei die Zielverbindung in reiner Form, also ohne Lösungsmittel und mit nicht mehr als den üblichen Verunreinigungen isoliert. Die Zielverbindung kann aber auch im Gemisch mit Reaktanten oder als Lösung im Reaktionsmedium vom Heizmedium abgetrennt und erst danach durch weitere Aufarbeitung isoliert oder in ein anderes Lösungsmittel überführt werden, sofern dies gewünscht wird. Das Verfahren dient also der präparativen Herstellung der Zielverbindung, um diese weiter verwenden zu können.

Im Gegensatz hierzu stehen Verfahren, bei denen zwar durch elektromagnetische Induktion eines Heizmediums ebenfalls eine chemische Reaktion gestartet wird, diese Reaktion jedoch nicht der Herstellung einer Zielverbindung dient, die nach Reaktionsende von dem Heizmedium abgetrennt wird. Ein Beispiel hierfür ist das Härten von Harzsystemen, wobei die Härtungsreaktion an Partikeln gestartet wird, die in dem Harzsystem dispergiert sind und die durch elektromagnetische Induktion erhitzt werden. Hierbei verbleiben diese Partikel im ausgehärteten Harzsystem und es wird keine definierte Zielverbindung isoliert. Dasselbe gilt für den umgekehrten Fall, dass eine Klebeverbindung durch das induktive Erhitzen von Partikeln wieder gelöst wird, die sich in der Klebstoffmatrix befinden. Hierbei kann zwar eine chemische Reaktion stattfinden, es werden jedoch keine Zielverbindungen isoliert.

Das Heizmedium besteht aus einem elektrisch leitfähigen Material, das sich bei Einwirken eines elektromagnetischen Wechselfelds erwärmt. Es ist vorzugsweise ausgewählt aus Materialien, die im Vergleich zu ihrem Volumen eine sehr große Oberfläche aufweisen. Beispielsweise kann das Heizmedium ausgewählt sein aus jeweils elektrisch leitfähigen Spänen, Drähten, Netzen, Wolle, Membranen, porösen Fritten, Rohrbündeln (aus drei oder mehr Rohren), aufgerollter Metallfolie, Schäumen, Füllkörper wie beispielsweise Granulat oder Kugeln, Raschig-Ringe und insbesondere aus Partikeln, die vorzugsweise einen mittleren Durchmesser von nicht mehr als 1 mm aufweisen. Beispielsweise können als Heizmedium metallische Mischelemente eingesetzt werden, wie sie für Statikmischer verwendet werden. Um durch elektromagnetische Induktion erwärmbar zu sein, ist das Heizmedium elektrisch leitfähig, beispielsweise metallisch (wobei es diamagnetisch sein kann,) oder es zeigt eine gegenüber Diamagnetismus verstärkte Wechselwirkung mit einem Magnetfeld und ist insbesondere ferromagnetisch, ferrimagnetisch, paramagnetisch oder superparamagnetisch. Dabei ist es unerheblich, ob das Heizmedium organischer oder anorganischer Natur ist oder ob es sowohl anorganische als auch organische Komponenten enthält.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Heizmedium ausgewählt aus Partikeln elektrisch leitfähiger und/oder magnetisierbarer Festkörper, wobei die Partikel eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 1 bis 1000, insbesondere von 10 bis 500 nm haben. Die mittlere Teilchengröße und bei Bedarf auch die Teilchengrößenverteilung ist beispielsweise durch Lichtstreuung bestimmbar. Vorzugsweise wählt man

magnetische Partikel, beispielsweise ferromagnetische oder superparamagnetische Partikel, die eine möglichst geringe Remanenz bzw. Restmagnetisierung aufweisen. Dies hat den Vorteil, dass die Partikel nicht aneinander haften. Die magnetischen Partikel können beispielsweise in Form sogenannter „Ferrofluide“ vorliegen, also Flüssigkeiten, in denen ferromagnetische Partikel im nano-Größenmaßstab dispergiert sind. Die flüssige Phase des Ferrofluids kann dann als Reaktionsmedium dienen.

Magnetisierbare Partikel, insbesondere ferromagnetische Partikel, welche die gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind im Stand der Technik bekannt und kommerziell erhältlich. Beispielsweise seien die kommerziell erhältlichen Ferrofluide genannt. Beispiele für die Herstellung magnetischer nano-Partikel, die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet werden können, können dem Aufsatz von Lu, Salabas und Schüth: „Magnetische nano-Partikel: Synthese, Stabilisierung, Funktionalisierung und Anwendung“, Angew. Chem. 2007, 119, Seiten 1242 bis 1266 entnommen werden.

Geeignete magnetische nano-Partikel sind mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Phasen bekannt. Beispielsweise seien genannt: reine Metalle wie Fe, Co und Ni, Oxide wie Fe_3O_4 und gamma- Fe_2O_3 , spinellartige Ferromagnete wie MgFe_2O_4 , MnFe_2O_4 und CoFe_2O_4 sowie Legierungen wie CoPt_3 und FePt. Die magnetischen nano-Partikel können homogen aufgebaut sein oder eine Kern-Schale-Struktur besitzen. In letzterem Fall können Kern und Schale aus unterschiedlichen ferromagnetischen oder auch antiferromagnetischen Materialien bestehen. Es sind jedoch auch Ausführungsformen möglich, bei denen mindestens ein magnetisierbarer Kern, der beispielsweise ferromagnetisch, antiferromagnetisch, paramagnetisch oder superparamagnetisch sein kann, von einem nicht magnetischen Material umgeben ist. Dieses Material kann beispielsweise ein organisches Polymer darstellen. Oder die Schale besteht aus einem anorganischen Material wie beispielsweise Kieselsäure bzw. SiO_2 . Durch eine solche Beschichtung kann eine chemische Wechselwirkung des Reaktionsmediums bzw. der Reaktanten mit dem Material der magnetischen Partikel selbst verhindert werden. Weiterhin kann das Material der Schale oberflächlich funktionalisiert werden, ohne dass das Material des magnetisierbaren Kerns in Wechselwirkung mit der funktionalisierenden Spezies tritt. Dabei können auch mehrer Partikel des Kernmaterials gemeinsam in eine derartige Schale eingeschlossen sein.

Als Heizmedium können beispielsweise nanoskalige Teilchen aus superparamagnetischen Stoffen eingesetzt werden, die ausgewählt sind aus Aluminium, Cobalt, Eisen, Nickel oder deren Legierungen, Metalloxiden vom Typ des n-Maghemits (gamma- Fe_2O_3), n-Magnetits (Fe_3O_4) oder der Ferritte vom Typ des MeFe_2O_4 , wobei Me ein zweiwertiges Metall ausgewählt aus Mangan, Kupfer, Zink, Cobalt, Nickel, Magnesium, Calcium oder Cadmium ist. Vorzugsweise haben diese Teilchen eine durchschnittliche Teilchengröße von ≤ 100 nm, vorzugsweise ≤ 51 nm und insbesondere bevorzugt ≤ 30 nm.

Beispielsweise ist ein Material geeignet, das von der Firma Evonik (früher Degussa) unter der Bezeichnung MagSilica^R erhältlich ist. Bei diesem Material sind Eisenoxidkristalle mit einer Größe von 5 bis 30 nm in eine amorphe Kieselsäurematrix eingebettet. Besonders geeignet sind solche Eisenoxid-

Siliciumdioxid-Kompositpartikel, die in der deutschen Patentanmeldung DE 101 40 089 näher beschrieben sind.

Diese Partikel können superparamagnetische Eisenoxid-Domänen mit einem Durchmesser von 3 bis 20 nm enthalten. Hierunter sind räumlich von einander getrennte superparamagnetische Bereiche zu verstehen. In diesen Domänen kann das Eisenoxid in einer einheitlichen Modifikation oder in verschiedenen Modifikationen vorliegen. Eine besonders bevorzugte superparamagnetische Eisenoxid-Domäne ist $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 und Mischungen hiervon.

Der Anteil der superparamagnetischen Eisenoxid-Domänen dieser Partikel kann zwischen 1 und 99,6 Gew.-% liegen. Die einzelnen Domänen sind durch eine nichtmagnetisierbare Siliciumdioxid-Matrix voneinander getrennt und/oder von dieser umgeben. Bevorzugt ist der Bereich mit einem Anteil an superparamagnetischen Domänen > 30 Gew.-%, besonders bevorzugt > 50 Gew.-%. Mit dem Anteil der superparamagnetischen Bereiche nimmt auch die erzielbare magnetische Wirkung der erfindungsgemäßen Partikel zu. Neben der räumlichen Trennung der superparamagnetischen Eisenoxid-Domänen kommt der Siliciumdioxid-Matrix auch die Aufgabe zu, die Oxidationsstufe der Domäne zu stabilisieren. So wird zum Beispiel Magnetit als superparamagnetische Eisenoxidphase durch eine Siliciumdioxidmatrix stabilisiert. Diese und weitere Eigenschaften dieser für die vorliegende Erfindung besonders geeigneten Partikel sind in DE 101 40 089 und in WO 03/042315 näher ausgeführt.

Weiterhin sind als Heizmedium nanoskalige Ferrite einsetzbar, wie sie beispielsweise aus der WO 03/054102 bekannt sind. Diese Ferrite weisen eine Zusammensetzung $(\text{M}^{\text{a}}_{1-x-y} \text{M}^{\text{b}}_x \text{Fe}^{\text{II}}_y) \text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ auf, bei der

M^{a} ausgewählt ist aus Mn, Co, Ni, Mg, Ca, Cu, Zn, Y und V,

M^{b} ausgewählt ist aus Zn und Cd,

x für 0,05 bis 0,95, bevorzugt 0,01 bis 0,8 steht,

y für 0 bis 0,95 steht und

die Summe aus x und y höchstens 1 beträgt.

Die durch elektromagnetische Induktion erwärmbaren Partikel können ohne weitere Zusatzstoffe das Heizmedium darstellen. Es ist jedoch auch möglich, die durch elektromagnetische Induktion erwärmbaren Partikel mit anderen Partikeln zu mischen, die nicht durch elektromagnetische Induktion erwärmbar sind. Beispielsweise kann es sich hierbei um Sand handeln. Die induktiv erwärmbaren Partikel können also durch nicht induktiv erwärmbare Partikel verdünnt werden. Hierdurch kann eine verbesserte Temperaturkontrolle erreicht werden. In einer weiteren Ausführungsform können die induktiv erwärmbaren Partikel in Abmischungen mit nicht-induktiv erwärmbaren Partikeln vorliegen, die für die durchzuführende chemische Reaktion katalytische Eigenschaften haben oder sich in sonstiger Weise an der chemischen Reaktion beteiligen. Diese Partikel werden dann nicht unmittelbar durch elektromagnetische Induktion erwärmt,

sondern mittelbar dadurch, dass sie durch den Kontakt mit den erwärmbaren Partikeln oder durch Wärmeübertragung durch das Reaktionsmedium erwärmt werden.

Werden nanoskalige durch elektromagnetische Induktion erwärmbare Partikel mit größeren nicht induktiv erwärmbaren Partikeln vermischt, kann dies zu einer Verringerung der Packungsdichte des Heizmediums führen. Bei Ausführungsformen, bei denen das Reaktionsmedium eine Packung aus dem Heizmedium durchströmt, kann dies eine erwünschte Reduktion des Druckverlusts im durchströmten Reaktor zur Folge haben.

Das feste Heizmedium kann oberflächlich mit einer für die beabsichtigte chemische Reaktion katalytisch wirkenden Substanz belegt sein. Beispielsweise kann es sich hierbei um organische Moleküle oder um Biomoleküle mit Enzymwirkung handeln. Dann ist dafür Sorge zu tragen, dass durch die elektromagnetische Induktion das Heizmedium nicht so stark erwärmt wird, dass diese Moleküle ihre Enzymwirkung verlieren.

Insbesondere kann das induktiv erwärmbare Heizmedium mit Metallatomen bzw. Metallverbindungen belegt sein, deren katalytische Wirkung bekannt ist. Beispielsweise können dies Atome oder Verbindungen von Metallen der Lanthanidenreihe, insbesondere Sm oder Ce, Fe, Co, Ni oder Edelmetalle, vorzugsweise Platinmetalle und insbesondere Pd oder Pt sein.

Zum Belegen mit katalytisch wirksamen Atomen oder Verbindungen sind insbesondere Partikel geeignet, die magnetisierbare Domänen in einer Siliciumdioxid- bzw. Kieselsäurematrix enthalten, beispielsweise die weiter oben beschriebenen Kompositpartikel aus Eisenoxid und Siliciumdioxid. Die Siliciumdioxid-Hülle trägt, wie in WO 03/042315 näher beschrieben, reaktive OH-Gruppen, deren Reaktivität zum Fixieren der katalytisch wirksamen Substanz auf der Partikeloberfläche ausgenutzt werden kann. Einige Beispiele hierfür werden im experimentellen Teil angegeben.

Prinzipiell kann die chemische Reaktion kontinuierlich oder chargenweise durchgeführt werden. Führt man die Reaktion chargenweise durch, geht man vorzugsweise so vor, dass man während der Reaktion das Reaktionsmedium und das induktiv erwärmte feste Heizmedium relativ zu einander bewegt. Beim Verwenden eines partikelförmigen Heizmediums kann dies insbesondere dadurch erfolgen, dass man das Reaktionsmedium zusammen mit dem Heizmedium rührt oder das Heizmedium in dem Reaktionsmedium verwirbelt. Verwendet man beispielsweise Netze oder Wolle aus einem fadenförmig ausgestalteten Heizmedium, kann beispielsweise der Reaktionsbehälter, der das Reaktionsmedium und das Heizmedium enthält, geschüttelt werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform einer chargenweise durchgeführten Reaktion besteht darin, dass sich das Reaktionsmedium zusammen mit Partikeln des Heizmediums in einem Reaktionsbehälter befindet und mit Hilfe eines im Reaktionsmedium befindlichen Bewegungselements bewegt wird, wobei das Bewegungselement als Induktor eingerichtet ist, durch den die Partikel des Heizmediums durch elektromag-

netische Induktion erwärmt werden. In dieser Ausführungsform befindet sich also der Induktor innerhalb des Reaktionsmediums. Das Bewegungselement kann beispielsweise als Rührer oder als sich auf und ab bewegender Stempel ausgebildet sein.

Man kann zusätzlich vorsehen, dass der Reaktor während der chemischen Reaktion von außen gekühlt wird. Dies ist insbesondere bei Chargenbetrieb möglich, wenn, wie vorstehend angegeben, der Induktor in das Reaktionsmedium eintaucht. Das Einspeisen des elektromagnetischen Wechselfelds in den Reaktor wird dann nicht durch die Kühleinrichtung behindert.

Eine Kühlung des Reaktors kann von innen über Kühlschlangen oder Wärmetauscher oder vorzugsweise von außen erfolgen. Zur Kühlung kann man beispielsweise ggf. vorgekühltes Wasser oder auch eine Kühlmischung einsetzen, deren Temperatur unterhalb von 0 °C liegt. Beispiele solcher Kühlmischungen sind Eis-Kochsalz-Gemische, Methanol / Trockeneis oder flüssiger Stickstoff. Durch die Kühlung lässt sich ein Temperaturgradient zwischen der Reaktorwand und dem induktiv erwärmten Heizmedium herstellen. Dieser ist besonders ausgeprägt, wenn man eine Kühlmischung mit einer Temperatur deutlich unterhalb von 0 °C einsetzt, beispielsweise Methanol / Trockeneis oder flüssigen Stickstoff. Das Reaktionsmedium, das durch das induktiv erwärmte Heizmedium aufgewärmt wird, wird dann wieder extern abgekühlt. Die chemische Reaktion des Reaktanten findet dann immer nur dann statt, wenn er Kontakt mit dem Heizmedium hat oder sich zumindest in dessen unmittelbarer Nähe befindet. Bei der Reaktion entstandene Produktspezies gelangen durch die Relativbewegung des Reaktionsmediums zum Heizmedium rasch in kühlere Bereiche des Reaktionsmediums, so dass ihre thermische Weiterreaktion gehemmt ist. Auf diese Weise kann man bei mehreren möglichen Reaktionswegen des oder der Reaktanten einen erwünschten Reaktionsweg kinetisch selektieren.

In einer alternativen Ausführungsform führt man die chemische Reaktion kontinuierlich in einem Durchflussreaktor durch, der zumindest teilweise mit dem festen Heizmedium gefüllt ist und hierdurch mindestens eine durch elektromagnetische Induktion erwärmbare Heizzone aufweist, wobei das Reaktionsmedium den Durchflussreaktor kontinuierlich durchströmt und wobei sich der Induktor außerhalb des Reaktors befindet. Hierbei umströmt das Reaktionsmedium das Heizmedium, z.B. wenn dieses in Form von Partikeln, Spänen, Drähten, Netzen, Wolle, Füllkörpern etc. vorliegt. Oder das Reaktionsmedium durchströmt das Heizmedium durch eine Vielzahl von Hohlräumen im Heizmedium, wenn dieses beispielsweise aus einer oder mehreren Membranen, Fritten, porösen Füllkörpern oder aus einem Schaum besteht.

Vorzugsweise ist der Durchflussreaktor als Rohrreaktor ausgeführt. In diesem Fall kann der Induktor den Reaktor vollständig oder zumindest teilweise umgeben. Das vom Induktor erzeugte elektromagnetische Wechselfeld wird dann allseitig oder zumindest von mehreren Stellen aus in den Reaktor eingeleitet.

Unter „kontinuierlich“ wird hierbei wie üblich eine Reaktionsführung verstanden, bei der das Reaktionsmedium den Reaktor zumindest über einen solchen Zeitraum durchströmt, dass ein Gesamtvolumen an Reaktionsmedium, das groß ist im Vergleich zum inneren Volumen des Reaktors selbst, den Reaktor

durchströmt hat, bevor man den Fluss des Reaktionsmediums unterbricht. „Groß“ in diesem Sinne bedeutet: „mindestens doppelt so groß“. Selbstverständlich hat auch eine solche kontinuierlich durchgeführte Reaktion ein Beginn und ein Ende.

Bei dieser kontinuierlichen Verfahrensweise in einem Durchflussreaktor ist es möglich, dass der Reaktor mehrere Heizzonen aufweist. Beispielsweise können unterschiedliche Heizzonen unterschiedlich stark erwärmt werden. Dies kann entweder durch die Anordnung unterschiedlicher Heizmedien in dem Durchflussreaktor oder durch unterschiedlich ausgelegte Induktoren entlang des Reaktors erfolgen.

Bei der Verwendung mindestens zweier Heizzonen besteht eine besondere Ausführungsform darin, dass der Durchflussreaktor eine erste und eine zweite Heizzone aufweist, wobei die in Strömungsrichtung des Reaktionsmediums erste Heizzone ein nicht mit einer katalytisch wirkenden Substanz belegtes Heizmedium enthält, während die in Strömungsrichtung des Reaktionsmediums zweite Heizzone ein mit einer katalytisch wirkenden Substanz belegtes Heizmedium enthält. In einer alternativen Ausführungsform wählt man die umgekehrte Anordnung für das katalytisch wirksame und das nicht katalytisch wirksame Heizmedium. Hierdurch ist es möglich, vor oder nach einem katalytisch angeregten Reaktionsschritt einen weiteren, nicht katalytisch angeregten Reaktionsschritt vorzunehmen.

Man kann auch so verfahren, dass man das Lösungsmittel oder das Reaktionsmedium zunächst konventionell vorerwärmt, bevor es zur Durchführung der Reaktion mit dem Heizmedium in Kontakt kommt.

Falls gewünscht, kann nach der (letzten) Heizzone eine Kühlzone vorgesehen werden, beispielsweise in Form eines Kühlmantels um den Reaktor.

Weiterhin kann vorgesehen werden, dass das Reaktionsmedium nach Verlassen der Heizzone mit einer Absorbersubstanz in Kontakt gebracht wird, die Nebenprodukte oder Verunreinigungen aus dem Reaktionsmedium entfernt. Beispielsweise kann es sich hierbei um ein Molekularsieb handeln, das von dem Reaktionsmedium nach Verlassen der Heizzone durchströmt wird. Hierdurch ist eine Produktreinigung unmittelbar nach dessen Herstellung möglich.

Je nach Geschwindigkeit der chemischen Reaktion kann man die Produktausbeute ggf. dadurch erhöhen, dass das Reaktionsmedium nach Durchströmen des festen Heizmediums zumindest teilweise zum erneuten Durchströmen des festen Heizmediums zurückgeführt wird. Dabei kann man nach dem jeweiligen Durchströmen des festen Heizmediums vorsehen, dass Verunreinigungen, Nebenprodukte oder auch das erwünschte Hauptprodukt aus dem Reaktionsmedium entfernt werden. Hierfür sind die bekannten unterschiedlichen Abtrennverfahren geeignet, beispielsweise Absorption auf einer Absorbersubstanz, Separation durch ein Membranverfahren, Ausfällen durch Kühlung oder destillative Abtrennung. Hierdurch kann letztlich eine vollständige Umsetzung des oder der Reaktanten erreicht werden. Dies gilt auch in den Fällen, in denen die chemische Reaktion ohne Abtrennung des Reaktionsprodukts nur bis zu einem Gleichgewichtszustand verläuft.

Die zweckmäßigerweise zu wählende gesamte Kontaktzeit des Reaktionsmediums mit dem induktiv erwärmten Heizmedium hängt von der Kinetik der jeweiligen chemischen Reaktion ab. Die Kontaktzeit ist um so länger zu wählen, je langsamer die erwünschte chemische Reaktion ist. Dies ist im Einzelfall empirisch anzupassen. Als Anhaltspunkt kann gelten, dass vorzugsweise das Reaktionsmedium den Durchflussreaktor mit einer solchen Geschwindigkeit einmal oder mehrmals durchströmt, dass die gesamte Kontaktzeit des Reaktionsmediums mit dem induktiv erwärmten Heizmedium im Bereich von etwa 1 Sekunde bis etwa 2 Stunden liegt, bevor man die Zielverbindung abtrennt. Kürzere Kontaktzeiten sind denkbar, jedoch schwerer zu steuern. Längere Kontaktzeiten können bei besonders trägen chemischen Reaktionen erforderlich sein, verschlechtern jedoch zunehmend die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

Unabhängig davon, ob man die Reaktion chargenweise oder kontinuierlich in einem Durchflussreaktor durchführt, kann man vorsehen, dass der Reaktor als Druckreaktor ausgelegt ist und die chemische Reaktion bei einem Druck von oberhalb Atmosphärendruck, vorzugsweise von mindestens 1,5 bar durchgeführt wird. Bekanntermaßen kann hierdurch die Produktausbeute erhöht werden, wenn die Produktbildung (Bildung der Zielverbindung) mit einer Volumenverminderung verbunden ist. Bei zwei oder mehr möglichen Reaktionen kann die Bildung desjenigen Produkts bevorzugt werden, das die stärkste Volumenverminderung zur Folge hat.

Vorzugsweise führt man das erfindungsgemäße Verfahren so durch, dass das Reaktionsmedium im Reaktor unter den eingestellten Reaktionsbedingungen (insbesondere Temperatur und Druck) als Flüssigkeit vorliegt. Hierdurch sind, bezogen auf das Reaktorvolumen, in der Regel bessere Volumen/Zeit-Ausbeuten möglich als bei Reaktionen in der Gasphase.

Es versteht sich von selbst, dass die Natur des Heizmediums und die Auslegung des Induktors so an einander angepasst werden müssen, dass sich die erwünschte Aufheizung des Reaktionsmediums realisieren lässt. Eine kritische Größe hierfür ist einerseits die in Watt ausdrückbare Leistung des Induktors sowie die Frequenz des vom Induktor erzeugten Wechselfelds. Prinzipiell muss die Leistung umso höher gewählt werden, je größer die Masse des induktiv zu erwärmenden Heizmediums ist. In der Praxis ist die erzielbare Leistung insbesondere durch die Möglichkeit begrenzt, den zur Versorgung des Induktors erforderlichen Generator zu kühlen.

Besonders geeignet sind Induktoren, die ein Wechselfeld mit einer Frequenz im Bereich von etwa 1 bis etwa 100 kHz, vorzugsweise von 10 bis 80 kHz und insbesondere im Bereich von etwa 10 bis etwa 30 kHz erzeugen. Solche Induktoren sowie die zugehörigen Generatoren sind kommerziell erhältlich, beispielsweise von der IFF GmbH in Ismaning (Deutschland).

Man führt also die induktive Erwärmung vorzugsweise mit einem Wechselfeld im Mittelfrequenz-Bereich durch. Gegenüber einer Anregung mit höheren Frequenzen, beispielsweise mit solchen im Hochfrequenzbereich (Frequenzen oberhalb von 0,5, insbesondere oberhalb von 1 MHz) hat dies den Vorteil,

dass der Energieeintrag in das Heizmedium besser steuerbar ist. Dies gilt insbesondere dann, wenn das Reaktionsmedium unter den Reaktionsbedingungen als Flüssigkeit vorliegt. Daher ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, dass das Reaktionsmedium als Flüssigkeit vorliegt und dass Induktoren eingesetzt werden, die ein Wechselfeld im vorstehend genannten Mittelfrequenz-Bereich erzeugen. Dies erlaubt eine wirtschaftliche und gut kontrollierbare Reaktionsführung.

In einer speziellen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Heizmedium ferromagnetisch und weist eine Curie-Temperatur im Bereich von etwa 40 bis etwa 250°C auf, die man so auswählt, dass sich die Curie-Temperatur um nicht mehr als 20°C, vorzugsweise nicht mehr als 10°C von der ausgewählten Reaktionstemperatur unterscheidet. Dies führt zu einem inhärenten Schutz vor einer unbeabsichtigten Überhitzung. Das Heizmedium lässt sich durch elektromagnetische Induktion nur bis zu seiner Curie-Temperatur aufheizen, während es bei einer darüber liegenden Temperatur nicht weiter durch das elektromagnetische Wechselfeld erwärmt wird. Selbst bei einer Fehlfunktion des Induktors kann auf diese Weise verhindert werden, dass die Temperatur des Reaktionsmediums unbeabsichtigt auf einen Wert deutlich oberhalb der Curie-Temperatur des Heizmediums ansteigt. Fällt die Temperatur des Heizmediums wieder unter seine Curie-Temperatur ab, lässt es sich erneut durch elektromagnetische Induktion erwärmen. Dies führt zu einer Selbstregelung der Temperatur des Heizmediums im Bereich der Curie-Temperatur.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere zur Durchführung thermisch induzierbarer Reaktionen geeignet. Eine prinzipielle Begrenzung der möglichen Reaktionstypen besteht dabei nicht, sofern nicht Reaktionsbedingungen (wie beispielsweise pH-Wert) gewählt werden oder Edukte verwendet bzw. Produkte gebildet werden, die das Heizmedium zerstören. Beispielsweise sind chemische Reaktionen durchführbar, bei denen mindestens eine chemische Bindung zwischen 2 C-Atomen oder zwischen einem C-Atom und einem Atom X gebildet, gespalten oder umgelagert wird, wobei X ausgewählt ist aus: H, B, O, N, S, P, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi und Halogenen. Hierbei kann es sich auch um eine Umlagerung chemischer Bindungen handeln, wie es beispielsweise bei Cycloadditionen und Diels-Alder-Reaktionen geschieht. Beispielsweise kann die thermisch induzierbare Reaktion mindestens einen der folgenden Reaktionstypen entsprechen: Oxidation, Reduktion (einschließlich Hydrierung), Fragmentierung, Addition an eine Doppel- oder Dreifachbindung (incl. Cycloaddition und Diels-Alder-Reaktion), Substitution (SN1 oder SN2, radikalisch), insbesondere aromatische Substitution, Eliminierung, Umlagerung, Kreuzkupplung, Metathesereaktion, Bildung von Heterocyclen, Etherbildung, Esterbildung bzw. Umesterung, Amin- oder Amidbildung, Urethanbildung, pericyclische Reaktion, Michael-Addition, Kondensation, Polymerisation (radikalisch, anionisch, kationisch), Pfropfung von Polymeren. („Polymer-Grafting“).

Für Reduktions- bzw. Hydrierungsreaktionen eignen sich als Reduktionsmittel bzw. Wasserstoffquelle beispielsweise: Cycloalkene wie Cyclohexen, Alkohole wie Ethanol, anorganische Hydrierungsreagenzien wie Natriumborhydrid oder Natriumaluminiumhydrid.

Beispielsweise können Fette oder Öle fragmentiert werden. Dies kann in Lösung, aber auch ohne Lösungsmittel in Substanz erfolgen. In letzterem Fall stellt das Fett bzw. Öl als solches das gesamte Reaktionsmedium dar.

Selbstverständlich sind auch Reaktionen möglich, die zu anorganischen Zielprodukten führen.

Die nachfolgenden Beispiele zeigen chemische Reaktionen, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren in einem Durchflussreaktor im Labormaßstab durchgeführt wurden. Die vorliegende Erfindung ist selbstverständlich hierauf nicht beschränkt.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wurde labormäßig erprobt. Als Rohrreaktoren wurden Glasrohre von 10 cm Länge und unterschiedlichen Innen- und Außendurchmesser benutzt. An beiden Enden wurden die Rohre mit Verschraubungen versehen, um HPLC-Anschlüsse und die passenden Schläuche anbringen zu können.

Der Verwendete Induktor hatte folgende Leistungsmerkmale: Induktivität: 134 μ Henry, Windungszahl der Spule: $= 2 \cdot 16$, Querschnittsfläche $= 2.8 \text{ mm}^2$ (Die Querschnittsfläche ergibt sich aus der Anzahl der verwendeten Leiterdrähte in dem Induktor und ihrem Durchmesser.) Der Durchmesser des Spalts zur Aufnahme der Rohrreaktoren betrug 12 mm. Der Induktor wurde bei allen Versuchen mit einer Frequenz von 25 kHz betrieben.

In den durchgeführten Experimenten wurde die festgelegte Frequenz von 25 kHz konstant gelassen und lediglich über die PWM (PWM = Ein- und Ausschalten eines Rechtecksignals bei fester Grundfrequenz) eine Steuerung der Erwärmung vorgenommen. Im Weiteren wird die PWM in % angegeben. Die Messung der induzierten Temperatur wurde mit einem Thermoelement und einem Infrarotthermometer durchgeführt. Das Thermoelement wurde direkt hinter dem Reaktor im Fluid angebracht, um eine möglichst genaue Messung zu ermöglichen. Dabei musste auf Grund der metallischen Bauteile des Temperaturfühlers jedoch ein Mindestabstand von 4 cm eingehalten werden. Als zweite Temperaturmessung wurde ein Laserinfrarotthermometer mit Scharfpunktoptik verwendet. Der Messpunkt hatte einen Durchmesser von 1 mm. Mit dieser Methode sollte die Oberflächentemperatur des Reaktors gemessen werden, um dadurch einen zweiten Messpunkt für die Temperaturbestimmung zu erhalten. Bei einer Infrarotmessung ist der Emissionsfaktor des Materials eine wichtige Konstante. Er ist ein Maß für die Wärmeabstrahlung. Es wurde mit einem Emissionsfaktor von 0.85 gearbeitet, was einem Durchschnittsglas entspricht.

Aufheizversuche mit unterschiedlichen Heizmedien:

Die Versuche wurden bei einer Frequenz von 25 kHz mit einer EW 5 Anlage (Leistung 5 Watt) mit trockenen Pulvern (ohne Durchfluss) durchgeführt. Die Erwärmungszeit betrug dabei jeweils 10 Minuten und

die Messung der Temperatur wurde mit einem Pyrometer durchgeführt. Folgende Heizmedien wurden getestet:

- a) MagSilica[®] 58/85 der Firma Evonik (früher Degussa),
- b) Manganferrit-Pulver der Firma SusTech GmbH, Darmstadt,
- c) Bayferrox[®] 318 M: synthetisches $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ von Harold Scholz & Co. GmbH,
- d) Mangan-Zink-Ferrit, mit Ölsäure oberflächenbeschichtet, Ferritanteil 51,7 Gew.-%, Firma SusTech GmbH, Darmstadt

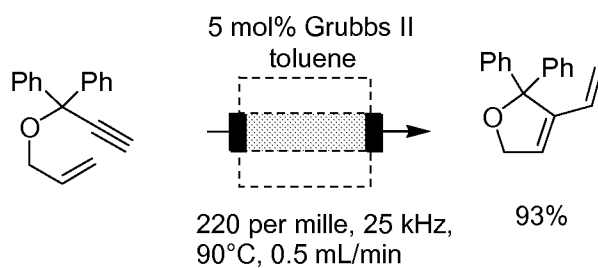
Dabei wurden nach 10 Minuten folgende Temperaturen erreicht:

Probe	PWM = 300 ‰	PWM = 400 ‰
a)	170 °C	220 °C
b)	130 °C	150 °C
c)	70 °C	150 °C
d)	60 °C	65 °C

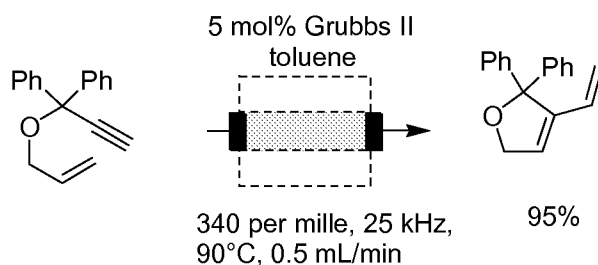
Durchgeführte Reaktionen mit unterschiedlichen Heizmedien:

Bei den Reaktionen wurden jeweils etwa 3.3 g des genannten Materials in den Reaktor eingefüllt, um die gewünschte Erwärmung durch den Induktor zu erreichen.

Manganferrit (b):



Bayferrox (c):



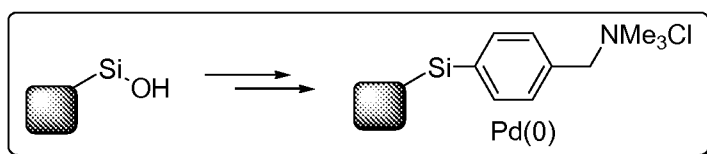
Weiterhin wurde die Erwärmung von gerollter Kupferfolie durch elektromagnetische Induktion überprüft: Die Folie erwärmte sich bei einer Frequenz von 20 kHz und einem PWM von nur 175 % nach weniger als 10 Minuten auf $> 160\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Als Heizmedium für die nachstehenden Versuche wurde MagSilica[®] 58/85 der Firma Evonik (früher Degussa) eingesetzt, das gegebenenfalls gemäß nachstehen Verfahren oberflächlich modifiziert wurde.

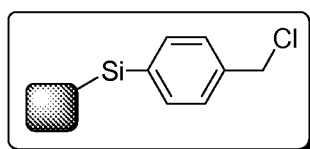
Oberflächenmodifizierung des Heizmediums mit Katalysatoren:

Bei der Herstellung der Katalysatoren wurden Schüttler verwendet, um eine Durchmischung der Substrate zu gewährleisten. Beim Waschen stellten sich herkömmliche Filterpapiere als ungeeignet heraus, da die Poren zu schnell verstopften. Daher wurde der Feststoff bei jedem Waschschrift zentrifugiert. Die Überprüfung der magnetischen Eigenschaften bzw. die magnetische Separation wurde mit einem handelsüblichen Magneten durchgeführt.

Darstellung Katalysator 7:

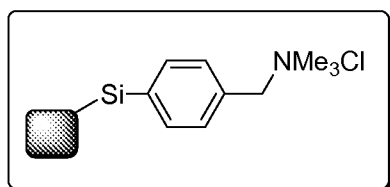


1. Stufe: Katalysatorvorstufe 14



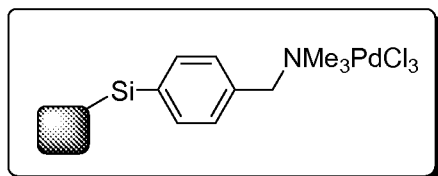
MagSilica 50/85[®] (15.0 g) wird für 2 h in bidest. H₂O (150 mL) am Rückfluss erhitzt und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Der Feststoff wird in Toluol (180 mL) aufgeschlämmt und mit (p-Chlormethyl)phenyltrimethoxysilan (15 mL, 68.1 mmol) für 26 h geschüttelt. Die Reaktionsmischung wird für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Feststoff zentrifugiert und mit Toluol (2x 40 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum werden 12.1 g von 14 als schwarzes, magnetisches Pulver erhalten.

2. Stufe: Katalysatorvorstufe 61



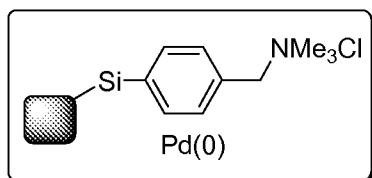
14 (12.0 g) wird in einer mit Trimethylamin gesättigten Lösung von Toluol (350 mL) aufgeschlämmt und für 72 h geschüttelt. Der Feststoff wird zentrifugiert und mit Toluol (3x 40 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es werden 12.4 g von 61 als schwarzes, magnetisches Pulver erhalten.

3. Stufe: Katalysatorvorstufe 15



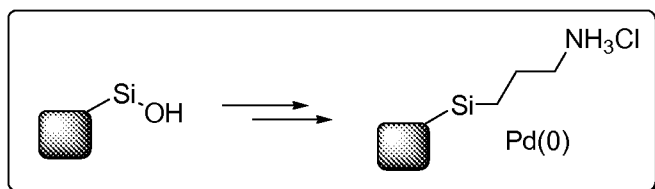
61 (3.0 g) wird in bidest. H₂O (150 mL) aufgeschlämmt und mit einer Lösung von Natriumtetrachloropalladat (100 mg, 0.34 mmol) in bidest. H₂O (10 mL) für 18 h geschüttelt. Der Feststoff wird zentrifugiert und mit bidest. H₂O (2x 40 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es werden 2.7 g von 15 als schwarzes, magnetisches Pulver erhalten.

4. Stufe: Katalysator 7

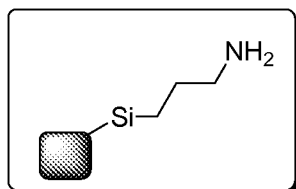


15 (2.7 g) wird in bidest. H₂O (30 mL) aufgeschlämmt und mit einer Lösung von Natriumborhydrid (0.64 g, 16.9 mmol) in bidest. H₂O (15 mL) versehen. Die Reaktionsmischung wird für 5 h geschüttelt, zentrifugiert und mit bidest. H₂O, ges. NaCl-Lösung und H₂O gewaschen (jeweils 40 mL) und im Hochvakuum getrocknet. Es werden 2.6 g von 7 als schwarzes, magnetisches Pulver erhalten. Die Beladung des Katalysators beträgt $6.7 \cdot 10^{-5}$ mmol Pd/mg Katalysator (ICP-MS Spurenanalyse).

Darstellung Katalysator 6:



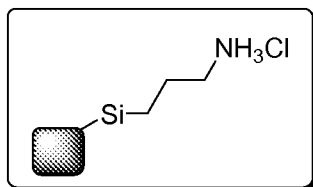
1. Stufe: Katalysatorvorstufe 12



MagSilica 50/85[®] (6.0 g) wird für 6 h im Hochvakuum bei 200 °C getrocknet und anschließend unter Schutzgasatmosphäre in abs. Toluol (150 mL) aufgeschlämmt. Es wird 3-Aminopropyltrimethoxysilan

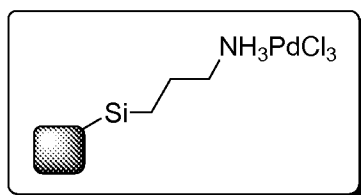
(4.5 mL, 25.3 mmol) in abs. Toluol (10 mL) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird für 16 h geschüttelt und zentrifugiert. Der Feststoff wird mit abs. Toluol (2x 40 mL) und wässrigem Toluol (1x 40 mL) gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Es werden 5.3 g von 12 als schwarzes, magnetisches Pulver erhalten.

2. Stufe: Katalysatorvorstufe 62



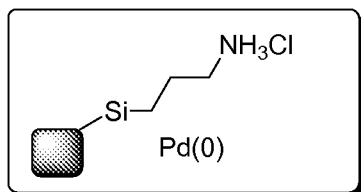
12 (4.0 g) wird unter Schutzgasatmosphäre in abs. Diethylether (180 mL) aufgeschlämmt und mit HBF₄·OEt₂ (10 mL, 38.9 mmol) versehen. Die Reaktionsmischung wird für 2 h geschüttelt. Anschließend wird der Feststoff zentrifugiert und mit Diethylether, wässrigem Diethylether, ges. NaCl-Lösung und bidest. H₂O (jeweils 40 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es werden 3.5 g von 62 als schwarzes, magnetisches Pulver erhalten.

3. Stufe: Katalysatorvorstufe 13



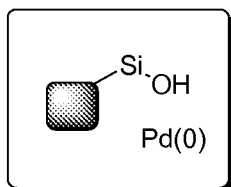
62 (3.0 g) wird in bidest. H₂O (150 mL) aufgeschlämmt und mit Natriumtetrachloropalladat (0.5 g, 1.7 mmol) in bidest. H₂O (10 mL) versehen. Die Reaktionsmischung wird für 12 h geschüttelt. Der Feststoff wird mit bidest. H₂O gewaschen bis die Waschlösung nur noch schwach gelblich ist (3x 40 mL) und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Es werden 2.8 g von 13 als schwarzes, magnetisches Pulver erhalten. Die Beladung des Katalysators beträgt $3.7 \cdot 10^{-5}$ mmol Pd/mg Katalysator (ICP-MS Spurenanalyse).

4. Stufe: Katalysator 6



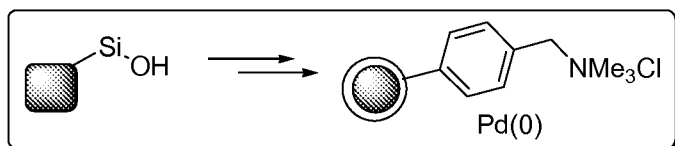
13 (2.5 g) wird in bidest. H₂O (40 mL) aufgeschlämmt und mit einer Lösung von Natriumborhydrid (0.64 g, 16.9 mmol) in bidest. H₂O (15 mL) versehen. Die Reaktionsmischung wird geschüttelt bis die Gasentwicklung aufhört. Der Feststoff wird mit bidest. H₂O, gesättigter NaCl-Lösung und bidest. H₂O gewaschen (jeweils 40 mL) und im Hochvakuum getrocknet. Es werden 2.3 g von 6 als schwarzes, magnetisches Pulver erhalten. Die Beladung des Katalysators beträgt $3.7 \cdot 10^{-5}$ mmol Pd/mg Katalysator.

Katalysator 8

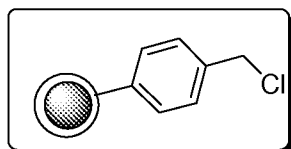


MagSilica 50/85[®] (2.0 g) wird in EtOH aufgeschlämmt und mit einer Lösung von Palladiumnitratdihydrat (84 mg, 0.32 mmol) in EtOH (10 mL) bei 50 °C für 30 min gerührt. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum bis zur Trockne eingeeengt. Nach Trocknen im Vakuum werden 1.92 g von 8 als schwarzes, magnetisches Pulver erhalten. Die Beladung des Katalysators beträgt $11.3 \cdot 10^{-5}$ mmol Pd/mg Katalysator.

Darstellung Katalysator 9:

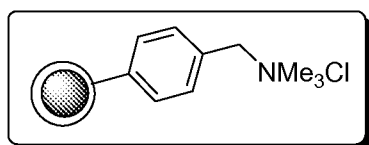


1. Stufe: Katalysatorvorstufe 63



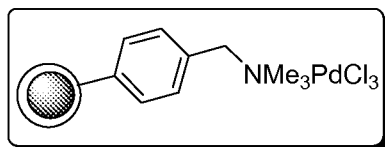
MagSilica 50/85[®] (3.0 g) wird für 2 h in bidest. H₂O (50 mL) unter Rückfluss erhitzt und im Hochvakuum getrocknet. Der schwarze Feststoff wird in Dodecan (18 mL) mit DVB (0.41g, 5.3 m%), VBC (7.11 g, 94.7 m%) und AIBN (37.5 mg, 0.5 m%) versehen und mit einem KPG-Rührer bei 70 °C für 16 h gerührt. Die erhaltene schwarze Suspension wird in einem Soxhlet-Extraktor für 13 h mit Chloroform gereinigt. Das Produkt wird mit einem Magneten von dem übrigen Polymer getrennt und im Hochvakuum getrocknet. Es werden 4.4 g von 63 als schwarz-grünliches, magnetisches Pulver erhalten.

2. Stufe: Katalysatorvorstufe 64



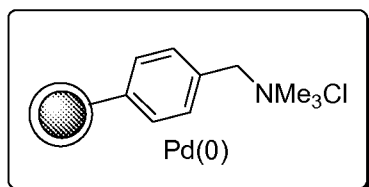
63 (4.4 g) wird in einer mit Trimethylamin gesättigten Lösung von Toluol (350 mL) aufgeschlämmt und für 93 h geschüttelt. Der Feststoff wird zentrifugiert und mit Toluol (3x 40 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum wird ein schwarz-grünliches, magnetisches Pulver erhalten. Es werden 4.1 g von 63 erhalten.

3. Stufe: Katalysatorvorstufe 65



64 (4.1 g) wird in bidest. H₂O (150 mL) aufgeschlämmt und mit einer Lösung von Natriumtetrachloropalladat (700 mg, 2.38 mmol) in bidest. H₂O (10 mL) für 17 h geschüttelt. Der Feststoff wird zentrifugiert, mit bidest. H₂O (3x 40 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es wird ein schwarz-grünlicher, magnetischer Feststoff erhalten. Das Rohprodukt wird ohne Trocknung in der folgenden Reaktion eingesetzt.

4. Stufe: Katalysator 9



65 (4.0 g) wird in bidest. H₂O (50 mL) aufgeschlämmt und mit einer Lösung von Natriumborhydrid (0.5 g, 13.2 mmol) in bidest. H₂O (15 mL) versehen. Die Reaktionsmischung wird für 2 h geschüttelt, zentrifugiert, mit bidest. H₂O, gesättigter NaCl-Lösung und H₂O gewaschen (jeweils 40 mL) und im Hochvakuum getrocknet. Es werden 3.3 g von 9 als schwarz-grünliches, magnetisches Pulver erhalten.

Nachfolgend werden einige chemische Reaktionen angegeben, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführt wurden. In allen Fällen wurde Dimethylformamid (DMF) als Lösungsmittel verwendet. Zum Vergleich wurden dieselben Reaktionen auch mit konventioneller Erwärmung in einem Heizbad mit denselben Temperaturen und Reaktionszeiten durchgeführt. In den Tabellen werden die Reaktionsausbeuten im Vergleich angegeben, wobei „thermisch“ der Umsatz im Heizbad (Vergleich) und „induktiv“ der Umsatz nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bedeuten. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wurde die Gesamt-Reaktionszeit dadurch erreicht, dass das Reaktionsmedium im Kreis geführt wurde und den Reaktor entsprechend oft durchströmte.

Um bei dem erfindungsgemäßen Verfahren angenähert dieselbe Reaktionstemperatur wie bei dem thermischen Verfahren zu erreichen, wurden Vorversuche zum Aufheizverhalten durchgeführt. Hierzu wurde der Rohrreaktor mit einer Mischung aus MagSilica[®] und Sand (ca. 67 Vol-% MagSilica und 33 Vol-% Sand) und mit DMF durchströmt. Der Induktor wurde stets mit 25 kHz betrieben. Diese Bedingungen wurden auch bei den einzelnen Reaktionen eingehalten.

Ergebnis der Heizversuche:

Tabelle 1: Heiztabelle. Messung jeweils bis zum Konstantbleiben der Temperatur mit 25 kHz, 2 mL/min in DMF

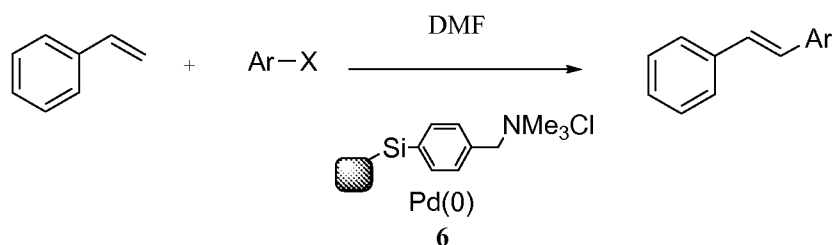
PWM [%]	Messzeit [min]	Außentemp. [°C] ^a	Fluidtemp. [°C] ^b
600	2	> 170	- ^c
400	4	> 170	- ^c
350	10	> 170	72
325	15	145	60
300	15	136	49
250	15	71	37
225	15	54	20
200	15	33	19

, ^a Messung über Temperaturfühler, ^b Messung über Infrarotthermometer, ^c keine Messung wegen Fluidverdampfung möglich.

Reaktionsbeispiele:

Tabelle 2: Heck-Mizoroki-Kupplungen, 1 mmol Arylhalogenid, 3 Äq. Styrol, 3 Äq. *n*-Bu₃N, 2.8 mol% Katalysator 7, Reaktionszeit jeweils 1 h, Flussrate 2 mL/min, PWM = 325 ‰.

Reaktionsprinzip:



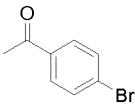
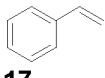
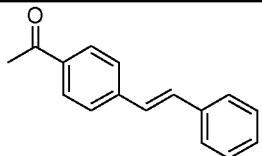
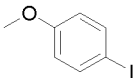
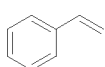
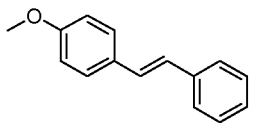
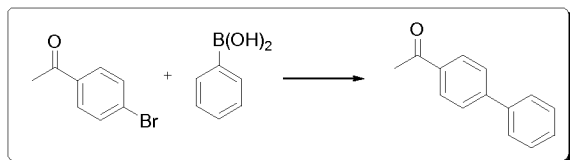
Beisp. Nr.	Arylhalogenid	Alken	Produkt	Umsatz thermisch [%]	Umsatz induktiv [%] ^a
1	 16	 17	 18	0	7.5
2	 20	 21	 21	60.0	84.2

Tabelle 3: Weitere Katalysatoren; Suzuki-Miyaura-Reaktion

2 mL/min, Reaktionszeit jeweils 1h.; 0.5 mmol Arylhalogenid, 1.5 Äq. Boronsäure, 2.4 Äq. CsF, PWM = 750 ‰

^a 1 mol%, ^b 2.8 mol%,.

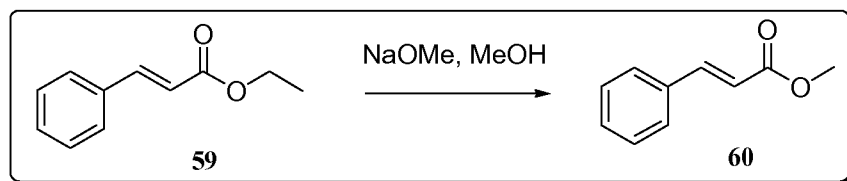
Suzuki-Miyaura-Reaktion:



Katalysator	Beisp. Nr.	Umsatz Thermisch [%]	Umsatz induktiv [%]
Najera-Katalysator ^a			
	3	23.0	49.1
5 % Pd/Aktivkohle ^a	4	5.8	58.8
Raschig-Ring-Katalysator ^a			
	5	50.2	78.7
Katalysator 8 ^b			
	6	-	97.4

Beispiel 7:

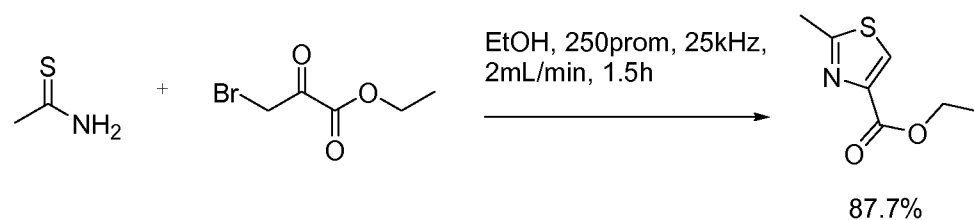
Umesterung von Zimtsäureethylester 59 zu Zimtsäuremethylester 60. Dieser Versuch wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift durchgeführt (K. Jansson, T. Fristedt, A. Olsson, B. Svensson, S. Jönsson, *J. Org. Chem.*, 2006, 71, 1658-1667). Dabei wurde ein Überschuss an Natriummethanolat verwendet, um das Gleichgewicht der Umesterung zu dem gewünschten Produkt zu verschieben. Mit induktiver Heizung (Flussrate: 2 mL/min, PWM = 240 ‰) konnte nach 25 min 93 % Produkt isoliert werden.



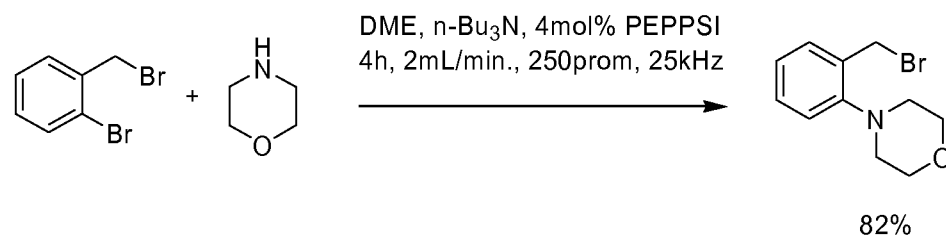
Weitere thermische Reaktionen im Durchfluss mit induktiver Beheizung

(Dabei bedeutet: prom = PWM in %. Die Zahlen in % unter der Produktformel geben die Produktausbeute an.)

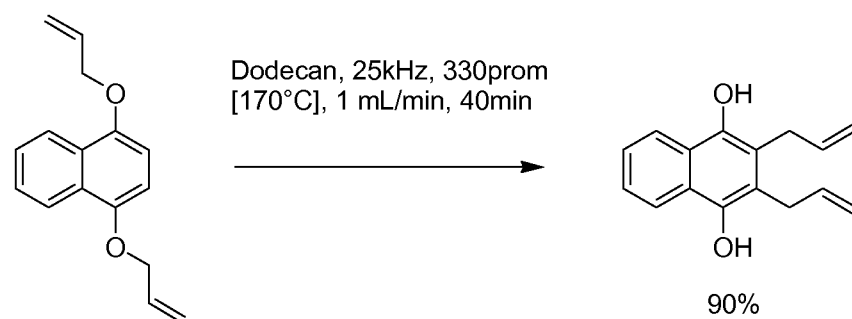
Beispiel 8: Heterocyclen-Synthese:



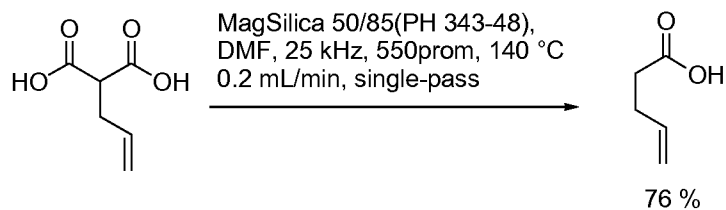
Beispiel 9: Hartwig-Buchwald-Kupplung:



Beispiel 10: Claissen-Umlagerung:

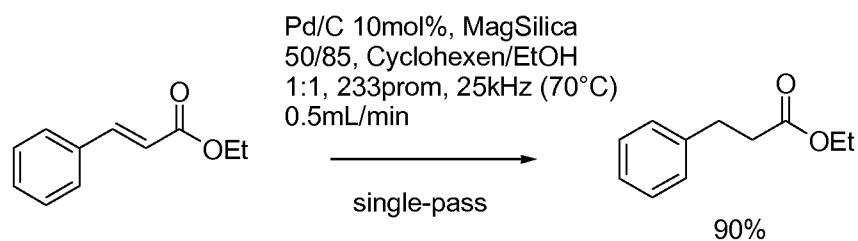


Beispiel 11: Decarboxylierung



(PH 343-48 gibt die Chargennummer des MagSilica^R an.)

Beispiel 12: Hydrierung

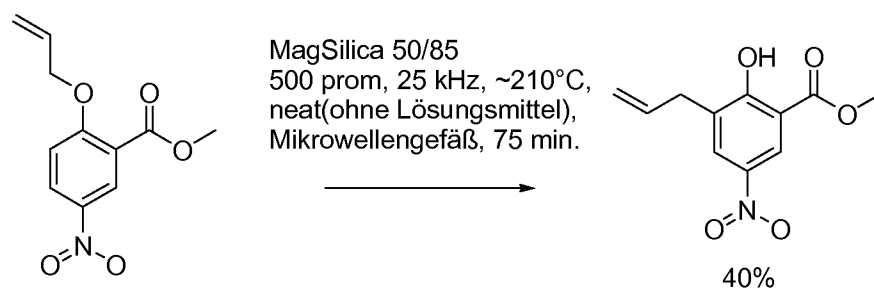


Beispiel 13: Reduktion



Bei den Beispielen 12 und 13 wurde der Katalysator Pd/C (Palladium auf Aktivkohle) in Abmischung mit MagSilica^R eingesetzt. Als Reduktionsmittel (Wasserstoffquelle) dient im wesentlichen das Cyclohexen.

Beispiel 14: Umlagerung unter C – C – Verknüpfung



Patentansprüche

1. Verfahren zum Durchführen einer chemischen Reaktion zur Herstellung einer Zielverbindung durch Erwärmen eines Reaktionsmediums enthaltend mindestens einen ersten Reaktanten in einem Reaktor, wodurch eine chemische Bindung innerhalb des ersten Reaktanten oder zwischen dem ersten und einem zweiten Reaktanten gebildet oder verändert wird, wobei man das Reaktionsmedium in Kontakt mit einem durch elektromagnetische Induktion erwärmbaren festen Heizmedium bringt, das sich innerhalb des Reaktors befindet und das von dem Reaktionsmedium umgeben ist, und das Heizmedium durch elektromagnetische Induktion mit Hilfe eines Induktors erwärmt, wobei sich aus dem ersten Reaktanten oder aus dem ersten und einem zweiten Reaktanten die Zielverbindung bildet und wobei man die Zielverbindung von dem Heizmedium abtrennt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Heizmedium ausgewählt ist aus Partikeln elektrisch leitfähiger und/oder magnetisierbarer Festkörper, wobei die Partikel eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 1 bis 1000 nm haben.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Heizmedium ausgewählt ist aus Partikeln magnetisierbarer Festkörper, wobei jedes Partikel mindestens einen Kern aus einem magnetisierbarem Material enthält, der von einem nicht magnetischen Material umhüllt ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Heizmedium ausgewählt ist aus Partikel magnetisierbaren Festkörper und dass diese in Mischung mit weiteren Partikeln vorliegen, die nicht durch elektromagnetische Induktion erwärmbar sind.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das feste Heizmedium oberflächlich mit einer für die chemische Reaktion katalytisch wirkenden Substanz belegt ist.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die chemische Reaktion chargenweise durchführt, wobei man während der Reaktion das Reaktionsmedium und das feste Heizmedium relativ zueinander bewegt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sich das Reaktionsmedium zusammen mit Partikeln des Heizmediums in einem Reaktionsbehälter befindet und mit Hilfe eines im Reaktionsmedium befindlichen Bewegungselements bewegt wird, wobei das Bewegungselement als Induktor eingerichtet ist, durch den die Partikel des Heizmediums erwärmt werden.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die chemische Reaktion in einem Durchflussreaktor durchführt, der zumindest teilweise mit dem festen Heizmedium gefüllt ist und hierdurch mindestens eine durch elektromagnetische Induktion erwärmbare Heizzone aufweist, wobei das Reaktionsmedium den Durchflussreaktor durchströmt und wobei sich der Induktor außerhalb des Reaktors befindet.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsmedium den Durchflussreaktor mit einer solchen Geschwindigkeit einmal oder mehrmals durchströmt, dass die gesamte Kontaktzeit des Reaktionsmediums mit dem Heizmedium im Bereich von einer Sekunde bis 2 Stunden liegt.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor als Druckreaktor ausgelegt ist und die chemische Reaktion bei einem Druck von oberhalb Atmosphärendruck, vorzugsweise von mindestens 1,5 bar durchgeführt wird.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsmedium im Reaktor als Flüssigkeit vorliegt.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Induktor ein Wechselfeld mit einer Frequenz im Bereich von 1 bis 100 kHz, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 80 kHz erzeugt.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Heizmedium ferromagnetisch ist und eine Curie-Temperatur im Bereich von 40 bis 250°C aufweist und so ausgewählt wird, dass sich die Curie-Temperatur um nicht mehr als 20°C von der ausgewählten Reaktionstemperatur unterscheidet.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass bei der chemischen Reaktion eine chemische Bindung zwischen zwei C-Atomen oder zwischen einem C-Atom und einem Atom X gebildet wird, wobei X ausgewählt ist aus: H, B, O, N, S, P, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi und Halogen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/063763

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J19/12

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

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 practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2005 051637 A1 (ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 3 May 2007 (2007-05-03) cited in the application paragraphs [0045] - [0047], [0049], [0059], [0060] abstract	1-14
X	WO 95/21126 A (DU PONT [US]) 10 August 1995 (1995-08-10) cited in the application page 1, lines 29-34 page 2, lines 7-33 page 3, lines 6-32; figure 1 ----- -/--	1-14

☒ 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 document 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

6 März 2009

Date of mailing of the international search report

16/03/2009

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

Buesing, Guenter

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/063763

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 03/042315 A (DEGUSSA [DE]; FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]; KOLBE JANA [DE]; KOWALIK) 22 May 2003 (2003-05-22) cited in the application page 1, lines 3-11 page 2, columns 20-26 -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/063763

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102005051637 A1	03-05-2007	EP 1945345 A2 WO 2007048641 A2	23-07-2008 03-05-2007
WO 9521126 A	10-08-1995	CN 1139912 A DE 69533582 D1 DE 69533582 T2 EP 0742781 A1 US 6287531 B1	08-01-1997 04-11-2004 17-11-2005 20-11-1996 11-09-2001
WO 03042315 A	22-05-2003	AT 358706 T BR 0214040 A CA 2467091 A1 EP 1444306 A1 JP 2005525433 T KR 20050044409 A US 2004249037 A1	15-04-2007 13-10-2004 22-05-2003 11-08-2004 25-08-2005 12-05-2005 09-12-2004

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B01J19/12

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

B01J

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**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2005 051637 A1 (ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 3. Mai 2007 (2007-05-03) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0045] - [0047], [0049], [0059], [0060] Zusammenfassung	1-14
X	WO 95/21126 A (DU PONT [US]) 10. August 1995 (1995-08-10) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeilen 29-34 Seite 2, Zeilen 7-33 Seite 3, Zeilen 6-32; Abbildung 1 ----- -/-	1-14



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 älteres Dokument, 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. März 2009

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/03/2009

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

Buesing, Guenter

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 03/042315 A (DEGUSSA [DE]; FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]; KOLBE JANA [DE]; KOWALIK) 22. Mai 2003 (2003-05-22) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeilen 3-11 Seite 2, Spalten 20-26 -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/063763

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102005051637 A1	03-05-2007	EP 1945345 A2	23-07-2008
		WO 2007048641 A2	03-05-2007
WO 9521126 A	10-08-1995	CN 1139912 A	08-01-1997
		DE 69533582 D1	04-11-2004
		DE 69533582 T2	17-11-2005
		EP 0742781 A1	20-11-1996
		US 6287531 B1	11-09-2001
WO 03042315 A	22-05-2003	AT 358706 T	15-04-2007
		BR 0214040 A	13-10-2004
		CA 2467091 A1	22-05-2003
		EP 1444306 A1	11-08-2004
		JP 2005525433 T	25-08-2005
		KR 20050044409 A	12-05-2005
		US 2004249037 A1	09-12-2004