

(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
2. Februar 2017 (02.02.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/016864 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C03C 1/00 (2006.01) *C03C 3/06* (2006.01)
C01B 33/158 (2006.01) *C03B 19/12* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/066439

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Juli 2016 (11.07.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
15178593.8 28. Juli 2015 (28.07.2015) EP

(71) Anmelder: **D. SWAROVSKI KG** [AT/AT];
Swarovskistraße 30, 6112 Wattens (AT).

(72) Erfinder: **CZERMAK, Georg**; Auweg 29b, 6112 Wattens
(AT). **GANDER, Matthias**; Andreas-Hofer-Straße 8, 6500
Landeck (AT). **STREITER, Christina**; Karwendelstraße
16, 6112 Wattens (AT). **GABL, Christian**;
Pulverrauthweg 18, 6175 Kematen (AT). **LIPP, Christian**;
Gröben 56/2, 6134 Vomp (AT).

(74) Anwalt: **DOMPATENT VON KREISLER SELTING
WERNER - PARTNERSCHAFT VON
PATENTANWÄLTEN UND RECHTSANWÄLTEN
MBB**; Deichmannhaus am Dom, Bahnhofsvorplatz 1,
50667 Köln (DE).

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

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

Veröffentlicht:

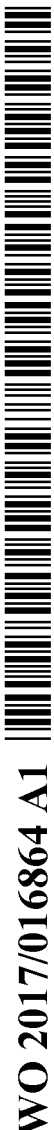
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: CONTINUOUS SOL-GEL METHOD FOR PRODUCING QUARTZ GLASS

(54) Bezeichnung : KONTINUIERLICHES SOL-GEL-VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON QUARZGLAS

(57) Abstract: The invention relates to a continuous sol-gel method for producing quartz glass, comprising the following steps: (a) continuously metering a silicon alkoxide into a first reactor (R1) and carrying out an at least proportional hydrolysis process by adding an aqueous mineral acid, thereby obtaining a first product flow (A); (b) continuously producing an aqueous silicic acid dispersion by continuously mixing water and silicic acid in a second reactor, thereby obtaining a second product flow (B); (c) continuously mixing the product flows (A) and (B) in a third reactor (R3) in order to produce a pre-sol, thereby obtaining a third product flow (C); (d) continuously adding an aqueous base to the product flow (C), thereby obtaining a sol; (e) continuously filling the exiting sol into molds, thereby obtaining an aquagel; (f) drying the aquagel, thereby obtaining xerogels; and (g) sintering the xerogels, thereby obtaining quartz glass, with the proviso that at least one of the steps (a) to (e) additionally includes a degassing process of at least one feed material used in the step.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen wird ein kontinuierliches Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung von Quarzglas, welches die folgenden Schritte umfasst: (a) kontinuierliches Eindosieren eines Siliziumalkoxids in einen ersten Reaktor (R1) und wenigstens anteilige Hydrolyse durch Zugabe einer wässrigen Mineralsäure unter Erhalt eines ersten Produktstroms (A); (b) kontinuierliche Herstellung einer wässrigen Kieselsäuredispersion durch kontinuierliches Vermischen von Wasser und Kieselsäure in einem zweiten Reaktor unter Erhalt eines zweiten Produktstroms (B); (c) kontinuierliches Vermischen der Produktströme (A) und (B) in einem dritten Reaktor (R3) zur Erzeugung eines Präsol unter Erhalt eines dritten Produktstroms (C); (d) kontinuierliche Zugabe einer wässrigen Base zum Produktstrom (C) unter Erhalt eines Sols; (e) kontinuierliches Abfüllen des austretenden Sols in Formen unter Erhalt eines Aquagels; (f) Trocknen der Aquagele unter Erhalt von Xerogelen; (g) Sinterung der Xerogegele unter Erhalt von Quarzglas mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Schritte (a) bis (e) zusätzlich eine Entgasung wenigstens eines darin verwendeten Einsatzstoffes vorsieht.



WO 2017/016864 A1

5 KONTINUIERLICHES SOL-GEL-VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON QUARZGLAS

GEBIET DER ERFINDUNG

10 **[0001]** Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der anorganischen Chemie und betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Quarzglas.

STAND DER TECHNIK

15 **[0002]** Dreidimensionale Quarzglaskörper können nach dem so genannten Sol-Gel-Verfahren hergestellt werden. Das Prinzip dieses Verfahrens beruht auf einer sauer oder basisch katalysierten Hydrolyse und dem anschließenden Gelieren von Silanen, Siloxanen und Organosilanen durch Kondensationsreaktionen. Dabei geht das ursprünglich flüssige Sol über eine stabile flüssige Dispersion nanokristalliner Oxidpartikel in einen gelartigen und schließlich in den festen Zustand über. Das so erhaltene Aquagel wird anschließend zum Xerogel getrocknet und zu Quarzglas gesintert. Das Endprodukt ist glasartig. Unterschiedliche Porositäten und Morphologien können durch die Zugabe verschiedener Additive oder über das Trocknungsregime eingestellt werden. Im Gegensatz zur herkömmlichen Quarzglasherstellung durch Schmelzen der Rohstoffe bei sehr hohen Temperaturen findet die Formgebung beim Sol-Gel Verfahren bei Raumtemperatur statt. Die mit dieser Technik hergestellten Glaskörper müssen in der Regel nicht mehr nachbearbeitet werden, was sowohl zeiteffizienter als auch kostengünstiger ist.

20 **[0003]** Edukte einer Sol-Gel-Synthese sind niedermolekulare metallische Alkoxidverbindungen. Den ersten Schritt in dieser Synthese stellt die Hydrolyse der Alkoxide in Gegenwart einer Säure oder Base dar. Als Ergebnis dieses Vorgangs entstehen instabile Hydroxyverbindungen (a), die mitunter leicht oligomerisieren können. Die entstandene Lösung ist ein Sol. Es besteht aus dispersen Polymerteilchen, die durch ihre Ladungen stabilisiert werden. Einzelne Verbindungen wachsen in einer Kondensationsreaktion durch die Bildung von Siloxanbrücken (Si-O-Si) zusammen (b). Dieser Prozess hält an, bis alle Monomere verbraucht sind. Es bildet sich noch kein zusammenhängendes Netzwerk. Alle entstandenen Teilchen
35 liegen bei geeigneten Reaktionsbedingungen mit einer gleichmäßigen Größenverteilung von wenigen Nanometern vor. Die Reaktionsgeschwindigkeiten von Hydrolyse und Kondensation sind über Medium, pH-Wert und Konzentration beeinflussbar und laufen nebeneinander ab (c). Das Verfahren ist ausführlich von **Nogami et al. in Journal of Non-crystalline Solids, 37, S. 191-201 (1980)** beschrieben worden.

[0004] In geeigneter Umgebung ist ein Sol mehrere Wochen, teilweise sogar Monate haltbar. Die Gelierung geschieht durch Kondensation unter Ausbildung von Siloxanbindungen. Hier ist der namensgebende Schritt der Synthese erreicht, der Sol-Gel-Übergang. Aus den losen Teilchen des Sols hat sich ein dreidimensionales Netzwerk gebildet, das mit dem Lösungsmittel durchtränkt ist. Aus dem Sol ist ein Gel geworden.

[0005] Nach der erfolgten Gelierung wird das Aquagel zum Xerogel getrocknet. Durch das vollständige Verdampfen des Lösungsmittels entsteht eine stärkere Quervernetzung des gesamten Netzwerkes. Aus diesem Schritt resultiert ein kompaktes, hochvernetztes und widerstandsfähiges Material:

- 10 (a) $M(OR)_n + m H_2O \rightarrow M(OR)_{n-m}(OH)_m + m ROH$
 (b) $\sim M-OH + HO-M\sim \rightarrow \sim M-O-M\sim + H_2O$
 (c) $\sim M-OR + HO-M\sim \rightarrow \sim M-O-M\sim + ROH$

M = Metall

\sim = chemische Bindungen, vorzugsweise drei Einfachbindungen

15 **[0006]** Im letzten Schritt wird das Xerogel zum Quarzglas gesintert.

[0007] Aus dem Stand der Technik ist eine Vielzahl von Verfahren bekannt, die sich mit der Quarzglasherstellung im Allgemeinen und dem Sol-Gel-Verfahren im Besonderen beschäftigen.

20 **[0008]** Aus dem Europäischen Patent **EP 0131057 B1** (SEIKO) ist ein diskontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Quarzglas bekannt, bei dem zunächst eine hydrolysierte Lösung eines Metallalkoxides der Formel $Me(OR)_x$ bereitgestellt wird, aus der ein Sol (kolloide Lösung) gebildet wird. Das Sol wird nach dem Gelieren zu einem Xerogel getrocknet. Anschließend wird das Xerogel zum Quarzglas gesintert.

25 **[0009]** Gemäß der Lehre des Europäischen Patent **EP 0807610 B1** (LUCENT) wird zur Bildung eines Siliziumdioxid-Sols, welches weitestgehend aus nicht agglomerierten Siliziumdioxid besteht, ein Verfahren offenbart, bei dem man eine Ausgangsmischung aus Siliziumdioxidteilchen in Wasser herstellt und aus der Mischung durch scheres Mischen das Siliziumdioxid-Sol bildet. Dem Sol wird zur Einstellung des pH Wertes von 6 bis 9 eine alkalische Substanz ohne Metallkation zugesetzt.

30 **[0010]** Das Europäische Patent **EP 1251106 B1** (FITEL) beansprucht ein Verfahren, in dem ein Sol durch Mischen von Silica-Partikeln und Wasser bereit gestellt wird, wobei die Silica-Partikel eine Oberfläche von 5 bis 25 m^2/g aufweisen, und mindestens 85 % sphärische Teilchen beinhalten und das Gewichtsverhältnis der Silica-Partikel zu Wasser größer als 65 % ist. Anschließend wird der pH Wert bei 10 bis 13 mittels einer Base eingestellt und dem Sol ein Gelierungsmittel zugefügt. Als Base werden Tetramethylammoniumhydroxid und Tetraethylammoniumhydroxid verwendet.

35 **[0011]** Aus der Europäischen Patentanmeldung **EP 1258457 A1** (DEGUSSA) ist ein Verfahren bekannt, bei dem ein Siliconalkoxid hydrolysiert wird, zu welchem man dann Aerosil® Ox50 zugibt, das aufgrund seiner speziellen Eigenschaften, seiner Partikelgröße und BET eingesetzt wird.

40

- 5 **[0012]** Gegenstand des Europäischen Patent EP 1320515 B1 (DEGUSSA) ist ein Verfahren bei dem zwei Lösungen hergestellt werden, die zur Reaktion vereinigt werden. Lösung A ist eine wässrige saure Dispersion (pH: 1.5) einer pyrogenen Silicaverbindung (z.B. Aerosil Ox50). Lösung B ist eine wässrige basische Dispersion (pH: 10.5-13) mit ebenfalls einer pyrogenen Silicaverbindung (z.B. Aerosil Ox200). Das molare Verhältnis von H₂O zu SiO₂ und das molare Verhältnis der Si-Verbindung in Lösung A zu der Si-Verbindung in Lösung B und der resultierende pH Wert in der Mischung C (nach Vereinigung beider Lösungen) ist das ausschlaggebende Merkmal, um dreidimensionale Körper, die größer als 2 cm sind zu erhalten.
- 10 **[0013]** In der Europäischen Patentanmeldung EP 1606222 A1 (DEGUSSA) wird ein Verfahren beansprucht, bei dem man entweder ein Sol aus Silikonalkoxid oder aus einem Silikonalkoxid eine entsprechende Vorstufe herstellt. Anschließend wird das Sol hydrolysiert und dann kolloidales Silica zugefügt.
- 15 **[0014]** Gemäß der Europäischen Patentanmeldung EP 1661866 A1 (EVONIK) wird eine wässrige Dispersion aus pyrogenem Silikondioxid (kolloidales Silikondioxid) vorgelegt, deren pH auf 2 bis 0.5 eingestellt wird, ehe dann TEOS hinzugegeben wird. Das Sol wird so erhalten und anschließend basisch eingestellt und in eine Form gefüllt, wo es zum Gel geliert.
- 20 **[0015]** In der Europäischen Patentanmeldung EP 1700830 A1 (DEGUSSA) wird ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem zunächst eine wässrige Dispersion aus pyrogenem Metalloxid bereitgestellt wird, zu der ein Metalloxid hinzugegeben wird, das vorher durch die Zugabe von Wasser hydrolysiert wurde. Das so erhaltene Sol wird anschließend in eine Form gefüllt, wo es zum Gel geliert, wobei das Wasser im Aerogel durch ein organisches Lösungsmittel ersetzt wird.
- 25 **[0016]** Gegenstand der Europäischen Patentanmeldung EP 1770063 A1 (DYNAX) ist ein Verfahren, das sich durch die Verwendung von Silikonkomponenten auszeichnet, die sowohl hydrolysierbare als auch hydrophobe funktionelle Gruppen enthalten; bevorzugt ist Methyltrimethoxysilan. Es kommt ebenfalls eine pyrolytische Verbindung zum Einsatz, um die Mikrostruktur des Gels zu beeinflussen, welche u.a. Formamid sein kann. Als mögliche Lösungsmittel werden nichtionische (z.B. Polyoxyethylenalkylether, Polyoxypropylen-alkylether), kationische (Cetyltrimethylammoniumbromid oder -chlorid) oder anionische (Natriumdodecylsulfonate) Lösungsmittel eingesetzt.
- 30 **[0017]** Das Verfahren der Europäischen Patentanmeldung EP 2064159 A1 (DEGUSSA) umfasst die folgende Schritte: Zugabe von pyrogenem Silica zum sauren wässrigen Medium, und anschließend Zugabe von Siliconalkoxid zu der vorgelegten Dispersion. Das molare Verhältnis von Silica zu Silicaalkoxid soll dabei von 2.5 bis 5 liegen. Es ist ein Batch Verfahren, in dem zuerst die hochdisperse Kieselsäure vorgelegt wird und dann das Silicaalkoxid hinzugefügt wird.
- 35 **[0018]** In der Europäischen Patentanmeldung EP 2088128 A1 (DEGUSSA) wird ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem pyrogenes Silica zu sauer eingestelltem Wasser zugesetzt und zu der erhaltenen Dispersion Silikontetraalkoxid gegeben wird. Der pH- Wert wird neu eingestellt und das Gemisch in einen Container gegeben, wo das Sol zum Gel geliert. Danach wird es zu einem Xerogel getrocknet und zum Glasprodukt gesintert.
- 40 **[0019]** Aus der Internationalen Patentanmeldung WO 2013 061104 A2 (DEBRECENI EGYE-TEM) ist ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Alkogelen, Aerogelen und Xerogelen bekannt, bei dem man Silane in Gegenwart von basischen Katalysatoren und einem

speziellen wässrig-organischen Lösungsmittelsystem sowie einem Gelverzögerer hydrolysiert und in die Lösung inerte Partikel einbringt.

[0020] EP 2832690 A1 (EMPA). Diese Schrift hat die Herstellung eines Aerogels zum Gegenstand, bei dem man zunächst ein Siliziumoxid-Sol in einem alkoholischen Lösungsmittel herstellt, das Sol zum Gel werden lässt, das Gel mit einem Hydrophobierungsmittel versetzt und dann das Lösungsmittel durch unterkritisches Trocknen entfernt. Das Sol muss dabei ein säurekatalytisch aktivierbares Hydrophobierungsmittel enthalten, wie beispielsweise Hexamethyldisiloxan. Das Sol kann dabei auch kontinuierlich in einem Durchflussreaktor gebildet werden.

[0021] GB 2,165,234 A (SUWA). Die Anmeldung aus dem Jahre 1984 betrifft ein Batch-Verfahren zur Herstellung von dotiertem Silikatglas. Im ersten Schritt wird ein Sol hergestellt, indem man ein Alkylsilikat beispielsweise mit Ammoniakwasser hydrolysiert und anschließend sehr fein pulverisiertes Siliziumdioxid bzw. Kieselsäure hinzugibt. Aus dem Sol wird ein Gel gewonnen, welches anschließend getrocknet und zum Glas gesintert wird. Dabei können in einem beliebigen Schritt des Verfahrens beispielsweise Germaniumalkoxide zugesetzt werden.

[0022] US 2003 151163 A1 (WANG). Die se Schrift betrifft ein Verfahren, um Lösungsmittel aus den Poren eines Sol-Gel-Monolithen zu entfernen. Die Abbildungen 7 und 8 offenbaren dabei einen kontinuierlichen Durchflussreaktor, der seinerseits ebenfalls mit Lösungen versorgt wird, die wiederum kontinuierlich hergestellt werden.

[0023] Von Nachteil bei den diskontinuierlichen Verfahren des Standes der Technik ist, dass immer nur definierte diskrete Mengen hergestellt werden können, was zu Qualitätsunterschieden führen kann. Die batchweise Herstellung begünstigt den Einschluss von Luftblasen im Glas, was in den fertig gesinterten Produkten zu erheblichen Qualitätsminderungen führen kann. Weiterhin nachteilig ist die nach jedem Durchgang erforderliche umfangreiche Reinigung aller Systeme. Zusätzlich bietet ein kontinuierliches Verfahren einfachere Möglichkeiten in Richtung up scale.

[0024] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat darin bestanden, den oben geschilderten Nachteilen abzuhelpfen. Eine Möglichkeit dafür besteht darin, die Synthese mit einem kontinuierlichen Verfahren durchzuführen. Dabei lassen sich beliebige Mengen an Quarzglas hoher und stets gleichbleibender Qualität herstellen.

BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0025] Die vorliegende Erfindung betrifft ein kontinuierliches Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung von Quarzglas, welches die folgenden Schritte umfasst:

- (a) kontinuierliches Eindosieren eines Siliziumalkoxids in einen ersten Reaktor (R1) und wenigstens anteilige Hydrolyse durch Zugabe einer wässrigen Mineralsäure unter Erhalt eines ersten Produktstroms (A);
- (b) kontinuierliche Herstellung einer wässrigen Kieselsäuredispersion durch kontinuierliches Vermischen von Wasser und Kieselsäure in einem zweiten Reaktor unter Erhalt eines zweiten Produktstroms (B);

- (c) kontinuierliches Vermischen der Produktströme (A) und (B) in einem dritten Reaktor (R3) zur Erzeugung eines Präsol unter Erhalt eines dritten Produktstroms (C);
- (d) kontinuierliche Zugabe einer wässrigen Base zum Produktstrom (C) unter Erhalt eines Sols;
- 5 (e) kontinuierliches Abfüllen des austretenden Sols in Formen unter Erhalt eines Aquagels;
- (f) Trocknen der Aquagele unter Erhalt von Xerogelen;
- (g) Sinterung der Xerogele unter Erhalt von Quarzglas,

mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Schritte (a) bis (e) zusätzlich eine Entgasung wenigstens eines darin verwendeten Einsatzstoffes vorsieht.

10 **[0026]** Es wurde gefunden, dass das neue kontinuierliche Verfahren die eingangs beschriebenen vielfältigen Probleme alle gleichzeitig und voll umfänglich löst. Abgesehen davon, dass das Verfahren die Herstellung beliebiger und daher auch stets unterschiedlicher Produktmengen erlaubt, führt die Synthese zu Produkten gleichbleibend hoher Qualität.

15 **[0027]** Ein besonders kritisches Merkmal des erfinderischen Verfahrens besteht darin, die Einsatzstoffe der Synthese im entgasten Zustand zuzuführen. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass ohne diesen Schritt infolge veränderter Löslichkeiten in den Edukten gelöste Gase durch die Vermischung ausgetrieben werden und wie eingangs erläutert zur Blasenbildung Anlass geben. Die Entgasung kann grundsätzlich in jeder der Verfahrensschritte (a) bis (e) erfolgen, also auf der Stufe der Edukte, des Präsol, der Dispersion oder des Sols selbst. Vorzugsweise werden bereits die Edukte entgast und in dieser Form in die Synthese eingesetzt.

20 Sicherheitshalber können sowohl die Edukte als auch das Präsol, die Dispersion oder Sol entgast werden.

[0028] Die Entgasung wird erfindungsgemäß vorzugsweise mit Ultraschall vorgenommen. Alternativ kommen in Betracht:

- 25
- Vakuumentgasung
 - Destillation
 - Unterdruck/Einfrierzyklen
 - Thermische Entgasung
 - Chemische Verfahren, wie z.B. Sauerstoffentfernung durch chemische Bindung;

30

 - Gasentfernung mittels Inertgas;
 - Zusatz von Entlüftungsadditiven sowie
 - Zentrifugieren

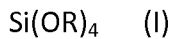
oder eine Kombination von zwei oder mehrerer dieser Maßnahmen.

35 **[0029]** Zusätzlich können die Edukte gegebenenfalls durch Verwendung von Ansaugfiltern partikelfrei eingesetzt und jede Form mit frisch hergestelltem Sol befüllt werden. Durch die Vermeidung von nicht spezifikationsgerechter Ausschussware wird somit vor allem die Rentabilität des Verfahrens signifikant gesteigert, zumal lange Reinigungszeiten entfallen, insbe-

sondere da die bevorzugt einzusetzenden Reaktoren leicht mit Spülmedien gereinigt werden können.

[0030] SILIZIUMALKOXIDE UND HYDROLYSE (Verfahrensschritt A)

- 5 [0031] Siliziumalkoxide, die im Sinne der Erfindung als Ausgangsstoffe für die Herstellung der Quarzgläser in Betracht kommen, folgen vorzugsweise der Formel (I)



10 in der R für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht. Typische Beispiele sind Tetrapropylorthosilikat und Tetrabutylorthosilikat, bevorzugt werden jedoch Tetramethylorthosilikat (TMOS) und insbesondere Tetraethylorthosilikat (TEOS) eingesetzt. Da TEOS in Wasser unlöslich ist, kann man alkoholische, speziell ethanolische Lösungen einsetzen, wobei dem Alkohol die Funktion des Phasenvermittlers zukommt. Die Siliziumalkoxide können auch weitere Siliziumverbindungen als Additive mitumfassen, wie beispielsweise Methyltriethylsilan, Dimethyldiethylsilan, Trimethylethylsilan und dergleichen.

- 15 [0032] Der Lösung können an dieser Stelle auch weitere ionische Verbindungen zugegeben werden, beispielsweise die Elemente Na, Al, B, Cd, Co, Cu, Cr, Mn, Au, Ni, V, Ru, Fe, Y, Cs, Ba, Cd, Zn, Eu, La, K, Sr, TB, Nd, Ce, Sm, Pr, Er, Tm, Mo, nämlich dann, wenn gefärbte Quarzgläser gewünscht sind. Die Zugabe dieser Verbindungen kann jedoch ebenfalls zusammen mit der Kieselsäure oder aber im Zuge weiterer Schritte erfolgen.

- 20 [0033] Die saure Hydrolyse der Siliziumalkoxide erfolgt im Reaktor R1 in Gegenwart wässriger Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure oder Salzsäure. Salzsäure mit einer Konzentration von 0,01 mol/l hat sich als besonders günstig erwiesen. Das bevorzugte Volumenverhältnis von Alkoxid : Mineralsäure ist 10: 1 bis 1 :10, besonders bevorzugt 3:1 bis 1:3 und ganz besonders bevorzugt 2.5:1 bis 1:2.5.

- 25 [0034] Die Hydrolyse wird bei geeigneter Temperatur durchgeführt, indem die beiden Edukte mittels Pumpen gefördert, zusammengeführt und in einem temperierten Durchflussreaktor zur Reaktion gebracht werden. Bei Nichtmischbarkeit der Edukte bildet sich im Durchflussreaktor ein Slug Flow aus. Der Temperaturbereich der Hydrolyse reicht von 1 bis etwa 100°C , wobei die bevorzugte Temperatur bei etwa 70°C bis etwa 90°C liegt.

30

[0035] KIESELSÄUREN UND HERSTELLUNG DER DISPERSION (Verfahrensschritt B)

- 35 [0036] Im zweiten Schritt des Verfahrens wird in einem temperierbaren Reaktor R2 ebenfalls kontinuierlich eine wässrige Dispersion einer hochdispersen Kieselsäure hergestellt. Vorzugsweise weisen die Kieselsäuren BET-Oberflächen im Bereich von etwa 30 bis etwa 100 m²/g und insbesondere etwa 40 bis etwa 60 m²/g auf. Besonders bevorzugt ist der Einsatz des Produktes Aerosil® OX50 (EVONIK), bei dem es sich um eine pyrogene, hydrophile Kieselsäure mit einer Oberfläche von etwa 50 m²/g handelt, welche zu mehr als 99.8 Gew.-% aus SiO₂ besteht In einem temperierbaren Reaktor wird Wasser und OX50 zudosiert, und mittels Dispergiergerät homogenisiert. Die Entgasung der Dispersion kann mit Hilfe von Ultraschallbehandlung erfolgen. Der Massenanteil an OX50 in der Dispersion beträgt etwa 1-60 Gew%, insbesondere 33 Gew%. Die Dosierung von OX50 und Wasser kann beispielsweise gravimetrisch erfolgen.
- 40

[0037] SOLBILDUNG (Verfahrensschritt c)

[0038] Während im ersten Verfahrensschritt ein erster kontinuierlicher Strom einer hydrolysierten Siliziumalkoxidverbindung hergestellt wurde und im zweiten Schritt ebenfalls kontinuierlich ein zweiter Strom einer wässrigen Kieselsäuredispersion erzeugt wurde, erfolgt nun im dritten Schritt die Vermischung der beiden Ströme und die Bildung des Präsol. Dazu werden die Produktströme (A) und (B) vor dem Reaktor R3 mittels geeignetem Mischsystem zusammengeführt. Die Volumenverhältnisse der beiden Ströme (A) und (B) können variabel eingestellt werden. Dadurch können die Produkteigenschaften des fertigen Quarzglas beeinflusst werden. Bevorzugtes Volumenmischungsverhältnis ist etwa 10:1 bis etwa 1:10, insbesondere bevorzugt etwa 5:1 bis etwa 1:5 und ganz besonders bevorzugt etwa 2,5:1 bis etwa 1:2,5. Das Präsol kann hier je nach Qualitätsanspruch des Quarzglas durch geeignete Entgasungsmethoden, beispielsweise Ultraschall, entgast werden. Die Zusammenführung der Produktströme (A) und B(B) erfolgt bei Temperaturen von 1 bis etwa 100 °C, vorzugsweise etwa 10 bis etwa 50 °C und besonders bevorzugt bei Umgebungstemperatur.

[0039] Die nachfolgende Gelierung des Sols wird durch Erhöhung des pH- Wertes ausgelöst. Hierfür wird dem kontinuierlich hergestellten Präsol eine Base kontinuierlich zugeführt. Während das Hydrolyseprodukt einen pH-Wert von etwa 1 bis 2 aufweist, wird dieser durch Zugabe der Kieselsäuredispersion auf etwa 2 bis 3 angehoben. Es hat sich jedoch erwiesen, dass die Rissfestigkeit des Gels während des Schrumpfens weiter verbessert werden kann, wenn man den pH-Wert weiter anhebt, beispielsweise auf Werte im Bereich von 3 bis 9, vorzugsweise 4-6. Bei der Base kann es sich beispielsweise um Ammoniak (wässrige Lösung oder gasförmig), eine organische Aminverbindung oder auch Pyridin handeln. Alkali- oder Erdalkalibasen sind weniger bevorzugt, weil sie weitere Kationen in das Produkt einbringen, die zur Herstellung von hochreinen Quarzgläsern unerwünscht sein können.

[0040] REAKTOREN

[0041] Auch wenn die Wahl der Reaktoren an sich unkritisch ist, hat sich doch eine Ausführungsform der Erfindung als besonders vorteilhaft erwiesen: besonders bevorzugt ist, wenn wenigstens einer der Schritte (a), (b) oder (c) in einem Durchflussreaktor, gegebenenfalls mit vorgeschaltetem Mischelement durchgeführt wird.

[0042] In der einfachsten Ausführungsform handelt es sich bei den Reaktoren um Schläuche aus einem beständigen Material, wie beispielsweise Teflon, Polyamid, Metall, Polyethylen oder Polypropylen, die eine Länge von etwa 50 bis etwa 1000 m, vorzugsweise etwa 100 bis etwa 800 m und besonders bevorzugt 100-500 m sowie im Mittel einen Querschnitt von etwa 1 bis etwa 10 mm, vorzugsweise etwa 1 bis etwa 5 mm aufweisen können. Diese Schläuche können spiralig aufgewunden werden, was den Platzbedarf erheblich reduziert. Die langen Wegstrecken entsprechen bei gegebener Durchflussmenge der jeweils optimalen Reaktionszeit. Solche Anordnungen sind ausgesprochen flexibel, da sich die Schlauchlängen beliebig verlängern oder kürzen lassen und mit geringem Aufwand zu reinigen sind. Eine solche Reaktionsführung kann wesentlich zur Rentabilität des Verfahrens beitragen.

[0043] GELBILDUNG

[0044] Das Präsol wird kontinuierlich aus dem Reaktor R3 gefördert, mit Ammoniak versetzt und in Formen abgefüllt, in denen die Gelbildung stattfinden kann. Da die auf diese Weise

erhaltenen Aquagele während der Alterung in der Form schrumpfen, müssen sie im Behälter leicht gleiten können. Aus diesem Grunde eignen sich hier insbesondere Behälter aus einem hydrophoben Material, wie Polyethylen, Polypropylen, Teflon, PVC oder Polystyrol.

5 **[0045]** Die Aquagele müssen zwecks Aufbereitung entformt und zu Xerogelen getrocknet werden. Die Entformung kann unter bestimmten Bedingungen, beispielsweise unter Wasser, erfolgen. Bei größeren Aquagelen kann das Ethanol durch Verweilen im Wasser teilweise durch Wasser ersetzt werden. Dies ermöglicht ein rissfreies Trocknen von größeren Aquage-
10 len (z.B.: 8x8x8 cm). Zusätzlich kann man sich das Wasserbad auch zu Nutze machen, um diverse Elemente ins Aquagel hineindiffundieren zu lassen. Hiermit sind beispielsweise gefärbte Quarzgläser zugänglich. Die Trocknungsbedingungen werden von der Verdampfungs-
15 geschwindigkeit des Lösungsmittels im Gel, also Wasser und Alkohol, beeinflusst. Eine Verringerung der Verdampfungsgeschwindigkeit unter Einhaltung einer geringen Verdampfungsrates trägt dazu bei, das Gel vor Rissbildungen zu bewahren. Lange Trocknungszeiten machen das Verfahren umgekehrt teurer, so dass hier ein Kompromiss gefunden werden muss.

[0046] SINTERUNG

Die Sinterung kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden. Während der Sinterung werden die restlichen noch in den Xerogelen enthaltenen Lösungsmittel entfernt und die
20 Poren im System geschlossen. Die Sintertemperatur beträgt bis zu 1400°C und kann bei den meisten Produkten unter Normalatmosphäre durchgeführt werden. Erfindungsgemäß bevorzugt wird die Sinterung in folgender Weise durchgeführt:

- 1) Entfernung der Lösungsmittel;
- 2) Entfernung von ggf. enthaltenen unerwünschten organischen Verbindungen;
- 25 3) Schließung der ggf. vorhandenen Poren unter Bildung von Quarzglas.

[0047] Für die Entfernung der Lösungsmittel in Teilschritt 1 werden Temperaturen von etwa 20°C bis etwa 200°C verwendet, vorzugsweise etwa 70 bis etwa 150 °C und besonders bevorzugt etwa 90 bis etwa 110°C. Die Entfernung unerwünschter organischer Verbindungen in
30 Schritt 2, die durch Zersetzung von kohlenstoffhaltigen Edukten/Produkten entstehen, wird bei Temperaturen im Bereich von etwa 800 bis etwa 1.100 °C, vorzugsweise etwa 850 bis etwa 1050 °C und besonders bevorzugt etwa 900 bis etwa 1.000 °C durchgeführt. In Schritt 3 erfolgt die Schließung der Poren bei Temperaturen zwischen etwa 1.100 bis etwa 1.400 °C, vorzugsweise etwa 1.150 bis etwa 1.350 °C und besonders bevorzugt etwa 1.200 bis etwa 1.300 °C.

35

BEISPIELE

[0048] BEISPIEL 1

5 [0049] Über eine erste Pumpe wurde TEOS und über eine zweite Pumpe wässrige HCl (0,010 mol/l) zur Verfügung gestellt. Beide Einsatzstoffe waren zuvor durch Ultraschallung entgast worden. Die beiden Lösungen wurden über Schläuche geführt und mit Hilfe eines T-Stücks zusammengeführt. Die Mischung wies folgende Zusammensetzung auf:

TEOS 66,66 V%

HCl 33,33V%

10 [0050] Die Mischung trat bei 75 °C in einen ersten PA-Schlauch (Reaktor R1) ein, der eine Länge von 300 m und einen Innendurchmesser von 2,7 mm aufwies; die Verweilzeit im Schlauch betrug etwa 30 Minuten. Der pH-Wert lag bei 1,5.

15 [0051] Im zweiten Reaktor wurde die OX50 Dispersion hergestellt, indem zu 1000 g Wasser 500 g OX50 eingebracht wurden. Das Wasser war zuvor durch Ultraschallung entgast worden. Zwecks Homogenisierung der Dispersion kam ein Ultra Turrax zur Anwendung. Die so erhaltene Dispersion mit wOX50 von 33,33% wurde dann mittels Pumpe im nächsten Schritt weiter umgesetzt. Beide Ströme wurden über ein weiteres T-Stück zusammengeführt und mittels statischen Mischrohrs kontinuierlich vermischt, wobei der pH-Wert etwa 2,5 betrug. Das Präsol wurde anschließend mit Ultraschall entgast. Dem Präsol wurde dann kontinuierlich
20 wässriger Ammoniak zu dosiert und der pH-Wert auf 4-5 eingestellt und sofort in Formen aus PE (2x2x2 cm) abgefüllt und diese dicht verschlossen. Nach etwa 10 Sekunden setzte die Gelierung ein. Nach einer Verweilzeit von 20 Stunden in den verschlossenen Formen wurden die Aquagele unter Wasser entformt, und nach zwei Stunden im Wasserbad an Luft zu Xerogelen getrocknet. Die Xerogele wurden anschließend mittels folgender Temperaturrampe zum
25 Quarzglas gesintert: RT-100°C (4 h), 100°C (3h) 100°C-950°C (4h), 950°C (2h), 950°C-1250°C (6h), 1250°C (1h).

PATENTANSPRÜCHE

1. Kontinuierliches Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung von Quarzglas, umfassend die folgenden Schritte:
- 5 (a) kontinuierliches Eindosieren eines Siliziumalkoxids in einen ersten Reaktor (R1) und wenigstens anteilige Hydrolyse durch Zugabe einer wässrigen Mineralsäure unter Erhalt eines ersten Produktstroms (A);
- 10 (b) kontinuierliche Herstellung einer wässrigen Kieselsäuredispersion durch kontinuierliches Vermischen von Wasser und Kieselsäure in einem zweiten Reaktor unter Erhalt eines zweiten Produktstroms (B);
- (c) kontinuierliches Vermischen der Produktströme (A) und (B) aus den Schritten (a) und (b) in einem dritten Reaktor (R3) zur Erzeugung eines Präsol unter Erhalt eines dritten Produktstroms (C);
- 15 (d) kontinuierliche Zugabe einer wässrigen Base zum Produktstrom (C) aus Schritt (c) unter Erhalt eines Sols;
- (e) kontinuierliches Abfüllen des austretenden Sols aus Schritt (d) in Formen unter Erhalt eines Aquagels;
- (f) Trocknen der Aquagele aus Schritt (e) unter Erhalt von Xerogelen;
- 20 (g) Sinterung der Xerogele aus Schritt (f) unter Erhalt von Quarzglas, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Schritte (a) bis (e) zusätzlich eine Entgasung wenigstens eines darin verwendeten Einsatzstoffes vorsieht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Entgasung durch Ultraschall, Vakuumentgasung, Destillation, Unterdruck/Einfrierzyklen, Thermische Entgasung, Chemische Verfahren, Gasentfernung mittels Inertgas; Zusatz von Entlüftungsadditiven sowie Zentrifugieren oder eine Kombination zweier oder mehrerer dieser Maßnahmen durchführt.
- 25 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass man im Schritt (a) Siliziumalkoxide einsetzt, die der Formel (I) folgen
- 30
$$\text{Si}(\text{OR})_4 \quad (\text{I})$$
 in der R für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass man im Schritt (a) als Siliziumalkoxid Tetraethylorthosilikat (TEOS) einsetzt.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass man im Schritt (a) bezogen auf die Siliziumalkoxide etwa 1 bis etwa 60 Gew.-% Mineralsäure einsetzt.
- 35 6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass man im Schritt (a) die Hydrolyse der Siliziumalkoxide bei einer Temperatur im Bereich von etwa 1 bis etwa 100 °C durchführt.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass man im Schritt (b) hochdispersive Kieselsäuren einsetzt, die BET-Oberflächen im Bereich von etwa 30 bis etwa 100 m²/g aufweisen.
- 5 8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass man im Schritt (b) eine wässrige Dispersion herstellt, die etwa 1 bis etwa 60 Gew.-% Kieselsäure enthält.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Produktströme (A) und (B) im Volumenverhältnis Alkoxid zu Kieselsäure von etwa 10 : 1 bis etwa 1:10 vermischt.
- 10 10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Produktströme (A) und (B) bei Temperaturen im Bereich von etwa 0 bis etwa 80 °C vermischt.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass man in den Reaktor (R3) zum Präsol kontinuierlich eine Base zu dosiert.
- 15 12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass man wenigstens einen der Schritte (a), (b) oder (c) in einem Durchflussreaktor, gegebenenfalls mit vorgeschaltetem Mischelement durchführt.
13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass man Durchflussreaktoren einsetzt, die eine Länge von etwa 50 bis etwa 1000 m und einen Querschnitt von etwa 1 bis 10 mm aufweisen.
- 20 14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Gelbildung bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100 °C durchführt.
15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Trocknung bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 150 °C durchführt.

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/066439

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C03C1/00 C01B33/158 C03C3/06 C03B19/12
 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)
 C03C C01B C03B 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 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.
Y	GB 2 165 234 A (SUWA SEIKOSHA KK) 9 April 1986 (1986-04-09) Seite 1, Zeile 27-28; Beispiel 1, 3, 5, 10, besonders 15; Anspruch 1 -----	1-15
Y	EP 2 832 690 A1 (EMPA EIDGENÖSSISCHE MATERIALPRÜFUNGS UND FORSCHUNGSANSTALT [CH]) 4 February 2015 (2015-02-04) [0011], [0033], [0040] -----	1-15
Y	US 2003/151173 A1 (WANG SHIHO [US] ET AL) 14 August 2003 (2003-08-14) Fig. 7, 8; [0002], [0008], [0048], [0052]-[0054], [0068], [0071]-[0086] ----- -/--	1-15

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 4 October 2016	Date of mailing of the international search report 14/10/2016
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 Deckwerth, Martin

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/066439

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 700 830 A1 (NOVARA TECHNOLOGY SRL [IT]) 13 September 2006 (2006-09-13) paragraphs [0004], [0009], [0059] - paragraphs [0069], [0076], [0077], [0102] - [0109]; claim 1 -----	1-15
Y	US 4 801 318 A (TOKI MOTOYUKI [JP] ET AL) 31 January 1989 (1989-01-31) examples 9,11,18,20 -----	1-15
A	EP 1 661 866 A1 (DEGUSSA [DE]) 31 May 2006 (2006-05-31) paragraphs [0017], [0026] - paragraph [0027]; example 1 -----	1-5
A	DE 699 15 891 T2 (DU PONT [US]) 10 March 2005 (2005-03-10) [0005], [0010], [0022], [0024] -----	1-15
A	WO 2013/061104 A2 (DEBRECENI EGYETEM [HU]) 2 May 2013 (2013-05-02) Fig. 6, 7; S. 3, Z. 15-S. 5, Z. 32; S. 16, Z. 15-S. 19, Z. 22 -----	1-15
A	JP S62 113737 A (SEIKO EPSON CORP) 25 May 1987 (1987-05-25) abstract -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/066439

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2165234	A	09-04-1986	AU 589577 B2 19-10-1989
			AU 4832385 A 10-04-1986
			GB 2165234 A 09-04-1986

EP 2832690	A1	04-02-2015	AU 2014298538 A1 25-02-2016
			CN 105555710 A 04-05-2016
			EP 2832690 A1 04-02-2015
			EP 3027558 A1 08-06-2016
			KR 20160054462 A 16-05-2016
			US 2016258153 A1 08-09-2016
			WO 2015014813 A1 05-02-2015

US 2003151173	A1	14-08-2003	NONE

EP 1700830	A1	13-09-2006	AU 2006222082 A1 14-09-2006
			CA 2600667 A1 14-09-2006
			CN 101137586 A 05-03-2008
			EP 1700830 A1 13-09-2006
			EP 1858815 A1 28-11-2007
			JP 2008532899 A 21-08-2008
			US 2008223078 A1 18-09-2008
			WO 2006094874 A1 14-09-2006

US 4801318	A	31-01-1989	DE 3390375 C2 30-11-1989
			DE 3390375 T 07-02-1985
			EP 0131057 A1 16-01-1985
			GB 2140408 A 28-11-1984
			NL 8320410 A 01-11-1984
			SG 39588 G 27-01-1989
			US 4681615 A 21-07-1987
			US 4801318 A 31-01-1989
			WO 8402519 A1 05-07-1984

EP 1661866	A1	31-05-2006	AU 2005309086 A1 01-06-2006
			BR PI0518673 A2 02-12-2008
			CA 2589178 A1 01-06-2006
			CN 101065334 A 31-10-2007
			EP 1661866 A1 31-05-2006
			EP 1828067 A1 05-09-2007
			US 2008302135 A1 11-12-2008
WO 2006056291 A1 01-06-2006			

DE 69915891	T2	10-03-2005	AT 262487 T 15-04-2004
			AU 769659 B2 29-01-2004
			BR 9916752 A 14-08-2001
			CA 2362059 A1 22-03-2001
			CN 1330609 A 09-01-2002
			CZ 20011664 A3 16-01-2002
			DE 69915891 D1 29-04-2004
			DE 69915891 T2 10-03-2005
			DK 1220817 T3 01-06-2004
			EP 1220817 A1 10-07-2002
			ES 2216645 T3 16-10-2004
			HU 0104389 A2 28-03-2002
			JP 4593046 B2 08-12-2010
			JP 2003509318 A 11-03-2003
			NO 20012654 A 30-05-2001
			NZ 511672 A 25-10-2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/066439

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		PL 349465 A1	29-07-2002
		PT 1220817 E	30-06-2004
		SK 6582001 A3	07-01-2002
		TR 200102987 T2	21-02-2002
		US 6060523 A	09-05-2000
		WO 0119730 A1	22-03-2001

WO 2013061104 A2	02-05-2013	US 2014323589 A1	30-10-2014
		WO 2013061104 A2	02-05-2013

JP S62113737 A	25-05-1987	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C03C1/00 C01B33/158 C03C3/06 C03B19/12 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C03C C01B C03B 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, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	GB 2 165 234 A (SUWA SEIKOSHA KK) 9. April 1986 (1986-04-09) Seite 1, Zeile 27-28; Beispiel 1, 3, 5, 10, besonders 15; Anspruch 1 -----	1-15
Y	EP 2 832 690 A1 (EMPA EIDGENÖSSISCHE MATERIALPRÜFUNGS UND FORSCHUNGSANSTALT [CH]) 4. Februar 2015 (2015-02-04) [0011], [0033], [0040] -----	1-15
Y	US 2003/151173 A1 (WANG SHIHO [US] ET AL) 14. August 2003 (2003-08-14) Fig. 7, 8; [0002], [0008], [0048], [0052]-[0054], [0068], [0071]-[0086] ----- -/--	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
4. Oktober 2016	14/10/2016	
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 Deckwerth, Martin	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 1 700 830 A1 (NOVARA TECHNOLOGY SRL [IT]) 13. September 2006 (2006-09-13) Absätze [0004], [0009], [0059] - Absätze [0069], [0076], [0077], [0102] - [0109]; Anspruch 1 -----	1-15
Y	US 4 801 318 A (TOKI MOTUYUKI [JP] ET AL) 31. Januar 1989 (1989-01-31) Beispiele 9,11,18,20 -----	1-15
A	EP 1 661 866 A1 (DEGUSSA [DE]) 31. Mai 2006 (2006-05-31) Absätze [0017], [0026] - Absatz [0027]; Beispiel 1 -----	1-5
A	DE 699 15 891 T2 (DU PONT [US]) 10. März 2005 (2005-03-10) [0005], [0010], [0022], [0024] -----	1-15
A	WO 2013/061104 A2 (DEBRECENI EGYETEM [HU]) 2. Mai 2013 (2013-05-02) Fig. 6, 7; S. 3, Z. 15-S. 5, Z. 32; S. 16, Z. 15-S. 19, Z. 22 -----	1-15
A	JP S62 113737 A (SEIKO EPSON CORP) 25. Mai 1987 (1987-05-25) Zusammenfassung -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/066439

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2165234	A	09-04-1986	AU 589577 B2 19-10-1989
			AU 4832385 A 10-04-1986
			GB 2165234 A 09-04-1986

EP 2832690	A1	04-02-2015	AU 2014298538 A1 25-02-2016
			CN 105555710 A 04-05-2016
			EP 2832690 A1 04-02-2015
			EP 3027558 A1 08-06-2016
			KR 20160054462 A 16-05-2016
			US 2016258153 A1 08-09-2016
			WO 2015014813 A1 05-02-2015

US 2003151173	A1	14-08-2003	KEINE

EP 1700830	A1	13-09-2006	AU 2006222082 A1 14-09-2006
			CA 2600667 A1 14-09-2006
			CN 101137586 A 05-03-2008
			EP 1700830 A1 13-09-2006
			EP 1858815 A1 28-11-2007
			JP 2008532899 A 21-08-2008
			US 2008223078 A1 18-09-2008
			WO 2006094874 A1 14-09-2006

US 4801318	A	31-01-1989	DE 3390375 C2 30-11-1989
			DE 3390375 T 07-02-1985
			EP 0131057 A1 16-01-1985
			GB 2140408 A 28-11-1984
			NL 8320410 A 01-11-1984
			SG 39588 G 27-01-1989
			US 4681615 A 21-07-1987
			US 4801318 A 31-01-1989
			WO 8402519 A1 05-07-1984

EP 1661866	A1	31-05-2006	AU 2005309086 A1 01-06-2006
			BR PI0518673 A2 02-12-2008
			CA 2589178 A1 01-06-2006
			CN 101065334 A 31-10-2007
			EP 1661866 A1 31-05-2006
			EP 1828067 A1 05-09-2007
			US 2008302135 A1 11-12-2008
WO 2006056291 A1 01-06-2006			

DE 69915891	T2	10-03-2005	AT 262487 T 15-04-2004
			AU 769659 B2 29-01-2004
			BR 9916752 A 14-08-2001
			CA 2362059 A1 22-03-2001
			CN 1330609 A 09-01-2002
			CZ 20011664 A3 16-01-2002
			DE 69915891 D1 29-04-2004
			DE 69915891 T2 10-03-2005
			DK 1220817 T3 01-06-2004
			EP 1220817 A1 10-07-2002
			ES 2216645 T3 16-10-2004
			HU 0104389 A2 28-03-2002
			JP 4593046 B2 08-12-2010
			JP 2003509318 A 11-03-2003
			NO 20012654 A 30-05-2001
			NZ 511672 A 25-10-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/066439

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		PL 349465 A1	29-07-2002
		PT 1220817 E	30-06-2004
		SK 6582001 A3	07-01-2002
		TR 200102987 T2	21-02-2002
		US 6060523 A	09-05-2000
		WO 0119730 A1	22-03-2001

WO 2013061104 A2	02-05-2013	US 2014323589 A1	30-10-2014
		WO 2013061104 A2	02-05-2013

JP S62113737 A	25-05-1987	KEINE	
