

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b>  <b>C01B 33/26, B01J 21/12</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/15497</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 16. April 1998 (16.04.98)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/DE97/02250 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 27. September 1997 (27.09.97)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 196 41 141.6      5. Oktober 1996 (05.10.96)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> RWE-DEA AKTIENGESELLSCHAFT FÜR MINERALOEL UND CHEMIE [DE/DE]; Überseering 40, D-22297 Hamburg (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> BRASCH, Andrea [DE/DE]; Lütjenmarschweg 16, D-25704 Meldorf (DE). DIBLITZ, Klaus [DE/DE]; Blankeneser Chaussee 16, D-22869 Hamburg (DE). MEYER, Arnold [DE/DE]; Hohe Geest 1, D-25693 St. Michaelisdonn (DE).  <b>(74) Anwalt:</b> SCHUPFNER, Gerhard, D.; Müller, Schupfner & Gauger, Karlstrasse 5, D-21244 Buchholz (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.  Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR PRODUCING DISPERSIBLE ALUMINIUM SILICATES  <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DISPERGIERBAREN ALUMOSILIKATEN  <b>(57) Abstract</b>  Disclosed is a method for producing aluminium silicates of a high degree of purity by hydrolyzing aluminium compounds and silicon compounds and applying a hydrothermal treatment.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von in wäßrigen und/oder in wäßrig-sauren Medien dispergierbaren Alumosilikaten von hoher Reinheit durch Hydrolyse von Aluminiumverbindungen und Kieselsäureverbindungen und hydrothermalen Behandlung.		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbajdschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Verfahren zur Herstellung von dispergierbaren Alumosilikaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von in wäßrigen oder in wäßrig-sauren Medien dispergierbaren Alumosilikaten von hoher Reinheit durch Hydrolyse von Aluminiumverbindungen und Kieselsäureverbindungen und hydrothormaler Behandlung.

Alumosilikate kommen in großer Zahl in den unterschiedlichsten Modifikationen in der Natur vor. Darunter gibt es zahlreiche Verbindungen mit definierten kristallinen Strukturen wie z.B. Muskovit, Nephelin oder Chabasit. Ersetzt man in der Raumnetzstruktur von Silikaten die Siliciumatome teilweise durch Aluminiumatome unter Erhalt der Raumnetzstruktur nennt man solche Verbindungen Zeolithe.

Neben natürlichen Vorkommen existiert eine Reihe synthetisch hergestellter Alumosilikate. Diese können ebenfalls kristallchemisch definiert sein, es kann sich aber auch um physikalische Mischungen von Aluminiumhydroxid und Kieselsäuren in unterschiedlich wasserreicher Form handeln. Ebenfalls ist es möglich, daß neben dem Vorliegen von physikalischen Mischungen gleichzeitig auch kristallchemisch definiertes Alumosilikat vorliegt.

Ein übliches Herstellverfahren für solche Alumosilikate ist die Umsetzung von Tonen wie Kaolin mit Kieselsäure und Natriumhydroxid. Ein weiterer Syntheseweg ist die Cogelierung von Aluminiumhydroxidsolen mit Kieselsäuresolen und nachfolgender Ausfällung [GB 2166971-C]. Ebenfalls ist die Ausfällung eines Aluminiumsalzes in einem Kieselsäuresol bekannt [CA 848966-A].

Die oben beschriebenen Verfahren haben den Nachteil, daß die gewünschten Sole oder Dispersionen nur nach der Herstellung vorliegen, ein nachfolgend getrocknetes Pulver jedoch nur unzureichend oder unter Verwendung von Lösemittelgemischen in den dispergierten Zustand zu bringen ist. Nachteilig ist ebenfalls, daß die so erhaltenen Sole oder Dispersionen einen hohen Gehalt an Alkali- oder Erdalkalimetallen enthalten, da diese Metalle zur Stabilisierung der Kieselsäure eingesetzt werden. Die nachfolgende Reinigung durch z.B. Ionenaustausch gelingt nur unvollständig, so daß etwa typische Gehalte an Alkali- oder Erdalkalimetallen nach erfolgter Reinigung bei 0,1 % (= 1000 ppm) liegt (US 3933621). In der heterogenen Katalyse werden hochreine Katalysatorträger gefordert, deren Alkali- und/oder Erdalkalimetallgehalt unter 100 ppm liegt, vor

allem sollte der Natriumoxidgehalt kleiner als 50 ppm sein. Zur Herstellung solch hochreiner Alumosilikate beschreibt das deutsche Patent DE 38 39 580-C1 einen Weg mittels ionenausgetauschter Orthokieselsäure. Die so hergestellten Alumosilikate besitzen die gewünschte hohe Reinheit, sie sind jedoch nicht dispergierbar.

5

Alumosilikate sind mit Aluminiumhydroxiden physikalisch/chemisch nicht vergleichbar. Sie besitzen z.B. eine stärkere Acidität der Oberfläche wegen des stärker Lewis-sauren Charakters der Kieselsäure. Diese Eigenschaft wird für eine Vielzahl von katalytischen Prozessen wie der Entschwefelung, Denitrifizierung, Oxidation, dem Hydrocracken und dem mildem Hydrocracken genutzt.

10

Moderne Katalysatoren bestehen oft aus einer Vielzahl unterschiedlicher Trägermaterialien (siehe z.B. GB 2166971-C). Es liegt auf der Hand, daß eine möglichst homogene Durchmischung solcher Trägermaterialien bei der Herstellung angestrebt wird, um einheitliche Kompositionen dieser Katalysatorträger zu gewährleisten. Aus diesem Grund ist ein dispergierbares Alumosilikat vorteilhaft. Diese Eigenschaft ist ebenfalls vorteilhaft für die Aufbringung einer Schicht eines solchen dispergierbaren Alumosilikates auf Substraten. Diese Technik kann im Bereich der Katalyse ebenso wie in der Beschichtung von Werkstoffen angewandt werden. Aus den obengenannten Ausführungen ergibt sich der Bedarf nach hochreinen dispergierbaren Alumosilikaten.

15

20

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, eine Synthese von dispergierbaren Alumosilikaten zu entwickeln, welche die nachfolgenden Vorteile besitzt:

- Die erfindungsgemäß hergestellten Alumosilikate sollen auch nach Trocknung und Konfektionierung in Pulverform in wäßrigen Lösungen ohne Zusatz oder Behandlung mit organischen Lösungsmitteln dispergierbar sein.
- Die erfindungsgemäß hergestellten Alumosilikate sollen eine hohe Reinheit besitzen.
- Die zur Herstellung dieser Verbindungen eingesetzten Ausgangsstoffe sollen leicht verfügbar sein.
- Der Preis der Ausgangsstoffe soll ein wirtschaftliches Verfahren ermöglichen.
- Der Herstellungsprozeß soll kontinuierlich und diskontinuierlich möglich sein.

25

30

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß durch das nachstehend beschriebene Verfahren Alumosilikate zugänglich sind, die die der Erfindung zugrundeliegenden Aufgaben lösen.

35

Die vorliegende Erfindung besteht in einem Verfahren zur kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Herstellung von in wäßrigen und/oder wäßrig-sauren Medien dispergierbaren Alumosilikaten mit hoher Reinheit. Zum Erreichen der gewünschten Eigenschaften wird folgendes Verfahren angewandt:

5

Verfahren zur Herstellung von in wäßrigen und/oder wäßrig-sauren Medien dispergierbaren Alumosilikaten, indem man

- (A) gemeinsam oder zeitlich bzw. räumlich von einander getrennt, bevorzugt gemeinsam, eine oder mehrere hydrolysierbare Aluminiumverbindung(en) hydrolysiert
- 10 (B) und diese vor, während oder nach der Hydrolyse, bevorzugt vor oder während der Hydrolyse, in Kontakt mit einer oder mehreren Kieselsäureverbindung(en) bringt und
- (C) die vereinigten Verbindungen / Umsetzungsprodukte gemeinsam einer hydrothermalen Alterung in wäßriger Umgebung und in Gegenwart einer einwertigen organischen C1- bis C6- Säure oder einer einwertigen anorganischen Säure, bei
- 15 Temperaturen von 40 bis 220 °C über einen Zeitraum von größer 0,5 h während oder nach der Hydrolyse unterzieht.

20

Die Hydrolyse kann bei 20 bis 98°C, vorzugsweise bei 50 bis 98°C, besonders bevorzugt bei 85 bis 98°C durchgeführt werden. Die hydrolysierbaren Aluminiumverbindungen im Sinne dieser Erfindung sind alle Aluminiumverbindungen, die bei Umsetzung mit Wasser Al-OH und/oder Al-O-Al Strukturen ausbilden. Exemplarisch seien für die Aluminiumverbindungen Aluminiumalkoholate, Aluminiumhydroxyalkoholate, Aluminiumoxyalkoholate, Aluminiumacetylacetonate, Aluminiumalkylchloride oder

25 Aluminiumcarboxylate genannt.

Die hydrolysierbare Aluminiumverbindungen sind bevorzugt aber Verbindung des Typs  $\text{Al}(\text{O}-\text{R}-\text{A}-\text{R}')_{3-n}(\text{O}-\text{R}'')_n$ , wobei unabhängig voneinander und ggf. für jeden Rest unterschiedlich

30

R'' ein verzweigter oder unverzweigter, cyclischer oder acyclischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30, insbesondere 2 bis 12 Kohlenstoffatomen ist,

35

R' ein verzweigter oder unverzweigter, cyclischer oder acyclischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, insbesondere ein Alkylrest mit 4 - 8 Kohlenstoffatomen,

R ein zweiwertiger und verzweigter oder unverzweigter, cyclischer oder acyclischer oder aromatischer C1- bis C10- Kohlenwasserstoffrest ist, insbesondere

re ein Alkylrest mit 1 - 5 Kohlenstoffatomen, insbesondere bevorzugt mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen., wobei dieser besonders bevorzugt unverzweigt und acyclisch ist,

A für ein Heteroatom aus der Hauptgruppe 6 (Sauerstoff-Gruppe) oder Hauptgruppe 5 (Stickstoff-Gruppe) des Periodensystems, bevorzugt für Sauerstoff oder Stickstoff selbst steht, wobei wenn A für ein Element der Hauptgruppe 5 steht trägt A zur Absättigung seiner Valenzen als weitere Substituenten Wasserstoff, oder einen C1- bis C10- Alkyl- oder einen C6- bis C10- Aryl-/Alkylarylrest und

n ein Index für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 ist.

Bevorzugt ist n gleich 0 oder n gleich 3. Für n gleich 0 und A gleich Sauerstoff sind Aluminiumtrisbutylenglykolate bevorzugt.

Für n gleich 3 sind die Aluminiumalkoxyverbindungen Aluminiumtrisalkoholate. Diese tragen mit steigender Präferenz C2- bis C12-, C4- bis C8-, oder C6- bis C8- Kohlenwasserstoffreste, wobei die Reste gesättigt oder ungesättigt, cyclisch oder acyclisch, verzweigt oder unverzweigt oder aromatisch, bevorzugt aber gesättigt sind. Besonders bevorzugt sind lineare gesättigte C6- bis C8- Kohlenwasserstoffreste. Hydrolysierbare Aluminiumalkoholate können z.B. nach dem Verfahren der EP-0 111 115-A1 hergestellt werden.

Die hydrolysierbaren Metallverbindungen können zuvor durch Destillation, Filtration oder Zentrifugation gereinigt werden. Für die Kieselsäure ist ein Ionenaustausch, bevorzugt an Ammoniumionen enthaltenden Austauschharzen, von Metallionen, insbesondere Natrium, eine wirkungsvolle Reinigungsprozedur.

Während oder nach der Hydrolyse muß für die hydrothermale Behandlung eine Säure anwesend sein. Diese Säure ist eine einwertige organische C1- bis C6- Säure oder eine einwertige anorganische Säure (bzw. eine einwertige Mineralsäure) wie HCl oder HNO<sub>3</sub>. Die Säure kann auch nach der Hydrolyse zugegeben werden, solange sie während der hydrothermalen Behandlung zugegen ist. Der Zusatz der Säure bzw. eines Säurebildners erfolgt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren vor der ersten Trocknung des Alumosilikates.

Einwertige organische C1- bis C6- Säuren im Sinne der Erfindung sind organische Verbindungen, die zumindest 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten und in Gegenwart von

Wasser sauer, d.h. als Protonenspender, reagieren und bezogen auf das Säuremolekül lediglich ein Proton freigeben können.. Eingeschlossen in diese Definition sind zum Beispiel Säurechloride, Sulfonsäuren und andere organische Verbindungen, die in Wasser  $-COOH$  bzw.  $-COO^-$  Gruppen ausbilden.

5

Die Menge an zugesetzter Säure beträgt 0,1 bis 2,0 g, bezogen auf ein 1 g eingesetzten Feststoff, bevorzugt sind 0,2 bis 0,8 g Säure. Die hydrothermale Alterung wird bevorzugt über einen Zeitraum von 1 h bis 22 h durchgeführt. Als besonders geeignet hat sich eine Dauer von 2 h bis 18 h und eine Temperatur von 80 - 130 °C erwiesen.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich weiterhin dadurch aus, daß abgesehen von den Edukten bzw. Produkten frei von organischen Lösungsmitteln und im wesentlichen in alkoholisch / wäßriger oder vorzugsweise wäßriger Umgebung umgesetzt werden kann.

15

Die Edukte können in einem Verhältnis von 99,5 Gew% zu 0,5 Gew% bis 70 Gew% zu 30 Gew%, vorzugsweise von 98 Gew% zu 2 Gew% bis 70 Gew% zu 30 Gew%, jeweils bezogen auf  $Al_2O_3$  zu  $SiO_2$  eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Produkt der Umsetzung kann weiterhin bei Temperaturen zwischen 550 °C und 1500 °C für 0,5 bis 20

20

Die dispergierbaren Alumosilikate können als Katalysator, als Katalysatorträger für katalytische Prozesse und zur Herstellung derselben, als Ausgangsmaterial für keramische Werkstoffe, als Beschichtungsmaterial, als Binderkomponente und als Rheologie-

25

modifikatoren in wässrigen Systemen verwendet werden.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Kieselsäureverbindungen sind z.B. Kondensationsprodukte der Orthokieselsäure, insbesondere niedrige Kondensationsprodukte und besonders bevorzugt Orthokieselsäure selbst. Die erfindungsgemäß einzusetzenden Kieselsäureverbindungen lassen sich auch in situ durch Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid herstellen. Für die Hydrolyse findet bevorzugt Wasser Anwendung.

30

Unter dem Begriff "dispergierbare Alumosilikate" im Sinne der Erfindung versteht man solche Alumosilikate welche sich ausgehend von der trockenen, zweckmäßigerweise pulverförmigen Form zumindest zu größer 90 Gew.%, besser zu größer 95 Gew.%, in wäßrigen Medien dispergieren lassen. Das heißt zu größer 90 Gew.%, besser zu größer 95 Gew.% nach dem Dispergieren im dispergierten Zustand verbleiben. Zum Quantifi-

35

zieren der Dispergierbarkeit wird auf die im experimentellen Teil beschriebene Methode verwiesen. Zur Trocknung der so erhaltenen wäßrigen Produkte können die üblichen Verfahren wie Sprühtrocknung oder Trommeltrocknung angewandt werden. Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Alumosilikate läßt sich kontinuierlich und diskontinuierlich ausgestalten.

Zur Dispergierung der erfindungsgemäßen Alumosilikate können in Wasser verdünnte Säuren verwandt werden. Diese können anorganische einwertige Säuren wie Salzsäure, oder Salpetersäure oder C1- bis C6-organische Säuren sein, bevorzugt sind einwertige Säuren. Die Konzentration der zum Dispergieren zu verwendenden Säure kann von 0,1 % bis 40 Gew.% (bezogen auf die reine Säure) reichen. Bevorzugt sind aber geringere Mengen etwa 0,1 bis 5 Gew.%. In einigen Fällen kann zur Dispergierung lediglich Wasser verwandt werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen lassen sich Kalzinieren. Zum Kalzinieren werden die erfindungsgemäßen Verbindungen in einen Ofen bei Temperaturen zwischen vorzugsweise 550 °C und 1500 °C über einen Zeitraum von vorzugsweise 3 h bis 24 h gehalten. Das so hergestellte Metalloxid weist ebenfalls die geforderte hohe Reinheit auf.

Die folgende Tabelle 1 zeigt erfindungsgemäß hergestellte Alumosilikate, sowie deren Dispergierbarkeit D.

**Tabelle 1**

Verbindung	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : SiO <sub>2</sub> [Gew.:%:Gew%]	HNO <sub>3</sub> * [Gew%]	Alterung [h bei °C]	Dispergierbarkeit D [%]
1	95,0 : 5,0	0,5	16h / 95 °C	98
2	90,5 : 9,5	0,8	16h / 95 °C	95
3	94,9 : 5,1	0,6	5h / 95 °C	97
4	90,7 : 9,3	1,0	5h / 95 °C	96
5	70,5 : 29,5	-	5h / 95 °C	99
A	95,1 : 4,9	30	-	nicht dispergierbar
B	50,4 : 49,6	30	-	nicht dispergierbar
C	68,8 : 31,2	30	5 h / 95 °C	nicht dispergierbar

*Legende: Verbindung A und B sind konventionell hergestellte Alumosilikate, C ist ein erfindungsgemäß mit hydrothormaler Behandlung jedoch ohne Säurezusatz hergestelltes Alumosilikat, A bis C sind Vergleichsubstanzen, es sind jeweils 10 Gew% Feststoff Alumosilikat dispergiert worden, \* Dispergiersäure.*

Tabelle 2 gibt die physikalischen Daten der erfindungsgemäßen Alumosilikate im Vergleich zu zwei Standard-Alumosilikaten A und B wieder. Die als Vergleichssubstanzen dienenden Alumosilikate A und B sind durch Vermischen einer Tonerdedispersion mit Kieselsäure hergestellt.

5

*Tabelle 2*

Verbindung	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : SiO <sub>2</sub> [Gew.%]	Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Porenvolumen [ml/g]
1	95,0 : 5,0	368	0,50
2	90,5 : 9,5	409	0,50
3	94,9 : 5,1	350	0,49
4	90,7 : 9,3	364	0,48
5	70,5 : 29,5	246	0,11
A	95,1 : 4,9	314	0,54
B	50,4 : 49,6	452	0,60

10 Die erfindungsgemäß hergestellten dispergierbaren Alumosilikate besitzen eine hohe Reinheit. Insbesondere sind die für die Anwendung in der Katalyse besonders nachteiligen Alkali- und Erdalkalimetallgehalte sehr gering. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Spurenelementbestimmung mittels ICP dargelegt. Eine weitere Erhöhung der Reinheit gegenüber den Werten aus Tabelle 3 kann durch Verwendung von bidestilliertem  
15 Wasser und Gefäßen aus inertem Material erzielt werden.

*Tabelle 3*

Verbindung	Na <sub>2</sub> O [PPM]	Li <sub>2</sub> O [PPM]	MgO [PPM]	CaO [PPM]	TiO <sub>2</sub> [PPM]	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [PPM]
1	< 10	< 5	< 10	< 10	< 50	50
2	< 10	< 5	< 10	< 10	< 50	34
3	15	< 5	< 10	< 10	< 50	28

20 *Legende: Die Summe anderer Elemente wie Pb, Zn, Ni, Cr, Cu, Mn, Mo und Ga beträgt kleiner 50 PPM*

**Beispiele (allgemein)**

Zur Analyse der erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen wurden die Verunreinigungen durch Spurenelemente mittels induktiv gekoppelter Plasmaspektroskopie bestimmt. Oberflächen wurden mittels BET (3-Punkt Methode) ermittelt, Porenvolumina zusätzlich mittels Quecksilberporosimetrie (Porosimeter Autopore II 9220, Mikromeritics), sowie mittels Stickstoffporosimetrie (Flow Prep 060, Gemini 2360, 2375 Mikromeritics). Zum Kalzinieren wurden die erfindungsgemäßen Verbindungen in einem Muffelofen Temperaturen zwischen 550 °C und 1500 °C ausgesetzt. Zur Hydrolyse wurde deionisiertes Wasser verwendet.

Zur Bestimmung der Dispergierbarkeit D wurde folgende Methode angewandt. Eine Menge des trockenen Feststoffes wird mit einer verdünnten Säure, etwa Salpetersäure, in einem Becherglas aufgerührt. Danach wird mit einem Rührer 10 Min. gerührt (800-850 upm) und die Aufschlammung quantitativ in Zentrifugengläser überführt. Man zentrifugiert 20 Min. bei 2400 Umin<sup>-1</sup> und gießt dann die überstehende Lösung ab und trocknet den verbleibenden Rückstand im Zentrifugenglas mindestens 0,5 Std. bei 573 K (300°C). Das Zentrifugenglas wird mit und anschließend ohne Rückstand gewogen. Aus der Differenz erhält man die Auswaage des nichtdispergierten Feststoffes.

$$\begin{aligned} \text{nicht dispergierbarer Anteil in \%} &= (\text{g Rückstand} \times 100 / \text{Einwaage Tonerde g}) \\ \text{dispergierter Anteil D in \%} &= 100 - \text{nicht dispergierter Anteil in \%} \end{aligned}$$

**Beispiel 1 (Verbindung 1):**

In einem 2000 ml Dreihalskolben wurden 487 g Wasser und 87,7 g wäßrige Kieselsäure (3,6 Gew.%) vorgelegt und auf 75°C erhitzt. Es wurden insgesamt 500 g Aluminiumtrishexanolat (Al-Gehalt = 6,35 Gew.%) in drei Schritten mit je 15 min Zeitunterschied zu der Mischung zugegeben und 30 min. gerührt. Danach erfolgte die Zugabe von 6,3 g einer 65 %igen Salpetersäure. Man dekantierte den Alkohol ab und verdünnte auf etwa 5% Feststoff. Man erhitzte auf 95°C und hielt die Temperatur über 16 h. Die verbleibende wäßrige Phase wurde durch Wasserdampfdestillation von Alkoholresten befreit. Die Trocknung erfolgte durch Sprühtrocknung.

**Beispiel 2 (Verbindung 2):**

In einem 2000 ml Dreihalskolben wurden 390 g Wasser und 185 g wäßrige Kieselsäure (3,6 Gew.%) vorgelegt und auf 75 °C erhitzt. Es wurden insgesamt 500 g Aluminium-

trishexanolat (Al-Gehalt = 6,35 Gew.%) in drei Schritten mit je 15 min. Zeitunterschied zu der Mischung zugegeben und 30 min. gerührt. Danach erfolgte die Zugabe von 6,7 g einer 65 %igen Salpetersäure. Man dekantierte den Alkohol und verdünnte auf etwa 5% Feststoff. Man erhitzte auf 95°C und hielt die Temperatur über 16 h. Die verbleibende wäßrige Phase wurde durch Wasserdampfdestillation von Alkoholresten befreit. Die Trocknung erfolgte durch Sprühtrocknung.

Beispiel 3 (Verbindung 3):

In einem 2000 ml Dreihalskolben wurden 490 g Wasser und 78,3 g wäßrige Kieselsäure (4,0 Gew.%) vorgelegt und auf 75 °C erhitzt. Es werden insgesamt 500 g Aluminiumtrishexanolat (Al-Gehalt = 6,3 Gew.%) in drei Schritten mit je 15 min. Zeitunterschied zu der Mischung zugegeben und 30 min. gerührt. Danach erfolgte die Zugabe von 6,3 g einer 65%igen Salpetersäure. Man dekantierte den Alkohol und verdünnte auf etwa 5% Feststoff. Man erhitzte auf 95°C und hielt die Temperatur über 5 h. Die verbleibende wäßrige Phase wurde durch Wasserdampfdestillation von Alkoholresten befreit. Die Trocknung erfolgte durch Sprühtrocknung.

Beispiel 4 (Verbindung 4):

In einem 2000 ml Dreihalskolben wurden 383 g Wasser und 185 g wäßrige Kieselsäure (3,6 Gew.%) vorgelegt und auf 75 °C erhitzt. Es wurden insgesamt 500 g Aluminiumtrishexanolat (Al-Gehalt = 6,35 Gew.%) in drei Schritten mit je 15 min. Zeitunterschied zu der Mischung zugegeben und 30 min. gerührt. Danach erfolgte die Zugabe von 6,7 g einer 65 %igen Salpetersäure. Man dekantierte den Alkohol und verdünnte auf etwa 5% Feststoff. Man erhitzte auf 95°C und hielt die Temperatur über 5 h. Die verbleibende wäßrige Phase wurde durch Wasserdampfdestillation von Alkoholresten befreit. Die Trocknung erfolgte durch Sprühtrocknung.

Beispiel 5 (Verbindung 5):

In einem 2000 ml Dreihalskolben wurden 654 g wäßrige Kieselsäure (3,9 Gew.%) und 67 g Salpetersäure (65 Gew.%) vorgelegt und auf 75 °C erhitzt. Man gab insgesamt 500 g Aluminiumtrishexanolat (Al-Gehalt = 6,3 Gew.%) in drei Schritten mit je 15 min. Zeitunterschied zu der Mischung und ließ 30 min. rühren. Man erhitzte auf 95°C und hielt die Temperatur über 5 h, wobei auf etwa 5% Feststoff verdünnt wurde. Der überstehende Alkohol wurde abdekantiert, die verbleibende wäßrige Phase durch Wasserdampfdestillation von Alkoholresten befreit. Die Trocknung erfolgte durch Sprühtrocknung.

Beispiel 6 (Verbindung C):

In einem 2000 ml Dreihalskolben wurden 638 g wäßrige Kieselsäure vorgelegt und auf 75°C erhitzt. Man gab insgesamt 500 g Aluminiumtrishexanolat (Al-Gehalt = 6,35 wt.%) in drei Schritten mit je 15 min. Zeitunterschied zu der Mischung und ließ 30 min. rühren. Man dekantierte den Alkohol und verdünnte auf etwa 5% Feststoff. Man erhitzte auf 95°C und hielt die Temperatur über 5 h. Die verbleibende wäßrige Phase wurde durch Wasserdampfdestillation von Alkoholresten befreit. Die Trocknung erfolgte durch Sprühtrocknung.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von in wäßrigen und/oder in wäßrig-sauren Medien dispergierbaren Alumosilikaten, **dadurch gekennzeichnet**, daß man
- 5 (A) gemeinsam oder zeitlich bzw. räumlich von einander getrennt, bevorzugt gemeinsam, eine oder mehrere hydrolysierbare Aluminiumverbindung(en) hydrolysiert
- (B) und diese vor, während oder nach der Hydrolyse in Kontakt mit einer oder mehreren Kieselsäureverbindung(en) bringt und
- 10 (C) die Umsetzungsprodukte gemeinsam nach der Hydrolyse oder auch schon während der Hydrolyse einer hydrothermalen Alterung in wäßrigem Medium in Gegenwart einer einwertigen organischen C1- bis C6- Säure oder einer einwertigen anorganischen Säure bei Temperaturen von 40 bis 220 °C über einen Zeitraum von größer 0,5 h unterzieht, sowie
- 15 (D) ggf. anschließend kalziniert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als hydrolysierbare Aluminiumverbindungen Verbindungen des Typs  $\text{Al}(\text{O-R-A-R}')_{3-n}(\text{O-R}'')_n$  einsetzt, wobei
- 20 R'' ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen ist,  
R' ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist,  
R ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist und  
A für ein Heteroatom aus der Hauptgruppe 6 (Sauerstoff-Gruppe) oder Hauptgruppe 5 (Stickstoff-Gruppe) des Periodensystems, bevorzugt für Sauerstoff oder Stickstoff selbst steht, wobei wenn A für ein Element der Hauptgruppe 5 steht A zur Absättigung seiner Valenzen als weitere Substituenten Wasserstoff, oder einen C1- bis C10- Alkyl- oder einen C6- bis C10- Aryl-/Alkylarylrest trägt, und
- 25 n ein Index für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 ist.
- 30 3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß n gleich 0 ist.
4. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß n gleich 3 ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als hydrolysierbare Aluminiumverbindungen Aluminiumalkoholate mit C2- bis C12-, bevorzugt C4- bis C8-, besonders bevorzugt gesättigte C6- bis C8- Kohlenwasserstoffresten einsetzt.
- 35

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Kieselsäureverbindung Orthokieselsäure und/oder Kondensationsprodukte der Orthokieselsäure eingesetzt werden.
- 5
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die hydrolysierbaren Metallverbindungen zuvor durch Destillation, Filtration oder Zentrifugation gereinigt wurden und/oder durch Ionenaustausch, die Kieselsäure bevorzugt an Ammoniumionen enthaltenden Austauschharzen, von Metal-
- 10 lationen befreit wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß man bei 20 bis 98°C, vorzugsweise bei 85 bis 98°C hydrolisiert.
- 15
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Säure vor, während oder erst nach der Hydrolyse und vor der hydrothermalen Behandlung zugegeben wird.
- 20
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 **dadurch gekennzeichnet**, daß die Säure nach der Hydrolyse und vor oder während der hydrothermalen Behandlung zugegeben wird.
- 25
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die hydrothermale Alterung über einen Zeitraum von 0,5 h bis 24 h, bevorzugt 2 h bis 18 h, durchgeführt wird.
- 30
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die hydrothermale Alterung bei 80 - 130 °C durchgeführt wird.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verhältnis der eingesetzten Aluminiumverbindungen zu den Siliciumverbindungen 99,5 Gew% zu 0,5 Gew% bis 70 Gew% zu 30 Gew%, jeweils bezogen auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ , beträgt.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Produkt der Umsetzung bei Temperaturen zwischen 550 °C und 1500 °C für 0,5 bis 24 h kalziniert wird.

5

15. Verwendung der nach dem Verfahren der vorhergehenden Ansprüche hergestellten Alumosilikate als Katalysatoren, als Katalysatorträger, zur Herstellung von Katalysatoren, als Ausgangsmaterial für keramische Werkstoffe, Beschichtungsmaterial, als Binderkomponente und/oder als Rheologiemodifikatoren in wäßrigen Systemen.

10

16. Alumosilikate hergestellt nach einem der Verfahren der Ansprüche 1 bis 14.

17. Alumosilikate dispergiert in wäßrigen oder wäßrig/alkoholischen Medien, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Alumosilikate hergestellt ist nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 14.

15

18. Alumosilikate dispergiert in wäßrigen oder wäßrig/alkoholischen Medien, gemäß Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Alumosilikate vor dem Dispergieren in dem wäßrigen oder wäßrig/alkoholischen Medium in einem getrockneten im wesentlichen wasserfreien Zustand vorgelegen hat.

20

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE 97/02250

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C01B33/26 B01J21/12

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)

IPC 6 C01B 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)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 669 162 A (FINA RESEARCH) 30 August 1995 see example 1 ---	1,2,4-6
A	EP 0 583 783 A (WACKER CHEMIE GMBH) 23 February 1994 see page 2, line 31 - page 3, line 17 ---	1
A	WO 94 26791 A (SOLVAY ;DERLETH HELMUT (DE); KOCH BENOIT (BE); RULMONT ANDRE (BE);) 24 November 1994 see page 12, line 31 - page 13, line 25; claim 1 ---	1
A	FR 2 243 020 A (TOA NENRYO KOGYO KK) 4 April 1975 see page 5, line 38 - page 6, line 13 ---	1
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in 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

30 January 1998

Date of mailing of the international search report

20. 02. 98

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Clement, J-P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna al Application No PCT/DE 97/02250
----------------------------------------------

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 527 196 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 25 November 1983 see claim 1 ---	1
A	FR 2 639 256 A (CONDEA CHEMIE GMBH) 25 May 1990 see examples 1-4 -----	1,2,5-7

1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 97/02250

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0669162 A	30-08-95	CA 2143355 A	25-08-95
		CN 1113453 A	20-12-95
		JP 8038895 A	13-02-96
-----			
EP 0583783 A	23-02-94	DE 4227594 A	24-02-94
		DE 59300284 D	27-07-95
		ES 2074376 T	01-09-95
		JP 6183722 A	05-07-94
		JP 8018815 B	28-02-96
		US 5346681 A	13-09-94
-----			
WO 9426791 A	24-11-94	BE 1007148 A	11-04-95
		AT 157101 T	15-09-97
		AT 157102 T	15-09-97
		AU 6843594 A	12-12-94
		AU 677340 B	17-04-97
		AU 6927194 A	12-12-94
		BR 9406407 A	19-12-95
		BR 9406408 A	19-12-95
		CA 2163119 A	24-11-94
		CN 1126479 A	10-07-96
		CN 1126480 A	10-07-96
		DE 69405099 D	25-09-97
		DE 69405100 D	25-09-97
		WO 9426790 A	24-11-94
		EP 0700403 A	13-03-96
		EP 0700404 A	13-03-96
		FI 955530 A	12-01-96
		FI 955531 A	12-01-96
		JP 9500663 T	21-01-97
		JP 9503234 T	31-03-97
		MX 9403604 A	31-01-95
		NO 954638 A	16-01-96
		NO 954639 A	16-01-96
NZ 266777 A	27-08-96		
NZ 267088 A	28-10-96		
PL 311673 A	04-03-96		
PL 311674 A	04-03-96		
-----			
FR 2243020 A	04-04-75	NONE	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No PCT/DE 97/02250
-------------------------------------------------

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2527196 A	25-11-83	JP 58199711 A DE 3318088 A	21-11-83 24-11-83
-----			
FR 2639256 A	25-05-90	DE 3839580 C BE 1002791 A GB 2225316 A,B JP 1862439 C JP 2144145 A NL 8902126 A SU 1771427 A US 5045519 A	05-07-90 11-06-91 30-05-90 08-08-94 01-06-90 18-06-90 23-10-92 03-09-91
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 97/02250

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C01B33/26 B01J21/12

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C01B 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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 669 162 A (FINA RESEARCH) 30. August 1995 siehe Beispiel 1 ---	1,2,4-6
A	EP 0 583 783 A (WACKER CHEMIE GMBH) 23. Februar 1994 siehe Seite 2, Zeile 31 - Seite 3, Zeile 17 ---	1
A	WO 94 26791 A (SOLVAY ; DERLETH HELMUT (DE); KOCH BENOIT (BE); RULMONT ANDRE (BE);) 24. November 1994 siehe Seite 12, Zeile 31 - Seite 13, Zeile 25; Anspruch 1 ---	1
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>o</sup> 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

30. Januar 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20. 02. 98

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Clement, J-P

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/DE 97/02250

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR 2 243 020 A (TOA NENRYO KOGYO KK) 4.April 1975 siehe Seite 5, Zeile 38 - Seite 6, Zeile 13 ---	1
A	FR 2 527 196 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 25.November 1983 siehe Anspruch 1 ---	1
A	FR 2 639 256 A (CONDEA CHEMIE GMBH) 25.Mai 1990 siehe Beispiele 1-4 -----	1,2,5-7

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. les Aktenzeichen  
PCT/DE 97/02250

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0669162 A	30-08-95	CA 2143355 A	25-08-95
		CN 1113453 A	20-12-95
		JP 8038895 A	13-02-96
-----			
EP 0583783 A	23-02-94	DE 4227594 A	24-02-94
		DE 59300284 D	27-07-95
		ES 2074376 T	01-09-95
		JP 6183722 A	05-07-94
		JP 8018815 B	28-02-96
		US 5346681 A	13-09-94
-----			
WO 9426791 A	24-11-94	BE 1007148 A	11-04-95
		AT 157101 T	15-09-97
		AT 157102 T	15-09-97
		AU 6843594 A	12-12-94
		AU 677340 B	17-04-97
		AU 6927194 A	12-12-94
		BR 9406407 A	19-12-95
		BR 9406408 A	19-12-95
		CA 2163119 A	24-11-94
		CN 1126479 A	10-07-96
		CN 1126480 A	10-07-96
		DE 69405099 D	25-09-97
		DE 69405100 D	25-09-97
		WO 9426790 A	24-11-94
		EP 0700403 A	13-03-96
		EP 0700404 A	13-03-96
		FI 955530 A	12-01-96
		FI 955531 A	12-01-96
		JP 9500663 T	21-01-97
		JP 9503234 T	31-03-97
		MX 9403604 A	31-01-95
		NO 954638 A	16-01-96
NO 954639 A	16-01-96		
NZ 266777 A	27-08-96		
NZ 267088 A	28-10-96		
PL 311673 A	04-03-96		
PL 311674 A	04-03-96		
-----			
FR 2243020 A	04-04-75	KEINE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen  
PCT/DE 97/02250

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2527196 A	25-11-83	JP 58199711 A DE 3318088 A	21-11-83 24-11-83
-----			
FR 2639256 A	25-05-90	DE 3839580 C BE 1002791 A GB 2225316 A,B JP 1862439 C JP 2144145 A NL 8902126 A SU 1771427 A US 5045519 A	05-07-90 11-06-91 30-05-90 08-08-94 01-06-90 18-06-90 23-10-92 03-09-91
-----			