

(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
30. August 2012 (30.08.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/113670 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C04B 35/14 (2006.01) **B28B 7/36** (2006.01)
C04B 35/626 (2006.01) **B28B 7/44** (2006.01)
B28B 1/26 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/052441

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Februar 2012 (14.02.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102011004748.4 25. Februar 2011 (25.02.2011) DE
102011006406.0 30. März 2011 (30.03.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE];
Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LANG, Jürgen Erwin**
[DE/DE]; Niddastr.28b, 76229 Karlsruhe (DE). **OLEK,**
Maciej [PL/DE]; Forststraße 20, 63796 Kahl (DE).
RAULEDER, Hartwig [DE/DE]; Uhlandweg 51A, 79618
Rheinfelden (DE). **FRINGS, Bodo** [DE/DE];
Grauthoffweg 106 b, 33758 Schloß Holte (DE).
BORCHERS, Georg [DE/DE]; Kurstraße 2, 61231 Bad
Nauheim (DE). **ZSCHUNKE, Florian** [DE/DE];
Homburger Landstr. 158, 60435 Frankfurt am Main (DE).

(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, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

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

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING SiO₂ MOULDINGS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SiO₂-FORMKÖRPERN

(57) Abstract: The present invention relates to a process for producing SiO₂ mouldings, comprising the preparation of a free-flowing aqueous SiO₂ composition, solidification of the aqueous SiO₂ composition and drying of the solidified SiO₂ composition, wherein the aqueous SiO₂ composition is a self-assembly composition. Furthermore, the present invention describes a moulding obtainable by the process according to the invention.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von SiO₂-Formkörpern, umfassend das Herstellen einer fließfähigen wasserhaltigen SiO₂-Masse, Verfestigen der wasserhaltigen SiO₂-Masse und Trocknen der verfestigten SiO₂-Masse, wobei die wasserhaltige SiO₂-Masse selbstorganisierend ist. Des Weiteren beschreibt die vorliegende Erfindung einen Formkörper, der durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlich ist.



WO 2012/113670 A1

Verfahren zur Herstellung von SiO₂-Formkörpern

5 Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von SiO₂-Formkörpern. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung SiO₂-Formkörper, die durch dieses Verfahren erhältlich sind.

Ein wesentlicher Kostenfaktor bei Herstellung von elektronischen Bauteilen, insbesondere von photovoltaischen Zellen, stellen die Ausgaben für das hierzu notwendige hochreine Silicium dar. Demgemäß wurden bereits große Anstrengungen unternommen, um Silicium mit dem erforderlichen Reinheitsgrad kostengünstig zu erhalten. Ein relativ kostengünstiges Verfahren wird unter anderem in WO 2010/037694 dargelegt. Bei diesem Verfahren wird SiO₂ durch Kohlenstoff in einem Lichtbogenofen zu metallischem Silicium reduziert. Als Ausgangsstoff wird
10
15 üblich ein SiO₂-Formkörper in Kombination mit einer Kohlenstoffquelle eingesetzt.

Hierzu kann SiO₂ durch ein Waschverfahren aufgereinigt werden. Das aufgereinigte SiO₂ wird üblich vermahlen, anschließend mit einer Kohlenstoffquelle, beispielsweise einem Kohlenhydrat versetzt und zu einem Formkörper kompaktiert.
20 Das in dem Formkörper enthaltene Kohlehydrat kann anschließend zu Kohlenstoff pyrolysiert werden, um einen Formkörper zu erhalten, der in einem Lichtbogenofen zu Silicium reduziert werden kann.

25 Weiterhin werden SiO₂-Formkörper vielfach zur Herstellung von Schmelzriegeln verwendet, in denen metallisches Silicium durch gerichtete Erstarrung aufgereinigt wird. Die Herstellung dieser hochreinen Formkörper erfordert gegenwärtig einen sehr hohen Aufwand.

30 Die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur Herstellung von hochreinem Silicium zeigen bereits ein gutes Eigenschaftsprofil. Allerdings besteht das dauerhafte Bedürfnis, diese Verfahren zu verbessern. Insbesondere die Herstel-

lung von hochreinen SiO_2 -Formkörpern als Teilaspekt der zuvor dargelegten Aufgabe stellt eine Herausforderung dar.

In Anbetracht des Standes der Technik war es nun Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von SiO_2 -Formkörpern zur Verfügung zu stellen, das einfach und kostengünstig durchgeführt werden kann.

Eine Aufgabe bestand insbesondere darin, hochreine SiO_2 -Formkörper in einer gewünschten Form zur Verfügung zu stellen, ohne dass hierfür besonders viel Energie eingesetzt werden müsste. Ferner sollte die Reinheit des SiO_2 -Formkörpers nicht durch die Verfahrensmaßnahmen beeinträchtigt werden. Weiterhin sollte das Verfahren zur Herstellung des hochreinen SiO_2 -Formkörpers mit einem möglichst geringen Energiebedarf durchgeführt werden können.

Darüber hinaus sollte das Verfahren mit möglichst wenigen Verfahrensschritten durchgeführt werden können, wobei dieselben einfach und reproduzierbar sein sollten. So sollte das Verfahren zumindest teilweise kontinuierlich durchgeführt werden können. Ferner sollten bei der Herstellung eines SiO_2 -Formkörpers, der in Kombination mit einer Kohlenstoffquelle zur Erzeugung von metallischem Silicium eingesetzt werden kann, ein guter und gleichmäßiger Kontakt der Kohlenstoffquelle mit dem Siliciumdioxid erzielt werden können.

Weiterhin sollte die Durchführung des Verfahrens nicht mit einer Gefährdung der Umwelt oder der Gesundheit von Menschen verbunden sein, so dass auf den Einsatz von gesundheitlich bedenklichen Stoffen oder Verbindungen, die mit Nachteilen für die Umwelt verbunden sein könnten, im Wesentlichen verzichtet werden können sollte.

Weiterhin war es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen SiO_2 -Formkörper, der insbesondere zur Herstellung von hochreinem metallischem Silicium eingesetzt werden kann, bereitzustellen.

Darüber hinaus sollte das Verfahren ohne die Konstruktion neuer und aufwändiger Anlagen zur Durchführung des Verfahrens zur Herstellung des SiO₂-Formkörpers ausgeführt werden können.

5

Weiterhin sollten die verwendeten Einsatzstoffe möglichst kostengünstig herstellbar oder erhältlich sein.

10

Der Entwicklungsbedarf bezüglich dieser Aspekte wird nachfolgend bei der Beschreibung der Nachteile des Stands der Technik und der daraus abgeleiteten Aufgabe dieser Erfindung ausführlicher dargestellt.

15

Gelöst werden diese Aufgaben sowie weitere, die zwar nicht explizit genannt werden, sich aber aus den hierin diskutierten Zusammenhängen wie selbstverständlich ableiten lassen oder sich aus diesen zwangsläufig ergeben, durch das in Anspruch 1 beschriebene Verfahren. Zweckmäßige Abwandlungen dieses Verfahrens werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen Unteransprüchen unter Schutz gestellt.

20

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung von SiO₂-Formkörpern, umfassend das Herstellen einer wasserhaltigen SiO₂-Masse, Verfestigen der wasserhaltigen SiO₂-Masse und Trocknen der verfestigten SiO₂-Masse, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die wasserhaltige SiO₂-Masse selbstorganisierend ist.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren kann einfach und kostengünstig durchgeführt werden. So werden insbesondere keine neuen und aufwändig zu konstruierenden Anlagen zur Durchführung des Verfahrens benötigt. Weiterhin kann der Energiebedarf, der zur Herstellung der SiO₂-Formkörper notwendig ist, durch das erfindungsgemäße Verfahren verringert werden.

30

Weiterhin ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren die Herstellung von hochreinen SiO_2 -Formkörpern in jeder gewünschten Form, ohne dass hierfür besonders viel Energie eingesetzt werden müsste. So kann das Verfahren kontinuierlich durchgeführt werden. Weiterhin können viele Verfahrensschritte automatisiert ausgeführt werden.

Ferner wird die Reinheit des SiO_2 -Formkörpers nicht durch die Verfahrensmaßnahmen beeinträchtigt. Überraschend kann insbesondere auf den Zusatz von wesentlichen Mengen an Bindemitteln verzichtet werden. Weiterhin zeigen die Formkörper eine hohe Stabilität, ohne dass die Verwendung von Bindemitteln notwendig ist.

Durch das Verfahren kann ein Formkörper ohne die bei der Kompaktierung normalerweise erforderliche Entgasung der Masse erhalten werden. Demgemäß werden viele Vorteile erzielt, die sich insbesondere aus dem hohen Aufwand ergeben, der zur Herstellung von SiO_2 -Formkörpern durch Kompaktierung gemäß den Verfahren des Standes der Technik notwendig ist. Auch sind zum Kompaktieren relativ hohe Investitionskosten notwendig. Weiterhin erfordern Kompaktierungsanlagen einen hohen Wartungsaufwand. Ferner können diese Anlagen zu Verunreinigungen in den SiO_2 -Formkörpern führen.

Darüber hinaus kann das Verfahren mit relativ wenigen Verfahrensschritten durchgeführt werden, wobei dieselben einfach und reproduzierbar sind. Ferner wird bei der Herstellung eines SiO_2 -Formkörpers, der in Kombination mit einer Kohlenstoffquelle zur Erzeugung von metallischem Silicium eingesetzt werden kann, ein guter und gleichmäßiger Kontakt der Kohlenstoffquelle mit dem Siliciumdioxid erzielt.

Weiterhin ist die Durchführung des Verfahrens nicht mit einer Gefährdung der Umwelt oder der Gesundheit von Menschen verbunden, so dass auf den Einsatz

von gesundheitlich bedenklichen Stoffen oder Verbindungen, die mit Nachteilen für die Umwelt verbunden sein könnten, im Wesentlichen verzichtet werden kann.

Weiterhin sind die verwendeten Einsatzstoffe im Allgemeinen kostengünstig herstellbar oder erhältlich.

Das vorliegende Verfahren dient zur Herstellung von SiO_2 -Formkörpern. SiO_2 -Formkörper im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Gegenstände, die einen hohen Anteil an Siliciumdioxid aufweisen. Insbesondere können bevorzugte SiO_2 -Formkörper als Rohstoff zur Herstellung von metallischem Silicium eingesetzt werden. Weiterhin können SiO_2 -Formkörper mit Vorteil zur Herstellung von Bauteilen eingesetzt werden, die im Zusammenhang mit der Herstellung und Weiterverarbeitung von metallischem Silicium Verwendung finden und dem Fachmann geläufig sind.

Der Begriff „ SiO_2 -Masse“ bezeichnet eine Zusammensetzung, die SiO_2 mit unterschiedlichen Anteilen an freiem und/oder gebundenem Wasser umfasst, wobei der Kondensationsgrad des Siliciumdioxids für diese Zusammensetzung nicht per se Wesentlich ist. Demgemäß umfasst der Begriff „ SiO_2 -Masse“ auch Verbindungen mit SiOH -Gruppen, die üblich auch als Polykieselsäuren bezeichnet werden können.

Eine für das erfindungsgemäße Verfahren einsetzbare wasserhaltige SiO_2 -Masse ist selbstorganisierend. Der Begriff „selbstorganisierend“ zeigt an, dass eine für das vorliegende Verfahren geeignete wasserhaltige SiO_2 -Masse von einem verfestigten in einen fließfähigen Zustand reversibel überführt werden kann. Hierbei findet vorzugsweise keine bleibende Phasenseparation in größerem Umfang statt, so dass das Wasser bei einer makroskopischen Betrachtung im Wesentlichen gleichmäßig in der SiO_2 -Phase verteilt ist. Allerdings sei in diesem Zusammenhang festgehalten, dass bei einer mikroskopischen Ansicht selbstverständlich zwei Phasen vorliegen. Ein fließfähiger Zustand bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfin-

5 dung, dass die wasserhaltige SiO₂-Masse eine Viskosität von vorzugsweise höchstens 30 Pas, bevorzugt höchstens 20 Pas und besonders bevorzugt höchstens 7 Pas aufweist, gemessen unmittelbar nach Massenerzeugung (ca. 2 Minuten nach Probenahme), mit einem Rotationsrheometer bei ca. 23°C, das mit einer Scherrate zwischen 1 und 200 [1/s] betrieben wird. Bei einer Scherrate von 10 [1/s] erfolgt der Eintrag über einen Zeitraum von ca. 3 Minuten. Die Viskosität beträgt dann rund 5 Pas, bestimmt mit einem Viskositätsmeßgerät Rheostress der Firma Thermo Haake unter Verwendung des Flügeldrehkörpers 22 (Durchmesser 22 mm, 5 Flügel) mit einem Messbereich von 1 bis 2,2 10⁶ Pas. Bei einer Scherrate von 1 [1/s] und ansonsten gleichen Einstellung wird eine Viskosität von 25 Pas gemessen.

10 Einen verfestigten Zustand weist die wasserhaltige SiO₂-Masse bei einer Anlaufviskosität von vorzugsweise mindestens 30 Pas, besonders bevorzugt mindestens 100 Pas auf. Dieser Wert wird bestimmt, indem der Viskositätswert des Rheometers 1 Sekunde nach Anlaufen des Flügeldrehkörpers des Rotationsrheometers bei ca. 23°C und einer Scherrate von 10 [1/s] verwendet wird.

20 Vorzugsweise kann eine verfestigte, wasserhaltige SiO₂-Masse zur Formgebung durch Einwirkung von Scherkräften wieder verflüssigt werden. Hierzu können übliche, dem Fachmann geläufige Verfahren und Vorrichtungen eingesetzt werden, wie zum Beispiel Mischer, Rührorgane oder Mühlen mit geeigneter Werkzeug-Geometrie zum Eintrag von Scherkräften. Zu den bevorzugten Vorrichtungen zählen unter anderem Intensivmischer (Eirich), kontinuierliche Mischer oder Ringschichtmischer, bspw. von der Firma Lödige; Rührbehälter mit Mischorganen, die vorzugsweise ein Schrägblatt oder eine Zahnscheibe aufweisen; aber auch Mühlen, insbesondere Kolloidmühlen oder andere Rotor-Stator-Systeme, die Ringspalte unterschiedlicher Weite und unterschiedlicher Drehzahl nutzen. Ferner sind ultraschallbasierte Apparate und Werkzeuge, insbesondere Sonotroden und bevorzugt Ultraschallquellen geeignet, die über einen gewölbten Erreger verfügen, wodurch besonders einfach und definiert Scherkräfte in die SiO₂-Wasser-Masse eingebracht werden können, was zu deren Verflüssigung führt. Besonders vorteilhaft

30

ist dabei, dass hier kein besonderer Abrieb von einem Werkzeug erfolgt. Diese Ultraschallanordnung wird bevorzugt im nichtlinearen Bereich betrieben. Die gemäß diesem Aspekt der Erfindung zur Verflüssigung der wasserhaltigen SiO_2 -Masse eingesetzte Apparatur ist im Allgemeinen von der zur Verflüssigung erforderlichen Scherkraft abhängig. Überraschende Vorteile können unter anderem durch einen Apparat erzielt werden, dessen Schergeschwindigkeit (angegeben als Umfangsgeschwindigkeit des Werkzeugs) im Bereich von 0,01 bis 50 m/s, insbesondere im Bereich von 0,1 bis 20 m/s und besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 m/s liegt. Diese können im Fall der Ultraschallverflüssigung durchaus Bereiche der Schallgeschwindigkeit erreichen. Die Zeit über die geschert wird, abhängig von der Schergeschwindigkeit in einem kontinuierlichen Prozess, kann vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 90 min, besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 30 min liegen.

Zur Verfestigung der wasserhaltigen SiO_2 -Masse kann dieselbe vorzugsweise mindestens 0,1 Minuten, bevorzugt mindestens 2 Minuten, insbesondere 20 Minuten und besonders bevorzugt mindestens 1 Stunde stehengelassen werden. Der Begriff „stehenlassen“ bedeutet in diesem Zusammenhang vorzugsweise, dass die Masse bzw. die Zusammensetzung keinen Scherkräften ausgesetzt wird. Weiterhin kann eine Verfestigung bspw. durch Energieeintrag, vorzugsweise Erwärmung oder Additivzugabe erfolgen oder beschleunigt werden. Additive können hierbei alle dem Fachmann geläufige Vernetzer sein, wie zum Beispiel Silane, insbesondere funktionelle Silane und hier ohne die Erfindung einzuschränken beispielsweise TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; Tetraethoxysilan), das vorteilhaft in höchster Reinheit preiswert verfügbar ist. Additive können ferner Stoffe sein, die eine Steigerung des pH-Wertes bewirken, beispielsweise auf Werte, die bevorzugt im Bereich von 2,5 bis 6,5 besonders bevorzugt von 2,5 bis 4 liegen, wie bspw. alkalische Verbindungen wobei bevorzugt Ammoniakwasser eingesetzt werden kann, das vorzugsweise nach dem Formgießen zugesetzt wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine Verfestigung und/oder Trocknung der wasserhaltigen SiO_2 -Masse erreicht, indem diese mit einem gasförmigen Medium in Kontakt gebracht wird. Bei dem Medium kann es sich insbesondere um ein heißes Gas und/oder Dampf, bevorzugt um Wasserdampf oder Hochdruckdampf handeln. Wenn das Medium ein Gas umfasst, kann dieses aus einem oder mehreren chemischen Elementen und/oder einer oder mehreren chemischen Verbindungen bestehen. Die Verfestigung und/oder Trocknung wird insbesondere in der Weise vollzogen, dass die wasserhaltige SiO_2 -Masse, während sie sich in einer beliebig gestalteten, bevorzugt eine Siebstruktur umfassenden Form befindet, mit dem gasförmigen Medium in Kontakt gebracht wird. Diese Kontaktierung erfolgt bevorzugt durch eine Beaufschlagung der wasserhaltigen SiO_2 -Masse mit dem gasförmigen Medium, die unter Normaldruck vorgenommen werden kann, insbesondere aber unter Druck von bis zu 100 bar vorgenommen wird. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform durchströmt das unter Druck beaufschlagte gasförmige Medium die wasserhaltige SiO_2 -Masse und, zumindest zeitweise und mindestens bereichsweise, die Siebstruktur der Form. Durch diese, bevorzugt unter Verwendung von - ggf. überhitztem - Wasserdampf erfolgende Verfahrensweise, ist es möglich, die wasserhaltige SiO_2 -Masse zu entwässern und sie dadurch im Rahmen der Formgebung zu verfestigen.

Da das Verfahren eine Verdichtung der wasserhaltigen SiO_2 -Masse um ca. 60 Vol.-% ermöglicht, eignet es sich besonders für SiO_2 -haltige Zusammensetzungen mit hohem Wasseranteil. Mit dem Verfahren ist es daher möglich, aus dem Fällprozess angefallene SiO_2 -haltige Zusammensetzungen direkt zu verarbeiten, also ohne sie zuvor entwässern oder trocknen zu müssen.

Die beliebig gestaltete, bevorzugt eine Siebstruktur umfassende Form, in der sich die wasserhaltige SiO_2 -Masse vorzugsweise während der Verfestigung und/oder Trocknung befindet, kann – wie auch jedes andere Teil der zur Durchführung des Verfahrens verwendeten Vorrichtung – mit funktionalen Werkstoffen beschichtet sein. Eine derartige Beschichtung kann ein chemisch einheitlicher oder ein zusammengesetzter Werkstoff sein, der im Wesentlichen aus Silicium und/oder aus

Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenstoff, Schwefel und/oder aus weiteren Elementen des Periodensystems der Elemente (PSE) aufgebaut ist. Bevorzugt werden Beschichtungen verwendet, deren chemische Zusammensetzung den Stoffen entspricht oder nahe kommt, die im Rahmen der Verarbeitung der wasserhaltigen SiO_2 -Masse zugesetzt werden.

Die Gestaltung der Form, die bevorzugt eine Siebstruktur umfasst, ist beliebig. In diesem Zusammenhang wird auf die Offenbarung der Schrift US 2006/0218970 und die darin gezeigten Geometrien Bezug genommen. Vorteilhaft für den Trocknungsprozess und demgemäß bevorzugt sind Formen, die die Herstellung von Formkörpern mit geringen Wandstärken ermöglichen, da sich deren Wassergehalte mit deutlich kürzeren Prozesszeiten abtrennen lassen.

Die bevorzugt umfasste Siebstruktur der Form kann mit konischen, innenliegenden Grenzen ausgestaltet sein, wodurch sich beispielsweise zylindrische Rohrstücke bis hin zu sogenannten Donutformen unproblematisch herstellen lassen. Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens bewährt haben sich insbesondere aus Lochmasken aus der Fernsehtechnik bzw. Bildröhrentechnik gefertigte Siebstrukturen, da diese als wartungsfreie Siebe verwendet werden können. Das charakteristische Merkmal solcher Lochmasken ist einerseits eine Mikroöffnung und andererseits die Gestaltung der Lochung auf der Niederdruckseite, die eine konische bzw. kegelförmige, oder eine pyramidenförmige Geometrie aufweist.

Eine bevorzugte verfestigte, wasserhaltige SiO_2 -Masse kann einen Wassergehalt im Bereich von 2 bis 98 Gew.-%, insbesondere 20 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 75 Gew.-% und besonders bevorzugt 40 bis 65 Gew.-% aufweisen. Der Wassergehalt einer fließfähigen SiO_2 -Masse kann in den gleichen Bereichen liegen.

Gemäß einer besonderen Ausgestaltung kann eine SiO_2 -Masse mit einem geringeren Wassergehalt mit einer SiO_2 -Masse gemischt werden, die einen höheren

Wassergehalt aufweist, um den zuvor dargelegten Wassergehalt zu erzielen. Die hierzu eingesetzten SiO₂-Massen müssen nicht zwingend selbstorganisierend sein, können diese Eigenschaft einzeln jedoch aufweisen.

- 5 Weiterhin zeichnet sich eine verfestigte, wasserhaltige SiO₂-Masse vorzugsweise durch einen ein pH-Wert von kleiner 5,0, bevorzugt kleiner 4,0, insbesondere kleiner 3,5, vorzugsweise kleiner 3,0, besonders bevorzugt kleiner 2,5 aus.

- 10 Überraschende Vorteile lassen sich insbesondere durch eine verfestigte, wasserhaltige SiO₂-Masse mit einem pH-Wert von größer 0, vorzugsweise größer 0,5 und besonders bevorzugt größer 1,0 erzielen. Der pH-Wert der verfestigten, wasserhaltigen SiO₂-Masse kann durch Verflüssigen derselben anhand der so erhaltenen fließfähigen SiO₂-Masse bestimmt werden. Hierbei können übliche Messverfahren eingesetzt werden, wie zum Beispiel jene die zur Bestimmung der H⁺-
15 Ionenkonzentration geeignet sind.

Die selbstorganisierenden SiO₂-Massen, die zur Durchführung der vorliegenden Erfindung geeignet sind, können gemäß einem bevorzugten Aspekt eine sehr hohe Reinheit aufweisen.

20

Ein bevorzugtes reines Siliciumdioxid, kennzeichnet sich dadurch, dass es einen Gehalt, gemessen mittels IPC-MS und dem Fachmann bekannter Probenaufbereitung an:

- 25 a. Aluminium kleiner gleich 10 ppm oder bevorzugt zwischen 5 ppm und 0,0001 ppm;
b. Bor kleiner 10 ppm bis 0,0001 ppm;
c. Calcium kleiner 2 ppm, bevorzugt zwischen 2 ppm und 0,0001 ppm;
d. Eisen kleiner gleich 20 ppm, bevorzugt zwischen 10 ppm und 0,0001 ppm;
30 e. Nickel kleiner gleich 10 ppm, bevorzugt zwischen 5 ppm und 0,0001 ppm;
f. Phosphor kleiner 10 ppm bis 0,0001 ppm;

- g. Titan kleiner gleich 10 ppm, bevorzugt kleiner gleich 1 ppm bis 0,0001 ppm;
- h. Zink kleiner gleich 3 ppm, bevorzugt kleiner gleich 1 ppm bis 0,0001 ppm;
- i. Zinn kleiner gleich 10 ppm, bevorzugt kleiner gleich 3 ppm bis 0,0001 ppm aufweist.

5

Ein bevorzugtes hochreines Siliciumdioxid, kennzeichnet sich dadurch, dass die Summe der o. g. Verunreinigungen (a-i) kleiner 1000 ppm, bevorzugt kleiner 100 ppm, besonders bevorzugt kleiner 10 ppm, ganz besonders bevorzugt kleiner 5 ppm, speziell bevorzugt zwischen 0,5 bis 3 ppm und ganz speziell bevorzugt zwischen 1 bis 3 ppm, beträgt, wobei für jedes Element, insbesondere die Metallelemente eine Reinheit im Bereich der Nachweisgrenze angestrebt werden kann. Die Angaben in ppm, beziehen sich auf das Gewicht.

10

Die Bestimmung von Verunreinigungen wird mittels ICP-MS/OES (Induktionskopplungsspektrometrie – Massenspektrometrie/optische Elektronenspektrometrie) sowie AAS (Atomabsorptionsspektroskopie) durchgeführt.

15

Eine erfindungsgemäß einsetzbare wasserhaltige SiO₂-Masse kann beispielsweise aus einer silikathaltigen Lösung, beispielsweise einem Wasserglas durch eine Fällungsreaktion erhalten werden.

20

Eine bevorzugte Fällung eines in wässriger Phase gelösten Siliciumoxids, insbesondere vollständig gelöstem Siliciumoxids, wird vorzugsweise mit einem Säuerungsmittel durchgeführt. Nach Reaktion des in wässriger Phase gelösten Siliciumoxids mit dem Säuerungsmittel, wobei das in wässriger Phase gelöste Siliciumoxid vorzugsweise in das Säuerungsmittel zugegeben wird, wird eine Fällsuspension erhalten.

25

Ein wichtiges Verfahrensmerkmal ist dabei die Kontrolle des pH-Werts des Siliciumdioxids sowie der Reaktionsmedien in denen sich das Siliciumdioxid während der verschiedenen Verfahrensschritte der Siliciumdioxidherstellung befindet.

30

Gemäß diesem bevorzugten Aspekt muss die Vorlage und die Fällsuspension in die das in wässriger Phase gelöste Siliciumoxid, insbesondere das Wasserglas, zugegeben, bevorzugt zugetropft wird, immer sauer reagieren. Als sauer wird ein
5 pH-Wert unterhalb 6,5, insbesondere unter 5,0, bevorzugt unter 3,5, besonders bevorzugt unter 2,5, und erfindungsgemäß unter 2,0 bis unter 0,5 verstanden. Eine Kontrolle des pH-Werts in der Hinsicht, dass der pH-Wert nicht zu sehr schwankt, um reproduzierbare Fällsuspensionen zu erhalten, kann angestrebt werden. Wird ein konstanter bzw. weitgehend konstanter pH-Wert angestrebt, so
10 sollte der pH-Wert nur eine Schwankungsbreite von plus/minus 1,0 insbesondere von plus/minus 0,5, bevorzugt von plus/minus 0,2 zeigen.

In einer speziell bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der pH-Wert der Vorlage und der Fällsuspension immer kleiner 2, bevorzugt kleiner
15 1, besonders bevorzugt kleiner 0,5 gehalten. Weiterhin ist es bevorzugt, wenn die Säure immer im deutlichen Überschuss zur Alkalisilikatlösung vorhanden ist, um einen pH Wert kleiner 2 der Fällsuspension jederzeit zu ermöglichen.

Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, kann angenommen werden,
20 dass durch einen sehr niedrigen pH-Wert sichergestellt wird, dass quasi keine freien, negativ geladenen SiO-Gruppen auf der Siliciumdioxidoberfläche vorhanden sind, an die störende Metallionen angebunden werden können.

Bei sehr niedrigem pH-Wert ist die Oberfläche überraschenderweise sogar positiv
25 geladen, so dass Metallkationen von der Kieselsäureoberfläche abgestoßen werden. Werden diese Metallionen nun ausgewaschen, solange der pH-Wert sehr niedrig ist, kann damit verhindert werden, dass sich diese an die Oberfläche des erfindungsgemäßen Siliciumdioxids anlagern. Nimmt die Kieselsäureoberfläche eine positive Ladung an, so wird zudem verhindert, dass Kieselsäurepartikel sich
30 aneinander anlagern und dadurch Hohlräume oder Zwickel gebildet werden, in denen sich Verunreinigungen einlagern könnten.

Besonders bevorzugt ist ein Fällungsverfahren zur Herstellung von gereinigtem Siliciumoxid, insbesondere hochreinem Siliciumdioxid, umfassend die nachfolgenden Schritte

5

Herstellen einer Vorlage aus einem Säuerungsmittel mit einem pH-Wert von kleiner 2, bevorzugt kleiner 1,5, besonders bevorzugt kleiner 1, ganz besonders bevorzugt kleiner 0,5;

10

Bereitstellen einer Silikatlösung, wobei insbesondere die Viskosität zur Herstellung des durch Fällung gereinigten Siliciumoxids vorteilhaft in bestimmten Viskositätsbereichen eingestellt werden kann, bevorzugt ist insbesondere eine Viskosität von 0,001 bis 1000 Pas, wobei je nach Verfahrensführung sich dieser Viskositätsbereich – wie nachstehend dargelegt – bedingt durch weitere Verfahrensparameter weiter auffächern kann;

15

Zugabe der Silikatlösung aus Schritt b. in die Vorlage aus Schritt a. derart, dass der pH-Wert der erhaltenen Fälluspension jederzeit auf einem Wert kleiner 2, bevorzugt kleiner 1,5, besonders bevorzugt kleiner 1 und ganz besonders bevorzugt kleiner 0,5 bleibt; und

20

Abtrennen und Waschen des erhaltenen Siliciumdioxids, wobei das Waschmedium einen pH-Wert kleiner 2, bevorzugt kleiner 1,5, besonders bevorzugt kleiner 1 und ganz besonders bevorzugt kleiner 0,5 aufweist.

25

Je nach pH-Wert des eingesetzten Waschmediums kann die SiO_2 -Masse mit Wasser auf einen höheren pH-Wert gewaschen werden. Hierbei kann die SiO_2 -Masse auch auf pH-Werte oberhalb der zuvor dargelegten Werte gewaschen und anschließend durch Zugabe von Säure erniedrigt werden. Vorzugsweise kann demgemäß das erhaltene Siliciumdioxid mit Wasser gewaschen werden, wobei der pH-Wert der erhaltenen SiO_2 -Masse vorzugsweise auf einen Wert im Bereich von 0 bis 7,5 und/oder die Leitfähigkeit der Waschsuspension auf einen Wert kleiner gleich 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$, vorzugsweise kleiner gleich 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und bevorzugt kleiner gleich 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ verringert wird.

30

Gemäß einer ersten besonders bevorzugten Variante dieses Verfahrens ist ein Fällungsverfahren zur Herstellung von gereinigtem Siliciumoxid, insbesondere hochreinem Siliciumdioxid bevorzugt, welches mit Silikatlösungen niedriger bis
5 mittlerer Viskosität durchgeführt wird, so dass Schritt b. wie folgt abgeändert werden kann:

Bereitstellen einer Silikatlösung mit einer Viskosität von 0,001 bis 0,2 Pas

10 Gemäß einer zweiten besonders bevorzugten Variante dieses Verfahrens kann ein Fällungsverfahren zur Herstellung von gereinigtem Siliciumoxid, insbesondere hochreinem Siliciumdioxid bevorzugt sein, welches mit Silikatlösungen hoher bzw. sehr hoher Viskosität durchgeführt wird, so dass Schritt b. wie folgt abgeändert werden kann:

15

Bereitstellen einer Silikatlösung mit einer Viskosität von 0,2 bis 10000 Pas

In den verschiedenen Varianten des zuvor dargelegten Verfahrens wird in Schritt a. im Fällbehälter eine Vorlage aus einem Säuerungsmittel oder einem Säue-
20 rungsmittel und Wasser hergestellt. Bei dem Wasser handelt es sich vorzugsweise um destilliertes oder VE-Wasser (Vollentsalztes Wasser).

In allen Varianten des vorliegenden Verfahrens, nicht nur in den oben im Detail beschriebenen besonders bevorzugten Ausführungsformen, können als Säue-
25 rungsmittel organische oder anorganische Säuren, bevorzugt Mineralsäuren, besonders bevorzugt Salzsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure, Sulfurylchlorid, Perchlorsäure, Ameisensäure und/oder Essig-
säure in konzentrierter oder verdünnter Form oder Gemische der vorgenannten Säuren verwendet werden. Besonders bevorzugt sind die zuvor genannten anor-
30 ganischen Säuren. Ganz besonders bevorzugt werden Salzsäure, bevorzugt 2 bis 14 N, besonders bevorzugt 2 bis 12 N, ganz besonders bevorzugt 2 bis 10 N, spe-

ziell bevorzugt 2 bis 7 N und ganz speziell bevorzugt 3 bis 6 N, Phosphorsäure, bevorzugt 2 bis 59 N, besonders bevorzugt 2 bis 50 N, ganz besonders bevorzugt 3 bis 40 N, speziell bevorzugt 3 bis 30 N und ganz speziell bevorzugt 4 bis 20 N, Salpetersäure, bevorzugt 1 bis 24 N, besonders bevorzugt 1 bis 20 N, ganz besonders bevorzugt 1 bis 15 N, speziell bevorzugt 2 bis 10 N, Schwefelsäure, bevorzugt 1 bis 37 N, besonders bevorzugt 1 bis 30 N, ganz besonders bevorzugt 2 bis 20 N, speziell bevorzugt 2 bis 10 N, verwendet. Ganz besonders bevorzugt wird konzentrierte Schwefelsäure verwendet.

Die Säuerungsmittel können in einer Reinheit, welche üblicherweise als „technischer Grad“ bezeichnet wird, verwendet werden. Dem Fachmann ist klar, dass durch die verwendeten verdünnten oder unverdünnten Säuerungsmittel oder Gemische an Säuerungsmitteln möglichst keine Verunreinigungen in das Verfahren eingeschleppt werden sollten, die nicht in der wässrigen Phase der Fällsuspension gelöst bleiben. In jedem Fall sollten die Säuerungsmittel keine Verunreinigungen aufweisen, die mit dem Siliciumoxid bei der sauren Fällung ausfallen würden, es sei denn, sie könnten mittels zugesetzter Komplexbildner oder durch pH-Kontrolle in der Fällsuspension gehalten oder mit den späteren Waschmedien herausgewaschen werden.

Das Säuerungsmittel, welches zur Fällung benutzt wurde, kann das Gleiche sein, welches, z. B. auch in Schritt d. zum Waschen des Filterkuchens verwendet wird.

In einer bevorzugten Variante dieses Verfahrens, wird in Schritt a. in die Vorlage neben dem Säuerungsmittel ein Peroxid gegeben, welches mit Titan(IV)-Ionen unter sauren Bedingungen eine gelb/orange Färbung hervorruft. Besonders bevorzugt handelt es sich dabei um Wasserstoffperoxid oder Kaliumperoxodisulfat. Durch die gelb/orange Färbung der Reaktionslösung kann der Grad der Aufreinigung während des Waschschrilles d. sehr gut nachvollzogen werden.

Es hat sich nämlich herausgestellt, dass gerade Titan eine sehr hartnäckige Verunreinigung darstellt, welche bereits bei pH-Werten über 2 leicht an das Siliciumdioxid anlagert. Es konnte festgestellt werden, dass bei Verschwinden der gelben Färbung in Stufe d. in der Regel die gewünschte Reinheit des gereinigten Siliciumoxids, insbesondere des Siliciumdioxids, erreicht ist und das Siliciumdioxid ab diesem Zeitpunkt mit destilliertem oder VE-Wasser gewaschen werden kann bis ein neutraler pH-Wert des Siliciumdioxids erreicht ist. Um diese Indikatorfunktion des Peroxids zu erreichen ist es auch möglich das Peroxid nicht in Schritt a., sondern in Schritt b. dem Wasserglas oder in Schritt c. als dritten Stoffstrom zuzugeben. Grundsätzlich ist es auch möglich das Peroxid auch erst nach Schritt c und vor Schritt d. oder während Schritt d. zuzugeben.

Bevorzugt sind insbesondere die Varianten bei denen das Peroxid in Schritt a. oder b. zugegeben wird, da es in diesem Fall neben der Indikatorfunktion eine weitere Funktion ausüben kann. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, kann angenommen werden, dass einige – insbesondere kohlenstoffhaltige – Verunreinigungen durch Reaktion mit dem Peroxid oxidiert und aus der Reaktionslösung entfernt werden. Andere Verunreinigungen werden durch Oxidation in eine besser lösliche und somit auswaschbare Form gebracht. Das erfindungsgemäße Fällungsverfahren hat somit den Vorteil, dass kein Kalzinierungsschritt durchgeführt werden muss, obwohl dies optional natürlich möglich ist.

In allen Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens kann als in wässriger Phase gelöstes Siliciumoxid vorzugsweise eine wässrige Silikatlösung, besonders bevorzugt eine Alkali- und/oder Erdalkalisilikatlösung, ganz besonders bevorzugt ein Wasserglas verwendet werden. Solche Lösungen können kommerziell erworben, durch Verflüssigung fester Silikate hergestellt, aus Siliciumdioxid und Natriumcarbonat hergestellt oder beispielsweise über das Hydrothermalverfahren direkt aus Siliciumdioxid und Natriumhydroxid und Wasser bei erhöhter Temperatur hergestellt werden. Das Hydrothermalverfahren kann gegenüber dem Sodaverfahren bevorzugt sein, weil es zu saubereren gefällten Siliciumdioxiden führen kann. Ein

Nachteil des Hydrothermalverfahrens ist die begrenzte Bandbreite an erhältlichen Modulen, beispielsweise beträgt das Modul von SiO_2 zu Na_2O bis zu 2, wobei bevorzugte Module bei 3 bis 4 liegen, zudem müssen die Wassergläser nach dem Hydrothermalverfahren in der Regel vor einer Fällung aufkonzentriert werden. Generell ist dem Fachmann die Herstellung von Wasserglas als solches bekannt.

Gemäß einer Alternative wird ein Alkaliwasserglas, insbesondere Natriumwasserglas oder Kaliumwasserglas, gegebenenfalls filtriert und im Anschluss, sofern notwendig, aufkonzentriert. Die Filtration des Wasserglases bzw. der wässrigen Lösung gelöster Silikate, zur Abtrennung fester, ungelöster Bestandteile kann nach dem Fachmann an sich bekannten Verfahren und mit dem Fachmann bekannten Vorrichtungen erfolgen.

Die verwendete Silikatlösung weist bevorzugt ein Modul, d.h. Gewichtsverhältnis von Metalloxid zu Siliciumdioxid, von 1,5 bis 4,5, bevorzugt 1,7 bis 4,2, besonders bevorzugt von 2 bis 4,0 auf.

Das Fällungsverfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäß einsetzbaren SiO_2 -Masse kommt ohne die Verwendung von Chelatisierungsreagenzien bzw. von Ionenaustauschersäulen aus. Auch auf Kalzinierungsschritte des gereinigten Siliciumoxids kann verzichtet werden. Somit ist das vorliegende Fällungsverfahren wesentlich einfacher und kostengünstiger als Verfahren des Standes der Technik. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Fällungsverfahrens liegt darin, dass es in herkömmlichen Apparaturen durchgeführt werden kann.

Die Verwendung von Ionenaustauschern zur Aufreinigung der Silikatlösungen und/oder Säuerungsmitteln vor der Fällung ist nicht notwendig, kann sich je nach Qualität der wässrigen Silikatlösungen aber als zweckmäßig erweisen. Daher kann eine alkalische Silikatlösung auch entsprechend der WO 2007/106860 vorbehandelt werden, um den Bor- und/oder Phosphorgehalt vorab zu minimieren. Dazu kann die Alkalisilikatlösung (wässrige Phase in der Siliciumoxid gelöst ist)

mit einem Übergangsmetall, Calcium oder Magnesium, einem Molybdän-Salz oder mit einem mit Molybdätsalzen modifizierten Ionenaustauscher zur Minimierung des Phosphorgehaltes behandelt werden. Vor der Fällung entsprechend des Verfahrens der WO 2007/106860 kann die Alkalisilikatlösung der erfindungsgemäßen Fällung im Säuren, insbesondere bei einem pH-Wert kleiner 2 zugeführt werden. Vorzugsweise werden im erfindungsgemäßen Verfahren jedoch Säuerungsmittel und Silikatlösungen verwendet, welche vor der Fällung nicht mittels Ionenaustauschern behandelt wurden.

10 In einer speziellen Ausführungsform kann eine Silikatlösung gemäß den Verfahren der EP 0 504 467 B1 vor der eigentlichen sauren erfindungsgemäßen Fällung als Kieselöl vorbehandelt werden. Dazu wird der gesamte Offenbarungsgehalt der EP 0 504 467 B1 ausdrücklich in das vorliegende Dokument miteinbezogen. Das gemäß den in der EP 0 504 467 B1 offenbarten Verfahren erhältliche Kieselöl, wird bevorzugt nach einer Behandlung entsprechend den Verfahren der EP 0 504 467 B1 wieder vollständig aufgelöst und anschließend einer erfindungsgemäßen sauren Fällung zugeführt, um gereinigtes Siliciumoxid entsprechend der Erfindung zu erhalten.

20 Die Silikatlösung weist vorzugsweise vor der sauren Fällung einen Siliciumdioxidgehalt von etwa mindestens 10 Gew.-% oder höher auf.

Vorzugsweise kann eine Silikatlösung, insbesondere ein Natriumwasserglas, zur sauren Fällung eingesetzt werden, deren Viskosität von 0,001 bis 1000 Pas, bevorzugt 0,002 bis 500 Pas, besonders 0,01 bis 300 Pas, speziell bevorzugt 0,04 bis 100 Pas liegt (bei Raumtemperatur, 20 °C). Die Viskosität der Silikatlösung kann vorzugsweise bei einer Scherrate von 10 1/s gemessen werden, wobei die Temperatur bevorzugt 20°C beträgt.

30 In Schritt b. und/oder c. der ersten bevorzugten Variante des Fällungsverfahrens wird eine Silikatlösung mit einer Viskosität von 0,001 bis 0,2 Pas, bevorzugt 0,002

bis 0,19 Pas, besonders 0,01 bis 0,18 Pas und speziell bevorzugt 0,04 bis 0,16 Pas und ganz speziell bevorzugt 0,05 bis 0,15 Pas bereitgestellt. Die Viskosität der Silikatlösung kann vorzugsweise bei einer Scherrate von 10 1/s gemessen werden, wobei die Temperatur bevorzugt 20°C beträgt. Auch Mischungen mehrerer Silikatlösungen können verwendet werden.

In Schritt b und/oder c der zweiten bevorzugten Variante des Fällungsverfahrens wird eine Silikatlösung mit einer Viskosität von 0,2 bis 1000 Pas, bevorzugt 0,3 bis 700 Pas, besonders 0,4 bis 600 Pas, speziell bevorzugt 0,4 bis 100 Pas, ganz speziell bevorzugt 0,4 bis 10 Pas und insbesondere bevorzugt 0,5 bis 5 Pas bereitgestellt. Die Viskosität der Silikatlösung kann vorzugsweise bei einer Scherrate von 10 1/s gemessen werden, wobei die Temperatur bevorzugt 20°C beträgt.

In Schritt c. des Hauptaspekts und der zwei bevorzugten Varianten des Fällungsverfahrens wird die Silikatlösung aus Schritt b. in die Vorlage gegeben und somit das Siliciumdioxid ausgefällt. Dabei ist darauf zu achten, dass das Säuerungsmittel immer im Überschuss vorliegt. Die Zugabe der Silikatlösung erfolgt daher derart, dass der pH-Wert der Reaktionslösung – immer kleiner 2, bevorzugt kleiner 1,5, besonders bevorzugt kleiner 1, ganz besonders bevorzugt kleiner 0,5 und speziell bevorzugt 0,01 bis 0,5 beträgt. Falls notwendig kann weiteres Säuerungsmittel zugegeben werden. Die Temperatur der Reaktionslösung wird während der Zugabe der Silikatlösung durch Heizen oder Kühlen des Fällbehälters auf 20 bis 95 °C, bevorzugt 30 bis 90°C, besonders bevorzugt 40 bis 80 °C gehalten.

Besonders gut filtrierbare Niederschläge werden erhalten, wenn die Silikatlösung in Tropfenform in die Vorlage und/oder Fällsuspension eintritt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird daher dafür Sorge getragen, dass die Silikatlösung in Tropfenform in die Vorlage und/oder Fällsuspension eintritt. Dies kann zum Beispiel dadurch erreicht werden, dass die Silikatlösung durch Tropfen in die Vorlage eingebracht wird. Dabei kann es sich um außerhalb der Vorlage/Fällsuspension

angebrachte und/oder um in der Vorlage/Fällsuspension eintauchende Dosieraggregate handeln.

In der ersten besonders bevorzugten Variante, d.h. dem Verfahren mit niedrigviskosem Wasserglas, hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn die Vorlage/Fällsuspension derart in Bewegung versetzt wird, z. B. durch rühren oder umpumpen, dass die Strömungsgeschwindigkeit gemessen in einem Bereich der durch den halben Radius des Fällbehälters ± 5 cm sowie Oberfläche der Reaktionslösung bis 10 cm unter der Reaktionsoberfläche begrenzt wird von 0,001 bis 10 m/s, bevorzugt 0,005 bis 8 m/s, besonders bevorzugt 0,01 bis 5 m/s, ganz besonders 0,01 bis 4 m/s, speziell bevorzugt 0,01 bis 2 m/s und ganz speziell bevorzugt 0,01 bis 1 m/s beträgt.

Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, kann angenommen werden, dass durch die niedrige Strömungsgeschwindigkeit die eintretende Silikatlösung unmittelbar nach dem Eintritt in die Vorlage/Fällsuspension nur wenig verteilt wird. Dadurch kommt es an der Außenhülle der eintretenden Silikatlösungstropfen oder Silikatlösungsströme zu einer schnellen Gelierung bevor Verunreinigungen im Inneren der Partikel eingeschlossen werden können. Durch optimale Wahl der Strömungsgeschwindigkeit der Vorlage/Fällsuspension kann somit die Reinheit des erhaltenen Produkts verbessert werden.

Durch Kombination einer optimierten Strömungsgeschwindigkeit mit einem möglichst tropfenförmigen Eintrag der Silikatlösung kann dieser Effekt nochmals gesteigert werden, so dass eine Ausführungsform des Fällungsverfahrens, in der die Silikatlösung in Tropfenform in eine Vorlage / Fällsuspension mit einer Strömungsgeschwindigkeit, gemessen in einem Bereich d der durch den halben Radius des Fällbehälters ± 5 cm sowie Oberfläche der Reaktionslösung bis 10 cm unter der Reaktionsoberfläche begrenzt wird, von 0,001 bis 10 m/s, bevorzugt 0,005 bis 8 m/s, besonders bevorzugt 0,01 bis 5 m/s, ganz besonders 0,01 bis 4 m/s, speziell bevorzugt 0,01 bis 2 m/s und ganz speziell bevorzugt 0,01 bis 1 m/s

einggebracht wird. Auf diese Weise ist es ferner möglich Siliciumdioxidpartikel zu erzeugen welche sich sehr gut filtrieren lassen. Im Gegensatz dazu werden in Verfahren in denen eine hohe Strömungsgeschwindigkeit in der Vorlage/Fällsuspension vorliegt sehr feine Partikel gebildet, diese Partikel lassen sich
5 sehr schlecht filtrieren.

In der zweiten bevorzugten Ausführungsform des Fällungsverfahrens, d. h. bei Verwendung von hochviskosem Wasserglas, entstehen ebenfalls durch tropfenförmige Zugabe der Silikatlösung besonders reine und gut filtrierbare Niederschläge. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, kann angenommen werden, dass die hohe Viskosität der Silikatlösung zusammen mit dem pH-Wert bedingt, dass nach Schritt c. ein gut filtrierbarer Niederschlag entsteht sowie dass keine oder nur sehr geringe Verunreinigungen in inneren Hohlräumen der Siliciumdioxidpartikel eingelagert werden, da durch die hohe Viskosität die Tropfenform
10 der eintropfenden Silikatlösung weitgehend erhalten bleibt und der Tropfen nicht fein verteilt wird, bevor die Gelierung/Auskristallisation an der Oberfläche des Tropfens beginnt. Als Silikatlösung können bevorzugt die oben näher definierten Alkali- und/oder Erdalkalisilikatlösungen verwendet werden, vorzugsweise wird eine Alkalisilikatlösung, besonders bevorzugt Natriumsilikat (Wasserglas) und/oder
15 Kaliumsilikatlösung verwendet. Auch Mischungen mehrerer Silikatlösungen können verwendet werden. Alkalisilikatlösungen weisen den Vorteil auf, dass die Alkaliionen leicht durch Auswaschen abgetrennt werden können. Die Viskosität kann z. B. durch Einengen von handelsüblichen Silikatlösungen oder durch Auflösen der Silikate in Wasser eingestellt werden.

Wie zuvor ausgeführt kann durch geeignete Wahl der Viskosität der Silikatlösung und/oder der Rührgeschwindigkeit die Filtrierbarkeit der Partikel verbessert werden, da Partikel mit einer speziellen Form erhalten werden. Bevorzugt sind daher gereinigte Siliciumoxidpartikel, insbesondere Siliciumdioxidpartikel welche vorzugsweise einen äußeren Durchmesser von 0,1 bis 10 mm, besonders bevorzugt
20 0,3 bis 9 mm und ganz besonders bevorzugt 2 bis 8 mm aufweisen. In einer ers-

ten speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen diese Siliciumdioxidpartikel eine Ringform auf, d. h. weisen in der Mitte ein „Loch“ auf und sind somit in ihrer Form mit einem Miniatur Torus, hierin auch „Donut“ genannt, vergleichbar. Die ringförmigen Partikel können eine weitgehend runde, aber auch
5 eine eher ovale Form annehmen.

In einer zweiten speziellen Ausführungsform des vorliegenden Fällungsverfahrens weisen diese Siliciumdioxidpartikel eine Form auf, die mit einem „Pilzkopf“ oder einer „Qualle“ vergleichbar ist. D. h. anstelle des Lochs der zuvor beschriebenen
10 „Donut“-förmigen Partikel befindet sich in der Mitte der ringförmigen Grundstruktur eine nach einer Seite gewölbte, vorzugsweise dünne, d. h. dünner als der ringförmige Teil, Schicht aus Siliciumdioxid, welche die innere Öffnung des „Rings“ überspannt. Würde man diese Partikel mit der gewölbten Seite nach unten auf den Boden stellen und von oben senkrecht darauf schauen, so entsprächen die Parti-
15 kel einer Schale mit gewölbtem Boden, eher massivem, d. h. dicken oberen Rand und im Bereich der Wölbung etwas dünnerem Boden.

Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, kann angenommen werden, dass die sauren Bedingungen in der Vorlage / Reaktionslösung zusammen mit der
20 tropfenförmigen Zugabe der Silikatlösung, neben der Viskosität und der Strömungsgeschwindigkeit der Vorlage / Fällsuspension, dazu führen, dass der Tropfen der Silikatlösung beim Kontakt mit der Säure sofort an seiner Oberfläche anfängt zu gelieren/auszufallen, gleichzeitig durch die Bewegung des Tropfens in der Reaktionslösung / Vorlage, der Tropfen verformt wird. Je nach Reaktionsbedin-
25 gungen bilden sich dabei bei langsamerer Tropfenbewegung offensichtlich die „Pilzkopf“-förmigen Partikel, bei schnelleren Tropfenbewegungen werden hingegen die „Donut“-förmigen Partikel gebildet.

Das nach der Fällung erhaltene Siliciumdioxid wird in von den restlichen Bestand-
30 teilen der Fällsuspension abgetrennt. Dies kann je nach Filtrierbarkeit des Niederschlags durch herkömmliche, dem Fachmann bekannte Filtrationstechniken, z. B.

Filterpressen oder Drehfilter, erfolgen. Bei schwer filtrierbaren Niederschlägen kann die Abtrennung auch mittels Zentrifugation und/oder durch Abdekantieren der flüssigen Bestandteile der Fällsuspension erfolgen.

- 5 Nach der Abtrennung vom Überstand wird der Niederschlag gewaschen, wobei durch ein geeignetes Waschmedium sicherzustellen ist, dass der pH-Wert des Waschmediums während der Wäsche und damit auch der des gereinigten Siliciumoxids, insbesondere des Siliciumdioxids, kleiner 2, bevorzugt kleiner 1,5, besonders bevorzugt kleiner 1, ganz besonders bevorzugt 0,5 und speziell bevorzugt
10 0,01 bis 0,5 beträgt.

Als Waschmedium können bevorzugt wässrige Lösungen organischer und/oder anorganischer wasserlöslicher Säuren, wie z.B. der zuvor genannten Säuren oder Fumarsäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure oder andere dem Fachmann
15 bekannte organische Säuren sein, die selbst nicht zur Verunreinigung des gereinigten Siliciumoxids beitragen, wenn sie nicht vollständig mit hochreinem Wasser entfernt werden können. Generell sind daher alle organischen, wasserlöslichen Säuren, insbesondere bestehend aus den Elementen C, H und O, sowohl als Säuerungsmittel als auch als im Waschmedium bevorzugt, weil sie selbst nicht zu
20 einer Verunreinigung des nachfolgenden Reduktionsschrittes beitragen. Bevorzugt wird das in Schritt a. und c. verwendete Säuerungsmittel oder Gemische davon in verdünnter oder unverdünnter Form verwendet.

Das Waschmedium kann bei Bedarf auch ein Gemisch aus Wasser und organischen Lösemitteln umfassen. Zweckmäßige Lösemittel sind hochreine Alkohole, wie Methanol oder Ethanol. Eine mögliche Veresterung stört die nachfolgende Reduktion zu Silicium nicht.
25

Bevorzugt enthält die wässrige Phase keine organischen Lösemittel, wie Alkohole, und/oder keine organischen, polymeren Stoffe.
30

Im erfindungsgemäßen Verfahren ist es üblicher Weise nicht notwendig der Fällsuspension oder während der Aufreinigung Chelatisierungsmittel zuzugeben.

Dennoch umfasst die vorliegende Erfindung auch Verfahren, in denen zur Stabilisierung von säurelöslichen Metall-Komplexen der Fällsuspension oder auch einem

5 Waschmedium ein Metallkomplexbildner, wie EDTA zugegeben wird. Optional ist es daher möglich dem Waschmedium ein Chelatisierungsreagenz zuzugeben oder das gefällte Siliciumdioxid in einem Waschmedium mit entsprechendem pH-Wert kleiner 2, bevorzugt kleiner 1,5, besonders bevorzugt kleiner 1, ganz besonders bevorzugt 0,5 und speziell bevorzugt 0,01 bis 0,5, enthaltend ein Chelatisierungs-
10 reagenz, zu rühren. Vorzugsweise erfolgt das Waschen mit dem sauren Waschmedium jedoch unmittelbar nach der Abtrennung des Siliciumdioxidniederschlags, ohne dass weitere Schritte durchgeführt werden.

Auch ein Peroxid zur farblichen Markierung, als "Indikator" von unerwünschten

15 Metallverunreinigungen, kann zugesetzt werden. Beispielsweise kann Hydroperoxid der Fällsuspension oder dem Waschmedium zugesetzt werden, um vorhandene Titan-Verunreinigungen farblich kenntlich zu machen. Die Markierung ist generell auch mit anderen organischen Komplexbildnern möglich, die ihrerseits im nachfolgenden Reduktionsprozess nicht störend wirken. Dies sind generell alle auf
20 dem Elementen C, H und O basierenden Komplexbildner, das Element N kann zweckmäßig auch im Komplexbildner zugegen sein. Beispielsweise zur Bildung von Siliciumnitrid, das im späteren Prozess vorteilhaft wieder zerfällt.

Das Waschen wird so lange fortgeführt, bis das Siliciumdioxid die gewünschte

25 Reinheit aufweist. Dies kann z. B. daran erkannt werden, dass die Waschsuspension ein Peroxid enthält und visuell keine Gelbfärbung mehr zeigt. Wird das erfindungsgemäße Fällungsverfahren ohne Zusatz eines Peroxids welches mit Ti(IV)-Ionen eine gelb/orangen gefärbte Verbindung bildet durchgeführt, so kann bei jedem Waschschrift eine kleine Probe der Waschsuspension entnommen und mit
30 einem entsprechenden Peroxid versetzt werden. Dieser Vorgang wird so lange fortgesetzt bis die entnommene Probe nach Zusatz des Peroxids visuell keine

Gelb/Orangefärbung mehr zeigt. Dabei ist sicher zu stellen, dass der pH-Wert des Waschmediums und damit auch der des gereinigten Siliciumoxids, insbesondere des Siliciumdioxids, bis zu diesem Zeitpunkt kleiner 2, bevorzugt kleiner 1,5, besonders bevorzugt kleiner 1, ganz besonders bevorzugt 0,5 und speziell bevorzugt 0,01 bis 0,5 ist.

Das derart gewaschene und gereinigte Siliciumdioxid wird bevorzugt mit destilliertem Wasser oder VE-Wasser weiter gewaschen, bis der pH-Wert des erhaltenen Siliciumdioxids in einem Bereich von 0 bis 7,5 und/oder die Leitfähigkeit der Waschsuspension kleiner gleich 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$, vorzugsweise kleiner gleich 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und bevorzugt kleiner gleich 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ liegt. Besonders bevorzugt kann der pH-Wert hierbei im Bereich von 0 bis 4,0, vorzugsweise 0,2 bis 3,5, insbesondere 0,5 bis 3,0 und besonders bevorzugt 1,0 bis 2,5 liegen. Hierbei kann auch ein Waschmedium mit einer organischen Säure eingesetzt werden. Dadurch kann sichergestellt werden, dass etwaig an dem Siliciumdioxid anhaftende, störende Säurereste hinreichend entfernt werden.

Das Abtrennen kann mit üblichen, dem Fachmann hinlänglich bekannten Maßnahmen, wie Filtrieren, Dekantieren, Zentrifugieren und/oder Sedimentation erfolgen, mit der Maßgabe, dass durch diese Maßnahmen sich der Verunreinigungsgrad des sauer gefällten, gereinigten Siliciumoxids nicht wieder verschlechtert.

Bei schwer filtrierbaren Niederschlägen kann es vorteilhaft sein die Waschung durch Anströmen des Niederschlags in einem engmaschigen Siebkorb mit dem Waschmedium von unten durchzuführen.

Das so erhaltene gereinigte Siliciumdioxid, insbesondere hochreine Siliciumdioxid kann getrocknet und weiterverarbeitet werden, um die selbstorganisierende SiO_2 -Masse auf die nachfolgend dargelegten, bevorzugten Anteile an Wasser einzustellen. Die Trocknung kann mittels aller dem Fachmann bekannten Verfahren und

Vorrichtungen, z. B. Bandtrockner, Hordentrockner, Trommeltrockner etc. erfolgen.

Möglich ist es erfindungsgemäß auch, die SiO_2 -Masse direkt – ohne vorherige Trocknung – dem weiteren Verfahren zur Verfestigung und Formgebung zu unter-
5 ziehen.

Überraschend gelingt es, durch das erfindungsgemäße Verfahren in besonders einfacher und wirtschaftlicher Weise einen SiO_2 -Formkörper in beliebiger Gestalt zu erhalten. Hierzu kann eine fließfähige wasserhaltige SiO_2 -Masse mit den in An-
10 spruch 1 genannten Merkmalen in eine Form gegossen werden.

Dabei kann die fließfähige wasserhaltige SiO_2 -Masse in einer beliebigen Weise in eine Form mit den gewünschten Dimensionen eingetragen und verteilt werden. Beispielsweise kann das Eintragen von Hand oder maschinell über Zuteilorgane
15 erfolgen. Die befüllte Form kann einer Vibration ausgesetzt werden, um eine schnelle und gleichmäßige Verteilung der wasserhaltigen SiO_2 -Masse in der Form zu erzielen.

Zur Herstellung von SiO_2 -Formkörpern, die mit kohlenstoffhaltigen Verbindungen
20 in Kontakt gebracht werden können, um hieraus metallisches Silicium zu gewinnen, kann beispielsweise eine Pelletform in Größen, die zum Einsatz in einem Lichtbogenofen geeignet sind, gegossen werden. Vorzugsweise weisen diese Pellets keine Ecken und Kanten auf, um den Abrieb zu minimieren.

Geeignete Pellets können unter anderem eine Zylinderform mit abgerundeten
25 Ecken aufweisen, die besonders bevorzugt einen Durchmesser im Bereich von 25 bis 80 mm, besonders bevorzugt 35 bis 60 mm aufweisen, bei einem Längen zu Durchmesser Verhältnis (L/D) von vorzugsweise 0,01 bis 100, insbesondere 0,1 bis 2 und besonders bevorzugt 0,5 bis 1,2. Weiterhin können bevorzugte Pellets in Form von Kegelstümpfen mit abgerundeten Ecken oder Halbkugeln vorliegen. Die
30 Größe der SiO_2 -Formkörper ist bevorzugt im Bereich von $0,001 \text{ bis } 100\,000 \text{ cm}^3$, insbesondere $0,01 \text{ bis } 10\,000 \text{ cm}^3$, besonders bevorzugt $0,1 \text{ bis } 1\,000 \text{ cm}^3$, spe-

ziell bevorzugt 1 bis 100 cm³, insbesondere für einen 500 kW Ofen. Die Größe hängt direkt von der Prozessführung ab. Die Formen können je nach Verfahren und technischen Gesichtspunkten angepasst sein, beispielsweise als in Art eines Schotters oder Kies, wobei ein kiesförmiges Brikett bei Zuführung durch ein Rohr
5 bevorzugt ist. Ein Schotter kann bei direkter Zugabe von Vorteil sein.

Die zur Herstellung der Formkörper einzusetzenden Gießformen unterliegen keinen besonderen Anforderungen, wobei jedoch durch deren Einsatz keine Verunreinigungen in den SiO₂-Formkörper gelangen sollten. Beispielsweise können geeignete Gießformen aus hochtemperaturfesten, reinen Kunststoffen (Silikon,
10 PTFE, POM, PEEK), Keramik (SiC, Si₃N₄), Graphit in all seinen Darstellungsformen, Metall mit geeigneter hochreiner Beschichtung und/oder Quarzglas hergestellt werden. Die Formen sind in einer besonders bevorzugten Ausführungsform segmentiert, was eine besonders einfache Entformung erlaubt. In einer besonderen Ausführungsform umfasst die mit der wasserhaltigen SiO₂-Masse zu befüllende Form eine Siebstruktur, die von gasförmigen Medien durchströmt werden kann.
15

Nach der Formgebung wird die verfestigte, wasserhaltige SiO₂-Masse mittels eines alkalischen Additivs und/oder durch Trocknung stabilisiert. Hierzu kann die gefüllte Gießform ohne oder nach Additivzugabe in einen Trockner überführt werden
20 der beispielsweise elektrisch, mit Heißluft, Heißdampf, IR-Strahlen, Mikrowellen oder Kombinationen dieser Erwärmungsmethoden beheizt wird. Hierbei können übliche Vorrichtungen, wie zum Beispiel Bandtrockner, Hordentrockner, Trommel-trockner eingesetzt werden, die kontinuierlich oder chargenweise trocknen.

Mit Vorteil können die SiO₂-Formkörper auf einen Wassergehalt getrocknet werden, der eine zerstörungsfreie Entformung aus den Gießformen ermöglicht. Demgemäß kann die Trocknung in der Gießform bis zu einem Wassergehalt von kleiner als 60 Gew.-%, insbesondere kleiner als 50 Gew.-% und besonders bevorzugt
30 kleiner als 40 Gew.-% durchgeführt werden.

Eine Trocknung auf einen Wassergehalt, der unterhalb der genannten Werte liegt, kann besonders bevorzugt nach Entformung des SiO₂-Formkörpers erfolgen, wobei die zuvor dargelegten Trockner eingesetzt werden können.

5 Überraschende Vorteile zeigen unter anderem SiO₂-Formkörper, die nach dem Trocknen einen Wassergehalt im Bereich von 0,0001 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,0005 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,005 bis 5 Gew.-% aufweisen, gemessen mittels der allgemein dem Fachmann bekannten Thermogravimetrie-Methode (IR-Feuchte-Messgerät).

10

Vorzugsweise kann die Trocknung der verfestigten, wasserhaltigen SiO₂-Masse bei einer Temperatur im Bereich von 50°C bis 350°C, bevorzugt 80 bis 300°C, insbesondere 90 bis 250°C und besonders bevorzugt 100 bis 200°C bei Normalbedingungen (d. h. bei Normaldruck) erfolgen.

15

Der Druck, bei dem die Trocknung erfolgt, kann in einem weiten Bereich liegen, so dass die Trocknung bei Unter- oder Überdruck durchgeführt werden kann. Aus wirtschaftlichen Gründen kann eine Trocknung bei Umgebungs- bzw. Normaldruck (950 bis 1050 mbar) bevorzugt sein.

20

Zur Erhöhung der Härte des getrockneten SiO₂-Formkörpers kann derselbe thermisch verdichtet bzw. gesintert werden. Dies kann beispielsweise chargenweise in herkömmlichen Industrieöfen bspw. Schachtofen oder Mikrowellen-Sinteröfen oder kontinuierlich zum Beispiel in sogenannten Durchstoßöfen oder Schachtofen aus-

25 geführt werden.

Die thermische Verdichtung oder Sinterung kann bei einer Temperatur im Bereich von 400 bis 1700°C, insbesondere 500 bis 1500°C, vorzugsweise 600 bis 1200 °C und besonders bevorzugt 700 bis 1100 °C erfolgen.

30

Die Dauer der thermischen Verdichtung oder Sinterung ist von der Temperatur, der gewünschten Dichte und gegebenenfalls der gewünschten Härte des SiO₂-Formkörpers abhängig. Vorzugsweise kann die thermische Verdichtung oder Sinterung über eine Dauer von 5 h, bevorzugt 2 h, besonders bevorzugt 1 h durchgeführt werden.

Die getrockneten und/oder gesinterten SiO₂-Formkörper mit den zuvor beschriebenen typischen Abmessungen können beispielsweise eine Druckfestigkeit (angegeben als Bruchkraft) von mindestens 10 N/cm², bevorzugt von mehr als 20 N/cm² aufweisen, wobei besonders gesinterte SiO₂-Formkörper Druckfestigkeitswerte von mindestens 50 oder gar mindestens 150 N/cm² zeigen können, jeweils gemessen mittels Druckversuchen auf einer Anordnung für Druckfestigkeitsprüfungen.

Die Dichte des SiO₂-Formkörpers kann auf den Einsatzzweck abgestimmt werden. Im Allgemeinen kann der SiO₂-Formkörper eine Dichte im Bereich von 0,6 bis 2,5 g/cm³ aufweisen. Bei einer Hochtemperatursinterung kann sogar eine Dichte von 2,65 (Quarzglasdichte) erreicht werden. Bei einem SiO₂-Formkörper zur Herstellung von metallischem Silicium wird in einer möglichen Ausführungsform vorzugsweise eine amorphe Struktur mit hoher innerer Oberfläche des Körpers angestrebt, um einen guten und gleichmäßigen Kontakt der später bspw. eingebrachten Kohlenstoffquelle mit dem Siliciumdioxid zu gewährleisten. Gemäß diesem Aspekt der vorliegenden Erfindung weisen bevorzugte SiO₂-Formkörper eine Dichte im Bereich von 0,7 bis 2,65 g/cm³, insbesondere 0,8 bis 2,0 g/cm³, vorzugsweise 0,9 bis 1,9 g/cm³ und besonders bevorzugt 1,0 bis 1,8 g/cm³ auf. Die Dichte bezieht sich, wie dargelegt, auf die des Formkörpers, so dass das Porenvolumen des Formkörpers zur Bestimmung einbezogen wird.

Weiterhin kann die spezifische Oberfläche von bevorzugten SiO₂-Formkörper zur Herstellung von metallischem Silicium im Bereich von 20 bis 1000 m²/g, insbesondere im Bereich von 50 bis 800 m²/g, vorzugsweise im Bereich von 100 bis 500

m^2/g und besonders bevorzugt im Bereich von 120 bis $350 \text{ m}^2/\text{g}$ liegen, gemessen gemäß dem BET-Verfahren. Die spezifische Stickstoff-Oberfläche (im Folgenden BET-Oberfläche genannt) des SiO_2 -Formkörpers wird gemäß ISO 9277 als Multi-point-Oberfläche bestimmt. Als Messgerät dient das Oberflächenmessgerät

5 TriStar 3000 der Firma Micromeritics. Die BET-Oberfläche wird üblicherweise in einem Partialdruckbereich von 0,05 – 0,20 des Sättigungsdampfdruckes des flüssigen Stickstoffs bestimmt. Die Probenvorbereitung erfolgt bspw. durch Temperierung der Probe für eine Stunde bei 160°C unter Vakuum in der Ausheizstation VacPrep 061 der Firma Micromeritics.

10

Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann der SiO_2 -Formkörper vorzugsweise eine höhere Dichte, bevorzugt eine Dichte von mindestens $2,2 \text{ g/cm}^3$, besonders bevorzugt mindestens $2,4 \text{ g/cm}^3$ aufweisen. Diese Ausführungsform kann beispielsweise zur Herstellung von Schmelztiegeln verwendet werden, in denen me-

15 tallisches Silicium durch gerichtete Erstarrung aufgereinigt wird.

20

Die Dichte und die spezifische Oberfläche der getrockneten Formkörper, beispielsweise der Pellets, kann unter anderem über den Schereintrag, den pH-Wert, die Temperatur und/oder den Wasseranteil in der SiO_2 -Gießmasse gesteuert werden. Bei vergleichbarem Wasseranteil lässt sich z.B. mit Erhöhung des Scherein-

25 trags auch die Pelletdichte erhöhen. Weiterhin kann die Dichte über den pH-Wert und den Feststoffgehalt der SiO_2 -Masse eingestellt werden, wobei mit einer Abnahme des Feststoffgehalts eine Verringerung der Dichte verbunden ist. Eine weitere wesentliche Beeinflussung von Dichte bzw. Porosität der Formkörper lässt sich im nachfolgenden Sinterschritt erzielen. Hierbei ist vor allem die maximale Sinter-temperatur von Bedeutung, sowie auch die Haltezeit bei dieser Temperatur. Mit steigender Sinter-temperatur und/oder Haltezeit lassen sich höhere Dichten der Formkörper erzielen.

Je nach Einsatzzweck kann der SiO_2 -Formkörper weiterverarbeitet werden. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann der SiO_2 -Formkörper nach der Sinterung mit einer kohlenstoffhaltigen Verbindung in Kontakt gebracht werden.

- 5 Hierzu kann als reine Kohlenstoffquelle eine oder mehrere reine Kohlenstoffquellen gegebenenfalls in einer Mischung eine organische Verbindung natürlichen Ursprungs, ein Kohlenhydrat, Graphit (aktivierter Kohlenstoff), Koks, Kohle, Ruß, Carbon-Black, Thermalruß, pyrolysiertes Kohlenhydrat, insbesondere pyrolysierter Zucker, eingesetzt werden. Die Kohlenstoffquellen, insbesondere in Pelletform, können beispielsweise durch Behandlung mit heißer Salzsäurelösung gereinigt werden. Zusätzlich kann dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Aktivator zugesetzt werden. Der Aktivator kann den Zweck eines Reaktionsstarters, Reaktionsbeschleunigers als auch den Zweck der Kohlenstoffquelle ausüben. Ein Aktivator ist reines Siliciumcarbid, Silicium infiltrierte Siliciumcarbid, sowie ein reines Siliciumcarbid mit einer C- und/oder Siliciumoxid-Matrix, beispielsweise ein Kohlenstofffasern enthaltendes Siliciumcarbid.
- 10
15

- Zur Beladung kann der SiO_2 -Formkörper mit den genannten kohlenstoffhaltigen Verbindungen, vorzugsweise Carbon-Black (technischer Ruß; Industrieruß), insbesondere Thermalruß, Flammruß oder Ruß gemäß dem Rußfachmann bekannten Kværner-Verfahren; und/oder einem Kohlenhydrat, besonders bevorzugt einem oder mehreren Mono- oder Disacchariden versehen werden. Das Einbringen dieser kohlenstoffhaltigen Verbindungen kann über Lösungen und/oder Dispersionen dieser kohlenstoffhaltigen Verbindungen erfolgen. Vorzugsweise kann ein poröser SiO_2 -Formkörper, der bevorzugt eine Dichte und/oder spezifische Oberfläche mit den zuvor dargelegten Werten aufweist, mit einer wässrigen Zusammensetzung getränkt werden, die mindestens ein Kohlenhydrat und/oder Carbon-Black aufweist. Um die Aufnahme der Zusammensetzung in den porösen Körper zu verbessern, kann derselbe zuvor einem Unterdruck oder einem Vakuum ausgesetzt werden, um das in den Poren enthaltene Gas zu entfernen. Anschließend kann der so erhaltene, mit mindestens einer kohlenstoffhaltigen Verbindung ver-
- 20
25
30

sehene SiO₂-Formkörper auf eine Temperatur größer 500°C gebracht werden, um die kohlenstoffhaltige Verbindung zu pyrolysieren.

Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung können bevorzugte
5 SiO₂-Formkörper zur Herstellung von Schmelztiegeln verwendet werden, in denen
metallisches Silicium durch gerichtete Erstarrung aufgereinigt werden kann. Diese
Schmelztiegel weisen üblich einen mehrschichtigen Aufbau auf, wobei die äußers-
te Schicht eine mechanische Stabilität gewährleistet. Diese Schicht kann bei-
spielsweise aus Graphit aufgebaut sein. Die weitere Schicht stellt eine chemische
10 Trennung zwischen dem metallischen Silicium und der tragenden Schicht bereit.
Diese weitere Schicht wird vorzugsweise von Siliciumdioxid gebildet, welches be-
sonders bevorzugt mit einer Schicht Si₃N₄ versehen werden kann.

Die zuvor dargelegten Formkörper, die gemäß dem vorliegenden Verfahren erhält-
15 lich sind, sind neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die zuvor dargelegten SiO₂-Formkörper werden bevorzugt in Verfahren zur Her-
stellung von metallischem Silicium eingesetzt, wie dieses beispielsweise zur Her-
stellung von Solarzellen Verwendung finden kann.

20 Die Definitionen von metallurgischem und Solarsilicium sind allgemein bekannt.
So weist Solarsilicium einen Siliciumgehalt von größer oder gleich 99,999 Gew.%
auf.

25 Die weiteren Schritte und Eigenarten von Verfahren zur Herstellung von metalli-
schem Silicium werden unter anderem in WO 2010/037694 dargelegt. Bei diesem
Verfahren wird SiO₂ durch Kohlenstoff in einem Lichtbogenofen zu metallischem
Silicium reduziert. Als Ausgangsstoff wird üblich ein SiO₂-Formkörper in Kombina-
tion mit einer Kohlenstoffquelle eingesetzt. Demgemäß wird auf die Druckschrift
30 WO 2010/037694, eingereicht am 28.09.2009 beim Europäischen Patentamt mit

der Anmeldenummer PCT/EP2009/062387, zu Offenbarungszwecken in die vorliegende Anmeldung durch Referenz hierauf eingefügt.

Die folgenden Beispiele erläutern das erfindungsgemäße Verfahren näher, ohne
5 die Erfindung auf diese Beispiele zu beschränken.

Herstellungsbeispiel

In einem 4000 ml Quarzglasrundkolben mit Zweihalsaufsatz, Kugelkühler, Liebig-
10 kühler (jeweils aus Borsilikatglas) und 500 ml Messzylinder – zum Auffangen des Destillats – wurden 1808 g Wasserglas (27,2 Gew. % SiO_2 und 7,97 Gew. % Na_2O) und 20,1 g 50%ige Natronlauge vorgelegt. Die Natronlauge wurde zugegeben, um einen erhöhten Na_2O -Gehalt im aufkonzentrierten Wasserglas zu erzielen. Die Lösung wurde mit Stickstoff überlagert um eine Reaktion mit Kohlendioxid
15 aus der Luft zu verhindern und anschließend mittels eines Heizpilzes bis zum Sieden erhitzt. Nachdem 256 ml Wasser abdestilliert waren, wurde der Liebigkühler durch einen Stopfen ersetzt und für weitere 100 min unter Rückfluss gekocht. Danach wurde das aufkonzentrierte Wasserglas unter Stickstoffatmosphäre auf Raumtemperatur abgekühlt und über Nacht stehen gelassen. Es wurden 1569 g
20 aufkonzentriertes Wasserglas mit einer Viskosität von 537 mPa*s (d.h. 5,37 Poise) erhalten.

In einen 4000 ml Quarzglaszweihalskolben mit KPG-Rührer und Tropftrichter (jeweils aus Borsilikatglas) wurden 2513 g 16,3 %ige Schwefelsäure und 16,1g
25 35%iges Wasserstoffperoxid bei Raumtemperatur vorgelegt. Binnen 3 min wurden nun 1000 ml der zuvor hergestellten aufkonzentrierten Wasserglases (9,8 Gew. % Na_2O , 30,9 Gew. % SiO_2 , Dichte 1,429 g/ml) tropfenweise so zugegeben, dass der pH-Wert unter 1 blieb. Dabei erwärmte sich das Reaktionsgemisch auf 50 °C und färbte sich tief orange. Die Suspension wurde 20 min nachgerührt und danach der
30 erhaltene Feststoff absetzen lassen.

Zur Aufarbeitung wurde die überstehende Lösung abdekantiert und zum Rückstand ein Gemisch aus 500 ml VE-Wasser und 50 ml 96%ige Schwefelsäure gegeben. Unter Rühren wurde die Suspension zum Kochen erhitzt, der Feststoff absetzen lassen und der Überstand erneut abdekantiert. Dieser Waschvorgang wurde so lange wiederholt bis der Überstand nur noch eine ganz schwache Gelbfärbung zeigte. Danach wurde oft mit jeweils 500 ml VE-Wasser gewaschen, bis ein pH-Wert der Waschsuspension von 5,5 erreicht war. Die Leitfähigkeit der Waschsuspension betrug nun 3 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Der Überstand wurde abdekantiert und das erhaltene Produkt getrocknet.

Beispiele (erfindungsgemäß)

Beispiel 1:

In einem satzweise arbeitenden Mischapparat wurden 4,6 kg SiO_2 , das gemäß dem zuvor beschriebenen Verfahren hergestellt wurde, mit einem Wasseranteil von ca. 61 % vorgelegt und auf einen pH-Wert von ca. 2,5 mit Schwefelsäure eingestellt. Das Produkt wurde mit einer Umfangsgeschwindigkeit des Mischwerkzeugs von ca. 17 m/s in einen flüssigen Zustand überführt. Anschließend wurden 0,5 kg eines SiO_2 mit einer Restfeuchte von ca. 3 % portionsweise zugegeben, dabei intensiv geschert und verflüssigt. Nach der Zugabe der gesamten Menge und einer Gesamtscherzeit von 21 min wurde eine gleichmäßige und gut fließfähige Masse mit einem Wasseranteil von ca. 54 % erhalten. Die Masse wurde auf eine Formenplatte gegossen und gleichmäßig in die Einzelformen verteilt. Dabei waren die Einzelformen der Platte zylindrisch mit einem Durchmesser von $D = 40 \text{ mm}$ und einer Tiefe von $H = 45 \text{ mm}$ ausgeführt. Die gefüllte Formenplatte wurde über Nacht bei $T = 105 \text{ }^\circ\text{C}$ in einem Umlufttrockenschrank getrocknet. Die getrockneten Formkörper wurden anschließend im Druckfestigkeitstest untersucht, wobei eine Druckfestigkeit von ca. $35 \text{ N}/\text{cm}^2$ bei einer Bruchkraft von ca. 450 N ermittelt wurde. Diese Werte stellten typische Mittelwerte dar. Ein Teil der Formkörper wurde über 8 Stunden bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ gesintert und anschließend die Druckfestigkeit ge-

messen. Es wurde ein deutlich erhöhter Wert von ca. 100 N/cm^2 bei einer Bruchkraft von 1140 N gemessen. Die Werte können dabei auch höher liegen.

Beispiel 2:

- 5 Die im vorhergehenden Beispiel erhaltene, gut fließfähige Masse mit einem Wasseranteil von ca. 54 % wurde alternativ unter Verwendung einer „Espressomaschine“ mit Einschraub-Extraktor und 15 bar Dampferzeuger verfestigt und getrocknet. Hierzu wurde die SiO_2 /Wasser-Mischung in den Siebtopf des Einschraub-Extraktors gefüllt und ca. 20 Sekunden mit 15 bar Wasserdampf be-
- 10 aufschlägt. Der überhitzte Dampf verdampfte dabei das in der SiO_2 -haltigen Masse enthaltene Wasser auf eine Restfeuchte von ca. 25%. Der Extraktor wurde der Anordnung wieder entnommen und zeigte einen stark verdichteten Filterkuchen, der sich durch „Ausklopfen“ ohne zu zerbrechen als formstabiles Pellet abtrennen ließ. Vier auf diese Weise hergestellte Pellets wurden im Druckfestigkeitstest un-
- 15 tersucht, wobei im Durchschnitt eine Druckfestigkeit von ca. 38 N/cm^2 und eine Bruchkraft von ca. 455 N ermittelt wurde.

Vorteilhaft, aber sehr ungewöhnlich ist im Zusammenhang mit diesem Verfahren, dass die Siebporen des Extraktors in keiner Weise von Resten der SiO_2 -haltigen Masse verstopft werden, was möglicherweise aus deren selbstorganisierenden

20 Eigenschaften resultiert.

Beispiel 3:

- Eine kontinuierlich arbeitende Kolloidmühle wurde mit HP-Wasser (HP = High Purity) gefüllt und durch Umpumpen die Zirkulation im System aufgebaut. Über den
- 25 Befülltrichter wurde anschließend schrittweise SiO_2 , das gemäß dem zuvor beschriebenen Verfahren hergestellt wurde, mit einem Wasseranteil von ca. 59 % eindosiert. Durch regelmäßige Entnahme von Material aus dem Kreislauf und kontinuierliches Nachchargieren des SiO_2 wurde das vorgelegte Wasser schrittweise aus dem System verdrängt, bis der Zielwert der Feststoff-Konzentration erreicht
- 30 war. Im stationären Zustand wurde eine Feststoffmenge von 60 kg/h zudosiert und die gleiche Menge an SiO_2 -Masse entnommen. Die Masse im System wurde

durch Zugabe von Schwefelsäure auf einem pH-Wert von ca. 2,8 eingestellt. Mit diesen Einstellungen wurde eine gleichmäßige und gut fließfähige SiO_2 -Masse erhalten, wobei die Masse über die Prozessdauer auf einer Prozesstemperatur von 20 °C gehalten wurde.

5

Die Masse wurde auf eine Formenplatte gegossen und gleichmäßig in die Einzel-
formen verteilt. Dabei waren die Einzelformen der Platte zylindrisch mit einem
Durchmesser von $D = 40 \text{ mm}$ und einer Tiefe von $H = 45 \text{ mm}$ ausgeführt. Die ge-
füllte Formenplatte wurde über Nacht bei $T = 105 \text{ °C}$ in einem Umlufttrocken-

10

schränk getrocknet. Die getrockneten Formkörper wurden anschließend im Druck-
festigkeitstest untersucht, wobei 20 N/cm^2 bei einer Bruchkraft von ca. 237 N er-
mittelt wurde. Dieser Wert stellte einen typischen Mittelwert dar. Ein Teil der
Formkörper wurde über 8 Stunden bei 1000 °C gesintert und anschließend die
Druckfestigkeit gemessen. Es wurde eine erhöhte Druckfestigkeit von ca. 60

15

N/cm^2 bei einer Bruchkraft von größer als 730 N gemessen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von SiO₂-Formkörpern, umfassend das Herstellen einer fließfähigen wasserhaltigen SiO₂-Masse, Verfestigen der wasserhaltigen SiO₂-Masse und Trocknen der verfestigten SiO₂-Masse, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserhaltige SiO₂-Masse selbstorganisierend ist.
5
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserhaltige SiO₂-Masse in eine Form gegossen wird.
10
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Form eine Siebstruktur umfasst.
4. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserhaltige SiO₂-Masse mit einem gasförmigen Medium beaufschlagt oder durchströmt wird.
15
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das gasförmige Medium Wasserdampf oder Hochdruckdampf ist.
20
6. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die verfestigte, wasserhaltige SiO₂-Masse einen Wassergehalt im Bereich von 2 bis 98 Gew.-% aufweist.
25
7. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die fließfähige wasserhaltige SiO₂-Masse einen pH-Wert kleiner 3,5 aufweist.

8. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die verfestigte, wasserhaltige SiO_2 -Masse zur Formgebung durch Einwirkung von Scherkräften fließfähig gemacht wird.
- 5 9. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserhaltigen SiO_2 -Masse zur Verfestigung mindestens 0,1 Minuten stehengelassen wird.
- 10 10. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der wasserhaltigen SiO_2 -Masse zur Verfestigung ein Additiv zugegeben wird.
- 15 11. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der wasserhaltigen SiO_2 -Masse zur Verfestigung ein Silan als Additiv zugegeben wird.
- 20 12. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der wasserhaltigen SiO_2 -Masse zur Verfestigung eine alkalische Verbindung zugegeben wird.
- 25 13. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine wässrige Lösung eines Silikats in eine Säure gegeben und verfestigt wird, um eine verfestigte, wasserhaltige SiO_2 -Masse zu erhalten, die vor der Formgebung mit einer Säure gewaschen wird.
- 30 14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die verfestigte, wasserhaltige SiO_2 -Masse nach dem Waschen mit einer Säure einem weiteren Waschschrift mit Wasser unterzogen wird.

15. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Trocknen der verfestigten, wasserhaltigen SiO₂-Masse bei einer Temperatur im Bereich von 50°C bis 350°C erfolgt.
- 5 16. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der SiO₂-Formkörper nach dem Trocknen einen Wassergehalt im Bereich von 0,0001 bis 50 Gew. % aufweist, gemessen mittels Thermogravimetrie (IR-Feuchte-Messgerät).
- 10 17. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der SiO₂-Formkörper nach dem Trocknen bei einer Temperatur im Bereich von 600 bis 1200 °C gesintert wird.
- 15 18. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der SiO₂-Formkörper eine Dichte im Bereich von 0,7 bis 2,5 g/cm³ aufweist.
- 20 19. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der SiO₂-Formkörper eine Dichte von mindestens 2,4 g/cm³ aufweist.
- 25 20. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der SiO₂-Formkörper nach der Trocknung mit einer kohlenstoffhaltigen Verbindung in Kontakt gebracht wird.
21. Formkörper, erhältlich nach einem Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/052441

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C04B35/14 C04B35/626 B28B1/26 B28B7/36 B28B7/44 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) C04B B28B		
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, INSPEC, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/218970 A1 (BOARA GIULIO [IT] ET AL) 5 October 2006 (2006-10-05)	1-4,6, 9-11, 16-18, 20,21
Y	paragraph [0019] - paragraph [0020]; claim 1; figures 1,2	13,14
X	----- KR 100 302 231 B1 (RES INST IND SCIENCE & TECH) 2 July 2001 (2001-07-02) abstract; example 1	1,2,6,7, 9-11, 15-19,21
X	----- GB 402 400 A (FREDERICK LESLIE CLARK; ICI LTD) 27 November 1933 (1933-11-27) page 3, line 23 - line 103 ----- -/--	1-4,6,7, 9,10,12, 15-18,21
☒ 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 31 July 2012		Date of mailing of the international search report 08/08/2012
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 Raming, Tomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/052441

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2006 058813 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 19 June 2008 (2008-06-19) paragraph [0029] - paragraph [0038]; example 1 -----	1,4-10, 12, 15-18,21
X	US 2004/221768 A1 (HORTON ROBERT A [US] HORTON ROBERT A [US] ET AL) 11 November 2004 (2004-11-11) paragraph [0049]; example 7 -----	1-6, 8-10, 15-18,21
X	US 2007/082149 A1 (LINNOT CYRILL [FR] ET AL) 12 April 2007 (2007-04-12) examples 1,3 -----	1-4,6,9, 15-18,21
X	US 5 674 792 A (MORITZ STEPHAN [DE] ET AL) 7 October 1997 (1997-10-07) column 3, line 66 - column 7, line 28 -----	1-4,6,7, 9,15-18, 20,21
X	DE 199 43 103 A1 (WACKER CHEMIE GMBH [DE]) 15 March 2001 (2001-03-15) page 2, line 53 - page 3, line 14 page 4, line 29 - line 50 page 5, line 13 - line 14 page 5, line 55 - line 56 page 6, line 10 - line 16 -----	1-4, 6-10,12, 15-18, 20,21
Y	WO 2010/037694 A2 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; RAULEDER HARTWIG [DE]; MUEH EKKEHARD [DE]; S) 8 April 2010 (2010-04-08) example 1 -----	13,14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/052441

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006218970	A1	05-10-2006	AU 2004222148 A1 30-09-2004
			BR PI0408536 A 07-03-2006
			CA 2519667 A1 30-09-2004
			CN 1761627 A 19-04-2006
			EP 1606222 A1 21-12-2005
			JP 2006520310 A 07-09-2006
			KR 20050121206 A 26-12-2005
			KR 20080038449 A 06-05-2008
			US 2006218970 A1 05-10-2006
			WO 2004083138 A1 30-09-2004
KR 100302231	B1	02-07-2001	-----
GB 402400	A	27-11-1933	NONE
DE 102006058813	A1	19-06-2008	CN 101553312 A 07-10-2009
			DE 102006058813 A1 19-06-2008
			EP 2121180 A1 25-11-2009
			JP 2010513177 A 30-04-2010
			US 2010144519 A1 10-06-2010
			WO 2008071611 A1 19-06-2008
			ZA 200903637 A 28-07-2010
US 2004221768	A1	11-11-2004	NONE
US 2007082149	A1	12-04-2007	AT 407917 T 15-09-2008
			CN 1845881 A 11-10-2006
			EP 1663881 A1 07-06-2006
			EP 1873124 A2 02-01-2008
			ES 2313082 T3 01-03-2009
			FR 2858611 A1 11-02-2005
			JP 2007501761 A 01-02-2007
			PT 1663881 E 10-12-2008
			RU 2370470 C2 20-10-2009
			US 2007082149 A1 12-04-2007
			WO 2005016837 A1 24-02-2005
US 5674792	A	07-10-1997	US 5674792 A 07-10-1997
			US 5866062 A 02-02-1999
DE 19943103	A1	15-03-2001	AT 295335 T 15-05-2005
			CA 2384288 A1 15-03-2001
			CN 1373737 A 09-10-2002
			CN 1736861 A 22-02-2006
			DE 19943103 A1 15-03-2001
			DK 1210294 T3 15-08-2005
			EP 1210294 A1 05-06-2002
			EP 1506947 A2 16-02-2005
			ES 2240171 T3 16-10-2005
			JP 2003508334 A 04-03-2003
			PT 1210294 E 31-08-2005
			US 6699808 B1 02-03-2004
			WO 0117902 A1 15-03-2001
WO 2010037694	A2	08-04-2010	AU 2009299906 A1 08-04-2010
			CA 2739041 A1 08-04-2010
			CN 102171141 A 31-08-2011
			EA 201100572 A1 31-10-2011
			EP 2334598 A2 22-06-2011

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/052441

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		JP 2012504100 A	16-02-2012
		KR 20110076907 A	06-07-2011
		US 2011262336 A1	27-10-2011
		WO 2010037694 A2	08-04-2010

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C04B35/14 C04B35/626 B28B1/26 B28B7/36 B28B7/44 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C04B B28B		
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, INSPEC, COMPENDEX		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2006/218970 A1 (BOARA GIULIO [IT] ET AL) 5. Oktober 2006 (2006-10-05)	1-4,6, 9-11, 16-18, 20,21
Y	Absatz [0019] - Absatz [0020]; Anspruch 1; Abbildungen 1,2	13,14
X	KR 100 302 231 B1 (RES INST IND SCIENCE & TECH) 2. Juli 2001 (2001-07-02) ----- Zusammenfassung; Beispiel 1 -----	1,2,6,7, 9-11, 15-19,21
X	GB 402 400 A (FREDERICK LESLIE CLARK; ICI LTD) 27. November 1933 (1933-11-27) ----- Seite 3, Zeile 23 - Zeile 103 ----- -/--	1-4,6,7, 9,10,12, 15-18,21
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
31. Juli 2012		08/08/2012
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 Raming, Tomas

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2006 058813 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 19. Juni 2008 (2008-06-19) Absatz [0029] - Absatz [0038]; Beispiel 1 -----	1,4-10, 12, 15-18,21
X	US 2004/221768 A1 (HORTON ROBERT A [US] HORTON ROBERT A [US] ET AL) 11. November 2004 (2004-11-11) Absatz [0049]; Beispiel 7 -----	1-6, 8-10, 15-18,21
X	US 2007/082149 A1 (LINNOT CYRILL [FR] ET AL) 12. April 2007 (2007-04-12) Beispiele 1,3 -----	1-4,6,9, 15-18,21
X	US 5 674 792 A (MORITZ STEPHAN [DE] ET AL) 7. Oktober 1997 (1997-10-07) Spalte 3, Zeile 66 - Spalte 7, Zeile 28 -----	1-4,6,7, 9,15-18, 20,21
X	DE 199 43 103 A1 (WACKER CHEMIE GMBH [DE]) 15. März 2001 (2001-03-15) Seite 2, Zeile 53 - Seite 3, Zeile 14 Seite 4, Zeile 29 - Zeile 50 Seite 5, Zeile 13 - Zeile 14 Seite 5, Zeile 55 - Zeile 56 Seite 6, Zeile 10 - Zeile 16 -----	1-4, 6-10,12, 15-18, 20,21
Y	WO 2010/037694 A2 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; RAULEDER HARTWIG [DE]; MUEH EKKEHARD [DE]; S) 8. April 2010 (2010-04-08) Beispiel 1 -----	13,14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/052441

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2006218970	A1	05-10-2006	AU	2004222148 A1	30-09-2004
			BR	PI0408536 A	07-03-2006
			CA	2519667 A1	30-09-2004
			CN	1761627 A	19-04-2006
			EP	1606222 A1	21-12-2005
			JP	2006520310 A	07-09-2006
			KR	20050121206 A	26-12-2005
			KR	20080038449 A	06-05-2008
			US	2006218970 A1	05-10-2006
			WO	2004083138 A1	30-09-2004

KR 100302231	B1	02-07-2001	-----		
GB 402400	A	27-11-1933	KEINE		

DE 102006058813	A1	19-06-2008	CN	101553312 A	07-10-2009
			DE	102006058813 A1	19-06-2008
			EP	2121180 A1	25-11-2009
			JP	2010513177 A	30-04-2010
			US	2010144519 A1	10-06-2010
			WO	2008071611 A1	19-06-2008
			ZA	200903637 A	28-07-2010

US 2004221768	A1	11-11-2004	KEINE		

US 2007082149	A1	12-04-2007	AT	407917 T	15-09-2008
			CN	1845881 A	11-10-2006
			EP	1663881 A1	07-06-2006
			EP	1873124 A2	02-01-2008
			ES	2313082 T3	01-03-2009
			FR	2858611 A1	11-02-2005
			JP	2007501761 A	01-02-2007
			PT	1663881 E	10-12-2008
			RU	2370470 C2	20-10-2009
			US	2007082149 A1	12-04-2007
			WO	2005016837 A1	24-02-2005

US 5674792	A	07-10-1997	US	5674792 A	07-10-1997
			US	5866062 A	02-02-1999

DE 19943103	A1	15-03-2001	AT	295335 T	15-05-2005
			CA	2384288 A1	15-03-2001
			CN	1373737 A	09-10-2002
			CN	1736861 A	22-02-2006
			DE	19943103 A1	15-03-2001
			DK	1210294 T3	15-08-2005
			EP	1210294 A1	05-06-2002
			EP	1506947 A2	16-02-2005
			ES	2240171 T3	16-10-2005
			JP	2003508334 A	04-03-2003
			PT	1210294 E	31-08-2005
			US	6699808 B1	02-03-2004
			WO	0117902 A1	15-03-2001

WO 2010037694	A2	08-04-2010	AU	2009299906 A1	08-04-2010
			CA	2739041 A1	08-04-2010
			CN	102171141 A	31-08-2011
			EA	201100572 A1	31-10-2011
			EP	2334598 A2	22-06-2011

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP2012/052441