

(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
5. November 2009 (05.11.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/133065 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C04B 41/87 (2006.01) **C04B 35/20** (2006.01)
C04B 41/50 (2006.01) **B01J 37/02** (2006.01)
C04B 38/02 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/055056
- (22) Internationales Anmeldedatum:
27. April 2009 (27.04.2009)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2008 001 402.8
28. April 2008 (28.04.2008) DE
61/125,810 28. April 2008 (28.04.2008) US
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **CERAMTEC AG** [DE/DE]; Fabrikstrasse 23 - 29, 73207 Plochingen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HEINL, Roland** [DE/DE]; Finkenweg 8, 95615 Marktredwitz (DE). **LEY, Karl-Heinz** [DE/DE]; Grünwaldweg 8, 95615 Marktredwitz (DE). **SCHRÖTER, Peter** [DE/DE]; Mozartstr. 13, 95632 Wunsiedel (DE). **SCHRICKER, Peter** [DE/DE]; Anton-Bruckner-Str. 13, 95615 Marktredwitz (DE).
- (74) Anwalt: **UPPENA, Franz**; c/o Chemetall GmbH, Trakehrer Strasse 3, 60487 Frankfurt (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: MOLDED BODY HAVING POROUS SURFACE AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

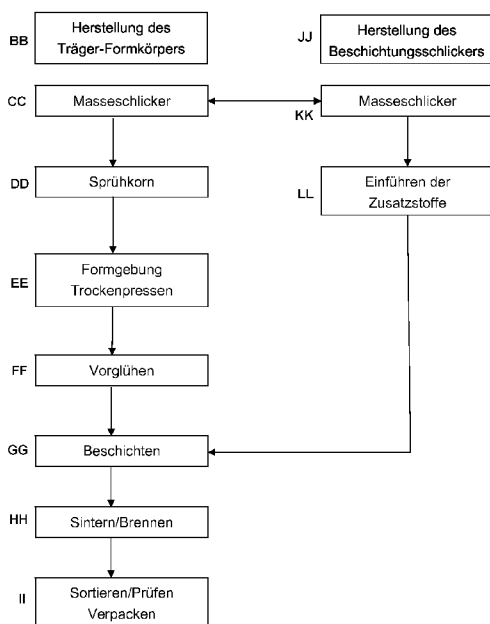
(54) Bezeichnung: FORMKÖRPER MIT PORÖSER OBERFLÄCHE UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

(57) Abstract: A ceramic molded body having a porous surface and a method for the production thereof.

(57) Zusammenfassung: Ein keramischer Formkörper mit poröser Oberfläche und ein Verfahren zu seiner Herstellung.



AA Ablaufdiagramm



AA ...Action diagram
BB ...Production of the carrier moulded body
CC ...Barbotine material
DD ...Spray grain
EE ...Shaping
 Dry pressing
FF ...Preliminary annealing
GG ...Covering
HH ...Sintering/Firing
II ...Separating/Examining
 Packaging
JJ ...Production of the covering barbotine
KK ...Barbotine material
LL ...Introduction of additives

WO 2009/133065 A1



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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,

TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)*

Veröffentlicht:

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

Formkörper mit poröser Oberfläche und Verfahren zu seiner Herstellung

Die Erfindung betrifft einen keramischen Formkörper mit poröser Oberfläche und ein Verfahren zu seiner Herstellung.

Formkörper mit einer porösen Oberfläche eignen sich insbesondere als Träger
5 für Wirkstoffe, um diese zu immobilisieren.

Durch das Aufbringen der Wirkstoffe auf solche Träger können auch die mechanischen Eigenschaften (z. B. Festigkeit) der Wirkstoffe verbessert werden.

Als vorgenannte Wirkstoffe kommen u. a. solche Stoffe in Betracht, die chemische Reaktionen schneller oder langsamer machen, ohne bei der chemischen
10 Reaktion selbst verbraucht zu werden. Sie werden auch als Beschleuniger bzw. als Verzögerer bezeichnet. Ein Beschleuniger (Verzögerer) setzt die für eine chemische Reaktion erforderliche Aktivierungsenergie herab (herauf), so dass eine chemische Reaktion bei gegebener Temperatur schneller (langsamer) verläuft. In der chemischen Industrie finden hauptsächlich Beschleuniger Verwen-
15 dung. Viele chemische Reaktionen sind überhaupt erst durch die Mitverwendung eines Beschleunigers bzw. Verzögerers möglich, weil ohne Beschleuniger die chemische Reaktion extrem langsam ablaufen würde, oder weil bei der zur Reaktion ohne Verzögerer notwendigen Temperatur das thermodynamische Gleichgewicht auf der Seite der Ausgangsstoffe liegt. Da Beschleuniger und
20 Verzögerer aus der Gesamtreaktion im Wesentlichen unverändert hervorgehen, können sie mehrere Reaktionszyklen durchlaufen, während die Ausgangsstoffe abgebaut und die Produkte aufgebaut werden.

Als Werkstoffe für Träger-Formkörper sind wegen ihres inerten Verhaltens gegenüber den meisten Wirkstoffen und Reaktanden insbesondere Keramikwerk-
25 stoffe geeignet.

- 2 -

Im Fall von Multielementoxidbeschleunigern haben sich u. a. Träger-
Formkörper aus Silikatkeramik bewährt, insbesondere solche auf der Basis von
Magnesium-Silikat.

Enthalten letztere als Hauptausgangsstoff Speckstein, spricht man auch von
5 Steatit (ein erfindungsgemäß günstiger Steatit ist Steatit C 220).

Die Multielementoxidbeschleuniger (z. B. Multimetalloxidbeschleuniger) werden
in typischer Weise schichtförmig auf den Träger-Formkörper aufgebracht. Die
so immobilisierten Beschleuniger können dann z. B. zur Beschleunigung von
Reaktionen fluider Stoffgemische eingesetzt werden, von denen sie durchströmt
10 werden.

Selbstverständlich kann der Träger-Formkörper aber auch mit dem Multiele-
mentoxidbeschleuniger getränkt (und nachfolgend getrocknet) werden, um die-
sen zu immobilisieren. Anstelle von Multielementoxidbeschleunigern können
auch andere Wirkstoffe wie z. B. Enzyme als Beschleuniger auf Träger-
15 Formkörper immobilisiert werden.

Nachteilig an den bekannten Träger-Formkörpern aus keramischem Werkstoff
ist, dass die Haftfähigkeit von Wirkstoffen auf ihrer Oberfläche nicht in vollem
Umfang zu befriedigen vermag.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, einen keramische Formkör-
20 per mit verbesserter Haftfähigkeit für Wirkstoffe (insbesondere für Multiele-
mentoxidbeschleuniger) zur Verfügung zu stellen und dadurch letztlich auch die
Wirksamkeit (d. h., Selektivität und Aktivität) der auf ihm als Träger aufgebrach-
ten Wirkstoffe zu verbessern.

Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch einen keramischen Formkörper mit einer
25 porösen Oberfläche, der dadurch gekennzeichnet ist, dass der keramische
Formkörper aus einem keramischen Form-Grundkörper und einer auf diesen

- 3 -

aufgebrachten porösen keramischen Schale besteht, wobei die poröse keramische Schale mit dem keramischen Grundkörper gemeinsam gesintert ist und der keramische Werkstoff des Grundkörpers sowie der keramische Werkstoff der porösen keramischen Schale ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend
5 Silikatkeramiken und Metalloxidkeramiken und die beiden keramischen Werkstoffe sowohl identisch als auch voneinander verschieden sein können. Als Beispiele für solche Silikatkeramiken seien genannt Steatit (Hauptbestandteil = Magnesium-Silikat), Zirkonsilikat und Aluminiumsilikat (z. B. Mullit). Als Beispiele für solche Metalloxidkeramiken seien Aluminiumoxid, Magnesiumoxid und
10 Zirkonoxid genannt.

Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung werden in den abhängigen Ansprüchen beansprucht.

Grundlage der Aufgabenlösung ist der Sachverhalt, dass die Haftfähigkeit eines Wirkstoffs (eines Beschleunigers oder eines Verzögerers) auf einem Träger-
15 Formkörper wesentlich verbessert ist, wenn dessen Oberfläche porös und vorzugsweise zusätzlich rau ist. Ein Formkörper mit einer solchen Oberflächenbeschaffenheit kann erfindungsgemäß dadurch geschaffen werden, dass auf einen keramischen Formgrundkörper eine poröse Schale aus einem keramischen Werkstoff aufgebracht ist.

20 Die poröse Schale kann dabei grundsätzlich aus einem anderen keramischen Werkstoff als der Formgrundkörper bestehen. Vorteilhaft ist es allerdings, wenn der keramische Werkstoff des Formgrundkörpers und der keramische Werkstoff der porösen Schale dieselben sind. Dadurch besteht Übereinstimmung in den chemischen und physikalischen Eigenschaften von Grundkörper und Schale.
25 Beispielsweise weisen beide denselben thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf. Dadurch wird eine unterschiedliche thermisch Ausdehnung von Grundkörper und Schale vermieden, welche z. B. gegebenenfalls ein Abplatzen der Schale zur Folge haben kann.

- 4 -

Die Auswahl des keramischen Werkstoffs erfolgt in Abhängigkeit vom zu immobilisierenden Wirkstoff sowie der in ihrer Geschwindigkeit zu beeinflussenden chemischen Reaktion.

- 5 Im Fall von Multielementoxiden als Wirkstoff und Partialoxidationen organischer Verbindungen als zu beschleunigende Reaktionen, haben sich als keramischer Werkstoff für die zu verwendenden Träger-Formkörper solche als vorteilhaft erwiesen, die sich durch einen Gesamtgehalt an Alkalimetallen von höchstens 2 Gew.-%, vorzugsweise von höchstens 1 Gew.-%, einen Magnesium nicht umfassenden Erdalkaligesamtgehalt von nicht mehr als 2 Gew.-% (dabei insbesondere einen Barium-Gehalt von unter 0,5 Gew.-%, vorzugsweise von unter 10 0,05 Gew.-%) und einen geringen Eisengehalt von höchstens 1,5 Gew.-%, vorzugsweise von weniger als 1 Gew.-% auszeichnen. Vorgenannte geringe Gehalte begünstigen in der Regel Aktivität und Selektivität des Multielementoxidbeschleunigers.
- 15 Die Aufbringung der porösen Schale auf den Formgrundkörper kann anwendungstechnisch zweckmäßig so erfolgen, dass man in einer rotierenden Beschichtungstrommel Formgrundkörpervorläufer mit einem aus einem keramischen Masseschlicker unter Zugabe von Zusatzstoffen hergestellten Beschichtungsschlicker besprüht, nachfolgend trocknet und sintert.
- 20 Die Zusatzstoffe umfassen insbesondere ein Porosierungsmittel, das während des Sintervorgangs ausgetrieben wird und in der aufgetragenen Schale im gewünschten Umfang Poren hinterlässt. Die Porosität und mit dieser auch die Rauheit der keramischen Schale kann über die zugesetzte Menge und die Partikelgröße des zugegebenen Porosierungsmittels eingestellt werden. Bevorzugt werden Porosierungsmittel, die sich rückstandsfrei austreiben lassen, damit die 25 Poren vollständig zum Auftragen und zur Verankerung der zu immobilisierenden Wirkstoffe zur Verfügung stehen. Beispiele für Porosierungsmittel bilden

- 5 -

Kartoffelstärke, gemahlene Nussschale, Maisstärke und Kunststoffgranulate (z. B. aus Polyethylen).

Um eine besonders raue und damit einhergehend große Oberfläche der auf den Formgrundkörper aufgetragenen porösen Schale zu erhalten, ist es vorteilhaft, wenn das verwendete Porosierungsmittel eine offenporige Struktur der Schale bewirkt. Eine offenporige Struktur der keramischen Schale wirkt wie ein Schwamm. Es entsteht eine große Oberfläche und dadurch ein großes Flächenangebot zum Aufbringen des beschleunigend oder verlangsamernd wirkenden Wirkstoffs (z. B. Multielementoxids).

Die offenporige Struktur der Schale des Träger-Formkörpers bedingt eine Kapillarwirkung, die sich sowohl beim Aufbringen der Wirkstoffe als auch bei deren Einwirkung auf reaktive Fluide (z. B. Reaktionsgasgemische oder Flüssigkeiten) vorteilhaft auswirkt. Durch die Kapillarwirkung werden in ihrer Reaktionsgeschwindigkeit zu beeinflussende reaktive Fluide von der Wirkstoffbeschichtung wie von einem Schwamm angesaugt.

Die porenbedingte Erhöhung der später wirksamen Wirkstoffoberfläche der auf den Träger-Formkörper aufgetragenen Wirkstoffbeschichtung bedingt in der Regel auch eine erhöhte Aktivität der Wirkstoffschicht.

Die Dicke der porösen keramischen Schale der erfindungsgemäßen Träger-Formkörper liegt anwendungstechnisch zweckmäßig im Bereich von 0,05 mm bis 0,5 mm, vorzugsweise im Bereich von 0,1 mm bis 0,3 mm. Der Anteil der Poren pro Volumeneinheit der porösen keramischen Schale beträgt in der Regel 20 bis 65 Vol.-%, vorzugsweise 30 bis 40 Vol.-%, z. B. 35 Vol.-%.

Der zahlenmittlere Durchmesser d_{50} der Poren der keramischen Schale beträgt zweckmäßig 1 μm bis 10 μm , vorzugsweise 4 μm bis 6 μm . Die poröse keramische Schale der erfindungsgemäßen keramischen Träger-Formkörper kann ihre

Aufgabe, die Haftung der aktiven Wirkstoffe zu verbessern, nicht erfüllen, wenn sie zu dünn ist. Andererseits setzen zu dicke poröse Schalen oder zu hohe Porositäten die mechanische Beständigkeit der porösen Schicht herab und erhöhen so die Gefahr einer Absplitterung der porösen Schale.

- 5 Der die poröse keramische Schale tragende keramische Formgrundkörper sollte dagegen möglichst von hoher mechanischer Festigkeit sein. Deshalb weist er vorteilhaft eine dichte Struktur auf. In der Regel ist der Formgrundkörper porenfrei oder hat allenfalls einen geringen Porenanteil, der normalerweise unter 10 Vol.-% liegt.
- 10 Die übrigen Zusatzstoffe zur Herstellung des Beschichtungsschlickers sind in erster Linie Hilfsmittel zur Verbesserung der Sprüheigenschaften des Schlickers, zur Erhöhung der Haftfähigkeit und Festigkeit der aufgetragenen Schicht, zur Stabilisierung /Konservierung des Schlickers und zur Verhinderung von Schaumbildung.
- 15 Die Herstellung eines erfindungsgemäßen keramischen Träger-Formkörpers mit poröser Schale soll im Folgenden näher beschrieben werden.

Zunächst erfolgt in an sich bekannter Weise die Herstellung eines grünen Formgrundkörpers.

- Aus einem zu dem ins Auge gefassten keramischen Werkstoff führenden wässrigen Masseschlicker, der das zur Ausbildung des keramischen Werkstoffes in an sich bekannter Weise erforderliche feinteilige Gemisch der mineralischen Ausgangsrohstoffe (keramischen Rohstoffe) sowie in der Regel Zusatzstoffe wie z. B. Verflüssiger (z. B. TARGON® 94 (ein Polycarboxylat)), Entschäumer (z. B. Contraspum® (höherer Alkohol) und Bindemittel (z. B. Cellulose) enthält,
- 20
 - 25
- wird durch Sprühtrocknung in einem Sprühturm ein pressfähiges Granulat gewonnen (man bezeichnet den wässrigen Masseschlicker auch als Sprühschli-

- 7 -

cker). Dieses Sprühkorn wird bevorzugt durch Trockenpressen zu einem grünen Formgrundkörper gepresst, dessen Geometrie sich nach der späteren ins Auge gefassten Verwendung richtet. Häufig verwendete Geometrien sind Kugeln und Ringe (deren Längsausdehnung beträgt typisch 2 bis 14 mm). Die
5 mittlere Korngröße (d₅₀, Masse) im wässrigen Masseschlicker beträgt anwendungstechnisch zweckmäßig 0,5 µm bis 20 µm (der entsprechende mittlere Korndurchmesser d₅₀, Masse im wässrigen Beschichtungsschlicker beträgt anwendungstechnisch zweckmäßig 0,5 bis 50 µm).

Nach dem Formpressen erfolgt ein Grundglühen der grünen Formgrundkörper bei Temperaturen, die wesentlich unter den zur Herstellung des ins Auge gefassten keramischen Werkstoffs (z. B. Steatit) erforderlichen Sintertemperaturen liegen. Häufig (z. B. im Fall des ins Auge gefassten Werkstoffs Steatit C220) erfolgt das Vorglühen bei 600 bis 1000 °C, vielfach bei 700 bis 800 °C. Es entsteht so ein Formgrundkörpervorläufer, der die für die weitere Handhabung bei der Aufbringung des Beschichtungsschlickers erforderliche mechanische Stabilität aufweist.
10
15

Der vorgeglühte, aber insbesondere in seinem Kern noch nicht dicht und vollständig gesinterte Formgrundkörpervorläufer weist eine für den nachfolgenden Beschichtungsvorgang noch ausreichende (günstige) Saugfähigkeit auf, die sich beim Aufsprühen des Beschichtungsschlickers vorteilhaft auswirkt.
20

Die Beschichtung des Formgrundkörpervorläufers erfolgt, wie bereits erwähnt, mit einem wässrigen Beschichtungsschlicker, dessen mineralische Rohstoffzusammensetzung erfindungsgemäß vorteilhaft jener des zur Herstellung des Formgrundkörpervorläufers verwendeten wässrigen Masseschlickers (Sprühschlickers) entspricht. Wenn für die poröse Schale dieselbe mineralisch
25 Korngröße wie für den Formgrundkörper ins Auge gefasst ist, wird man zur Herstellung des wässrigen Beschichtungsschlickers anwendungstechnisch

- 8 -

zweckmäßig vom zur Herstellung des Formgrundkörpervorläufers verwendeten wässrigen Masseschlicker ausgehen.

Bei einer anderen Korngröße muss der Schlicker zur Erzeugung der porösen Schale gesondert angerührt werden. Das Aufbringen des Beschichtungsschlickers auf die Oberfläche des Formgrundkörpervorläufers kann prinzipiell nach unterschiedlichen Verfahren erfolgen, je nach beabsichtigter Dicke der resultierenden porösen Schale. Die dazu erforderliche Viskosität wird durch Zugabe entsprechender Zusatzstoffe eingestellt. Beispielsweise kann das Beschichten durch Tauchen, Aufsprühen oder in einer Beschichtungstrommel erfolgen.

Dem wässrigen Beschichtungsschlicker werden vor dem Auftragen auf den Formgrundkörpervorläufer die bereits erwähnten Porosierungsmittel beigemischt. Deren Korngröße richtet sich vor allem nach der Größe der gewünschten Poren. Bei Porenbildnern, die sich bei ihrer Zersetzung zusätzlich aufblähen, muss die Volumenzunahme der Poren gegenüber der Korngröße des Porosierungsmittels berücksichtigt werden. Gleichzeitig muss die Schwindung der resultierenden Keramik bei ihrer Abkühlung nach dem Sintern berücksichtigt werden, durch die die Porengröße wieder vermindert wird.

Nach dem Beschichten des Formgrundkörpervorläufers erfolgt (nachdem gegebenenfalls Bruch durch Sieben entfernt wurde) die Fertigstellung des Trägerformkörpers durch ein auf den resultierenden Keramikwerkstoff abgestimmtes Sinterverfahren in einem Sinterofen, wobei die anzuwendenden Temperaturen, in Abhängigkeit vom anvisierten keramischen Werkstoff, normalerweise im Bereich von 1250 °C bis 1400 °C liegen.

Im Fall von Steatit C220 wird die Sintertemperatur typisch 1300 bis 1350 °C betragen.

- 9 -

Die Sinterzeiten liegen typisch im Bereich von 0,5 h bis 8 h. Niedrige Temperaturen bedingen längere Haltezeiten, um die Diffusion, die als Sintermechanismus erforderlich ist, zu gewährleisten.

5 Beim Sintervorgang und der vorübergehenden Entbinderung erfolgt die Temperatursteuerung dergestalt, dass die Bindemittel und Porosierungsmittel rückstandsfrei aus dem sich bildenden Keramikwerkstoff entweichen, ohne dass dabei durch sich entwickelnde Zersetzungsprodukte, insbesondere Gase, eine Beeinflussung des Formkörpers, beispielsweise ein Aufblähen, erfolgt. Im Ergebnis wird ein keramischer Träger-Formkörper erhalten, der aus einem keramischen Formgrundkörper mit einer auf diesem aufgetragenen keramischen Schale besteht.

Wie beschrieben erhältliche Träger-Formkörper (insbesondere jene aus Steatit C220) eignen sich insbesondere zum Immobilisieren von Multielementoxidwirkstoffen.

15 Vor allem eignen sie sich für die in den Schriften EP-A 1029591, US-A 6,344,568, US-A 6,780,816, US-A 6,638,890, EP-A 1106246, DE-A 3826220, DE-A 4442346, DE-A 2135620, US-A 6,288,273, EP-A 0966324, EP-A 1670575, US-A 2007/41795, WO 2005/030388, DE-A 10360058 sowie DE-A 10360057 für keramische Träger-Formkörper offenbarten Verwendungszwecke, insbesondere die jeweils beispielhaft ausgeführten.

Zur Verdeutlichung des Verfahrensablaufs bei der Herstellung erfindungsgemäßer keramischer Träger-Formkörper ist dieser Schrift ein entsprechendes Ablaufdiagramm beigelegt.

25 Anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele 1 bis 5 wird die Erfindung, ohne sie dabei in irgendeiner Weise zu beschränken, nochmals erläutert. Die beim Glühen verbleibenden chemischen Zusammensetzungen der dabei ver-

wendeten mineralischen Rohstoffe (jeweils angegeben in Masse-% bezogen auf die jeweilige Gesamtmasse im nicht geglühten Zustand) zeigt die Tabelle 1 dieser Schrift. Der in der Tabelle 1 angegebene Glühverlust wird überwiegend von Wasserdampf gebildet.

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Glühverlust
Ton 1	33,6	47,9	1,8	2,2	0,7	0,1	<0,1	<0,1	13,5
Ton 2	25,3	60,9	1,4	1,3	0,3	0,4	0,1	2,6	7,7
Kaolin 1	37,4	47	0,8	0,2	0,3	0,1	0,1	0,8	13,3
Bentonit 1	19,4	60,3	5,6	0,4	1,8	4,3	0,2	1,5	5,1
Speckstein 1	0,8	61,7	0,9	<0,1	0,1	31,4	<0,1	<0,1	5,1
Talkum 1	1	62	1	<0,1	0,1	30	0,1	<0,1	5,8
Feldspat 1	17,6	66,8	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	0,6	14,6	0,2
Feldspat 2	17,4	71,7	0,2	<0,1	1,2	0,1	7,3	1,8	0,2
Mg(OH)₂	-	-	-	-	-	69	-	-	30,8

5

Tabelle 1

Beispiele 1 bis 5:

Die Zusammensetzungen der im Rahmen der Herstellung der jeweiligen Formgrundkörpergrünlinge verwendeten wässrigen Masseschlicker (ohne Berücksichtigung von zugegebenen organischen Zusatzstoffen) zeigt die Tabelle 2 (alle Angaben in Masse-% bezogen auf die Gesamtmasse).

10

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5
Ton 1	-	-	2,6	-	2,8
Ton 2	2,8	-	2,2	5	-
Kaolin 1	2,8	5,7	-	-	3,7
Bentonit 1	-	0,5	0,5	-	-
Speckstein 1	-	58,7	58,3	60,3	-
Talkum 1	58,7	-	-	-	60,5
Feldspat 1	1,7	-	2,7	2,7	3,2
Feldspat 2	2,4	3,6	-	-	-
Mg(OH)₂	1	-	1,4	1	-
Wasser	30,6	31,5	32,3	31	29,8

Tabelle 2

Das Vermahlen zum wässrigen Masseschlicker erfolgte in allen Ausführungsbeispielen mittels einer Kugelmühle. Die Mahlzeit wurde dabei jeweils so bemessen, dass jeweils eine mittlere Korngröße (d50, Masse) von 12 µm entstand.

- 5 Als Zusatzstoffe wurden den wässrigen Masseschlickern aus Tabelle 2 (bezogen auf ihre Ausgangsmasse) hinzugegeben: 0,3 Masse-% TARGON® 94 (Verflüssiger auf Basis eines Polycarboxylats), 0,1 Masse-% Contraspum® (Entschäumer auf der Basis höherer Alkohole) und 0,1 Masse-% Cellulose (als Bindemittel).
- 10 Bei Bedarf kann zusätzlich Konservierungsmittel (z. B. Dilurit®) und gegebenenfalls Stellmittel zur Verhinderung einer Sedimentation der mineralischen Partikel zugegeben werden.

- Der wässrige Masseschlicker (bzw. Sprühschlicker) wurde jeweils sprühgetrocknet und das dabei mit einer mittleren Korngröße d50, Masse von 0,3 mm resultierende Sprühkorn in einer Presse zu einem ringförmigen Körper trocken gepresst. Der dabei resultierende grüne Formgrundkörper hatte eine ringförmige Geometrie A (Außendurchmesser = 8 mm) x I (Innendurchmesser = 4,7 mm) x H (Höhe = 3,5 mm). Alternativ kann auch eine Ringgeometrie von A (7 mm) x I (4 mm) x H (3 mm) gewählt werden.

- 20 Die erhaltenen grünen Formgrundkörper wurden unter Luft in einem Sinterofen wie folgt vorgeglüht: innerhalb von 25 Minuten von Raumtemperatur auf 760 °C aufheizen; die 760 °C während 10 Minuten beibehalten und nachfolgend innerhalb von 15 Minuten auf Raumtemperatur abkühlen.

- Durch das beschriebene Vorglühen erhält der dabei resultierende Formgrundkörper vorläufer die zum Aufbringen des wässrigen Beschichtungsschlickers erforderliche Festigkeit. Er ist jedoch noch nicht durchgesintert. D. h., es erfolgt

- 12 -

bei vorgenannten Temperaturen noch kein Dichtsintern. Aber alle organischen Bestandteile, die dem wässrigen Masseschlicker als Zusatzstoffe zugegeben wurden, zersetzen sich und werden aus dem Werkstoff ausgetrieben.

5 Dadurch resultiert ein Formgrundkörpervorläufer, der für den wässrigen Beschichtungsschlicker eine angemessene Aufnahmefähigkeit aufweist.

Der für die Beschichtung der wie vorstehend beschrieben erhaltenen Formgrundkörpervorläufer verwendete wässrige Beschichtungsschlicker wird jeweils ausgehend von dem zur Herstellung des Formgrundkörpervorläufers verwendeten jeweiligen wässrigen Masseschlicker (aus diesem Grund wird von selbigem 10 eine entsprechende Teilmenge abgezweigt) hergestellt (der noch keine Zusatzstoffe enthält).

Zu diesem Zweck wurden den wässrigen Masseschlickern der Beispiele 1 und 5, bezogen auf die Masse ihres anorganischen Feststoffgehalts, 15 Masse-% Polyethylen (= Porosierungsmittel; mittlere Korngröße d_{50} , Masse = 30 μm) und 15 4 Masse-% Polyvinylalkohol (Mowiol® 4/88 = weiteres Bindemittel) zugegeben.

Die Mowiolzugabe erfolgte als 17 Gew.-%ige wässrige Lösung, die 0,2 Masse-% Contraspum® conc. zugesetzt enthielt. Zusätzlich wurden noch 5 bis 10 Masse-% (bezogen auf den Masseschlicker) an Wasser als Stellmittel zugegeben. Ein weiteres Additiv bildeten 0,1 Masse % Dilurit (bezogen auf den 20 Masseschlicker). Dabei wurden die wässrigen Beschichtungsschlicker 1 und 5 erhalten.

Zum selben Zweck wurde den wässrigen Masseschlickern der Beispiele 2, 3 und 4, bezogen auf die Masse ihres anorganischen Feststoffgehalts, 20 Masse-% Maisstärke der Fa. Cerestar vom Typ RG 03453 (= Porosierungsmittel; mittlere Korngröße d_{50} , Masse = 15 μm) und 5 Masse-% Polyvinylalkohol (Mowiol® 25 4/88 = weiteres Bindemittel) zugegeben. Die Mowiolzugabe erfolgte als

- 13 -

17 Gew.-%ige wässrige Lösung, die 0,2 Masse-% Contraspum® conc. zugesetzt enthielt. Zusätzlich wurden noch 5 bis 10 Masse-% (bezogen auf den Masseschlicker) an Wasser als Stellmittel zugegeben. Ein weiteres Additiv bildeten 0,1 Masse % Dilurit (bezogen auf den Masseschlicker). Dabei wurden die
5 wässrigen Beschichtungsschlicker 2, 3 und 4 erhalten.

Das Auftragen der so jeweils erhaltenen wässrigen Beschichtungsschlicker auf den jeweils dieselbe Beispielnnummer aufweisenden Formgrundkörpervorläufer (über ein Rollensieb der Maschenweite 6 mm x 6 mm bei 1,5 mm Drahtstärke, wurden von selbigen vorab ihrer Beschichtung Staub und Bruchstücke abge-
10 trennt) erfolgte in einer Beschichtungstrommel (Schrägteller Eirich, 50 U/min).

Diese wurde mit ca. 32 kg der ringförmigen Formgrundkörpervorläufer befüllt und während der Rotation mit einer fest angebrachten Sprüheinrichtung innerhalb von 7 min. jeweils 2 Liter des zugehörigen wässrigen Beschichtungsschlickers eingedüst (das Litergewicht des jeweiligen wässrigen Beschich-
15 tungsschlickers betrug 1340 bis 1360 g/l; die Auslaufzeit betrug 20 bis 25 Sekunden).

Danach wurde die Trommel entleert und die beschichteten Ringe zum Entfernen von Staub und Bruchstücken über ein weiteres Rollensieb (Maschenweite 5,7 mm x 5,7 mm, Drahtstärke 1,5 mm) geführt. Die Schichtdicke im getrockne-
20 ten Zustand betrug ca. 0,1 mm.

Abschließend wurden die beschichteten Formgrundkörpervorläufer jeweils in einem Tunnelofen an Luft gesintert.

Die Sinterung erfolgte mit einer Aufheizrate von 80 °C/h bis zum Erreichen einer Temperatur von 1330 °C. Diese Temperatur wurde 1,5 Stunden gehalten und
25 abschließend mit einer Rate von 150 °C/h abgekühlt. Erhalten wurden so ringförmige keramische Träger-Formgrundkörper mit poröser keramischer Schale.

- 14 -

Die Porosität der resultierenden Schalen lag bei etwa 35 Vol.-%, der zahlenmittlere Porenkanaldurchmesser d_{50} betrug ca. 5 μm , gemessen mittels Quecksilberdruckporosimetrie. Die ausgebildeten Porenstrukturen ähnelten in ihrer Form einer Flasche. Der Porenkanaldurchmesser entsprach dem Durchmesser des
5 Flaschenhalses, die Körnung des Porosierungsmittels entsprach dem Durchmesser des Flachenkörpers.

Solche hintergriffigen Strukturen sind für Verzahnungseffekte vorteilhaft. Die Poren lagen offen vor, wodurch die poröse Schale eine schwammartige Struktur aufwies. Eine solche Porenstruktur bietet optimale Bedingungen zum Aufbringen der in den Schriften EP-A 1029591, US-A 6,344,568, US-A 6,780,816,
10 US-A 6,638,890, EP-A 1106246, DE-A 03826220, DE-A 4442346, DE-A 2135620, US-A 6,288,273, EP-A 0966324, EP-A 1670575, US-A 2007/41795, WO 2005/030388, DE-A 10360058, und DE-A 10360057 offenbarten Multielementoxidwirkstoffe und bildet die Voraussetzung dafür, dass im Betrieb der mittels der solchermaßen immobilisierten Multielementoxide beschleunigten Partialoxidationen der vorgenannten Schriften kein Abplatzen des aufgebracht
15 Multielementoxidwirkstoffs mehr erfolgt.

Die Ringgeometrie A (7mm) x I (4 mm) x H (3 mm) aller Beispiele 1 bis 5 eignet sich insbesondere als porös beschichteter Träger-Formgrundkörper zur Verwendung in allen Ausführungsbeispiele der Schriften DE-A 04442346, DE-A
20 10360058 und DE-A 10360057, sowie zur Realisierung der gesamten in diesen Schriften gegebenen Lehre. Dies trifft so auch für die in der vorliegenden Schrift beanspruchten keramischen Formkörper zu. Es werden verbesserte Selektivitäten der Zielproduktbildung erhalten. Dies gilt insbesondere für die Partialoxidation von Propenal zu Propensäure (an Mo und V enthaltenden Multielementoxidwirkstoffen tragenden Träger-Formkörpern).
25

Vergleichsbeispiel 1

Der ringförmige grüne Formgrundkörper aus Beispiel 4 wurde als solcher in der Geometrie A (7 mm) x I (4 mm) x H (3 mm) in einem Tunnelofen mit einer Aufheizrate von 80 °C auf eine Temperatur von 1330 °C erwärmt und 1,5 h bei dieser Temperatur gehalten sowie nachfolgend mit einer Kühlrate von 150 °C/h abgekühlt. Es entstand ein dichter Ring, der als solcher in den Ausführungsbeispielen der DE-A 04442346 als Träger-Formkörper eingesetzt wurde.

Bei Verwendung des so immobilisierten Multielementoxids als Beschleuniger für die in der DE-A 04442346 beispielhaft ausgeführte Partialoxidation, kam es zu Haftungsproblemen der Multielementoxidmasse auf dem Träger-Formkörper und in der Folge zu Abplatzungen und daraus resultierend zu örtlichen Anreicherungen, die einen erhöhten Druckverlust bedingten.

Patentansprüche

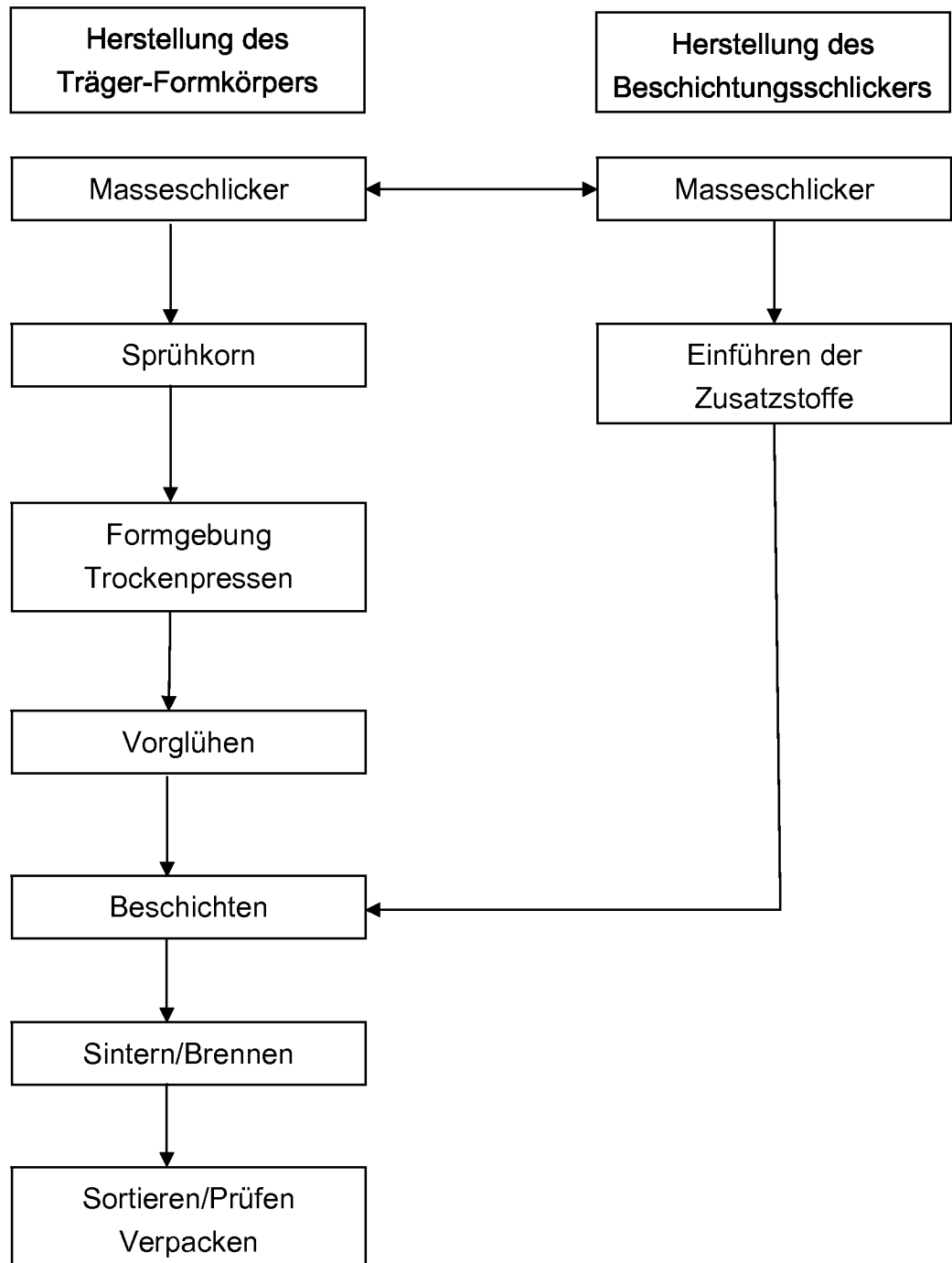
1. Keramischer Formkörper mit einer porösen Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, dass der keramische Formkörper aus einem keramischen Formgrundkörper und einer auf diesen aufgetragenen porösen keramischen Schale besteht, wobei die poröse keramische Schale mit dem keramischen Grundkörper gemeinsam gesintert ist und der keramische Werkstoff des Grundkörpers sowie der keramische Werkstoff der porösen keramischen Schale ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Silikatkeramiken und Metalloxidkeramiken und die beiden keramischen Werkstoffe sowohl identisch als auch voneinander verschieden sein können.
2. Keramischer Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sein Fe-Gehalt $\leq 1,5$ Gew.-%, vorzugsweise $\leq 1,0$ Gew.-% ist.
3. Keramischer Formkörper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sein Gesamtgehalt an von Magnesium verschiedenen Erdalkalimetallen ≤ 2 Gew.-%, vorzugsweise ≤ 1 Gew.-% beträgt.
4. Keramischer Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sein Ba-Gehalt $\leq 0,5$ Gew.-%, vorzugsweise $\leq 0,05$ Gew.-% ist.
5. Keramischer Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff des keramischen Formgrundkörpers und der Werkstoff der porösen Schale in ihrer mineralischen Zusammensetzung übereinstimmen.
6. Keramischer Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Schalendicke 0,05 mm bis 0,5 mm, vorzugsweise 0,1 mm bis 0,3 mm beträgt.

7. Keramischer Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff des keramischen Formgrundkörpers eine Porosität von ≤ 10 Vol.-% aufweist.
8. Keramischer Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die poröse Schale eine Porosität von 20 bis 65 Vol.-%, vorzugsweise von 30 bis 40 Vol.-% aufweist.
9. Keramischer Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der zahlenmittlere Porendurchmesser d_{50} der porösen Schale 1 μm bis 10 μm , vorzugsweise 4 μm bis 6 μm beträgt.
10. Keramischer Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die poröse Schale eine offene Porenstruktur mit Schwammcharakter aufweist.
11. Keramischer Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Korngröße $d_{50, \text{Masse}}$ der mineralischen Bestandteile des zur Herstellung des Formgrundkörpers verwendeten wässrigen Masseschlickers 0,5 μm bis 20 μm beträgt.
12. Keramischer Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Korngröße $d_{50, \text{Masse}}$ der mineralischen Bestandteile des zur Herstellung der porösen Schale verwendeten wässrigen Beschichtungsschlickers 0,5 μm bis 50 μm beträgt.
13. Keramischer Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die keramischen Werkstoffe ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Steatit (Mg-Silikat), Aluminiumsilikat, Zirkonsilikat, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid und Zirkonoxid.

14. Verfahren zur Herstellung eines keramischen Formkörpers mit einer porösen Schale, dadurch gekennzeichnet, dass eine wässrige Grundsuspension (ein wässriger Masseschlicker) aus mineralischen Rohstoffen von Silikatkeramiken oder Oxidkeramiken und gegebenenfalls organischen Zusatzstoffen wie Bindemittel, Entschäumer, Konservierungsmittel und Stellmittel angerührt und zu einem Sprühgranulat sprühgetrocknet wird, das Sprühgranulat in einer Form zu einem grünen Formgrundkörper, vorzugsweise trocken, gepresst wird, der grüne Formgrundkörper in Abhängigkeit von den mineralischen Rohstoffen bei Temperaturen im Bereich von 600 °C bis 1000 °C vorgeglüht wird, um alle organischen Bestandteile auszutreiben, wobei ein Formgrundkörperpervorläufer resultiert, dass aus denselben mineralischen Rohstoffen wie beim Masseschlicker sowie gegebenenfalls organischen Zusatzstoffen wie Bindemittel, Entschäumer, Konservierungsmittel und Stellmittel eine wässrige Beschichtungssuspension (ein wässriger Beschichtungsschlicker) angerührt wird, der zusätzlich ein organisches Porosierungsmittel zugesetzt wird, bevor mit ihr der Formgrundkörperpervorläufer beschichtet, und nach der Beschichtung in Abhängigkeit von den mineralischen Rohstoffen bei Temperaturen von 1250 °C bis 1400 °C zum keramischen Formkörper mit poröser keramischer Schale gesintert wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Sinterzeit 0,5 bis 8 Stunden beträgt.
16. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufheizrate auf die Sintertemperatur 80 °C/h beträgt.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung des Formgrundkörperpervorläufers durch Tauchen im wässrigen Beschichtungsschlicker oder durch Aufsprühen des wässrigen Beschichtungsschlickers oder in einer Beschichtungstrommel erfolgt.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass der keramische Formkörper aus Steatit (Mg-Silikat), Aluminiumsilikat, Zirkonsilikat, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid oder Zirkonoxid besteht.

Ablaufdiagramm



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/055056

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C04B41/87 C04B41/50 C04B38/02 C04B35/20 B01J37/02

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 B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
 EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 01/49440 A (GKN SINTER METALS GMBH [DE]; KUHSTOSS ANDREAS [DE]; ROETHIG THOMAS [DE]) 12 July 2001 (2001-07-12) page 3, line 11 - line 13; claims 1,2,7 page 3, line 26 - line 36 page 12, line 31 - page 13, line 6 page 11, line 21 - line 34 page 5, line 21 - line 29 page 11, line 36 - page 12, line 32; claims 5,14	5,14-18
Y	EP 0 353 669 A (HOECHST CERAM TEC AG [DE]; BAYER AG [DE]) 7 February 1990 (1990-02-07) column 3, line 27 - line 36; examples 1-3	2-4,10
	-/--	

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	*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
E earlier document but published on or after the international filing date	*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
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)	*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.
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	*Z* document member of the same patent family
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 27 Juli 2009	Date of mailing of the international search report 05/08/2009
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Bonneau, Sébastien
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/055056

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 21 35 620 A1 (ROSENTHAL STEMAG TECH KERAMIK; BASF AG) 25 January 1973 (1973-01-25)	1,6,7
Y	page 2 - page 4; claims 1, 2; figures 1,2	14-18
X	US 3 145 183 A (FISHER HENRY C) 18 August 1964 (1964-08-18)	1,8-13
Y	column 2, line 58 - line 63; claims 1,2; examples I,II; tables I,II	2-5,10
P,X	WO 2009/019520 A (3R CARBON CAPTURE AND STORAGE [AU]; HARANGI ARPAD [HU]; SIKLOSI EDIT []) 12 February 2009 (2009-02-12) page 4; example 1	1,6,10, 12-14, 17,18
A	EP 1 043 068 A (XCELLSIS GMBH [DE]) 11 October 2000 (2000-10-11) the whole document	14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2009/055056

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 0149440	A	12-07-2001	AT 243596 T	15-07-2003
			AU 7783300 A	16-07-2001
			BR 0016850 A	08-10-2002
			CN 1414891 A	30-04-2003
			DE 19963698 A1	12-07-2001
			EP 1251987 A1	30-10-2002
			ES 2202179 T3	01-04-2004
			JP 2003526006 T	02-09-2003
			MX PA02006057 A	15-10-2003
			US 2002195188 A1	26-12-2002
		EP 0353669	A	07-02-1990
DE 2135620	A1	25-01-1973	NONE	
US 3145183	A	18-08-1964	NONE	
WO 2009019520	A	12-02-2009	NONE	
EP 1043068	A	11-10-2000	JP 2000301002 A	31-10-2000
			US 6197365 B1	06-03-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/055056

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C04B41/87 C04B41/50 C04B38/02 C04B35/20 B01J37/02

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C04B B01J

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 01/49440 A (GKN SINTER METALS GMBH [DE]; KUHSTOSS ANDREAS [DE]; ROETHIG THOMAS [DE] 12. Juli 2001 (2001-07-12) Seite 3, Zeile 11 - Zeile 13; Ansprüche 1,2,7 Seite 3, Zeile 26 - Zeile 36 Seite 12, Zeile 31 - Seite 13, Zeile 6 Seite 11, Zeile 21 - Zeile 34 Seite 5, Zeile 21 - Zeile 29 Seite 11, Zeile 36 - Seite 12, Zeile 32; Ansprüche 5,14	5, 14-18
Y	EP 0 353 669 A (HOECHST CERAM TEC AG [DE]; BAYER AG [DE]) 7. Februar 1990 (1990-02-07) Spalte 3, Zeile 27 - Zeile 36; Beispiele 1-3	2-4, 10

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

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
27. Juli 2009	05/08/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Bonneau, Sébastien
--	---

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 21 35 620 A1 (ROSENTHAL STEMAG TECH KERAMIK; BASF AG) 25. Januar 1973 (1973-01-25)	1,6,7
Y	Seite 2 - Seite 4; Ansprüche 1, 2; Abbildungen 1,2	14-18
X	US 3 145 183 A (FISHER HENRY C) 18. August 1964 (1964-08-18)	1,8-13
Y	Spalte 2, Zeile 58 - Zeile 63; Ansprüche 1,2; Beispiele I,II; Tabellen I,II	2-5,10
P,X	WO 2009/019520 A (3R CARBON CAPTURE AND STORAGE [AU]; HARANGI ARPAD [HU]; SIKLOSI EDIT []) 12. Februar 2009 (2009-02-12) Seite 4; Beispiel 1	1,6,10, 12-14, 17,18
A	EP 1 043 068 A (XCELLSIS GMBH [DE]) 11. Oktober 2000 (2000-10-11) das ganze Dokument	14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/055056

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0149440	A	12-07-2001	AT	243596 T	15-07-2003
			AU	7783300 A	16-07-2001
			BR	0016850 A	08-10-2002
			CN	1414891 A	30-04-2003
			DE	19963698 A1	12-07-2001
			EP	1251987 A1	30-10-2002
			ES	2202179 T3	01-04-2004
			JP	2003526006 T	02-09-2003
			MX	PA02006057 A	15-10-2003
			US	2002195188 A1	26-12-2002

EP 0353669	A	07-02-1990	DE	3826220 A1	08-02-1990

DE 2135620	A1	25-01-1973	KEINE		

US 3145183	A	18-08-1964	KEINE		

WO 2009019520	A	12-02-2009	KEINE		

EP 1043068	A	11-10-2000	JP	2000301002 A	31-10-2000
			US	6197365 B1	06-03-2001
