

(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
3. Januar 2014 (03.01.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/001088 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09C 1/30 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/062166

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Juni 2013 (12.06.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2012 211 121.2 28. Juni 2012 (28.06.2012) DE

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

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder (nur für US): **DREXEL, Claus-Peter**
[DE/DE]; Eichendorffstr. 16, 63263 Neu-Isenburg (DE).
MEYER, Jürgen [DE/DE]; Großostheimer Str. 51, 63811
Stockstadt (DE). **HEINDL, Frank** [DE/DE]; Buchenweg
5, 63517 Rodenbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, 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, PA, 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,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)



WO 2014/001088 A1

(54) Title: GRANULAR FUNCTIONALIZED SILICA, PROCESS FOR PREPARATION THEREOF AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung : GRANULÄRE, FUNKTIONALISIERTE KIESELSÄURE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND
DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The present invention relates to granular functionalized silicas, wherein - the Hg pore volume (< 4 µm) is more than 0.80 ml/g, - the $d_{Q3=10\%}$ value is more than 400 µm, - the $d_{Q3=90\%}$ value is less than 3000 µm, - the ratio of the d_{50} value without ultrasound treatment to the d_{50} value after ultrasound treatment for 3 min is < 4.00 and - the carbon content is 1.0-15.0% by weight. The inventive granular functionalized silicas can be used as support material, especially as a support for enzymes.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft granuläre, funktionalisierte Kieselsäuren, wobei - das Hg-Porenvolumen (< 4 µm) mehr als 0,80 ml/g, - der $d_{Q3=10\%}$ -Wert mehr als 400 µm, - der $d_{Q3=90\%}$ -Wert weniger als 3000 µm, - das Verhältnis des d_{50} -Werts ohne Ultraschalleinwirkung zu d_{50} -Wert nach 3 min Ultraschalleinwirkung < 4,00 und - der C-Gehalt 1,0-15,0 Gew.-% ist. Die erfindungsgemäßen granulären, funktionalisierten Kieselsäuren können als Trägermaterial, insbesondere als Träger für Enzyme verwendet werden.

**Granuläre, funktionalisierte Kieselsäure, Verfahren zu
deren Herstellung und deren Verwendung**

Die vorliegende Erfindung betrifft granuläre,
5 funktionalisierte Kieselsäuren, deren Herstellung und deren
Verwendung.

In vielen Anwendungsgebieten wie z.B. im Bereich der
Erzeugnisse für den Pflanzenschutz, bei pharmazeutischen
10 Wirkstoffen, bei der Herstellung von Futtermitteln und
Futtermitteladditiven oder in der Lebensmittelindustrie
werden Trägermaterialien eingesetzt um z.B. flüssige oder
harzförmige Wirkstoffe in eine fließfähige und lagerstabile
Form zu überführen. Dies ist zum Beispiel in WO 2011/117100
15 beschrieben.

Eine wesentliche Anforderung an das Trägermaterial ist eine
hinreichend hohe Saugfähigkeit, so dass möglichst wenig
Trägermaterial eingesetzt werden muss. Daher beschäftigen
20 sich eine Reihe von Veröffentlichungen, wie z.B. die DE
102006002765, mit Verfahren zur Steigerung des Gehalts an
absorbiertem Material auf dem Trägermaterial. Diese
Verfahren sind jedoch sehr aufwendig durchzuführen und
haben sich bislang nicht großtechnisch durchgesetzt.

25 Eine weitere Anforderung an das Trägermaterial ist, dass
die Absorbate eine gute Fließfähigkeit und somit gute
Verarbeitbarkeit aufweisen. Ferner sollen die Kieselsäuren
beim Transport, Umfüllen und der Herstellung der Absorbate
30 möglichst wenig stauben. Zur Verbesserung der
Fließfähigkeit wird daher, z.B. in der EP 0984772 A1 und
der EP 0966207 A1, vorgeschlagen mikrogranuläre
Kieselsäuren mit in etwa sphärischer Form und mit einer

mittleren Partikelgröße von über 150 µm als Trägermaterial zu verwenden. Die auf diese Weise erhaltenen Absorbate weisen zwar eine verbesserte Fließfähigkeit auf, die Verarbeitungseigenschaften der Kieselsäuren sind jedoch
5 nicht optimal.

Im Bereich der Festbettkatalyse kommen weitere Anforderungen an das Trägermaterial hinzu. So muss z.B. sichergestellt werden, dass es bei Reaktionen in
10 Festbettreaktoren, bei denen die Reaktanden einen mit beladenen Trägermaterialien, auf denen ein Katalysator aufgebracht ist, gefüllten Reaktionsraum durchströmen, zu möglichst geringen Druckverlusten im Reaktionsraum kommt. Bei Reaktionen, bei denen ein mit Katalysator beladenes
15 Trägermaterial in einem Reaktionsmedium suspendiert wird, muss das Trägermaterial am Ende der Reaktion leicht wieder abgetrennt werden können. Schließlich fordern Reaktionen in einem Fließbettreaktor, dass die beladenen Trägermaterialien dort gut fluidisiert werden können. Es
20 ist somit offensichtlich, dass unterschiedliche Reaktortypen ganz unterschiedliche Anforderungen an die beladenen Träger und somit auch an das Trägermaterial stellen. Um diese Anforderungen zu erfüllen werden in der WO 2011/117100 granuläre Kieselsäuren beschrieben mit einem
25 Hg-Porenvolumen ($< 4 \mu\text{m}$) von mehr als 0,90 ml/g, einem $d_{Q3=10\%}$ -Wert von mehr als 400 µm bei gleichzeitig einem $d_{Q3=90\%}$ -Wert von weniger als 3000 µm und einem Verhältnis des d_{50} -Werts ohne Ultraschalleinwirkung zu d_{50} -Wert nach 3 min Ultraschalleinwirkung von $< 4,00$, wobei die Messung an
30 einer Fraktion von Partikeln von 400 bis 500 µm erfolgt. Diese Kieselsäuren haben jedoch den Nachteil, dass einige katalytisch aktive Komponenten wie z.B. Enzyme oder Biokatalysatoren nur unzureichend auf der

Kieselsäureoberfläche gebunden und zu rasch wieder desorbiert werden.

Aus EP 1357156 A2 sind silanmodifizierte oxidische oder
5 silikatische Füllstoffe mit einer Perlfraction kleiner als
75 μm von weniger als 15 Gew.-% und einem Medianwert der
Partikelgrösse zwischen 130 und 500 μm bekannt.

Ferner sind aus US 20060084746 hydrophobe anorganische
Oxide ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus amorpher
10 gefällter Kieselsäure, Aluminiumoxid und Mischungen von
solchen anorganischen Oxiden, bekannt, wobei der
Hydroxylgehalt 2-15 OH/nm², der Kohlenstoffgehalt 0,1 bis 6
Gew.-%, die Methanolbenetzbarkeit 15 bis 45 % und das M1
Standard White Area weniger als 0,4 % ist.

15

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Kieselsäuren zur
Verfügung zu stellen, welche ein verbessertes
Desorptionsverhalten, beispielsweise von Enzymen,
aufweisen.

20

Gegenstand der Erfindung ist eine granuläre,
funktionalisierte Kieselsäure, welche dadurch
gekennzeichnet ist, dass

- das Hg-Porenvolumen ($< 4 \mu\text{m}$) mehr als 0,80 ml/g,
25 bevorzugt von mehr als 0,85 ml/g, besonders bevorzugt mehr
als 0,90 ml/g, ganz besonders bevorzugt mehr als 0,95 ml/g,
speziell bevorzugt mehr als 1,00 ml/g,
- der $d_{Q3=10\%}$ -Wert mehr als 400 μm ,
- der $d_{Q3=90\%}$ -Wert weniger als 3000 μm ,
- 30 - das Verhältnis des d_{50} -Werts ohne Ultraschalleinwirkung
zu d_{50} -Wert nach 3 min Ultraschalleinwirkung kleiner 4,00,
bevorzugt kleiner 3,00, besonders bevorzugt kleiner 2,60,
ganz besonders bevorzugt kleiner 2,10 und speziell

bevorzugt kleiner 1,60, wobei die Messung an einer Fraktion von Partikeln von 400 bis 500 μm erfolgt, und
- der C-Gehalt 1,0-15,0 Gew.-%, vorzugsweise 2,0-14,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 3,0-12,0 Gew.-%, ist.

5

Die erfindungsgemäßen granulären, funktionalisierten Kieselsäuren können einen pH-Wert von 5,0 bis 11,0 haben.

Eine hinreichend hohe Porosität stellt sicher, dass die
10 erfindungsgemäßen granulären, funktionalisierten
Kieselsäuren ein ausreichendes Porenvolumen im Bereich der
Meso- und/oder Makroporen besitzt und somit das Enzym gut
für die Reaktanden zugänglich ist und gleichzeitig
möglichst wenig Trägermaterial zur Herstellung der
15 erfindungsgemäßen Formulierungen benötigt wird.

Weiterhin bevorzugte erfindungsgemäße granuläre,
funktionalisierte Kieselsäuren weisen ein Hg-Porenvolumen
($< 4 \mu\text{m}$) von 0,81 bis 1,50 ml/g, besonders bevorzugt von
20 0,81 ml/g bis 1,40 ml/g, ganz besonders bevorzugt von 0,81
ml/g bis 1,30 ml/g, auf.

Eine weitere wesentliche Eigenschaft der erfindungsgemäßen
granulären, funktionalisierten Kieselsäuren ist ihre Härte.
25 Ist die Porosität hoch, so kann es vorkommen, dass die
mechanische Stabilität nicht mehr gewährleistet wird und es
zu einer erhöhten Bildung von Feinanteil bei mechanischer
Belastung der Kieselsäure bzw. der damit hergestellten
Formulierungen, kommen kann. Die mechanischen Belastungen
30 bei der Verpackung und dem Transport der Kieselsäure, bei
der Herstellung der Formulierungen sowie bei der Verwendung
der beladenen Trägermaterialien werden simuliert durch
Einwirkung von Ultraschallwellen auf die in Wasser

suspendierte Kieselsäure für 3 min. Das Verhältnis von d_{50} -Wert ohne Ultraschalleinwirkung zu d_{50} -Wert nach 3 min Ultraschalleinwirkung gibt Auskunft darüber, um wie viel sich der d_{50} -Wert durch die mechanische Belastung verringert hat. Je härter die Kieselsäure ist, desto geringer ist die Differenz zwischen d_{50U} -Wert nach Ultraschalleinwirkung und d_{50} -Wert ohne Ultraschalleinwirkung, d.h. im Idealfall wäre das Verhältnis von d_{50} -Wert ohne Ultraschalleinwirkung zu d_{50U} -Wert nach 3 min Ultraschalleinwirkung gleich 1,00. Die erfindungsgemäßen granulären, funktionalisierten Kieselsäuren weisen trotz ihrer großen mittleren Partikelgröße eine sehr gute Härte auf. Das Verhältnis von d_{50U} -Wert ohne Ultraschalleinwirkung zu d_{50} -Wert nach 3 min Ultraschalleinwirkung kann vorzugsweise 1,00 bis 3,00, besonders bevorzugt 1,00 bis 2,60, ganz besonders bevorzugt 1,00 bis 2,10, speziell bevorzugt 1,00 bis 1,60, sein. Die Messung erfolgt dabei an einer Fraktion von Partikeln von 400 μm - 500 μm .

Die Partikelgrößenverteilung - charakterisiert durch den $d_{Q3=10\%}$ -Wert und den $d_{Q3=90\%}$ -Wert - ist wichtig um gute Strömungseigenschaften in Festbettreaktoren bzw. um gute Fluidisierungseigenschaften in Wirbelbettreaktoren sicher zu stellen. Zu große Partikel weisen nicht genügend spezifische Oberfläche für die Reaktion, Lösung und Diffusion auf. Zu kleine Partikel wiederum erhöhen den Strömungswiderstand. Die erfindungsgemäßen granulären, funktionalisierten Kieselsäuren weisen daher einen $d_{Q3=10\%}$ -Wert $> 400 \mu\text{m}$ und $d_{Q3=90\%}$ -Wert $< 3000 \mu\text{m}$ auf.

Die erfindungsgemäßen granulären, funktionalisierten Kieselsäuren können bevorzugt einen C-Gehalt von 1,0-9,0,

vorzugsweise 1,0-7,5 besonders bevorzugt 2,0-7,5, aufweisen.

Die erfindungsgemäßen granulären, funktionalisierten

5 Kieselsäuren können die funktionellen Gruppen

$\text{Si}[(\text{CH}_2)_m-\text{R}']$, $(\text{R}'')_x\text{Si}[(\text{CH}_2)_m-\text{R}']$, $\text{Si}[(\text{CH}_2)_m-\text{R}']$,
 $(\text{R}'')_x\text{Si}[(\text{CH}_2)_m-\text{R}']$, $\text{Si}[(\text{CH}_2)_m-\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2]$, $\text{Si}[(\text{CH}_2)_m-$
 $\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2]$, $(\text{R}'')_{(3-x)}\text{Si}[(\text{CH}_2)_m-\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2]$ oder
 $(\text{R}'')_x\text{Si}[(\text{CH}_2)_m-\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2]$, mit

10 $m = 0, 1 - 20$,

$\text{R}' = -\text{NH}_2$, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, $-\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2$, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{N}-$
 $\text{CO}-(\text{CH}_2)_5$, $-\text{NH}-\text{COO}-\text{CH}_3$, $-\text{NH}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OR})_3$, $-$
 $\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ oder $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$,

$\text{R}'' = \text{Alkyl}$ oder Cycloalkyl ,

15 $x = 1$ oder 2 ,

enthalten.

Die funktionellen Gruppen können über Si-O-Si -Bindungen mit der Kieselsäure verbunden sein:

$(-\text{O}-)_3\text{Si}[(\text{CH}_2)_m-\text{R}']$, $(-\text{O}-)_{(3-x)}(\text{R}'')_x\text{Si}[(\text{CH}_2)_m-\text{R}']$, $(-\text{O}-$
 20 $)_3\text{Si}[(\text{CH}_2)_m-\text{R}']$, $(-\text{O}-)_{3-x}(\text{R}'')_x\text{Si}[(\text{CH}_2)_m-\text{R}']$, $(-\text{O}-)_3\text{Si}[(\text{CH}_2)_m-$
 $\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2]$, $(-\text{O}-)_3\text{Si}[(\text{CH}_2)_m-\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2]$, $(-\text{O}-$
 $)_x(\text{R}'')_{(3-x)}\text{Si}[(\text{CH}_2)_m-\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2]$ oder $(-\text{O}-)_{3-x}$
 $(\text{R}'')_x\text{Si}[(\text{CH}_2)_m-\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2]$.

Die granuläre, funktionalisierte Kieselsäure kann eine
 25 pyrogene oder gefällte Kieselsäure sein.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein erstes Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen granulären Kieselsäuren umfassend die Schritte

- 5 a) Bereitstellen einer gefällten oder pyrogenen
Kieselsäure mit einer mittleren Partikelgröße d_{50}
ohne Ultraschallbehandlung von 0,1 bis 350 μm ,
vorzugsweise einer BET-Oberfläche von 30 bis 800
10 m^2/g und vorzugsweise einer DBP-Zahl von 140 bis 400
 $\text{g}/100\text{g}$,
- b) Befeuchtung der Kieselsäure aus Schritt a) auf einen
Trocknungsverlust von 30-80 Gew.-%,
- 10 c) Formgebung der Kieselsäure aus Schritt b) durch
Extrusion, Granulation, Kompaktierung oder
Tablettierung,
- d) Trocknung der Kieselsäureformkörper in einem
Trocknungsaggregat,
- 15 e) Siebgranulation oder Siebung der Granulate bei einer
Siebgröße von 3000 μm und Absiebung des Feinanteils
mit einer Siebmaschenweite von 400 μm , und
- f) Umsetzung der Granulate aus Schritt e) mit einem
Oberflächenmodifizierungsmittel.

20

Die gefällte oder pyrogene Kieselsäure aus Schritt a) kann
getrocknet und ggf. vermahlen sein.

- Alternativ zu dem zuvor beschriebenen ersten
erfindungsgemäßen Verfahren kann auch ein wasserhaltiger
25 Filterkuchen mit einem Trocknungsverlust von 30-80 Gew.-%
als Ausgangsmaterial für Schritt a) verwendet werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein zweites
Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen granulären
30 Kieselsäuren umfassend die Schritte

- i) Bereitstellen einer gefällten oder pyrogenen
Kieselsäure mit einem Trocknungsverlust < 30 Gew.-%

- und mit einer mittleren Partikelgröße d_{50} ohne Ultraschallbehandlung von 0,1 bis 350 μm , vorzugsweise einer BET-Oberfläche von 30 bis 800 m^2/g und vorzugsweise einer DBP-Zahl von 140 bis 400 $\text{g}/100\text{g}$;
- 5 ii) Formgebung der Kieselsäure aus Schritt i) durch Trockenkompaktierung, vorzugsweise zwischen zwei rotierenden Walzen, bei einem spezifischen Anpressdruck von 0,5 kN/cm Walzenbreite bis 12
- 10 kN/cm Walzenbreite zu Stülpen,
- iii) Siebgranulation oder Siebung der Stülpen bei einer Siebgröße von 3000 μm und Absiebung des Feinanteils mit einer Siebmaschenweite von 400 μm , und
- 15 iv) Umsetzung der Granulate aus Schritt iii) mit einem Oberflächenmodifizierungsmittel.

Die gefällte oder pyrogene Kieselsäure aus Schritt i) kann getrocknet und ggf. vermahlen sein.

20 In allen oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren kann die Härte der Partikel weiter gesteigert werden, indem diese einer Behandlung mit Wasserdampf bei erhöhter Temperatur, wie beispielsweise 70°C bis 400°C, unterzogen

25 werden. Im Anschluss kann eventuell ein weiterer Trocknungsschritt notwendig werden.

Weiterhin kann die Härte der Partikel gesteigert werden, indem diese für eine gewisse Zeit mit einer alkalischen

30 Substanz in Kontakt gebracht werden, um den pH Wert der Partikel anzuheben. Das Verfahren ist in DE 102008035867 A1 beschrieben.

Weiterhin kann die Härte der Partikel gesteigert werden, indem die Partikel aus dem Verfahrensschritt e) oder iii) bei einer erhöhten Temperatur, vorzugsweise zwischen 700°C und 1200°C, für eine gewisse Zeit, vorzugsweise < 1 h, calciniert werden.

Die vorherbeschriebenen Verfahrensschritte zur Härtung der Partikel können vor oder nach dem Verfahrensschritt der Siebgranulation und Siebung durchgeführt werden.

10

Die Befeuchtungs- (b) und/oder Granulierungsverfahrensschritte (c) aus dem ersten erfindungsgemäßen Verfahren können in einem schnell laufenden intensiven Mischer (Intensivmischer), Knetter, Kompaktor, Tellergranulator und/oder Lochmatritzenpresse oder ähnlichem durchgeführt werden. Alternativ kann sich nach der Befeuchtung eine Extrusion anschließen oder es kann ein wasserhaltiger Filterkuchen direkt extrudiert werden. Extrudierte Formkörper können anschließend durch weitere geeignete Verfahren in ihrer geometrischen Form verändert werden (z.B. Spheronizer der Firma Caleva).

15

20

Der Trocknungsverfahrensschritt (d) aus dem ersten erfindungsgemäßen Verfahren kann beispielsweise in Trockenschränken, Wirbelschichttrocknern, Bandtrocknern o.ä. durchgeführt werden. Wenn notwendig können die getrockneten Formkörper anschließend durch weitere Verfahren wie z.B. Siebung oder Siebgranulation bei einer Siebgröße von 3000 µm und Absiebung des Feinanteils mit einer Siebmaschenweite von 400 µm auf die entsprechende Partikelgrößenfraktion eingestellt werden.

25

30

Der Formgebungsschritt (ii) aus dem zweiten
erfindungsgemäßen Verfahren wird vorzugsweise in einem
Kompaktor, z.B. in einem Apparat der Firma Hosokawa Bepex
GmbH wie Bepex L200/50 oder der Firma Alexanderwerk AG,
5 durchgeführt.

Die Siebgranulation (e bzw. iii) aus beiden
erfindungsgemäßen Verfahren kann bevorzugt in Apparaten wie
einer Siebmühle der Firma Frewitt oder der Firma Hosokawa
10 Bepex GmbH durchgeführt werden. Die Siebung kann mittels
aller bekannten Techniken erfolgen, vorzugsweise mittels
eines Schwingsiebs von Firmen wie Vibra, Engelsmann oder
Allgeier. Es können mehrere Siebe oder mehrere
Siebungsschritte durchgeführt werden.

15 Die Umsetzung der Granulate in Schritt f) bzw. iv) kann
durchgeführt werden, indem man die Kieselsäuren
gegebenenfalls zunächst mit Wasser und anschließend mit dem
Oberflächenmodifizierungsmittel besprüht. Das eingesetzte
20 Wasser kann mit einer Säure, zum Beispiel Salzsäure, bis zu
einem pH-Wert von 7 bis 1 angesäuert sein oder das
eingesetzte Wasser kann mit einer Lauge bis zu einem pH-
Wert 7-14 alkalisch gestellt sein. Falls mehrere
Oberflächenmodifizierungsmittel eingesetzt werden, können
25 diese gemeinsam, aber getrennt, nacheinander oder als
Gemisch aufgebracht werden. Die oder das
Oberflächenmodifizierungsmittel können in geeigneten
Lösungsmitteln gelöst sein. Nachdem das Sprühen beendet
ist, kann noch 5 bis 30 min nachgemischt werden.
30 Das Gemisch kann anschließend bei einer Temperatur von 20
bis 400 °C über einen Zeitraum von 0,1 bis 6 h thermisch
behandelt werden. Die thermische Behandlung kann unter
Schutzgas, wie zum Beispiel Stickstoff, erfolgen. Die

Temperaturbehandlung kann auch mehrstufig bei unterschiedlichen Temperaturen erfolgen.

Die Aufbringung des oder der

Oberflächenmodifizierungsmittel und die thermische

5 Behandlung kann in einem geeigneten Aggregat oder getrennt in verschiedenen geeigneten Aggregaten erfolgen.

Die Aufbringung des oder der

Oberflächenmodifizierungsmittel kann mit Einstoff-, Zweistoff-, oder Ultraschalldüsen erfolgen.

10 Die Oberflächenmodifizierung kann man in beheizbaren Mischern und Trocknern mit Sprüheinrichtungen kontinuierlich oder batchweise durchführen. Geeignete Vorrichtungen können zum Beispiel Pflugscharmischer, Teller-, Wirbelschicht- oder Fließbettrockner sein.

15

Als Oberflächenmodifizierungsmittel können Organosilane eingesetzt werden, wie beispielsweise,

a) Organosilane der Formel $(RO)_3Si(CH_2)_m-R'$, mit

20 R = Alkyl, vorzugsweise Methyl-, Ethyl- oder Propyl-,
m = 0, 1 - 20,

R' = $-NH_2$, $-NH-CH_2-CH_2-NH_2$, $-N-(CH_2-CH_2-NH_2)_2$, $-NH-CO-N-CO-(CH_2)_5$, $-NH-COO-CH_3$, $-NH-COO-CH_2-CH_3$, $-NH-(CH_2)_3Si(OR)_3$, $-NH-(CH_2)_3-CH_3$ oder $-NH-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH_2$,

25

b) Organosilane der Formel $(R'')_x(RO)_{(3-x)}Si(CH_2)_m-R'$, wobei

R, R' und m die oben genannte Bedeutung hat und

R'' = Alkyl, Cycloalkyl,

x = 1 oder 2.

30

- c) Halogenorganosilane der Formel $X_3Si(CH_2)_m-R'$, wobei R' und m die oben genannte Bedeutung hat und $X = Cl$ oder Br .
- 5 d) Halogenorganosilane der Formel $(R'')_x X_{(3-x)} Si(CH_2)_m-R'$, wobei R' , R'' , X , x und m die oben genannte Bedeutung hat,
- e) Organosilane der Formel $(RO)_3Si(CH_2)_m-O(O)C(CH_3)C=CH_2$, wobei R und m die oben genannte Bedeutung hat,
- 10 f) Halogenorganosilane der Formel $X_3Si(CH_2)_m-O(O)C(CH_3)C=CH_2$, wobei X und m die oben genannte Bedeutung hat,
- g) Organosilane der Formel $X_x(R'')_{(3-x)}Si(CH_2)_m-O(O)C(CH_3)C=CH_2$, wobei X , R'' , x und m die oben genannte Bedeutung hat,
- 15 h) Organosilane der Formel $(R'')_x(RO)_{(3-x)}Si(CH_2)_m-O(O)C(CH_3)C=CH_2$, wobei R , R'' , x und m die oben genannte Bedeutung hat,
- 20 sowie Gemische dieser Oberflächenmodifizierungsmittel. Bevorzugt können als Oberflächenmodifizierungsmittel Aminopropyltriethoxysilan, Aminopropyltrimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilan,
- 25 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan oder 3-Methacryloxypropyl-trimethoxysilan eingesetzt werden. Besonders bevorzugt können als Oberflächenmodifizierungsmittel Aminopropyltriethoxysilan, Aminopropyltrimethoxysilan oder 3-Methacryloxypropyl-trimethoxysilan eingesetzt werden.

Für Trägeranwendungen ist eine Reihe von Kieselsäuren auf dem Markt, welche im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können. Beispiele hierfür sind die Kieselsäuren

5 SIPERNAT® 50, SIPERNAT® 50S, SIPERNAT® 500LS, SIPERNAT® 22, SIPERNAT® 22S, SIPERNAT® 22 LS und SIPERNAT® 33 der Firma Evonik Industries. Diese Kieselsäuren sind - obwohl speziell für Trägeranwendungen entwickelt - selbst nicht geeignet oder nur unzureichend geeignet um als

10 Trägermaterial eingesetzt zu werden. Ursache hierfür ist - speziell bei den sprühgetrockneten, düsenturmgetrockneten und/oder vermahlenden Partikeln - deren zu geringe Partikelgröße, welche wie zuvor geschildert zu einem unerwünschten Druckanstieg im Reaktor führen kann, und das

15 Fehlen von funktionellen Gruppen zur chemischen oder physikalischen Anbindung. Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird eine Kompaktierung dieser Kieselsäuren vorgenommen, wobei die Partikelgröße und die Festigkeit der dadurch erzeugten Partikel durch das erfindungsgemäße

20 Verfahren derart gesteuert wird, dass Partikel mit einer optimalen Korngrößenverteilung und Härte erhalten werden, welche einen geringen Strömungswiderstand im Reaktor aufweisen bzw. leicht aus Suspensionen abfiltrierbar sind.

25 Neben den bereits genannten Kieselsäuren können in Schritt a) des erfindungsgemäßen ersten Verfahrens beispielsweise die Kieselsäuren SIPERNAT® 2200, Aerosil® 200 der Firma Evonik Industries, Tixosil® 38 A bis X der Firma Rhodia Chimie, HiSil® SC 60 und HiSil® SC 72 der Firma PPG,

30 Hubersil® 5170 der Firma Huber sowie die in den Europäischen Patenten EP 0984772 A1, EP 0966207 A1 und EP 0937755 A1 offenbarten Kieselsäuren verwendet werden.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Kieselensäuren können

1. eine mittlere Partikelgröße d_{50} ohne
5 Ultraschallbehandlung von 0,1 bis 350 μm , bevorzugt von 0,1 bis 200 μm , besonders bevorzugt von 0,1 bis 150 μm und ganz besonders bevorzugt von 1 bis 50 μm ,
 2. eine BET-Oberfläche von 30 bis 800 m^2/g ,
bevorzugt von 40 bis 700 m^2/g , besonders bevorzugt von
10 50 bis 600 m^2/g , ganz besonders bevorzugt von 150 bis 550 m^2/g ,
 3. eine DBP-Zahl von 140 bis 400 $\text{g}/(100\text{g})$, bevorzugt von 140 bis 350 $\text{g}/(100\text{g})$, besonders bevorzugt von 190 bis 350 $\text{g}/(100\text{g})$, ganz besonders bevorzugt von 290 bis
15 350 $\text{g}/(100\text{g})$,
- aufweisen.

Das erfindungsgemäße erste Verfahren wird vorzugsweise in einem Mischer, Knetter oder Kompaktor (optional mit
20 nachgeschaltetem Extruder) und nachgeschaltetem Trockner, Siebgranulator und Sieb durchgeführt. Beispielsweise kann zunächst die vorgelegte Kieselensäure, z.B. in einem Apparat der Firma Eirich GmbH, mit Flüssigkeit benetzt (sofern nicht Filterkuchen direkt zum Einsatz gelangt),
25 anschließend verdichtet bzw. kompaktiert, danach extrudiert und getrocknet werden. Ebenfalls kann die mit Flüssigkeit benetzte und verdichtete bzw. kompaktierte Kieselensäure getrocknet, anschließend eine Siebgranulation durchgeführt und danach auf die gewünschte Kornfraktion gesiebt werden.

30

Die Härte der finalen Trägerpartikel kann durch das Maß der Verdichtung bzw. Kompaktierung der Ausgangskieselensäure gesteuert werden. Die Verdichtung kann in der Regel durch

den Zusatz von Wasser bei gleichzeitigem Eintrag von Scherenergie erfolgen. Weiterhin können auch wässrige Lösungen wie Celluloselösungen oder Öle zugegeben werden, die geeignet sind, als Binder zwischen den Partikeln zu
5 fungieren. Die Flüssigkeit kann, bezogen auf eine Dichte von 1,00 g/mL, vorzugsweise in Anteilen von 50 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt in Anteilen von 60 bis 90 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt in Anteilen von 65 bis 90 Gew.-%, zugegeben werden. Des Weiteren kann während der
10 Kompaktierung ein Feststoff, der geeignet ist, als Binder zwischen den Partikeln zu fungieren, wie beispielsweise Cellulose, Wachse oder Polymere oder Monomere, welche anschließend polymerisiert werden, zugegeben werden. Der Feststoff kann in Anteilen von 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt
15 in Anteilen von 0,5 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt in Anteilen zwischen 0,5 und 8 Gew.-%, zugegeben werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform können die Trägermaterialien ohne die Zuführung von Bindern verdichtet
20 bzw. kompaktiert werden (Schritt c) bzw. ii)).

Die Kompaktierung kann vorzugsweise bei einer Temperatur von 10°C bis 90°C, besonders bevorzugt von 10°C bis 70°C, durchgeführt werden.
25

Die Formgebung im ersten erfindungsgemäßen Verfahren kann bevorzugt derart erfolgen, dass die Ausgangskieselsäure in der Mischeinheit unter Zuhilfenahme der zugesetzten Flüssigkeit solange intensiv verdichtet wird, bis es zum
30 partiellen Flüssigkeitsaustritt kommt und die Granulation der Partikel einsetzt. Die so erhaltenen Granulate (Rohgranulate) können durch einen Extrusionsschritt in ihrer Partikelgröße vereinheitlicht und anschließend

getrocknet werden. Des Weiteren können die feuchten Rohgranulate, bei Weglassung des Extrusionsschritts, auch direkt getrocknet und beispielsweise durch ein Sieb mit einer charakteristischen Größe von 3000 µm passiert werden, wobei die Partikel, die größer als die charakteristische Siebgröße sind, zerkleinert werden. Das Passieren erfolgt bevorzugt in Apparaten wie einer Siebmühle der Firma Frewitt oder der Firma Hosokawa Bepex GmbH. Partikel, die größer als die charakteristische Größe des Passiersiebs sind, können beim Einsatz der erfindungsgemäßen Trägermaterialien im Bereich der Suspensionskatalyse zur unerwünschten Sedimentationen der Formulierungen führen und haben lange Diffusions bzw. Reaktionszeiten zur Folge. Weiterhin ist es vorteilhaft, wenn alle Siebfraktionen kleiner 400 µm abgetrennt werden. Diese kleinen Partikel wirken sich wie zuvor beschrieben negativ auf den Strömungswiderstand der Partikel aus und führen zu Druckverlusten in Festbettreaktoren.

Die Siebung kann mittels aller bekannten Techniken erfolgen, vorzugsweise mittels eines Schwingsiebs von Firmen wie Vibra, Engelsmann oder Allgeier. Es können mehrere Siebe oder mehrere Siebungsschritte durchgeführt werden.

Im zweiten erfindungsgemäßen Verfahren wird die Kompaktierung der Kieselsäure vorzugsweise in einem Trockenkompaktor mit nachgeschaltetem Siebgranulator und Sieb durchgeführt. Die vorgelegte Kieselsäure kann, z.B. in einem Apparat der Firma Hosokawa Bepex GmbH wie Bepex L200/50 oder der Firma Alexanderwerk AG, kompaktiert und das kompaktierte Material auf die gewünschte Kornfraktion siebgranuliert und fraktioniert wird.

In Schritt ii) des zweiten erfindungsgemäßen Verfahrens wird die trockene Ausgangskieselsäure kompaktiert, d.h. zu Stülpen verpresst, welche eine für die erfindungsgemäße Anwendung optimierte Partikelgröße und Härte aufweist. Die Härte kann dabei durch den Druck mit dem die Ausgangskieselsäuren kompaktiert werden gesteuert werden. Die Kompaktierung erfolgt bevorzugt bei einem spezifischen Anpressdruck von 0,5 bis 15 kN/cm Walzenbreite, besonders bevorzugt von 3 bis 12 kN/cm Walzenbreite und ganz besonders bevorzugt von 6 bis 10 kN/cm Walzenbreite, und bei einer Temperatur von 10°C bis 90°C, besonders bevorzugt von 10°C bis 70°C. Weiterhin kann während der Kompaktierung eine Flüssigkeit, vorzugsweise Wasser, wässrige Lösungen wie Celluloselösungen oder Öle zugegeben werden, die geeignet sind als Binder zwischen den Partikeln zu fungieren. Die Flüssigkeit kann vorzugsweise in Anteilen von 1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt in Anteilen von 1 bis 20 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt in Anteilen von 3 bis 15 Gew.-%, zugegeben werden. Des Weiteren kann während der Kompaktierung ein Feststoff, der geeignet ist als Binder zwischen den Partikeln zu fungieren, wie beispielsweise Cellulose, Wachse oder Polymere oder Monomere, welche anschließend polymerisiert werden, zugegeben werden. Der Feststoff wird in Anteilen von 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt in Anteilen von 0,5 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt in Anteilen zwischen 0,5 und 8 Gew.-% zugegeben.

30 Diese Trockenkompaktierung kann bevorzugt derart erfolgen, dass die trockene Ausgangskieselsäure in einer Kompaktierungseinheit zwischen zwei rotierenden Walzen verpresst wird, wobei besonders bevorzugt zumindest eine

Walze Vertiefungen, wie Riffeln, Mulden oder Kissen, aufweist, deren charakteristische Abmessungen größer sind als die der zu erzeugenden Partikel. Die Walzen können gerade oder konkav ausgeführt sein. Eine weiter besonders bevorzugte Ausführung besteht darin zumindest eine gelochte Zahnradwalze zu verwenden. Weiterhin kann es vorteilhaft sein, wenn zumindest eine Walze derart ausgestaltet ist, dass an der Walzenoberfläche ein Unterdruck erzeugt werden kann, durch den die zu kompaktierende Kieselsäure an die Walze angesaugt wird. Die Zufuhr der Kieselsäure zu der Kompaktierungseinheit kann mittels aller dem Fachmann bekannten Fördermittel, wie beispielsweise Förderschnecken, Doppelschnecken etc., erfolgen.

Nach der Kompaktierung werden die erhaltenen Stülpen durch ein Sieb mit einer charakteristischen Größe von 3000 µm passiert, wobei die Partikel, die größer als die charakteristische Siebgröße sind, zerkleinert werden. Das Passieren erfolgt bevorzugt in Apparaten wie einer Siebmühle der Firma Frewitt oder der Firma Hosokawa Bepex GmbH. Die Partikel, die größer als die charakteristische Größe des Passiersiebs sind, können beim Einsatz der erfindungsgemäßen Trägermaterialien im Bereich der Suspensionskatalyse zur unerwünschten Sedimentationen der Formulierungen führen und haben lange Diffusions bzw. Reaktionszeiten zur Folge. Weiterhin wird die Siebfraktion kleiner 400 µm abgetrennt. Diese kleinen Partikel wirken sich wie zuvor beschrieben negativ auf den Strömungswiderstand einer Partikelschüttung aus und führen zu Druckverlusten in Festbettreaktoren.

Die mögliche Wasserdampfbehandlung an den fertigen getrockneten Granulaten kann in allen dafür geeigneten

Apparaten geschehen, dies sind z.B. Bandtrockner, Drehrohrtrockner, Trockenschränke, Wirbelschichttrockner, u.s.w. Die Granulate können einer Temperatur von 70°C - 400°C, bevorzugt 80°C - 300°C, besonders bevorzugt 90°C - 5 200°C und ganz besonders bevorzugt 106°C - 180°C, ausgesetzt werden. Die Verweilzeit bei dieser Temperatur kann bis zu 16h, bevorzugt bis zu 12h, besonders bevorzugt bis zu 8h, ganz besonders bevorzugt bis zu 4h, betragen.

10 Die mögliche Calcinierung der Partikel kann in verschiedenen Apparaten, wie z.B. Calcinieröfen, Band- oder Drehrohrcalcinierer, in Flash- oder Wirbelschichtcalcinierern, erfolgen. Die Granulate können dabei Temperaturen von 700°C - 1200°C, bevorzugt 800°C - 15 1200°C, besonders bevorzugt 800°C - 1100°C, ausgesetzt werden. Die Verweilzeit hängt von der Calciniertemperatur und der gewünschten Partikelhärte ab. Die Verweilzeit in dem Prozess kann 1h, bevorzugt 20 min, besonders bevorzugt weniger als 10 min, betragen.

20

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen granulären, funktionalisierten Kieselsäuren als Trägermaterial, bevorzugt für Enzyme.

25 Schließlich ist Gegenstand der Erfindung eine Formulierung, enthaltend zumindest eine erfindungsgemäße granuläre, funktionalisierte Kieselsäure und ein Additiv.

Das Additiv der Formulierung kann chemisch oder physikalisch an die erfindungsgemäße granuläre, 30 funktionalisierte Kieselsäure gebunden sein.

Die erfindungsgemäßen granulären, funktionalisierten Kieselsäuren können zur Herstellung von Formulierungen eingesetzt werden, wobei es sich bei den Additiven

bevorzugt um Härtungsmittel oder Initiatoren,
Vernetzungsmittel, Katalysatoren, pharmazeutische Wirk- und
Hilfsstoffe, kosmetische Wirk- und Hilfsstoffe, Reinigungs-
und/oder Pflegemittel, Geschmacks-, Aroma- und Duftstoffe,
5 Futtermittel bzw. Futtermittelzusatzstoffe, wie z.B.
Aminosäuren, Vitamine, Mineralstoffe, Lebensmittel bzw.
Lebensmittelzusatzstoffe, Farbstoffe und/oder Pigmente,
Aminosäuren, Oxidations- oder Bleichmittel, Additive mit
mikrobizider, insbesondere fungizider oder bakterizider
10 Wirkung, Chemikalien für die Land- und Forstwirtschaft
und/oder ein Betonzusatzstoffe handelt. Dabei kann es sich
bei dem Additiv um eine wässrige oder nicht-wässrige
Flüssigkeit, z.B. ein Öl, ein Harz, eine Lösung, eine
Dispersion, eine Suspension, eine Emulsion, ein Wachs, ein
15 Polymer oder eine Schmelze handeln. Das Additiv kann
anschließend thermisch behandelt, getempert, zur
Kristallisation, zur Erstarrung, zur Entmischung oder zur
Reaktion gebracht werden. Zusätzlich können die Additive
vor oder nachher getrocknet werden.

20

Additive im Bereich Futtermittel und
Futtermittelzusatzstoffe umfassen z.B. Vitamine,
Mineralstoffe, Carbonsäuren, Mineralsäuren, Aminosäuren
Fette, Öle und Aromen. Besonders bevorzugt handelt es sich
25 dabei um Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure,
Milchsäure, Phosphorsäure, Cholinchloridlösung, Vitamin E-
Acetat und Pflanzenextrakte, wie zum Beispiel
Tagetesextrakt.

30 Additive im Bereich Land- und Forstwirtschaft umfassen z.B.
absorbierte Düngemittel wie z.B. nitrat- und/oder
phosphathaltige Dünger, Pflanzenschutzmittel,

Schädlingsbekämpfungsmittel, wie z B. Herbizide, Fungizide oder Insektizide.

Additive im Bereich kosmetische Erzeugnisse umfassen z.B.
5 Öle wie etherischen Öle, Parfümöle, Pflegeöle, Duftöle und Silikonöle, antibakterielle, antivirale oder fungizide Wirkstoffe, desinfizierend und antimikrobiell wirkende Substanze, Desodorantien, Antioxidantien, biologisch wirksame Stoffe und biogene Wirkstoffe, Vitamine und
10 Vitaminkomplexe, Enzyme und enzymatische Systeme wie Amylasen, Cellulasen, Lipasen und Proteasen, kosmetisch aktiven Substanze wie Inhaltsstoffe für Kosmetika und Körperpflegemittel, wasch- und reinigungsaktive Substanzen wie Tenside aller Art, wasch- und/oder reinigungsaktive
15 anorganische und organische Säuren, Soil-repellent-und Soil-release-Wirkstoffe, Oxidantien und Bleichmittel, Bleichmittelaktivatoren, Buildern und Cobuildern, Antiredepositionsadditive, Vergrauungs- und Verfärbungsinhibitoren, Wirksubstanzen zum Farbschutz,
20 Substanzen und Additiven zur Wäschepflege, optischen Aufheller, Schauminhibitoren, pH-Stellmitteln und pH-Puffersubstanzen.

Additive im Bereich Lebensmittel bzw.
25 Lebensmittelzusatzstoffe umfassen z.B. absorbierte Aromen, Nahrungsergänzungsmittel, Vitamine, Mineralstoffe und Aminosäuren.

Additive aus pharmazeutischen Wirkstoffen umfassen alle
30 Arten von pharmazeutischen Wirkstoffen wie zum Beispiel α -Proteinase-Inhibitor, Abacavir, Abciximab, Acarbose, Acetylsalicylsäure, Acyclovir, Adenosin, Albuterol, Aldesleukin, Alendronat, Alfuzosin, Alosetron, Alprazolam,

Alteplase, Ambroxol, Amifostin, Amiodaron, Amisulprid,
Amlodipin, Amoxicillin, Amphetamin, Amphotericin,
Ampicillin, Amprenavir, Anagrelid, Anastrozol, Ancrod,
Anti-Hämophiliefaktor, Aprotinin, Atenolol, Atorvastatin,
5 Atropin, Azelastin, Azithromycin, Azulen, Barnidipin,
Beclomethason, Benazepril, Benserazid, Beraprost,
Betamethason, Betaxolol, Bezafibrat, Bicalutamid,
Bisabolol, Bisoprolol, Botulinus-Toxin, Brimonidin,
Bromazepam, Bromocriptin, Budesonid, Bupivacain, Bupropion,
10 Buspiron, Butorphanol, Cabergolin, Calcipotrien,
Calcitonin, Calcitriol, Campher, Candesartan, Candesartan
cilexetil, Captopril, Carbamazepin, Carbidopa, Carboplatin,
Carvedilol, Cefaclor, Cefadroxil, Cefaxitin, Cefazolin,
Cefdinir, Cefepim, Cefixim, Cefmetazol, Cefoperazon,
15 Cefotiam, Cefoxopran, Cefpodoxim, Cefprozil, Ceftazidim,
Ceftibuten, Ceftriaxon, Cefuroxim, Celecoxib, Celiprolol,
Cephalexin, Cerivastatin, Cetirizin, Chloramphenicol,
Cilastatin, Cilazapril, Cimetidin, Ciprofibrat,
Ciprofloxacin, Cisaprid, Cisplatin, Citalopram,
20 Clarithromycin, Clavulansäure, Clindamycin, Clomipramin,
Clonazepam, Clonidin, Clopidogrel, Clotrimazol, Clozapin,
Cromolyn, Cyclophosphamid, Cyclosporin, Cyproteron,
Dalteparin, Deferoxamin, Desogestrel, Dextroamphetamin,
Diazepam, Diclofenac, Didanosin, Digitoxin, Digoxin,
25 Dihydroergotamin, Diltiazem, Diphtherie-Protein,
Diphtherie-Toxoxid, Divalproex, Dobutamin, Docetaxel,
Dolasetron, Donepezil, Dornase- α , Dorzolamid, Doxazosin,
Doxifluridin, Doxorubicin, Dydrogesteron, Ecabet,
Efavirenz, Enalapril, Enoxaparin, Eperison, Epinastin,
30 Epirubicin, Eptifibatid, Erythropoietin- α , Erythropoietin-
 β , Etanercept, Ethinylöstradiol, Etodolac, Etoposid,
Faktor-VIII, Famciclovir, Famotidin, Faropenem, Felodipin,

Fenofibrat, Fenoldopam, Fentanyl, Fexofenadin, Filgrastim, Finasterid, Flomoxef, Fluconazol, Fludarabin, Flunisolid, Flunitrazepam, Fluoxetin, Flutamid, Fluticason, Fluvastatin, Fluvoxamin, Follitropin- α , Follitropin- β ,
5 Formoterol, Fosinopril, Furosemid, Gabapentin, Gadodiamid, Ganciclovir, Gatifloxacin, Gemcitabin, Gestoden, Glatiramer, Glibenclamid, Glimepirid, Glipizid, Glyburid, Goserelin, Granisetron, Griseofulvin, Hepatitis-B-Antigen, Hyaluronasäure, Hycosin, Hydrochlorthiazid, Hydrocodon,
10 Hydrocortison, Hydromorphon, Hydroxychloroquin, Hylan G-F 20, Ibuprofen, Ifosfamid, Imidapril, Imiglucerase, Imipenem, Immunoglobulin, Indinavir, Indomethacin, Infliximab, Insulin, Insulin human, Insulin Lispro, Insulin aspart, Interferon- β , Interferon- α , Iod-125, Iodixanol,
15 Iohexol, Iomeprol, Iopromid, Ioversol, Ioxoprolen, Ipratropium, Ipriflavon, Irbesartan, Irinotecan, Isosorbid, Isotretinoin, Isradipin, Itraconazol, Kaliumchlorazepat, Kaliumchlorid, Ketorolac, Ketotifen, Keuchhusten-Vakzin, Koagulationsfaktor-IX , Lamivudin, Lamotrigin, Lansoprazol,
20 Latanoprost, Leflunomid, Lenograstim, Letrozol, Leuprolid, Levodopa, Levofloxacin, Levonorgestrel, Levothyroxin, Lidocain, Linezolid, Lisinopril, Lopamidol, Loracarbef, Loratadin, Lorazepam, Losartan, Lovastatin, Lysinacetylsalicylsäure, Manidipin, Mecobalamin,
25 Medroxyprogesteron, Megestrol, Meloxicam, Menatetrenon, Meningokokken-Vakzin, Menotropin, Meropenem, Mesalamin, Metaxalon, Metformin, Methylphenidat, Methylprednisolon, Metoprolol, Midazolam, Milrinon, Minocyclin, Mirtazapin, Misoprostol, Mitoxantron, Moclobemid, Modafinil, Mometason,
30 Montelukast, Morniflummat, Morphinum, Moxifloxacin, Mykophenolat, Nabumeton, Nadroparin, Naproxen, Naratriptan, Nefazodon, Nelfinavir, Nevirapin, Niacin, Nicardipin, Nicergolin, Nifedipin, Nilutamid, Nilvadipin, Nimodipin,

Nitroglycerin, Nizatidin, Norethindron, Norfloxacin,
Octreotid, Olanzapin, Omeprazol, Ondansetron, Orlistat,
Oseltamivir, Östradiol, Östrogene, Oxaliplatin, Oxaprozin,
Oxolinsäure, Oxybutynin, Paclitaxel, Palivizumab,
5 Pamidronat, Pancrelipase, Panipenem, Pantoprazol,
Paracetamol, Paroxetin, Pentoxifyllin, Pergolid, Phenytoin,
Pioglitazon, Piperacillin, Piroxicam, Pramipexol,
Pravastatin, Prazosin, Probuocol, Progesteron, Propafenon,
Propofol, Propoxyphen, Prostaglandin, Quetiapin, Quinapril,
10 Rabeprazol, Raloxifen, Ramipril, Ranitidin, Repaglinid,
Reserpin, Ribavirin, Riluzol, Risperidon, Ritonavir,
Rituximab, Rivastigmin, Rizatriptan, Rofecoxib, Ropinirol,
Rosiglitazon, Salmeterol, Saquinavir, Sargramostim,
Serrapeptase, Sertralin, Sevelamer, Sibutramin, Sildenafil,
15 Simvastatin, Somatropin, Sotalol, Spironolacton, Stavudin,
Sulbactam, Sulfaethidol, Sulfamethoxazol, Sulfasalazin,
Sulpirid, Sumatriptan, Tacrolimus, Tamoxifen, Tamsulosin,
Tazobactam, Teicoplanin, Temocapril, Temozolomid,
Tenecteplase, Tenoxicam, Teprenon, Terazosin, Terbinafin,
20 Terbutalin, Tetanus Toxoid , Tetrabenazin, Tetrazepam,
Thymol, Tiagabin, Tibolon, Ticarcillin, Ticlopidin,
Timolol, Tirofiban, Tizanidin, Tobramycin,
Tocopherylnicotinat, Tolterodin, Topiramamat, Topotecan,
Torasemid, Tramadol, Trandolapril, Trastuzumab,
25 Triamcinolon, Triazolam, Trimebutin, Trimethoprim,
Troglitazon, Tropisetron, Tulobuterol, Unoproston,
Urofollitropin, Valacyclovir, Valproinsäure, Valsartan,
Vancomycin, Venlafaxin, Verapamil, Verteporfin, Vigabatrin,
Vinorelbin, Vinpocetin, Voglibose, Warfarin, Zafirlukast,
30 Zaleplon, Zanamivir, Zidovudin, Zolmitriptan, Zolpidem,
Zopiclon und deren Derivate. Unter pharmazeutischen
Wirkstoffen sind jedoch auch andere Substanzen wie
Vitamine, Provitamine, essentielle Fettsäuren, Extrakte

pflanzlicher und tierischer Herkunft, Öle pflanzlicher und tierischer Herkunft, pflanzliche Arzneizubereitungen und homöopathische Zubereitungen zu verstehen.

- 5 Die erfindungsgemäßen granulären, funktionalisierten Kieselsäuren in den Formulierungen können insbesondere als Träger für Futtermitteladditive, wie z.B. Ameisensäure, Propionsäure, Milchsäure, Phosphorsäure, Cholinchloridlösung, Vitamin E-Acetat oder
- 10 Pflanzenextrakten, zum Beispiel Tagetesextrakt, verwendet werden.

- Weiterhin können die erfindungsgemäßen granulären, funktionalisierten Kieselsäuren in den Formulierungen als
- 15 Trägermaterial für chemische Produkte, wie Melaminharze, Gummiadditive, Kunststoffadditive, Additive für Bauchemikalien oder Lackadditive, verwendet werden.

- Ganz besonders bevorzugt werden die erfindungsgemäßen
- 20 granulären, funktionalisierten Kieselsäuren in den Formulierungen als Trägermaterial für Katalysatoren aller Art eingesetzt. Bei den Katalysatoren kann es sich insbesondere bevorzugt um Enzyme oder eine Kombination von verschiedenen Enzymen wie z.B. Enzyme aus der Klasse der
- 25 Oxidoreductasen, Transferasen, Hydrolasen, Lipasen, Lysasen, Isomerasen und Ligasen (gemäß EC (Enzyme Commission) Nummer des Nomenclature Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology) handeln. Enzymvarianten, die z.B. durch Rekombinations-
- 30 Techniken hergestellt werden, sollen ebenfalls in dem Begriff Enzym eingeschlossen sein.

Zur Herstellung der Formulierungen werden die erfindungsgemäßen granulären, funktionalisierten Kieselsäuren mit mindestens einem Additiv in Kontakt gebracht, so dass das Additiv in die Poren der Kieselsäure eindringen kann. Hierzu sind alle dem Fachmann bekannten Technologien wie z.B. Aufsprühen, Auftropfen, Tränken, Imprägnieren, Verdüsen etc. anwendbar. Bevorzugt wird die erfindungsgemäße granuläre, funktionalisierte Kieselsäure in einer Feststoffmischeinheit, wie z.B. Knetter, Schaufeltrockner, Taumelmischer, Vertikalmischer, Schaufelmischer, Schugimischer, Zementmischer, Gerickekontimischer, Eirichmischer und/oder Silomischer, vorgelegt. Die Temperatur in der Mischeinheit kann in Abhängigkeit von der Art und Zusammensetzung der zu absorbierenden Substanz bevorzugt zwischen 5°C und 90°C, besonders bevorzugt zwischen 10°C und 70°C, betragen. Der Druck im Mischer kann bevorzugt zwischen 0,1 bar und 2 bar, besonders bevorzugt zwischen 0,5 bar und 1,2 bar, betragen.

Der Gehalt aller Additive in der Formulierung kann zwischen 1 und 70 Gew.-%, bevorzugt zwischen 5 und 65 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 5 und 60 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 5 und 20 Gew.-%, betragen.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen können insbesondere bevorzugt als Katalysatoren in Festbettreaktoren, im Bereich der heterogenen Katalyse, in Wirbelschichtreaktoren und zur Reaktion in Suspensionen eingesetzt werden.

Die physikalisch/chemischen Daten der eingesetzten Rohstoffe und der erfindungsgemäßen granulären Kieselsäuren werden mit den folgenden Methoden bestimmt:

Bestimmung der BET-Oberfläche

Die spezifische Stickstoff-Oberfläche (im Folgenden BET-Oberfläche genannt) Kieselsäure wird gemäß ISO 9277 als Multipoint-Oberfläche bestimmt. Als Messgerät dient das
5 Oberflächenmessgerät 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 durch Temperierung der Probe
10 für eine Stunde bei 160°C unter Vakuum in der Ausheizstation VacPrep 061 der Firma Micromeritics.

Bestimmung der DBP-Aufnahme

Die DBP-Aufnahme (DBP-Zahl), die ein Maß für die
15 Saugfähigkeit der Kieselsäure darstellt, wird in Anlehnung an die Norm DIN 53601 wie folgt bestimmt.

12,50 g Kieselsäure mit 3 - 10% Feuchtegehalt (gegebenenfalls wird der Feuchtegehalt durch Trocknen bei
20 105°C im Trockenschrank eingestellt) werden in die Kneterkammer des Absorptometers C der Firma Brabender gegeben. Die Messung am Absorptometer C erfolgt PC-gestützt unter Verwendung der Software BRABENDER Automatic Öl Absorption System Version 1.1.2 mit fest vorgegebener
25 Dämpfung der Drehmomentmesskurve.

Im Falle von Filterkuchen wird dieser vor der Verwendung bei 105°C im Trockenschrank bis zu einem Feuchtegehalt von $\leq 10\%$ getrocknet und über ein 3 mm Sieb sowie anschließend
30 über ein 300 µm Sieb passiert.

Bei einer Umlaufgeschwindigkeit der linken Kneterschaufel von 125 U/min wird bei Raumtemperatur mithilfe der zum

Absorptometer C gehörigen Bürette Titronic Universal (Firma Schott) Dibutylphthalat mit einer Geschwindigkeit von 4 ml/min in die Kneterkammer getropft. Der Abschaltpunkt, bei dem die Steuersoftware des Absorptometers C Knetter und DBP-
5 Dosierung stoppt, wird bei einem Drehmoment von 0,6 Nm definiert.

Folgende Formel dient zur Berechnung der DBP-Aufnahme [g/100g]:

10

$$DBP = \frac{V * D * 100}{E} * \frac{g}{100 g} + K$$

mit

DBP: DBP-Aufnahme [g/100g]

15 V: Verbrauch DBP [ml]

D: Dichte DBP [g/ml] (1,047 g/ml bei 20°C)

E: Einwaage Kieselsäure [g]

K: Korrekturwert gemäß Feuchtekorrekturtabelle [g/100 g]

20 Die DBP-Aufnahme ist für wasserfreie, getrocknete Kieselsäuren definiert. Bei Verwendung von ungetrockneten Kieselsäuren ist der Korrekturwert K für die Berechnung der DBP-Aufnahme zu berücksichtigen. Dieser Wert kann anhand der folgenden Korrekturtabelle ermittelt werden.

Tabelle: Feuchtekorrekturtabelle für Dibutylphthalat-
Aufnahme (wasserfrei)

% Feuchte	, % Feuchte				
	, 0	, 2	, 4	, 6	, 8
0	0	2	4	5	7
1	9	10	12	13	15
2	16	18	19	20	22
3	23	24	26	27	28
4	28	29	29	30	31
5	31	32	32	33	33
6	34	34	35	35	36
7	36	37	38	38	39
8	39	40	40	41	41
9	42	43	43	44	44
10	45	45	46	46	47

Beispiel:

Beträgt der Feuchtegehalt einer Kieselsäure 5,8%, wird zu dem wie oben beschriebenen analysierten Wert für die DBP-Aufnahme ein Korrekturwert K von 33 g/100g addiert. Die
5 Feuchte einer Kieselsäure wird gemäß der im weiteren Textverlauf beschriebenen Methode „Bestimmung der Feuchte“ ermittelt.

Bestimmung der Partikelgröße mittels Laserbeugung

10 Die Anwendung der Laserbeugung zur Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen pulverförmiger Feststoffe basiert auf dem Phänomen, dass Partikel in Abhängigkeit von ihrer Größe das Licht eines monochromen Laserstrahls mit differierenden Intensitätsmustern in alle Richtungen
15 streuen bzw. beugen. Je kleiner der Durchmesser des angestrahlten Partikels ist, desto größer sind die Streuungs- bzw. Beugungswinkel des monochromen Laserstrahls.

20 Probenvorbereitung für die Partikelgrößenmessung mittels Laserbeugung:
Da die Größe der Probenpartikel zum Teil den Messbereich des verwendeten Gerätes überschreitet und das Verhältnis von d50-Wert ohne Ultraschalleinwirkung zu d50U-Wert nach
25 3 min Ultraschalleinwirkung von der Ausgangspartikelgröße abhängt (kleinere Partikel eines Materials besitzen ein höheres Verhältnis der beschriebenen Größen), wird vor der Messung eine Partikelfraktion von 400 µm - 500 µm aus der Probe ausgesiebt. Durch dieses Vorgehen kann die
30 Stabilität von verschiedenen Materialien zuverlässig verglichen werden und man erhält eine Aussage über die stoffspezifische Stabilität. Die Siebung erfolgt mit einer Siebmaschine HAVER EML 200 Digital Plus, Fa. Haver &

Boecker, 59302 Oelde, das mit einem 400 µm und 500 µm Sieb ausgerüstet ist. Es werden 5 g des Ausgangsmaterials auf das obere 500 µm Sieb aufgegeben und 2 Minuten mit einer Amplitudeneinstellung von 1,0 gesiebt. Die
5 Partikelfraktion zwischen 400 µm und 500 µm wird für die weitere Messung verwendet.

Sollte die für den Vergleich wichtige Fraktion 400 µm bis 500 µm nicht Bestandteil der Partikelgrößenverteilung des vorliegenden Trägermaterials sein, wird eine entsprechende
10 Siebfraktion hergestellt, indem eine ausreichende Menge des Ausgangsmaterials mit Hilfe eines Siebgranulators der Firma Eweca GmbH, Heusenstamm, Typ TG2S bei 100 Oszillationen / Minute über ein 500 µm Sieb passiert und
15 anschließend über ein 400 µm Sieb abgesiebt wird. Die Siebung geschieht wie oben beschrieben.

Bestimmung d_{50} -Wert ohne Ultraschalleinwirkung

Die Probenvorbereitung für die Messung (Spülen des Moduls usw.) mittels Laserbeugungsgerät LS 230 (Fa. Beckman
20 Coulter; Messbereich 0,04 - 2000 µm) und Flüssigkeitsmodul (Small Volume Module Plus, 120 ml, Fa. Beckman Coulter mit integriertem Ultraschall-Finger) erfolgt im Falle hydrophiler Kieselsäuren mithilfe von 0,05% m/m Tetra-
25 Natriumdiphosphat in VE-Wasser als Dispergierflüssigkeit, im Falle nicht ausreichend mit Wasser benetzbarer Kieselsäuren mit einem Ethanol/Wassergemisch (Volumenverhältnis 1:1) als Dispergierflüssigkeit.
Vor Beginn der Messung muss das Laserbeugungsgerät 2
30 Stunden warmlaufen. Danach wird das SVM-Modul dreimal mit der Dispergierflüssigkeit gespült.
Folgende für die Partikelmessung relevante Parameter sind einzustellen:

	Messzeit:	60 Sekunden
	Anzahl der Messungen:	1
	Pumpengeschwindigkeit:	75%
5	Optisches Modell:	Fraunhofer
	PIDS-Funktion:	deaktiviert
	Offsetmessung:	aktiviert
	Justierung:	Auto
	Hintergrundmessung:	aktiviert
10	Probenkonzentration einstellen:	aktiviert

Mittels Spatel erfolgt die Zugabe der Kieselsäure-Siebfraktion (400 - 500 µm) bis zum Erreichen der erforderlichen Messkonzentration, die der Laserbeuger LS 230 mit „OK“ meldet. Nach Dispergierung der Kieselsäuresuspension für 60 Sekunden durch Umpumpen ohne Ultrabeschallung erfolgt die Messung bei Raumtemperatur. Aus der Rohdatenkurve berechnet die Software auf Basis des Fraunhofer Modells (Fraunhofer.rfd-Datei) die Partikelgrößenverteilung und den d_{50} -Wert ohne Ultraschalleinwirkung (Medianwert).

Bestimmung d_{50U} -Wert nach 3 Minuten Ultrabeschallung bei 100% Amplitude

Die im Laserbeuger LS 230 befindliche Kieselsäure-Suspension wird durch Ultrabeschallung für 180 Sekunden mittels im SVM-Modul integriertem Ultraschall-Finger (Ultraschallprozessor Vibra Cell VCX 130 der Firma Sonics mit Ultraschallkonverter CV 181 und 6 mm Ultraschallspitze) bei 100% Amplitude und gleichzeitigem Umpumpen im Flüssigkeitsmodul erneut dispergiert und wie oben beschrieben gemessen.

Aus der Rohdatenkurve berechnet die Software auf Basis des Fraunhofer Modells (Fraunhofer.rfd-Datei) die Partikelgrößenverteilung und den d_{500} -Wert nach 3 Minuten Ultraschallwirkung (Medianwert).

5

Bestimmung der Partikelgröße mittels dynamischer

Bildauswertung

Bei der dynamischen Bildauswertung fällt ein Schüttgutstrom zwischen einer Lichtquelle und einer Kamera herab. Die Partikel werden als Projektionsfläche erfasst, digitalisiert und mit einem Computerprogramm in eine Partikelgröße umgerechnet.

10

Bestimmung des $d_{Q3=10\%}$ -Wert und des $d_{Q3=90\%}$ -Wert

Zur Messung der Partikelgröße wird der CAMSIZER der Firma RETSCH Technology GmbH, Haan eingesetzt. Die Partikel werden mit Hilfe der Dosierrinne DR 100-40 mit Vorratstrichter dem Messgerät zugeführt. Für die Bildauswertung ist die mitgelieferte Software in der Version 3.12d zu verwenden.

20

Vor Beginn der Messung lässt man das Gerät 2h warmlaufen. Es wird sichergestellt, dass Schutzgläser vor der Beleuchtungseinheit und der Kamera staubfrei sind. Der Abstand zwischen Trichter und Dosierrinne wird ca. auf das dreifache der maximalen Partikelgröße eingestellt. Die Dosierrinne wird direkt über dem Messgerät platziert. Es wird ca. 150 mL Probe in den Trichter eingefüllt. In der Meßaufgabendatei (*.afg) werden die Parameter für die Messung gemäß Figur 1 hinterlegt.

30

Zur Regelung der Dosierrinne werden die Einstellungen in der Software gemäß Figur 2 hinterlegt.

- 5 Bei der Auswertung der digitalisierten Bilder werden die x -Werte aus den $\min(xc)$ Werten berechnet. Es werden gemäß Figur 3 keine Formfaktoren verwendet.

Die Ausgabe des $d_{Q3=10\%}$ -Wert und des $d_{Q3=90\%}$ -Wert wird bei den Basiskenngrößen festgelegt (Figur 4).

Es wird keine Meßdatenanpassung mit Hilfe von sogenannten Anpassungsdateien vorgenommen.

5 **Bestimmung der Feuchte**

Die Feuchte von Kieselsäuren wird gemäß ISO 787-2 bestimmt. Hierzu wird eine Probenmenge von 1 - 4 g in einem Trockenschrank bei $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ für 2 Stunden getrocknet und entsprechend den ISO-Vorgaben ausgewertet. Dieser
10 Trocknungsverlust besteht überwiegend aus physikalisch gebundenem Wasser.

Bestimmung des pH-Wertes der Kieselsäure

Die Bestimmung des pH-Wertes der Kieselsäure erfolgt als
15 wässrige Suspension bei Raumtemperatur. Granulierte Proben werden vorab gemörsert oder vermahlen. Es werden zu 5 g Kieselsäure 95 g entionisiertes Wasser gegeben. Die Suspension wird mittels Magnetrührer 5 Minuten gerührt. Direkt im Anschluss wird mithilfe eines im zu erwartenden
20 Messbereich kalibrierten pH-Meters (Metrohm 780 pH Meter) der pH-Wert der Suspension auf eine Dezimalstelle genau gemessen.

Bestimmung des Quecksilber-Porenvolumens $\leq 4\mu\text{m}$

25 Die Methode basiert auf der Quecksilber-Intrusion gemäß DIN 66133, wobei ein AutoPore IV 9520-Gerät der Firma Micromeritics verwendet wird.

Das Verfahrenprinzip beruht auf der Messung des in einen porösen Feststoff eingepressten Quecksilbervolumens in
30 Abhängigkeit von dem angewendeten Druck. Dabei werden nur die Poren erfasst, in die bei dem angewendeten Druck (max. 414 MPa) Quecksilber eindringen kann (Verfahren von Ritter und Drake).

Eine nichtbenetzende Flüssigkeit dringt nur unter Druck in ein poröses System ein. Der aufzuwendende Druck ist umgekehrt proportional zur lichten Weite der Porenöffnungen. Für zylindrische Poren ist der Zusammenhang zwischen Porenradius r_p und Druck p durch die Washburn-Gleichung gegeben:

$$r_p = -\frac{2 \times \sigma}{p} \times \cos \theta$$

10

r_p : Porenradius

p : Druck

σ : Oberflächenspannung (480 mN/m*)

θ : Kontaktwinkel des Quecksilbers (140°*)

15

*gemäß DIN 66133

Das Quecksilber-Porenvolumen $\leq 4 \mu\text{m}$ ergibt sich aus dem kumulierten Porenvolumen aller Poren mit einem Durchmesser von $\leq 4 \mu\text{m}$ bis zur Bestimmungsgrenze des Quecksilber-
20 Porosimeters AutoPore IV 9520 (Maximaldruck 414 MPa).

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne ihren Umfang zu beschränken.

25 Bestimmung des C-Gehaltes

Die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes erfolgt mittels eines Elementanalysators der Firma LECO (Typ CS 244 oder CS 600). Dabei wird das Oxid in einen Keramiktiegel eingewogen, mit Verbrennungszuschlägen versehen und in
30 einem Induktionsofen unter einem Sauerstoffstrom erhitzt. Der vorhandene Kohlenstoff wird hierbei zu CO_2 oxidiert.

Diese Gasmenge wird über Infrarotdetektoren quantifiziert. Vor der eigentlichen Messung wird eine Kalibrierung des Geräts mit geeignetem Referenzmaterial durchgeführt.

Arbeitsablauf

- 5 Vom Probenmaterial wird ca. 50 bis 150 mg auf 1 mg genau in einen Keramiktiegel eingewogen. Das Probenmaterial wird mit ca. 1 g Lecocel II (Pulver einer Wolfram-Zinn(10%ige)-Legierung) und etwa 0,7 g Eisenspäne überdeckt. Anschließend wird der Tiegel mit einem Deckel verschlossen.
- 10 Der Induktionsofen wird auf maximale Leistung eingestellt und 10 s mit Sauerstoff gespült. Nachdem dann der Tiegel in den Induktionsofen eingesetzt wurde, wird die automatische Messung und Auswertung gestartet. Pro Probe werden Mehrfachbestimmungen durchgeführt. Das Ergebnis wird in
- 15 Gew.-% angegeben.

Die Kohlenstoffnachweisgrenze dieser analytischen Methode liegt bei 300 µg/g.

20 **Bestimmung der Stampfdichte**

Die Stampfdichte wird nach DIN EN ISO 787-11 bestimmt.

Bestimmung des Glühverlustes

Der Glühverlust wird in Anlehnung an ISO 3262-1 bestimmt.

- 25 Abweichend zur ISO 3262-1 werden
- anstelle von Platin- oder Porzellanschalen, Porzellan- bzw. Schmelztiegel für die Bestimmung verwendet,
 - ca. 0,5 g (500 mg) anstelle von ca. 2 g der zu prüfenden Kieselsäure eingewogen,
- 30 - das zu untersuchende Material nicht vorab getrocknet, sondern es erfolgt die Feuchtekorrektur durch eine separate Bestimmung des Trocknungsverlustes in Anlehnung an ISO 787-2.

Beispiele**Vergleichsbeispiel 1**

SIPERNAT® 50 S der Firma Evonik Industries wird in einem Mischer (Firma Eirich R02) unter Zusatz von 220 ml Wasser /
5 100 g Kieselsäure gemischt und verdichtet. Dabei wird der 10 Liter Mischbehälter, ausgestattet mit dem Mischwerkzeug Stiftwirbler, bei Raumtemperatur verwendet. Um einen optimalen Füllgrad des Mixers zu erhalten, wird 1 kg SIPERNAT® 50 S vorgelegt. Die Wasserzugabe erfolgt bei
10 einer Umfangsgeschwindigkeit des Wirblers von 20 m/s gleichmäßig innerhalb einer Minute. Der Teller läuft immer auf Stufe 1. Im Anschluss wird der Stiftwirbler auf 40 m/s betrieben. Der Prozess wird angehalten sobald die gewünschte Agglomeratgröße entstanden ist. Die erhaltenen
15 Granulate werden bei 160°C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, anschließend durch Siebung auf 400 - 1250 µm fraktioniert. Zu Prüfzwecken wird für einzelne Tests eine Siebfraction 400 - 500 µm hergestellt, sie wird für die anschließende Prüfung der Härte und der
20 Porosität verwendet.

Beispiel 1 und 2

Die Granulate aus dem Vergleichsbeispiel werden in einem Pflugscharmischer vorgelegt und unter Mischen mit dem
25 Oberflächenmodifizierungsmittel mittels einer Zweistoffdüse (Trägergas: Stickstoff) besprüht. Nachdem das Sprühen beendet ist, wird noch 15 Minuten nachgemischt.

Das Gemisch wird anschließend in einem Trockenschrank
30 thermisch behandelt (Temperung).

Die genauen Versuchsparameter zur Herstellung der Beispiele 1 und 2 sind in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Bezeichnung	Menge Granulat aus Vergleichsbeispiel 1 [kg]	OM*/Menge [kg]	Teile OM*/100 Teile Granulat	Temperatur [°C]	Temperaturzeit [h]
Beispiel 1	4,8	A/1,45	30	130	3
Beispiel 2	2,5	B/0,875	35	130	3

*:OM = Oberflächenmodifizierungsmittel,

A = 3-Aminopropyltriethoxysilan,

5 B = 3-Methacryloxypropyl-trimethoxysilan

In den Tabellen 2a und 2b sind die physikalisch-chemischen
 10 Daten der erfindungsgemäßen, oberflächenmodifizierten
 Kieselsäuren und Vergleichskieselsäure enthalten.

Tabelle 2a

Bezeichnung	Stampfdichte [g/l]	Trocknungsverlust [%]	Glühverlust [%]	C-Gehalt [%]	pH-Wert
Beispiel 1	350	0,3	10,5	5,3	10,2
Beispiel 2	377	1,0	17,5	11,4	7,8
Vergleichsbeispiel 1	308	3,4	4,7	<0,1	6,5

Tabelle 2b

Bezeichnung	D50 ohne Ultraschall (d50 _{ous}) [μm]	D50 nach 3 min Ultraschall (d50 _{US}) [μm]	Quotient (d50 _{US} /d50 _{ous})	Hg-Porenvolumen <4 μm [ml/g]	dQ3=10% [μm]	dQ3=90% [μm]
Beispiel 1	543,4	491,4	1,11	1,20	446	977
Beispiel 2	524,9	497,1	1,06	1,02	459	961
Vergleichsbeispiel 1	523,9	441,8	1,19	1,45	467	988

Desorptionstest von mit Silikonöl beladenen Trägern

5

1. Herstellung der Formulierungen (Absorbate)

8 g Silikonöl DOW DC 200 50cs werden in ein Becherglas eingewogen, 10 g granuläre Kieselsäure (Trocknungsverlust <= 6%) werden hinzugegeben und im Anschluss mittels Spatel vermischt bis sich ein trockenes und fliessfähiges Absorbat ergibt. Das so erhaltene Absorbat wird dann bei Raumtemperatur (23 °C) für 14 Tage gelagert.

- 15
- Vergleichsformulierung 1: 5 g Vergleichsbeispiel 1 + 4 g Silikonöl DC200 50cs
 - Erfindungsgemäße Formulierung 1: 5 g Beispiel 1 + 4 g Silikonöl DC200 50cs
 - Erfindungsgemäße Formulierung 2: 5 g Beispiel 2 + 4 g
- 20 Silikonöl DC200 50cs

2. Bestimmung der Desorptionseigenschaft

- Es wird eine Tensidlösung hergestellt indem 10 g Triton X160 in 490 g VE-Wasser gelöst werden.
- 5 • Ein 50 ml Zentrifugenröhrchen wird mit 20 ml Tensidlösung gefüllt und 9 g der unter 1 beschriebenen Formulierung hinzugegeben.
- Das Zentrifugenröhrchen wird 10 Mal über Kopf geschwenkt und 5 min ruhen lassen.
- 10 • Der Überstand wird in eine ausgewogene Glasschale über ein 200 µm Sieb dekantiert.
- Die zurückbehaltene Menge an Absorbate wird erneut in 20 ml Tensidlösung dispergiert und der Ausschüttelschritt insgesamt 5 Mal wiederholt (5 x 20 ml Tensidlösung). Die
- 15 jeweils dekantierten Flüssigkeitsmengen werden in der Glasschale gesammelt.
- Die gesammelten dekantierten Tensidlösungen werden 3 h bei 110°C abtrocknen lassen und der Rückstand exakt ausgewogen.
- 20 • Als Nullprobe (um die Rückstandmenge ohne Siliconöl zu bestimmen) werden 5 g Vergleichsbeispiel 1 in 100 ml Tensidlösung dispergiert, danach dekantiert und getrocknet.

25

3. Ergebnis (14 Tage gelagerte Proben bei RT)

Der prozentuale Anteil an freigesetztem Siliconöl wird jeweils wie folgt berechnet:

30

$$((\text{Rückstand} - \text{Nullprobe}) \times 100) / 4 = \text{Freisetzung}[\%]$$

Ergebnisse

- Nullprobe: 1,409 g Rückstand
- Vergleichsbeispiel 1: 3,38 g Rückstand => 49,3% Freisetzung
- 5 • Beispiel 1: 1,60 g Rückstand => 4,8 % Freisetzung
- Beispiel 2: 2,02 g Rückstand => 15,3 % Freisetzung

Die erfindungsgemäßen Beispiele zeigen eine deutlich niedrigere Freisetzung und damit höhere Absorption.

Patentansprüche

1. Granuläre, funktionalisierte Kieselsäure, dadurch gekennzeichnet, dass
 - 5 - das Hg-Porenvolumen ($< 4 \mu\text{m}$) mehr als $0,80 \text{ ml/g}$,
 - der $d_{Q3=10\%}$ -Wert mehr als $400 \mu\text{m}$,
 - der $d_{Q3=90\%}$ -Wert weniger als $3000 \mu\text{m}$,
 - das Verhältnis des d_{50} -Werts ohne
Ultraschalleinwirkung zu d_{50} -Wert nach 3 min
10 Ultraschalleinwirkung $< 4,00$, wobei die Messung an
einer Fraktion von Partikeln von 400 bis $500 \mu\text{m}$
erfolgt, und
 - der C-Gehalt $1,0-15,0 \text{ Gew.-%}$ ist.

- 15 2. Granuläre, funktionalisierte Kieselsäure nach Anspruch
1,
dadurch gekennzeichnet, dass diese einen pH-Wert im
Bereich von $5,0$ bis $11,0$ hat.

- 20 3. Granuläre, funktionalisierte Kieselsäure nach Anspruch
1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass diese ein Verhältnis des
 d_{50} -Werts ohne Ultraschalleinwirkung zu d_{50} -Wert nach 3
min Ultraschalleinwirkung von $1,00$ bis $3,00$ hat, wobei
25 die Messung an einer Fraktion von Partikeln von 400
bis $500 \mu\text{m}$ erfolgt.

4. Granuläre, funktionalisierte Kieselsäure nach Anspruch
1 oder 2,
30 dadurch gekennzeichnet, dass diese ein Hg-Porenvolumen
($< 4 \mu\text{m}$) von mehr als $0,90 \text{ ml/g}$ hat.

5. Granuläre, funktionalisierte Kieselsäure nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass diese ein Hg-Porenvolumen ($< 4 \mu\text{m}$) von 0,81 bis 1,50 ml/g hat.
- 5
6. Granuläre, funktionalisierte Kieselsäure nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass diese die funktionellen Gruppen
- 10 $\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}'$, $(\text{R}'')_x\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}'$, $\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}'$, $(\text{R}'')_x\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}'$, $\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-OOC}(\text{CH}_3)\text{C} = \text{CH}_2$, $\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-OOC}(\text{CH}_3)\text{C} = \text{CH}_2$, $(\text{R}'')_{(3-x)}\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-OOC}(\text{CH}_3)\text{C} = \text{CH}_2$ oder $(\text{R}'')_x\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-OOC}(\text{CH}_3)\text{C} = \text{CH}_2$, mit
- $m = 0, 1 - 20$,
- 15 $\text{R}' = \text{-NH}_2$, $\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$, $\text{-N-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)_2$, $\text{-NH-CO-N-CO-(CH}_2)_5$, -NH-COO-CH_3 , $\text{-NH-COO-CH}_2\text{-CH}_3$, $\text{-NH-(CH}_2)_3\text{Si(OR)}_3$, $\text{-NH-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$ oder $\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$,
- $\text{R}'' = \text{Alkyl, Cycloalkyl}$,
- 20 $x = 1$ oder 2 , enthält.
7. Verfahren zur Herstellung von granulären, funktionalisierten Kieselsäuren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 umfassend die Schritte
- 25 a) Bereitstellen einer gefällten oder pyrogenen Kieselsäure mit einer mittleren Partikelgröße d_{50} ohne Ultraschallbehandlung von 0,1 bis 350 μm ,
- 30 b) Befeuchtung der Kieselsäure aus Schritt a) auf einen Trocknungsverlust von 30-80 Gew.-%,

- c) Formgebung der Kieselsäure aus Schritt b) durch Extrusion, Granulation, Kompaktierung oder Tablettierung,
- d) Trocknung der Kieselsäureformkörper in einem
5 Trocknungsaggregat,
- e) Siebgranulation oder Siebung der Granulate bei einer Siebgröße von 3000 µm und Absiebung des Feinanteils mit einer Siebmaschenweite von 400 µm und
- f) Umsetzung der Granulate aus Schritt e) mit einem
10 Oberflächenmodifizierungsmittel.
8. Verfahren nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet, dass ein wasserhaltiger Filterkuchen mit einem Trocknungsverlust von 30-80
15 Gew.% als Ausgangsmaterial für Schritt a) verwendet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet, dass die Kieselsäure in
20 Schritt c) in schnell laufenden Intensivmischern verdichtet und granuliert wird.
10. Verfahren zur Herstellung von granulären,
funktionalisierten Kieselsäuren gemäß den Ansprüchen 1
25 bis 6 umfassend die Schritte
- i) Bereitstellen einer gefällten oder pyrogenen Kieselsäure mit einem Trocknungsverlust < 30 Gew.%,
und mit einer mittleren Partikelgröße d_{50} ohne
30 Ultraschallbehandlung von 0,1 bis 350 µm,
- ii) Formgebung der Kieselsäure aus Schritt i) durch Trockenkompaktierung, vorzugsweise zwischen zwei rotierenden Walzen, bei einem spezifischen

- Anpressdruck von 0,5 kN/cm Walzenbreite bis 12 kN/cm Walzenbreite zu Stülpen,
- iii) Siebgranulation oder Siebung der Stülpen bei einer Siebgröße von 3000 µm und Absiebung des
 5 Feinanteils mit einer Siebmaschenweite von 400 µm und
- iv) Umsetzung der Granulate aus Schritt iii) mit einem Oberflächenmodifizierungsmittel.
- 10 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass alle Siebfractionen kleiner 400 µm abgetrennt werden.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 10,
 15 dadurch gekennzeichnet, dass die Formgebungsschritte c) beziehungsweise ii) ohne die Zuführung von Bindern durchgeführt werden.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 10,
 20 dadurch gekennzeichnet, dass als Modifizierungsmittel in Schritt f) beziehungsweise iv) mindestens ein Organosilan eingesetzt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13,
 25 dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eines der folgenden Organosilane oder Gemische der Organosilane als Modifizierungsmittel eingesetzt werden
- a) Organosilane der Formel $(RO)_3Si(CH_2)_m-R'$,
- b) Organosilane der Formel $(R'')_x(RO)_{(3-x)}Si(CH_2)_m-R'$,
- 30 c) Halogenorganosilane der Formel $X_3Si(CH_2)_m-R'$,
- d) Halogenorganosilane der Formel $(R'')_xX_{(3-x)}Si(CH_2)_m-R'$,
- e) Organosilane der Formel $(RO)_3Si(CH_2)_m-OOC(CH_3)C=CH_2$,

- f) Halogenorganosilane der Formel $X_3Si(CH_2)_m-OOC(CH_3)C=CH_2$,
- g) Organosilane der Formel $X_x(R'')_{(3-x)}Si(CH_2)_m-OOC(CH_3)C=CH_2$, oder
- 5 h) Organosilane der Formel $(R'')_x(RO)_{(3-x)}Si(CH_2)_m-OOC(CH_3)C=CH_2$,
mit
R = Alkyl, vorzugsweise Methyl-, Ethyl- oder Propyl-,
R' = $-NH_2$, $-NH-CH_2-CH_2-NH_2$, $-N-(CH_2-CH_2-NH_2)_2$, $-NH-CO-N-$
10 $CO-(CH_2)_5$, $-NH-COO-CH_3$, $-NH-COO-CH_2-CH_3$, $-NH-$
 $(CH_2)_3Si(OR)_3$, $-NH-(CH_2)_3-CH_3$ oder $-NH-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-$
 NH_2 ,
R'' = Alkyl, Cycloalkyl,
X = Cl oder Br,
15 x = 1 oder 2,
m = 0, 1 - 20.

15. Verwendung der granulären Kieselsäuren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von Formulierungen.
- 20 16. Formulierung, enthaltend mindestens eine der granulären Kieselsäuren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 und ein Additiv.
- 25 17. Formulierung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass als Additiv mindestens eine katalytisch aktive Substanz eingesetzt wird.
- 30 18. Formulierung nach einem der Ansprüche 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Formulierung das Additiv in Anteilen zwischen 1 und 70 Gew.-% enthält.

19. Formulierung nach Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet, dass als Additiv
Härtungsmittel oder Initiatoren, Vernetzungsmittel,
Katalysatoren, pharmazeutische Wirk- und Hilfsstoffe,
5 kosmetische Wirk- und Hilfsstoffe, Reinigungs-
und/oder Pflegemittel, Geschmacks-, Aroma- und
Duftstoffe, Futtermittel bzw.
Futtermittelzusatzstoffe, Vitamine, Mineralstoffe,
Lebensmittel bzw. Lebensmittelzusatzstoffe, Farbstoffe
10 und/oder Pigmente, Aminosäuren, Oxidations- oder
Bleichmittel, Additive mit mikrobizider, Chemikalien
für die Land- und Forstwirtschaft und/oder ein
Betonzusatzstoffe eingesetzt wird.
- 15 20. Formulierung nach Anspruch 19,
dadurch gekennzeichnet, dass das Additiv ein Enzym
ist.

Figur 1

Messparameter

CCD - Basic:

Häufigkeit der Aufnahmen:

min. Partikel (mm):

max. Partikel (mm):

CCD - Zoom:

Häufigkeit der Aufnahmen:

min. Partikel (mm):

max. Partikel (mm):

Ende der Messung nach:

Zahl der Messfelder:

Zahl der Leerfelder:

Schrittweite für Anzeige:

Automatische Reinigung

Rinnenbreite (mm):

Trichtereinstellung (cm):

mit Leitblech

Bildrate:

Einstellungen Rinne

OK Abbrechen

5

Figur 2

Regelung der Dosterrinne

Vorlauf

Steuerwert für Vorlauf:

Maximale Vorlaufzeit (s):

Rinne leeren

Maximale Partikeldichte [%]:

Maximaler Steuerwert:

Messung

Startwert für Messung:

Maximaler Steuerwert:

Solldichte der Partikel [%]:

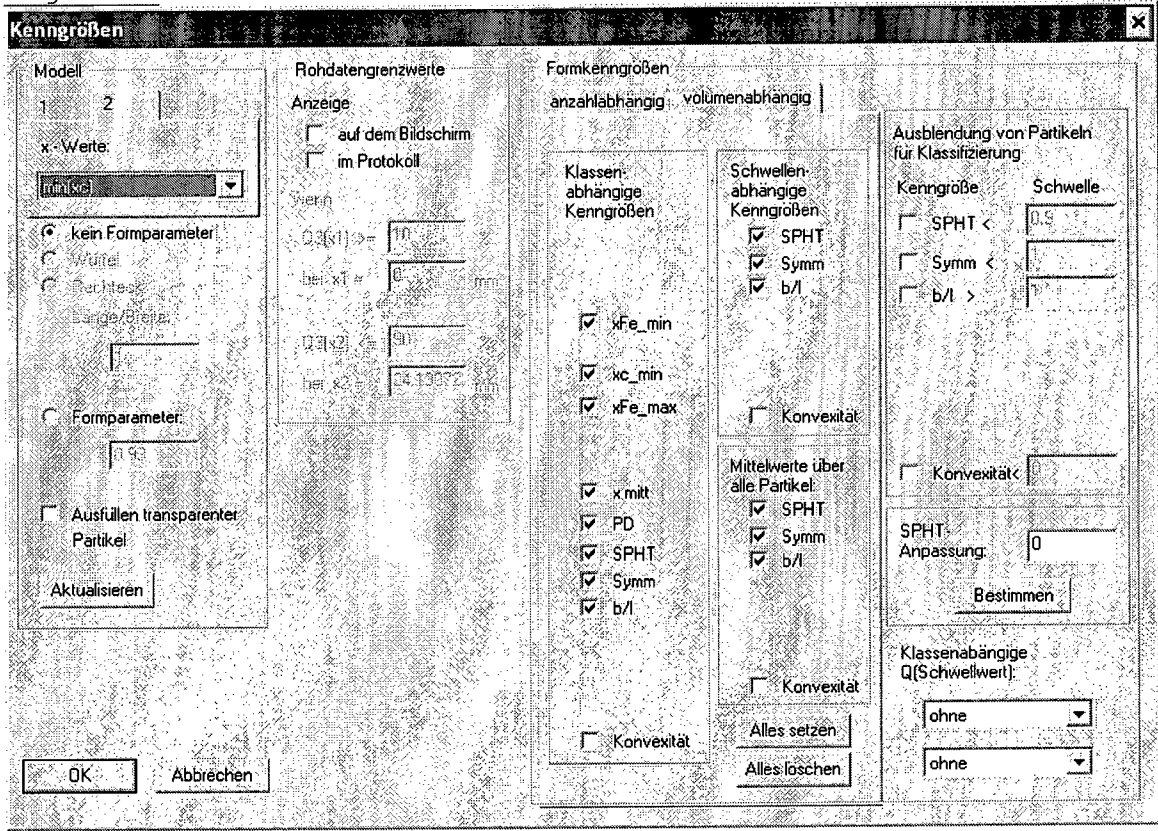
Regelbasis:

Maximale Partikeldichte, CCD - Basic [%]:

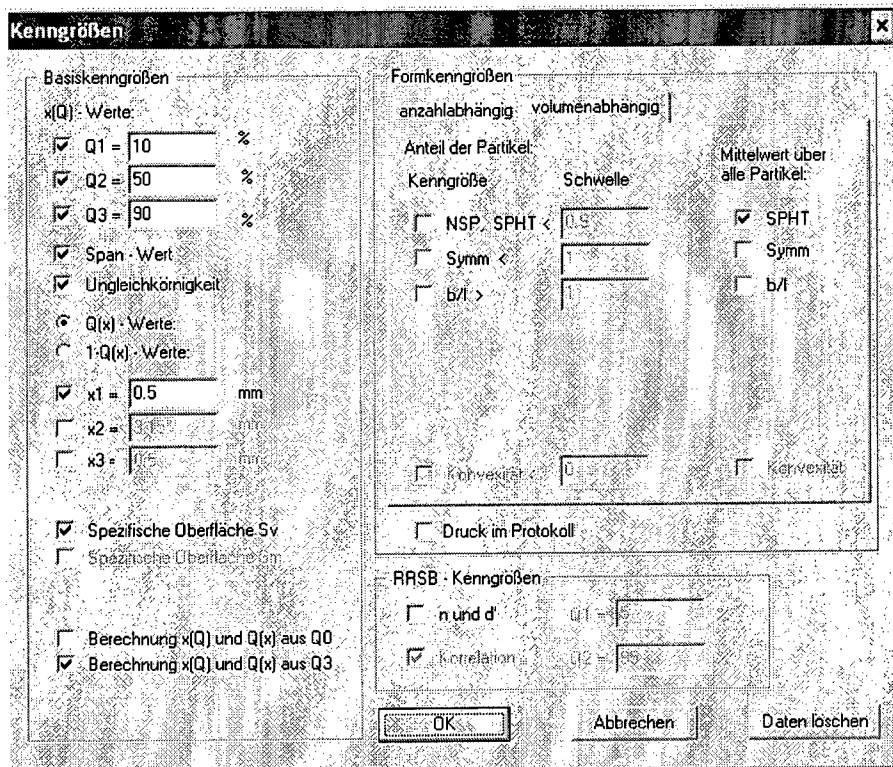
Maximale Partikeldichte, CCD - Zoom [%]:

OK Abbrechen

Figure 3



Figur 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/062166

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09C1/30
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)
C09C B01J C01B

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/117100 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; DREXEL CLAUS-PETER [DE]; HASELHUHN FRANK [DE]) 29 September 2011 (2011-09-29) cited in the application	1-6, 15-20
Y	claims 1-20	7-14
Y	----- DE 101 63 179 A1 (DEGUSSA [DE]) 10 July 2003 (2003-07-10)	7-14
A	claims 1-4 paragraphs [0001] - [0017]	1-6, 15-20
Y	----- EP 1 700 824 A1 (DEGUSSA [DE]) 13 September 2006 (2006-09-13)	7-14
A	claims 1-9	1-6, 15-20
	----- -/--	

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 13 September 2013	Date of mailing of the international search report 20/09/2013
--	--

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 Gerwann, Jochen
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/062166

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 725 037 A1 (DEGUSSA [DE] EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 7 August 1996 (1996-08-07)	7-14
A	claims 1-9 page 2, line 3 - page 6, line 37 -----	1-6, 15-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/062166

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2011117100	A1	29-09-2011	AR 080715 A1	02-05-2012
			CA 2794028 A1	29-09-2011
			CN 102821842 A	12-12-2012
			DE 102010003204 A1	15-12-2011
			EP 2550095 A1	30-01-2013
			JP 2013525239 A	20-06-2013
			KR 20130018700 A	25-02-2013
			TW 201206827 A	16-02-2012
			US 2012322893 A1	20-12-2012
			WO 2011117100 A1	29-09-2011
DE 10163179	A1	10-07-2003	AU 2002333886 A1	09-07-2003
			DE 10163179 A1	10-07-2003
			EP 1456304 A1	15-09-2004
			US 2005103231 A1	19-05-2005
			WO 03054089 A1	03-07-2003
EP 1700824	A1	13-09-2006	CN 101132987 A	27-02-2008
			EP 1700824 A1	13-09-2006
			EP 1855994 A2	21-11-2007
			JP 2008532901 A	21-08-2008
			JP 2012012298 A	19-01-2012
			KR 20070108899 A	13-11-2007
			US 2008213591 A1	04-09-2008
			WO 2006094876 A2	14-09-2006
EP 0725037	A1	07-08-1996	CA 2168677 A1	05-08-1996
			CN 1134399 A	30-10-1996
			EP 0725037 A1	07-08-1996
			ES 2154748 T3	16-04-2001
			IN 186494 A1	15-09-2001
			JP 3095989 B2	10-10-2000
			JP H08253309 A	01-10-1996
			PT 725037 E	31-07-2001
			SG 42921 A1	17-10-1997
			US 5776240 A	07-07-1998

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C09C1/30
 ADD.
 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C09C B01J C01B
 Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2011/117100 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; DREXEL CLAUS-PETER [DE]; HASELHUHN FRANK [DE] 29. September 2011 (2011-09-29) in der Anmeldung erwähnt	1-6, 15-20
Y	Ansprüche 1-20	7-14
Y	DE 101 63 179 A1 (DEGUSSA [DE]) 10. Juli 2003 (2003-07-10)	7-14
A	Ansprüche 1-4 Absätze [0001] - [0017]	1-6, 15-20
Y	EP 1 700 824 A1 (DEGUSSA [DE]) 13. September 2006 (2006-09-13)	7-14
A	Ansprüche 1-9	1-6, 15-20
	----- -/-	

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	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
13. September 2013	20/09/2013
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 Gerwann, Jochen

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 725 037 A1 (DEGUSSA [DE] EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 7. August 1996 (1996-08-07)	7-14
A	Ansprüche 1-9 Seite 2, Zeile 3 - Seite 6, Zeile 37 -----	1-6, 15-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/062166

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2011117100 A1	29-09-2011	AR 080715 A1	02-05-2012
		CA 2794028 A1	29-09-2011
		CN 102821842 A	12-12-2012
		DE 102010003204 A1	15-12-2011
		EP 2550095 A1	30-01-2013
		JP 2013525239 A	20-06-2013
		KR 20130018700 A	25-02-2013
		TW 201206827 A	16-02-2012
		US 2012322893 A1	20-12-2012
		WO 2011117100 A1	29-09-2011
DE 10163179 A1	10-07-2003	AU 2002333886 A1	09-07-2003
		DE 10163179 A1	10-07-2003
		EP 1456304 A1	15-09-2004
		US 2005103231 A1	19-05-2005
		WO 03054089 A1	03-07-2003
EP 1700824 A1	13-09-2006	CN 101132987 A	27-02-2008
		EP 1700824 A1	13-09-2006
		EP 1855994 A2	21-11-2007
		JP 2008532901 A	21-08-2008
		JP 2012012298 A	19-01-2012
		KR 20070108899 A	13-11-2007
		US 2008213591 A1	04-09-2008
		WO 2006094876 A2	14-09-2006
EP 0725037 A1	07-08-1996	CA 2168677 A1	05-08-1996
		CN 1134399 A	30-10-1996
		EP 0725037 A1	07-08-1996
		ES 2154748 T3	16-04-2001
		IN 186494 A1	15-09-2001
		JP 3095989 B2	10-10-2000
		JP H08253309 A	01-10-1996
		PT 725037 E	31-07-2001
		SG 42921 A1	17-10-1997
		US 5776240 A	07-07-1998