



<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C04B 35/622, 35/653, C03B 37/095</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/03798</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. Januar 1999 (28.01.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04410</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 15. Juli 1998 (15.07.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 30 996.8 18. Juli 1997 (18.07.97) DE</p> <p>(71)(72) Anmelder und Erfinder: RENNEBECK, Klaus [DE/DE]; Blumenstrasse 16, D-73240 Wendlingen (DE).</p> <p>(74) Anwälte: HAGEMANN, Heinrich usw.; Hagemann, Braun & Held, Postfach 86 03 29, D-81630 München (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Mit geänderten Ansprüchen.</i></p>	
<p>(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CERAMIC FIBERS, THE FIBERS THUS PRODUCED AND THEIR USE</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KERAMISCHEN FASERN, DIE DANACH HERGESTELLTEN KERAMISCHEN FASERN UND DEREN VERWENDUNG</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a method for producing ceramic fibers from a molten mass. In accordance with this method, a molten mass of ceramic starting materials, at a temperature of at least approx. 1150 °C, is passed through the nozzle of a tool, and then left to solidify. At least the parts of the tool which are subjected to the effect of the molten mass are made of a material having a melting point of over approx. 2200 °C, as well as the necessary consistency and corrosion resistance. The invention also relates to the ceramic fibers produced by this method, in particular hollow microfibers, preferably in monolithic form, and their use.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von keramischen Fasern aus der Schmelze. Danach wird eine Schmelze von Keramikausgangsmaterialien einer Temperatur von mindestens etwa 1150 °C durch die Düse eines Werkzeugs geführt und danach erstarren gelassen, wobei mindestens die Teile des Werkzeugs, die der Einwirkung der Schmelze ausgesetzt sind, aus einem Material bestehen, das einen Schmelzpunkt oberhalb etwa 2200 °C hat, die erforderliche Festigkeit aufweist und korrosionsbeständig ist. Ferner betrifft die Erfindung nach diesem Verfahren hergestellte keramische Fasern, insbesondere Mikrohohlfasern, vorzugsweise in monolithischer Form, und deren vorteilhafte Verwendung.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

5

Verfahren zur Herstellung von keramischen Fasern, die danach hergestellten keramischen Fasern und deren Verwendung

10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von keramischen Fasern aus der Schmelze, die danach erhältlichen keramischen Fasern, insbesondere in Form von Mikrohohlfasern, sowie die Verwendung dieser keramischen Fasern.

Die ältere internationale Anmeldung PCT/EP 97/00255 betrifft Mikrohohlfasern aus keramischen Materialien. Diese eignen sich für eine Vielzahl vorteilhafter Anwendungen, so beispielsweise zur Herstellung von Membranen, Molekularsieben, Katalysatorträgern, Filtern und dergleichen. In der älteren Anmeldung wird detailliert ausgeführt, wie diese Mikrohohlfasern hergestellt werden. Als besonders bevorzugtes Verfahren wird dabei ein Spinnverfahren herausgestellt. Danach wird die Dispersion, die den Vorläufer des keramischen Materials, beispielsweise in Form von Tonmineralien, Metallhydroxiden, gemischten Metallhydroxiden/-oxiden, gemischten Metalloxiden/Metallhalogeniden, Metalloxiden, Metallnitriden, Metallalkoholaten, Feldspäten, Zeolithen oder Böhmiten und ein thermisch entfernbare Bindemittel, beispielsweise Harnstoff, Polyvinylalkohol, Polymerthermoplaststärke (PTS), Wachs, Gelatine, Agar, Eiweiße oder Saccharide, enthält, in einen Aufgabeebehälter oder ein Druckgefäß der Spinnvorrichtung gegeben. Die Dispersion wird bei einer Temperatur von etwa 20 bis 400°C durch die Spinnvorrichtung geführt und durch Düsen gepreßt. Die im Bereich der Düsenöffnungen erzeugten Ströme werden mittig durch Kerne und/oder durch Einrichtungen zum Einblasen eines Gases geteilt. Die Ströme werden durch Erwärmen, durch Bestrahlen oder durch Zutritt eines Reaktionspartners zu grünen Mikrohohlfasern verfestigt. Die erhaltenen grünen Mikrohohlfasern werden zu fertigen Mikrohohlfasern gebrannt.

15
20
25
30

-2-

Der oben beschriebene und sich aus der älteren Anmeldung ergebende Sachverhalt macht deutlich, daß das Verfahren zur Herstellung des Fertigerzeugnisses in Form der Keramikmikrohohlfasern vergleichsweise aufwendig ist, da zunächst ein Grünling hergestellt und dieser einer weiteren Behandlungsmaßnahme zur Herstellung des Fertigerzeugnisses unterzogen werden muß. Eine vereinfachte Verfahrensführung wäre von Vorteil.

Demgemäß ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein besonders einfach zuführendes Verfahren zur Herstellung von keramischen Fasern, insbesondere Hohlfasern und Mikrohohlfasern, vorzuschlagen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von keramischen Fasern aus der Schmelze gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine Schmelze von Keramikausgangsmaterialien einer Temperatur von mindestens etwa 1150°C durch eine Düse eines Werkzeugs geführt und danach erstarren gelassen wird, wobei mindestens die Teile des Werkzeugs, die der Einwirkung der Schmelze ausgesetzt sind, aus einem Material bestehen, das einen Schmelzpunkt oberhalb etwa 2200°C hat, die erforderliche Festigkeit aufweist und korrosionsbeständig ist.

Die oben bezeichnete Mindesttemperatur der Keramikschmelze von 1150°C wird bei bevorzugten Ausgangsmaterialien in Form von oxidischen, nitridischen und/oder karbidischen Materialien regelmäßig weit übertroffen und liegt dann vorzugsweise bei mindestens etwa 1600°C und ganz besonders bevorzugt bei mehr als 1900°C. In einzelnen Fällen sind zur Herstellung der erforderlichen Schmelze sogar Temperaturen von etwa 2200°C einzustellen. Demzufolge hängt die Einstellung der Mindesttemperatur zwangsläufig von den Schmelztemperaturen der Ausgangsmaterialien ab. Die bevorzugten Keramikausgangsmaterialien der oben angesprochenen Natur, d.h. oxidische, nitridische und/oder karbidische Materialien, sind Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Siliciumoxid, Titandioxid, Berylliumoxid und/oder Zirkoniumoxid. Ein besonders günstiges Ausgangsmaterial ist Aluminiumoxid, insbesondere in Form von Leucosaphir, vorzugsweise in mehrlageriger Form, das eine Schmelztemperatur von etwa 2200°C zeigt.

Um den angesprochenen hohen Temperaturen der Schmelze der verschiedenen Ausgangsmaterialien standzuhalten, müssen mindestens diejenigen Teile des Werkzeugs, die

-3-

der Einwirkung der Schmelze der Ausgangsmaterialien ausgesetzt sind, aus einem Material bestehen, das einen Schmelzpunkt oberhalb etwa 2200°C hat, die erforderliche Festigkeit aufweist und korrosionsbeständig ist. Vorzugsweise hier verwendete Materialien sind Tantal, Wolfram, Materialien der achten Nebengruppe, Aluminiumnitrid und/oder Zirkoniumdioxid. Zur Herstellung des Werkzeugs können auch Verbundgebilde aus diesen Materialien herangezogen werden. Entscheidend ist der ausreichend hohe Schmelzpunkt, der von den Schmelzen der Ausgangsmaterialien nicht erreicht wird. Darüber hinaus zeigen diese Materialien beim Einsatz des jeweiligen Werkzeugs die erforderlichen Festigkeitseigenschaften und sind auch im Hinblick auf verschiedene Keramikausgangsmaterialien zufriedenstellend korrosionsbeständig. Die Korrosionsbeständigkeit ist insbesondere erforderlich bzw. von Nutzen, wenn aus den Schmelzen korrodierende Gase entstehen. Dies gilt beispielsweise für Ausgangsmaterialien, die Stoffe freisetzen, deren Kondensate Aqua Regia (Königswasser) bilden. Die generellen Rahmenanforderungen der Materialien, aus welchen das Werkzeug besteht, sind wie folgt festzusetzen: Schmelzpunkt oberhalb 2200°C, ausreichende Festigkeit, d.h. (Formen-) Sprödigkeit bei der Durchführung des Verfahrens und vorzugsweise Korrosionsbeständigkeit, insbesondere gegen die angesprochenen Säuren.

Zur Erzeugung vorteilhafter Produkte, insbesondere in Form von keramischen Mikrofasern, hat die Düse des Werkzeugs vorzugsweise einen Durchmesser von etwa 300 bis 7 µm. Durch das Verstrecken der gesponnenen Faser beim Hochschmelztemperaturespinnen nach Austritt aus der Düsenöffnung in der noch plastischen Phase tritt eine Querschnittsverringering ein. Hierbei ist es vorteilhaft, daß die Temperatur der Schmelze um mindestens etwa 250°C über dem Erstarrungs- bzw. Schmelzpunkt der Keramikmaterialien oder entsprechenden Metallmaterialien liegt. Der Effekt der Querschnittsverringering tritt dann besonders in Erscheinung, wenn weit oberhalb des eigentlichen Schmelzpunkts bzw. Erstarrungspunkts der Keramikausgangsmaterialien gearbeitet wird. Eine andere technologische Erklärung könnte sein, die Temperatur der Schmelze hierbei so zu wählen, daß deren Enthalpie um etwa 5 bis 40 % über der des eutektischen Gemisches der Keramikausgangsmaterialien liegt. Somit ist es besonders vorteilhaft, sich möglichst weit der Schmelztemperatur der Werkzeugmaterialien zu nähern, ohne diese in ihrer Funktionsfähigkeit zu beeinträchtigen.

-4-

Die angesprochenen Keramikausgangsmaterialien werden vor dem eigentlichen Verfahren beispielsweise durch Lichtbogenschmelz- oder Plasmaschmelzverfahren und dergleichen auf die erforderliche Temperatur gebracht. Die so entstandene Schmelze wird in das Werkzeug mit den angesprochenen Düsen überführt.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich einerseits so gestalten, daß keramische Vollfasern entstehen. Durch die Dimension der Düse und durch die Regulierung der angesprochenen Bedingungen im Zusammenhang mit der Schmelze lassen sich die gewünschten Durchmesser der Fasern genau einstellen. Andererseits läßt das erfindungsgemäße Verfahren die Herstellung von keramischen Hohlfasern zu. Dabei wird in Flußrichtung der Schmelze in der Düse des Werkzeugs ein coaxialer Lumenbildner zentrisch angeordnet, welcher vorzugsweise über den Rand der Düse herausragt. Dieser Lumenbildner kann ein Kern oder eine Einrichtung zum Einblasen eines Fluids sein, wie Sauerstoff, Stickstoff, Luft, vorzugsweise Edelgase, oder eines anderen Gasgemischs. Das Lumen der Mikrohohlfasern wird dann durch den Lumenbildner erzeugt, wobei aus der Mitte des Lumenbildners das Fluid vorzugsweise nachströmt. Aufgrund der Anordnung des Lumenbildners in der Düse treten Ring- bzw. Profilöffnungen auf, wobei diese Öffnungen so gestaltet sein können, daß eine möglichst große Zahl von Düsen, z.B. mehrere Tausend auf engstem Raum, regelmäßig nebeneinander vorliegen.

20

Der Lumenbildner kann beispielsweise wie folgt hergestellt werden: Es wird ein kegelförmiger Grünling, z.B. aus Aluminiumnitrid und einem Thermoplasten, in einem "thermoplastischen, endkonturfertigen" Spritzverfahren hergestellt. Mit einem Laser erfolgt eine gezielte Lochbildung in Längsrichtung des Kegels zur Kegelspitze hin. Danach wird der Thermoplast verbrannt, so daß der keramische Lumenbildner entsteht. Wird als Ausgangsmaterial Tantal, Wolfram oder Zirkoniumdioxid verwendet, so sind diese Materialien als Mehl, das mit dem Thermoplasten versetzt ist, zu verarbeiten.

25

Durch eine ausreichend kleine Düse mit dem angesprochenen Lumenbildner unter Steuerung des weiteren Verfahrens, wie oben angesprochen, läßt sich eine keramische Mikrohohlfaser einer Wandstärke von etwa 0,01 bis 15 µm und eines Außendurchmessers von 0,5 bis 35 µm erhalten.

30

-5-

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist darin zu sehen, daß unter den angesprochenen Bedingungen die Herstellung monolithischer keramischer Fasern, seien es Vollfasern oder auch Hohlfasern, möglich ist. Unter "monolithisch" soll ein sogenannter Einkristall verstanden werden, d.h., das Kristallgitter in der festen keramischen Faser hat überall dieselbe Orientierung (sh. Römpps Chemie Lexikon, 8. Aufl., Bd. 2, S. 1151). Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet die Herstellung von gleichförmigen bzw. gleichmäßig ausgebildeten Fasern und Hohlfasern, die eine Schwankung von Wandstärke und Außendurchmesser von nicht mehr als 6 % aufweisen. Dies ist in verschiedenen Anwendungsbereichen von besonderem Vorteil, so beispielsweise bei Piezokeramiken und bei keramischen Erzeugnissen, die im Hochvakuum eingesetzt werden sollen.

Die erfindungsgemäß erhaltenen keramischen Fasern, insbesondere Mikrohohlfasern, eignen sich zum Einsatz in vielfältigen Anwendungsgebieten, so z.B. zur Herstellung von Piezokeramiken, Implantaten, temperaturfesten Förderbändern, Metall-Keramik-Compositen oder anderen Verbundwerkstoffen, Armierungen im Bauwesen, Elementen in der Elektrorheologie, Sicherheitsfolien, gasgefüllte Folien, Trägermaterialien, unbrennbaren und unverrottbaren Papierqualitäten, der Matrix von Metallschmelzen oder von dünnwandigen Polymerbauteilen bzw. von Elementen für die Kälteerzeugung, für die Wärmedämmung, für den Lichttransport oder für Dichtungen und Verkleidungen. Als Armierung ist die Mikrohohlfaser als Saphir in einer Mullitmatrix besonders geeignet, aber auch in Scheiben für Hochleistungsbremsen.

Die Erfindung soll nachfolgend anhand eines Beispiels noch näher erläutert werden:

Beispiel

Zur Herstellung einer keramischen Mikrohohlfaser wurde eine Spinnvorrichtung der Firma KWH HESCHO GmbH Deutschland, verwendet. Als keramisches Ausgangsmaterial wurde eine keramische Masse aus einem Keramikschmelzprozeß eingesetzt, die durch Schmelzen eines Gemisches aus Al_2O_3 und Alumosilikaten in Pulver/Mehl-Form gewonnen wurde. Die erhaltene pastöse Schmelzmasse wurde in einen Aufgäbebehälter der Spinnvorrichtung gefüllt und mit einem Verdichter blasenfrei in den Spinnkopf ge-

-6-

drückt. Die Fördertemperatur betrug 2300°C. Die pastöse Masse wurde durch mehr als 3000 ringförmige Düsenöffnungen des Spinnkopfes ausgeformt. Der Durchmesser der Düsenöffnungen betrug 140 µm. Als Lumenbildner wurden zur Ausbildung von Hohlfasern koaxiale Schikanen eines Durchmessers von 80 µm verwendet. Die erhaltenen Mikrohohlfasern wiesen eine Wandstärke von etwa 5,5 µm und einen Außendurchmesser von etwa 33 µm auf. Die Mikrohohlfasern wurden durch Verstrecken bei Plastizitätstemperatur in ihrem Innen- und Außendurchmesser reduziert. Das Verstrecken erfolgte bei einer Temperatur von 1600°C. Nach dem Verstrecken wurde die 1600°C heiße Mikrofaser auf Spulen abgezogen und dabei durch ein Gemisch aus Luft und Gas auf 640°C abgekühlt und somit kristallisiert und ausreichend ausgehärtet. Die Abzugsgeschwindigkeit betrug etwa 200 m/min. Die gestreckten Mikrohohlfasern hatten eine Wandstärke von etwa 0,9 µm und einen Außendurchmesser von etwa 6 µm.

* * *

5

Patentansprüche

- 10 1. Verfahren zur Herstellung von keramischen Fasern aus der Schmelze, dadurch gekennzeichnet, daß eine Schmelze von Keramikausgangsmaterialien einer Temperatur von mindestens etwa 1150°C durch die Düse eines Werkzeugs geführt und danach erstarren gelassen wird, wobei mindestens die Teile des Werkzeugs, die der Einwirkung der Schmelze ausgesetzt sind, aus einem Material bestehen, das einen Schmelzpunkt oberhalb etwa 2200°C hat, die erforderliche Festigkeit aufweist und korrosionsbeständig ist.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens die Teile des Werkzeugs, die der Einwirkung der Schmelze ausgesetzt sind, aus Tantal, Wolfram, Materialien der achten Nebengruppe des Periodensystems, Aluminiumnitrid und/oder Zirkoniumdioxid bestehen.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß oxidische, nitridische und/oder karbidische Keramikausgangsmaterialien verwendet werden.
- 25 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelze der Keramikausgangsmaterialien eine Temperatur von mindestens etwa 1600°C, insbesondere mindestens etwa 1900°C aufweist.
- 30 5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Keramikausgangsmaterial Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Siliciumoxid, Titandioxid, Berylliumoxid und/oder Zirkoniumoxid verwendet werden.

-8-

6. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Düse des Werkzeugs zur Herstellung von Hohlfasern einen koaxialen Lumenbildner aufweist.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß Mikrohohlfasern einer Wandstärke von etwa 0,01 bis 15 μm und eines Außendurchmessers von etwa 0,5 bis 35 μm durch entsprechende Dimensionierung der Düse hergestellt werden.
8. Keramische Fasern, erhältlich nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche und dadurch gekennzeichnet, daß sie monolithisch sind.
- 10 9. Keramische Fasern nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es monolithische Mikrofasern, insbesondere Mikrohohlfasern sind.
- 15 10. Keramische Fasern nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es monolithische Mikrohohlfasern einer Wandstärke von etwa 0,01 bis 15 μm und eines Außendurchmessers von etwa 0,5 bis 35 μm sind.
11. Keramische Fasern nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwankung von Wandstärke und Außendurchmesser nicht mehr als 6% beträgt.
- 20 12. Verwendung der keramischen Fasern, insbesondere Mikrohohlfasern, nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Piezokeramiken, Implantaten, temperaturfesten Förderbändern, Metall-Keramik-Compositen oder anderen Verbundwerkstoffen, Armierungen im Bauwesen, Elementen in der Elektrorheologie, Sicherheitsfolien, gasgefüllten Folien, Trägermaterialien, unbrennbaren und unverrottbaren Papierqualitäten, der Matrix von Metallschmelzen oder der Matrix von dünnwandigen Polymerbauteilen bzw. von Elementen für die Kälteerzeugung, für die Wärmedämmung, für den Lichttransport oder für Dichtungen und Verkleidungen.

30

* * *

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 11. Januar 1999 (11.01.99) eingegangen;
ursprünglicher Anspruch 1 geändert; alle weiteren Ansprüche
unverändert (1 Seite)]

1. Verfahren zur Herstellung von keramischen Fasern aus der Schmelze, dadurch gekennzeichnet, daß eine Schmelze von Keramikausgangsmaterialien einer Temperatur von mindestens etwa 1150°C auf an sich bekannte Weise durch die Düse eines Werkzeugs geführt und danach erstarren gelassen wird, wobei mindestens die Teile des Werkzeugs, die der Einwirkung der Schmelze ausgesetzt sind, aus einem Material bestehen, das einen Schmelzpunkt oberhalb etwa 2200°C hat, die erforderliche Festigkeit aufweist und korrosionsbeständig ist und wobei die Temperatur der Schmelze um mindestens etwa 250°C über dem Erstarrungs- bzw. Schmelzpunkt des Keramikausgangsmaterials liegt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/04410

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C04B35/622 C04B35/653 C03B37/095

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C04B C03B

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 140 507 A (OWENS-CORNING FIBERGLAS) 20 February 1979 see column 1, line 24 - line 36 see column 1, line 54 - line 59 see column 2, line 10 - column 3, line 2 see column 4, line 7 - line 26 see claims 1,2,5; figure 2	1,2,12
Y	---	3-5
Y	EP 0 503 655 A (TOSHIBA MONOFRAX COMPANY) 16 September 1992 see page 4, line 37 - line 38 see figures 1-4; examples 1-3 --- -/--	3-5

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 November 1998

Date of mailing of the international search report

09/11/1998

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Luethe, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/04410

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 176 729 A (ISOVER SAINT-GOBAIN) 5 January 1993 see column 4, line 22 - line 29 see column 6, line 45 - line 49 see column 11, line 1 - line 24 see claims 1,6; figure 2 -----	1,12
X	US 5 200 370 A (FIBER MATERIALS, INC.) 6 April 1993 see the whole document -----	8,9
X	EP 0 047 640 A (MONSANTO COMPANY) 17 March 1982 see page 3, line 4 - line 36 see claims 1-3; figures 1-5 -----	8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Intern. Patent Application No

PCT/EP 98/04410

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4140507	A	20-02-1979	NONE	
<hr/>				
EP 503655	A	16-09-1992	JP 4289209 A	14-10-1992
			JP 4343703 A	30-11-1992
			AU 654698 B	17-11-1994
			AU 1216592 A	17-09-1992
			CA 2062878 A	14-09-1992
			DE 69220266 D	17-07-1997
			DE 69220266 T	29-01-1998
			US 5322650 A	21-06-1994
<hr/>				
US 5176729	A	05-01-1993	FR 2668470 A	30-04-1992
			AT 125521 T	15-08-1995
			AU 648831 B	05-05-1994
			AU 8605891 A	30-04-1992
			CA 2054326 A	30-04-1992
			CN 1062127 A	24-06-1992
			CS 9103246 A	13-05-1992
			DE 69111567 D	31-08-1995
			DE 69111567 T	21-03-1996
			DK 484211 T	18-12-1995
			EP 0484211 A	06-05-1992
			ES 2078475 T	16-12-1995
			FI 915072 A, B,	30-04-1992
			HU 66662 A	28-12-1994
			IE 70330 B	13-11-1996
			JP 4265247 A	21-09-1992
			MX 174325 B	06-05-1994
			NZ 240336 A	26-01-1994
			PL 168379 B	29-02-1996
			RU 2053207 C	27-01-1996
			TR 25519 A	01-05-1993
<hr/>				
US 5200370	A	06-04-1993	NONE	
<hr/>				
EP 47640	A	17-03-1982	US 4348458 A	07-09-1982
			JP 57077321 A	14-05-1982
<hr/>				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04410

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 C04B35/622 C04B35/653 C03B37/095

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 6 C04B C03B

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 140 507 A (OWENS-CORNING FIBERGLAS) 20. Februar 1979 siehe Spalte 1, Zeile 24 - Zeile 36 siehe Spalte 1, Zeile 54 - Zeile 59 siehe Spalte 2, Zeile 10 - Spalte 3, Zeile 2 siehe Spalte 4, Zeile 7 - Zeile 26 siehe Ansprüche 1,2,5; Abbildung 2	1,2,12
Y	----	3-5
Y	EP 0 503 655 A (TOSHIBA MONOFRAX COMPANY) 16. September 1992 siehe Seite 4, Zeile 37 - Zeile 38 siehe Abbildungen 1-4; Beispiele 1-3 ----- -/--	3-5



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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. November 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09/11/1998

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Luethe, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Anales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04410

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 176 729 A (ISOVER SAINT-GOBAIN) 5. Januar 1993 siehe Spalte 4, Zeile 22 - Zeile 29 siehe Spalte 6, Zeile 45 - Zeile 49 siehe Spalte 11, Zeile 1 - Zeile 24 siehe Ansprüche 1,6; Abbildung 2 ----	1,12
X	US 5 200 370 A (FIBER MATERIALS, INC.) 6. April 1993 siehe das ganze Dokument ----	8,9
X	EP 0 047 640 A (MONSANTO COMPANY) 17. März 1982 siehe Seite 3, Zeile 4 - Zeile 36 siehe Ansprüche 1-3; Abbildungen 1-5 -----	8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04410

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4140507	A	20-02-1979	KEINE
EP 503655	A	16-09-1992	JP 4289209 A 14-10-1992 JP 4343703 A 30-11-1992 AU 654698 B 17-11-1994 AU 1216592 A 17-09-1992 CA 2062878 A 14-09-1992 DE 69220266 D 17-07-1997 DE 69220266 T 29-01-1998 US 5322650 A 21-06-1994
US 5176729	A	05-01-1993	FR 2668470 A 30-04-1992 AT 125521 T 15-08-1995 AU 648831 B 05-05-1994 AU 8605891 A 30-04-1992 CA 2054326 A 30-04-1992 CN 1062127 A 24-06-1992 CS 9103246 A 13-05-1992 DE 69111567 D 31-08-1995 DE 69111567 T 21-03-1996 DK 484211 T 18-12-1995 EP 0484211 A 06-05-1992 ES 2078475 T 16-12-1995 FI 915072 A, B, 30-04-1992 HU 66662 A 28-12-1994 IE 70330 B 13-11-1996 JP 4265247 A 21-09-1992 MX 174325 B 06-05-1994 NZ 240336 A 26-01-1994 PL 168379 B 29-02-1996 RU 2053207 C 27-01-1996 TR 25519 A 01-05-1993
US 5200370	A	06-04-1993	KEINE
EP 47640	A	17-03-1982	US 4348458 A 07-09-1982 JP 57077321 A 14-05-1982