

(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
11. Oktober 2012 (11.10.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/136509 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C04B 35/532 (2006.01) *C04B 35/626* (2006.01)
C04B 35/634 (2006.01) *C04B 35/52* (2006.01)
C04B 35/636 (2006.01) *B28B 1/26* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/055372

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. März 2012 (27.03.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2011 007 078.8 8. April 2011 (08.04.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **SGL CARBON SE** [DE/DE]; Rheingastr. 182,
65203 Wiesbaden (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WALTER, Heribert**
[DE/DE]; Werner-von-Siemens-Str. 18, 86405 Meitingen

(DE). **MERKLINGER, Verena** [DE/DE]; Werner-von-Siemens-Str. 18, 86405 Meitingen (DE). **RIVOLA, Dominik** [DE/DE]; Werner-von-Siemens-Str. 18, 86405 Meitingen (DE). **FRIES, Stefan** [DE/DE]; Werner-von-Siemens-Str. 18, 86405 Meitingen (DE). **METZINGER, Thomas** [DE/DE]; Werner-von-Siemens-Str. 18, 86405 Meitingen (DE).

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

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: SLIP SUITABLE FOR USE IN A PRESSURE SLIP CASTING METHOD

(54) Bezeichnung : ZUR VERWENDUNG IN EINEM DRUCKSCHLICKERGUSSVERFAHREN GEEIGNETER SCHLICKER

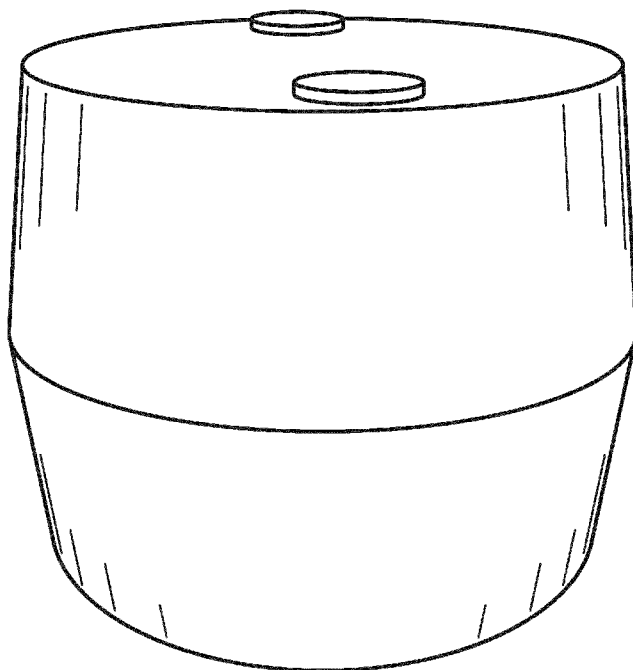


FIG. 1

(57) Abstract: The invention relates to a slip that is suitable in particular for use in a pressure slip casting method, containing an electrostatically and/or electrosterically stabilizing dispersant, an organic compound with a weight-averaged molecular weight of at least 1.000 as a binder, sinterable carbon, and water. The invention is characterized in that said slip is dilatant. Dense, solid carbon bodies with a low porosity can be produced from such a slip by pressure slip casting.

(57) Zusammenfassung: Ein insbesondere zur Verwendung in einem Druckschlickergussverfahren geeigneter Schlicker enthält ein elektrostatisch und/oder elektrosterisch stabilisierendes Dispergiemittel, als Bindemittel eine organische Verbindung mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von wenigstens 1.000, sinteraktiven Kohlenstoff und Wasser und ist dadurch gekennzeichnet, dass dieser dilatant ist. Aus einem solchen Schlicker können durch Druckschlickergießen dichte, feste Kohlenstoffkörper mit einer geringen Porosität hergestellt werden.



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

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Zur Verwendung in einem Druckschlickergussverfahren
geeigneter Schlicker

5

Die vorliegende Erfindung betrifft einen insbesondere zur Verwendung in einem Druckschlickergussverfahren geeigneten Schlicker, welcher sinteraktiven Kohlenstoff enthält.

- 10 Formkörper aus amorphem Kohlenstoff oder Graphit werden für eine Vielzahl von Anwendungen eingesetzt, wie in Reibscheiben für Kupplungen und Bremsen eines Kraftfahrzeugs, in Elektroden beispielsweise für die Aluminiumelektrolyse, für die Chloralkalielektrolyse oder von Doppelschichtkondensatoren, in Dichtungselementen, in Bipolarplatten von Brennstoffzellen, in Wandverkleidungen und in
- 15 Deckenverkleidungen. Solche Formkörper werden herkömmlicherweise durch Formen, Pressen und Carbonisieren bzw. Graphitieren hergestellt. Solche auf Trockenpressen basierenden Verfahren sind jedoch im Hinblick auf die Größe der erhältlichen Bauteile beschränkt. Zudem sind die Kosten für die für diese Verfahren notwendigen Werkzeuge vergleichsweise hoch.

20

Als Alternative zu auf Trockenpressen basierenden Verfahren ist es in der DE-OS 1 904 381 vorgeschlagen worden, Formkörper aus Kohlenstoff durch Schlickergießen herzustellen. Bei dem Schlickergießen wird ein aus Kohlenstoffpartikeln in Ethanol und Wasser zusammengesetzter Brei bzw. Schlicker in eine saugfähige

- 25 Form aus Gips gegossen und dort für eine gewisse Zeit belassen. Aufgrund seiner Porosität entzieht der Gips dem eingefüllten Schlicker im Randbereich der Form Wasser, so dass sich die festen Bestandteile des Schlickers an den Formwänden ablagern. Je länger die Masse in der Form verbleibt, desto dicker wird die Randschicht. Dann wird die restliche flüssige Masse aus der Form entfernt und der
- 30 gebildete Grünling wird entnommen, anschließend getrocknet und carbonisiert

- sowie ggf. graphitisiert. Gemäß dieser Druckschrift werden bei dem Schlickergießen Partikel aus modifiziertem Pech eingesetzt, welche dadurch hergestellt worden sind, dass Pech, wie Kohleteerpech, einer Lösungsmittlextraktion, einer Wärmebehandlung und einer Behandlung mit Sauerstoff, Ozon, einem Halogen oder Schwefel unterworfen wurde. Aufgrund dieser Modifikation des Pechs soll ein gießfähiger Schlicker erhalten werden und zudem die Erweichungstemperatur des Pechs erhöht werden, um eine Sinterung unter reduzierter Pyrolysegasentwicklung zu ermöglichen.
- 10 Im Vorteil gegenüber Formverfahren auf Basis von Trockenpressen ist das Schlickergussverfahren im Hinblick auf die Größe der damit hergestellten Formkörper nahezu nicht beschränkt. Zudem liegen die Kosten für die für das Schlickergussverfahren erforderlichen Formen deutlich niedriger als die Kosten für für Trockenpressen notwendige Formen. Ein weiterer Vorteil des Schlickergussverfahrens, welcher dieses insbesondere zur Herstellung von Formkörpern aus amorphem Kohlenstoff oder Graphit attraktiv macht, ist es, dass mit diesem sehr dichte Formteile aus Kohlenstoff hergestellt werden können, welche zudem eine sehr geringe Porosität aufweisen.
- 20 Allerdings weist das Schlickergussverfahren die Nachteile auf, dass dieses sehr zeitaufwendig ist und die Gießformen nur für eine sehr begrenzte Anzahl von Güssen eingesetzt werden können. Bei der Herstellung von Formkörpern aus einem sinteraktiven Kohlenstoff durch Schlickergießen beispielsweise beträgt die Zeit zur Ausbildung eines beispielsweise 8 mm dicken Grünkörpers in der Form bei Einsatz eines Schlickers mit einem Feststoffanteil von 60 % und einer mittleren Korngröße des Feststoffs von 2,5 µm etwa 60 Minuten. Bevor der Grünling bzw. der Grünscherben aus der Gipsform entnommen werden kann, muss dieser einen ersten geringen Schrumpfung unterlaufen und eine zur Handhabung ausreichende Grünfestigkeit entwickelt haben. Hierzu ist eine Verweilzeit des Grünscherbens in der Gipsform für weitere 30 Minuten erforderlich. Somit beträgt die Gesamtzeit zur

Herstellung eines handhabbaren Grünscherbens aus sinteraktivem Kohlenstoff durch Schlickergießen etwa 90 Minuten. Insgesamt können mit den Standardgipsformen ungefähr drei aufeinander folgende Güsse hergestellt werden. Danach muss die gebrauchte Gipsform für den nächsten Gießzyklus getrocknet bzw. vor-

5 konditioniert werden, was etwa 3 Tage dauert. Zudem können mit einer Gipsform nur 20 bis 30 Abgüsse vorgenommen werden, weil diese dann u.a. wegen Verstopfung der Poren nicht mehr die für einen Schlickerguss notwendigen Eigenschaften aufweist. Abgesehen von dem Nachteil der langen Herstellungszeit pro Formkörper muss für eine Produktion größerer Stückzahlen folglich eine große

10 Menge an entsprechend vorkonditionierten Gipsformen vorhanden sein. Schließlich können mit dem Schlickergussverfahren nur Grünscherben mit einer Dicke von lediglich maximal 10 mm hergestellt werden, was für viele Anwendungen zu wenig ist.

15 Grundsätzlich können die Herstellungszeiten bei dem Schlickergießen verkürzt werden, wenn dieses als Druckschlickergussverfahren durchgeführt wird, bei dem der Schlicker nach dessen Einbringen in die poröse Gussform mit Druck beaufschlagt wird, wodurch das Aufsaugen der Flüssiganteile des Schlickers durch die poröse Form beschleunigt und somit die Zeit für die Herstellung des Grünscher-

20 bens beträchtlich verringert wird. Allerdings ist dieses Verfahren für technische Keramiken, wie solchen auf Basis von Kohlenstoffmaterialien, häufig nicht einsetzbar. Dies liegt daran, dass zur Herstellung ausreichend dichter und fester Formkörper Schlicker mit Kohlenstoffpartikeln mit einer vergleichsweise geringen mittleren Korngröße von 1 bis maximal 10 μm und bevorzugt von 1,5 bis 5 μm

25 eingesetzt werden müssen. Diese kleinen Kohlenstoffpartikel dringen bei der Druckbehandlung zwangsläufig in die viel größeren Poren des porösen Formmaterials der Gussform, welche eine Größe von etwa 40 μm aufweisen müssen, um überhaupt genügend Flüssigkeit aufnehmen zu können, ein. Desweiteren weisen die Kohlenstoffpartikel üblicherweise eine sphärische Form auf, was ein Eindrin-

30 gen derselben in die Poren der Form zusätzlich begünstigt. Durch dieses Eindrin-

gen werden nicht nur die Poren der Form verstopft, was die Lebensdauer der Form beträchtlich verringert, sondern es wird dadurch insbesondere auch die Ausbildung eines intakten Grünscherbens vereitelt. Diese Problematik tritt bei anderen Keramiken, wie Porzellankeramiken, nicht auf, weil Silikatkeramiken

- 5 Tonmineralien mit üblicherweise blättchenförmiger Morphologie sind, welche aus diesem Grund schlecht in die Poren der Form eindringen, da sich diese gegenseitig ineinander verhaken und somit auf der Oberfläche der Form als Filterschicht absetzen. Aus diesem Grund können aus solchen Keramikmaterialien durch ein Druckschlickergussverfahren auch dann erfolgreich Grünscherben hergestellt
- 10 werden, wenn die Keramikpartikel eine kleinere Korngröße als die Porengröße der Form aufweisen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung eines einen sinteraktiven Kohlenstoff enthaltenden Schlickers, welcher schnell und einfach

15 durch ein Druckschlickergussverfahren zu einem Formkörper aus amorphem Kohlenstoff oder Graphit verarbeitet werden kann, welcher sehr dicht ist, welcher eine geringe Porosität aufweist und welcher sich zudem durch sehr kleine Poren auszeichnet.

- 20 Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch die Bereitstellung eines Schlickers, welcher i) ein elektrostatisch und/oder elektrosterisch stabilisierendes Dispergiermittel, d.h. ein sterisches Dispergiermittel mit elektrostatisch wirkenden funktionalen Gruppen, ii) als Bindemittel eine organische Verbindung mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von wenigstens 1.000, iii) sinteraktiven
- 25 Kohlenstoff und iv) Wasser enthält, und welcher dilatant ist.

- Unter einer dilatanten Zusammensetzung wird im Sinne der vorliegenden Erfindung im Einklang mit der fachüblichen Definition dieses Begriffs eine Zusammensetzung verstanden, deren Viskosität bei Scherung, wie beispielsweise Rühren,
- 30 Schütteln oder dergleichen, zunimmt. Dabei ist die Viskositätszunahme mit der

Schergeschwindigkeit korreliert, das heißt die Viskosität der Zusammensetzung erhöht sich umso mehr als die Schergeschwindigkeit zunimmt.

Diese Lösung basiert auf der überraschenden Erkenntnis, dass ein sinteraktiven Kohlenstoff mit einer zum Erhalten eines dichten Formkörpers mit einer geringen Porosität und mit sehr kleinen Poren ausreichend kleinen Partikelgröße enthaltender, dilatanter Schlicker in einem Druckschlickergussverfahren und damit im Vergleich zu einem drucklos durchgeführten Schlickergussverfahren sehr schnell zu einem Grünkörper verarbeitet werden kann, aus dem anschließend durch eine Carbonisierung und/oder Graphitierung ein Formkörper aus Kohlenstoff bzw. Graphit hergestellt werden kann, und zwar insbesondere auch dann, wenn der Schlicker Kohlenstoffpartikel mit einem kleineren Partikeldurchmesser als dem Porendurchmesser der Form enthält. Dies beruht darauf, dass sich der dilatante Schlicker bei dem Einfüllen in die Form und den nach der Druckbeaufschlagung in der Form auf den Schlicker einwirkenden Scherkräften verdickt bzw. dessen Viskosität zunimmt, weswegen sich in dem Grenzbereich zwischen der Oberfläche der Druckgussform und dem Schlicker eine selbstfiltrierende Schicht aus Feststoffpartikeln ausbildet. Aufgrund der Ausbildung dieser selbstfiltrierenden Schicht aus Feststoffpartikeln auf der Oberfläche der Form werden in dem Schlicker enthaltene Feststoffpartikel zuverlässig davon abgehalten, in die Poren der Form einzudringen und diese zu verstopfen, und zwar selbst dann, wenn die Feststoffpartikel einen geringen Partikeldurchmesser von beispielsweise 2 µm aufweisen und die Poren des Filters einen viel größeren mittleren Durchmesser von beispielsweise 40 µm aufweisen. Durch die Formkörperherstellung mittels Druckschlickergussverfahren kann im Vergleich zu der drucklosen Durchführung des Schlickergussverfahrens die Zeit für die Herstellung eines Grünlings mit einer ausreichend hohen Grünfestigkeit von etwa 90 Minuten auf etwa 6 Minuten verringert werden. Daher kann der erfindungsgemäße Schlicker sehr schnell mit dem Schlickergussverfahren verarbeitet werden. Ferner kann der erfindungsgemäße Schlicker aufgrund dessen Verarbeitbarkeit mittels eines Druckschlickergussver-

fahrens zu vergleichsweise dicken Grünkörpern bzw. Grünscherben mit einer Dicke von beispielsweise mehr als 10 mm verarbeitet werden. Insgesamt können aufgrund der vorstehenden Eigenschaften aus dem erfindungsgemäßen Schlicker schnell und einfach sehr dichte Formkörper aus amorphem Kohlenstoff bzw. Graphit auch mit einer vergleichsweise großen Dicke hergestellt werden. Insbesondere können aus dem erfindungsgemäßen Schlicker, weil dieser auch bei einem geringen Partikeldurchmesser des sinteraktiven Kohlenstoffs durch Druckschlickergussverfahren zu Formkörpern verarbeitet werden kann, sehr dichte und somit sehr feste Kohlenstoff-Formkörper mit einer niedrigen Porosität von beispielsweise weniger als 5 % und mit einem sehr kleinen Porendurchmesser von beispielweise 0,05 µm hergestellt werden. Schließlich weisen die Formen bei dem Druckschlickergussverfahren eine viel höhere Lebensdauer von bis zu 30.000 Zyklen als die Formen bei dem Schlickergussverfahren von maximal 30 Zyklen auf.

Wie dargelegt, ist der erfindungsgemäße Schlicker dilatant. Grundsätzlich ist die vorliegende Erfindung bezüglich des Ausmaßes der Dilatanz des Schlickers nicht beschränkt. Gute Ergebnisse werden jedoch insbesondere erhalten, wenn der Schlicker derart dilatant ist, dass sich die Viskosität des Schlickers bei dem Druckschlickergießen in einer ausreichend kurzen Zeit nach der Druckbeaufschlagung auf einen zum Ausbilden einer selbstfiltrierenden Schicht aus Feststoffpartikeln in dem Grenzbereich zwischen der Oberfläche der Druckgussform und dem Schlicker ausreichend hohen Wert erhöht. Zudem weisen derartige Schlicker keine zu hohe Dilatanz auf, so dass die Viskosität des Schlickers nach der Druckbeaufschlagung bei dem Druckschlickergießen nicht auf einen so hohen Wert steigt, welcher für das Druckschlickergießen nachteilig ist.

In Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird es vorgeschlagen, dass der erfindungsgemäße Schlicker 0,5 bis 4 Gew.-% und bevorzugt 1,5 bis 2,5 Gew.-% Dispergiermittel enthält. Durch eine solche Menge an Dispergiermittel wird eine ausreichend hohe Dispergiermittelkonzentration in dem Schlicker eingestellt, dass

eine Agglomerisierung der in dem Schlicker gemäß der vorliegenden Erfindung enthaltenen Kohlenstoffpartikel zuverlässig vermieden wird, und zwar selbst dann, wenn die Kohlenstoffpartikel einen sehr kleinen Partikeldurchmesser von beispielsweise 2 bis 4 µm aufweisen.

5

Grundsätzlich können in dem erfindungsgemäßen Schlicker alle dem Fachmann bekannten elektrostatisch oder elektrosterisch stabilisierenden Dispergiermittel eingesetzt werden. Gute Ergebnisse werden jedoch insbesondere erhalten, wenn der Schlicker als elektrostatisch stabilisierendes Dispergiermittel eine Verbindung

10 enthält, welche aus der Gruppe ausgewählt ist, welche aus Sulfonaten, Phosphonaten, anionischen Tensiden, kationischen Tensiden und Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen besteht. Ursache für die Dilatanz einer Suspension sind elektrostatisch gekoppelte Wechselwirkungen zwischen den in der Suspension vorliegenden Ladungen und eine Immobilisierung des Disper-

15 giermittels. Durch den Zusatz eines oder mehrerer der vorstehenden Dispergiermittel wird, insbesondere wenn diese in den vorstehenden Mengen in dem Schlicker enthalten sind, eine zum Erreichen eines bevorzugten Dilatanzfaktors geeignete Ladungskonzentration in der Suspension erreicht. Insbesondere weisen diese Dispergiermittel eine große Wechselwirkungslänge bzw. Wechselwirkungs-

20 reichweite zwischen den dispergierten Partikeln auf. Zudem ermöglichen die vorstehenden Dispergiermittel eine sehr gute Dispergierung von Kohlenstoffpartikeln, und zwar selbst dann, wenn die Kohlenstoffpartikel einen sehr kleinen Partikeldurchmesser von beispielsweise 2 bis 4 µm aufweisen.

25 Nichtbeschränkende Beispiele für als Dispergiermittel in dem erfindungsgemäßen Schlicker geeignete anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylcarboxylate, Arylsulfate, Arylsulfonate, Arylcarboxylate, Alkylarylcarboxylate, Alkylarylsulfate, Alkylarylsulfonate, Alkylethersulfate, Alkylethersulfonate, Alkylglyceryl-ether, Alkylbenzolsulfonate, Alkylsulfosuccinate, Dialkylsulfosuccinate und Mi-

30 schungen von zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen. Bevorzugt sind

die vorstehenden Verbindungen Alkalimetallsalze oder Erdalkalimetallsalze. Vorzugsweise handelt es sich bei den Alkylbestandteilen dieser Verbindungen um C₆-C₂₅-Alkylgruppen und besonders bevorzugt um C₆-C₁₆-Alkylgruppen und bei den Arylbestandteilen dieser Verbindungen um Benzol- oder Phenolgruppen. Beispiele für geeignete Sulfonate sind solche mit der allgemeinen Formel R-SO₃-X, worin R eine aliphatische, alicyclische oder arylaliphatische Gruppe mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen und bevorzugt mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen oder eine heterozyklische Gruppe oder Arylgruppe mit 6 bis 25 Kohlenstoffatomen ist und X ein Metall, vorzugsweise ein Alkali- oder Erdalkalimetall, ist. Konkrete Beispiele für geeignete anionische Tenside sind Natriumlaurylsulfat und Natriumdodecylbenzolsulfonat.

Nichtbeschränkende Beispiele für als Dispergiermittel in dem erfindungsgemäßen Schlicker geeignete kationische Tenside sind quartäre Ammoniumverbindungen.

Dabei handelt es sich insbesondere um Verbindungen der allgemeinen Formel (NR¹R²R³R⁴)⁺X⁻, worin jeder von R¹, R², R³ und R⁴, gleich oder verschieden, eine aliphatische, alicyclische, arylaliphatische, heteroaromatische oder Arylgruppe mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen und bevorzugt mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen ist und X ein Metall, vorzugsweise ein Alkali- oder Erdalkalimetall, ist. Besonders bevorzugte Beispiele für solche quartäre Ammoniumverbindungen sind Alkyltrimethylammoniumsalze, Dialkyldimethylammoniumsalze, Benzalkoniumsalze, Esterquats und ethoxylierte quartäre Ammoniumverbindungen, wobei diese jeweils einzeln oder in Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen eingesetzt werden können. Konkrete Beispiele für geeignete kationische Tenside sind Cetyltrimethylammoniumbromid und Benzalkoniumchlorid.

Bei den vorstehend genannten Phosphonaten kann es sich beispielsweise um Verbindungen mit einer der allgemeinen Formeln M¹H₂PO₃ und M¹M²HPO₃ handeln, worin M¹ und M² gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander ein Metall, vorzugsweise ein Alkali- oder Erdalkalimetall, sind.

In Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird es vorgeschlagen, dass der erfindungsgemäße Schlicker 0,5 bis 4 Gew.-% und bevorzugt 0,5 bis 2 Gew.-% Bindemittel enthält.

- 5 Nichtbeschränkende Beispiele für geeignete Bindemittel sind Verbindungen, welche aus der Gruppe ausgewählt sind, welche aus Polyethern, Polyvinylalkoholen, Polyolefinen, Monosacchariden, Oligosacchariden, Polysacchariden, bevorzugt Cellulose, und Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen besteht.

10

Gute Ergebnisse werden insbesondere erhalten, wenn das Bindemittel ein gewichtsgemittelttes Molekulargewicht von wenigstens 2.000, bevorzugt von wenigstens 3.000 und besonders bevorzugt von wenigstens 4.000 aufweist.

- 15 Grundsätzlich können in dem erfindungsgemäßen Schlicker alle dem Fachmann bekannten sinteraktiven Kohlenstoffen eingesetzt werden, wobei sich für diesen Zweck insbesondere Pech, beispielsweise Steinkohleteerpech oder Petroleumpech, als besonders geeignet erwiesen hat.

- 20 Gemäß einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält der Schlicker Mesophasenpech und/oder hochdestilliertes Pech. Bei Mesophasenpech handelt es sich um aromatenreiches Pech in flüssigkristalliner Phase. Hingegen handelt es sich bei hochdestilliertem Pech um ein Pech mit einem mittels einer Wärmebehandlung abgereicherten Gehalt an flüchtigen Bestandteilen. Vorzugsweise ist das hochdestillierte Pech oxidativ stabilisiert, was
25 beispielsweise dadurch erreicht werden kann, dass das hochdestillierte Pech in Gegenwart eines vernetzend wirkenden Mittels, wie beispielsweise in Luft oder in Gegenwart von Wasserstoffperoxid, von einer Halogenverbindung oder von einer Schwefelverbindung, bei einer Temperatur von größer als 100 °C und insbesondere
30 bei einer Temperatur von größer als 150 °C über mehrere Stunden bzw. Tage

einer Wärmebehandlung unterzogen wird. Dadurch werden die aliphatischen Gruppen des Pechs mittels eines Stabilisierungsprozesses quervernetzt, wodurch in thermischen Prozessen die Bildung von Pyrolysegasen verringert wird und somit größere Anteile der aliphatischen Strukturen erhalten bleiben. Solche Peche zeigen in thermischen Prozessen eine reduzierte Pyrolysegasfreisetzung und weisen Erweichungspunkte oberhalb von 250 °C auf. Mesophasenpech und hochdestilliertes Pech besitzen die für die Verwendung in einem Druckschlickergussverfahren u.a. auf deren geringe Blähbarkeit zurückzuführende vorteilhafte Fähigkeit, durch Carbonisierung bzw. Graphitierung eines Grünkörpers ohne eine zusätzliche Verdichtung durch Pressen oder dergleichen einen Formkörper mit ausreichend hoher Dichte und Festigkeit zu ergeben.

Gemäß einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist der in dem Schlicker enthaltene sinteraktive Kohlenstoff einen durch statische Lichtstreuung gemäß der ISO 13320-1 bestimmten d_{50} -Partikeldurchmesser von 1 bis 10 μm , bevorzugt von 1,5 bis 5 μm und besonders bevorzugt von 2 bis 3 μm auf. Sinteraktiver Kohlenstoff mit einem solchen d_{50} -Partikeldurchmesser hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, einerseits um einen stabilen Schlicker zu erhalten, und andererseits, um nach der Verarbeitung des Schlickers mittels Druckschlickerguss einen Kohlenstoff-Formkörper mit einer hohen Dichte, mit einer hohen Festigkeit, mit einer niedrigen Porosität und mit einem geringen Porendurchmesser zu ergeben. Sinteraktiver Kohlenstoff mit einem solchen d_{50} -Partikeldurchmesser kann einfach durch Nassmahlen hergestellt werden.

Ferner hat es sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung als vorteilhaft erwiesen, in dem Schlicker sinteraktiven Kohlenstoff mit einem QI von weniger als 50 % vorzusehen. Unter QI wird hier die Gesamtmenge an in Chinolin unlöslichen ("quinoline insoluble") Bestandteilen des sinteraktiven Kohlenstoffs verstanden.

Zudem hat es sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung als vorteilhaft erwiesen, in dem Schlicker sinteraktiven Kohlenstoff mit einem β -Harzgehalt von wenigstens 15 % vorzusehen.

- 5 In Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird es vorgeschlagen, dass der erfindungsgemäße Schlicker 40 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 65 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 55 bis 65 Gew.-% sinteraktiven Kohlenstoff enthält.
- 10 Gemäß einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist der Schlicker einen pH-Wert zwischen 9 und 12 auf. Wie vorstehend dargelegt, sind die Ursache für die Dilatanz einer Suspension elektrostatisch gekoppelte Wechselwirkung zwischen den in der Suspension vorliegenden La-
- 15 zum Erreichen eines vorstehend spezifizierten Dilatanzfaktors geeignete Ladungskonzentration in der Suspension, welche insbesondere bei einem pH-Bereich des Schlickers zwischen 9 und 12 erreicht wird.

- Aus dem gleichen Grund ist es bevorzugt, dass der Schlicker einen isoelektrischen Punkt von weniger als 7 aufweist.
- 20

Ferner weist der Schlicker bevorzugt eine elektrische Leitfähigkeit von 1.500 bis 2.500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ auf.

- 25 Um eine ausreichend hohe Stabilität und insbesondere eine ausreichend hohe Lagerstabilität zu erreichen, wird es ferner vorgeschlagen, dass der erfindungsgemäße Schlicker ein Zeta-Potential von -50 aufweist, wobei das Zeta-Potential durch Elektroakustik nach FGK-Arbeitsvorschrift gemessen und dann über die "Classic Theory" berechnet wird.

Zudem hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der erfindungsgemäße Schlicker einen Feststoffgehalt von 20 bis 80 %, bevorzugt von 40 bis 80 % und besonders bevorzugt von 50 bis 70 % aufweist.

5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Herstellen eines Kohlenstoffkörpers durch Druckschlickergießen, welches die nachfolgenden Schritte, bevorzugt in der wiedergegebenen Reihenfolge, umfasst:

- 10 a) Einbringen des erfindungsgemäßen Schlickers in eine poröse Druckgussform,
- b) Beaufschlagen des Schlickers mit einem Druck von wenigstens 1 bar,
- c) Entfernen des Drucks,
- d) Entnehmen des entstandenen Grünlings aus der Form,
- e) Trocknen des Grünlings und
- 15 f) Carbonisieren des Grünlings.

Unter Beaufschlagen des Schlickers mit einem Druck von wenigstens 1 bar wird hier verstanden, dass 1 bar Überdruck erzeugt wird, also unter Berücksichtigung des Atmosphärendrucks ein Gesamtdruck von 2 bar vorliegt.

20

In Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird es vorgeschlagen, in dem Verfahrensschritt b) den Schlicker mit einem Druck von 1 bis 40 bar, bevorzugt von 5 bis 30 bar, besonders bevorzugt von 10 bis 20 bar und ganz besonders bevorzugt von etwa 15 bar zu beaufschlagen.

25

Vorzugsweise wird die Druckbeaufschlagung in der Verfahrensschritt b) für 1 bis 20 Minuten, bevorzugt für 2 bis 10 Minuten, besonders bevorzugt für 3 bis 8 Minuten und ganz bevorzugt für 4 bis 7 Minuten aufrecht erhalten.

Die Carbonisierung des Grünlings in dem Verfahrensschritt f) kann auf jede dem Fachmann bekannte Weise durchgeführt werden. Vorzugsweise wird der Grünling in dem Verfahrensschritt f) bei einer Temperatur von 600 bis 1.500°C und besonders bevorzugt von 800 bis 1.100°C carbonisiert.

5

Gemäß einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der in dem Verfahrensschritt f) carbonisierte Formkörper nach der Carbonisierung des Grünlings gemäß dem Verfahrensschritt f) bei einer Temperatur von 1.500 bis 3.500 °C und bevorzugt von 2.000 bis 2.500 °C graphitisiert.

10

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung einen Kohlenstoffkörper, welcher mit dem zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Schlicker und insbesondere durch das zuvor beschriebene erfindungsgemäße Verfahren erhältlich ist.

15

Vorzugsweise weist der erfindungsgemäße Kohlenstoffkörper eine durch Quecksilberporosimetrie gemäß der DIN 66133 gemessene Porosität von weniger als 10 % und bevorzugt von weniger als 5 % auf. Eine derart niedrige Porosität des erfindungsgemäßen Kohlenstoffkörpers kann insbesondere erreicht werden, wenn der in dem Schlicker enthaltene Kohlenstoff einen d_{50} -Partikeldurchmesser von 1 bis 10 µm, bevorzugt von 1,5 bis 5 µm und besonders bevorzugt von 2 bis 3 µm aufweist, und der Schlicker bei dem Druckschlickergussverfahren einen Gesamtschrumpf von mehr als 10 %, bevorzugt von mehr als 15 % und besonders bevorzugt von mehr als 20 % erfährt. Der Gesamtschrumpf setzt sich aus dem Schrumpf beim Trocknen, Carbonsieren und Graphitieren zusammen und beträgt bei 20 % Gesamtschrumpf beispielsweise ca. 3 % beim Trocknen, ca. 14 % beim Carbonisieren und ca. 6 % beim Graphitieren.

20

25

30

In Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird es vorgeschlagen, dass der erfindungsgemäße Kohlenstoffkörper einen gemäß der DIN 66133 gemessenen mittleren Porendurchmesser von 0,01 bis 2 µm, insbesondere von 0,01 bis 1 µm, be-

vorzugt von 0,01 bis 0,5 μm , besonders bevorzugt von 0,025 bis 0,15 μm und ganz besonders bevorzugt von 0,05 bis 0,08 μm aufweist. Eine derart niedriger Porendurchmesser des erfindungsgemäßen Kohlenstoffkörpers kann insbesondere erreicht werden, wenn der in dem Schlicker enthaltene Kohlenstoff einen d_{50} -

- 5 Partikeldurchmesser von 1 bis 10 μm , bevorzugt von 1,5 bis 5 μm und besonders bevorzugt von 2 bis 3 μm aufweist, und der Schlicker bei dem Druckschlickergussverfahren einen Schrumpf von mehr als 10 %, bevorzugt von mehr als 15 % und besonders bevorzugt von mehr als 20 % erfährt.

- 10 Gemäß einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist der erfindungsgemäße Kohlenstoffkörper eine Dichte von 1,7 bis 2,0 g/cm^3 , bevorzugt von 1,8 bis 1,9 g/cm^3 und besonders bevorzugt von 1,82 bis 1,88 g/cm^3 auf.

- 15 Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung anhand von diese erläuternden, diese aber nicht einschränkenden Beispielen weiter beschrieben.

Beispiele

20 Beispiel 1

Es wurde ein Schlickeransatz hergestellt, welcher aus 60 Gew.-% sinteraktivem Kohlenstoff mit einer mittleren Korngröße von 2,5 μm als Feststoffkomponente, 2,5 Gew.-% Ligninsulfonat als elektrostatisch wirkendem Dispergiermittel, 1 Gew.-%
25 Polyvinylalkohol als Bindermittel und Rest destilliertem Wasser zusammengesetzt war. Dieser Schlickeransatz wurde auf einer Druckgussmaschine bei einem Druck von 15 bar vergossen. Anschließend wurde der Grünscherben über mehrere Tage auf Umgebungsfeuchte getrocknet. In diesem Zustand wurde der Grünscherben dann carbonisiert, indem er bei niedrigen Heizraten auf 900 °C erwärmt wurde.

Abschließenden wurde der carbonisierte Scherben dann bei einer Temperatur von 2.900 °C graphitiert.

- 5 Mit dem zuvor beschriebenen Schlickeransatz wurden auf einer Druckgussmaschine der Firma SAMA Druckgussversuche durchgeführt. Es zeigte sich, dass erfolgreich Probekörper nach nur 5 Vorversuchen hergestellt werden konnten.

Bauteil 1:

Vollguss, Testscheibe, Durchmesser 98 mm, Dicke 7 mm

- 10 Füllzeit 20 Sekunden
Druckanstiegszeit 20 Sekunden
Haltezeit 60 Sekunden
Max. Gießdruck 15 bar

15 Bauteil 2:

Hohl-guss, Doppelkonus-Hohlkörper, Durchmesser 90-100-90 mm, Höhe 80 mm

- Füllzeit 20 Sekunden
Druckanstiegszeit 20 Sekunden
Haltezeit 110 Sekunden
20 Entleerung 5 Sekunden
Verfestigen (4 bar) 15 Sekunden

Erreichte Scherbenstärke beim Hohl-guss: 7 mm.

- 25 Das erhaltene Bauteil 2 ist in der Figur 1 dargestellt.

In beiden Fällen kam es zu einer raschen Scherbenbildung. Ebenfalls war die Oberflächengüte in Ordnung. Durch das Werkzeug-Öffnen bzw. die Artikelentnahme und dem damit verbundenen Prozesswasser zum Ablösen waren keine

- 30 Auffälligkeiten hinsichtlich des Aufweichens der Probekörper zu sehen.

Es war ein leichtes Eindringverhalten der schwarzen Gießmasse in die Druckgussform sichtbar. Jedoch gab es im Verlauf der Versuchsdurchführung keinerlei Ausfallerscheinungen bzw. großflächige Blockaden der Porenstruktur.

5

Die mit diesem Verfahren hergestellten graphitische Bauteile wiesen eine Porosität von 5 bis 10 % und einen mittleren Porendurchmesser von kleiner als $1\mu\text{m}$ auf. Während die 4-Punkt Biegefestigkeit jeweils mehr als 100 MPa betrug, betrug die Wärmeleitfähigkeit jeweils zwischen 20 und 30 W/mK.

10

Patentansprüche:

- 5 1. Schlicker insbesondere zur Verwendung in einem Druckschlickergussverfahren, wobei der Schlicker ein elektrostatisch und/oder elektrosterisch stabilisierendes Dispergiermittel, als Bindemittel eine organische Verbindung mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von wenigstens 1.000, sin-
10 teraktiven Kohlenstoff und Wasser enthält, und wobei der Schlicker dilatant ist.
- 15 2. Schlicker nach Anspruch 1,
dadurch g e k e n n z e i c h n e t, dass
dieser 0,5 bis 4 Gew.-% und bevorzugt 1,5 bis 2,5 Gew.-% Dispergiermittel
enthält.
- 20 3. Schlicker nach zumindest einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch g e k e n n z e i c h n e t, dass
dieser als elektrostatisch stabilisierendes Dispergiermittel eine Verbindung
enthält, welche aus der Gruppe ausgewählt ist, welche aus Sulfonaten,
25 Phosphonaten, anionischen Tensiden, kationischen Tensiden und Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen besteht.
- 30 4. Schlicker nach Anspruch 3,
dadurch g e k e n n z e i c h n e t, dass
dieser ein anionisches Tensid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
Alkylsulfaten, Alkylsulfonaten, Alkylcarboxylaten, Arylsulfaten, Arylsulfonaten,
Arylcarboxylaten, Alkylarylcarboxylaten, Alkylarylsulfaten, Alkylarylsulfonaten,
Alkylethersulfaten, Alkylethersulfonaten, Alkylglycerylethern, Alkyl-

benzolsulfonaten, Alkylsulfosuccinaten, Dialkylsulfosuccinaten und Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen enthält.

5. Schlicker nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet, dass
dieser als kationisches Tensid eine quartäre Ammoniumverbindung enthält.

6. Schlicker nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet, dass
die quartäre Ammoniumverbindung aus der Gruppe bestehend aus Alkyltrimethylammoniumsalzen, Dialkyldimethylammoniumsalzen, Benzalkoniumsalzen, Esterquats, ethoxylierten quartären Ammoniumverbindungen und Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen ausgewählt ist.

7. Schlicker nach zumindest einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
dieser 0,5 bis 4 Gew.-% und bevorzugt 0,5 bis 2 Gew.-% Bindemittel enthält.

8. Schlicker nach zumindest einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
dieser als Bindemittel eine Verbindung enthält, welche aus der Gruppe ausgewählt ist, welche aus Polyethern, Polyvinylalkoholen, Polyolefinen, Monosacchariden, Oligosacchariden, Polysacchariden, bevorzugt Cellulose, und Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen besteht.

9. Schlicker nach zumindest einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass

das Bindemittel ein gewichtsgemittelttes Molekulargewicht von wenigstens 2.000, bevorzugt von wenigstens 3.000 und besonders bevorzugt von wenigstens 4.000 aufweist.

- 5 10. Schlicker nach zumindest einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, dass dieser als sinteraktiven Kohlenstoff ein Pech und bevorzugt Mesophasenpech und/oder hochdestilliertes Pech enthält.

- 10 11. Schlicker nach zumindest einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, dass der sinteraktive Kohlenstoff einen durch statische Lichtstreuung gemäß der ISO 13320-1 bestimmten d_{50} -Partikeldurchmesser von 1 bis 10 μm , bevorzugt von 1,5 bis 5 μm und besonders bevorzugt von 2 bis 3 μm aufweist.

15

12. Schlicker nach zumindest einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, dass dieser 40 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 65 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 55 bis 65 Gew.-% sinteraktiven Kohlenstoff enthält.

20

13. Schlicker nach zumindest einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, dass dieser einen pH-Wert zwischen 9 und 12 aufweist.

25

14. Schlicker nach zumindest einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, dass dieser einen Feststoffgehalt von 20 bis 80 %, bevorzugt von 40 bis 80 % und besonders bevorzugt von 50 bis 70 % aufweist.

30

15. Verfahren zum Herstellen eines Kohlenstoffkörpers durch Druckschlicker-
gießen, welches die nachfolgenden Schritte umfasst:
- 5 a) Einbringen eines Schlickers nach zumindest einem der Ansprüche 1
 bis 14 in eine poröse Druckgussform,
- b) Beaufschlagen des Schlickers mit einem Druck von wenigstens 1
 bar,
- c) Entfernen des Drucks,
- d) Entnehmen des entstandenen Grünlings aus der Form,
- 10 e) Trocknen des Grünlings und
- f) Carbonisieren des Grünlings.
16. Verfahren nach Anspruch 15,
dadurch g e k e n n z e i c h n e t, dass
- 15 der Schlicker in dem Schritt b) mit einem Druck von 1 bis 40 bar, bevorzugt
5 bis 30 bar und besonders bevorzugt 10 bis 20 bar beaufschlagt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16,
dadurch g e k e n n z e i c h n e t, dass
- 20 der Grünling in dem Schritt f) bei einer Temperatur von 600 bis 1.500°C und
bevorzugt von 800 bis 1.100°C carbonisiert wird.
18. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 15 bis 17,
dadurch g e k e n n z e i c h n e t, dass
- 25 der in dem Schritt f) carbonisierte Formkörper anschließend bei einer Tem-
peratur von 1.500 bis 3.500 °C und bevorzugt von 2.000 bis 2.500 °C gra-
phitisiert wird.
19. Kohlenstoffkörper erhältlich aus einem Schlicker nach zumindest einem der
- 30 Ansprüche 1 bis 14.

20. Kohlenstoffkörper nach Anspruch 19,
dadurch g e k e n n z e i c h n e t, dass
dieser durch ein Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 15 bis 18
erhältlich ist.
21. Kohlenstoffkörper nach Anspruch 19 oder 20,
dadurch g e k e n n z e i c h n e t, dass
dieser eine durch Quecksilberporosimetrie gemäß der DIN 66133 gemessene Porosität von weniger als 10 % und bevorzugt von weniger als 5 % aufweist.
22. Kohlenstoffkörper nach zumindest einem der Ansprüche 19 bis 21,
dadurch g e k e n n z e i c h n e t, dass
dieser einen gemäß der DIN 66133 gemessenen mittleren Porendurchmesser von 0,01 bis 2 μm , bevorzugt von 0,01 bis 1 μm , besonders bevorzugt von 0,01 bis 0,5 μm , ganz besonders bevorzugt von 0,025 bis 0,15 μm und höchst bevorzugt von 0,05 bis 0,08 μm aufweist.
23. Kohlenstoffkörper nach zumindest einem der Ansprüche 19 bis 22,
dadurch g e k e n n z e i c h n e t, dass
dieser eine Dichte von 1,7 bis 2,0 g/cm^3 , bevorzugt von 1,8 bis 1,9 g/cm^3 und besonders bevorzugt von 1,82 bis 1,88 g/cm^3 aufweist.

1/1

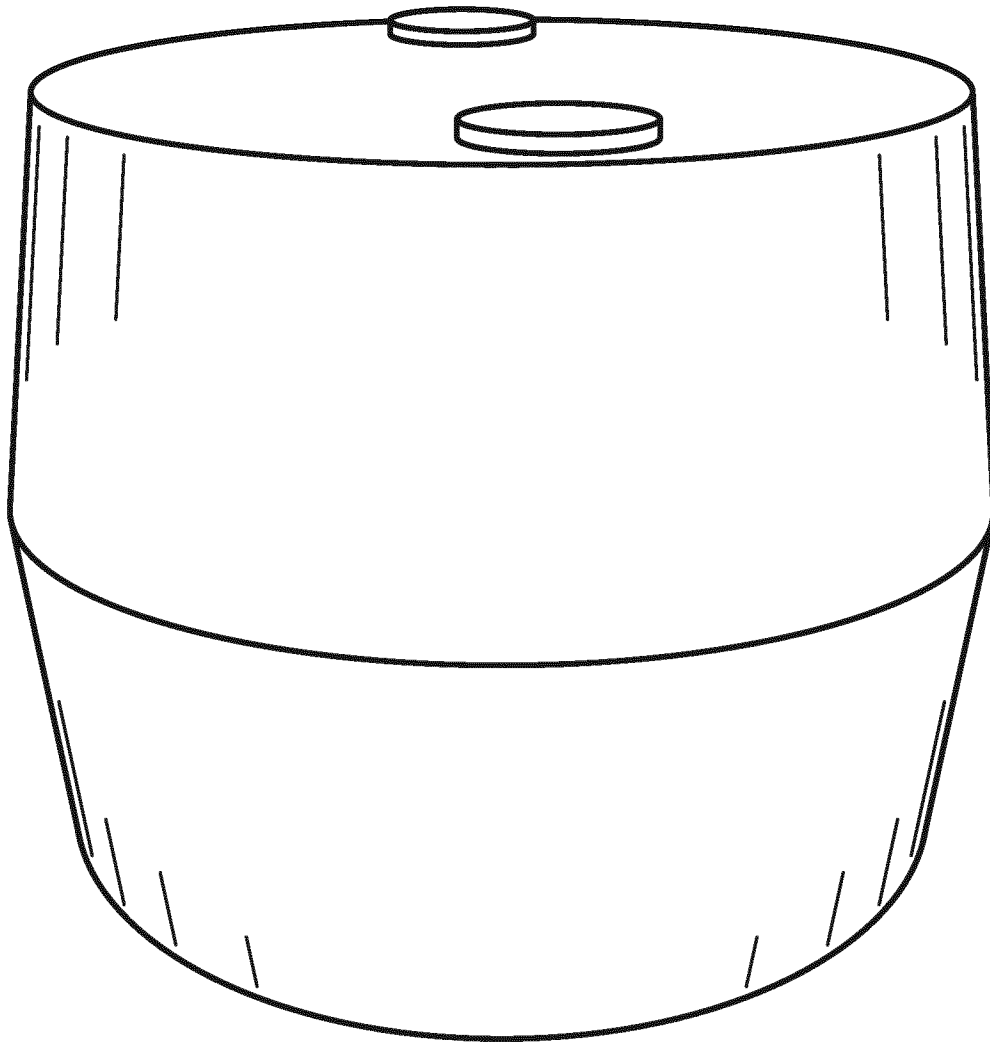


FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/055372

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C04B35/532 C04B35/634 C04B35/636 C04B35/626 C04B35/52
B28B1/26

ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B B28B

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 847 021 A (MONTGOMERY LIONEL C [US] ET AL) 11 July 1989 (1989-07-11) column 4, lines 23-34; example 1 -----	19-23
X	DE 19 04 381 A1 (KUREHA CHEMICAL IND CO LTD) 28 August 1969 (1969-08-28) cited in the application example 1 -----	19-21
A	DE 10 2008 011820 A1 (DORST TECHNOLOGIES GMBH & CO K [DE]; TU BERGAKADEMIE FREIBERG [DE]) 3 September 2009 (2009-09-03) paragraphs [0073], [0113]; claims 12-36 -----	1-23
A	EP 0 147 478 A1 (HOECHST CERAM TEC AG [DE]) 10 July 1985 (1985-07-10) pages 6-7; example 1 ----- -/-	1-23



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

25 May 2012

Date of mailing of the international search report

05/06/2012

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Bonneau, Sébastien

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/055372

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/21545 A1 (UNIV PRINCETON [US]; AKSAY ILHAN A [US]; KER HSIENG LING [US]) 29 March 2001 (2001-03-29) the whole document -----	1-23
A	DE 10 2005 035855 A1 (ROTTMAIR CHRISTIAN [DE]; VOLEK ANDREAS [DE]; NASSER AXEL [DE]; GRUHL M) 3 August 2006 (2006-08-03) claims 1-10 -----	1-23
X	WO 2010/060865 A1 (RUETGERS CHEMICALS GMBH [DE]; GADOW RAINER [DE]; KERN FRANK [DE]; BOEN) 3 June 2010 (2010-06-03) page 8, line 20 - line 25; claims 1-8; example 2; table 4 -----	1-14,19, 21,23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/055372

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4847021	A	11-07-1989	NONE
DE 1904381	A1	28-08-1969	DE 1904381 A1 28-08-1969 FR 2001049 A1 19-09-1969 GB 1248507 A 06-10-1971 SE 307704 B 13-01-1969 SU 413667 A3 30-01-1974 US 3565980 A 23-02-1971
DE 102008011820	A1	03-09-2009	DE 102008011820 A1 03-09-2009 WO 2009106061 A2 03-09-2009
EP 0147478	A1	10-07-1985	AT 26969 T 15-05-1987 DE 3371331 D1 11-06-1987 EP 0147478 A1 10-07-1985
WO 0121545	A1	29-03-2001	AU 7609700 A 24-04-2001 US 2002117083 A1 29-08-2002 WO 0121545 A1 29-03-2001
DE 102005035855	A1	03-08-2006	NONE
WO 2010060865	A1	03-06-2010	CA 2744889 A1 03-06-2010 CN 102227373 A 26-10-2011 DE 102008059482 A1 10-06-2010 EP 2361220 A1 31-08-2011 KR 20110098931 A 02-09-2011 US 2011275505 A1 10-11-2011 WO 2010060865 A1 03-06-2010

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C04B35/532	C04B35/634
	B28B1/26	
ADD.	C04B35/636	C04B35/626
		C04B35/52
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C04B B28B		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 847 021 A (MONTGOMERY LIONEL C [US] ET AL) 11. Juli 1989 (1989-07-11) Spalte 4, Zeilen 23-34; Beispiel 1 -----	19-23
X	DE 19 04 381 A1 (KUREHA CHEMICAL IND CO LTD) 28. August 1969 (1969-08-28) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1 -----	19-21
A	DE 10 2008 011820 A1 (DORST TECHNOLOGIES GMBH & CO K [DE]; TU BERGAKADEMIE FREIBERG [DE]) 3. September 2009 (2009-09-03) Absätze [0073], [0113]; Ansprüche 12-36 -----	1-23
A	EP 0 147 478 A1 (HOECHST CERAM TEC AG [DE]) 10. Juli 1985 (1985-07-10) Seiten 6-7; Beispiel 1 ----- -/-	1-23
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
25. Mai 2012		05/06/2012
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Bonneau, Sébastien

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 01/21545 A1 (UNIV PRINCETON [US]; AKSAY ILHAN A [US]; KER HSIENG LING [US]) 29. März 2001 (2001-03-29) das ganze Dokument -----	1-23
A	DE 10 2005 035855 A1 (ROTTMAIR CHRISTIAN [DE]; VOLEK ANDREAS [DE]; NASSER AXEL [DE]; GRUHL M) 3. August 2006 (2006-08-03) Ansprüche 1-10 -----	1-23
X	WO 2010/060865 A1 (RUETGERS CHEMICALS GMBH [DE]; GADOW RAINER [DE]; KERN FRANK [DE]; BOEN) 3. Juni 2010 (2010-06-03) Seite 8, Zeile 20 - Zeile 25; Ansprüche 1-8; Beispiel 2; Tabelle 4 -----	1-14, 19, 21, 23

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/055372

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4847021	A	11-07-1989	KEINE
DE 1904381	A1	28-08-1969	DE 1904381 A1 28-08-1969
			FR 2001049 A1 19-09-1969
			GB 1248507 A 06-10-1971
			SE 307704 B 13-01-1969
			SU 413667 A3 30-01-1974
			US 3565980 A 23-02-1971
DE 102008011820	A1	03-09-2009	DE 102008011820 A1 03-09-2009
			WO 2009106061 A2 03-09-2009
EP 0147478	A1	10-07-1985	AT 26969 T 15-05-1987
			DE 3371331 D1 11-06-1987
			EP 0147478 A1 10-07-1985
WO 0121545	A1	29-03-2001	AU 7609700 A 24-04-2001
			US 2002117083 A1 29-08-2002
			WO 0121545 A1 29-03-2001
DE 102005035855	A1	03-08-2006	KEINE
WO 2010060865	A1	03-06-2010	CA 2744889 A1 03-06-2010
			CN 102227373 A 26-10-2011
			DE 102008059482 A1 10-06-2010
			EP 2361220 A1 31-08-2011
			KR 20110098931 A 02-09-2011
			US 2011275505 A1 10-11-2011
			WO 2010060865 A1 03-06-2010