

(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  
23. Juni 2005 (23.06.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/056494 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C04B 35/571**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2004/002234

(22) Internationales Anmeldedatum:  
8. Oktober 2004 (08.10.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 57 354.2 9. Dezember 2003 (09.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **ROBERT BOSCH GMBH** [DE/DE]; Postfach 30 02  
20, 70442 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KLONCZYN-  
SKI, Alexander** [DE/DE]; Hauptstrasse 83, 64859  
Eppertshausen (DE). **RIEDEL, Ralf** [DE/DE]; Bahnhof-  
strasse 19, 64832 Babenhausen (DE). **KOEHNE, Martin**  
[DE/DE]; Stettiner Strasse 31, 70806 Kornwestheim  
(DE). **SCHIEFER, Herwig** [DE/DE]; Heinrichstrasse  
15, 64283 Darmstadt (DE). **HARSHE, Rahul** [DE/DE];  
Bleichstrasse 30, 63284 Darmstadt (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,  
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A PRECURSOR CERAMIC

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER PRECURSOR-KERAMIK

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a precursor ceramic by pyrolyzing oxygen-containing element-organic precursor polymers. The precursor polymers contain aluminum as an additive.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Herstellung einer Precursor-Keramik durch Pyrolyse von sauerstoffhaltigen elementorganischen Precursor-Polymeren vorgestellt. Die Precursor-Polymere enthalten Aluminium als Additiv.



WO 2005/056494 A1

5

Verfahren zur Herstellung einer Precursor-Keramik

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Precursor-Keramik nach dem Oberbegriff des unabhängigen Anspruchs.

## Stand der Technik

15

Bei der Herstellung von keramischen Glühstiftkerzen aus Keramik-Verbundwerkstoffen werden durch die Pyrolyse von elementorganischen Precursoren amorphe SiOC - Keramiken gewonnen. Vorteile des Precursor-Thermolyse-Verfahrens gegenüber den konventionellen Herstellungsverfahren für Keramiken (Sintern) sind die wesentlich niedrigeren

20 Prozesstemperaturen und die einfache Verarbeitbarkeit und Formbarkeit von Polysiloxanharzen.

Die Herstellung von Formkörpern ist aber nur bei Einsatz von zusätzlichen Füllstoffen möglich, da sonst Schwindungsrisse und Poren während der Pyrolyse auftreten. Mittels

25 geeigneter Füllstoffe lassen sich auf diese Weise die Eigenschaften (Wärmeausdehnungskoeffizient, Wärmeleitfähigkeit, spezifischer elektrischer Widerstand) des Komposits genau einstellen. Hierbei ist es möglich, wie in der EP-B-0 412 428 offenbart, reaktive Füller einzusetzen, um eine bessere Anbindung der Füllstoffe an die Matrix zu erreichen oder auch inerte Füllstoffe zu verwenden.

30

Durch die Wahl der Füllstoffe wird das elektrische und physikalische Eigenschaftsprofil des nach der Pyrolyse resultierenden Keramik-Verbundwerkstoffes der Glühstiftkerze exakt auf das Anforderungsprofil zugeschnitten. Die Verwendung eines sauerstoffhaltigen Polysiloxan-Precursors als Ausgangsmaterial ermöglicht die einfache Verarbeitbarkeit unter Luft und

35 damit die Herstellung kostengünstiger Produkte. Das Pyrolyse-Produkt des gefüllten Polysiloxans besitzt dabei eine gute Festigkeit, hohe chemische Stabilität (Oxidation,

5 Korrosion) und ist gesundheitlich unbedenklich. Allgemein liegt einer der großen Vorteile des Precursor-Thermolyse-Verfahrens gegenüber den konventionellen Herstellungsverfahren (Sintern) für Keramik-Verbund-Werkstoffe in der Möglichkeit, daß ein größeres Spektrum von Füllstoffen zur Verfügung steht. Zum einen, weil die Pyrolyse im allgemeinen bei  
wesentlich niedrigeren Temperaturen abläuft als der Sinterprozeß, wodurch bei  
10 Sintertemperaturen flüssige oder flüchtige Füllstoffe bei dem Precursor-Pyrolyse-Prozeß noch verwendet und zudem bei höheren Temperaturen auftretende Phasenreaktionen vermieden werden können; zum anderen, weil die Polysiloxanharze als schmelzbare duroplastische und in organischen Lösungsmitteln lösliche Polymere ein einfaches und extrem homogenes Einarbeiten von Füllstoffen in den Precursor ermöglichen (Kneten, Lösen). Dies ist deshalb so  
15 interessant, weil mit einer großen Auswahl an Füllern die Eigenschaften des Precursor-Verbund-Werkstoffes über ein weites Spektrum eingestellt werden können.

Um jedoch die Einstellung der Eigenschaften über die Füllstoffe zu gewährleisten, muss der Einfluss der Matrix auf die jeweilige Eigenschaft möglichst gering sein. Da die Matrix in  
20 allen hergestellten Verbunden der keramischen Glühstiftkerze ein zusammenhängendes Netzwerk bildet, ergibt sich für die Herstellung der isolierenden Zwischenschicht des Glühstifts ein Problem, falls die Matrix nach dem Herstellungsprozess einen zu niedrigen spezifischen elektrischen Widerstand besitzt. Ein weiteres Problem ergibt sich für den Fall, dass die Matrix beziehungsweise der Verbund aufgrund von Phasenumwandlungen,  
25 Kristallisation und Oxidation an Hochtemperaturfestigkeit und Thermoschockbeständigkeit verliert. Die Problematik des niedrigen spezifischen elektrischen Widerstands sowie der unerwünschten Kristallisation des Matrixmaterials konnte durch den Einsatz von borhaltigen Füllstoffen wesentlich eingeschränkt werden. Das Vorliegen eines amorphen Glases kann jedoch bei hohen Temperaturen zu einer nur unzureichenden Kriechbeständigkeit des  
30 Matrixmaterials führen. Dies kann sich insbesondere in der lokalen Verformung des Materials in den heißen Bereichen des Glühstifts auswirken.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es daher, die spezifischen elektrischen Widerstände des verwendeten Materials zu erhöhen und zu stabilisieren und eine Erhöhung der  
35 Hochtemperaturkriechbeständigkeit zu erzielen.

## 5 Vorteile der Erfindung

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Precursor-Keramiken durch Pyrolyse von sauerstoffhaltigen elementorganischen Precursor-Polymeren hat gegenüber dem Stand der Technik den Vorteil, dass das entstehende Material einen erhöhten spezifischen

10 Widerstand aufweist.

Weiterhin ist vorteilhaft, dass es eine wesentlich verbesserte Hochtemperatur-Kriechbeständigkeit zeigt.

15 Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass das entstehende Material keine Phasenumwandlungen im Material erfährt, die zu seiner mechanischen Zerstörung führen (Dauerhaltbarkeit).

Zudem liegt ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens darin, dass keine Alterung des spezifischen elektrischen Widerstands und somit keine Alterung der Funktionseigenschaften  
20 des entstehenden Materials auftritt.

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den in den Unteransprüchen genannten Maßnahmen.

## 25 Ausführungsbeispiele

Kern der Erfindung ist die Verwendung von Aluminium als Zusatz durch eine Modifizierung des Polymers und/oder durch Zusatz als Additiv in Form aluminiumhaltiger Füllstoffe. Bei der Modifizierung handelt es sich um eine Synthese (bspw. Sol-Gel-Synthese) eines  
30 aluminiumhaltigen Polymers. Bei der Verwendung als Additiv ist aufgrund des niedrigen Schmelzpunkts des Aluminiums die Verwendung als feinstes Nanopulver eine Grundvoraussetzung, die gewünschten Effekte zu erzielen. Als entscheidend kann hierbei die Reaktion des Aluminiums mit dem Sauerstoff aus der SiOC Matrix angesehen werden. Diese Reaktion führt zur Bildung eines Mullits, der wesentlich hochtemperaturbeständiger und  
35 speziell hochtemperaturkriech-beständiger ist als amorphes SiOC-Glas. Damit verbessert sich

- 5 die Dauerhaltbarkeit des entstehenden Materials und die Alterung des elektrischen Widerstandes wird verringert.

Es werden aluminiumhaltige SiO(Al)C Proben, die entweder durch Zusatz von Aluminiumnanopulver zum Polysiloxan oder durch Modifizierung der polymeren Vorstufen  
10 hergestellt wurden, in einer für den Anwendungsfall bestimmten Atmosphäre (d.h., unter Argon, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, etc.) im Temperaturbereich zwischen 600°C - 1400°C pyrolysiert. Dabei ist das Vorgehen wie folgt: In Isolationsmassen, d.h., Massen, die nach einer Wärmebehandlung elektrisch isolierend sind (keramische Materialien mit einem spezifischen elektrischen Widerstand  $R > 10^3 \Omega\text{cm}$ ), beziehungsweise Leitmassen, d.h., Massen, die nach  
15 einer Wärmebehandlung elektrisch leitfähig sind (keramische Materialien mit einem spezifischen elektrischen Widerstand  $R < 10^0 \Omega\text{cm}$ ), der Glühstiftkerze werden während der Aufbereitung aluminiumhaltige Zusätze eingearbeitet.

Die Menge an eingearbeitetem Aluminium liegt im Bereich von 0,1 bis 60 Masse-%,  
20 vorzugsweise zwischen 0,1 und 5 Masse-%.

Die Pyrolysen der Isolationsmassen wurden alle unter Standardbedingungen (Aufheizen von 20°C auf 1300°C mit 30 K/h, Halten für 1 h bei 1300°C, und Abkühlen mit 300 K/h) durchgeführt, um den Vergleich mit dem Eigenschaftsprofil herkömmlicher Standardmassen  
25 zu gewährleisten.

#### Beispiel 1:

Herstellung von zwei Massen mit gleichem Volumenanteil an Füllstoffen:

30

- Masse 1: 65 Vol-% Polymer (MK-Polymer, Polysilsesquioxan) / 30 Vol-% SiO<sub>2</sub> / 5 Vol% Aluminiumnanopulver
- Masse 2: 65 Vol-% Polymer (MK-Polymer, Polysilsesquioxan) / 25 Vol-% SiO<sub>2</sub> / 10 Vol% Aluminiumnanopulver

35

5 Die Aufbereitung der Massen erfolgte über das Einmahlen der Pulver in der Planetenkugelmühle und anschließendem Sieben mit einer Maschenweite zwischen ungefähr 100µm und ungefähr 500 µm. Danach wurden die Proben mit Hilfe eines Warmpressvorgangs formgegeben und vernetzt. Die Pyrolyse der Proben erfolgte mit Aufheizraten im Bereich 25 K/h, um kompakte Proben zu gewährleisten.

10

Um die Phasenentwicklung bei steigender Pyrolyseendtemperatur zu beobachten, wurden die Pyrolysen bei 1100°C, 1200°C, 1300°C und 1400°C durchgeführt.

15

Die Röntgenbeugungs-Untersuchungen an den Materialien zeigen die Reaktion des Aluminiums mit dem Sauerstoff der SiOC Matrix zu Mullit sowie die gleichzeitige Bildung von SiC. Dies deutet darauf hin, dass es durch den Einsatz von Aluminiumnanopulver möglich ist, den überschüssigen Kohlenstoff aus der Matrix zu binden. Somit leistet offenbar der Kohlenstoff keinen Beitrag zur Leitfähigkeit.

20

Da die Separation des Kohlenstoffs als Hauptgrund für die Verringerung des spezifischen elektrischen Widerstandes angesehen werden kann, ließ sich durch die Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes der Proben eine Korrelation zur Ausscheidung beziehungsweise Entwicklung des freien Kohlenstoffs in der SiOC-Keramik nachweisen. Es zeigt sich, dass sich der spezifische elektrische Widerstand der Proben auch bei

25

Pyrolysetemperaturen oberhalb 1300°C nicht verringert. Weiterhin ist zu erkennen, dass das Niveau des spezifischen Widerstandes mit  $10^6 \Omega\text{cm}$  um 3-4 Größenordnungen höher liegt als für aluminiumfreie SiOC/SiO<sub>2</sub>-Komposite.

### Beispiel 2:

30

Es wurden aluminiumhaltige Leitmassen und Isolationsmassen für eine keramische Glühstiftkerze mit einem Durchmesser von ungefähr 3 mm hergestellt. Die Herstellung erfolgte über das Einmahlen der Füllstoffe in der Planetenkugelmühle und anschließendem Sieben mit einer Maschenweite von 150µm. Danach wurden die Proben mittels eines

35

Warmpresvorgangs formgegeben und vernetzt.

- 5 Die Zusammensetzungen der keramischen Ausgangsmassen lagen im folgendem Bereich:

|    |              |                                                                                                                                                                      |
|----|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|    | 50-80 Vol.-% | Polysiloxan mit einem bereits im Polymer enthaltenen Anteil an Aluminiumnanopulver von 5 Vol.-% sowie 1 Masse-% Zirkonacetylacetonat (bezogen auf den Polymeranteil) |
| 10 | 0-10 Vol.-%  | SiC                                                                                                                                                                  |
|    | 0-20 Vol.-%  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                                       |
|    | 0-30 Vol.-%  | MoSi <sub>2</sub>                                                                                                                                                    |
|    | 0-5 Masse-%  | Bor                                                                                                                                                                  |

- 15 Die Pyrolyse wurde mit einer Aufheizrate von 25K/h bis 1300°C, einer Stunde Haltezeit bei Endtemperatur und einem Argonfluß von 2 l/h durchgeführt. Der Füllgrad in einem Graphitofen der Firma FCT betrug 12%. Danach wurden die Proben in einem Nabertherm Ofen für 8h / 1350°C an Luft ausgelagert.

- 20 Es konnte gezeigt werden, dass sich der spezifische elektrische Widerstand des Isolationsmaterials auch bei Zugabe von Aluminium auf einem Wert oberhalb 10<sup>6</sup> Ohm cm stabilisieren läßt. Auch nach Auslagerungstemperaturen von 1350°C ist keine Widerstandsalterung zu erkennen.

- 25 Die nur sehr geringe Nachschwindung des Materials bei Auslagerungen von 1350°C deutet auf eine signifikant höhere Kriechbeständigkeit des Matrixmaterials hin.

- Die Alterung der elektrischen Eigenschaften des leitfähigen Materials ergibt sich zu einem großen Teil durch die Nachschwindung des Matrixmaterials und der damit einhergehenden
- 30 Annäherung der MoSi<sub>2</sub>-Partikel (Verschiebung der Perkulationskurve). Daher folgt aus einer geringeren Nachschwindung gleichzeitig eine geringe Alterung des spezifischen elektrischen Widerstands der Leitmassen.

- Dies ist der entscheidende Vorteil zur Verwendung von Aluminium als Additiv zur Erhöhung
- 35 der Hochtemperaturstabilität.

- 5 Das Kristallisationsverhalten bezüglich der Bildung von Cristobalit wurde anhand von dilatometrischen Messungen untersucht. Damit konnte gezeigt werden, dass sich auch bei Temperaturen von 1350°C an Luft kein Cristobalit im Bulk der unterschiedlichen Materialien gebildet hat. Cristobalit besitzt nämlich einen wesentlich höheren Wärmeausdehnungskoeffizienten als die anderen Materialien in den entsprechenden Massen.
- 10 Im Vergleich zu den Systemen ohne Aluminium lassen diese Ergebnisse auf eine wesentlich verbesserte Thermowechselbeständigkeit schließen.

### Beispiel 3:

- Es wurde ein aluminiummodifiziertes Harz über einen Sol-Gel-Prozeß hergestellt. Hierzu wurde MK-Polymer mit 1 Masse-% Zirkonacetylacetonat als Katalysator in Isopropanol gelöst und ein Anteil von 9,1 Masse-% Alumatran (AKA005 der Firma ABCR) (bezogen auf das Polymer) zugegeben. Nach der Gelierung wurde das Gel bei 120°C 5h lang getrocknet. Danach wurde das getrocknete Gel gemahlen und anschließend bei 180°C warmgepresst. Die Pyrolysetemperatur betrug 1100°C in Argonatmosphäre.

- 20 Die Proben wurden nach der Pyrolyse für ungefähr 10 bis ungefähr 50 Stunden bei Temperaturen von 1200°C - 1700°C in Argonatmosphäre nachbehandelt.

- In den Röntgenbeugungsdiagrammen für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen ist zu erkennen, dass sich ein Mullit/SiC-Gefüge in einer amorphen Matrix bildet. Gleichzeitig ist festzustellen, dass auch bei Temperaturen von 1700°C ein großer Anteil des Materials amorph vorliegt.
- 25

- Die Proben lagen nach der thermischen Behandlung rissfrei vor. Sie zeigten keinerlei Anzeichen von carbothemischer Reduktion, was auf eine signifikante Verbesserung der Hochtemperaturbeständigkeit im Vergleich zu aluminiumfreien SiOC-Materialien hindeutet.
- 30

- Mit aluminiummodifizierten Polymeren sowie bei der Verwendung von Aluminiumnanopulver als Füllstoff lassen sich somit signifikant verbesserte Hochtemperatureigenschaften bei Temperaturen >1600°C erreichen.
- 35

- 5 Durch Verwendung von Aluminiumnanopulver ist eine signifikante Steigerung des spezifischen elektrischen Widerstandes der SiOC Matrix möglich. Die Reaktion des Aluminium mit dem Sauerstoff aus der SiOC Matrix führt dabei zur Bildung eines stabilen Mullit/SiC-Verbundes.
- 10 Die Glasübergangstemperatur von Alumosilikatgläsern liegt nach Literaturangaben bei  $T > 1500^{\circ}\text{C}$  und damit mindestens  $150^{\circ}\text{C}$  höher als bei  $\text{SiO}_2$  beziehungsweise Borosilikatgläsern. Gleichzeitig liegt das erreichbare Festigkeitsniveau von einem Mullit/SiC-Verbund wesentlich höher (ungefähr 400 MPa) als das von reinen SiOC-Keramiken (ungefähr 150 MPa).
- 15 Bei der Verwendung von Aluminiumadditiven im Verbundmaterial von zum Beispiel Glühstiftkerzen konnten auch nach längeren Auslagerungszeiten ( $1400^{\circ}\text{C}/50\text{h}$ ) keine anderen Oxidationsprodukte (z.B.  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) im Bulk des Materials nachgewiesen werden.
- 20 Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erreichbaren Verbesserungen durch Einbau von Aluminium in die Polymermatrix sind:
- Bildung von Aluminiumoxid mit dem Sauerstoff aus der SiOC-Matrix und dem elementaren Aluminium als Füllstoff. Aus den zusätzlichen freien Bindungen am Silizium die vorher durch Sauerstoff belegt waren, bildet sich mit dem überschüssigen Kohlenstoff aus der SiOC-Matrix Siliziumcarbid. Dies führt zu einer Erhöhung des spezifischen elektrischen Widerstands des Materials unabhängig von den noch zusätzlich verwendeten Füllstoffen
  - Wesentlich verbesserte Hochtemperaturkriechbeständigkeit durch Bildung eines Mullit/SiC-Komposits mit signifikant erhöhter Glasübergangstemperatur [Werte?]
  - Keine Bildung von Cristobalit und damit eine verbesserte Dauerhaltbarkeit
  - Insbesondere aufgrund der höheren Glasübergangstemperatur ergibt sich aufgrund der geringen Neigung zur Nachschwindung keine Alterung des spezifischen elektrischen Widerstands des Leitmaterials und damit keine Alterung der Funktionseigenschaften des entstehenden Materials bezüglich Aufheizzeit und Glühtemperatur
- 25
- 30
- 35

5

10

## Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Precursor-Keramik durch Pyrolyse von sauerstoffhaltigen elementorganischen Precursor-Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass  
15 die Precursor-Polymere Aluminium als Additiv enthalten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminium in Form von Aluminium-Nanopulver als Füllstoff den Precursor-Polymeren zugegeben wird.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass aluminiummodifizierte elementorganische Precursor-Polymere als Ausgangsstoffe verwendet werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminium mit dem Sauerstoff des elementorganischen Precursor-Polymeren zu Mullit  
25 reagiert.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der überschüssige Kohlenstoff des elementorganischen Precursor-Polymeren unter Bildung von SiC reagiert.  
30
6. Verfahren nach Anspruch 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass sich ein stabiler Mullit/SiC-Verbund bildet.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der  
35 spezifische Widerstand der Precursor-Keramik  $\geq 10^6$  Ohm cm beträgt.

- 5 8. Verwendung von aluminiumhaltigen Precursor-Keramiken zur Herstellung von  
Glühstiftkerzen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE2004/002234

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C04B35/571

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 7 C04B

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

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

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                  | Relevant to claim No. |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X          | US 5 635 250 A (BLUM ET AL)<br>3 June 1997 (1997-06-03)<br>claims 1,4,5; example 8; table 1<br>-----                                                                                                | 1-7                   |
| X          | US 5 418 298 A (LAINE ET AL)<br>23 May 1995 (1995-05-23)<br>example 9<br>-----                                                                                                                      | 1-7                   |
| X          | WO 02/38520 A (ROBERT BOSCH GMBH; AICHELE,<br>WILFRIED; DRESSLER, WOLFGANG; RAU,<br>CHRISTO) 16 May 2002 (2002-05-16)<br>page 14, line 24 - page 14, line 30; claim<br>18; table 1<br>-----<br>-/-- | 1-8                   |

☒ 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.

\*8\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 February 2005

Date of mailing of the international search report

08/03/2005

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

Sala, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE2004/002234

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                      | Relevant to claim No. |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| L          | <p>YUKOLTORN OPORNSAWAD ET AL.: "Formation and structure of tris(alumatranyloxy-i-propyl)amine" EUROPEAN POLYMER JOURNAL, vol. 37, no. 9, September 2001 (2001-09), pages 1877-1885, XP004247429<br/>page 1877 - page 1877</p> <p style="text-align: center;">-----</p> | 1-7                   |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE2004/002234

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 5635250                                | A | 03-06-1997          | US 5319121 A               | 07-06-1994          |
|                                           |   |                     | US 5128494 A               | 07-07-1992          |
|                                           |   |                     | US 4788309 A               | 29-11-1988          |
|                                           |   |                     | US 4612383 A               | 16-09-1986          |
|                                           |   |                     | CA 2189985 A1              | 16-11-1995          |
|                                           |   |                     | EP 0759019 A1              | 26-02-1997          |
|                                           |   |                     | JP 2002514996 T            | 21-05-2002          |
|                                           |   |                     | WO 9530632 A1              | 16-11-1995          |
|                                           |   |                     | DE 69027975 D1             | 05-09-1996          |
|                                           |   |                     | DE 69027975 T2             | 19-12-1996          |
|                                           |   |                     | EP 0429584 A1              | 05-06-1991          |
|                                           |   |                     | JP 2936497 B2              | 23-08-1999          |
|                                           |   |                     | JP 3505607 T               | 05-12-1991          |
|                                           |   |                     | WO 9012835 A2              | 01-11-1990          |
|                                           |   |                     | US 5246738 A               | 21-09-1993          |
|                                           |   |                     | AT 93234 T                 | 15-09-1993          |
|                                           |   |                     | DE 3688910 D1              | 23-09-1993          |
|                                           |   |                     | DE 3688910 T2              | 09-12-1993          |
|                                           |   |                     | EP 0259366 A1              | 16-03-1988          |
|                                           |   |                     | JP 2740627 B2              | 15-04-1998          |
|                                           |   |                     | JP 7053572 A               | 28-02-1995          |
|                                           |   |                     | JP 2637040 B2              | 06-08-1997          |
|                                           |   |                     | JP 7070149 A               | 14-03-1995          |
|                                           |   |                     | JP 10182836 A              | 07-07-1998          |
|                                           |   |                     | JP 1500031 T               | 12-01-1989          |
|                                           |   |                     | WO 8705298 A1              | 11-09-1987          |
|                                           |   |                     | US 5322913 A               | 21-06-1994          |
|                                           |   |                     | AT 395856 B                | 25-03-1993          |
|                                           |   |                     | AT 901186 A                | 15-08-1992          |
|                                           |   |                     | CA 1301774 C               | 26-05-1992          |
|                                           |   |                     | DE 3690217 C2              | 17-08-1995          |
|                                           |   |                     | DE 3690217 T               | 02-04-1987          |
|                                           |   |                     | EP 0221089 A1              | 13-05-1987          |
|                                           |   |                     | EP 0426200 A1              | 08-05-1991          |
|                                           |   |                     | GB 2183654 A ,B            | 10-06-1987          |
|                                           |   |                     | JP 62502613 T              | 08-10-1987          |
|                                           |   |                     | NL 8620083 A               | 02-03-1987          |
|                                           |   |                     | US 5008422 A               | 16-04-1991          |
|                                           |   |                     | WO 8606377 A1              | 06-11-1986          |
|                                           |   |                     | US 4952715 A               | 28-08-1990          |
|                                           |   |                     | US 5055431 A               | 08-10-1991          |
| US 5418298                                | A | 23-05-1995          | AU 6446294 A               | 11-10-1994          |
|                                           |   |                     | WO 9421712 A1              | 29-09-1994          |
|                                           |   |                     | US 5614596 A               | 25-03-1997          |
|                                           |   |                     | US 5958361 A               | 28-09-1999          |
| WO 0238520                                | A | 16-05-2002          | DE 10055082 A1             | 16-05-2002          |
|                                           |   |                     | WO 0238520 A2              | 16-05-2002          |
|                                           |   |                     | EP 1339652 A2              | 03-09-2003          |
|                                           |   |                     | JP 2004513057 T            | 30-04-2004          |
|                                           |   |                     | US 2003092557 A1           | 15-05-2003          |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/002234

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C04B35/571

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C04B

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 5 635 250 A (BLUM ET AL)<br>3. Juni 1997 (1997-06-03)<br>Ansprüche 1,4,5; Beispiel 8; Tabelle 1                                                                                     | 1-7                |
| X          | US 5 418 298 A (LAINE ET AL)<br>23. Mai 1995 (1995-05-23)<br>Beispiel 9                                                                                                                | 1-7                |
| X          | WO 02/38520 A (ROBERT BOSCH GMBH; AICHELE, WILFRIED; DRESSLER, WOLFGANG; RAU, CHRISTO) 16. Mai 2002 (2002-05-16)<br>Seite 14, Zeile 24 - Seite 14, Zeile 30;<br>Anspruch 18; Tabelle 1 | 1-8                |
|            | -----<br>-/--                                                                                                                                                                          |                    |

☒ 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 nahelegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23. Februar 2005

08/03/2005

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

Sala, P

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/002234

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                                                                                         | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| L          | YUKOLTORN OPORNSAWAD ET AL.: "Formation and structure of tris(alumatranyloxy-i-propyl)amine"<br>EUROPEAN POLYMER JOURNAL,<br>Bd. 37, Nr. 9, September 2001 (2001-09),<br>Seiten 1877-1885, XP004247429<br>Seite 1877 - Seite 1877<br>----- | 1-7                |

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/002234

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 5635250                                         | A                             | 03-06-1997                        | US 5319121 A 07-06-1994       |
|                                                    |                               |                                   | US 5128494 A 07-07-1992       |
|                                                    |                               |                                   | US 4788309 A 29-11-1988       |
|                                                    |                               |                                   | US 4612383 A 16-09-1986       |
|                                                    |                               |                                   | CA 2189985 A1 16-11-1995      |
|                                                    |                               |                                   | EP 0759019 A1 26-02-1997      |
|                                                    |                               |                                   | JP 2002514996 T 21-05-2002    |
|                                                    |                               |                                   | WO 9530632 A1 16-11-1995      |
|                                                    |                               |                                   | DE 69027975 D1 05-09-1996     |
|                                                    |                               |                                   | DE 69027975 T2 19-12-1996     |
|                                                    |                               |                                   | EP 0429584 A1 05-06-1991      |
|                                                    |                               |                                   | JP 2936497 B2 23-08-1999      |
|                                                    |                               |                                   | JP 3505607 T 05-12-1991       |
|                                                    |                               |                                   | WO 9012835 A2 01-11-1990      |
|                                                    |                               |                                   | US 5246738 A 21-09-1993       |
|                                                    |                               |                                   | AT 93234 T 15-09-1993         |
|                                                    |                               |                                   | DE 3688910 D1 23-09-1993      |
|                                                    |                               |                                   | DE 3688910 T2 09-12-1993      |
|                                                    |                               |                                   | EP 0259366 A1 16-03-1988      |
|                                                    |                               |                                   | JP 2740627 B2 15-04-1998      |
|                                                    |                               |                                   | JP 7053572 A 28-02-1995       |
|                                                    |                               |                                   | JP 2637040 B2 06-08-1997      |
|                                                    |                               |                                   | JP 7070149 A 14-03-1995       |
|                                                    |                               |                                   | JP 10182836 A 07-07-1998      |
|                                                    |                               |                                   | JP 1500031 T 12-01-1989       |
|                                                    |                               |                                   | WO 8705298 A1 11-09-1987      |
|                                                    |                               |                                   | US 5322913 A 21-06-1994       |
|                                                    |                               |                                   | AT 395856 B 25-03-1993        |
|                                                    |                               |                                   | AT 901186 A 15-08-1992        |
|                                                    |                               |                                   | CA 1301774 C 26-05-1992       |
|                                                    |                               |                                   | DE 3690217 C2 17-08-1995      |
|                                                    |                               |                                   | DE 3690217 T 02-04-1987       |
|                                                    |                               |                                   | EP 0221089 A1 13-05-1987      |
|                                                    |                               |                                   | EP 0426200 A1 08-05-1991      |
|                                                    |                               |                                   | GB 2183654 A , B 10-06-1987   |
|                                                    |                               |                                   | JP 62502613 T 08-10-1987      |
|                                                    |                               |                                   | NL 8620083 A 02-03-1987       |
|                                                    |                               |                                   | US 5008422 A 16-04-1991       |
|                                                    |                               |                                   | WO 8606377 A1 06-11-1986      |
|                                                    |                               |                                   | US 4952715 A 28-08-1990       |
|                                                    |                               |                                   | US 5055431 A 08-10-1991       |
| US 5418298                                         | A                             | 23-05-1995                        | AU 6446294 A 11-10-1994       |
|                                                    |                               |                                   | WO 9421712 A1 29-09-1994      |
|                                                    |                               |                                   | US 5614596 A 25-03-1997       |
|                                                    |                               |                                   | US 5958361 A 28-09-1999       |
| WO 0238520                                         | A                             | 16-05-2002                        | DE 10055082 A1 16-05-2002     |
|                                                    |                               |                                   | WO 0238520 A2 16-05-2002      |
|                                                    |                               |                                   | EP 1339652 A2 03-09-2003      |
|                                                    |                               |                                   | JP 2004513057 T 30-04-2004    |
|                                                    |                               |                                   | US 2003092557 A1 15-05-2003   |