

(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
10. September 2020 (10.09.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/178063 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H04R 1/44 (2006.01) *H04R 17/02* (2006.01)
B06B 1/06 (2006.01) *C09J 5/02* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/054824

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. Februar 2020 (25.02.2020)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2019 202 889.6
04. März 2019 (04.03.2019) DE

(71) Anmelder: **ATLAS ELEKTRONIK GMBH** [DE/DE];
Sebaldsbrücker Heerstraße 235, 28309 Bremen (DE).

THYSSENKRUPP AG [DE/DE]; ThyssenKrupp Allee 1,
45143 Essen (DE).

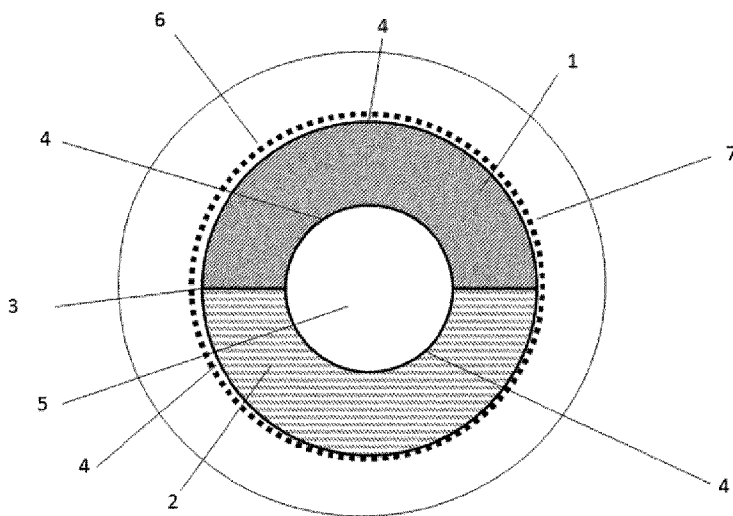
(72) Erfinder: **HADLER, Christoph**; Gliesmaroder Str.
124, 38106 Braunschweig (DE). **VAN HEIJST, Jero-**
en; Julius-Leber-Strasse 47 b, 26129 Oldenburg (DE).
SCHWARZ, Jan-philip; Bürgermeister-Spitta-Allee 7k,
28329 Bremen (DE).

(74) Anwalt: **THYSSENKRUPP INTELLECTUAL PRO-**
PERTY GMBH; ThyssenKrupp Allee 1, 45143 Essen
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP,

(54) Title: ADHESION PROMOTER FOR PIEZOCERAMIC HYDROPHONE

(54) Bezeichnung: HAFTVERMITTLER FÜR PIEZOKERAMISCHES HYDROPHON



Figur 1

(57) **Abstract:** The invention relates to a piezoceramic hydrophone at least comprising the following elements: a first hemispherical shell (1) and a second hemispherical shell (2) which have been assembled to form a hollow sphere (3); wherein the first hemispherical shell (1) and the second hemispherical shell (2) comprise a radially polarised, piezoelectric material (9) and the first hemispherical shell (1) and the second hemispherical shell (2) have an external layer (4) and the external layer (4) contains silver and/or silicon compounds; an electrical contact connection (5) of the first hemispherical shell (1) and the second hemispherical shell (2); and a polymeric coating (6) of the hollow sphere (3); characterised in that the external layer (4) is connected via an

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

adhesion promotor (7) to the polymeric coating (6) and wherein the adhesion promotor (7) comprises a compound of formula $(M^1)_2[(M^2)F_6]$ where $M^1 = H, NH_4, Li, Na, K, Rb, Cs$ and $M^2 = Ti, Zr$.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Piezokeramisches Hydrophon mindestens umfassend die folgenden Elemente: eine erste Kugelhalbschale (1) und eine zweite Kugelhalbschale (2) welche zu einer Hohlkugel (3) zusammengesetzt sind; wobei die erste Kugelhalbschale (1) und die zweite Kugelhalbschale (2) ein radial polarisiertes, piezoelektrisches Material (9) umfassen und die erste Kugelhalbschale (1) und die zweite Kugelhalbschale (2) eine Außenschicht (4) aufweist und die Außenschicht (4) Silber und/oder Siliziumverbindungen aufweist; eine elektrische Kontaktierung (5) der ersten Kugelhalbschale (1) und der zweiten Kugelhalbschale (2); und eine Polymerummantelung (6) der Hohlkugel (3); dadurch gekennzeichnet, dass die Außenschicht (4) über einen Haftvermittler (7) mit der Polymerummantelung (6) verbunden ist und wobei der Haftvermittler (7) eine Verbindung der Formel $(M^1)_2[(M^2)F_6]$ mit $M^1 = H, NH_4, Li, Na, K, Rb, Cs$ und $M^2 = Ti, Zr$ umfasst.

Haftvermittler für Piezokeramisches Hydrophon

Die Erfindung betrifft ein piezokeramisches Hydrophon, ein Passivsonar, ein Überwasserfahrzeug oder Unterwasserfahrzeug umfassend das erfindungsgemäße Passivsonar, ein Verfahren zur Herstellung eines Piezokeramisches Hydrophons und die Verwendung des piezokeramisches Hydrophons.

Unterwasserortungssysteme wie SONAR (sound navigation and ranging) Systeme werden seit über hundert Jahren vor allem in militärischen Anwendungen eingesetzt. Hierbei ist im Wesentlichen zwischen aktiven und passiven (Sonar-) Ortungssystemen zu unterscheiden. Während aktive Systeme, beispielsweise das während des zweiten Weltkrieges entwickelte ASDIC System (Anti Submarine Detection Investigation Committee), Schallwellen aussenden und empfangen, werden in passiven Systemen nur die von der Umgebung emittierten Signale empfangen und anschließend ausgewertet. Der Vorteil passiver Systeme liegt darin, dass diese keine selbst lokalisierbaren Signale aussenden. Allerdings gestaltet sich die präzise räumliche Ortung von Unterwasserobjekten alleine über passive Systeme schwieriger. Bei vielen Über- und Unterwasserfahrzeugen kommen daher in der Regel und in Abhängigkeit vom Aufgabenprofil sowohl passive als auch aktive Sonarsysteme zum Einsatz.

In bekannten Hydrophonen sind zwei Hohlkugelhälften zu einer Hohlkugel verbunden. Die DE 102 12 291 C1 und US 6,029,113 A offenbaren aus einem piezokeramischen Material bestehende Hohlkugelhälften. Die Hohlkugelhälften sind entgegengesetzt polarisiert und von jeder Hohlkugel ist eine innere und äußere Elektrode über einen Widerstand an einen invertierten Spannungsverstärker angeschlossen. Einen beispielhaften Aufbau eines Hydrophons findet sich auch in der DE 10 2008 029 269 A1, [0002], [0007]-[0008] und [0018]-[0024].

Die eigentliche Hohlkugel wird noch häufig mit einer Polymerummantelung gegenüber äußeren Einflüssen wie Feuchtigkeit und Schmutz abgeschirmt. Diese Polymerummantelung muss im Hinblick auf Schallgeschwindigkeit und die Langzeitstabilität des Materials auf den Einsatz in Verbindung mit einem Hydrophon abgestimmt sein.

Die Effektivität und Abschirmung der Polymerummantelung hängt im großen Maße von der Verbindung zur Keramikoberfläche der Hohlkugel ab. Aufgrund der unterschiedlichen Materialeigenschaften von keramischer Oberfläche und der Oberfläche der Polymerummantelung ist in vielen Fällen ein zusätzlicher Haftvermittler erforderlich. Diese

Haftvermittler müssen eine sichere, beständige und feste Verbindung zwischen der keramischen Oberfläche und der Polymerummantelung sicherstellen. Aufgrund des Einsatzes in einer feuchten, salzwasserhaltigen, Umgebung welche zudem noch signifikanten Temperaturschwankungen aufweisen kann, muss der Haftvermittler zudem eine hohe Langzeitstabilität im Hinblick auf chemische und mechanische Belastungen aufweisen.

Für den genannten Einsatzzweck sind verschiedene Haftvermittler, z.B. „Passirex“ (ggf. registrierte Marke), insbesondere auf Basis von Cr(VI) Verbindungen bekannt. Das karzinogene Potential von Cr(VI) – Verbindungen ist schon seit längerer Zeit bekannt. Insbesondere bei der Herstellung des Hydrophons ist eine Exposition der Mitarbeiter mit den Cr(VI)- Verbindungen nicht vollständig auszuschließen. Zudem ist auch eine Freisetzung der Cr(VI)- Verbindung während des Einsatzes oder der Wartung möglich. Auch die fachgerechte spätere Entsorgung wird durch Cr(VI)- Verbindungen aufwändiger und teurer. Der Ausdruck Cr(VI)-Verbindungen bezieht sich auf Verbindungen von Chrom in der Oxidationsstufe plus sechs. Dies schließt Salze, Komplexverbindungen, Schmelzen und Lösungen mit ein.

Im Zuge der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006, „REACH-Verordnung“, wurden die Anforderungen im Bereich des Einsatzes von, häufig im Einsatz bewährter, gesundheitsschädlicher Stoffe deutlich angehoben. Aufgrund der im Zulassungsverfahren erforderlichen Risikobewertung müssen viele Verbindungen, gegen unkritischere Verbindungen ausgetauscht werden.

US 6,029,113 A offenbart den Aufbau eines differential Hydrophons umfassend eine keramische Kugel aus zwei piezoelektrischen Halbkugeln. Die Anordnung ermöglicht die Registrierung akustischer Signale, welche durch Änderungen des Wasserdruckes hervorgerufen werden, und deren Umwandlung in elektrische Signale.

DE 102 12 291 C1 offenbart eine Unterwasserantenne mit mindestens einem Hydrophon und einer dem Hydrophon zugeordneten, symmetrischen, elektrischen Verstärkungsschaltung.

DE 10 2008 029 269 A1 offenbart ein Hydrophon für einer Unterwasserantenne, welches zwei zu einer Hohlkugel zusammengesetzte Kugelhalbschalen aus radial polarisierten, piezoelektrischen Material und die inneren und äußeren Schalenflächen bedeckende

Elektroden aufweist. Die Kugelhalbschalen sind mit ihren Schalenrändern spiegelsymmetrisch an der Unter- und Oberseite einer Trägerseite befestigt.

EP 0 099 643 A2 offenbart hochdämpfende Polymerzusammensetzung umfassend ein segmentiertes Blockpolymer aus Polyurethan und einem Elastomer mit einer Glastemperatur im Bereich von $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $+15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Des Weiteren wird ein Schleppsonar umfassend ein aus der genannte Polymerzusammensetzung bestehendes Rohr offenbart. Innerhalb des Rohres ist eine Vielzahl von Hydrophonen angeordnet.

Die vorliegende Erfindung hat die Aufgabe einen Haftvermittler für ein Hydrophon bereitzustellen, welcher eine sichere und zuverlässige Haftung der Polymerummantelung auf der keramischen Oberfläche der Kugel erlaubt. Gleichzeitig sollten keine gesundheitsschädlichen Komponenten enthalten sein.

Die Aufgabe der Erfindung wird überraschenderweise durch eine Piezokeramisches Hydrophon gemäß Anspruch 1 gelöst. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen finden sich in den abhängigen Ansprüchen.

Die Erfindung umfasst des Weiteren ein Passivsonar umfassend das erfindungsgemäße piezokeramisches Hydrophon.

Die Erfindung beinhaltet ein Überwasserfahrzeug oder Unterwasserfahrzeug umfassend das erfindungsgemäße Passivsonar.

Die Erfindung umfasst außerdem ein Verfahren zur Herstellung eines Piezokeramisches Hydrophon.

Die Erfindung umfasst des Weiteren die Verwendung des erfindungsgemäßen piezokeramisches Hydrophon in Kriegs- und Forschungsschiffen, bevorzugt U-Booten, ASW (anti-Submarine-warfare)-Hubschraubern, Sonarbojen, Fregatten, Zerstörern, Korvetten, Schnellboten und/oder Tauchrobotern.

Das erfindungsgemäße piezokeramisches Hydrophon mindestens umfassend die folgenden Elemente. Eine erste Kugelhalbschale und eine zweite Kugelhalbschale sind zu einer Hohlkugel zusammengesetzt. Der Ausdruck „Kugelhalbschale“ umfasst bevorzugt im Sinne der Erfindung eine Halbkugel mit innerem Hohlraum. Bevorzugt umfasst/bildet der innere Hohlraum 10 % bis 90 % des Halbkugelvolumens, beispielsweise bezogen auf eine

Wandstärke von 0,5 mm bis 4 mm, bevorzugt 0,8 mm bis 2 mm. Ein beispielhafter Aufbau eines Hydrophons findet sich unter anderen in der DE 10 2008 029 269 A1, Paragraph [0018] bis [0022]. Die erste Kugelhalbschale und die zweite Kugelhalbschale umfassen ein radial polarisiertes, piezoelektrisches Material, beispielsweise Blei-Zirkonat-Titanat (PZT). Die erste Kugelhalbschale und die zweite Kugelhalbschale weisen eine Außenschicht auf. Der Ausdruck „Außenschicht“ umfasst bevorzugt im Sinne der Erfindung eine zu mindestens teilweise Beschichtung der Kugelhalbschalenflächen. Der Ausdruck „teilweise“ umfasst im Sinne der Erfindung eine Beschichtung bevorzugt von mindestens 30 %, besonders bevorzugt mindestens 75 % der nach Kugelhalbschalen(-ober-)flächen. Zur Vermeidung eines Kurzschlusses können einzelne Abschnitte Kugelhalbschalenflächen der ersten Kugelhalbschale und der zweiten Kugelhalbschale ohne Außenschicht (Beschichtung) ausgeführt sein oder mit einer dazwischen angeordneten Isolierschicht oder einen isolierenden Element ausgeführt sein. Dies umfasst beispielsweise bevorzugt die Verbindungsfläche der beiden Kugelhalbschalen zueinander. Der Ausdruck „Außenschicht“ umfasst im Sinne der Erfindung bevorzugt eine Beschichtung auf der Oberfläche der Kugelhalbschale, besonders bevorzugt die inneren und äußeren Schalenoberflächen der jeweiligen Kugelhalbschale. Die Außenschicht weist Silber und/oder Siliziumverbindungen auf, bzw. gleichbedeutend mit „enthält“ Silber und/oder Siliziumverbindungen. Des Weiteren umfasst das erfindungsgemäße Hydrophon eine elektrische Kontaktierung der ersten Kugelhalbschale und der zweiten Kugelhalbschale. Eine Polymerummantelung umschließt die Hohlkugel und verhindert bzw. verlangsamt das Eindringen von Feuchtigkeit oder Schmutz. Das erfindungsgemäße Hydrophon ist dadurch gekennzeichnet, dass die Außenschicht über einen Haftvermittler mit der Polymerummantelung verbunden ist. Der Haftvermittler (bevorzugt Definitionen auch wie in „Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Bd. 3, S.1704, 1995“ beschrieben) umfasst bzw. enthält eine Verbindung der Formel $(M^1)_2[(M^2)F_6]$ mit $M^1 = H, NH_4, Li, Na, K, Rb, Cs$ und $M^2 = Ti, Zr$. Der erfindungsgemäße Haftvermittler erlaubt somit einen Verzicht auf Cr(VI) Verbindungen bei vergleichbarer oder besserer Haltbarkeit.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das radial polarisierte, piezoelektrische Material Blei-Zirkonat-Titanat (PZT).

Bevorzugt enthält die Polymerummantelung Silikone, Polyester, Polyether, Polyamide enthält, besonders bevorzugt Polyurethane. Besonders bevorzugt enthält die Polymerummantelung Konservierungsstoffe, Stabilisatoren (beispielsweise Oxidations- und UV-Stabilisatoren und/oder Weichmacher.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der Haftvermittler Anti-Korrosionsmittel.

Bevorzugt erfolgt die elektrische Kontaktierung der ersten Kugelhalbschale und der zweiten Kugelhalbschale über Lötstellen.

Die Erfindung umfasst des Weiteren ein Passivsonar umfassend ein wie voranstehend beschriebenes, erfindungsgemäßes piezokeramisches Hydrophon. Das Passivsonar oder auch Elektroakustische Unterwasserantenne wird bevorzugt in Unter- und Überwasserfahrzeugen eingesetzt. Beispiele für einen entsprechenden Aufbau, z.B. als eine an der Außenhaut befestigte Seitenantenne oder auch Elektroakustische Unterwasserantenne, finden sich in der DE 10 2004 037 987 A1 in Paragraph [0013] bis [0022].

In einer weiteren Ausgestaltung umfasst die Erfindung ein Überwasserfahrzeug oder Unterwasserfahrzeug umfassend ein wie voranstehend beschriebenes erfindungsgemäßes Passivsonar. Beispiele für bevorzugte Überwasserfahrzeuge oder Unterwasserfahrzeuge sind U-Boote, U-Boote mit AIP (Außenluftunabhängige Antriebsanlage/air-independent-propulsion) Antrieb, ASW (anti-Submarine-warfare)-Hubschrauber, Sonarbojen, Fregatten, Zerstörer, Korvetten, Schnellbote und/oder Tauchroboter.

Die Erfindung umfasst des Weiteren ein Verfahren zur Herstellung eines piezokeramisches Hydrophons mindestens umfassend die folgenden Schritte. In einem ersten Schritt wird eine Außenschicht umfassend Silber und/oder Siliziumverbindungen auf einer ersten Kugelhalbschale und einer zweiten Kugelhalbschalen aufgetragen. Das Auftragen kann beispielsweise über ein Auftragen mittels Pinsel, Sprühverfahren, Tauchverfahren oder auch über PVD (physical-vapor-deposition) oder CVD (chemical-vapor-deposition) erfolgen. In einem folgenden Schritt wird die Außenschicht gesintert und/oder kalziniert. Anschließend wird ein Haftvermittler umfassend eine Verbindung der Formel $(M^1)_2[(M^2)F_6]$ mit $M^1 = H, NH_4, Li, Na, K, Rb, Cs$ und $M^2 = Ti, Zr$ auf der Außenschicht vor oder nach einem Zusammenfügen der ersten Kugelhalbschale und der zweiten Kugelhalbschalen zu einer Hohlkugel aufgetragen. Das Auftragen des Haftvermittlers, beispielsweise in Form einer wässrigen Lösung, kann beispielsweise mittels Pinsel, Sprühverfahren, Tauchverfahren oder auch über PVD (physical-vapor-deposition) oder CVD (chemical-vapor-deposition) erfolgen.

Bevorzugt wird der Haftvermittler nach dem Auftragen getrocknet. Weiterhin erfolgt noch eine elektrische Kontaktierung der ersten Kugelhalbschale und der zweiten Kugelhalbschalen vor oder nach dem Zusammenfügen der ersten Kugelhalbschale und der

zweiten Kugelhalbschalen zu einer Hohlkugel. Abschließend wird eine Polymerummantelung, beispielsweise aus Polyurethan, um (bevorzugt abschließend um) die Hohlkugel angebracht. Das Anbringen kann beispielsweise über Einfüllen und Aushärten eines 2-Komponenten-Polyurethans erfolgen, beispielsweise ein Gießverfahren eines 2-Komponentensystems.

Bevorzugt wird die Oberfläche der ersten Kugelhalbschale und/oder der zweiten Kugelhalbschalen und/oder der ganzen Hohlkugel vor dem Auftragen der Außenschicht grundgestrahlt. Besonders bevorzugt wird die Oberfläche der ersten Kugelhalbschale und/oder der zweiten Kugelhalbschalen vor dem Auftragen der mit Korund grundgestrahlt. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass eine Grundstrahlung, insbesondere mit Korund, die Haftung der Polymerummantelung auf dem Haftvermittler und der Außenschicht merklich verbessert und erhöht.

In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt das Auftragen des Haftvermittlers über Sprühverfahren, Tauchverfahren und/oder Pinselverfahren.

Die Erfindung umfasst des Weiteren die Verwendung des voranstehend beschriebenen, erfindungsgemäßen piezokeramischen Hydrophon und/oder erfindungsgemäßen Passivsonar in Kriegs- und Forschungsschiffen, bevorzugt U-Booten, U-Booten mit AIP (air-independent-propulsion) Antrieb, ASW (anti-submarine-warfare)-Hubschraubern, Sonarbojen, Fregatten, Zerstörern, Korvetten, Schnellboten und/oder Tauchrobotern.

Des Weiteren wird die Erfindung anhand der folgenden Figur näher erläutert. Die Figur beschränkt dabei nicht den Schutzzumfang der Erfindung, sondern dient nur der beispielhaften Erläuterung. Die Figur ist nicht maßstabsgetreu.

Es zeigt:

Figur 1 eine schematische Querschnitt eines erfindungsgemäßen Hydrophons.

Figur 1 zeigt das erfindungsgemäße piezokeramische Hydrophon. Eine erste Kugelhalbschale (1) und eine zweite Kugelhalbschale (2) umfassend ein radial polarisiertes, piezoelektrisches Material (beispielsweise Blei-Zirkonat-Titanat (PZT)) sind zu einer Hohlkugel (3) zusammengesetzt. Die erste Kugelhalbschale (1) und die zweite Kugelhalbschale (2) weisen eine Außenschicht (4) auf. Die Außenschicht (4) weist (enthält) Silber und/oder Siliziumverbindungen auf. Zur Vermeidung eines Kurzschlusses können einzelne Abschnitte der Kugelhalbschalenflächen der ersten Kugelhalbschale (1) und der

zweiten Kugelhalbschale (2) ohne Außenschicht (4) ausgeführt sein. Eine Polymerummantelung (6) umschließt die Hohlkugel (3) mit Hohlkugelinnenraum (5) und verhindert bzw. verlangsamt das Eindringen von Feuchtigkeit oder Schmutz. Das erfindungsgemäße Hydrophon ist dadurch gekennzeichnet, dass die Außenschicht (4) über einen Haftvermittler (7) mit der Polymerummantelung verbunden ist. Der Haftvermittler (7) umfasst bzw. enthält eine Verbindung der Formel $(M^1)_2[(M^2)F_6]$ mit $M^1 = H, NH_4, Li, Na, K$ und $M^2 = Ti, Zr$. Der erfindungsgemäße Haftvermittler (7) erlaubt somit einen Verzicht auf Cr(VI) Verbindungen bei vergleichbarer oder besserer Haltbarkeit.

Bezugszeichenliste

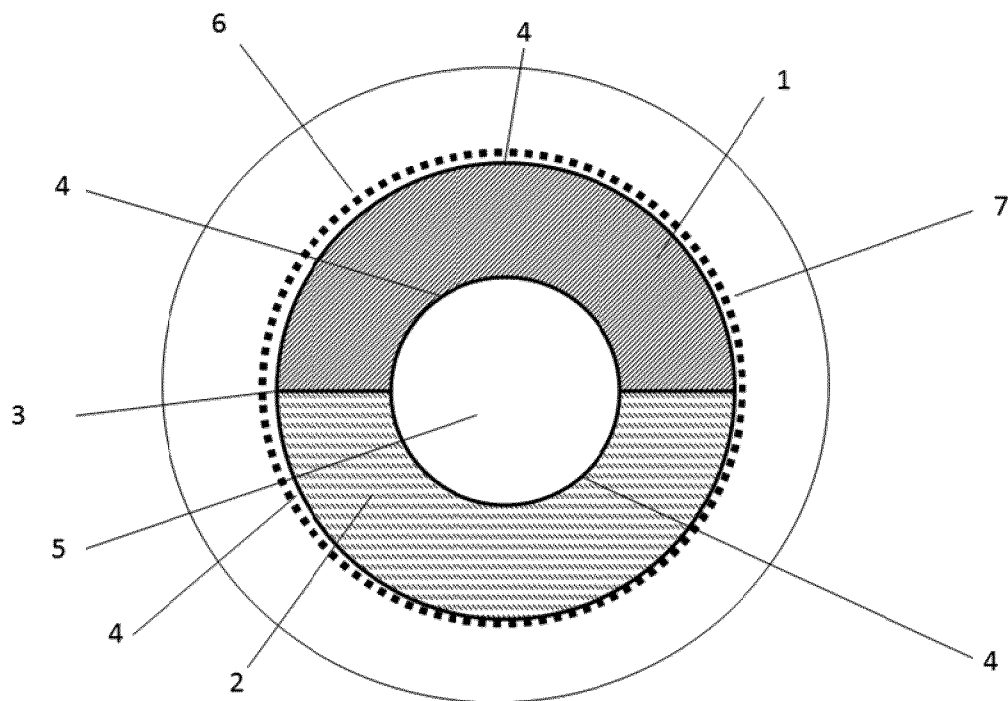
- (1) erste Kugelhalbschale
- (2) zweite Kugelhalbschale
- (3) Hohlkugel
- (4) Außenschicht
- (5) Hohlkugelinnenraum
- (6) Polymerummantelung
- (7) Haftvermittler
- (10) Trägerplatte
- (11) Leiterbahnen

Patentansprüche

1. Piezokeramisches Hydrophon mindestens umfassend die folgenden Elemente:
 - eine erste Kugelhalbschale (1) und eine zweite Kugelhalbschale (2) welche zu einer Hohlkugel (3) zusammengesetzt sind;
wobei die erste Kugelhalbschale (1) und die zweite Kugelhalbschale (2) ein radial polarisiertes, piezoelektrisches Material umfassen und die erste Kugelhalbschale (1) und die zweite Kugelhalbschale (2) eine Außenschicht (4) aufweist und die Außenschicht (4) Silber und/oder Siliziumverbindungen aufweist;
 - eine elektrische Kontaktierung (5) der ersten Kugelhalbschale (1) und der zweiten Kugelhalbschale (2); und
 - eine Polymerummantelung (6) der Hohlkugel (3);
dadurch gekennzeichnet, dass die Außenschicht (4) über einen Haftvermittler (7) mit der Polymerummantelung (6) verbunden ist und wobei der Haftvermittler (7) eine Verbindung der Formel $(M^1)_2[(M^2)F_6]$ mit $M^1 = H, NH_4, Li, Na, K, Rb, Cs$ und $M^2 = Ti, Zr$ umfasst.
2. Piezokeramisches Hydrophon nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das radial polarisierte, piezoelektrische Material (9) Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) umfasst.
3. Piezokeramisches Hydrophon nach einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymerummantelung Polyurethane, Silikone, Polyester, Polyether, Polyamide enthält, bevorzugt Polyurethane enthält.
4. Piezokeramisches Hydrophon nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymerummantelung (6) Konservierungsstoffe, Stabilisatoren und/oder Weichmacher enthält.
5. Piezokeramisches Hydrophon nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Haftvermittler (7) Anti-Korrosionsmittel enthält.
6. Piezokeramisches Hydrophon nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die elektrische Kontaktierung (5) der ersten Kugelhalbschale (1) und der zweiten Kugelhalbschale (2) über Lötstellen erfolgt.

7. Passivsonar umfassend ein Piezokeramisches Hydrophon nach einem der Ansprüche 1 bis 6.
8. Überwasserfahrzeug oder Unterwasserfahrzeug umfassend ein Passivsonar nach Anspruch 7, bevorzugt in U-Booten, U-Booten mit AIP (air-independent-propulsion) Antrieb, ASW (anti-Submarine-warfare)-Hubschraubern, Sonarbojen, Fregatten, Zerstörern, Korvetten, Schnellboten und/oder Tauchrobotern.
9. Verfahren zur Herstellung eines Piezokeramisches Hydrophon mindestens umfassend die folgenden Schritte:
 - Auftragen einer Außenschicht (4) umfassend Silber und/oder Siliziumverbindungen auf einer ersten Kugelhalbschale (1) und eine zweiten Kugelhalbschalen (2);
 - Sintern und/oder Kalzinieren der Außenschicht (4);
 - Auftragen eines Haftvermittlers (7) umfassend eine Verbindung der Formel $(M^1)_2[(M^2)F_6]$ mit $M^1 = H, NH_4, Li, Na, K, Rb, Cs$ und $M^2 = Ti, Zr$ auf der Außenschicht (4) vor oder nach einem Zusammenfügen der ersten Kugelhalbschale (1) und der zweiten Kugelhalbschalen (2) zu einer Hohlkugel (3);
 - elektrische Kontaktierung der ersten Kugelhalbschale (1) und der zweiten Kugelhalbschalen (2) vor oder nach dem Zusammenfügen der ersten Kugelhalbschale (1) und der zweiten Kugelhalbschalen (2) zu einer Hohlkugel (3); und
 - Aufbringen einer Polymerummantelung (6) um die Hohlkugel (3).
10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oberfläche der ersten Kugelhalbschale (1) und/oder der zweiten Kugelhalbschalen (2) und/oder die Hohlkugel (3) vor Auftragen der Außenschicht (4) grundgestrahlt werden, bevorzugt mit Korund grundgestrahlt werden.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Auftragen des Haftvermittlers (7) über Sprühverfahren, Tauchverfahren und/oder Pinselverfahren erfolgt.
12. Verwendung des Piezokeramisches Hydrophon nach einem der Ansprüche 1 bis 6 und/oder Passivsonar nach Anspruch 7 in Kriegs- und Forschungsschiffen, bevorzugt U-Booten, U-Booten mit AIP (air-independent-propulsion) Antrieb, ASW (anti-

submarine-warfare)-Hubschraubern, Sonarbojen, Fregatten, Zerstörern, Korvetten, Schnellboten und/oder Tauchrobotern.



Figur 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/054824**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H04R 1/44**(2006.01)i; **B06B 1/06**(2006.01)i; **H04R 17/02**(2006.01)i; **C09J 5/02**(2006.01)i

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)

H04R; B06B; C08J; C09J; G01H; C08K

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 102008029269 A1 (ATLAS ELEKTRONIK GMBH [DE]) 24 December 2009 (2009-12-24) cited in the application the whole document	1-12
A	DE 102015200277 A1 (SEMPERIT AG HOLDING [AT]) 28 July 2016 (2016-07-28) the whole document	1-12
A	EP 0100889 A1 (HOECHST AG [DE]) 22 February 1984 (1984-02-22) the whole document	1-12



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

11 May 2020

Date of mailing of the international search report

25 May 2020

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Kunze, Holger

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2020/054824

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
DE	102008029269	A1	24 December 2009	DE	102008029269	A1	24 December 2009
				EP	2304469	A2	06 April 2011
				IL	209939	A	31 July 2016
				KR	20110030560	A	23 March 2011
				WO	2009153113	A2	23 December 2009
DE	102015200277	A1	28 July 2016	DE	102015200277	A1	28 July 2016
				WO	2016113240	A1	21 July 2016
EP	0100889	A1	22 February 1984	BR	8303860	A	28 February 1984
				CA	1212189	A	30 September 1986
				EP	0100889	A1	22 February 1984
				ES	8407325	A1	01 October 1984
				US	4546141	A	08 October 1985

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. H04R1/44 B06B1/06 H04R17/02 C09J5/02
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

H04R B06B C08J C09J G01H C08K

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 10 2008 029269 A1 (ATLAS ELEKTRONIK GMBH [DE]) 24. Dezember 2009 (2009-12-24) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-12
A	DE 10 2015 200277 A1 (SEMPERIT AG HOLDING [AT]) 28. Juli 2016 (2016-07-28) das ganze Dokument	1-12
A	EP 0 100 889 A1 (HOECHST AG [DE]) 22. Februar 1984 (1984-02-22) das ganze Dokument	1-12



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

11. Mai 2020

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/05/2020

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

Kunze, Holger

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/054824

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102008029269 A1	24-12-2009	DE 102008029269 A1	24-12-2009
		EP 2304469 A2	06-04-2011
		IL 209939 A	31-07-2016
		KR 20110030560 A	23-03-2011
		WO 2009153113 A2	23-12-2009

DE 102015200277 A1	28-07-2016	DE 102015200277 A1	28-07-2016
		WO 2016113240 A1	21-07-2016

EP 0100889 A1	22-02-1984	BR 8303860 A	28-02-1984
		CA 1212189 A	30-09-1986
		EP 0100889 A1	22-02-1984
		ES 8407325 A1	01-10-1984
		US 4546141 A	08-10-1985
