



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
30.03.2005 Patentblatt 2005/13

(51) Int Cl.7: **B22F 1/00, C23C 4/06**

(21) Anmeldenummer: **04405536.6**

(22) Anmeldetag: **27.08.2004**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL HR LT LV MK

(72) Erfinder:
• **Kaiser, Andreas Franz-Josef, Dr.
8353 Elgg (CH)**
• **Ernst, Peter, Dr.
8174 Stadel b. Niederglatt (CH)**

(30) Priorität: **26.09.2003 EP 03405701**

(74) Vertreter: **Sulzer Management AG
KS/Patente/0067
Zürcherstrasse 12
8401 Winterthur (CH)**

(71) Anmelder: **Sulzer Metco (US) Inc.
Westbury, NY 11590 (US)**

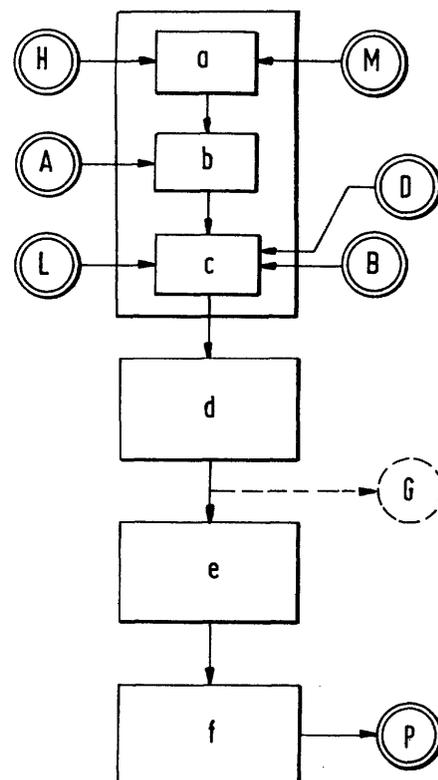
(54) **Verfahren zum Herstellen eines Hartstoff enthaltenden Granulats**

(57) Das Verfahren zum Herstellen eines Hartstoff (H) enthaltenden Granulats, das zum thermischen Spritzen verwendbar ist, umfasst folgende Schritte a) bis f):

- a) Vermengen von Hartstoffpartikeln (1) mit einem Pulver von Bindemetall (M), das sich zur Erzeugung einer die Hartstoffpartikel verbindenden Matrix (2) mittels Sinterns durch Calcinieren eignet;
- b) Hinzufügen zum Feststoff-Gemenge des Schritts a) von mindestens einem Sinterhilfsmittel, d.h. einem oder mehrerer als Sinterhilfe vorgesehene Additive (A);
- c) Aufschlämmen des Feststoff-Gemenges mit einer Flüssigkeit (L) zu einem Schlicker unter Hinzufügen mindestens eines Dispergiermittels (D) sowie mindestens eines Binders (B), wobei der Anteil an Flüssigkeit im Schlicker auf ein notwendiges Minimum reduziert wird;
- d) Sprühtrocknen des Schlickers, wobei die Flüssigkeit weitgehend von den Feststoffen (H, M) abgetrennt wird und die Feststoffe sich zu Körperchen (3) agglomerieren, die aufgrund des Binders oder der Binder ein stabiles Sprühgranulat (G) bilden und die jeweils eine Vielzahl von Hartstoffpartikeln enthalten;
- e) Calcinieren des Sprühgranulats bei einer Temperatur, bei der das Bindemetall eine Matrix (2) zwischen den Hartstoffpartikeln innerhalb der Körperchen ausbildet und die Dichte der Körperchen im Vergleich mit dem uncalcinierten Sprühgranulat um mindestens 10 % erhöht wird;
- f) Erzeugen eines pulverförmigen Produkts (P) durch Trennen der Körperchen, die aufgrund des Calcinierens aneinander haften, mittels einer me-

chanischen Einwirkung, insbesondere durch Brechen, wobei mittels Klassifizierung, beispielsweise Sieben, ein Pulver mit einer vorgegebenen Korngrößenverteilung hergestellt werden kann.

Fig.1



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines Hartstoff enthaltenden Granulats sowie ein mit dem Verfahren hergestelltes Spritzpulver, das für ein thermisches Spritzverfahren verwendbar ist.

[0002] Hartmetalle wie beispielsweise WC/Co sind Teilchenverbundwerkstoffe, in denen Partikel eines Hartstoffs (z.B. Wolframcarbid WC) in einer aus einem Bindemetall bestehenden Matrix (z.B. Cobalt Co) eingelagert sind. Ein anderer Hartstoff ist beispielsweise Siliciumcarbid SiC, ein anderes Bindemetall Nickel Ni oder eine Co-Ni-Legierung. Mittels thermischen Spritzverfahren lassen sich Hartmetall-Beschichtungen herstellen, wobei das Hartmetall granulatformig als Spritzpulver zum Einsatz kommt. Bei einem bekannten Verfahren zur Präparierung des Hartmetall-Granulats werden aus den Partikeln des Hartstoffs, dem Bindemetall in Form eines feinen Pulvers und einer Flüssigkeit ein schlickerartiges Gemenge erzeugt. Das Gemenge wird in einem besonderen Granulierverfahren getrocknet und zu einem fließfähigen Granulat geformt.

[0003] Bei einem Spritzverfahren geht immer ein beträchtlicher Anteil des Spritzpulvers dadurch verloren, dass ein Teil des Granulats von der zu beschichtenden Oberfläche abprallt, also nicht auf ihr abgelagert wird. Die Ablagerungs-Effizienz ("deposition efficiency"), nämlich der prozentuale Anteil an abgelagertem Granulat, ist abhängig von der Qualität des Spritzpulvers: Je grösser die Dichte der Granulatkörner ist, desto höher ist die Ablagerungs-Effizienz. Dies gilt auch bezüglich der Schüttdichte des Granulats. Bei dem genannten Granulierverfahren ergibt sich für die Schüttdichte des WC/Co-Pulvers weniger als 3.6 g/cm^3 ; und die Ablagerungs-Effizienz liegt unter 60 %.

[0004] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zum Herstellen eines Hartstoff enthaltenden Granulats zu schaffen, für das die Ablagerungs-Effizienz bei einem thermischen Spritzverfahren grösser als 60 % ist. Insbesondere soll die Schüttdichte von WC/Co-Granulat, das mit diesem Verfahren hergestellt werden kann, mindestens 3.7 g/cm^3 betragen. Diese Aufgabe wird durch das im Anspruch 1 definierte Verfahren gelöst.

[0005] Das Verfahren zum Herstellen eines Hartstoff enthaltenden Granulats, das zum thermischen Spritzen verwendbar ist, umfasst folgende Schritte a) bis f), wobei die drei Schritte a), b) und c) kombiniert als ein Schritt oder zwei Schritte durchführbar sind:

- a) Vermengen von Hartstoffpartikeln mit einem Pulver von Bindemetall, das sich zur Erzeugung einer die Hartstoffpartikel verbindenden Matrix mittels Sinterns durch Calcinieren eignet;
- b) Hinzufügen zum Feststoff-Gemenge des Schritts a) von mindestens einem Sinterhilfsmittel, d.h. einem oder mehrerer als Sinterhilfe vorgesehenen Additive;
- c) Aufschlännen des Feststoff-Gemenges mit ei-

ner Flüssigkeit zu einem Schlicker unter Hinzufügen mindestens eines Dispergiermittels sowie mindestens eines Binders, wobei der Anteil an Flüssigkeit im Schlicker auf ein notwendiges Minimum reduziert wird;

d) Sprühtrocknen des Schlickers, wobei die Flüssigkeit weitgehend von den Feststoffen abgetrennt wird und die Feststoffe sich zu Körperchen agglomerieren, die aufgrund des Binders oder der Binder ein stabiles Sprühgranulat bilden und die jeweils eine Vielzahl von Hartstoffpartikeln enthalten;

e) Calcinieren des Sprühgranulats bei einer Temperatur, bei der das Bindemetall eine Matrix zwischen den Hartstoffpartikeln innerhalb der Körperchen ausbildet und die Dichte der Körperchen im Vergleich mit dem uncalcinierten Sprühgranulat um mindestens 10 % erhöht wird;

f) Erzeugen eines pulverförmigen Produkts durch Trennen der Körperchen, die aufgrund des Calcinierens aneinander haften, mittels einer mechanischen Einwirkung, insbesondere durch Brechen, wobei mittels Klassifizierung, beispielsweise Sieben, ein Pulver mit einer vorgegebenen Korngrößenverteilung hergestellt werden kann.

[0006] Die abhängigen Ansprüche 2 bis 8 betreffen vorteilhafte Ausführungsformen des erfindungsgemässen Verfahrens. Ein mit diesem Verfahren hergestelltes Spritzpulver ist Gegenstand der Ansprüche 9 und 10.

[0007] Nachfolgend wird die Erfindung anhand der Zeichnungen erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 ein Blockschema zum erfindungsgemässen Verfahren und

Fig. 2 eine Veranschaulichung eines durch Sprühtrocknen gewonnenen Granulatkörperchens, das nach einem REM-Bild gezeichnet ist.

[0008] Das erfindungsgemässe Verfahren - siehe Figuren 1 und 2 - umfasst Schritte a) bis f), die den Blöcken a bis f in Fig. 1 entsprechen:

[0009] Beim Schritt a) werden Partikel 1 eines Hartstoffs H mit einem Pulver eines Bindemetalls M vermengt. Das Metall M eignet sich dazu, eine die Hartstoffpartikel 1 verbindende Matrix 2 herzustellen. Diese Matrix 2 ergibt sich bei einem Calcinieren, bei dem das Pulver des Bindemetalls M zusammensintert.

[0010] Beim Schritt b) wird zum Feststoff-Gemenge des Schritts a) mindestens ein Sinterhilfsmittel zugegeben. Sinterhilfsmittel sind Additive A, durch welche die Sintertemperatur um einige Kelvin abgesenkt wird und/oder die Verdichtung eines Sprühgranulats erhöht wird. Dieser Schritt b) kann mit dem Schritt a) kombiniert werden.

[0011] Beim Schritt c) wird das Feststoff-Gemenge mit einer Flüssigkeit L zu einem Schlicker ("slurry") auf-

geschlämmt. Es wird dabei gleichzeitig mindestens ein Dispergiermittel D sowie Binder B hinzugefügt. Der Anteil an Flüssigkeit L im Schlicker wird auf ein notwendiges Minimum reduziert; bei diesem Minimum ist das Verfahren des nachfolgenden Schritts d) gerade noch durchführbar. Dieser Schritt c) kann mit dem Schritt b) kombiniert werden, wobei der Schritt b) bereits den Schritt a) mitumfassen kann.

[0012] Beim Schritt d) wird der Schlicker durch Sprühtrocknen in eine Granulatform gebracht. Die Flüssigkeit L wird dabei weitgehend von den Feststoffen H, M abgetrennt. Das Sprühtrocknen wird so durchgeführt, dass die Feststoffe H, M zu Körperchen 3 agglomerieren, die aufgrund des Binders oder der Binder ein stabiles Sprühgranulat G bilden. Die Granulatkörperchen 3 dieses Zwischenprodukts G enthalten jeweils eine Vielzahl von Hartstoffpartikeln 1.

[0013] Beim Schritt e) wird das Sprühgranulat G calciniert, indem es in einem Ofen und beispielsweise als Schüttung in Tiegeln aus Graphit solchen Verfahrensbedingungen (Temperatur, Verweilzeit) ausgesetzt wird, bei denen sich das Sintern zwischen den Feststoffen H, M einstellt. Beim Sintern bildet das Bindemetall M innerhalb der Körperchen 3 die Matrix 2 zwischen den Hartstoffpartikeln 1 aus. Die Dichte der Körperchen 3 erhöht sich, so dass sie im Vergleich mit dem uncalcinierten Sprühgranulat G um mindestens 10 % grösser ist. Aufgrund des Calcinierens entsteht ein Verbund der Körperchen 3, wobei allerdings die Verbindungen des Verbunds wesentlich schwächer als jene innerhalb den Körperchen 3 sind.

[0014] Beim Schritt f) wird aus dem Verbund der calcinierten Körperchen 3 ein granulat- oder pulverförmiges Produkt P durch den Einsatz einer mechanischen Einwirkung erzeugt, wobei diese Einwirkung mit Vorteil durch ein Brechverfahren ("crushing process") ausgeübt wird. Mittels Klassifizierung, beispielsweise Sieben, ist ein Granulat oder Pulver mit einer vorgegebenen Korngrößenverteilung herstellbar.

[0015] Mit dem erfindungsgemässen Verfahren lässt sich ein Hartmetallpulver aus dem Hartstoff Wolframcarbid WC und aus dem Bindemetall Cobalt Co oder einer Co-Legierung herstellen. Ein anderer Hartstoff könnte beispielsweise Siliciumcarbid SiC sein; weitere Beispiele für das Bindemetall sind Nickel Ni oder eine Co-Ni-Legierung. Das Sprühtrocknen lässt sich mit einem handelsüblichen Zweistoff-Düsensystem durchführen, wobei heisse Luft mit einem Druck beispielsweise von 2 bar und bei einer Temperatur von 250 °C zum Trocknen und Granulieren des Schlickers zum Einsatz kommt. Es kann so beispielsweise 1 kg Schlicker pro Minute behandelt werden. Das Calcinieren des Sprühgranulats wird in einer Wasserstoff-Atmosphäre bei einer Temperatur in einem Bereich von 1050 bis 1300 °C, vorzugsweise bei rund 1250 °C durchgeführt.

[0016] Das in Fig. 2 gezeigte, vereinfacht gezeichnete Granulatkörperchen 3 ist aus WC und Co hergestellt worden. Die durch eine Punktierung angedeutete Matrix

2 umfasst in Wirklichkeit neben dem Bindemetall M auch eine Vielzahl von nicht dargestellten Poren. Die durch diese Poren gegebene Porosität hängt davon ab, mit wieviel Flüssigkeit L der Schlicker hergestellt worden ist (beim beschriebenen Beispiel ist L Wasser; es liesse sich auch ein organisches Lösungsmittel verwenden). Bei einer Aufschlämmung mit relativ viel Flüssigkeit L bildet sich ein grösserer, unerwünschter Hohlraum in einem zentralen Bereich des Körperchens 3 aus, aufgrund von dem die mittlere Dichte des Körperchens 3 kleiner als erwünscht ist. Indem ein Minimum an Flüssigkeit L verwendet wird, kann das Auftreten des zentralen Hohlraums verhindert werden. Dies ist für das in Fig. 2 abgebildete Körperchen 3 der Fall. Die Schüttdichte des uncalcinierten WC/Co-Granulats nimmt daher den angestrebten Wert von mindestens 3.0 g/cm³ an. Beim Calcinieren erhöht sich dieser Wert auf mindestens 3.7 g/cm³.

[0017] Zur Herstellung des Schlickers können folgende Stoffe verwendet werden:

als Flüssigkeit vorzugsweise Wasser;
als Dispergiermittel Polycarbonsäure, eine Polycarboxylat- oder Polymetacarboxylatverbindung, Polyethylenimine oder ein Aminoalkohol; und als Binder Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrolidin, Polysaccharid, Acrylpolymere und Copolymere, Stärke, Polyvinylpropylen, Polyethylenglykole oder eine Celluloseverbindung, beispielsweise Carboxymethylcellulose, Methylcellulose oder Hydroxyethylcellulose.

[0018] Als Sinterhilfsmittel kann ein Feststoff verwendet werden, der in Pulverform dem Feststoff-Gemenge des Schritts a) beigemischt wird. Oder das Sinterhilfsmittel kann gelöst in einem Lösungsmittel dem Gemenge zugefügt werden. Dabei kann das Lösungsmittel Wasser sein, das als Flüssigkeit L beim Aufschlämmen des Schlickers verwendet wird. Das Lösungsmittel kann aber auch eine zweite Flüssigkeit, die vorteilhafterweise vor dem Aufschlämmen mit Wasser durch Trocknen - ohne Bildung eines Sprühgranulats - entfernt wird. Der Anteil des Sinterhilfsmittels hat einen Wert im Bereich 10 - 10000 ppm, vorzugsweise 100 - 1000 ppm.

[0019] Beispiele für Sinterhilfsmittel, die dem Schlicker zugemischt werden können, sind einer der folgenden Stoffe oder mehrere dieser Stoffe:

- Oxid, gebildet aus einem der Elemente B, Si, Ge, P, Ti, Mn, das einen niedrigen Schmelzpunkt aufweist oder als Glasbildner einsetzbar ist;
- Borsäure, B(OH)₃, als lösliche Vorstufe in Wasser;
- Acetat von Ti, Mn;
- im verwendeten Lösungsmittel lösliche Salzverbindungen der oben genannten Elemente, die im verwendeten Lösungsmittel - vorzugsweise Wasser - löslich sind. Dies sind beispielsweise Mangan(II)acetat-dihydrat, Mangancarbonat, stabilisierte Titanalkoholate;

- feines SiO₂-Pulver (Quarzsand);
- Schlickeradditive, im allgemeinen Dispergiermittel, Binder oder Entschäumer, welche Si oder P oder beide Elemente enthalten. Beispiele sind Polysiloxane, z.B. AGITAN E256 der Firma Wacker Chemie, Natriumsilikate, z.B. Wasserglas, Polyphosphatverbindungen, Natriumsilikatverbindungen, z. B. PQ Silica der Firma Akzo;
- Graphit.

[0020] Die oben genannten Sinterhilfsmittel (B, C, Si...) können auch in einem anderen Prozessschritt, z. B. vor der Schlickerherstellung dem Co-Metal des WC/Co Gemisches zulegiert werden. Zusätzlich zu den oben genannten Sinterhilfsmitteln können Metalle, wie z.B. Cu zugesetzt werden, deren Legierung mit Co den Schmelzpunkt der Legierung erniedrigen; oder es wird die Benetzung der WC-Partikel mit dem Co beim Calcinieren gefördert.

[0021] Ein Beispiel zu einer Formulierung des Schlickers lautet (jeweils in Gewichtsprozenten):

84% WC/Co;
 12.3% H₂O;
 1% Polyethylen-imine (Dispergiermittel)
 1 % Polyvinylalkohol (Binder);
 0.5% Wasserglas (Binder mit Si);
 0.2% Polysiloxan-Entschäumer (Agitan E256).

[0022] Das erfindungsgemäss aus WC/Co hergestellte Spritzpulver hat einen Co-Anteil im Feststoff-Gemenge des Verfahrensschritts a) im Bereich von 10 bis 20 Gew-%. Die Schüttdichte des pulver- oder granulatförmigen Produkts P beträgt mindestens 3.7 g/cm³. Ein mittels Klassifizierung, beispielsweise Sieben, hergestelltes Pulver hat eine vorgegebenen Korngrössenverteilung, wie sie für ein typisches Spritzpulver üblich ist, mit Korngrössen beispielsweise zwischen rund 5 und 100 µm.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines Hartstoff (H) enthaltenden Granulats, das zum thermischen Spritzen verwendbar ist, folgende Schritte a) bis f) umfassend, wobei die drei Schritte a), b) und c) kombiniert als ein Schritt oder zwei Schritte durchführbar sind:

- a) Vermengen von Hartstoffpartikeln (1) mit einem Pulver von Bindemetall (M), das sich zur Erzeugung einer die Hartstoffpartikel verbindenden Matrix (2) mittels Sinterns durch Calcinieren eignet;
- b) Hinzufügen zum Feststoff-Gemenge des Schritts a) von mindestens einem Sinterhilfsmittel, d.h. einem oder mehrerer als Sinterhilfe

vorgesehenen Additive (A);

c) Aufschlämmen des Feststoff-Gemenges mit einer Flüssigkeit (L) zu einem Schlicker unter Hinzufügen mindestens eines Dispergiermittels (D) sowie mindestens eines Binders (B), wobei der Anteil an Flüssigkeit im Schlicker auf ein notwendiges Minimum reduziert wird;

d) Sprühtrocknen des Schlickers, wobei die Flüssigkeit weitgehend von den Feststoffen (H, M) abgetrennt wird und die Feststoffe sich zu Körperchen (3) agglomerieren, die aufgrund des Binders oder der Binder ein stabiles Sprühgranulat (G) bilden und die jeweils eine Vielzahl von Hartstoffpartikeln enthalten;

e) Calcinieren des Sprühgranulats bei einer Temperatur, bei der das Bindemetall eine Matrix (2) zwischen den Hartstoffpartikeln innerhalb der Körperchen ausbildet und die Dichte der Körperchen im Vergleich mit dem uncalcinieren Sprühgranulat um mindestens 10 % erhöht wird;

f) Erzeugen eines pulverförmigen Produkts (P) durch Trennen der Körperchen, die aufgrund des Calcinierens aneinander haften, mittels einer mechanischen Einwirkung, insbesondere durch Brechen, wobei mittels Klassifizierung, beispielsweise Sieben, ein Pulver mit einer vorgegebenen Korngrössenverteilung hergestellt werden kann.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** Wolframcarbid WC für die Hartstoffpartikel (1, H) sowie Cobalt Co oder eine Co-Legierung als Bindemetall (M) verwendet werden und dass das Calcinieren des Sprühgranulats als Schüttung in einer Wasserstoff-Atmosphäre bei einer Temperatur in einem Bereich von 1050 bis 1300 °C, vorzugsweise bei rund 1250 °C durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** folgende Stoffe verwendet werden:

- als Flüssigkeit (L) Wasser;
- als Dispergiermittel (D) Polycarbonsäure, eine Polycarboxylat- oder Polymetacarboxylatverbindung, Polyethylenimine oder ein Aminoalkohol;
- und als Binder (B) Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrolidin, Polysaccharid, Acryl-polymere und Copolymere, Stärke, Polyvinylpropylen, Polyethylenglykole oder eine Celluloseverbindung, beispielsweise Carboxymethylcellulose, Methylcellulose oder Hydroxyethylcellulose.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Sinterhilfsmittel

- (A) ein Feststoff verwendet wird, der in Pulverform dem Feststoff-Gemenge (H, M) des Schritts a) beigemischt wird, oder das Sinterhilfsmittel gelöst in einem Lösungsmittel dem Gemenge zugefügt wird, wobei das Lösungsmittel Wasser sein kann oder eine zweite Flüssigkeit, die vorteilhafterweise vor einem Aufschlännen mit Wasser durch Trocknen ohne Bildung eines Sprühgranulats entfernt wird. 5
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil der Sinterhilfsmittel (A) einen Wert im Bereich 10 - 10000 ppm, vorzugsweise 100 - 1000 ppm hat. 10
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Sinterhilfsmittel (A) dem Schlicker zugemischt wird und einer der folgenden Stoffe oder ein Gemisch von zwei oder mehr dieser Stoffe ist: 15
- Oxid, gebildet aus einem der Elemente B, Si, Ge, P, Ti, Mn, das einen niedrigen Schmelzpunkt aufweist oder als Glasbildner einsetzbar ist; 20
 - Borsäure, B(OH)₃; 25
 - in der Flüssigkeit (L) des Schlickers, vorzugsweise Wasser, lösliche Salzverbindungen der Elemente B, Si, Ge, P, Ti, Mn;
 - feines SiO₂-Pulver 30
 - Si- und/oder P-haltige Schlickeradditive, in Form von Dispergiermitteln, Binder oder Entschäumer;
 - Graphit. 35
7. Verfahren nach Anspruch 2 und einem der Ansprüche 3 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens ein Additiv (A) des Sinterhilfsmittels ein Metall, beispielsweise Cu, oder ein Oxid der Elemente B, Si, Ge, P, Ti oder Mn ist und dass dieses Additiv dem Co zulegiert wird, wobei durch das Zulegieren der Schmelzpunkt von Co erniedrigt oder die Benetzung der WC-Partikel mit dem Co beim Calcinieren gefördert wird. 40
8. Verfahren nach Anspruch 2 und einem der Ansprüche 3 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verfahrensparameter des Sprühtrocknens (d) und des Sinterns (e) so eingestellt werden, dass die Schüttdichte des Sprühgranulats (G) mindestens 3.0 g/cm³ und jene des calcinierten und gebrochenen Produkts (P) mindestens 3.7 g/cm³ betragen. 45
9. Spritzpulver, hergestellt mit dem Verfahren gemäss Anspruch 2 und einem der Ansprüche 3 bis 8, wobei das Feststoff-Gemenge (H, M) einen Co-Anteil hat, der im Bereich von 10 bis 20 Gew-% liegt, und die Schüttdichte dieses pulverförmigen Produkts (P) mindestens 3.7 g/cm³ beträgt. 55
10. Spritzpulver nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Grössenbereich der Bestandteile des Produkts (P), nämlich die Granulatkörperchen (3), mit einer unteren Grenze von 1 µm und einer oberen Grenze von 10 µm vorgegeben ist.

Fig.1

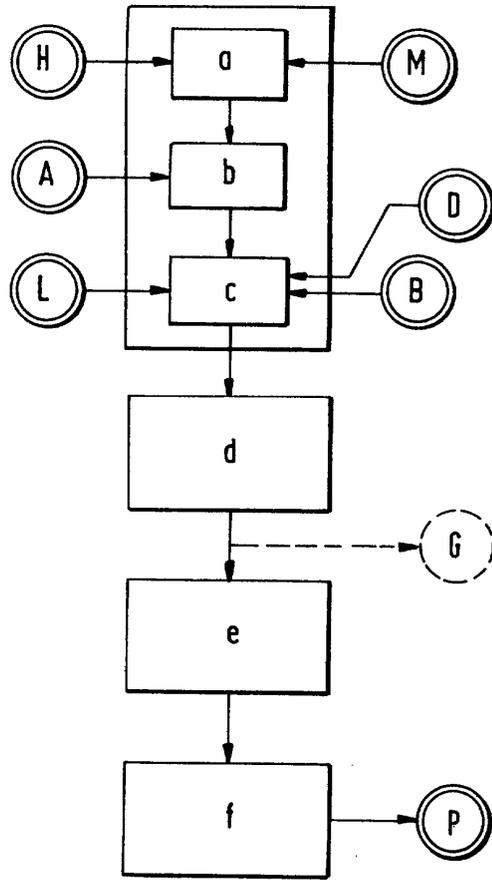
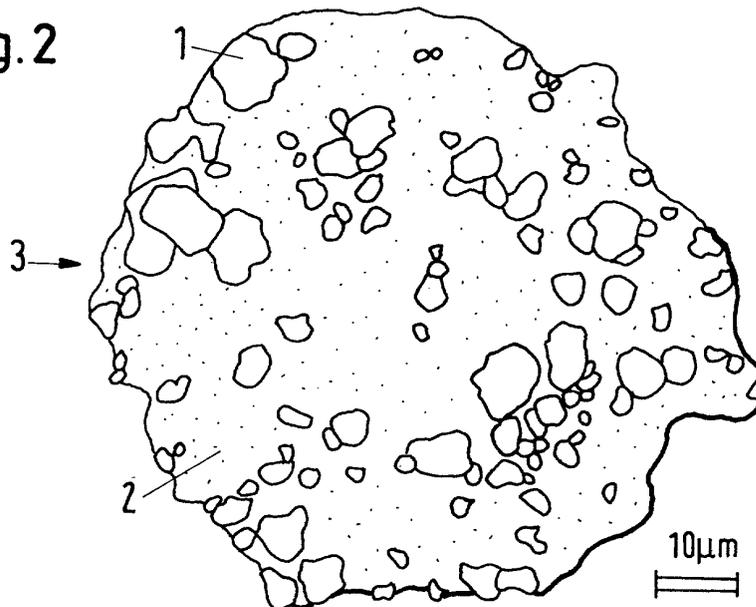


Fig.2





EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
Y	EP 1 153 652 A (SANDVIK AB) 14. November 2001 (2001-11-14) * Spalte 1, Zeile 12 - Zeile 34 * * Spalte 3, Zeile 30 - Zeile 45 * * Spalte 4, Zeile 20 - Spalte 5, Zeile 8; Beispiele 7-10 *	1-8	B22F1/00 C23C4/06
Y	----- DATABASE WPI Section Ch, Week 198526 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 1985-156965 XP002272991 & JP 60 089557 A (SHOWA DENKO KK) 20. Mai 1985 (1985-05-20) * Zusammenfassung *	1-8	
A	----- EP 0 657 237 A (SULZER METCO WESTBURY INC) 14. Juni 1995 (1995-06-14) * Seite 3, Zeile 25 - Zeile 48 *	1-8	
A	----- EP 1 126 043 A (FUJIMI INC) 22. August 2001 (2001-08-22) * Seite 2, Zeile 32 - Zeile 43 * * Seite 3, Zeile 29 - Zeile 35 *	1-8	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) B22F C23C C22C C04B
1 Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Berlin		Abschlußdatum der Recherche 20. Januar 2005	Prüfer Cubas Alcaraz, J
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 04 40 5536

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

20-01-2005

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1153652 A	14-11-2001	SE 516324 C2	17-12-2001
		EP 1153652 A1	14-11-2001
		SE 0001714 A	10-11-2001
		US 2002010219 A1	24-01-2002

JP 60089557 A	20-05-1985	KEINE	

EP 0657237 A	14-06-1995	US 5419976 A	30-05-1995
		BR 9404898 A	08-08-1995
		CA 2136147 A1	09-06-1995
		DE 69423075 D1	30-03-2000
		DE 69423075 T2	08-06-2000
		EP 0657237 A1	14-06-1995
		JP 7258819 A	09-10-1995

EP 1126043 A	22-08-2001	JP 2001234320 A	31-08-2001
		AT 269428 T	15-07-2004
		CA 2337322 A1	17-08-2001
		CN 1309106 A	22-08-2001
		DE 60103784 D1	22-07-2004
		EP 1126043 A1	22-08-2001
		TW 527439 B	11-04-2003
		US 2001019742 A1	06-09-2001

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82