

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 657 320 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**17.05.2006 Patentblatt 2006/20**

(51) Int Cl.:  
**C22C 33/02 (2006.01) B22F 1/00 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **05018859.8**

(22) Anmeldetag: **31.08.2005**

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

(30) Priorität: **04.11.2004 DE 102004053222**

(71) Anmelder: **Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG  
Chemische  
Fabriken  
56112 Lahnstein (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Quirnbach, Peter, Dr.  
56235 Hundsdorf (DE)**  
• **Hölzgen, Michael, Dipl.-Ing.  
56424 Ebernahn (DE)**  
• **Vuin, Alfred, Dipl.-Ing.  
65183 Wiesbaden (DE)**

(74) Vertreter: **Berkenbrink, Kai-Oliver et al  
Turmstrasse 22  
40878 Ratingen (DE)**

(54) **Flüssigkeit, deren Verwendung zur Aufbereitung von Pulvermischungen auf Eisen- oder Edelstahlbasis sowie ein Verfahren zur Aufbereitung von Pulvermischungen auf Eisen- oder Edelstahlbasis**

(57) Die Erfindung betrifft eine Flüssigkeit, deren Verwendung zur Aufbereitung von Pulvermischungen auf Eisenbasis sowie ein Verfahren zur Aufbereitung von Pulvermischungen auf Eisenbasis durch Sprühtrocknen.

Die Flüssigkeit enthält Wasser, Inhibitor, Stabilisator und gegebenenfalls weitere Stoffe.

**EP 1 657 320 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft eine Flüssigkeit, deren Verwendung zur Aufbereitung von Pulvermischungen auf Eisen- oder Edelstahlbasis sowie ein Verfahren zur Aufbereitung von Pulvermischungen auf Eisen- oder Edelstahlbasis.

**[0002]** In der Pulvermetallurgie werden Metall- und insbesondere auf Eisen oder Edelstahl basierende Pulvermischungen verwendet, um hieraus hoch beanspruchbare Teile herzustellen.

**[0003]** Hierzu werden zunächst geeignete Eisen- und Edelstahlpulver-Mischungen aufbereitet, zu einem Formteil gepresst und das dabei entstehende Formteil (der Grünling) zum fertigen Teil gesintert.

**[0004]** Pulvermischungen auf Eisen- oder Edelstahlbasis für die Pulvermetallurgie sind regelmäßig zusammengesetzt aus einem Eisenpulver, einem Legierungspulver, wie beispielsweise einem Kupfer-, Graphit- oder Eisenphosphitpulver sowie einem weiteren Stoff, der als Presshilfsmittel wirkt.

**[0005]** Für den als Presshilfsmittel wirkenden Stoff werden üblicherweise Wachse oder Stearate, beispielsweise Zink-, Aluminium-, Blei- oder insbesondere Ethylen-bis-stearat (EBS) eingesetzt.

**[0006]** Pulvermischungen der vorgenannten Art neigen dazu, sich wieder zu entmischen. Am Ende des Aufbereitungsprozesses beziehungsweise des Mischvorgangs liegt dadurch regelmäßig keine optimal homogene Pulvermischung vor. Die aus entsprechend inhomogenen Pulvermischungen hergestellten Formkörper weisen häufig mangelhafte Eigenschaften auf.

**[0007]** Problematisch ist weiterhin, dass die Pulvermischungen, die wie vorstehend aufbereitet worden sind, nur eine mangelnde Grünfestigkeit aufweisen. Die Formgebung und anschließende Formerhaltung der Grünlinge ist dadurch sehr kompliziert. Die mangelnde Grünfestigkeit kann schließlich auch zu mangelhaften Eigenschaften des hieraus gesinterten Formkörpers führen.

**[0008]** Schließlich neigen die wie vorstehend aufbereiteten Pulvermischungen dazu, zu "stauben", da der Feinstkornanteil nicht ausreichend in die Pulvermischung eingebunden ist.

**[0009]** Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Weg aufzuzeigen, wie Pulvermischungen auf Eisen- und/oder Edelstahlbasis aufbereitet werden können, ohne dass die vorstehend beschriebenen Nachteile auftreten.

**[0010]** Erfindungsgemäß gelöst wird diese Aufgabe durch die zur Verfügungstellung einer Flüssigkeit zur Aufbereitung von Pulvermischungen auf Eisen- oder Edelstahlbasis, die

- Wasser,
  - Inhibitor,
  - Stabilisator und
  - gegebenenfalls weitere Stoffe
- enthält.

**[0011]** Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass die oben beschriebenen Nachteile bei der Aufbereitung von Pulvermischungen auf Eisen- oder Edelstahlbasis verhindert werden können, wenn die Pulvermischungen nicht - wie bisher - trocken, sondern in der anmeldungsgemäßen Flüssigkeit aufbereitet also insbesondere hierin gemischt werden.

**[0012]** Dazu wird die Pulvermischung auf Eisen- oder Edelstahlbasis zunächst in der anmeldungsgemäßen Flüssigkeit gemischt und anschließend getrocknet.

**[0013]** Die Pulvermischung kann allein aus einem Eisen- und/oder Edelstahlpulver sowie einem Legierungspulver bestehen; auf die Zugabe eines Presshilfsmittels, wie beispielsweise eines pulverförmigen Stearates, kann verzichtet werden.

**[0014]** Um eine Reaktion des Wassers mit dem Eisen- oder Edelstahlpulver, also insbesondere beispielsweise dessen Hydrolyse, zu verhindern, weist die Flüssigkeit neben Wasser mindestens einen Inhibitor auf.

**[0015]** Inhibitoren haben die Aufgabe, die Komponenten der auf Eisen oder Edelstahl basierenden Pulvermischung zu ummanteln beziehungsweise die Sauerstoffanlagerung an die Teilchen der Pulvermischung derart zu regulieren, dass diese im Wasser nicht hydrolysieren beziehungsweise eine sonstige Reaktion mit dem Wasser eingehen.

**[0016]** Frühere Versuche, Pulvermischungen auf Eisenbasis in Wasser zu mischen scheiterten regelmäßig daran, dass eine Reaktion der Eisenpartikel mit dem Wasser nicht verhindert werden konnte. Durch einen Inhibitor, insbesondere durch einen oder mehrere der nachfolgend genannten Inhibitoren, kann diese Reaktion nunmehr vollständig oder zumindest weitgehend unterbunden werden.

**[0017]** Als Inhibitoren verwendet werden können beispielsweise Benzoate, ethanolaminische Borsäure, Phosphate und Phosphonate sowie Benzotriazole, Tolyltriazole, Natrium-Mercaptobenztriazole, Amino-Alkyl-Benzimidazole und Mischungen daraus. Alternativ oder kumulativ können als Inhibitor Molybdate, Nitrite, Sebazate, Silikate und Mischungen daraus eingesetzt werden.

**[0018]** Bisher war unbekannt, dass diese Substanzen als hervorragende Inhibitoren bei der flüssigen Aufbereitung von Pulvermischungen auf Eisen- oder Edelstahlbasis beziehungsweise dem Mischen von eisen- und edelstahlbasierten Pulvermischungen in Wasser wirken.

**[0019]** Als weiteren Stoff kann die anmeldungsgemäße Flüssigkeit beispielsweise Presshilfsmittel enthalten.

**[0020]** Als Presshilfsmittel können z.B. Wachse emulsionen eingesetzt werden. Die Wachse emulsion kann beispielsweise eine Wachse emulsion auf Basis von Paraffin, oxidiertem Paraffin, Polyethylen, Polypropylen, Stearate, Amidwachse wie zum Beispiel Ethylen-bis-stearylamid, Stearylamid oder Mischungen daraus sein.

**[0021]** Erfindungsgemäß wurde erkannt, dass Wachs beziehungsweise ein Stearat sowohl als Presshilfsmittel als auch als Inhibitor in einer Wasser basierenden Flüssigkeit

sigkeit, in der auf Eisen oder Edelstahl basierende Pulvermischungen gemischt werden sollen, wirkt. Das Wachs beziehungsweise Stearat kann jedoch nur dann eingesetzt werden kann, wenn dieses als Emulsion in der Flüssigkeit vorliegt. Die Zugabe von Wachs beziehungsweise einem Stearat in nicht-emulgierter Form würde zu keiner Verteilung des Wachses im Wasser führen. Entsprechend scheiterten frühere Versuche, Wasser als Flüssigkeit zur Aufbereitung von eisenbasierten Pulvermischungen zu verwenden, da sich die nicht-emulgierten Wachse beziehungsweise Stearate im Wasser nicht lösten beziehungsweise verteilen.

**[0022]** Durch den Stabilisator wird die Viskosität der Flüssigkeit reguliert. Insbesondere werden anmeldungsgemäß Stabilisatoren eingesetzt, die die Viskosität des Wassers erhöhen, so dass das Absinken der Komponenten der Pulvermischung in der Flüssigkeit erschwert wird und einer Entmischung dadurch entgegengetreten wird.

**[0023]** Als Stabilisatoren können beispielsweise Cellulosen eingesetzt werden, beispielsweise Celluloseether, beispielsweise Hydroxyethylcellulosen, Hydroxypropylcellulosen, Methylcellulosen, Methylethylhydroxy-cellulosen, Methylpropylhydroxycellulosen oder Mischungen daraus. Alternativ oder kumulativ können Alginat, Stärke, Stärkeether, Guar, Guarether, Xanthan oder Mischungen daraus als Stabilisatoren eingesetzt werden.

**[0024]** Kumulativ oder alternativ zu den vorgenannten Inhibitoren kann die anmeldungsgemäße Flüssigkeit als Inhibitor insbesondere auch Carbonsäuren und/oder Amine oder deren jeweilige Derivate enthalten. Insbesondere Carbonsäure-Derivate erweisen sich in dem mit Amin neutralisierten Zustand als besonders wirksame Inhibitoren.

**[0025]** Als Carbonsäuren können bevorzugt Dicarbonsäuren und/oder Triazinderivate eingesetzt werden. Dicarbonsäuren können beispielsweise insbesondere 1,8-Oktandicarbonsäure, 1,9-Nonandicarbonsäure, 1,10-Decandicarbonsäure (Sebacinsäure), 1,11-Undecandicarbonsäure, 1,12-Dodecandicarbonsäure und so weiter bis einschließlich 1,16-Hexadecandicarbonsäure sein. Bezüglich der Triazinderivate können beispielsweise insbesondere 1,3,5-Triazinderivate, vor allem 1,3,5-Triazin-2,4,6-Triamintricarbonsäure vorgesehen sein.

**[0026]** Als Amine können bevorzugt Ethanolamine und/oder Imidazoline eingesetzt werden. Ethanolamine können beispielsweise insbesondere Triethanolamin, Diethanolamin, Monoethanolamin und/oder Trishydroxymethylaminomethan sein. Bezüglich der Imidazoline können neben Polymere mitenthaltenden Imidazol-Einheiten auch nicht polymere Imidazol-Derivate, wie zum Beispiel 2-(2-Hepadec-8-enyl-2-imidazolin-1-yl)ethanol vorgesehen sein. Es können auch diesen letzteren ähnliche Imidazolverbindungen vorgesehen sein, zum Beispiel Imidazolin-Derivate, wie zum Beispiel Hydroxyethyl-, Aminoethyl- und/oder Amidoethyl-Imidazol-derivate. Als Alkylreste können Reste von Öl- und Tallöl-

Fettsäuren bis zur Octansäure vorhanden sein.

**[0027]** Erfindungsgemäß wurde festgestellt, dass die vorgenannten Inhibitoren besonders effektiv sind, wenn diese in Kombination von Aminen und Carbonsäuren, jeweils insbesondere solchen der vorgenannten Art, vorliegen.

**[0028]** Überraschenderweise wurde erfindungsgemäß ferner festgestellt, dass durch sämtliche der vorgenannten Inhibitoren, insbesondere auch die vorgenannten Carbonsäuren und Amine, die Viskosität der Flüssigkeit reguliert werden kann, diese also als Stabilisatoren wirken können. Nach einer Ausführungsform ist daher vorgesehen, auf die Zugabe eines separaten Stabilisators zu verzichten. In diesem Fall stellen die verwendeten Inhibitoren gleichzeitig Stabilisatoren im Sinne der Anmeldung dar.

**[0029]** Wenigstens einer der weiteren Stoffe in der Flüssigkeit kann beispielsweise ein Dispergiermittel sein, beispielsweise Polyacrylsäuren.

**[0030]** Als weiterer Stoff kann aber auch ein temporärer Binder in der Flüssigkeit vorhanden sein, beispielsweise ein temporärer Binder auf Basis Polyacrylate, Polyvinylacetate, Polyvinylalkohole wie auch Cellulose- und Stärkederivate oder Mischungen daraus.

**[0031]** Durch die Verwendung der anmeldungsgemäßen Flüssigkeit wird die Aufbereitung von Pulvermischungen auf Eisen- oder Edelstahlbasis nicht nur stark verbessert, sondern auch die Eigenschaften der aus diesen Mischungen erstellten, gesinterten Formteile sind gegenüber den Formteilen nach dem Stand der Technik stark verbessert.

**[0032]** So kann durch die Verwendung der anmeldungsgemäßen Flüssigkeit ein Stauben der Pulvermischungen praktisch vollständig verhindert werden. Auch kann die Grünfestigkeit der geformten Grünlinge stark erhöht werden.

**[0033]** Die aus den Pulvermischungen, die mit der anmeldungsgemäßen Flüssigkeit aufbereitet worden sind, hergestellten (gesinterten) Formteile weisen sich durch hervorragende Eigenschaften, insbesondere eine hohe Homogenität und Festigkeit aus.

**[0034]** Zur Aufbereitung einer eisen- und/oder edelstahlbasierten Pulvermischung mit der anmeldungsgemäßen Flüssigkeit wird die Pulvermischung zunächst in der anmeldungsgemäßen Flüssigkeit gemischt und anschließend getrocknet.

**[0035]** Die Homogenisierung der Pulvermischung in der anmeldungsgemäßen Flüssigkeit kann durch bekannte Mischaggregate vorgenommen werden, beispielsweise Attritoren.

**[0036]** Die Mischdauer in der Flüssigkeit kann beispielsweise 1 bis 3 Stunden betragen.

**[0037]** Nach der Mischung der Pulvermischung in der anmeldungsgemäßen Flüssigkeit wird die feuchte Pulvermischung einem Trocknungsaggregat, beispielsweise einer Sprühtrocknungsanlage, zugeführt.

**[0038]** In der Trocknungsanlage, beispielsweise einer Sprühtrocknungsanlage, wird die feuchte Mischung zu

einem Granulat verdüst.

**[0039]** Dabei bildet eine in der anmeldungsgemäßen Flüssigkeit gemischte Pulvermischung ein charakteristisches Granulat aus, das sich neben Anteilen an Vollgranulat insbesondere auch durch einen Anteil an Hohlgranulat auszeichnet.

**[0040]** Aufgrund des regelmäßig gebildeten Anteils an Hohlgranulat kann das getrocknete Granulat in Formwerkzeugen, üblicherweise in Pressen, sehr effektiv zu Grünlingen geformt werden.

**[0041]** Eine Beschädigung des Formwerkzeugs, besonders der bewegten Teile eines ebensolchen, durch ein etwaiges Stauben des Granulats ist durch die Verwendung der anmeldungsgemäßen Flüssigkeit verhindert.

**[0042]** Wie oben bereits ausgeführt, wurde erfindungsgemäß festgestellt, dass die Wachsemulsion, neben ihrer Eigenschaft als Presshilfsmittel, gleichzeitig auch als hervorragender Inhibitor agiert, wodurch die Homogenität und Gründichte beziehungsweise -festigkeit des gepressten Formteils bei gleichem Pressdruck (im Vergleich zum Pressdruck beziehungsweise den Eigenschaften eines Formteils, das nach dem Stand der Technik aufbereitet wurde) erhöht ist beziehungsweise nur einer geringerer Pressdruck erforderlich ist, um beim Formteil die gleichen Eigenschaften zu erhalten, die es ohne die Verwendung einer Wachsemulsion in der anmeldungsgemäßen Flüssigkeit erhalten würde.

**[0043]** Der Grünling wird schließlich einer Wärmebehandlung unterzogen und dabei zum Eisen- oder Edelstahlprodukt gesintert.

**[0044]** Die anmeldungsgemäße Flüssigkeit kann beispielsweise wie folgt zusammengesetzt sein (die nachfolgenden Angaben in Gewichts-%, soweit nicht anders angegeben, bezogen auf das Gesamtgewicht der Flüssigkeit):

- Wasser: 25-99 Gew.-%, also beispielsweise auch 68-98 Gew.-% oder 82-93 Gew.-%;
- Inhibitor: 0,02-50 Gew.-%, also beispielsweise auch 1-7 Gew.-% oder 1-4 Gew.-%;
- Stabilisator: 0,005-7 Gew.-%, also beispielsweise auch 0,05-4 oder 0,1-1 Gew.-%;
- Weitere Stoffe: 0-20 Gew.-%.

**[0045]** Wachsemulsion kann beispielsweise in Anteilen von 0,5-35 Gew.-%, also beispielsweise auch in Anteilen von 1-15 Gew.-% oder von 4-12 Gew.-% in der Flüssigkeit vorliegen.

**[0046]** Carbonsäure kann beispielsweise in Anteilen von 0,1 bis 5 Gew.-%, also beispielsweise auch in Anteilen von 0,5 bis 4 Gew.-% in der Flüssigkeit vorliegen.

**[0047]** Amine können beispielsweise in Anteilen von 0,1 bis 7 Gew.-%, also beispielsweise auch in Anteilen von 0,5 bis 5 Gew.-% in der Flüssigkeit vorliegen.

**[0048]** Dispergiermittel kann beispielsweise in Anteilen von 0,01-33 Gew.-%, also beispielsweise auch in Anteilen von 0,05-6 Gew.-% oder von 0,1-3 Gew.-% in der

Flüssigkeit vorliegen.

**[0049]** Die anmeldungsgemäße Flüssigkeit kann beispielsweise mit der 3- bis 7-fachen Menge an einer eisen- oder edelstahlbasierten Pulvermischung zur feuchten Mischung gemischt werden.

**[0050]** Nachfolgend werde zwei Beispiele für eine anmeldungsgemäße Flüssigkeit angegeben:

Beispiel 1:

- Wasser: 88,2 Gew.-%;
- Inhibitor in Form von Monoethanolaminborat: 2,2 Gew.-%;
- Stabilisator in Form von Methylcellulose: 0,4 Gew.-%;
- Wachsemulsion in Form einer 50%-igen Paraffinemulsion: 8,8 Gew.-%;
- Dispergiermittel in Form von Polyammoniumacrylat: 0,4 Gew.-%.

Beispiel 2:

- Wasser: 84,7 Gew.-%;
- Inhibitor in Form von Monoethanolaminphosphat: 2,8 Gew.-%;
- Stabilisator in Form von Methylhydroxypropylcellulose: 0,6 Gew.-%;
- Wachsemulsion in Form einer 50%-igen Polypropylenemulsion: 11,3 Gew.-%;
- Dispergiermittel in Form von Polyammoniumacrylat: 0,6 Gew.-%.

Beispiel 3:

- Wasser: 88,2 Gew.-%;
- Inhibitor in Form von 1,10-Decandicarbonsäure: 2,1 Gew.-%;
- Inhibitor in Form von Triethanolamin: 2,1 Gew.-%;
- Wachsemulsion in Form einer 50%-igen Paraffinemulsion: 7,6 Gew.-%.

**[0051]** Bei Beispiel 3 nehmen die Inhibitoren gleichzeitig die Funktion als Stabilisator wahr.

**[0052]** In der feuchten Pulvermischung aus der anmeldungsgemäßen Flüssigkeit und der Eisen/Edelstahl-Pulvermischung können neben 100 Gew.-% Eisen/Edelstahl-Partikeln beispielsweise zusätzlich die folgenden Teile an den Komponenten der Flüssigkeit vorliegen:

- 8-200 Gew.-% Wasser, also beispielsweise auch 12-70 oder 12-30 Gew.-% Wasser;
- 0,05-10 Gew.-% Inhibitor, also beispielsweise auch 0,2-2 Gew.-% Inhibitor;
- 0,01-5 Gew.-% Stabilisator, also beispielsweise auch 0,05-1 oder 0,05-0,5 Gew.-% Stabilisator.

**[0053]** Neben den 100 Gew.-% Eisen/Edelstahl-Parti-

keln und den vorgenannten Komponenten können in der feuchten Mischung beispielsweise 5 Gew.-% Wachse-  
mulsion, also beispielsweise auch 0,1-20 oder 0,5-4  
Gew.-% Wachse-  
mulsion und/oder 0,01-5 Gew.-% Dis-  
pergiermittel, also beispielsweise auch 0,05-1 Disper-  
giermittel vorliegen.

## Patentansprüche

1. Flüssigkeit zur Aufbereitung von Pulvermischungen  
auf Eisen- oder Edelstahlbasis, enthaltend

- a) Wasser;
- b) Inhibitor;
- c) Stabilisator und
- d) gegebenenfalls weitere Stoffe.

2. Flüssigkeit nach Anspruch 1, bei der der Inhibitor  
wenigstens einer der nachfolgenden Stoffe ist: Ben-  
zoate, ethanolaminische Borsäure, Phosphate und  
Phosphonate sowie Benzotriazole, Tolyltriazole,  
Natrium-Mercaptobenztriazole, Amino-Alkyl-Benzi-  
midazole, Molybdate, Natriumnitrit, Sebazate oder  
Silikate.

3. Flüssigkeit nach Anspruch 1, bei der der Inhibitor  
wenigstens einer der nachfolgenden Stoffe ist: Car-  
bonsäuren, Amine oder deren Derivate.

4. Flüssigkeit nach Anspruch 1, bei der der Stabilisator  
wenigstens einer der nachfolgenden Stoffe ist: Cel-  
luloseether, Alginat, Stärke, Stärkeether, Guar, Gua-  
rether oder Xanthan.

5. Flüssigkeit nach Anspruch 1, bei der wenigstens ei-  
ner der weiteren Stoffe eine Wachse-  
mulsion ist.

6. Flüssigkeit nach Anspruch 5 mit einer Wachse-  
mulsion auf Basis von wenigstens einem der folgenden  
Stoffe: Paraffin, oxidiertes Paraffin, Polyethylen, Po-  
lypropylen oder Amidwachs wie beispielsweise  
Ethylen-bis-stearylamid, Stearylamid oder Stearat.

7. Flüssigkeit nach Anspruch 1, bei der wenigstens ei-  
ner der weiteren Stoffe ein Dispergiermittel ist.

8. Flüssigkeit nach Anspruch 7, bei der das Dispergier-  
mittel eine Polyacrylsäure ist.

9. Flüssigkeit nach Anspruch 1, bei der wenigstens ei-  
ner der weiteren Stoffe ein temporärer Binder ist.

10. Verwendung einer Flüssigkeit nach Anspruch 1 zur  
Aufbereitung von Pulvermischungen auf Eisen- oder  
Edlestahlbasis.

11. Verwendung einer Flüssigkeit nach Anspruch 10 als

Mischflüssigkeit zur Aufbereitung von Pulvermi-  
schungen auf Eisen- oder Edelstahlbasis.

12. Verfahren zur Aufbereitung von Pulvermischungen  
auf Eisen- oder Edelstahlbasis, bei dem eine Pulver-  
mischung auf Eisen- oder Edelstahlbasis zunächst  
in einer Flüssigkeit gemäß Anspruch 1 gemischt und  
anschließend getrocknet wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem die Trocknung  
in einer Sprühtrocknungsanlage erfolgt.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 05 01 8859

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                         | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                  | Betrifft Anspruch                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC) |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                 | GB 2 081 733 A (SUMITOMO CHEMICAL CO LTD)<br>24. Februar 1982 (1982-02-24)<br>* das ganze Dokument * | 1,4-7,<br>9-13                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | C22C33/02<br>B22F1/00              |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                 | US 6 261 336 B1 (BEHI MOHAMMAD ET AL)<br>17. Juli 2001 (2001-07-17)<br>* das ganze Dokument *        | 1,2,7,<br>10-12                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                    |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                 | EP 0 471 123 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY)<br>19. Februar 1992 (1992-02-19)<br>* das ganze Dokument * | 1,3,4,<br>7-12                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                    |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)    |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | C22C<br>B22F                       |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                    |
| Recherchenort<br>München                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                      | Abschlußdatum der Recherche<br>18. Januar 2006                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Prüfer<br>Alvazzi Delfrate, M      |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE<br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : mündliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |                                                                                                      | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |                                    |

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 05 01 8859

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.

18-01-2006

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument |    | Datum der<br>Veröffentlichung |    | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie |  | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|----|-------------------------------|----|-----------------------------------|--|-------------------------------|
| GB 2081733                                         | A  | 24-02-1982                    | CA | 1180839 A1                        |  | 08-01-1985                    |
|                                                    |    |                               | DE | 3132277 A1                        |  | 16-06-1982                    |
|                                                    |    |                               | FR | 2488597 A1                        |  | 19-02-1982                    |
|                                                    |    |                               | JP | 57038896 A                        |  | 03-03-1982                    |
|                                                    |    |                               | NL | 8103692 A                         |  | 01-03-1982                    |
| -----                                              |    |                               |    |                                   |  |                               |
| US 6261336                                         | B1 | 17-07-2001                    | AU | 7723301 A                         |  | 13-02-2002                    |
|                                                    |    |                               | CA | 2418069 A1                        |  | 07-02-2002                    |
|                                                    |    |                               | EP | 1313582 A2                        |  | 28-05-2003                    |
|                                                    |    |                               | WO | 0209900 A2                        |  | 07-02-2002                    |
| -----                                              |    |                               |    |                                   |  |                               |
| EP 0471123                                         | A  | 19-02-1992                    | US | 4965039 A                         |  | 23-10-1990                    |
| -----                                              |    |                               |    |                                   |  |                               |

EPO FORM P0481

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