



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
16.12.2009 Patentblatt 2009/51

(51) Int Cl.:
B22D 17/20 (2006.01) **B22D 21/02** (2006.01)
B22C 3/00 (2006.01) **B22C 9/06** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **09160173.2**

(22) Anmeldetag: **13.05.2009**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL
PT RO SE SI SK TR**

(30) Priorität: **03.06.2008 DE 102008026535**

(71) Anmelder: **ITN Nanovation AG**
66117 Saarbrücken (DE)

(72) Erfinder:
• **Faber, Stefan**
66133 Saarbrücken-Scheidt (DE)

• **Schlick, Gerhard**
57800, Freyming-Merlebach (FR)
• **Bauch, Hans**
66333, Völklingen (DE)
• **Nonninger, Ralph**
66119, Saarbrücken (DE)

(74) Vertreter: **Glas, Holger**
Maiwald Patentanwalts GmbH
Elisenhof
Elisenstrasse 3
80335 München (DE)

(54) **Verfahren zum Vergießen von Kupfer und kupferhaltigen Legierungen**

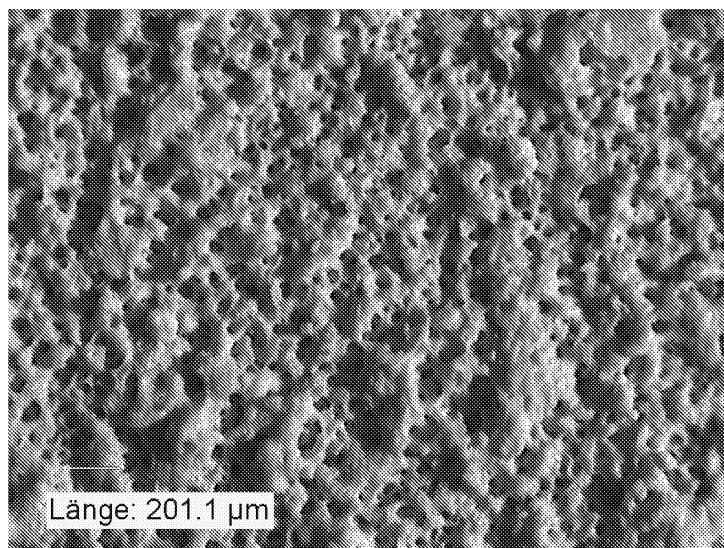
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Vergiessen von Kupfer und kupferhaltigen Legierungen, umfassend die folgenden Schritte:

- Bereitstellen einer Kokille,
- Applikation einer Schlichte auf die Innenwand der Kokille zur Herstellung einer Beschichtung, wobei die Schlichte mindestens ein anorganisches Oxid, und ein Bindemittel umfasst,
- Verfestigen der Schlichte zu einer Beschichtung,

- Einfüllen einer Schmelze von Kupfer oder kupferhaltigen Legierungen in die Kokille, wobei die Kokille vor dem Einfüllen auf 60°C bis 200°C temperiert wird, und
- Herauslösen des entstandenen Gussteils aus der Kokille.

Die Erfindung betrifft ebenfalls eine verwendbare hydrophobe Kokillenbeschichtung, herstellbar aus einer Schlichte umfassend mindestens ein anorganisches Oxid, mindestens 1 Gew.-% Polysiloxan, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schlichte, und ein Bindemittel.

Abbildung 1



Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG**

- 5 **[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Vergießen von Kupfer und kupferhaltigen Legierungen sowie für dieses Verfahren geeignete semipermanente Kokillenbeschichtungen.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

- 10 **[0002]** Bei so genannten Kokillengießverfahren werden üblicherweise metallische Dauergussformen verwendet, in die das flüssige Gießmetall unter der Wirkung der Schwerkraft (Gravitationsguss) bzw. im Niederdruckverfahren durch Anlegen eines Unterdrucks gegossen werden. Mit dem Kokillengießverfahren lassen sich maßgenaue Gussstücke mit guter Oberflächenbeschaffenheit und ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften herstellen. Qualitätsfehler sind beim Kokillenguss weitaus seltener als beispielsweise beim Sandguss oder Druckguss.

- 15 **[0003]** Kokillengießverfahren werden auch im Messingguss eingesetzt. Mit Hilfe von Messinggussverfahren werden beispielsweise Armaturen für den Sanitärbereich, wie beispielsweise Wasserhähne gefertigt.

- [0004]** Allerdings ist das Kokillengießverfahren kostenaufwendiger als andere Gießverfahren. Dies ist hauptsächlich in den Kosten für die Kokillen begründet, die über die gesamte zu erwartende Standzeit amortisiert werden müssen. Darüber hinaus lässt sich aufgrund von bei herkömmlichen Verfahren notwendigen Zwischenschritten, wie etwa Reini-
20 gungsschritten, nur eine relative geringe Zahl an Gussstücken pro Zeiteinheit herstellen, was zu einer geringen Produktivität führt.

- [0005]** Einen wesentlichen Einfluss auf die Haltbarkeit einer Kokille sowie die Qualität der Gussstücke hat die Schlichte, die üblicherweise als Schutzschicht auf die Innenseite der Kokille aufgebracht wird. Die Schlichte soll die Kokille vor
25 frühzeitigem Verschleiß schützen, ein Anhaften der Gussteile an der Formwand verhindern und die Entformung erleichtern. Darüber hinaus beeinflusst die Schlichte die Wärmeableitung und auch die Qualität des Gussteils. Beispielsweise können Graphit und Wasser verdampfen bzw. sich zersetzen und zu Fehlern beim Gießbild führen.

- [0006]** Üblicherweise werden die Kokillenwände zunächst durch Sandstrahlen mit Schmelzkammerschlacke, Glasbruch, Glaskugeln oder Korund gereinigt und dann die Schlichte auf die gegebenenfalls erwärmten Flächen gestrichen oder gesprüht. In die beschichteten Kokillen wird nachfolgend die Schmelze eingefüllt.

- 30 **[0007]** Es gibt kommerziell erhältliche anorganische Schichten, die auf den Verbindungen Graphit (C), Molybdändisulfid (MoS_2) und/oder Bornitrid (BN) basieren und diese in Anteilen von bis zu 70 Gew.-% Feststoff enthalten. Derartige Schichten sind normalerweise Aufschlämungen ohne weitere Zusätze, die zur einmaligen Anwendung vorgesehen sind, also nach jedem Gießvorgang erneuert werden müssen. Üblicherweise werden beim Vergießen von Kupfer und kupferhaltigen Legierungen Graphitsuspensionen als Schlichte eingesetzt. Diese Materialien weisen zwar gute entfor-
35 mende und wärmeleitende Eigenschaften auf, sind jedoch nicht sehr abrasionsbeständig und führen sehr häufig zu einer Schädigung der Kokille durch Verschweißen oder Legierungsbildung des Gießmetalls mit dem Kokillenmaterial. Infolgedessen verschleißern derartige Schichten sehr schnell und sind in der Regel auch nicht zur mehrmaligen Verwendung geeignet. Das Erneuern der Schichten nach jedem Gießvorgang bewirkt eine signifikante Verringerung der Produktivität. Darüber hinaus führt gerade der Einsatz graphithaltiger Schichten trotz guter Trennwirkung zu beträchtlichen Ausschussquoten auf Grund von Oberflächendefekten am Gussteil (wie etwa Lunker, Verwirbelungen oder Risse)
40 sowie zu erheblichen Instandsetzungskosten bei Maschinen und Geräten. Bei dem Vergießen von Messing besteht insbesondere das Problem, dass hohe Mengen an Zink aus dem Messing ausgetragen werden, was ebenfalls zu einer Erhöhung der Ausschussrate führt.

- [0008]** Die Verwendung von graphithaltigen Schichten erzeugt zudem eine extreme Feinstaubbelastung für Mensch
45 und Maschine und verursacht einen hohen Verschmutzungsgrad des Arbeitsplatzes. Dies kann zu gesundheitlichen Problemen der Arbeitnehmer führen und birgt weitere Sicherheitsrisiken am Arbeitsplatz, wie beispielsweise eine hohe Rutschgefahr im Arbeitsbereich auf Grund der Schmiereigenschaften des Graphitstaubs. Des weiteren kann es auf Grund der elektrischen Leitfähigkeit des Graphits zu Störungen in der Elektrik, und so zu Beeinträchtigungen der Anlagentechnik der Gießerei, wie z.B. der Hydraulik, kommen. Zudem müssen für die Entsorgung bzw. das Recycling der
50 verbrauchten Graphitschichten hohe Kosten aufgewendet werden. Graphitfreie Schlichtezusammensetzungen wurden bereits auf dem Gebiet der Gusstechnik beschrieben. Eine abrasionsbeständige, graphitfreie Zusammensetzung zur Herstellung einer Schlichte ist beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 10 2005 045 666 der Anmelderin beschrieben.

- [0009]** Für das Kokillengießen spielt neben der Zusammensetzung der verwendeten Kokillenschlichte und der Art der
55 Aufbringung des Schlichteüberzugs, auch die Temperaturführung der Kokille eine wesentliche Rolle. Während des Gießvorgangs ist entscheidend, dass ein Gleichgewicht zwischen der Wärmezufuhr durch die Schmelze und dem Wärmeverlust durch Kühlung der Kokille hergestellt wird. Da die Wärmeverluste und -zufuhr der Kokille auch von der Art und der Dicke der aufgetragenen Schlichte abhängt, muss das eingesetzte Schlichtematerial bei der Temperaturführung

ebenfalls berücksichtigt werden. Starke Abweichungen im Wärmegleichgewicht von Gießzyklus zu Gießzyklus können einen erhöhten Ausschuss zur Folge haben. Außerdem führen zu hohe Gießtemperaturen zum Bruch des Gussstücks, während zu niedrige Temperaturen unvollständig ausgelaufene Gussteile, Kaltlauf oder Gaseinschlüsse zur Folge haben. Bei Verfahren zum Gießen von Messing wird zudem häufig ein unerwünschter Zinkaustrag beobachtet, der zur Folge hat, dass Gießteil und Kokille durch die Zinktröpfchen miteinander verschweißen. Dadurch kommt es zu Oberflächenfehlern und Rissen am Gießteil sowie zu einer schlechten Entformung und mangelhaftem Auswurf des Teils aus der Kokille. Diese Problem tritt insbesondere bei semipermanenten bzw. permanenten Kokillenbeschichtungen auf, da, anders als bei Einmalschichten, das ausgetragene Zink zwischen den Gießvorgängen nicht entfernt wird.

[0010] Es besteht somit ein Bedarf an einem verbesserten Verfahren zum Vergießen von Kupfer und kupferhaltigen Legierungen sowie entsprechender verbesserter Schichten.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0011] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, die oben genannten Nachteile wenigstens teilweise zu vermeiden. Insbesondere ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zum Vergießen von Kupfer oder kupferhaltigen Legierungen bereitzustellen, das die Zahl der Gießvorgänge bis zur Erneuerung der Schlichte erhöht. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Kokille mit verlängerter Standzeit bereitzustellen.

[0012] Es ist zudem wünschenswert, ein Verfahren zum Vergießen von Kupfer und kupferhaltigen Legierungen bereitzustellen, das eine möglichst geringe Ausschussrate aufweist, zu Gussstücken mit sehr guten Oberflächeneigenschaften führt und Produktionsausfälle und die Wartungskosten von Gießanlagen senkt. Es wäre ebenfalls wünschenswert die Produktivität des Gießvorgangs durch geringeren Ausschuss, bessere Prozesskontrolle und erhöhten Produkt- ausstoß pro Zeit zu verbessern.

[0013] Des weiteren ist es wünschenswert, beim Vergießen von Messing den Zinkaustrag aus der Messingschmelze zu vermindern und Umweltbelastungen wie etwa die Feinstaubbelastung in der Gießanlage zu reduzieren.

[0014] Zudem ist es wünschenswert eine Kokillenbeschichtung bereitzustellen, die eine gute Temperaturwechselbeständigkeit, gute thermische Eigenschaften, gute Entformungseigenschaften und eine gute Haftung auf der Kokille aufweist.

[0015] Die zuvor genannten Aufgaben werden durch das Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 sowie Beschichtung mit den Merkmalen des Anspruchs 12 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den abhängigen Ansprüchen beschrieben.

[0016] In einem ersten Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zum Vergießen von Kupfer und kupferhaltigen Legierungen bereitgestellt, umfassend die folgenden Schritte:

- (a) Bereitstellen einer Kokille,
- (b) Applikation einer Schlichte auf die Innenwand der Kokille zur Herstellung einer Beschichtung, wobei die Schlichte mindestens ein anorganisches Oxid und ein Bindemittel umfasst,
- (c) Verfestigen der Schlichte zu einer Beschichtung,
- (d) Einfüllen einer Schmelze von Kupfer oder kupferhaltigen Legierungen in die Kokille, wobei die Kokille vor dem Einfüllen auf 60°C bis 200°C temperiert wird, und
- (e) Herauslösen des entstandenen Gussteils aus der Kokille.

[0017] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die Applikation der Schlichte als Suspension oder Dispersion.

[0018] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die Applikation der Schlichte bei einer Kokillentemperatur von 90 bis 200°C, vorzugsweise zwischen 100 und 150°C.

[0019] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt das Verfestigen der Beschichtung bei einer Kokillentemperatur von 250 bis 400°C, vorzugsweise zwischen 280 und 350°C, vorzugsweise über einen Zeitraum von 1 bis 3 h.

[0020] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt das Verfestigen der Beschichtung durch das Einfüllen der Schmelze von Kupfer oder kupferhaltigen Legierungen in die Kokille.

[0021] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Kokille vor dem Einfüllen der Schmelze auf 80 bis 150°C, vorzugsweise auf 100 bis 130°C, mehr bevorzugt auf 110 bis 125°C und besonders bevorzugt auf etwa 120°C temperiert.

[0022] Gemäß einer weiteren Ausführungsform bleibt die Temperatur der Kokille während des gesamten Gießvorgangs weitestgehend konstant und weicht von der Anfangstemperatur nur um maximal 10°C ab.

[0023] Gemäß der vorliegenden Erfindung erfolgt die Temperierung der Kokille bevorzugt über ein aktiv steuerbares Peltier-Element und/oder ein Wasserbad und/oder eine aktiv steuerbare Wasserstrahl-Kühlung und/oder Luft.

[0024] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, enthält die Schlichte zusätz-

lich mindestens 1 Gew.-% Polysiloxan und/oder mindestens 1 Gew.-% von Bornitrid, MoS₂ und/oder WS₂, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Schlichte. Das Bornitrid, MoS₂ und/oder WS₂ fungiert vorzugsweise als entformendes Schmiermittel.

[0025] Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird eine mehrfach verwendbare hydrophobe Kokillenbeschichtung bereitgestellt, die aus einer Schlichte umfassend mindestens ein anorganisches Oxid, mindestens 1 Gew.-% Polysiloxan, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Schlichte, und ein Bindemittel, herstellbar ist.

[0026] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform, enthält die Schlichte aus welcher die Beschichtung hergestellt wird zusätzlich mindestens 1 Gew.-% Polysiloxan und/oder mindestens 1 Gew.-% von Bornitrid, MoS₂ und/oder WS₂, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Schlichte.

[0027] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, enthält das Bindemittel nanoskalige Teilchen.

[0028] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die durch Applikation der Schlichte erhaltene Beschichtung eine Dicke von 1 µm bis 250 µm, vorzugsweise von 10 bis 150 µm, mehr bevorzugt von 10 bis 90 µm und besonders bevorzugt von 30-60 µm auf.

[0029] Gemäß eines weiteren Aspekts der vorliegenden Erfindung wird eine Kokille umfassend eine hydrophobe Kokillenbeschichtung mit verlängerter Standzeit bereitgestellt, wobei die Kokille im Bereich von 60 bis 200°C gezielt temperatursteuerbar ist.

[0030] In einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird die erfindungsgemäße Schlichte bzw. die daraus resultierende Kokillenbeschichtung zur Verlängerung der Standzeit einer Kokille verwendet.

DETAILIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0031] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zum Vergießen von Kupfer und kupferhaltigen Legierungen bereitgestellt, welches die folgenden Schritte umfasst:

- (a) Bereitstellen einer Kokille,
- (b) Applikation einer Schlichte auf die Innenwand der Kokille zur Herstellung einer Beschichtung, wobei die Schlichte mindestens ein anorganisches Oxid und ein Bindemittel umfasst,
- (c) Verfestigen der Schlichte zu einer Beschichtung,
- (d) Einfüllen einer Schmelze von Kupfer oder kupferhaltigen Legierungen in die Kokille, wobei die Kokille vor dem Einfüllen auf 60°C bis 200°C temperiert wird, und
- (e) Herauslösen des entstandenen Gussteils aus der Kokille.

[0032] Die Schritte (d) und (e) können mehrmals hintereinander erfolgen, ehe erneut Schlichte appliziert und verfestigt wird (Schritte (b) und (c)). Vorzugsweise werden die Schritte (d) und (e) wenigstens zehnmal, mehr bevorzugt wenigstens 50 mal und besonders bevorzugt wenigstens 100 mal wiederholt ehe wieder die Schritte (b) bis (c) durchgeführt werden. Bei kleinflächigen Beschädigungen an der Kokillenbeschichtung kann ein vorzeitiger vollständiger Neuauftrag einer Kokillenbeschichtung vermieden werden, indem die schadhafte(n) Stelle(n) mit der erfindungsgemäßen Schlichte nachbehandelt bzw. nachgenebelt werden. Die Nachbehandlung kann während des laufenden Gießprozesses erfolgen.

[0033] Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung eine mehrfach verwendbare hydrophobe Kokillenbeschichtung, herstellbar aus einer Schlichte umfassend mindestens ein anorganisches Oxid und mindestens 1 Gew.-% Polysiloxan, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schlichte, und ein Bindemittel sowie eine entsprechende Kokille mit verlängerter Standzeit.

[0034] Es wurde überraschenderweise gefunden, dass mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens und der erfindungsgemäßen Kokillenbeschichtung bzw. Kokille sehr gute Gussergebnisse erzielt werden können. Insbesondere durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Schlichte bzw. Beschichtung in Kombination mit der Temperaturführung der Kokille kann ein gegenüber herkömmlichen Verfahren deutlich verbessertes Verfahren zum Vergießen von Kupfer und kupferhaltigen Legierungen und insbesondere Messing bereitgestellt werden. Signifikante Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens ergeben sich aufgrund der verlängerten Standzeit der Kokille und deutlich geringeren Produktionsausfällen und Wartungskosten. Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann die mittels Verfestigung der Schlichte erhaltene Beschichtung für mehrere Gussvorgänge verwendet werden ehe sie erneuert werden muss. Die erfindungsgemäße Kokillenbeschichtung ist demnach semipermanent. Darüber hinaus können mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens und der erfindungsgemäßen Kokillenbeschichtung Gussstücke mit hervorragenden Oberflächeneigenschaften und insbesondere mit einer gleichmäßigen Oberflächenstruktur und niedriger Oberflächenrauigkeit erhalten werden. Weiterhin wird durch die Vermeidung von beispielsweise Graphit-basierten Schichten die Umweltbelastung wie etwa die Feinstaubbelastung in der Gießanlage reduziert. Des weiteren kann das erfindungsgemäße Verfahren mit Stahl- oder Graugusskokillen statt mit wesentlich teureren Kokillen aus Kupfer oder Kupferlegierung durchgeführt werden.

[0035] Bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens im Messingguss kann zudem der unerwünschte Zinkaus-

trag signifikant verringert werden.

[0036] Im nachfolgenden Abschnitt werden in der vorliegenden Anmeldung verwendete Begriffe näher erläutert:

"Nanopartikel" im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Partikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser (auch als mittlere Partikelgröße bezeichnet) von nicht mehr als 100 nm oder aber re-dispergierbare Agglomerate solcher Partikel.

[0037] Unter dem "mittleren Partikeldurchmesser" bzw. der "mittleren Teilchengröße" wird vorliegend, sofern nicht anders angegeben, der Partikeldurchmesser bezogen auf das Volumenmittel verstanden (D_{90} -Wert). Der D_{90} -Wert wird mittels dynamischer Lichtstreuung, beispielsweise mit einem UPA (Ultrafine Particle Analyser) bestimmt. Das Prinzip der dynamischen Lichtstreuung ist auch unter den Bezeichnungen "Photonenkorrelationsspektroskopie" (PCS) oder "quasielastische Lichtstreuung" (QELS) bekannt. Bei besonders kleinen Partikeln können auch quantitative elektronenmikroskopische Methoden (insbesondere TEM) verwendet werden. Darüber hinaus kann zu Bestimmung der Primärpartikelgröße auch Röntgenbeugung (XRD) verwendet werden.

[0038] Im Sinne der vorliegenden Erfindung umschreibt der Begriff "Schlichte" eine Zusammensetzung mit entformenden Eigenschaften, die auf die Innenseite der Kokille appliziert wird, z.B. in Form einer Suspension oder Dispersion. Die Mengenangaben in Gew.-% wie sie in der vorliegenden Anmeldung im Zusammenhang mit den Komponenten der Schlichte verwendet werden, beziehen sich (sofern nicht anders angegeben) auf die fertige Schlichte umfassend Komponenten und Suspensions- und/oder Lösungsmittel. Die jeweiligen Komponenten der Schlichte können beispielsweise in Form eines Feststoff, einer Suspension, einer Dispersion oder einer Lösung verwendet bzw. zur Schlichte gegeben werden. Nach dem Verfestigen der applizierten Schlichte, z.B. durch Trocknen oder Einbrennen, wird eine Beschichtung auf der Innenseite der Kokille ausgebildet, die weitestgehend frei von eventuell verwendeten Suspensions- oder Lösungsmitteln ist.

[0039] Eine "kupferhaltige Legierung" im Sinne der vorliegenden Erfindung ist jegliche Legierung, die Kupfer enthält. Beispiele für kupferhaltige Legierungen sind Bronze, Rotguss oder Messing. Der Begriff "Messing" umschreibt im Sinne der vorliegenden Erfindung jegliche Kupfer-Zink-Legierungen. Zusätzlich können die kupferhaltige Legierungen weitere Bestandteile wie z.B. Ni, Zn, Sn, Pb, Al oder Sb enthalten.

[0040] Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Kokille kann aus jedem Material gefertigt sein, das den Temperaturen des Gussvorgangs standhält. Beispiele für geeignete Materialien sind Aluminium, Titan, Eisen, Stahl, Kupfer, Chrom, Gusseisen, Stahlguss, Kesselstahl oder Grauguss sowie Legierungen aus vorgenannten Materialien. Für den Messingguss sind insbesondere Kokillen aus Kupfer oder Kupferlegierungen geeignet.

[0041] Die erfindungsgemäße Schlichte enthält mindestens ein anorganisches Oxid und vorzugsweise mindestens 1 Gew.-% hexagonales Bornitrid, WS_2 und/oder MoS_2 , bezogen auf das Gesamtgewicht der Schlichte, und ein Bindemittel.

[0042] Das anorganische Oxid kann ausgewählt sein aus der Gruppe umfassend Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Aluminiumtitanat, Eisenoxid, Wollastonit, Xonotlite, Zirkonsilikat, Calciumsilikat, Knochenasche, sowie sog. "Red Mud" und Titandioxid. Vorzugsweise ist das anorganische Oxid Aluminiumoxid oder Aluminiumtitanat oder eine Mischung davon. Die anorganischen Oxidteilchen können eine mittlere Teilchengröße zwischen 200 nm und 1 μm aufweisen, vorzugsweise zwischen 100 nm und 1 μm . Es können jedoch auch größere mittlere Teilchengrößen, beispielsweise um die 10 μm geeignet sein. Das anorganische Oxid kann in der erfindungsgemäßen Schlichte vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-%, insbesondere 10 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schlichte, enthalten sein.

[0043] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Schlichte mindestens 1 Gew.-% Bornitrid, WS_2 und/oder MoS_2 , bezogen auf das Gesamtgewicht der Schlichte. Die Erfinder haben herausgefunden, dass sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Anteil von Bornitrid positiv auf die Flexibilität, insbesondere die Rissanfälligkeit und die Elastizität der mittels der Schlichte hergestellten Beschichtung auswirken kann. Der Anteil des Bornitrids kann vorzugsweise, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schlichte 1-50 Gew.-% betragen oder 5-40 Gew.-% oder 10-30 Gew.-% oder etwa 20 Gew.-%. Vorzugsweise beträgt der Anteil des Bornitrids etwa 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schlichte.

[0044] Das erfindungsgemäß verwendete Bindemittel kann ein organisches oder anorganisches Bindemittel sein. Es kann gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform nanoskalige Partikel enthalten.

[0045] Beispiele für organische Bindemittel sind organische Naturstoffe, wie z.B. Naturharze, organische abgewandelte Naturstoffe, wie z.B. Cellulosederivate oder modifizierte Naturharze, oder organische synthetische Verbindungen wie z.B. Polyacryl- und Polymethacrylverbindungen, Vinylpolymere, Polyester, Epoxidharze, Phenolharze, Polyamine und Polyamide. Geeignete anorganische Bindemittel können Polykieselsäuren, Glasfritten, Tonmineralien, Bentonite, Phosphate oder anorganische Oxide umfassen. Besonders bevorzugt werden anorganische Nanopartikel, Glasfritten und Phosphate als Bindemittel verwendet. Das Bindemittel kann in der Schlichte in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-%, 3 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schlichte enthalten sein.

[0046] Im Verfahren der vorliegenden Erfindung einsetzbare Bindemittel mit nanoskaligen Teilchen sind beispielsweise

in der WO 03/093195 ausführlich beschrieben. "Nanoskalige Teilchen" im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Partikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser (auch als mittlere Partikelgröße bezeichnet) von nicht mehr als 100 nm im nicht-agglomerierten Zustand. Vorzugsweise weisen die nanoskaligen Teilchen eine mittlere Teilchengröße von weniger als etwa 50 nm auf.

[0047] Beispiele für geeignete nanoskaligen Teilchen sind Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Böhmit oder Titandioxid oder auch Mischungen oder Vorstufen dieser Verbindungen. Die in dem Bindemittel eingesetzten Nanoteilchen können über sehr große spezifische Oberflächen verfügen, die vorzugsweise mit reaktiven Hydroxylgruppen belegt sind, die in der Lage sind, sich bereits bei Raumtemperatur mit den Oberflächengruppen der zu bindenden (üblicherweise größeren) Teilchen zu vernetzen. Besonders bevorzugt werden Al_2O_3 , TiO_2 , Böhmit oder ZrO_2 in Form von nanoskaligen Teilchen verwendet.

[0048] Gemäß einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die Schlichte zusätzlich mindestens 1 Gew.-% Polysiloxan bezogen auf das Gesamtgewicht der Schlichte. Das Polysiloxan kann ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus Polyalkylsiloxan, Polyalkylphenylsiloxan, Alkylsiliconharz und Phenylsiliconharz. Besonders bevorzugt ist Polymethylphenylsiloxan. Der Anteil des Polysiloxans kann bezogen auf das Gesamtgewicht der Schlichte 1-50 Gew.-% betragen oder 5-40 Gew.-% oder 10-30 Gew.-% oder etwa 20 Gew.-%. Vorzugsweise beträgt der Anteil des Polysiloxans 20 bis 25 Gew.-% und vorzugsweise etwa 23 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schlichte.

[0049] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die Schlichte zusätzlich einen glasartigen Bestandteil, der üblicherweise als Bindemittel bzw. Bestandteil des Bindemittels fungiert. Der glasartige Bestandteil kann eine niedrigschmelzende Glasfritte sein, d.h. ein glasartiges System, in dem wasserlösliche Salze wie z.B. Soda oder Borax sowie weitere Stoffe silikatisch gebunden und damit weitgehend in eine wasserunlösliche Form überführt sind. Die Glasfritten sollten darüber hinaus weitestgehend kein Blei oder sonstige Schwermetalle enthalten. Vorzugsweise beträgt der Erweichungspunkt der Glasfritte weniger als 500°C. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst die Glasfritte mindestens 50 Gew.-% SiO_2 , mindestens 5 Gew.-% Boroxid (B_2O_3) und/oder Al_2O_3 und weist vorzugsweise einen hohen Alkaligehalt auf.

[0050] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäß verwendete Bindemittel wenigstens einen der vorhergehend beschriebenen glasartigen Bestandteile oder ein Bindemittel mit nanoskaligen Teilchen (Nanobinder) oder eine Kombination von glasartigen Bestandteilen und nanoskaligen Teilchen.

[0051] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die Schlichte zusätzlich Füllstoffe. Beispiele für geeignete Füllstoffe sind Oxide oder Nitride von Al, Si, Zr, Ti, Fe, B, Wo oder Mo sowie Silikate von Al, Zr, Ti, B, Wo oder Mo.

[0052] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die Schlichte zusätzlich ein Suspensionsmittel. Es können z.B. polare Suspensionsmittel verwendet werden. Geeignet sind beispielsweise Wasser oder Alkohole wie z.B. Isopropanol. In vielen Fällen ist es jedoch wünschenswert, auf organische Bestandteile im Suspensionsmittel zu verzichten. So besteht bei Anwesenheit organischer Lösungsmittel aufgrund ihres niedrigen Dampfdruckes grundsätzlich immer die Gefahr eines Brandes (auch Verpuffung und Explosion). Entsprechend weist die Schlichte in einer bevorzugten Ausführungsform ein Suspensionsmittel auf, das im Wesentlichen frei von nichtwässrigen flüssigen Bestandteilen ist. Zusätzlich kann die Schlichte mindestens einen grenzflächenaktiven Stoff enthalten, z.B. ein Polyacrylat. Der Zusatz eines grenzflächenaktiven Stoffes kann insbesondere in den Fällen vorteilhaft sein, in denen das Suspensionsmittel frei von nichtwässrigen flüssigen Bestandteilen ist. Vorzugsweise wird Wasser als Suspensionsmittel verwendet.

[0053] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die Schlichte zusätzlich ein Verdickungsmittel. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise anorganische Verdicker, wie z.B. Polykieselsäuren, Tonmineralien oder Zeolithe, organische Naturstoffe, wie z.B. Gummi arabicum, Pektine, Stärke oder Dextrine, organische abgewandelte Naturstoffe, wie z.B. Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose oder Celluloseether, oder organische vollsynthetische Verdicker, wie z.B. Poly(meth)acrylverbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyamine oder Polyamide. Vorzugsweise wird ein anionisches Heteropolysaccharid verwendet.

[0054] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die Schlichte zusätzlich einen Korrosionsinhibitor. Beispiele für geeignete Korrosionsinhibitoren sind Korantin MAT® (BASF, Ludwigshafen), 2-Amino-2-methyl-1-propanol (AMP), Mischungen anorganischer Phosphate wie Zinkphosphate oder Alkali/Erdalkaliphosphate sowie Phosphorsäure.

[0055] Die Schlichte kann einen Feststoffgehalt zwischen 10 und 80 Gew.-%, zwischen 20 und 60 Gew.-% und vorzugsweise etwa 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schlichte, enthalten.

[0056] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die Schlichte:
30 bis 40 Gew.-% einer 50 Gew.-%igen wässrigen Aluminiumoxid-Suspension;
3 bis 6 Gew.-% Bornitrid;
15 bis 20 Gew.-% eines 34 Gew.-%igen wässrigen nanoskalige Teilchen enthaltenden Bindemittels;

20 bis 25 Gew.-% Phenylmethylpolysiloxan; ggf. zusammen mit einer oder mehreren der folgenden Komponenten:

2 bis 4 Gew.-% einer 50 Gew.-%igen wässrigen Glasfrittensuspension;

3 bis 8 Gew.-% zusätzliches Wasser;

1 bis 3 Gew.-% AMP;

5 0,1 bis 1,5 Gew.-% Korantin MAT®;

1 bis 5 Gew.-% Aluminiumtitanat;

1 bis 5 Gew.-% Wollastonit;

1 bis 5 Gew.-% Xonotlite; und/oder

0,5 bis 3 Gew.-% einer 2 Gew.-%igen wässrigen Deuteron XG Lösung,

10 wobei sich die Bereichsangaben in Gew.-% jeweils auf das Gesamtgewicht der Schlichte beziehen.

[0057] Die Schlichte kann mittels üblicher Applikationsverfahren wie Rakeln, Tauchen, Schleudern, Fluten, Pinseln, Bürsten, Streichen oder Sprühen appliziert werden. Die Applikation der Schlichte auf die Kokilleninnenseite kann erfolgen, wenn die Kokille in die Gießvorrichtung eingebaut ist. Alternativ kann die Schlichte auch auf die Innenseite einer ausgebauten Kokille appliziert werden.

15 **[0058]** In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Schlichte durch Sprühen appliziert. Die Schlichteigenschaften, die Rauigkeit und die Oberflächenmorphologie der Beschichtung, die durch die Applikation der Schlichte erzeugt wird, ist hierbei von den Sprühparametern, wie z.B. dem Sprühdruck, der Art der verwendeten Sprühpistole und Sprühdüse, dem Sprühabstand zwischen Kokille und Düse, der Temperatur der Kokille und/oder Schlichte beim Auftrag sowie der Konzentration der Schlichte abhängig, und kann durch Variation dieser
20 Parameter gezielt gesteuert werden. Geeignete Sprühdruckbereiche liegen beispielsweise bei 1 bis 6 bar, vorzugsweise bei 1.5 bis 3 bar. Der Sprühabstand zwischen Düse und Kokillenoberfläche kann beispielsweise 15 bis 40 cm und vorzugsweise 20 bis 30 cm betragen. Ein geeigneter Düsendurchmesser liegt vorzugsweise im Bereich zwischen 1.0 und 2.0 mm.

[0059] Die Applikation der Schlichte kann bei Raumtemperatur oder bei höherer Kokillentemperatur erfolgen. Vorzugsweise kann die Schlichte bei einer Temperatur von etwa 60°C bis etwa 200°C appliziert werden. Besonders bevorzugt erfolgt die Applikation der Schlichte bei einer Kokillentemperatur von etwa 90°C bis etwa 150°C. Die Applikation der Schlichte kann als Suspension, Dispersion oder Paste erfolgen. Gegebenenfalls kann der Feststoffanteil der Schlichte als gefriergetrocknetes Material unmittelbar vor der Applikation in einem Lösemittel direkt dispergiert werden. Vorzugsweise wird die Schlichte als Suspension oder Dispersion appliziert.

30 **[0060]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Innenseite der Kokille vor Applikation der Schlichte vorbehandelt. Eine übliche Vorbehandlung ist die Reinigung durch Strahlen, beispielsweise mit CO₂, Sand, Glasperlen, Glasbruch, Schmelzkammerschlacke, Korund, Stahlschrot oder Metallkugeln, Bürsten oder Schleifen. Andere Vorbehandlungen umfassen z.B. eine Strukturvorgabe durch Strahlen oder Fräsen sowie den Einsatz von Lasertechnik falls die Beschichtung mittels PVD oder CVD erfolgen soll oder bei Verwendung dünner Sol-Gel-Schichten.

35 **[0061]** Die Beschichtung, die erfindungsgemäß durch Applikation der Schlichte auf die Innenseite der Kokille und anschließendem Verfestigen erhalten wird, weist eine Dicke von 0,5 µm bis 200 µm, von 1 µm bis 150 µm, 20 µm bis 120 µm oder etwa 80 µm auf. Vorzugsweise beträgt die Dicke der erhaltenen Beschichtung 20 bis 60 µm. Die Isolierwirkung der hergestellten Beschichtung kann durch die Zusammensetzung der Schlichte und die Schichtdicke gezielt
40 gesteuert werden.

[0062] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird auf die erste Kokillenbeschichtung mindestens eine weitere Beschichtung aufgetragen, wobei die Zusammensetzung der mindestens einen weiteren Beschichtung bezüglich der Zusammensetzung der ersten Beschichtung unterschiedlich oder identisch sein kann.

45 **[0063]** Die Verfestigung der durch Applikation der Schlichte erhaltenen Kokillenbeschichtung kann durch Trocknung und gegebenenfalls weiteres thermisches Verdichten erfolgen. Die Trocknung der Beschichtung kann bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur erfolgen, z.B. bei Temperaturen von 80 bis 100°C. Durch eine weitere Temperaturbehandlung kann die Beschichtung weiter verdichtet werden. In einer beispielhaften Ausführungsform erfolgt die Verfestigung der Beschichtung bei einer Kokillentemperatur von 250 bis 350°C über einen Zeitraum von 1 bis 3 h. In einer
50 bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Schlichte bei einer Kokillentemperatur von 90 bis 140°C und dann bei 280 bis 320°C, vorzugsweise etwa 300°C für 1,5 h verfestigt. In einer anderen beispielhaften Ausführungsform erfolgt die Verfestigung der Beschichtung durch das Einfüllen der Schmelze von Kupfer oder kupferhaltigen Legierungen in die Kokille. Eine weitere Möglichkeit der Verfestigung besteht in dem Einbrennen und Verfestigen mittels direkter oder indirekter Gasflamme.

55 **[0064]** Ist die Kokille in die Gießvorrichtung eingebaut, kann das Verfestigen der Schlichte zu einer Beschichtung vorzugsweise mittels Durchführung eines Messinggussvorgangs (Eingießen von Messing in die Kokille) oder mittels direkter Wärmeeinwirkung (z.B. Gasbrennen) erfolgen. Ist die Kokille aus der Gießanlage ausgebaut, kann die Verfestigung auch durch Einbringen der Kokillenhälften in einen Ofen verfestigt werden.

[0065] Gemäß einer Ausführungsform ist die Beschichtung, die erfindungsgemäß durch Applikation der Schlichte auf die Innenseite der Kokille hergestellt wird, eine keramische Beschichtung. Die keramische Beschichtung kann z.B. eine Poren- oder Schaumstruktur, eine dichte Struktur, eine glatt-kompakte Struktur oder eine scharfkantige Oberflächenstruktur aufweisen. Die Rauigkeit R_z der keramischen Beschichtung kann vorzugsweise zwischen 20 μm und 250 μm liegen. Besonders bevorzugt beträgt die Rauigkeit 50-150 μm . Die Rauigkeit der Beschichtung kann auch über die Teilchengröße der in der Schlichte enthaltenen anorganischen Oxidteilchen gesteuert werden. Die Rauigkeit R_z kann mittels des Oberflächenrauigkeitsprüfgeräts Mitutoyo SJ 201 (Mitutoyo Messgeräte GmbH, Neuss) unter Verwendung des Differential-Induktive-Verfahrens bestimmt werden.

[0066] Gemäß einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform weist die erfindungsgemäße Kokillenbeschichtung eine Oberflächenstruktur auf, die ein "schaumartiges" Erscheinungsbild zeigt. Diese "Schaumstruktur" hat sich als besonders vorteilhaft für das erfindungsgemäße Verfahren zum Vergießen von Kupfer und kupferhaltigen Legierungen erwiesen. Insbesondere werden sehr gute entformende, isolierende und zinkaustragsreduzierende Eigenschaften erhalten.

[0067] Die Temperaturwechselbeständigkeit der erfindungsgemäß vorgesehenen keramischen Beschichtung kann durch Verwendung von plättchenförmigen Partikeln und/oder einem erfindungsgemäßen Bindemittel mit elastischen Eigenschaften erhöht werden. Geeignete plättchenförmigen Partikel bestehen z.B. aus BN, WS_2 , MoS_2 oder Schichtsilikaten. Ein Beispiel für ein Bindemittel zur Verbesserung der elastischen Eigenschaften ist Bornitrid.

[0068] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform weist die Beschichtung, die erfindungsgemäß durch Applikation der Schlichte auf die Innenseite der Kokille hergestellt wird, eine hydrophobe Oberfläche auf. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, wird vermutet, dass durch den Zusatz von mindestens 1 Gew.-% Polysiloxan die Hydrophobizität der Oberfläche der aus der Schlichte hergestellten Beschichtung erhöht wird. Die Hydrophobizität der erhaltenen Beschichtung kann durch sogenanntes Einbrennen, d.h. Verfestigen der Beschichtung bei erhöhter bzw. geeigneter Temperatur erhöht bzw. verbessert werden. Eine höhere Hydrophobizität der Kokillenbeschichtung führt zu einer schlechteren Benetzbarkeit durch die Schmelze von Kupfer oder kupferhaltigen Legierungen, und damit zu einer verbesserten Entformung des Gussteils. Zudem wird aufgrund der erhöhten Hydrophobizität der Beschichtung verhindert, dass Wasser in die Beschichtung eindringen kann. Zum Eindringen von Wasser kann es beispielsweise während des Kühlvorgangs der Kokille durch Eintauchen in ein Wasserbad oder Besprühen mit Wasser kommen. Dies führt beim Gussvorgang zu einem schlagartigen Verdampfen des Wassers in den Poren in der Beschichtung (so genannte Mikroexplosionen), was Fehler in der Gussoberfläche und somit einen hohen Ausschuss verursacht. Mikroexplosionen werden z.B. häufig bei graphitbasierten Einmalschichten beobachtet, da sich die Wassermoleküle zwischen die Graphitagglomerate anlagern können.

[0069] Erfindungsgemäß wird die Kokille vor dem Einfüllen der Schmelze von Kupfer oder kupferhaltigen Legierungen in die Kokille auf etwa 60°C bis etwa 200°C temperiert. Vorzugsweise erfolgt eine Temperierung der Kokille auf 80 bis 150°C, vorzugsweise auf 90 bis 130°C, mehr bevorzugt auf 110 bis 125°C und besonders bevorzugt auf etwa 120°C vor dem Einfüllen der Schmelze von Kupfer oder kupferhaltigen Legierungen in die Kokille. Die Temperaturführung hat sich als besonders wichtig für das erfindungsgemäße Verfahren und insbesondere im Hinblick auf die Wiederverwendbarkeit der Kokillenbeschichtung sowie die Kontrolle des Zinkaustrags erwiesen.

[0070] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Temperierung der Kokille vor dem Einfüllen der Schmelze von Kupfer oder kupferhaltigen Legierungen in die Kokille an die Eigenschaften der durch Applikation der Schlichte erhaltenen Kokillenbeschichtung angepasst.

[0071] Die Erfinder haben weiterhin festgestellt, dass beim Vergießen von Messing der Zinkaustrag aus der Schmelze vermindert oder vermieden werden kann, wenn die Kokillentemperatur vor dem Einfüllen der Schmelze in einem Bereich von 60°C bis 200°C und bevorzugt 90°C bis 130°C gehalten wird. Durch das genau abgestimmte Kühlen der Kokille kann sowohl deren Standzeit deutlich verlängert als auch der Ausschuss beim Gießen deutlich verringert werden. Zusätzlich kann der Zinkaustrag durch Zusätze im Kühlwasserbad, z.B. Säuren oder Komplexbildner, die Zink auflösen bzw. in Lösung halten, weiter vermindert werden. Eine weitere, zusätzliche Maßnahme zur Verringerung des Zinkaustrags beim Messingguss kann darin bestehen, den Messeranschnitt der Kokille mit einem Steigkanal zu versehen. Die Zinkablagerungen entstehen dann bevorzugt im Steigkanal und beeinflussen die Güte der Oberflächenstruktur des Messingussteils, wie beispielsweise einer Armatur nicht.

[0072] Des Weiteren wurde gefunden, dass durch die niedrige Kokillentemperatur das Gefüge des Messings dichter eingestellt werden kann. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, vermuten die Erfinder, dass die größere Gefügedichte durch das schnellere Abkühlen der eingefüllten Schmelze bewirkt wird, da durch die kürzere Abkühlzeit kleinere Kristallite gebildet werden. Somit kann mittels des Verfahrens der vorliegenden Erfindung die Gefügedichte von Gussteilen gezielt gesteuert bzw. optimiert werden.

[0073] Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, dass durch die niedrige Kokillentemperatur komplexere und/oder gießtechnisch schwer oder bislang gar nicht realisierbare Geometrien gegossen werden können.

[0074] Die Temperierung der Kokille kann mit den im Stand der Technik bekannten Mitteln erfolgen, z.B. durch ein wärmeableitendes Medium wie z.B. Luft, Wasser oder Thermalöl. Beispielsweise ermöglicht die Verwendung eines

Peltiér-Elements zur Kühlung die gezielte Einstellung von Temperaturgradienten und Temperaturverteilungen, und so eine Lenkung der Erstarrung der Schmelze sowie das Abfangen von Temperaturspitzen. Eine Temperierung der Kokille kann auch durch Wärmerohre oder eine aktiv gesteuerte Wasserbad- oder Wasserstrahl-Kühlung erzielt werden. Luftkühlung der Kokille kann mittels Anblasen mit Luft oder Trockeneis erfolgen. Es besteht auch die Option, die Kokille entsprechend zu dimensionieren, also das Kokillenmasse-Gusskörperverhältnis so zu wählen, dass die Wärmeabfuhr optimal ist. Gemäß einer Ausführungsform erfolgt die Temperierung der Kokille über ein aktiv steuerbares Peltiér-Element und/oder Wasserbad und/oder eine aktiv steuerbare Wasserstrahl-Kühlung. Gemäß einer weiteren beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Kokille nach dem eigentlichen Gießvorgang zum Abkühlen in ein Wasserbad überführt und für eine bestimmte Zeit darin belassen. Die Abkühlzeit ist erfindungsgemäß so zu wählen, dass die Kokille vor dem nächsten Gussvorgang auf den erfindungsgemäßen Temperaturbereich gekühlt wird. Alternativ können geeignete Kokillen zwischen Innenseite und Außenseite der Kokille Kühlkanäle zur Kühlung aufweisen, durch die während des Gussvorgangs ein Kühlmittel geleitet wird. Entsprechende Ausführungsformen von kühlbaren bzw. temperierbaren Kokillen sind beispielsweise aus US 4,875,518 oder DE 103 59 066 bekannt und werden insbesondere für Aluminiumgießverfahren eingesetzt.

[0075] Das Einfüllen der Schmelze von Kupfer oder kupferhaltigen Legierungen kann im Niederdruckguss-Verfahren oder im Gravitationsguss-Verfahren erfolgen.

[0076] Das eigentliche Gießen kann gemäß der vorliegenden Erfindung im so genannten Handguss oder durch übliche Gießautomaten (zum Beispiel Zweier-, Vierer- und Sechser Karussell) erfolgen. Ein typischer Gießvorgang im Automatinguss kann die folgenden Schritte aufweisen:

- i) Formfüllung (Dauer: 2-10 Sek.)
- ii) Abkühlen und Erstarren (Dauer: 15-60 Sek.)
- iii) Kokille öffnen (5-10 Sek.)
- iv) Kokille kühlen, beispielsweise durch Wasserbad (Dauer: 5-10 Sek.)
- v) ggf. Kokille sprühen bzw. Nachnebeln (Dauer: 10-20 Sek.)
- vi) Kern einlegen, Ausblasen und Kokille schließen (Dauer: 15-30 Sek.)

[0077] Ein typischer Zeitraum für einen Gesamtgießvorgang beträgt je nach Gussteil ca. 50 und 120 Sekunden und typischerweise etwa 70 Sekunden.

[0078] Das Herauslösen des entstandenen Gussteils kann in jeder im Stand der Technik bekannten Weise erfolgen.

BEISPIELE

Beispiel 1 - Herstellung der Schlichte A

[0079] Zur Herstellung der Schlichte A werden die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Komponenten in den angegebenen Gew.-%, die sich auf die Gesamtmasse der Schlichte beziehen, eingesetzt.

Substanz	Gew.-%
Aluminiumoxid-Suspension (50 Gew.-% in Wasser)	45,9
bleifreie Frittenmischung (50 Gew.-% in Wasser) (Die Frittenmischung enthält mind. 50 Gew.-% Al_2O_3 , bezogen auf den Feststoffgehalt der Fritte, mind. 5 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Fritte, B_2O_3 , Al_2O_3 , hoher Alkaligehalt, Erweichungspunkt: < 500°C)	5,2
Basischer Zirkonoxid-Nanobinder (34 Gew.-% in Wasser) ; Hersteller ItN Nanovation AG	22,5
Korantin MAT	0,85
2-Amino-2-methyl-1-propanol (AMP)	2,06
Deuteron XG (2 Gew.-% in Wasser)	6,95
Phenylmethylsiliconharz-Emulsion (Silres MP42 E)	3,62
Aluminiumtitanat, 0-10 μm mittlere Partikelgröße	2,36

[0080] Zur Herstellung der Schlichte werden die Aluminiumoxidsuspension und die Frittenmischung in einem Rührgefäß vorgelegt und 10 Minuten bei 100 U/min gerührt. Anschließend werden Korantin MAT und AMP untergerührt. Der Nanobinder wird bei erhöhter Drehzahl von 130 U/min zugegeben. Bei 170 U/min wird das Aluminiumtitanat binnen 10

EP 2 133 165 A1

Minuten untergerührt, anschließend folgen Silres MP42E sowie das Deuteron XG (2%ige Lösung). Anschließend wird noch einmal 30 Minuten gerührt.

Beispiel 2 - Herstellung der Schlichte B

[0081] Zur Herstellung der Schlichte B werden die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Komponenten in den angegebenen Gew.-%, die sich auf die Gesamtmasse der Schlichte beziehen, eingesetzt.

Substanz	Gew.-%
Aluminiumoxid-Suspension (50 Gew.-% in Wasser)	35,03
bleifreie Frittenmischung (50 Gew.-% in Wasser) (Die Frittenmischung enthält mind. 50 Gew.-% Al_2O_3 , bezogen auf den Feststoffgehalt der Fritte, mind. 5 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Fritte, Al_2O_3 , hoher Alkaligehalt, Erweichungspunkt: < 500°C)	2,88
Wasser	5,53
2-Amino-2-methyl-1-propanol (AMP)	1,67
Korantin MAT	0,72
Basischer Nanobinder auf Basis n ZrO_2 -(34 Gew.-% in Wasser); Hersteller ItN Nanovation AG	17,59
Aluminiumtitanat, $\leq 10 \mu\text{m}$ mittlere Partikelgröße	2,36
Bornitrid	4,56
Phenylmethylsiliconharz-Emulsion (Silres MP42 E)	22,53
Wollastonit	2,60
Xonotlite	2,60
Deuteron XG (2 Gew.-% in Wasser)	1,92

[0082] Zur Herstellung der Schlichte werden die Aluminiumoxid-Suspension, die Frittenmischung und das Wasser in einem Rührgefäß vorgelegt und 10 min bei 85 U/min gerührt. Nach 10 min wird das AMP unter Rühren zugegeben und danach das Korantin MAT untergerührt. Anschließend wird die Drehzahl auf 130 U/min erhöht und der Nanobinder unter Rühren zugegeben. Bei 170 U/min werden zuerst das Aluminiumtitanat und das Bornitrid Hebofill 110 untergerührt, und dann nacheinander jeweils innerhalb von 5 min die Phenylmethylsiliconharz-Emulsion, das Wollastonit MM80 und das Xonotlite Promaxon D. Anschließend wird Deuteron XG mit 170 U/min untergerührt und weitere 30 min nachgerührt. Der Feststoffgehalt der erhaltenen Schlichte betrug 41,8%.

Beispiel 3 - Beschichtung einer Kokille mit Schlichte A zur Erzeugung einer Schaumstruktur

[0083] Die Kupferkokille wird zunächst durch Strahlen mit Glasgranulat ($150\text{--}300 \mu\text{m}$) vorbehandelt. Vor der Applikation wurde die Schlichte A für etwa 15 min aufgerührt und dann bei einer Kokillentemperatur von 130°C mit der Spritzpistole SATA-jet HVLP (SATA GmbH & Co. KG) mit einer WSB 1.2 -1.4 mm Düse mit einem Sprühdruk von 2 bar auf die Innenseite der Kokille mit einem mäßigen Flachstrahl aufgesprüht. Der Abstand zur Kokilloberfläche betrug etwa 30 cm und das Aufsprühen erfolgte im doppelten Kreuzgang, um eine Schichtdicke von etwa $30 \mu\text{m}$ zu erzeugen. Wie die Abbildung 1 zeigt, weist die so hergestellte Kokillenbeschichtung eine ausgeprägte Schaumstruktur auf.

Beispiel 4 - Vergießen von Messing unter Verwendung von Schlichte A ohne Temperaturführung bzw. Kühlung der Kokillen (Vergleichsbeispiel)

[0084] Mehrere Kokillen aus Kupfer wurden aus der Gießmaschine ausgebaut und mit Glasperlen ($100 \mu\text{m}$ bis $350 \mu\text{m}$) gestrahlt. Dann wurden die Kokillen mittels eines auf die Außenseite gerichteten Gasbrenners auf Temperaturen zwischen 100 bis 125°C aufgeheizt und anschließend mittels SATA-jet HVLP 3000 WSB (Sprühdruk: 1,5 bar) mit der Schlichte A beschichtet. Nach dem Schlichten wurden die Kokillen in die Gießanlage eingebaut und kühlten bis zu dem ersten Guss auf 50°C ab. Die Schichtdicken betrugen wegen des händigen Auftrags zwischen 20 bis $70 \mu\text{m}$. Anschließend wurde die Messingschmelze eingefüllt.

[0085] Nach dem ersten Gießzyklus lagen die Kokillentemperaturen zwischen 60 und 110°C. Die Gussteile ließen

sich leicht entformen und die Sichtprüfung zeigte eine fehlerfreie Oberfläche. Die Kokillenbeschichtungen wiesen eine gleichmäßig braun-schwarze Färbung auf. Stark graue Zinkablagerungen konnten nicht beobachtet werden.

[0086] Nach dem dritten Gießzyklus stiegen die Kokillentemperaturen stark an. Die Gussteile ließen sich schlecht entformen und die Sichtprüfung zeigte zahlreiche Oberflächendefekte. Die Kokillenbeschichtungen hatten sich von braun-schwarz zu grau hin verfärbt, was auf einen starken Zinkaustrag hinweist.

Beispiel 5 - Vergießen von Messing unter Verwendung von Schlichte A und Kühlung der Kokillen

[0087] Das Vorbehandeln der Kokillen, die Applikation der Schlichte und das Einfüllen der Messingschmelze erfolgte wie in Beispiel 4 beschrieben.

[0088] Der erste Gießzyklus wurde ohne Kühlung der Kokillen durchgeführt, während in den nachfolgenden Gießzyklen die Kokillen mittels einer Wasserstrahlkühlung gekühlt wurden. Nach dem ersten Gießzyklus lagen die Kokillentemperaturen zwischen 60 und 110°C. Die Kokillentemperatur vor dem Einfüllen der Schmelze wurde bei den nachfolgenden Gießzyklen zwischen 110 und 150°C gehalten. Insgesamt wurden 22 Gießzyklen durchgeführt.

[0089] Die Gussteile ließen sich nach jedem Gießzyklus leicht entformen und die Sichtprüfung zeigte eine fehlerfreie Oberfläche. Die Kokillenbeschichtungen wiesen eine gleichmäßig braun-schwarze Färbung auf. Graue Zinkablagerungen konnten nicht beobachtet werden.

Beispiel 6 - Vergießen von Messing unter Verwendung von Schlichte B

[0090] Mehrere in die Gießanlage eingebaute Kokillen aus Kupfer wurden mit einer druckluftbetriebenen Edelstahlbürste gereinigt. Dann wurden die Kokillen mittels eines auf die Außenseite gerichteten Gasbrenners auf Temperaturen zwischen 90 bis 95°C aufgeheizt und anschließend mittels SATA-jet HVLP (Sprühdruk: 2 bar) mit der Schlichte B beschichtet. Die Schichtdicken betrugen zwischen 30 und 55 µm. Anschließend wurde die Messingschmelze eingefüllt.

[0091] Der erste und zweite Gießzyklus wurde ohne Kühlung der Kokillen durchgeführt, während in den nachfolgenden Gießzyklen die Kokillen mittels einer Wasserstrahlanlage gekühlt wurden. Die Kokillentemperatur vor dem Einfüllen der Schmelze wurde bei den nachfolgenden Gießzyklen zwischen 130 und 150°C gehalten. Insgesamt wurden 8 Gießzyklen durchgeführt.

[0092] Die Gussteile ließen sich nach jedem Gießzyklus leicht entformen und die Sichtprüfung zeigte eine fehlerfreie Oberfläche. Die Kokillenbeschichtungen wiesen eine gleichmäßig braun-schwarze Färbung auf. Graue Zinkablagerungen konnten nicht beobachtet werden.

Beispiel 7 - Vergießen von Messing unter Verwendung von Schlichte B

[0093] Mehrere Kokillen aus Kupfer wurden ausgebaut und mit Glasperlenstrahlmittel (300-600 µm) gereinigt. Dann wurden die Kokillen mittels eines auf die Außenseite gerichteten Gasbrenners auf 130°C aufgeheizt und anschließend die Schlichte B mittels SATA-jet HVLP (Sprühdruk: 2 bar) in einem Abstand von 20 cm auf die Innenseiten der Kokillen appliziert. Zur Verfestigung der Beschichtung wurde die Kokille im Ofen für 1,5 h hochgeheizt, für 30 min bei 300°C gehalten und danach im Ofen ausgekühlt. Die Schichtdicke betrug zwischen 60 und 70 µm. Anschließend wurde die Messingschmelze eingefüllt, wobei die Messingschmelze eine Temperatur von 1024°C aufwies.

[0094] Der erste Gießzyklus wurde ohne Kühlung der Kokillen durchgeführt, während in den nachfolgenden Gießzyklen die Kokillen durch Wasser mittels eines Eintauchbades gekühlt wurden. Die Kokillentemperatur vor dem Einfüllen der Schmelze wurde bei den nachfolgenden Gießzyklen zwischen 130 und 150°C gehalten. Insgesamt wurden 11 Gießzyklen durchgeführt.

[0095] Die Gussteile ließen sich nach jedem Gießzyklus leicht entformen und die Sichtprüfung zeigte eine fehlerfreie Oberfläche. Die Kokillenbeschichtungen wiesen eine gleichmäßig braun-schwarze Färbung auf. Graue Zinkablagerungen konnten nicht beobachtet werden.

[0096] Weitere Aspekte der vorliegenden Anmeldung betreffen:

1. Verfahren zum Vergießen von Kupfer und kupferhaltigen Legierungen, umfassend die folgenden Schritte:

- a. Bereitstellen einer Kokille,
- b. Applikation einer Schlichte auf die Innenwand der Kokille zur Herstellung einer Beschichtung, wobei die Schlichte mindestens ein anorganisches Oxid, und ein Bindemittel umfasst,
- c. Verfestigen der Schlichte zu einer Beschichtung,
- d. Einfüllen einer Schmelze von Kupfer oder kupferhaltigen Legierungen in die Kokille, wobei die Kokille vor dem Einfüllen auf 60°C bis 200°C temperiert wird, und
- e. Herauslösen des entstandenen Gussteils aus der Kokille.

EP 2 133 165 A1

2. Verfahren gemäß Aspekt 1, wobei die Schlichte zusätzlich mindestens 1 Gew.-% Polysiloxan, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schlichte, umfasst.

3. Verfahren gemäß Aspekt 1 oder 2, wobei die Schlichte zusätzlich mindestens 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schlichte, von Bornitrid, MoS₂ und/oder WS₂ enthält.

4. Verfahren gemäß der vorherigen Aspekte, wobei das Bindemittel nanoskalige Teilchen enthält.

5. Verfahren gemäß den vorherigen Aspekten, wobei die Applikation der Schlichte als Suspension oder Dispersion erfolgt.

6. Verfahren gemäß den vorherigen Aspekten, wobei die Applikation der Schlichte bei einer Kokillentemperatur von 90 bis 200°C erfolgt.

7. Verfahren gemäß den vorherigen Aspekten, wobei das Verfestigen der Beschichtung bei einer Kokillentemperatur von 250 bis 400°C über einen Zeitraum von 1 bis 3 h erfolgt.

8. Verfahren gemäß den vorherigen Aspekten, wobei das Verfestigen der Beschichtung durch das Einfüllen der Schmelze von Kupfer oder kupferhaltigen Legierungen in die Kokille erfolgt.

9. Verfahren gemäß den vorherigen Aspekten, wobei die Kokille vor dem Einfüllen der Schmelze auf 80 bis 150°C, vorzugsweise auf etwa 120°C temperiert wird.

10. Verfahren gemäß den vorherigen Aspekten, wobei die erhaltene Beschichtung eine Dicke von 1 µm bis 150 µm, vorzugsweise von 20 bis 90 µm aufweist.

11. Verfahren gemäß den vorherigen Aspekten, wobei die erhaltene Beschichtung eine hydrophobe Oberfläche aufweist.

12. Verfahren gemäß den vorherigen Aspekten, wobei die Temperierung der Kokille über ein aktiv steuerbares Peltiér-Element und/oder Luftkühlung und/oder Wasserbad und/oder eine aktiv steuerbare Wasserstrahl-Kühlung erfolgt.

13. Mehrfach verwendbare hydrophobe Kokillenbeschichtung, herstellbar aus einer Schlichte umfassend mindestens ein anorganisches Oxid, mindestens 1 Gew.-% Polysiloxan, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schlichte, und ein Bindemittel.

14. Beschichtung gemäß Aspekt 13, wobei die Schlichte zusätzlich mindestens 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schlichte, Bornitrid, MoS₂ und/oder WS₂ enthält.

15. Beschichtung gemäß Aspekt 13 oder 14, wobei das Polysiloxan ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Polyalkylsiloxan, Polyalkylphenylsiloxan, Alkylsiliconharz und Phenylsiliconharz.

16. Beschichtung gemäß Aspekt 13, 14 oder 15, wobei das mindestens eine anorganische Oxid ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Aluminiumtitanat, Wollastonit, Xonotlite, Zirkonsilikat, Eisenoxid und Titandioxid.

17. Beschichtung gemäß Aspekt 13, 14, 15 oder 16, wobei die Beschichtung an der Oberfläche eine Schaumstruktur aufweist.

18. Kokille mit verlängerter Standzeit umfassend eine hydrophobe Kokillenbeschichtung gemäß den Aspekten 13 bis 16, wobei die Kokille im Bereich von 60 bis 200°C gezielt temperaturgesteuert ist.

19. Verwendung einer hydrophoben Beschichtung gemäß den Aspekten 13 bis 17 zur Verlängerung der Standzeit einer Kokille.

20. Verwendung des Verfahrens gemäß einem der Aspekte 1 bis 12 zur Verminderung des Zinkaustrags beim Vergießen von Messing.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Vergießen von Kupfer und kupferhaltigen Legierungen, umfassend die folgenden Schritte:

- a. Bereitstellen einer Kokille,
- b. Applikation einer Schlichte auf die Innenwand der Kokille zur Herstellung einer Beschichtung, wobei die Schlichte mindestens ein anorganisches Oxid, und ein Bindemittel umfasst,
- c. Verfestigen der Schlichte zu einer Beschichtung,
- d. Einfüllen einer Schmelze von Kupfer oder kupferhaltigen Legierungen in die Kokille, wobei die Kokille vor dem Einfüllen auf 60°C bis 200°C temperiert wird, und
- e. Herauslösen des entstandenen Gussteils aus der Kokille.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Schlichte zusätzlich mindestens 1 Gew.-% Polysiloxan, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schlichte, umfasst.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die Schlichte zusätzlich mindestens 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schlichte, von Bornitrid, MoS₂ und/oder WS₂ enthält.

4. Verfahren gemäß der vorherigen Ansprüche, wobei das Bindemittel nanoskalige Teilchen enthält.

5. Verfahren gemäß den vorherigen Ansprüchen, wobei die Applikation der Schlichte bei einer Kokillentemperatur von 90 bis 200°C erfolgt.

6. Verfahren gemäß den vorherigen Ansprüchen, wobei das Verfestigen der Beschichtung bei einer Kokillentemperatur von 250 bis 400°C über einen Zeitraum von 1 bis 3 h erfolgt.

7. Verfahren gemäß den vorherigen Ansprüchen, wobei die Kokille vor dem Einfüllen der Schmelze auf 80 bis 150°C, vorzugsweise auf etwa 120°C temperiert wird.

8. Verfahren gemäß den vorherigen Ansprüchen, wobei die erhaltene Beschichtung eine hydrophobe Oberfläche aufweist.

9. Mehrfach verwendbare hydrophobe Kokillenbeschichtung, herstellbar aus einer Schlichte umfassend mindestens ein anorganisches Oxid, mindestens 1 Gew.-% Polysiloxan, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schlichte, und ein Bindemittel.

10. Beschichtung gemäß Anspruch 9, wobei die Schlichte zusätzlich mindestens 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schlichte, Bornitrid, MoS₂ und/oder WS₂ enthält.

11. Beschichtung gemäß Anspruch 9 oder 10, wobei das Polysiloxan ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Polyalkylsiloxan, Polyalkylphenylsiloxan, Alkylsiliconharz und Phenylsiliconharz.

12. Beschichtung gemäß Anspruch 9, 10 oder 11, wobei das mindestens eine anorganische Oxid ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Aluminiumtitanat, Wollastonit, Xonotlite, Zirkonsilikat, Eisenoxid und Titandioxid.

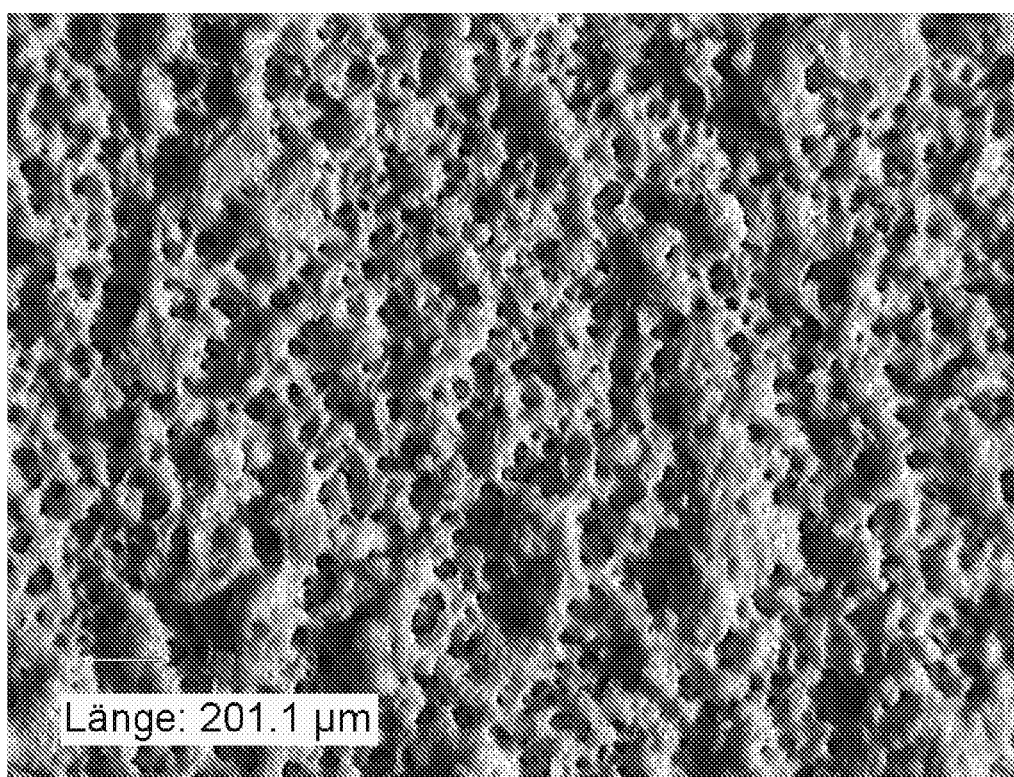
13. Beschichtung gemäß Anspruch 9, 10, 11 oder 12, wobei die Beschichtung an der Oberfläche eine Schaumstruktur aufweist.

14. Kokille mit verlängerter Standzeit umfassend eine hydrophobe Kokillenbeschichtung gemäß den Ansprüchen 9 bis 12, wobei die Kokille im Bereich von 60 bis 200°C gezielt temperaturgesteuert ist.

15. Verwendung einer hydrophoben Beschichtung gemäß den Ansprüchen 9 bis 13 zur Verlängerung der Standzeit einer Kokille.

16. Verwendung des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Verminderung des Zinkaustrags beim Vergießen von Messing.

Abbildung 1





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 09 16 0173

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 2006/029611 A (MPT PRAEZ STEILE GMBH MITTWEID [DE]; GEBAUER DIETER [DE]; MUELLER FRAN) 23. März 2006 (2006-03-23)	1,8,15,16	INV. B22D17/20 B22D21/02 B22C3/00 B22C9/06
X	* Seite 5, Zeile 10 - Seite 6, Zeile 1 *	5,7	
Y	-----	2-4,6	
X,D	DE 10 2005 045666 A1 (ITN NANOVAION GMBH [DE]) 15. März 2007 (2007-03-15)	9-12,14-16	
Y	-----	2-4,13	
X	US 4 178 981 A (MURRAY EDWARD C [US]) 18. Dezember 1979 (1979-12-18)	1,5,7,8,15,16	
	* Beispiel 1 *		
X	----- DATABASE WPI Week 198530 Thomson Scientific, London, GB; AN 1985-180591 XP002548059 & JP 60 108140 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 13. Juni 1985 (1985-06-13)	9-12,14-16	
Y	* Zusammenfassung *	13	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
X	----- DE 30 09 490 A1 (BRUGGER GOTTFRIED) 25. September 1980 (1980-09-25)	1,3-8	B22C B22D B23C
Y	* das ganze Dokument *	13	
X	----- DATABASE WPI Week 200728 Thomson Scientific, London, GB; AN 2007-290284 XP002548060 & RU 2 297 300 C1 (UNIV TOMSK POLY) 20. April 2007 (2007-04-20)	1,5,7,8	
	* Zusammenfassung *		
Y	----- CA 869 583 A (STAUFFER CHEMICAL CO) 27. April 1971 (1971-04-27)	2,6	
	* Beispiel 10 *		
	----- -/--		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		30. September 2009	
		Prüfer	
		Scheid, Michael	
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 Patentedokument, 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)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 09 16 0173

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Y	US 3 220 070 A (TAJKOWSKI EDWARD G) 30. November 1965 (1965-11-30) * Beispiel 5 * -----	2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 30. September 2009	
		Prüfer Scheid, Michael	
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 : mündliche 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			

 4
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 09 16 0173

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.

30-09-2009

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2006029611 A	23-03-2006	DE 102004045769 A1	30-03-2006
DE 102005045666 A1	15-03-2007	CA 2622491 A1	22-03-2007
		CN 101268027 A	17-09-2008
		EP 1924537 A2	28-05-2008
		WO 2007031224 A2	22-03-2007
		JP 2009507972 T	26-02-2009
US 4178981 A	18-12-1979	KEINE	
JP 60108140 A	13-06-1985	KEINE	
DE 3009490 A1	25-09-1980	AT 381884 B	10-12-1986
		CA 1170815 A1	17-07-1984
		CH 646076 A5	15-11-1984
		FR 2488821 A1	26-02-1982
		GB 2081622 A	24-02-1982
		JP 1017781 B	03-04-1989
		JP 1546716 C	28-02-1990
		JP 57041843 A	09-03-1982
		SE 439264 B	10-06-1985
		SE 8005544 A	06-02-1982
		US 4343345 A	10-08-1982
RU 2297300 C1	20-04-2007	KEINE	
CA 869583 A	27-04-1971	KEINE	
US 3220070 A	30-11-1965	GB 911541 A	28-11-1962

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 102005045666 [0008]
- WO 03093195 A [0046]
- US 4875518 A [0074]
- DE 10359066 [0074]