

(19)



(11)

EP 2 540 445 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
02.01.2013 Patentblatt 2013/01

(51) Int Cl.:
B24D 3/00 (2006.01) **B24D 3/20** (2006.01)
B24D 3/34 (2006.01) **B24D 18/00** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **12167847.8**

(22) Anmeldetag: **14.05.2012**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL 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 RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

(30) Priorität: **29.06.2011 EP 11171918**

(71) Anmelder: **Hermes Schleifkörper GmbH
01237 Dresden (DE)**

(72) Erfinder:
• **Siegbert Christiani
01237 Dresden (DE)**
• **Christian Wenzel
01237 Dresden (DE)**

(74) Vertreter: **Glawe, Delfs, Moll
Patent- und Rechtsanwälte
Rothenbaumchaussee 58
20148 Hamburg (DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung eines Werkzeugs aus gebundenem Schleifmittel**

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Werkzeugs aus gebundenem Schleifmittel, mit den Schritten:

- Herstellen eines Grünkörpers enthaltend Schleifmittel, Bindemittel und einen organischen Porenbildner;
- Erwärmen des Grünkörpers auf eine Temperatur bei oder über der Zersetzungstemperatur des Porenbildners;

c) Brennen des Grünkörpers zu einem Werkzeug aus gebundenem Schleifmittel.

Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass der organische Porenbildner ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Dicarbonsäuren sowie Mischungen und Hydraten der Dicarbonsäure.

EP 2 540 445 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines porösen Werkzeugs aus gebundenem Schleifmittel.

[0002] Werkzeuge aus gebundenem Schleifmittel finden in der Technik umfangreich Verwendung zur Oberflächenbearbeitung. Solche Werkzeuge sind beispielsweise Schleifscheiben, Schleifsegmente, Schleifstäbe oder Honsteine.

[0003] Zur Herstellung eines solchen Werkzeugs wird ein Schleifmittel (beispielsweise Korund, Siliciumcarbid, Diamant oder CBN einer gewünschten Körnung) mit einem Bindemittel (insbesondere einem keramischen Bindemittel), ggf. Additiven und temporären Klebstoffen zu einer Mischung verarbeitet. Diese wird zu einem Grünkörper der gewünschten Form verpresst. Der Grünkörper wird anschließend bei geeigneten Temperaturen getrocknet, ggf. von Porenbildnern befreit und schließlich keramisch gebrannt.

[0004] Abhängig vom Einsatzzweck soll ein solches Werkzeug eine bestimmte Porosität, meist auch eine bestimmte Porenform und -größe aufweisen. Es ist daher bekannt, der Mischung einen Porenbildner (meist Naphthalin) zuzusetzen, der im Grünkörper entsprechende Raumanteile einnimmt. Der Porenbildner wird durch Verdampfen, Sublimieren oder auch durch Verbrennen entfernt. Dies kann während des Sintervorgangs oder in einem zeitlich vorgelagerten Verfahrensschritt bei niedrigeren Temperaturen erfolgen. Insbesondere Naphthalin kann bereits bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen entfernt werden, nämlich durch Sublimation bei ca. 80°C. Weitere wichtige Vorteile des Naphthalins sind die gute Mischbarkeit mit anderen Rezepturkomponenten sowie die sehr geringe Rückfederung nach dem Pressen, wodurch Risse im Grünkörper vermieden werden. Schließlich wird das Entfernen bei einer relativ niedrigen Temperatur ermöglicht, bei der ohnehin der Schleifkörper getrocknet wird und andere Bestandteile der Schleifscheibenmischung, wie z. B. Bindungskomponenten, noch nicht aktiviert werden.

[0005] Nachteilig an Naphthalin als Porenbildner sind dessen toxische und umweltgefährdende Eigenschaften. Durch einen intensiven und typischen Eigengeruch belastet es die Fertigungsstätten sowie über die Abluft auch die nähere Umgebung. Die Aufwändungen für Arbeits- Gesundheits- und Umweltschutz dominieren die entsprechenden Fertigungsschritte im Herstellungsprozess. Weiterhin vermag Naphthalin zusammen mit Luft explosionsfähige Gemische zu bilden. Dementsprechend sind aufwändige und kostenintensive Sicherheitsvorkehrungen erforderlich.

[0006] Im Sinne einer Nachhaltigkeit und Ressourceneinsparung wäre es prinzipiell möglich, Naphthalin durch Resublimation aufzubereiten und erneut zu verwenden. Dieses Verfahren ist jedoch unwirtschaftlich, so dass es üblicherweise einer Nachverbrennung zugeführt wird.

[0007] Aufgrund der gravierenden Nachteile des Naphthalins wurden zahlreiche Versuche unternommen, dieses durch alternative Porenbildner zu ersetzen. Zum Einsatz kamen dabei beispielsweise Granulate von Nusschalen oder von Kunststoffen, Dextrin, Zellulose, Kohle (Petrolkoks oder Aktivkohle), Kakaopulver oder auch Wachse. Abgesehen vom Para-Dichlorbenzol, welches ähnliche - positive wie negative - Eigenschaften wie Naphthalin aufweist, weisen diese Alternativen, bezogen auf die unterschiedlichen Fertigungsschritte, erhebliche, zum Teil mehrere der nachfolgend aufgeführten Nachteile auf:

- Stoffe lassen sich nicht homogen mit der restlichen Schleifkörpermasse vermischen
- Poröse Porenbildner, z.B. Aktivkohle, entziehen der Masse Feuchtigkeit, so dass sich selbst bei einer kurzen Lagerzeit der Mischungen deren Beschaffenheit verändert
- Stoffe enthalten Eisenpartikel, die rotbraune, harte Flecken im gebrannten Schleifkörper hinterlassen
- Stoffe wirken als Trennmittel mit der Folge, dass die hiermit gefertigten Grünlinge keine ausreichende Rohbruchfestigkeit besitzen
- Stoffe bewirken eine Rückfederung nach der Formgebung.

[0008] Die Grünlinge zeigen unmittelbar nach dem Ausstoßen aus dem Formwerkzeug oder nach kurzer Zeit Risse

- Schmelzfähige Stoffe können zwar durch Verdampfung der flüssigen Phase (also nicht durch Sublimation) entfernt werden, jedoch sind hierzu deutlich höhere Temperaturen als 80°C erforderlich. Ähnlich wie beim Naphthalin können sich dadurch explosionsfähige Gemische bilden
- Die Möglichkeit des Verdampfens von Stoffen im Brennofen erfordert meist eine verlängerte Haltezeit, welche die Produktivität der Brennanlage deutlich senken kann. Weiterhin können sich bei diesem Verfahren explosionsfähige Gemische bilden sowie Mischungskomponenten vorzeitig aktiviert werden.
- Das Verbrennen oder Zersetzen von Porenbildnern im Brennofen kann zu einer derart intensiven Gasentwicklung führen, dass der noch nicht ausreichend feste Grünling während des Brandes gesprengt wird.
- Das Verbrennen von Porenbildnern bewirkt eine zusätzliche Wärmeentwicklung, welche eine lokale Abweichung von der Soll-Temperatur verursachen kann.
- Insbesondere bei voluminösen Schleifkörpern kann lokal ein Mangel an Sauerstoff bestehen mit dem Ergebnis einer unvollständigen Verbrennung. Dadurch verbleiben im Schleifkörper schwarze, kohlenstoffhaltige Reste, welche u. a. die Reinheit und die Schleifleistungen des Schleifkörpers beeinträchtigen.

- Unabhängig von den Bedingungen des Trocknens und Brennens kann die Verwendung von unterschiedlichen Porenbildnern zu veränderten Eigenschaften des Endproduktes führen. So wiesen mit Naphthalin-Ersatzstoffen hergestellte Schleifkörper zum Teil mangelhafte Schleifleistungen und herabgesetzte mechanische Festigkeiten auf.

5 **[0009]** In EP 2 251 143 A1 wird ein Verfahren offenbart, das Wachs als Porenbildner einsetzt und dieses nach Verflüssigung vor dem Brennprozess mittels eines Absorptionsmittels entzieht. Damit werden viele der oben genannten Nachteile überwunden, jedoch ist keine vollständige Entfernung des Wachses aus dem Grünkörper möglich. Entsprechend reagieren die verbleibenden Restmengen während des Brennvorgangs exotherm und können ohne entsprechende Vorkehrungen den Schleifkörper schädigen.

10 **[0010]** Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine bestimmte Porosität von Schleifkörpern durch ein Verfahren zu erzeugen, das die oben genannten Nachteile überwindet. Maßgeblich ist dabei die weitgehende Vermeidung von toxischen und umweltgefährdenden Risiken ebenso wie teure und komplexe verfahrenstechnische Lösungen. Zugleich soll das Verfahren für ein breites Spektrum an Schleifkörpern einsetzbar sein, ohne dass ein Verlust an schleiftechnischer Leistung ebenso wie an mechanischer Festigkeit in Kauf genommen werden muss.

15 **[0011]** Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Werkzeugs aus gebundenem Schleifmittel, mit den Schritten:

a) Herstellen eines Grünkörpers enthaltend Schleifmittel, Bindemittel und einen organischen Porenbildner;

20 b) Erwärmen des Grünkörpers auf eine Temperatur bei oder über der Zersetzungstemperatur des Porenbildners;

c) Brennen des Grünkörpers zu einem Werkzeug aus gebundenem Schleifmittel.

25 **[0012]** Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass der organische Porenbildner ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Dicarbonsäuren sowie Mischungen und Hydraten der Dicarbonsäuren.

[0013] Die hier verwendeten Begriffe "Werkzeug aus gebundenem Schleifmittel", "Schleifmittel", "Bindemittel" sowie "Grünkörper" werden in der vorliegenden Anmeldung so verwendet, wie sie dem Fachmann aus dem Stand der Technik geläufig sind.

30 **[0014]** Der Kern der Erfindung liegt in der Verwendung des erfindungsgemäß definierten Porenbildners, der ohne Beeinträchtigung der strukturellen Integrität des Grünkörpers die Herstellung einer definierten Porosität erlaubt. Die erfindungsgemäß eingesetzten Dicarbonsäuren zersetzen sich beim Erwärmen in Zerfallsprodukte (insbesondere Wasser und/oder Kohlenmonoxid/Kohlendioxid), der Zersetzungsprozess ist vorzugsweise endotherm und kann daher kontrolliert geführt werden, ohne dass es durch exotherme Reaktionen zu einer lokalen Überwärmung des Grünkörpers mit einer möglichen Beeinträchtigung dessen struktureller Integrität kommen kann.

35 **[0015]** Der Porenbildner ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Oxalsäure, Malonsäure sowie Mischungen und Hydraten dieser Säuren. Besonders bevorzugt ist Oxalsäure.

[0016] Die Zersetzungstemperatur des Porenbildners liegt bevorzugt zwischen 70 und 400 °C. Das Zersetzen des Porenbildners sowie das Entfernen der bevorzugt vollständigen oder im Wesentlichen gasförmigen Zersetzungsprodukte können daher vor Erreichen der eigentlichen Sintertemperatur des Grünkörpers erfolgen.

40 **[0017]** Der Porenbildner ist im festen Zustand bevorzugt plastisch verformbar und weist keine oder nur eine geringe Rückfederung auf. Auf diese Art und Weise wird vermieden, dass durch eine Rückfederung und damit verbundene Volumenvergrößerung des Porenbildners der Grünkörper beschädigt wird.

45 **[0018]** In der Regel sollen Poren in dem Werkzeug möglichst homogen verteilt sein. Zu diesem Zweck ist es erforderlich, den Porenbildner gleichfalls homogen mit den übrigen Mischungsbestandteilen des Grünkörpers zu vermischen. Um hier eine unerwünschte Endmischung weitgehend zu vermeiden, ist es bevorzugt, dass die Dichte des Porenbildners ähnlich der Dichte der übrigen Bestandteile des Grünkörpers ist. Bevorzugt kann die Dichte des Porenbildners zwischen 1,5 und 2 g/cm³ liegen.

[0019] Der Anteil des Porenbildners am Gesamtgewicht des Grünkörpers kann erfindungsgemäß bevorzugt zwischen 2 und 35 Gew.-%, weiter vorzugsweise 2 und 25 Gew.-%, weiter vorzugsweise 10 und 25 Gew.-% liegen.

50 **[0020]** Bei der endothermen Zersetzung von Dicarbonsäuren können signifikante Gasvolumina frei werden. Um diese kontrolliert und ohne Beeinträchtigung des Grünkörpers freizusetzen, kann es bevorzugt sein, das Erwärmen auf oder über die Zersetzungstemperatur des Porenbildners mit einer definierten Temperaturführung vorzunehmen. Bevorzugt ist hier eine Aufheizrate von 2 bis 40°C/h, weiter vorzugsweise 15 bis 25°C/h. Eine Aufheizrate im unteren Bereich kann bevorzugt sein, wenn hohe Porenanteile wie beispielsweise > 55 Vol.-% vorliegen sollen.

55 **[0021]** Erfindungsgemäß kann es vorgesehen sein, dass vor dem Erwärmen auf oder über die Zersetzungstemperatur des Porenbildners zusätzlich ein Erwärmen auf eine Temperatur unterhalb der Zersetzungstemperatur des Porenbildners, vorzugsweise 30 bis 50°C, erfolgt und der Grünkörper bei dieser Temperatur für einen Zeitraum gehalten wird, der insbesondere das Verdunsten flüchtiger Bestandteile wie Wasser oder Lösungsmittel erlaubt. Bevorzugt liegt dieser

Zeitraum zwischen 24 und 48 h.

[0022] Eine weitere Erläuterung der Erfindung erfolgt nachfolgend an Ausführungsbeispielen, bei denen Oxalsäure als Porenbildner verwendet wird.

[0023] Die Einzelkomponenten werden vorzugsweise in der Reihenfolge Schleifkorn, fakultativer Verformungshilfsstoff, Bindemittel und Porenbildner zusammengeführt und zu einer homogenen Mischung vereinigt. Maßgeblich für die Homogenität der Verteilung des Porenbildners und damit der Poren im Endprodukt sind jedoch nicht ausschließlich die Art und die Dauer des Mischvorgangs. Vielmehr hat sich herausgestellt, dass auch die Dichte des Porenbildners im Verhältnis zur Dichte der übrigen Mischungskomponenten maßgeblichen Einfluss auf die Homogenität der Mischung hat.

[0024] So weist Oxalsäure-Dihydrat im Gegensatz zu Naphthalin ($1,14 \text{ g/cm}^3$) oder zu Wachs ($0,9 \text{ g/cm}^3$) mit $1,65 \text{ g/cm}^3$ eine Dichte in der Größenordnung von wesentlichen Mischungsbestandteilen auf. Entsprechend wurde bei den mit Oxalsäure hergestellten erfindungsgemäßen Schleifkörpern eine sehr gleichmäßige Porenverteilung festgestellt. Wird die Oxalsäure vor der Verwendung dehydratisiert, beträgt die Dichte reiner Oxalsäure $1,90 \text{ g/cm}^3$. Beim Trocknen von Oxalsäuredihydrat zu Oxalsäure beträgt der Gewichtsverlust (entferntes Kristallwasser) 28,6 %.

[0025] Die Oberfläche des entsprechend Beispiel 1 erhaltenen Schleifkörpers wurde in 6 unterschiedliche Kreissegmente von jeweils 60° aufgeteilt. Innerhalb dieser Segmente wurde jeweils eine Fläche von $7 \times 7 \text{ mm}$ in einem inneren und einem äußeren Bereich des Kreissegments ausgewählt und Anzahl der Poren in diesen Flächen ausgezählt. Dabei wurde bei allen 12 Flächen eine Abweichung von $< 10\%$ festgestellt bezogen auf die jeweils höchste bzw. niedrigste festgestellt Porenanzahl.

[0026] Oxalsäure-Dihydrat ist im festen Zustand plastisch verformbar. Die plastische Verformbarkeit verhindert weitgehend eine Rückfederung nach der Formgebung des Grünkörpers durch Verpressen. Übliche Pressdrücke bei dieser Verformung können im Bereich von etwa 30 bis 220 bar (bevorzugt bezogen auf die Seitenfläche des herzustellenden Grünkörpers bzw. Schleifkörpers) liegen.

[0027] Eine starke Rückfederung, die auch die Dichte des gebrannten Schleifkörpers beeinflusst, kann beispielsweise durch Risse im Grünkörper zu einer Schwächung der Festigkeit nach der Entnahme aus der Presse oder nach dem Brand führen

[0028] Oxalsäure spaltet Hydratwasser ab ca. 80°C ab und zersetzt sich bei Temperaturen ab ca. 150°C . Entsprechend erfolgt die Entfernung aus dem Grünkörper in einen Temperaturbereich zwischen 80°C und 230°C . Zersetzung bedeutet, dass der Porenbildner unter Temperatureinwirkung eine chemische Reaktion vollzieht, wobei mindestens zwei unterschiedliche Reaktionsprodukte entstehen und diese überwiegend in gasförmigem Zustand aus dem Grünkörper entweichen.

[0029] Abweichend von den Porenbildnern nach dem Stand der Technik zersetzt sich die Oxalsäure im Verlauf einer endothermen Reaktion. Tabelle 2 verdeutlicht dies mit den Messwerten der Thermowaage bzw. der Differenzialthermoanalyse.

[0030] Während bei den teilweise oder in Gänze oxidierten Porenbildnern wie z. B. Wachs Energie in Form von Wärme frei wird und damit insbesondere in Teilbereichen des Schleifkörpers die prozessoptimierte Temperaturführung beeinträchtigt, erfolgt die Zersetzung der Oxalsäure als endothermer Prozess. Entsprechend ist die Homogenität der Temperaturverteilung im Brennprozess in allen Phasen gewährleistet.

[0031] Nachteilig bei der Zersetzung der Oxalsäure, beispielsweise im Vergleich zur Sublimation des Naphthalins, ist das Freiwerden erheblicher Gasvolumina. Diese können den Grünkörper mechanisch schädigen, beispielsweise durch Mikrorisse, aber auch durch großflächige Rissbildung oder strukturelle Aufwerfungen. In der Folge weisen derart vorgeschädigte Schleifkörper nach dem Brennen nicht die geforderte Festigkeit auf und sind nicht verwendungsfähig.

[0032] Dieser Nachteil der Oxalsäure als Porenbildner kann durch eine angepasste Temperaturführung, vorzugsweise in einem mehrstufigen Prozess, überwunden werden. Dabei werden die verpressten Grünkörper zunächst über einen Zeitraum von vorzugsweise 24 - 48 h einer Temperatur zwischen ca. 30 und 50°C ausgesetzt. Diese beispielhaft genannte Temperaturführung kann Verwendung finden beim Einsatz eines temporären Binders basierend auf Phenolharz wie beispielsweise dem im nachfolgenden Beispiel 1 genannten temporären Binder (Verformungshilfsstoff) PF0436SW13 der Firma Momentive. Dabei erfährt der Grünkörper bereits einen Gewichtsverlust zwischen 2% und 10% durch das Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie Wasser oder Lösungsmittel.

[0033] In einem nachfolgenden Prozessschritt mit höheren Temperaturen erfolgt die Zersetzung der Oxalsäure. Dieser kann separat oder als Teil des Brennvorganges erfolgen. Dabei wird der Grünkörper bis zu einer Temperatur von 400°C mit einer Aufheizrate von 2°C/h bis 40°C/h , vorzugsweise von 20°C/h erhitzt. Das sogenannte Entbindern kann sowohl in einem separaten Trockenofen als auch direkt im Brennofen vor dem Brand erfolgen. Im Rahmen der Erfindung kann es weiter bevorzugt sein, wenn die Aufheizraten während des Entbinderns im kritischen Temperaturbereich $140\text{-}160^\circ\text{C}$ (Zersetzungsgebiet der Oxalsäure) $\leq 10^\circ\text{C/h}$, weiter vorzugsweise $\leq 2^\circ\text{C/h}$ betragen.

[0034] Eine Aufheizrate von $< 20^\circ\text{C}$ ist vorzugsweise bei Schleifkörpern mit Porenvolumen $> 55\%$ zu wählen. Als Reaktionsprodukte werden hauptsächlich Wasser, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid frei. Das toxische Kohlenmonoxid wird wie alle freiwerdenden Gase beim Trocknungs- und Brennprozess einer Nachverbrennung zugeleitet und in Kohlendioxid übergeführt. Gleiches gilt für weitere Zersetzungsprodukte, die unter veränderten Bedingungen entstehen

können.

[0035] Die Zersetzung erfolgt zu etwa 98% Gew.-%. Die verbleibenden Anteile sind auf Verunreinigungen der technischen Oxalsäure zurückzuführen, sind aber unerheblich für die Eigenschaften des Endproduktes. Wird eine Oxalsäure sehr hoher Reinheit verwendet, so erfolgt eine praktisch vollständige, rückstandsfreie Zersetzung.

[0036] Die im Verlauf des Verfahrens entstehenden Zersetzungsprodukte verhalten sich inert gegenüber allen üblichen Rezepturkomponenten wie Schleifmittel und keramischen Bindemitteln.

[0037] Das im Verfahrensschritt c) genannte Brennen des Grünkörpers zu einem Schleifkörper erfolgt wie im Stand der Technik üblich. Etwaige Restmengen von Porenbildner in dem Grünkörper werden bei diesem Brennvorgang in der Regel verflüchtigt oder zersetzt.

[0038] Der Anteil des Porenbildners am Gesamtgewicht des Grünkörpers (nach dem Verpressen und vor dem Entfernen des Porenbildners aus dem Grünkörper) liegt erfindungsgemäß vorzugsweise zwischen 2 und 35 Gew.-%, weiter vorzugsweise 2 und 25 Gew.-%, weiter vorzugsweise 2 und 20 Gew.-%.

[0039] Das Porenvolumen des Schleifkörpers kann eingestellt werden in einem Bereich von 30% bis 80% Gesamtporosität, wobei die mittlere Porengröße variieren kann zwischen 0,1 mm und 2,0 mm.

[0040] Oxalsäure-Dihydrat kann in der industriellen Verwendung unter Umständen Probleme bereiten. Bei der Verarbeitung können Abrieb und Stäube entstehen, die einerseits auf Grund des Säuregehaltes stark korrosiv auf Fertigungsanlagen wie z. B. Mischer oder Pressformen wirken können und andererseits als eingeatmeter Feinstaub eine Reizwirkung auf Schleimhäute ausüben können. Ebenfalls problematisch kann bei der Verwendung von Oxalsäure-Dihydrat die Tatsache sein, dass bei erwärmen bei einer Temperatur von 100°C Kristallwasser frei wird (diese Temperatur liegt deutlich unter der Zersetzungstemperatur der Oxalsäure von 150°C). Diese Freisetzung von Kristallwasser birgt die Gefahr einer Volumenänderung oder Rissbildung des Grünkörpers. Der Einsatz von getrockneter und damit kristallwasserfreier Oxalsäure wiederum ist problematisch, da zum einen getrocknete Oxalsäure hygroskopisch ist und zum anderen die Problematik des Arbeitsschutzes (Einatmen von Stäuben) noch verstärkt wird.

[0041] Es kann daher erfindungsgemäß vorgesehen sein, dass die Oxalsäure verfestigt wird, damit bei der Handhabung, insbesondere beim Mischen, die Bildung von Feinstaub reduziert wird. Eine solche Verfestigung der Oxalsäure kann durch mechanische Einwirkung wie beispielsweise Verpressen oder Granulieren mittels eines Extruders erfolgen. Oxalsäure kann auf diese Art und Weise beispielsweise granuliert oder in geeignete definierte Form und Größe gebracht werden.

[0042] Es ist ferner möglich, die Verfestigung der Oxalsäure durch ein geeignetes Bindemittel zu unterstützen. Ein solches Bindemittel kann dazu beitragen, dass das Granulat eine hinreichende Festigkeit gegen Zerschneiden durch Druck und Scherbelastung aufweist. Wird das Granulat getrocknet und Kristallwasser der Oxalsäure ausgetrieben, trägt ein solches Bindemittel ferner dazu bei, eine erneute Wasseraufnahme zu vermeiden oder zu vermindern.

[0043] Geeignete Bindemittel beim Verfestigen der Oxalsäure können beispielsweise Polyethylenglykole, Polyvinylpyrrolidon oder auch Wachse sein. Beispielhaft genannt seien PEG6000 als 40 %ige wässrige Lösung oder eine wässrige Lösung von PVP (Polyvinylpyrrolidon), beispielsweise eingesetzt als 15 bis 25 %ige PVP-Lösung.

[0044] Erfindungsgemäß ist es möglich, die Oxalsäure insgesamt mit einem solchen Bindemittel zu mischen und zu verfestigen. Alternativ oder zusätzlich ist es möglich, die Oberfläche von hergestellten Formkörpern der Oxalsäure zu ummanteln und ihnen damit eine zusätzliche Festigkeit gegenüber Abrieb oder Wassereintritt zu verleihen.

[0045] Erfindungsgemäß können bei der Herstellung des Grünkörpers Bindemittel eingesetzt werden, die als temporäre Bindemittel (auch als Verformungshilfsmittel bezeichnet) die Schleifkörpermasse handhabbar und verformbar machen und den Grünkörper nach der Trocknung bis zur Herstellung des Werkzeugs durch Brennen des Grünkörpers eine hinreichende Festigkeit verleihen.

[0046] Als solche temporäre Bindemittel sind im Stand der Technik insbesondere wasserlösliche Klebstoffe, Dextrinlösungen, flüssige Phenolharze oder Wasserglas in Verwendung.

[0047] Beispiel für einen solchen Formungshilfsmittel ist PF0436SW13 der Firma Momentive (temporärer Binder auf Phenolharzbasis).

[0048] Beim Einsatz von dehydratisierter Oxalsäure als Porenbildner kann der Einsatz solcher Verformungshilfsmittel auf Grund der mikroskopischen Eigenschaften der Oxalsäure zu Problemen führen. Es kann dann vorteilhaft sein, Wachse als Verformungshilfsmittel einzusetzen. Wachse haben als unpolare Substanzen den Vorteil, dass sie keine Eigenschaftsänderungen durch Kontakt mit Wasser zeigen. Ihre Eigenschaften bleiben somit unbeeinflusst durch die Vorgänge des Mischens, Pressens und der Trocknung.

[0049] Der Begriff Wachs wird im Rahmen der Erfindung so verwendet wie definiert in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. Auflage, Band A39, Seite 135 ff. Besonders geeignet sind im Rahmen der Erfindung Wachse, die auch bei der Zersetzungstemperatur von Oxalsäure (etwa 150°C) (der sogenannten Entbinderung) noch eine hinreichende Verfestigung des Grünkörpers bewirken, so dass dieser während der sogenannten Entbinderung die vorgesehene Form und Gestalt beibehält.

[0050] Besonders geeignete Wachse sind beispielsweise Zusoplast WE52 (Zschimmer & Schwarz, 56108 Lahnstein), verschiedene Wachse der Firma DEUREX GmbH, 06729 Elsterau (beispielsweise WX9820 (Polyolefin-Wachse-Emul-

sion), MP2120 (Polypropylenwachs), MA7020 (Ethylen-Stearamid-Wachs)).

[0051] Weiter geeignete Mittel sind die vorstehend bereits beschriebenen Polyglykole. Sie können nicht nur zum Binden bzw. Inertisieren der Oxalsäure, sondern auch als temporärer Binder im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet werden.

Beispiele

[0052] Folgende Rohstoffe wurden in den Beispielen eingesetzt

Bakelite PF0436SW13

Momentive Specialty Chemical GmbH, Iserlohn

Deurex MP2120

Deurex Micro Technologies GmbH, Elsteraue

Edelkorund-weiß F60, F80

Treibacher Schleifmittel,

Oxalsäuredihydrat

Mudanjiang Fengda Chemicals Corp., Heilongjiang

Polyethylenglycol 300

Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn

Polyethylenglycol 6000

AppliChem GmbH, Darmstadt

Polyvinylpyrrolidone

Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim

Siliciumcarbid-grün F240

Elektroschmelzwerk, Kempten

Vedex KD85

SEPT amyl s.r.o, Ostrava-Muglinov

Zusoplast WE52

Zschimmer & Schwarz, Lahnstein

[0053] Nachfolgend werden 3 Beispiele zur Granulierung von Oxalsäure mit einem Bindemittel beschrieben. Es wurden folgende Ansätze hergestellt:

Zur Granulierung der Oxalsäure wurden folgende Ansätze hergestellt:

[0054]

I. 100 g Oxalsäure-Dihydrat

28,4 g Sasolwachs

- Entspricht 40 % Sasolwachs (Feststoff) bezogen auf wasserfreie Oxalsäure

II. 100 g Oxalsäure-Dihydrat 14,2 g Zusoplast WE52

- Entspricht 10,0 % Zusoplast (Feststoff) bezogen auf wasserfreie Oxalsäure

III. 100 g Oxalsäure-Dihydrat 14,2 g Polyvinylpyrrolidone-Lösung (25 %ig)

- Entspricht 5,0 % PVP (Feststoff) bezogen auf wasserfreie Oxalsäure

[0055] Die Ansätze wurden in einem verschlossenen Kunststoffbehälter ca. 1 h lang im Taumelmischer vermischt und anschließend noch einmal per Hand verrührt.

[0056] Danach wurde die pastöse Masse auf Siebe der maschenweiten 500 µm und 1000 µm gegeben und mit einer Bürste und einem weichen Kunststoffschaber durch die Maschen gedrückt.

[0057] Die so erhaltenen Granulate wurden entsprechend der Trockenkurve aus Diagramm 1 (mind, 24 h bei 85 °C) getrocknet.

[0058] Beim Einsatz von Sasolwachs wurde die Masse vorab über 4 h auf 100 °C erhitzt, um mit dem dann flüssigen Wachs die gewünschte pastöse Konsistenz der Mischung zu erreichen.

[0059] Es zeigte sich, dass so verpresste Oxalsäure bei Einwirkung auf Pressformstahl sowie auf 100 Cr6 binnen 10 Tage bei Raumtemperatur keinerlei korrosive Wirkung auffiel. Hingegen zeigte ein entsprechender Formkörper lediglich

aus Oxalsäure-Dihydrat bereits nach 48 h auf beide Stähle korrosive Eigenschaften. Die Figuren 1 und 2 zeigen die Ergebnisse der geschilderten Korrosionsversuche.

[0060] Es wurden 9 Schleifkörper hergestellt. Die verwendeten Komponenten, die volumetrische Schleifkörperzusammensetzung und physikalische Prüfwerte sind in der Tabelle 1 angegeben. Die Probekörper 1 und 3 wurden folgendermaßen gefertigt:

[0061] In einen Labormischer des Typs "Kenwood Major" werden die Rezepturkomponenten in der Reihenfolge Schleifmittel, Befeuchtungsmittel (flüssiges Phenolharz), Porenbildner und Bindemittel eingebracht. Nach Zugabe einer zusätzlichen Komponente wird jeweils die Masse 2 - 5 min vermischt, bis optisch die Homogenität der Masse wahrnehmbar wird.

[0062] Nach Zugabe aller Komponenten wird die Masse 15 min gemischt, durch ein Sieb Maschenweite 2000 µm gestrichen und in eine gehärtete Stahlform gegeben. Die Verpressung zum Grünkörper erfolgt mit einer hydraulischen Presse bis auf das gewünschte Breitenmaß formschlüssig. Dazu waren Drücke erforderlich von ca. 50 bar (Beispiel 2) bis ca. 80 bar (Beispiele 3).

[0063] Anschließend wurden die Schleifkörper getempert. Die Temperung erfolgte 24 h bei 30°C und weiteren 48 h bei 50°C. Unmittelbar danach (innerhalb von 12 h) wurden die Probekörper im Brennofen aufgebaut und bei einer Maximaltemperatur von 950°C (Probekörper 1) bzw. 1250°C (Probekörper 3) gebrannt. Zu Beginn des keramischen Brandes, also während der Phase des Austreibens der Oxalsäure wurde die Temperatur von Raumtemperatur bis 165 Grad C mit einer Aufheizrate von 3 K /h erhöht, Haltezeit 4 h. Anschließend Erhöhung auf 400°C mit einer Aufheizrate von ca. 20°C/h erhöht.

[0064] Die Probekörper 2 und 5 wurden folgendermaßen gefertigt:

In einen Labormischer des Typs "Kenwood Major" werden die Rezepturkomponenten in der Reihenfolge Schleifmittel, Befeuchtungsmittel (Wachsemulsion Zusoplast WE 58), Porenbildner und Bindemittel eingebracht. Nach Zugabe einer zusätzlichen Komponente wird jeweils die Masse 2 - 5 min vermischt, bis optisch die Homogenität der Masse wahrnehmbar wird.

[0065] Nach Zugabe aller Komponenten wird die Masse 15 min gemischt, durch ein Sieb Maschenweite 2000 µm gestrichen. Danach wird die Pressmasse 24 h bei 80°C getempert. Die so getrocknete Pressmasse wird zum Grünkörper mit einer hydraulischen Presse bis auf das gewünschte Breitenmaß formschlüssig gepresst. Dazu waren Drücke erforderlich von ca. 50 bar. Anschließend wurden die Schleifkörper getempert. Die Temperung erfolgte in 2 Stufen. Zuerst wurde der Grünkörper in 2 h auf 80°C erhitzt und dann mit 3°C/h bis auf 165°C weiter erwärmt (Haltezeit 4 h). Bei dieser Temperung wird die Oxalsäure aus dem Grünling entfernt. Danach wurden die Probekörper im Brennofen aufgebaut und bei einer Maximaltemperatur von 950°C gebrannt.

[0066] Der Probekörper 4 (Vergleich nach dem Stand der Technik) wurde folgendermaßen gefertigt:

Eingabe und Mischen der Schleifkörperkomponenten erfolgen wie oben beschrieben. Die dann erhaltene Masse wird durch ein Sieb der Maschenweite 2000 µm gestrichen. Die Masse wird in eine Pressform gegeben und auf das gewünschte Breitenmaß gepresst. Der Pressdruck liegt bei 15 bar.

[0067] Der Grünkörper wird auf eine Zelluloseunterlage aufgebracht und getempert bei 100 Grad C und über einen Zeitraum von 48 h. Dabei wird der das Wachs als Porenbildner zu etwa 70% entzogen. Nach dem Abkühlen wird der Grünkörper bei ca. 1250 Grad C gebrannt.

[0068] Probekörper 6:

Verfahren wie bei Beispielen 2 und 5, jedoch ohne eine Temperung der Pressmasse.

[0069] Weiterhin wird abweichend der Grünkörper mit 4°C /h bis 90°C und weiter von 90°C bis 165°C bei 2,5°C /h erwärmt. Die Haltezeit bei 165°C beträgt 4 h.

[0070] Probekörper 7, 8 und 9:

Verfahren wie bei Beispielen 2 und 5, jedoch ohne eine Temperung der Pressmasse.

[0071] Weiterhin wird abweichend der Grünkörper mit 20°C /h bis 140°C und weiter von 140°C bis 165°C bei 2,5°C /h erwärmt. Die Haltezeit bei 165°C beträgt 4 h.

[0072] Unmittelbar danach wurden die Probekörper im Brennofen aufgebaut und bei einer Maximaltemperatur von 950°C gebrannt. Zu Beginn des keramischen Brandes, also während der Phase des Austreibens der Oxalsäure wurde die Temperatur von Raumtemperatur bis 400°C mit einer Aufheizrate von ca. 20°C/h erhöht.

EP 2 540 445 A1

Tabelle 1: Daten zu den Beispielen 1-9

Versuchsschleifkörper Nr.	1	2	3	4	5
Kornart	Siliciumcarbid-grün (Elektroschmelzwerk Kempten)	Edelkorund-weiß (Treibacher Schleifmit- tel)	Edelkorund-weiß (Treibacher Schleifmit- tel)	Edelkorund-weiß (Treibacher Schleifmit- tel)	Edelkorund-weiß (Treibacher Schleifmit- tel)
Korngröße nach DIN 69101	F240	F80	F60	F60	F80
Hermes-Bindung	V60 (Sinterbindung)	V09 (Schmelzbinding)	V30 (Schmelzbinding)	V30 (Schmelzbinding)	V09 (Schmelzbinding)
Verformungshilfsstoff	PF0436SW13 (Mo- mentive)	Zusoplast WE52 (Zschimmer & Schwarz)	PF0436SW13 (Mo- mentive)	Vedex KD85 (SEPT amyl s.r.o.) und Was- ser	Zusoplast WE52 (Zschimmer & Schwarz)
Porenbildner	Oxalsäure-Dihydrat	Oxalsäure-Dihydrat	Oxalsäure-Dihydrat	Sasolwax OFO 7040	Oxalsäure
Kornanteil [V%]	36,0	35,0	35,7	35,7	35,0
Bindungsanteil [V%]	7,9	8,0	7,1	7,1	8,0
Anfeuchtungsanteil [V%]	5,2	6,3	5,1	6,6	6,7
Porenbildneranteil [V%]	16,3	12,5	18,6	18,5	13,1
Form nach DIN ISO 525:2000-08	01	01	01	01	01
Soll-Pressmaße [mm]	203,0 x 55,0 x 0	203,0 x 49,0 x 0	305,0 x 24,0 x 124,0	305,0 x 24,0 x 124,0	203,0 x 49,0 x 0
Maße nach dem Pressen [mm]	203,2 x 55,0	203,1 x 49,1	305,0 x 24,0 x 124,0	305,0 x 24,0 x 124,0	202,9 x 48,9 x 0
Pressgewicht [g]	2925,0	2991,0	3071,4	2882,0	3025,0
Pressdichte [g/cm³]	1,64	1,88	2,10	1,97	1,91
Maße nach dem Brand [mm]	176,8 x 51,1 x 22,3	201,9 x 47,7	309,6 x 25,0 x 125,0	309,0 x 24,55 x 124,4	202,5 x 48,0 x 0
Gewicht nach dem Brand [g]	1630,0	2536,1	2489,0	2430,0	2503,2
Dichte nach dem Brand [g/cm³]	1,32	1,66	1,58	1,58	1,62
Porenverteilung	homogen	homogen	homogen	homogen	homogen
Porengröße [µm]	50-250	100-400	100-500	100-500	100-400
Porenvolumen (gesamt) [V%]	56,1	57,0	57,2	57,2	57,0
Porenvolumen (natürlich) [V%]	39,8	44,5	38,6	38,7	43,9
Porenvolumen (künstlich) [V%]	16,3	12,5	18,6	18,5	13,1
E-Modul [GPa]	26,9	22,1	12,4	13,8	-
Biegefestigkeit [MPa]	12,4	-	-	-	-

Tabelle 1 cont.: Daten zu den Beispielen 1-9

Versuchsschleifkörper Nr.	6	7	8	9
Kornart	Edelkorund-weiß (Treibacher Schleifmit- tel)	Edelkorund-weiß (Treibacher Schleifmit- tel)	Edelkorund-weiß (Treibacher Schleifmit- tel)	Edelkorund-weiß (Treibacher Schleifmit- tel)
Korngröße nach DIN 69101	F80	F80	F80	F80
Hermes-Bindung	V09 (Schmelzbinding)	V09 (Schmelzbinding)	V09 (Schmelzbinding)	V09 (Schmelzbinding)
Verformungshilfsstoff	MP2120 (Deurex Micro Technologies GmbH) und PEG6000- Lösung	Polyethylenglycol 6000 Feststoff (Appli- Chem) & 60 %ige PEG 6000 Lösung	Polyethylenglycol 6000 (AppliChem) & PEG 300 (Merck)	Polyethylenglycol 6000 (AppliChem) & PEG 300 (Merck)
Porenbildner	Oxalsäure	Oxalsäure	Oxalsäure	Oxalsäure
Kornanteil [V%]	35,0	36,0	35,0	35,0
Bindungsanteil [V%]	8,0	9,0	8,0	8,0
Anfeuchtungsanteil [V%]	2,5	4,0	2,9	4,0
Porenbildneranteil [V%]	13,1	13,1 + 2,2	13,1 + 5,3	13,0 + 4,0
Form nach DIN ISO 525:2000-08	01	3101	3101	01
Soll-Pressmaße [mm]	203,0 x 25,4 x 0	60,2 x 19,7 x 120,0	60,2 x 19,7 x 120,1	203,0 x 49,0 x 0
Maße nach dem Pressen [mm]	202,8 x 24,5 x 0	60,3 x 19,7 x 120,1	60,4 x 19,6 x 120,1	202,4 x 48,5
Pressgewicht [g]	1575,0	285,0	274,0	3066,8
Pressdichte [g/cm³]	1,98	1,99	1,92	1,97
Maße nach dem Brand [mm]	202,0 x 24,3 x 0	60,2 x 19,5 x 120,0	60,1 x 19,4 x 119,9	201,4 x 47,9
Gewicht nach dem Brand [g]	1297,6	235,0	225,2	2504,3
Dichte nach dem Brand [g/cm³]	1,67	1,67	1,61	1,64
Porenverteilung	homogen	homogen	homogen	homogen
Porengröße [µm]	100-400	100-400	100-600	100-600
Porenvolumen (gesamt) [V%]	57,0	55,0	57,0	57,0
Porenvolumen (natürlich) [V%]	43,9	39,7	38,6	40,0
Porenvolumen (künstlich) [V%]	13,1	13,1 + 2,2	13,1 + 5,3	13,0 + 4,0
E-Modul [GPa]	-	-	-	-
Biegefestigkeit [MPa]	-	-	-	-

Durchführung von Schleifversuchen

[0073] Die Testschleifkörper entsprechen den Beispielen 3 und 4, wobei es sich bei Beispiel 3 um einen erfindungsgemäßen Schleifkörper und bei Beispiel 4 um einen Schleifkörper nach dem Stand der Technik entsprechend EP 2 251143 A1 handelt.

[0074] Der E-Modul und die Dichte unterscheiden sich nur geringfügig. Die Unterschiede liegen aber innerhalb der üblichen Fertigungstoleranzen. Die Schleifkörper wurden einen Schleiftest mit folgenden Versuchsparametern unterzogen:

Schleifmaschine	Blohm HSF 6 mit integrierter Kraftmesseinheit
Werkstückfläche (Breite x Länge) [mm]	10 x 100
Werkstückstoff	100Cr6
Werkstückhärte [HRC]	60 +/- 1
Schleifgeschwindigkeit [m/s]	33
Werkstückgeschwindigkeit [m/min]	20
Zustellung pro Hub [μm]	20
Kühlschmierstoff	Unimet AS 220 R5 %
Abrichtwerkzeug	CVD-Blattabrichter
Messung der Tangential- und Normalkräfte	kontinuierlich

[0075] Diagramm 1 zeigt den Verlauf der Schleifnormalkräfte. Die erfindungsgemäß hergestellte Schleifscheibe zeichnet im Vergleich zur Scheibe nach dem Stand der Technik durch deutliche niedrigere Normalschleifkräfte aus.

Schleifkraftvergleich einer mit Wachs und einer erfindungsgemäß gefertigten Schleifscheibe

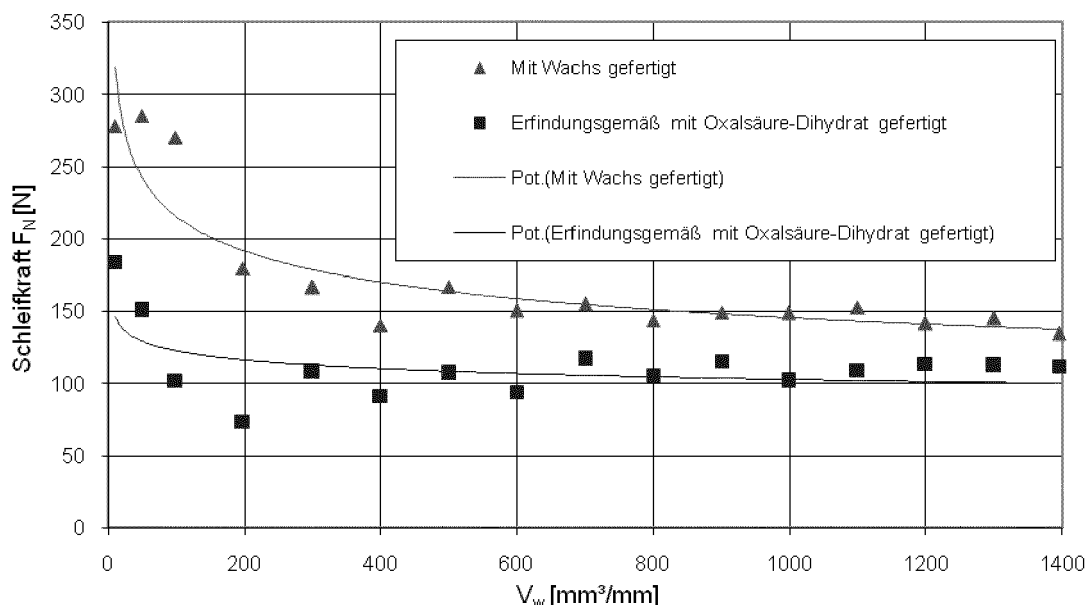


Diagramm 1: Schleifkräfte beim Schleifversuch

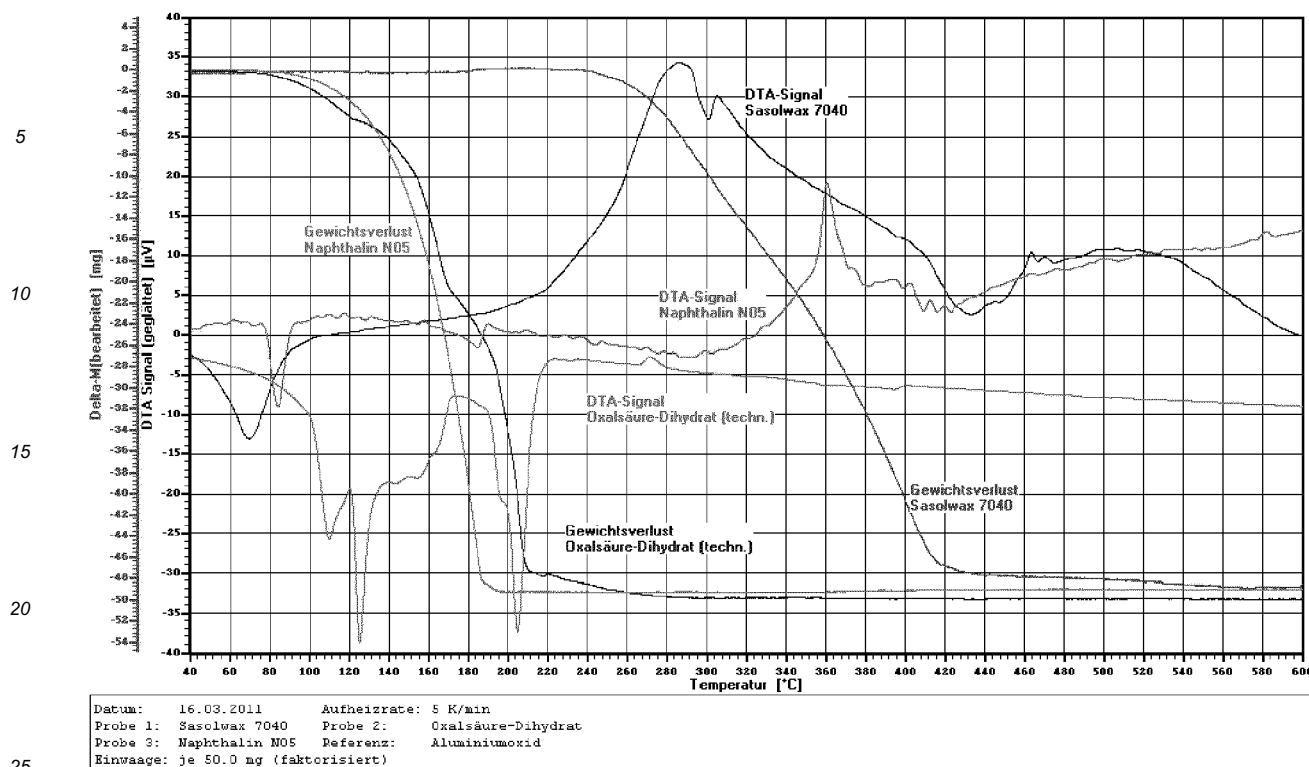


Tabelle 2

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Werkzeugs aus gebundenem Schleifmittel, mit den Schritten:

- Herstellen eines Grünkörpers enthaltend Schleifmittel, Bindemittel und einen organischen Porenbildner;
 - Erwärmen des Grünkörpers auf eine Temperatur bei oder über der Zersetzungstemperatur des Porenbildners;
 - Brennen des Grünkörpers zu einem Werkzeug aus gebundenem Schleifmittel;
- dadurch gekennzeichnet, dass** der organische Porenbildner ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Dicarbonsäuren sowie Mischungen und Hydraten der Dicarbonsäuren.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Porenbildner ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Oxalsäure, Malonsäure sowie Mischungen und Hydraten dieser Säuren.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zersetzung des Porenbildners in einer endothermen Reaktion erfolgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Porenbildner eine Zersetzungstemperatur zwischen 70 und 400°C aufweist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zersetzungsprodukte des Porenbildners vollständig oder im Wesentlichen gasförmig sind.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Porenbildner im festen Zustand plastisch verformbar ist und keine oder nur eine geringe Rückfederung aufweist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dichte des Porenbildners ähnlich der Dichte der übrigen Bestandteile des Grünkörpers ist, vorzugsweise zwischen 1,5 und 2 g/cm³ liegt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil des Porenbildners am Gesamtgewicht des Grünkörpers in Schritt a) des Anspruchs 1 zwischen 2 und 35 Gew.-%, vorzugsweise 2 und

25 Gew.-%, weiter vorzugsweise 10 und 25 Gew.-% liegt.

- 5
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Erwärmen in Schritt b) des Anspruchs 1 mit einer Aufheizrate von 2 bis 40°C/h, vorzugsweise 15 bis 25°C/h erfolgt.
- 10
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** vor dem Erwärmen in Schritt b) des Anspruchs 1 zusätzlich ein Erwärmen auf eine Temperatur unterhalb der Zersetzungstemperatur des Porenbildners, vorzugsweise 30 bis 50°C, erfolgt und der Grünkörper bei dieser Temperatur vorzugsweise für 24 bis 48 h gehalten wird.
- 15
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** beim Herstellen des Grünkörpers ein zusätzlicher Verformungshilfsstoff eingesetzt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Verformungshilfsstoff ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyglykolen und Wachsen.
- 20
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dicarbonsäuren in einem dem Schritt a) des Anspruchs 1 vorgelagerten Schritt verfestigt werden.
- 25
14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfestigen durch Verpressen oder Granulieren erfolgt, bevorzugt unter Einsatz eines Bindemittels, das weiter bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyglykolen, Polyvinylpyrrolidon und Wachsen.
- 30
15. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfestigen durch Verpressen oder Granulieren erfolgt unter Einsatz eines Bindemittels, das auch als zusätzlicher Verformungshilfsstoff eingesetzt wird.
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 12 16 7847

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A,D	EP 2 251 143 A1 (HERMES SCHLEIFKOERPER GMBH [DE]) 17. November 2010 (2010-11-17) * das ganze Dokument *	1-15	INV. B24D3/00 B24D3/20 B24D3/34 B24D18/00
A	EP 0 536 596 A1 (BASF AG [DE]) 14. April 1993 (1993-04-14) * Seite 8, Zeilen 5-40 *	1	
A	EP 0 261 098 A2 (IGEL SCHLEIFMITTEL [AT]) 23. März 1988 (1988-03-23) * Seite 1, Zeilen 1-10 * * Seite 2, Zeilen 9-16 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			B24D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 24. Oktober 2012	Prüfer Koller, Stefan
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			

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 12 16 7847

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.

24-10-2012

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2251143 A1	17-11-2010	AT 534490 T EP 2251143 A1	15-12-2011 17-11-2010

EP 0536596 A1	14-04-1993	CA 2079861 A1 DE 4133191 A1 DE 59203558 D1 DK 0536596 T3 EP 0536596 A1 ES 2075991 T3 JP 5209167 A US 5221296 A	08-04-1993 08-04-1993 12-10-1995 23-10-1995 14-04-1993 16-10-1995 20-08-1993 22-06-1993

EP 0261098 A2	23-03-1988	AT 389883 B DE 3782705 D1 EP 0261098 A2	12-02-1990 24-12-1992 23-03-1988

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

- EP 2251143 A1 [0009] [0073]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry. vol. A39, 135 ff [0049]