

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-532027

(P2012-532027A)

(43) 公表日 平成24年12月13日(2012.12.13)

(51) Int.Cl. F 1 テーマコード (参考)
B 2 2 C 3/00 (2006.01) B 2 2 C 3/00 B 4 E 0 9 2

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2012-518834 (P2012-518834)
 (86) (22) 出願日 平成22年4月21日 (2010.4.21)
 (85) 翻訳文提出日 平成24年3月6日 (2012.3.6)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2010/055306
 (87) 国際公開番号 W02011/003637
 (87) 国際公開日 平成23年1月13日 (2011.1.13)
 (31) 優先権主張番号 102009032668.5
 (32) 優先日 平成21年7月9日 (2009.7.9)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

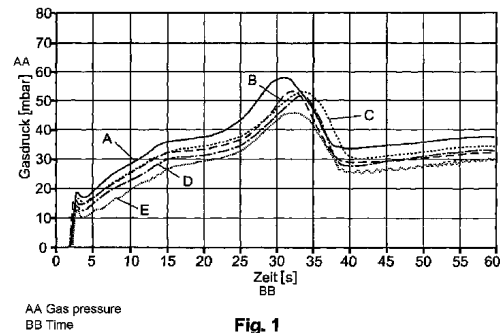
(71) 出願人 596165202
 ヒュツテネスーアルベルトス ヘーミッシ
 エ ヴエルケ ゲーエムペーハー
 ドイツ連邦共和国、 4 0 5 4 9 デュッ
 セルドルファーヘールト、 ヴイーゼンシュ
 トラーセ 2 3 - 6 4
 (74) 代理人 100092093
 弁理士 辻居 幸一
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 禎男
 (74) 代理人 100084663
 弁理士 箱田 篤
 (74) 代理人 100093300
 弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金型被膜製造用の耐火性被覆剤

(57) 【要約】

本発明は、ロスト法金型における無機的または有機的に結合した成型材料に、あるいは鉄またはスチール鑄造用のコアに適用することにより、金型被膜を生成するための耐火性被覆剤に関する。ここで、該そのまま使用できる耐火性被覆剤は、質量基準の割合で、0.001%またはそれ以上および1%未満の、部分的にまたは完全に結晶性材料からなる、無機中空体を含み、かつ1,000 またはそれ以上の軟化点を持つ。



【特許請求の範囲】

【請求項1】

ロスト法金型上に、あるいは鉄およびスチール鑄造用のコアに金型被膜を生成するための、そのまま使用できる耐火性被覆剤であって、

該耐火性被覆剤が、質量基準の割合で表して、0.001%またはそれ以上かつ1%未満の無機中空体を含み、

該無機中空体の一部または全体が、結晶性材料からなることを特徴とする、前記そのまま使用できる耐火性被覆剤。

【請求項2】

前記耐火性被覆剤が、質量基準の割合で表して、0.001%～0.99%なる範囲の前記無機中空体を含む、請求項1記載の耐火性被覆剤。

10

【請求項3】

前記無機中空体が、1,000 またはそれ以上、好ましくは1,100 またはそれ以上の軟化点を有し、特に好ましくは1,200 ～1,450 なる範囲の軟化点を持つ、請求項1又は2に記載の耐火性被覆剤。

【請求項4】

前記無機中空体が、

・シリケート、好ましくはアルミニウム、カルシウム、マグネシウムまたはジルコニウムのシリケート；あるいは

・酸化物、好ましくは酸化アルミニウム、石英、ムライト、クロマイト、酸化ジルコニウム、または酸化チタン；あるいは

・炭化物、好ましくは炭化ケイ素または炭化ホウ素；あるいは

・窒化物、好ましくは窒化ホウ素；または

・これら材料の混合物からなり、

あるいはこれら材料の無機中空体の混合物である、請求項1～3の何れか1項に記載の耐火性被覆剤。

20

【請求項5】

前記無機中空体が、400 μm未満、好ましくは10～300 μmなる範囲、特に好ましくは10～150 μmなる範囲の径を持つ中空ボールである、請求項1～4の何れか1項に記載の耐火性被覆剤。

30

【請求項6】

前記無機中空体、好ましくは前記中空ボールが、その3次元構造の体積の15%またはそれ以上、好ましくは40%またはそれ以上、特に好ましくは70%またはそれ以上なる割合を占めるキャピティを持つ、請求項1～5の何れか1項に記載の耐火性被覆剤。

【請求項7】

前記無機中空体が、10MPaまたはそれ以上、好ましくは25MPaまたはそれ以上の圧縮強さを持つ、請求項1～6の何れか1項に記載の耐火性被覆剤。

【請求項8】

前記無機中空体が、10～150 μmなる範囲の外径を持つ中空ボールである、請求項1～7の何れか1項に記載の耐火性被覆剤。

40

【請求項9】

前記無機中空体が、モース硬度スケールで、5～6なる範囲の硬さを持つ、請求項1～8の何れか1項に記載の耐火性被覆剤。

【請求項10】

前記無機中空体が、25MPaを越える圧縮強さを持つ、請求項1～9の何れか1項に記載の耐火性被覆剤。

【請求項11】

前記無機中空体が中空ボールであり、該中空ボールが、その全体積の70%またはそれ以上なる割合を占めるキャピティを持つ、請求項1～10の何れか1項に記載の耐火性被覆剤。

【請求項12】

50

前記無機中空体各々、その大部分またはその全体が、

- ・ 10～150 μmなる範囲の外径；
- ・ 前記中空ボール全体積の70%またはそれ以上なる割合を占めるキャビティ；
- ・ 1,200～1,450 なる範囲の軟化点；
- ・ モース硬度スケールで、5～6なる範囲の硬さ；および
- ・ 25MPaまたはそれ以上の圧縮強さ、

を持つ中空ボールである、請求項1～11の何れか1項に記載の耐火性被覆剤。

【請求項13】

前記無機中空体が、CAS-No. 93924-19-7(セノスフェア)に従う中空ボールであり、該中空ボールは、発電所における石炭の燃焼中に、フライアッシュの一部として生成され、またその廃ガス流から分離される、請求項1～12の何れか1項に記載の耐火性被覆剤。

10

【請求項14】

前記無機中空体が炭素からなり、あるいは炭素の無機中空体と、一種または複数の請求項3記載の材料の無機中空体との混合物である、請求項1又は2ベースとするに記載の耐火性被覆剤。

【請求項15】

前記炭素の無機中空体が、炭素のナノ中空体、例えばカーボンナノチューブおよび/またはフラーレンを含む、請求項14記載の耐火性被覆剤。

【請求項16】

請求項1～15の何れか1項に記載の耐火性被覆剤の、鑄造において使用する金型またはコア上に被膜を生成するための使用。

20

【請求項17】

鉄およびスチールを鑄造するための金型またはコアであって、
該金型または該コアが、その鑄造金属に面する表面上に、請求項1～15の何れか1項に記載の耐火性被覆剤の乾燥生成物を含む、耐火性被覆剤をベースとする被膜を有し、
該耐火性被覆剤をベースとする該被膜の厚みが、0.05mmまたはそれ以上、好ましくは0.15mmまたはそれ以上および特に好ましくは0.25～0.6mmなる範囲にあることを特徴とする、前記鉄およびスチールを鑄造するための金型またはコア。

【請求項18】

請求項17記載の金型またはコアの、鉄またはスチール製鑄物を製造するための使用。

30

【請求項19】

請求項1～15の何れか1項に記載のそのまま利用できる耐火性被覆剤を製造するための濃厚物であって、該濃厚物が、その全質量を基準として、以下の組成を持つことを特徴とする、前記濃厚物：

- (a) 0.0011～3.5%なる範囲の量の、部分的にまたは完全に結晶性材料からなる無機中空体；
- (b) 20～75%なる範囲の量の、前記(a)において規定されたような中空体ではない、1種または複数の耐火性または高度に耐火性の材料；
- (c) 15～80%なる範囲の量の、1種または複数の担体流体、例えば水；
- (d) 0.1～10%なる範囲の量の、1種または複数の懸濁剤、例えば水に対して膨潤性のクレ-材料；
- (e) 0.01～0.6%なる範囲の量の、1種または複数の殺生物薬；
- (f) 0～4%なる範囲の量の、1種または複数の湿潤剤；
- (g) 0～2%なる範囲の量の、1種または複数の浮遊促進剤および/またはレオロジー添加剤；
- (h) 0～2%なる範囲の量の、1種または複数の結合剤。

40

【請求項20】

請求項19記載の濃厚物から耐火性被覆剤を製造する方法であって、以下の諸工程：

- ・ 請求項16記載の濃厚物を製造または準備する工程；および
- ・ 請求項1～12の何れか1項に記載のそのまま利用できる耐火性被覆剤を得ることのできる

50

混合比にて、該濃厚物と水または他の担体流体とを混合する工程、を含むことを特徴とする、前記方法。

【請求項 2 1】

金型またはコア上に耐火性被覆剤をベースとする被膜を製造する方法であって、以下の諸工程を含むことを特徴とする前記方法：

- ・被覆すべき金型またはコアを製造または準備する工程；
- ・請求項1～15の何れか1項に記載のそのまま利用できる耐火性被覆剤を準備し、あるいは請求項20記載の方法に従ってこのような耐火性被覆剤を製造する工程；および
- ・前記金型またはコア上に、前記そのまま利用できる耐火性被覆剤を、該耐火性被覆剤をベースとする被膜が、0.05mmまたはそれ以上、好ましくは0.15mmまたはそれ以上および特に好ましくは0.25mm～0.6mmなる範囲の厚みを持つ被膜となるように、適用する工程。

10

【請求項 2 2】

前記耐火性被覆剤の適用が、前記金型またはコアの浸漬法、フラッディング法、噴霧法および塗布法からなる群から選択される方法によって行われる、請求項21記載の方法。

【請求項 2 3】

前記耐火性被覆剤の乾燥を、熱の適用またはマイクロ波輻射の適用により行う、請求項21または22記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ロスト法金型における無機的にまたは有機的に結合した成型材料に、あるいは鉄またはスチール鑄造用のコアに適用することにより、金型被膜を製造するための耐火性被覆剤(耐火性被覆剤)に関するものである。

20

【背景技術】

【0002】

ロスト法金型における被覆は、ニヤネットシェイプ部品を製造するために広範に利用されている方法の一つである。

金型は雌型であり、これらはキャビティを含み、該キャビティ内で鑄造が行われて、製造すべき鑄物が得られる。将来の(鑄造すべき)鑄物の内部の輪郭は、コアによって形成される。該金型の製造において、製造すべき該鑄物のモデルは、該成型材料におけるキャビティを形成するために使用される。内部の輪郭は、別のコアボックス内で成形されるコアによって象られる。主耐火物中のロスト法金型およびコアに関連して、粒状物質が、成型材料、例えば洗浄され、等級付けされた珪砂として使用される。他の成型材料は、例えばジルコニアサンド、クロマイトサンド、シャモット、オリビンサンド、長石サンドおよびアンダルサイトサンドである。該鑄造金型を製造するために、該成型材料は、無機または有機結合剤によって結合されている。ベントナイトまたは他のクレーは、しばしば無機結合剤として使用される。該成型材料は、その強度を高めるために圧縮される。しばしば、特にコアを製造するために、無機または有機合成樹脂バインダによって結合されている成型材料の硬化処理が利用される。この硬化は、熱間または冷間工程における化学反応を基に起る。しばしば、このような成型材料は、また硬化の目的で、ガス-フラッシングに付

30

40

【0003】

通常、該金型およびコアの表面は、耐火性被覆剤で被覆されている。金型およびコアを被覆するためのそのまま利用できる耐火性被覆剤(耐火性被覆剤)は、水または溶媒等の担体流体中に、微粉碎された耐火性ないし高度に耐火性の無機材料を分散した、懸濁液である。該耐火性被覆剤は、適当な塗布工程、例えば噴霧、浸漬、フラッディング(flooding)または塗装工程を利用して、該鑄造用金型の内側輪郭上、または該コア上に適用され、次いで該耐火性被覆剤をベースとする被膜(耐火性被覆フィルム)が生成されるように、該金型またはコア上で乾燥される。該耐火性被覆剤をベースとする該被膜の乾燥は、熱または

50

輻射エネルギー、例えばマイクロ波輻射の適用により、あるいは周囲大気中での風乾により行うことができる。溶媒を含む耐火性被覆剤の場合には、該乾燥は、該溶媒を焼失させることにより行うこともできる。

【0004】

該耐火性被覆剤をベースとする該被膜は、特に以下に示す機能を果たすはずである：

1. 鑄造表面の平滑性を改善し；
2. 該金型からの液状金属の完全な分離を可能とし；
3. 該成型材料と該メルトとの間の化学反応を回避し、結果として該鑄造型からの該成型材料の分離を単純化し；
4. 鑄造型上の表面欠陥、例えば気泡形成、侵入、線状模様の形成および剥れの発生を防止する。

10

【0005】

上記機能の内1~3は、概して様々な適切な耐火性材料を組合せることによって達成される。ここで使用する「耐火物」とは、短期間に渡り、鉄溶融物の鑄造中の温度負荷に対して耐えることのできる材料および無機物質を意味し、また「高度に耐火性」とは、短期間に渡り、スチール溶融物の鑄造熱に対して耐えることのできる材料および無機物質に対して当てはまる。使用する耐火性材料の例は、単独または組合せとしての、コランダム、マグネサイト、石英、クロマイトおよびオリビン等の無機酸化物、並びに珪酸ジルコニウム、シャモット、アンダルサイト、パイロフィライト、カオリナイト、マイカおよびその他のクレー系の無機物質等のシリケートである。グラファイトおよびコークスも、同様に使用される。該耐火性材料は、担体流体中に懸濁される。該担体流体に関連して、エタノールまたはイソプロパノール等の溶媒を使用することが可能であるが、近年では、水が、多くの場合における好ましい担体流体である。

20

【0006】

耐火性被覆剤用の他の基本的な材料は、懸濁剤、例えばスメクタイト、アタパルジャイトまたはセピオライト等の水により膨潤可能なクレー等、または膨潤性有機増粘剤、例えばセルロース誘導体またはポリサッカライドである。耐火性被覆剤は、また上記成形材料に対して、該耐火性被覆剤を固定するための結合剤をも含む。ここにおいては一般に、合成樹脂または合成樹脂分散液が使用され、その例は、例えばポリビニルアルコール、ポリアクリレート、ポリビニルアセテートおよび対応するコポリマーである。天然樹脂、デキストリン、デンプンおよびペプチドを、結合剤として使用することもできる。上記膨潤性クレーは、同様に結合剤としての機能をも果たすことができる。

30

耐火性被覆剤は、水性耐火性被覆剤の場合には、更なる添加剤、特に保存剤およびレオロジー-作用性(rheologically-acting)添加剤および浮遊促進剤(floating agents)を含むことができる。レオロジー-作用性添加剤および/または浮遊促進剤は、加工用の該耐火性被覆剤に所望の流動特性をあてがうために使用される。水性耐火性被覆剤の場合には、湿潤剤をも使用して、より良好な該成型材料の濡れ性を達成することも可能である。当業者は、イオン性および非-イオン性湿潤剤を認識しているであろう。一例として、イオン性湿潤剤としては、ジオクチルスルホサクシネートを、また非-イオン性湿潤剤としては、アルキンジオールまたはエトキシ化アルキンジオールが使用される。

40

【0007】

今日の鑄造の複雑さのために、鑄造型上の表面欠陥の生成を回避する、耐火性被覆剤をベースとする被膜の機能は、特に重要となっている。コアの幾何は、益々透かし模様化されつつあり、かつ該金型は常に複雑化されつつあるので、該成型材料および特に該耐火性被覆剤に係る要望はますます高くなっている。鑄造熱による、該成型材料中に含まれる砂の熱膨張の結果として、無機および特に合成樹脂-結合金型およびコアは、剥ぎ取りにより開放状態となり、その結果液状金属が該金型またはコア内に侵入する恐れがある。その結果生じる表面欠陥、例えば線状模様の生成は、取除くことが極めて困難となり得る。

合成樹脂-結合成形材料の熱分解中に、該鑄造熱によってガスが発生する。これらは、鑄造欠陥をもたらす恐れがある。これと関連して、ガス欠陥として知られているこれらの

50

鑄造欠陥へと導く様々な原因を、確認することができる。

【0008】

一方で、H.G. Levelink, F.P.M.A. JulienおよびH.C.J. de Manの文献：GieBerei, 67 (1980) 109に記載されているガス欠陥は、「発熱ガス」によって引起されるものであり得る。これらの「発熱ガス」は、主として該金型内の金属溶融物または該コアと接触した際の、有機結合剤の熱分解中に発生する。これらガスは、該成型材料内にガス圧を発生し、該ガス圧が、メタロスタティック(metallostatic)逆圧を越えた場合に、多くの場合においては、該鑄造物の上部領域における、該鑄造物中のガス欠陥の生成をもたらす可能性がある。これらの気泡は、一般に滑らかな内側表面を持つ。

更なる種類のガス欠陥は、例えばGy. NandoriおよびJ.Pal. Miskolc並びにK. Peukertによる文献：GieBerei, 83 (1996) 16に記載されている。ここで、該ガス欠陥は、スラグ様のパッチを伴って起こる、気泡の場合である。このようなガス-スラグ欠陥発生の原因は、発熱性、即ち該成型材料および金型キャビティ由来のガスによるものとして、および「吸熱性」、即ち該溶融物由来のガスによるものとして理解することができる。これらのガスは、酸化物に富むスラグをもたらす該溶融物と、ある程度まで反応する。該残留するガスと共に、このスラグは、ガス欠陥の生成を引起す。これらガス欠陥の生成に影響を与える一つのファクタは、上記の耐火性被覆剤をベースとする被膜で被覆された、該成型材料のガス透過性である。

【0009】

コアまたは金型の表面が、溶融物による浸透に対して十分に保護されていない点において、しばしば侵入が発生する。これら欠陥は、多大な努力を払って該鑄造物から除去する必要がある。

該鑄造工程中に、該耐火性被覆剤をベースとする被膜は、該コア内で高いガス圧が、該成型材料のバインダおよび該耐火性被覆剤の熱分解の結果として発生する場合には、該コアまたは該金型から剥ぎ取ることができる。というのは、低いガス透過性は、この圧力に対して高い抵抗性をもたらすからである。ここにおいて、該ガス圧が、該コアまたは該金型に対する、該耐火性被覆剤をベースとする被膜の接着力を越えた場合には、該耐火性被覆剤は剥ぎ取られるであろう。上記溶融物において耐火性被覆剤のパッチが上昇した結果としての、鑄造欠陥が引起される。

【0010】

これらの鑄造欠陥を打消す耐火性被膜を開発する試みが、以前からなされている。例えば、小板-形状の層状シリケート、例えば焼成したカオリン、パイロフィライト、タルカンおよびマイカまたは他のクレ-系材料の、該金型またはコア上の該耐火性被覆剤に添加することによって、引張力の作用下で容易に変形する、耐火性被覆剤をベースとする被膜が得られる。該個々の小板は、相互に重なり合い、またその結果として、上記砂の熱膨張の結果として、該成型材料中で起る割れを、容易に覆うことを可能とする。しかし、その密な組織のために、小板-形状の層状シリケートを含む耐火性被覆剤をベースとする該被膜は、低いガス透過性を持つに過ぎない。従って、該成型材料における該結合剤の熱分解中に発生するガスが、これらの層を通過することは極めて困難であり、また上記のガス欠陥および割れ欠陥に導く恐れのある高いガス圧を発生する。

【0011】

特許出願WO 2007/025769は、耐火性被覆剤(そこでは、成型材料混合物と共に示されており、また成型用配合物として示されている)を開示しており、該耐火性被覆剤は、その固形分含有率に対して、少なくとも0.001質量%、好ましくは少なくとも0.005質量%、特に少なくとも0.01質量%なる割合の、硼珪酸ガラス添加剤を含んでいる。該硼珪酸ガラスの割合は、好ましくは、各場合において該耐火性被膜の固形分含有率に対して、5質量%未満、特に好ましくは、2質量%未満およびとりわけ好ましくは0.01~1質量%なる範囲となるように選択される。特に好ましい態様によれば、中空微小球形状、即ち好ましくは約5~500 μmなる範囲、特に好ましくは約10~250 μmなる範囲の径を持つ微小中空ボール形状にある、硼珪酸ガラスが使用されており、そのシェルは硼珪酸ガラスで作られている。

10

20

30

40

50

該硼珪酸ガラスは、上記液状金属メルトの温度の影響下にあり、また結果として該鑄造熱によって引起される該鑄造材料の体積膨張を補償することのできるキャビティが与えられるものと考えられる。該硼珪酸ガラスの軟化点は、好ましくは1,500 未満、特に好ましくは500~1,000 なる範囲内に設定される。これらの耐火性被覆剤を使用した場合には、該液状金属の影響下における、該耐火性被覆剤をベースとする被膜のフレーキングは、極めてまれに起るに過ぎない。更に、如何なる線状模様の形成も起らず、その結果平滑な鑄造型表面が得られることが分かった。

【0012】

WO 2007/025769によれば、該硼珪酸ガラス製中空ボールの溶融が意図されているので、該中空ボールの溶融後に、該耐火性被覆剤をベースとする被膜は孔を持ち、これらの孔を介して、該液状金属が該コアまたは該金型の表面に侵入し得る。結果として、侵入欠陥発生の危険性がある。この問題も、より高い融点を持つ硼珪酸ガラスボールを用いることによって解決することは不可能である。というのは、該網状構造形成剤に加えて、硼珪酸ガラスも、所謂網状構造調節剤、例えば酸化ナトリウムおよび酸化カリウムをも含み、ここで実際に耐火性被覆剤の上記構成成分全て(炭素またはグラファイト以外の)、特に全ての小板-形状のクレ-系無機物質およびシリケートを含む、3種全ての化合物が、低融点化合物を生成するからである。更に、硼珪酸ガラス中の中空ボールは、低い機械的安定性を持つに過ぎない。従って、これらは、耐火性被覆剤の製造において回避することのできない圧縮荷重の作用下で、極めて容易に破壊される。硼珪酸ガラス製中空ボールの使用におけるもう一つの欠点は、その強力なアルカリ性である。これは、該耐火性被覆剤のpH値における好ましからぬ変化へと導く。従って、WO 2007/025769の成型用配合物の一変形によれば、酸または酸源が添加される。

10

20

【0013】

WO 94/26440の記載から、そのまま使用できる耐火性被覆剤の質量に対して、1~40%なる範囲、好ましくは少なくとも4%、または更には少なくとも10%もの無機中空ボール含有率を持つ、耐火性被覆剤は公知である。該中空ボールは、例えばシリケート、特にアルミニウム、カルシウム、マグネシウムおよび/またはジルコニウムのシリケート、酸化物、例えば酸化アルミニウム、石英、マグネサイト、ムライト、クロマイト、酸化ジルコニウムおよび/または酸化チタン、硼化物、炭化物および窒化物、例えば炭化ケイ素、炭化チタン、硼化チタン、窒化ホウ素および/または炭化ホウ素、または炭素からなる。しかし、金属またはガラス製の中空ボールを使用することも可能である。これらの中空ボールは、多くの方法において効果的である。従って、上記の低いガス透過性の主な原因と考えられることのできる、該耐火性被覆剤中の基礎材料粒子の高密度充填が、該小さなボールによって和らげられ、またガス透過性はより高いものとされる。また、該鑄造工程の開始時点において、該中空ボールおよび該耐火性被覆剤をベースとするガス-透過性被膜の絶縁特性は、該耐火性被覆剤から該成型材料への熱伝達の遅延を引起す。引続き、該中空ボールは該鑄造熱の作用下で溶融し、および/または該鑄造圧の作用下で破壊され、それにより該耐火性被覆剤をベースとする被膜中で、多数の微細な傷が生成され、結果として該耐火性被覆剤をベースとする被膜のガス透過性が増大する。

30

40

【0014】

ここでも、また大量の溶融中空ボールの存在のために、該耐火性被覆剤をベースとする被膜中の個々の中空ボールの好ましからぬ重なり合いを伴って、孔が形成される可能性があり、このことは、該鑄造型が侵入欠陥を持つ可能性のあることを意味する。

上で略述した問題点を基にすると、ガラス製の中空ボールを使用する代わりに、上記耐火性材料、特に上記の小板-形状を持つ耐火性材料と類似するまたは同一の組成を持つ材料の無機中空体を使用することが有利であると考えられ、該材料の中空体も、該耐火性被覆剤中に含まれ、および/または該中空体は、該耐火性被覆剤中に含まれる該耐火性材料と極めて緩慢に反応するに過ぎない。そのためには、該無機中空体は高い軟化点を有し、結果としてガラス製の中空ボールと同程度に高い機械的な安定性を持つと共に、該鑄造工程中に溶融しないものであるべきである。更に、高い頻度での鑄造欠陥を受け入れるこ

50

となしに、中空ボール使用の必要性を減じることが望ましい。

【発明の概要】

【0015】

これらの目的は、ロスト法金型における無機的にまたは有機的に結合した成形材料または鉄またはスチール鑄造用のコアに適用することにより、金型被膜を生成するためのそのまま使用できる耐火性被覆剤によって達成され、該耐火性被覆剤は、質量基準の割合で、(i) 0.001%またはそれ以上かつ(ii) 1%未満の無機中空体を含み、ここで該無機中空体は、部分的にまたは完全に結晶性材料からなる。

【0016】

驚いたことに、該そのまま使用できる耐火性被覆剤の全質量に対して、正確に、部分的にまたは完全に結晶性材料からなる1%未満の無機中空体の添加が、ガス欠陥の形成、侵入の発生および線状模様の形成を減じるのに十分であることを見出した。特に、酸化物に富むスラグとの関連で発生するこのようなガス欠陥が減じられる。WO94/26440の開示に基づけば、このことは、全く予想もされなかった。そこに提示された例示的態様においては、該そのまま使用できる耐火性被覆剤の少なくとも4%の、即ち1%という該特許出願に示された下限の4倍という、アルミニウムシリケート製の中空ボールの、質量基準での含有率を持つ耐火性被覆剤のみがテストされた。WO94/26440の例示的態様と、該そのまま使用できる耐火性被覆剤における0および4、5および10%という、アルミニウムシリケート製の中空ボールの割合との比較から、明らかに、該ガス透過性が、中空ボールの割合に伴って増大し、即ち該中空ボールの有利な効果が、該そのまま使用できる耐火性被覆剤における中空ボールの割合が高いほど、高くなることが理解される。

【0017】

好ましくは、本発明の耐火性被覆剤において、部分的にまたは完全に結晶性材料からなる無機中空体の割合は、該そのまま使用できる耐火性被覆剤の質量の、0.001~0.99%なる範囲内にある。

そのまま使用できる耐火性被覆剤とは、該耐火性被覆剤のマトリックスが、水等の担体流体によって薄化されて、適当な懸濁液が、上記技術の一つを利用した金型またはコアの被覆に対して、所定厚の被膜を与えることを意味する。そのために、該耐火性被覆剤は、水等の担体流体によって、適当な粘度にまで希薄化される。浸漬により適用する場合、該耐火性被覆剤をベースとする被膜の、例えば0.1~0.6mmなる範囲における所定の層の厚みを達成するために、該耐火性被覆剤は、典型的に、DIN 23211に従って、4mm液浸フローカップ(immersion flow cup)内で測定した値として、11.5秒~16秒なる範囲の粘度まで希薄化される。従って、他の適用法によれば、他の粘度が選択される。該適当な粘度および層の厚みの測定は、当業者の能力の範囲内にある。

【0018】

上記無機中空体を生成するための該無機材料は、X-線回折分析によって明らかにすることのできる、結晶構造の存在により特徴付けられる。即ち、該中空体の材料内に、3-次元の周期的な配列を持つ領域があり、その拡がり、該X-線のコヒーレンス長さ(約10nm)よりも大きく、従って該X-線回折分析中に、鮮明な反射が観測される。該結晶の割合は、好ましくは5質量%またはそれ以上、特に好ましくは20質量%またはそれ以上である。他方において、WO 2007/025769により公知の硼珪酸ガラス製中空ボールの材料は、非-結晶性である。というのは、ガラスは、過冷却メルトであり、即ちガラスはアモルファス状態にあるからである。

【0019】

該無機中空体は、好ましくは加熱式顕微鏡を用いて測定した値として、1,000 またはそれ以上、好ましくは1,100 またはそれ以上の軟化点を持つ。特に好ましいものは、加熱式顕微鏡を用いて測定した値として、1,200 ~1,450 なる範囲の軟化点を持つ無機中空体である。該軟化点および加熱式顕微鏡内のセラミックスの融点の測定は、円筒状サンプル突出部領域の測定およびその温度の関数としての変動に基いている。該軟化点は、溶解の最初の検出可能な徴候が起る温度であり、これは粗い表面の平滑化およびエッジ部分

10

20

30

40

50

の円形化の開始として現れる。半球形成温度、即ち融点は、該サンプルが、メルト相の形成を介して半球に変形する温度である。

【0020】

部分的にまたは完全に結晶性材料からなる、本発明による該耐火性被覆剤の無機中空体は、ガラスに対する網状構造形成剤として作用する酸化ボロンを含まず、およびその結果として硼珪酸ガラスをも含まない。網状構造改良剤としての効果を持ち、また融剤としても機能し、かつ融点を下げる、酸化ナトリウムおよび酸化カリウム等の化合物は、多くても不純物として含まれるに過ぎない。従って、本発明による該耐火性被覆剤においては、該網状構造改良剤と、フラックスとしての酸化ナトリウムおよび酸化カリウム、および通常該耐火性被覆剤に含められる、上記小板-形状のクレ-系材料およびシリケートを含む上記網状構造形成剤としての酸化ボロンとの反応を介する低融点化合物の生成は排除される。好ましくは、本発明で使用すべき該無機中空体において、フラックスおよび網状構造改良剤として作用する酸化ナトリウムおよび/または酸化カリウム等の化合物の含有率は、好ましくは4質量%未満である。

該無機中空体は、例えばシリケート、好ましくはアルミニウム、カルシウム、マグネシウム、またはジルコニウムのシリケート、または酸化物、好ましくは酸化アルミニウム、石英、ムライト、クロマイト、酸化ジルコニウムおよび酸化チタン、または炭化物、好ましくは炭化ケイ素または炭化ホウ素、または窒化物、好ましくは窒化ホウ素、またはこれら材料の混合物からなり、あるいはこれら材料で作られた無機中空体の混合物が使用される。

【0021】

中空体は、球形のものに限定されず、任意形状の3次元構造を持つものを意味し、該構造はその内部に、該3次元構造の体積の、15%またはそれ以上、好ましくは40%またはそれ以上、特に好ましくは70%またはそれ以上を占めるキャビティを持つ。このキャビティは、中空ボールの場合には、無機材料中でシェルによって完全に囲い込まれており、あるいは例えば開放端部を持つチューブの場合には、該シェルによって不完全に囲われているものであり得る。

これらの無機中空体は、好ましくは400 μ m未満、好ましくは10~300 μ mなる範囲、特に好ましくは10~150 μ mなる範囲の径を持つ中空ボールである。

【0022】

該無機中空体は、高い機械的安定性によって特徴付けられ、従ってこれらは、耐火性被覆剤を製造する際に不可避免的に起る、圧縮荷重に対して耐えることができる。本発明に従って使用すべき該無機中空体は、好ましくはこの目的で、10MPaまたはそれ以上、好ましくは25MPaまたはそれ以上の圧縮強さを持つ。ガラス製中空体の圧縮強さは、概して10MPa未満である。即ち、WO 2007/025769に記載された例示的な態様において使用されている中空微小球は、丁度4MPaなる圧縮強さを有している。これらの圧縮強さは、ASTM D3102-72に従って、静水圧テストで測定することができる。

無機中空体は、更に10~150 μ mなる範囲の外径を持つもの、特に中空ボールであることが好ましい。

無機中空体は、またモース硬度スケールで、5~6なる範囲の硬さを持つ、特に中空ボールであることが好ましい。

【0023】

中空体は、更に25MPaまたはそれ以上の圧縮強さを持つ、特に中空ボールであることが好ましい。

無機中空体は、同様に該中空体または中空ボールの全体積の、70%またはそれ以上を占めるキャビティを持つ、特に中空ボールであることが好ましい。

該無機中空体の個々のまたは全ての上記好ましい特性は、好ましくはこれら相互の組合せとして実現される。

【図面の簡単な説明】

【0024】

10

20

30

40

50

【図1】図1は、実施例における耐火性被覆剤A、B、C、DまたはEで被覆した実施例における各コアの、時間の関数としての、ガス圧の測定結果を示すものである。コアにおけるガス圧の測定方法は、H.G. Levelink, F.P.M.A. JulienおよびH.C. J. de Manの文献：GieBerei, 67 (1980) 109に記載されている。試験温度は、1,445 である。該コアの組成は以下の通りである：50質量部の長石サンド；50質量部の珪砂；1.8質量部の樹脂成分。

【発明を実施するための形態】

【0025】

特に好ましくは、本発明による耐火性被覆剤においては、個々の、大部分のまたは全ての該無機中空体は、無機中空ボールであり、これは発電所における石炭の燃焼の際に、そのフライアッシュの一部として生成される。ここで、これらの中空ボールは、該廃ガス流から分離され、またセノスフェア(セノスフェア(cenospheres) CAS-No. 93924-19-7)とも呼ばれている。これらの無機中空ボールは、好ましくは以下に列挙する諸特性を持つ：

- ・10～150 μmなる範囲の外径；
- ・該中空ボール全体積の70%またはそれ以上なる割合を占めるキャピティ；
- ・1,200～1,450 なる範囲の軟化点；
- ・モース硬度スケールで、5～6なる範囲の硬さ；および
- ・25MPaまたはそれ以上の圧縮強さ。

しかし、このような中空ボールの入手性は限定されているので、本発明による該耐火性被覆剤におけるこのような無機中空体の低含有率は、WO 94/26440に記載の従来技術を越える利点を構成する。

【0026】

本発明による該耐火性被覆剤の更なる好ましい変形においては、炭素の無機中空体、好ましくは炭素のナノ中空体、例えばカーボンナノチューブおよび/またはフラーレンを使用する。炭素の無機中空体と、一種または複数の上記材料の無機中空体との混合物を使用することもできる。

本発明によるそのまま使用できる耐火性被覆剤は、以下に述べる成分を含む：

- (a) 部分的にまたは完全に結晶性材料からなる無機中空体；および好ましくは
- (b) 前記(a)において規定されたような中空体ではない、1種または複数の耐火性または高度に耐火性の材料；
- (c) 1種または複数の担体流体、例えば水；
- (d) 1種または複数の懸濁剤、例えば水に対して膨潤性のクレー材料；
- (e) 1種または複数の殺生物薬；
- (f) 場合により、1種または複数の湿潤剤；
- (g) 場合により、1種または複数の浮遊促進剤または/およびレオロジー添加剤；
- (h) 場合により、1種または複数の結合剤。

【0027】

該耐火性被覆剤の組成を計算するために、上記成分(a)～(h)の二種以上に属すると考えられるこのような物質は、これら成分の最初に述べられた成分に帰属されるであろう。

本発明の課題は、また本発明による耐火性被覆剤の、鑄造において使用するための金型上の被膜またはコアを製造するための使用にある。

本発明は、また鉄およびスチール鑄造用の金型またはコアにも係り、ここで該鑄造金属に面する表面上の該金型またはコアは、本発明による耐火性被覆剤の乾燥製品を含む、耐火性被覆剤をベースとする被膜を持ち、該耐火性被覆剤をベースとする被膜の厚みは、0.05mmまたはそれ以上、好ましくは0.15mmまたはそれ以上、および特に好ましくは0.25～0.6mmなる範囲内にある。また、本発明は、このような金型またはこのようなコアの、鉄およびスチール製鑄造物の製造のための使用にも係る。

【0028】

本発明は、また本発明によるそのまま使用できる耐火性被覆剤を製造するための濃厚物にも係り、ここで、該濃厚物は、その全質量に対して、以下のような組成を持つ：

- (a) 0.0011～3.5%なる範囲の量の、部分的にまたは完全に結晶性材料からなる無機中空

体；

(b) 20～75%なる範囲の量の、前記(a)において規定されたような中空体ではない、1種または複数の耐火性または高度に耐火性の材料；

(c) 15～80%なる範囲の量の、1種または複数の担体流体、例えば水；

(d) 0.1～10%なる範囲の量の、1種または複数の懸濁剤、例えば水に対して膨潤性のクレ-材料；

(e) 0.01～0.6%なる範囲の量の、1種または複数の殺生物薬；

(f) 0～4%なる範囲の量の、1種または複数の湿潤剤；

(g) 0～2%なる範囲の量の、1種または複数の浮遊促進剤および/またはレオロジー添加剤；および

(h) 0～2%なる範囲の量の、1種または複数の結合剤。

【0029】

該濃厚物の組成を計算する目的に対して、上記成分(a)～(h)の二種以上に属すると考えられるこれらの物質は、各場合において、これら成分の最初に述べられた成分に帰属されるであろう。

本発明の課題は、また上記本発明による濃厚物からの、耐火性被覆剤の製法であり、ここで該方法は、以下に列挙する諸工程を含む：

- ・上記の如き濃厚物を製造または準備する工程；および
- ・本発明によるそのまま利用できる耐火性被覆剤を得ることのできる混合比にて、該濃厚物と水または他の担体流体とを混合する工程。

【0030】

本発明の課題は、また金型またはコア上に、耐火性被覆剤をベースとする被膜を製造するための方法にも係り、該方法は以下に記載する諸工程を含む：

- ・被覆すべき金型またはコアを製造または準備する工程；
- ・本発明によるそのまま利用できる耐火性被覆剤を準備し、あるいは上記した本発明による方法に従って、このような耐火性被覆剤を製造する工程；および
- ・該金型またはコア上に、該そのまま利用できる耐火性被覆剤を、該耐火性被覆剤をベースとする被膜が、0.05mmまたはそれ以上、好ましくは0.15mmまたはそれ以上および特に好ましくは0.25mm～0.6mmなる範囲の厚みを持つ被膜となるように、適用する工程。

本発明による耐火性被覆剤は、例えば上記ロスト法金型またはコアを、浸漬法、フラッディング(flooding)法、噴霧法および塗布法に付すことにより適用され、次いで好ましくは熱の適用またはマイクロ波輻射の適用により乾燥して、該金型またはコア上に、耐火性被覆剤をベースとする被膜を形成する。

【実施例】

【0031】

実験的態様

以下の表1に示す組成を持つ耐火性被覆剤を、表1記載の成分を攪拌機を用いて混合し、引続き高速回転式溶解機を用いた、10分間に渡る連続的な剪断作用により破碎することにより製造する。対応する製造方法は、当業者には公知であり、例えば特許出願：WO 94/26440に記載されている。

【0032】

10

20

30

40

【表 1】

物質	耐火性被覆剤の基本組成[質量%での割合]
水	53
珪酸アルミニウム耐火性材料	15
クレー無機物質	5.8
マイカ	18
酸化鉄	1
グラファイト	5
デキストリン	0.5
浮遊促進剤	0.5
保存剤	0.3
消泡剤	0.5
湿潤剤	0.4
総量	100

10

【 0 0 3 3 】

この基本組成から、組成を以下の表2に与える、耐火性被覆剤A、B、C、DおよびEを、溶解機ディスクを用いて混合することにより生成し、次いで表示の如く水で希薄化して、そのまま使用できる耐火性被覆剤を得た。

20

該耐火性被覆剤に、コールドボックス法を利用して製造したコアを浸漬することによって、該塗布剤を適用した。得られた該耐火性被覆剤をベースとする被膜の層厚は、湿潤マット状態において0.5mmであった。次いで、乾燥オープン内で、150℃にて30分間、該コアを乾燥した。更なる検討の全ては、このようにして製造し、このようにして耐火性被覆剤で被覆した該コアを用いて行った(表2)。本発明による耐火性被覆剤を鑄造に際して使用した場合には、より高い無機中空体含有率を持つ、従来技術による耐火性被覆剤を使用した場合よりも低い、線状模様の形成および変形をもたらすことが分かる。

【 0 0 3 4 】

【表 2】

物質	耐火性被覆剤 A (割合 : 質量%)	耐火性被覆剤 B (割合 : 質量%)	耐火性被覆剤 C (割合 : 質量%)	耐火性被覆剤 D (割合 : 質量%)	耐火性被覆剤 E (割合 : 質量%)
基本組成	99.5	99.5	99.5	97.0	97.0
水	0.5	0.4	-	1.7	-
セラミック中空ボール (セノスフェア CAS-No. 93924-19-7)	-	0.1	0.5	1.3	3.0
総量	100	100	100	100	100
そのまま使用できる加工状態に達するまで薄化	耐火性被覆剤1000g+水370ml	耐火性被覆剤1000g+水380ml	耐火性被覆剤1000g+水380ml	耐火性被覆剤1000g+水340ml	耐火性被覆剤1000g+水360ml
コア* (マット状態にある)上で達成された層厚	0.5mm	0.5mm	0.5mm	0.5mm	0.5mm
線状模様の形成、鑄造試験1		線状模様の形成ナシ	線状模様の形成ナシ	線状模様の形成ナシ	線状模様の形成ナシ
侵入、鑄造試験 2		侵入ナシ	侵入ナシ	侵入ナシ	侵入ナシ

30

40

50

* : コアは、コールドボックスポリウレタン法に従って製造した：70質量部の珪砂；30質量部のクロマイトサンド；1.8質量部の樹脂成分；三級アミン触媒使用。

【 0 0 3 5 】

驚いたことに、本発明による上記耐火性被覆剤B、CおよびDを用いた場合、乾燥後に、該コアおよび金型上に、耐火性被覆剤をベースとする被膜が得られ、これは、耐火性被覆剤Eを用いた比較試験におけるよりも、該成型材料中のガス圧が高いにも拘らず、ガス欠陥の生成を減じることが分かる。

図1から理解されるように、該耐火性被覆剤中に上記無機中空体が存在しない場合(耐火性被覆剤Aを用いた比較試験)、該成型材料中のガス圧は著しく高い。このことから、当然のことながら、従来技術(比較例E)に比して十分に低い、本発明による耐火性被覆剤中の無機中空体の量で、該ガス圧を、鑄造物におけるガス欠陥を殆ど観測されなくするまで低下するのに十分である。実際には、特に酸化物に富むスラグと関連するこのようなガス欠陥の発生は、著しく減じられることが知られている。他方、より高い割合で中空ボールを含む耐火性被覆剤は、主として高いガス透過性のために、発熱性の気泡発生を阻害する。

【 0 0 3 6 】

実施例B-Dの耐火性被覆剤に関するテストは、本発明による耐火性被覆剤を使用した場合、WO 2007/025769による耐火性被覆剤の利点と、少なくとも匹敵し得る利点が達成されることを示している。即ち、線状模様の生成は低減され、かつ該耐火性被覆剤をベースとする被膜のフレーキングは防止された。更に、侵入の発生は、低減もしくは阻害された。

コールドボックス法によって製造される、エンジン部品を製造するためのコアを、実施例Cによる耐火性被覆剤で被覆した。500個の部品製造バッチにおいて、発熱性ガス欠陥の発生は観測されず、また特にスラグに関連するガス欠陥も観測されなかった。

【 図 1 】

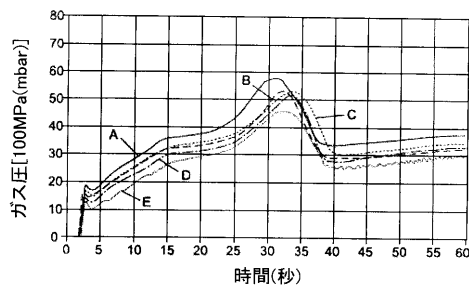


Figure 1

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/055306

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. B22C3/00 C09D5/18 C09K21/00 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B22C C09K C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A A A A	DE 93 07 468 U1 (HUETTENES ALBERTUS [DE]) 29 September 1994 (1994-09-29) page 1 - page 5 ----- JP 2008 105082 A (MATSUOKA TEKKOSHO KK; NIPPON TECHNO KK; CHUBU KOSHUHA KOGYO KK) 8 May 2008 (2008-05-08) * abstract ----- JP 2006 306010 A (FRONTIER CARBON CORP) 9 November 2006 (2006-11-09) * abstract ----- CN 101 116 897 A (NANCHANG UNIVERSITY OF AERONAU [CN]) 6 February 2008 (2008-02-06) the whole document ----- -/--	1-18, 21-23 19,20 13-15 13-15 13-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "G" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 June 2010		Date of mailing of the international search report 25/06/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Zimmermann, Frank

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/055306

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& DATABASE WPI THOMSON SCIENTIFIC, LONDON, GB; 6 February 2008 (2008-02-06), "Manufacture of hollow micro-bead metal dope involves surface-treating hollow micro-bead having preset granularity, filling and mixing surface-treated hollow micro-bead in base metal -treated" Database accession no. 2008-627331 the whole document	
A	US 2004/108088 A1 (GRASSI JOHN R [US] ET AL) 10 June 2004 (2004-06-10) paragraph [0018] - paragraph [0047] paragraphs [0070], [0076]	13-15
X,P	JP 2009 166093 A (YUSHIRO CHEM IND) 30 July 2009 (2009-07-30) * abstract	1,3-6, 13-15
A	DE 10 2005 024207 A1 (ASHLAND SUEDCHEMIE KERNFEST [DE]) 30 November 2006 (2006-11-30) paragraph [0053] - paragraph [0056]	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/055306

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 9307468	U1 29-09-1994	AT 145573 T	15-12-1996
		AU 677661 B2	01-05-1997
		AU 6676494 A	12-12-1994
		BG 61438 B1	29-08-1997
		BG 99338 A	31-10-1995
		BR 9405401 A	08-09-1999
		CA 2139871 A1	24-11-1994
		CN 1109678 A	04-10-1995
		CZ 9500051 A3	14-06-1995
		WO 9426440 A1	24-11-1994
		EP 0649356 A1	26-04-1995
		ES 2095164 T3	01-02-1997
		HU 70065 A2	28-09-1995
		JP 2938570 B2	23-08-1999
		JP 7509409 T	19-10-1995
		PL 307061 A1	02-05-1995
		RO 115336 B1	28-01-2000
		SK 5495 A3	06-03-1996
		US 5573580 A	12-11-1996
		ZA 9403357 A	14-03-1995
JP 2008105082	A 08-05-2008	NONE	
JP 2006306010	A 09-11-2006	NONE	
CN 101116897	A 06-02-2008	NONE	
US 2004108088	A1 10-06-2004	US 2005178521 A1	18-08-2005
JP 2009166093	A 30-07-2009	NONE	
DE 102005024207	A1 30-11-2006	CA 2610372 A1	30-11-2006
		EP 1888273 A1	20-02-2008
		WO 2006125612 A1	30-11-2006
		JP 2009525872 T	16-07-2009
		KR 20080027787 A	28-03-2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/055306

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. B22C3/00	C09D5/18 C09K21/00	
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
B22C C09K C09D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	
	Betr. Anspruch Nr.	
X	DE 93 07 468 U1 (HUETTENES ALBERTUS [DE]) 29. September 1994 (1994-09-29) Seite 1 - Seite 5	1-18, 21-23 19,20
A	JP 2008 105082 A (MATSUOKA TEKKOSHO KK; NIPPON TECHNO KK; CHUBU KOSHUHA KOGYO KK) 8. Mai 2008 (2008-05-08) * Zusammenfassung	13-15
A	JP 2006 306010 A (FRONTIER CARBON CORP) 9. November 2006 (2006-11-09) * Zusammenfassung	13-15
A	CN 101 116 897 A (NANCHANG UNIVERSITY OF AERONAU [CN]) 6. Februar 2008 (2008-02-06) das ganze Dokument	13-15
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist		
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)		
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist		
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindersicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden		
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindersicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist		
"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
15. Juni 2010	25/06/2010	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Zimmermann, Frank	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/055306

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
	& DATABASE WPI THOMSON SCIENTIFIC, LONDON, GB; 6. Februar 2008 (2008-02-06), "Manufacture of hollow micro-bead metal dope involves surface-treating hollow micro-bead having preset granularity, filling and mixing surface-treated hollow micro-bead in base metal -treated" Database accession no. 2008-G27331 das ganze Dokument	
A	US 2004/108088 A1 (GRASSI JOHN R [US] ET AL) 10. Juni 2004 (2004-06-10) Absatz [0018] - Absatz [0047] Absätze [0070], [0076]	13-15
X,P	JP 2009 166093 A (YUSHIRO CHEM IND) 30. Juli 2009 (2009-07-30) * Zusammenfassung	1,3-6, 13-15
A	DE 10 2005 024207 A1 (ASHLAND SUEDCHEMIE KERNFEST [DE]) 30. November 2006 (2006-11-30) Absatz [0053] - Absatz [0056]	1-23

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/055306

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 9307468 U1	29-09-1994	AT 145573 T	15-12-1996
		AU 677661 B2	01-05-1997
		AU 6676494 A	12-12-1994
		BG 61438 B1	29-08-1997
		BG 99338 A	31-10-1995
		BR 9405401 A	08-09-1999
		CA 2139871 A1	24-11-1994
		CN 1109678 A	04-10-1995
		CZ 9500051 A3	14-06-1995
		WO 9426440 A1	24-11-1994
		EP 0649356 A1	26-04-1995
		ES 2095164 T3	01-02-1997
		HU 70065 A2	28-09-1995
		JP 2938570 B2	23-08-1999
		JP 7509409 T	19-10-1995
		PL 307061 A1	02-05-1995
		RO 115336 B1	28-01-2000
		SK 5495 A3	06-03-1996
		US 5573580 A	12-11-1996
		ZA 9403357 A	14-03-1995
JP 2008105082 A	08-05-2008	KEINE	
JP 2006306010 A	09-11-2006	KEINE	
CN 101116897 A	06-02-2008	KEINE	
US 2004108088 A1	10-06-2004	US 2005178521 A1	18-08-2005
JP 2009166093 A	30-07-2009	KEINE	
DE 102005024207 A1	30-11-2006	CA 2610372 A1	30-11-2006
		EP 1888273 A1	20-02-2008
		WO 2006125612 A1	30-11-2006
		JP 2009525872 T	16-07-2009
		KR 20080027787 A	28-03-2008

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100168631

弁理士 佐々木 康匡

(72)発明者 ヤトケ アンドレアス

ドイツ連邦共和国 3 0 4 5 7 ハノーヴァー コンラートシュトラッセ 2 2

(72)発明者 リンケ トーマス

ドイツ連邦共和国 3 0 9 0 0 ヴェーデマルク アイヒホルンヴェーク 1 5 アー

(72)発明者 ジーガー クラウス

ドイツ連邦共和国 3 0 1 7 1 ハノーヴァー グリムシュトラッセ 6

Fターム(参考) 4E092 AA01 AA04 CA01 CA03