

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation⁴ : C09D 5/25, H01B 3/30 H01F 1/18, C09D 5/02</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 88/ 10288 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Dezember 1988 (29.12.88)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE88/00351 (22) Internationales Anmeldedatum: 11. Juni 1988 (11.06.88) (31) Prioritätsaktenzeichen: P 37 20 217.0 (32) Prioritätsdatum: 17. Juni 1987 (17.06.87) (33) Prioritätsland: DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): STAHLWERKE BOCHUM AKTIENGESELL- SCHAFT [DE/DE]; Postfach 10 24 29, D-4630 Bo- chum 1 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : DOMES, Heribert [DE/DE]; Sudetenstraße 27, D-6292 Weilmünster 1 (DE). (74) Anwalt: RIEGER, Harald; Reuterweg 14, D-6000 Frankfurt am Main 1 (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, JP, KP, NO, US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelas- senen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls An- derungen eintreffen.</i></p>
<p>(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ELECTRICALLY INSULATING COATINGS ON METAL SURFACES</p>		
<p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG ELEKTRISCH ISOLIERENDER ÜBERZÜGE AUF ME- TALLOBERFLÄCHEN</p>		
<p>(57) Abstract</p>		
<p>In a process for producing electrically insulating coatings on metal surfaces, in particular of silicon steel, a quantity between 0.5 and 20g/m² of a fluoride-free aqueous solution containing a) a water-dilutable synthetic resin, b) a dispersed wax-like substance having a particle size between 0.1 and 20 µm and a melting point between 80 and 250°C, c) an inorganic and/or organic pigment, d) a borate, e) an alkaline hydroxide and/or ammonia and/or an organic amine to obtain a pH between 7 and 9 is applied to the surface. The wet film is then dried at a temperature between 120 and 350°C (object temperature) for a time between 1 hour and 5 seconds. A particularly suitable preparation contains, referred to 100 parts by weight of synthetic resin, 0.1 to 40 parts by weight of dispersed wax-like substance, 1 to 60 parts by weight of inorganic and/or organic pigment, 0.1 to 40 parts by weight of borate, 0.1 to 40 parts by weight of organic amine.</p>		
<p>(57) Zusammenfassung</p>		
<p>Bei einem Verfahren zur Erzeugung von elektrisch isolierenden Überzügen auf Metalloberflächen, insbesondere von siliziumhaltigem Stahl, trägt man auf die Metalloberfläche eine wässrige Zubereitung, die a) mit Wasser verdünnbares Kunstharz, b) dispergierte, wachsartige Substanz mit einer Partikelgröße von 0,1 bis 20 µm und einem Schmelzpunkt von 80 bis 250°C, c) anorganisches und/oder organisches Pigment, d) Borat, e) Alkalihydroxid und/oder Ammoniak und/oder organisches Amin zur Einstellung eines pH-Wertes von 7 bis 9 enthält und frei von Fluorid ist, in einer Menge von 0,5 bis 20 g/m² (ber. als Trockensubstanz) auf und trocknet den feuchten Film anschließend bei 120 bis 350°C (Objekttemperatur) 1 Stunde bis 5 sec auf. Eine besonders geeignete Zubereitung enthält, bezogen auf 100 Gew.-Teile Kunstharz, 0,1 bis 40 Gew.-Teile dispergierte wachsartige Substanz, 1 bis 60 Gew.-Teile anorganisches und/oder organisches Pigment, 0,1 bis 40 Gew.-Teile Borat und 0,1 bis 20 Gew.-Teile organisches Amin.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabun	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	HU	Ungarn	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	IT	Italien	RO	Rumänien
BJ	Benin	JP	Japan	SD	Sudan
BR	Brasilien	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
FI	Finnland	ML	Mali		

Verfahren zur Erzeugung elektrisch isolierender Überzüge auf Metalloberflächen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von elektrisch isolierenden Überzügen auf Metalloberflächen sowie dessen Anwendung auf die Erzeugung von elektrisch isolierenden Überzügen auf Metalloberflächen aus siliziumhaltigem Stahl.

Es ist bekannt, bei der Herstellung von Magnetkernen für z.B. Elektromotoren, Transformatoren und dergleichen Elektroblech mit Isolierüberzügen zu versehen, anschließend zu stanzen, die Stanzabschnitte zu stapeln und gegebenenfalls an den Schnittkanten miteinander zu verschweißen.

Derartige Isolierschichten können anorganischer sowie organischer Natur sein und beispielsweise mittels Chromsäure und/oder Phosphorsäure bzw. Phosphat enthaltender Behandlungsflüssigkeiten gebildet werden. Obgleich deren Isolierwirkung meist von zufriedenstellender Qualität ist, ist der Verschleiß der Stanzwerkzeuge im allgemeinen vergleichsweise hoch. Chromsäure ist zudem unter dem Aspekt der Arbeitsplatzhygiene und des Umweltschutzes unerwünscht.

Eine andere Kategorie von Isolierüberzügen, die durch Applikation von Behandlungsflüssigkeiten auf Basis organischer Harze, gegebenenfalls mit anorganischen Zusätzen, erzeugt werden, verlängert zwar häufig die Werkzeugstandzeit, jedoch sind ihre Haftfestigkeit nach der Entspannungsglühung und ihr Einfluß auf die Ausbildung der Schweißnaht in der Regel unbefriedigend.

- 2 -

Eine weitere Art von Isolierschichten, die durch Applikation von Behandlungsflüssigkeiten auf Basis organischer Harze mit Fluoriden von mehrwertigen Metallen, insbesondere Aluminiumfluorid, gebildet werden, ist in der Isolationsdicke bezüglich ihrer befriedigenden Schweißbarkeit sehr begrenzt. Weiterhin ist nicht auszuschließen, daß Kombinationen von organischen Harzen mit Fluoriden mehrwertiger Metalle durch Verbrennen der Isolationsschicht, wie dies beim Schweißvorgang üblich ist, umweltschädigende Stoffe freisetzen (EP - A - 209 940).

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Erzeugung von elektrisch isolierenden Überzügen auf Metalloberflächen, insbesondere von siliziumhaltigem Stahl, bereitzustellen, das die Nachteile der vorgenannten Verfahren des Standes der Technik nicht aufweist.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man auf die Metalloberfläche eine wäßrige Zubereitung, die

- a) mit Wasser verdünntbares Kunstharz
- b) dispergierte, wachsartige Substanz mit einer Partikelgröße von 0,1 bis 20 μm und einem Schmelzpunkt von 80 bis 250°C
- c) anorganisches und/oder organisches Pigment
- d) Borat
- e) Alkalihydroxid und/oder Ammoniak und/oder organisches Amin zur Einstellung eines pH-Wertes von 7 bis 9

- 3 -

enthält und frei von Fluorid ist, in einer Menge von 0,5 bis 20 g/m² (ber. als Trockensubstanz) aufträgt und den feuchten Film anschließend bei 120 bis 350°C (Objekttemperatur) 1 Stunde bis 5 sec aufrocknet.

Der Begriff "Aufrocknen" bedeutet dabei zunächst Verdampfung des Lösungsmittels der Zubereitung und schließt nicht aus, daß parallel hierzu z.B. chemische Reaktionen innerhalb der Komponenten oder zwischen den Komponenten der Zubereitung, wie z.B. Vernetzungs-, Aushärungsreaktionen und dergl., sowie zwischen den Komponenten und der Metalloberfläche stattfinden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich für die Behandlung von Oberflächen unterschiedlichster Metalle. Besondere Bedeutung hat es jedoch für die Erzeugung von Überzügen auf Eisen und Eisenlegierungen, insbesondere solchen mit Silizium als Legierungsbestandteil, und anderen als Magnetwerkstoffe bekannten Substraten. Üblicherweise liegt das zu isolierende Material als Blech in Form von Band oder Tafeln vor. Das erfindungsgemäße Verfahren ist jedoch auch auf anders geformte Werkstücke anwendbar.

Wesentlicher Bestandteil der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren anzuwendenden wäßrigen Zubereitung ist ein mit Wasser verdünnbares Kunstharz. Geeignete Harze sind Polyester-, Polyamid-, Epoxy-, Phenol-, Melaminharz und/oder Latices auf Basis Acrylsäure, Maleinsäureester, Styrol, Butadien, Ethylen- und/oder Vinylacetat. Die Verdünnbarkeit mit Wasser wird durch das Vorhandensein neutralisierbarer saurer Gruppen und/oder durch die

Gegenwart geeigneter Emulgatoren erreicht. Besonders vorteilhaft hat sich ein Alkylphenol-modifiziertes Polyesterharz mit einer Säurezahl von 90 bis 110 und einem Molekulargewicht von 7 000 bis 15 000 erwiesen.

Als dispergierte, wachsartige Substanz können Polyethylen, Polypropylen, Polytetrafluorethylen und/oder Polyamid verwendet werden. Besonders günstige Überzugseigenschaften werden mit mikronisiertem Polyethylenwachs erzielt. Der Schmelzpunkt des Waxes wird bevorzugt so ausgewählt, daß sich zumindest ein Teil des Waxes während der Erhitzungsphase verflüssigt. Die Wachskomponente liefert einen wesentlichen Beitrag zur guten Stanzbarkeit von mit dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichtetem Blech.

Aufgabe des anorganischen und/oder organischen Pigmentes ist, die elektrischen Isoliereigenschaften zu erhöhen und das Verschweißen von ausgestanzten Blechpaketen in der Weise, daß eine Schweißbraupe über die aufeinanderliegenden Schnittkanten gelegt wird, zu verbessern. So kann die Schweißgeschwindigkeit zum Teil bis über 1500 mm/min gesteigert werden, ohne daß es zu Poren und Lunkern in der Schweißnaht und zu störenden Rußablagerungen zu beiden Seiten der Schweißnaht kommt. Ferner wird die Standzeit der Schweißelektroden erheblich verlängert.

Als Pigmente für das erfindungsgemäße Verfahren werden vorzugsweise Silikate, Talkum, aus Vinylgruppen bzw. substituierten Vinylgruppen gebildete Polymere und/oder Copolymerisate von Polyvinylidenchlorid bzw. Methylmethacrylat mit Acrylnitril verwendet. Die Teilchengröße liegt zwischen 0,1 und 50 μm ,

- 5 -

vorzugsweise zwischen 2 und 15 μm . Besonders vorteilhaft verhalten sich organische Polymerpigmente, die während des Erhitzens zu Partikelgrößen von 2 bis 40 μm expandieren.

Das in der erfindungsgemäßen Zubereitung verwendete Borat kann in Form von Borsäure oder ihres Alkalisalzes eingebracht werden. Die Bemessung erfolgt vorzugsweise so, daß 0,1 bis 20 Gew.-Teile Borat-Komponente, gerechnet als Borax, auf 100 Gew.-Teile Kunstharz entfallen. Bei dem Einbringen in Form von Alkaliborat erübrigt sich üblicherweise die Mitverwendung von Alkalihydroxid zur Herstellung der Zubereitung. Der Boratanteil hat einen günstigen Einfluß auf die Haftung des Überzuges nach thermischen Belastungen im Bereich von 500 bis 850°C.

Als organisches Amin werden vorzugsweise ein oder mehrere Alkanolamine, z.B. Dimethylaminoethanol, und/oder Dimethylamin verwendet.

Die vorstehend genannten Komponenten liegen in der erfindungsgemäßen Zubereitung, bezogen auf 100 Gew.-Teile Kunstharz, vorzugsweise in folgenden Mengen vor:

				0,1 bis 40 Gew.-Teile dispergierte wachsartige Substanz
1	"	60	"	anorganisches und/oder organisches Pigment
0,1	"	40	"	Borat und
0,1	"	20	"	organisches Amin.

Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält die wäßrige Zubereitung pyrogene Kieselsäure, die

- 6 -

vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Kunstharz, angewendet wird. Diese Komponente verbessert die Überzugseigenschaften nach vorausgegangenen Glühoperationen und ermöglicht andererseits, das rheologische Verhalten der Zubereitung und des feuchten Films zu beeinflussen.

Zur Optimierung der Netz- und Verlaufseigenschaften der Zubereitung werden in ihr vorzugsweise Tenside mitverwendet. Hierbei hat sich die Dosiervorschrift 0,1 bis 10, insbesondere 0,2 bis 3 Gew.-Teile, Tensid auf 100 Gew.-Teile Kunstharz als günstig erwiesen. Mit besonderem Vorteil werden hierfür oberflächenaktive Ethinverbindungen, z.B. tertiärer Ethinglykol, eingesetzt, da sie eine günstige Kombination von Netz-, Dispergier- und Antischaumeigenschaften bieten.

Schließlich hat es sich als vorteilhaft erwiesen, den Zubereitungen Entschäumer, z.B. in Mengen von 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,2 bis 4, Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Kunstharz, zuzusetzen. Wäßrige Behandlungsflüssigkeiten besitzen oft die Eigenschaft, unter Einwirkung von Scherkräften Luftblasen einzuemulgieren. Diesem Effekt kann durch die Mitverwendung von Entschäumern, vorzugsweise auf Basis von Kohlenwasserstoffen, oxethylierten Verbindungen und siliziumhaltigen Komponenten, entgegengewirkt werden.

Die erfindungsgemäße Zubereitung wird üblicherweise mit einem Trockenrückstand von 10 bis 80 Gew.-%, Rest Wasser, eingesetzt. Ihr Auftrag auf die Metalloberfläche kann mit allen aus der Lackiertechnik bekannten Methoden, z.B.

- 7 -

Tauchen, Spritzen, Fluten, Gießen, Streichen und Walzen, erfolgen. Bei der Beschichtung von Blech in Band- und Tafelform findet jedoch bevorzugt der Walzenauftrag Anwendung.

Das Erhitzen des feuchten Films zu seiner Trocknung und Formierung erfolgt ebenfalls in den aus der Lackiertechnik bekannten Einrichtungen.

Wegen der großen Bedeutung des erfindungsgemäßen Verfahrens für die Isolation von Band wird auf dieses Anwendungsgebiet im Folgenden ausführlicher eingegangen:

Die Schichtdicke des auf das Band applizierten feuchten Filmes der Behandlungsflüssigkeit und die daraus nach der Trocknung resultierende Schichtdicke der Isolationsschicht hängt insbesondere von dem in der Behandlungsflüssigkeit enthaltenen Trockenrückstand, der quantitativen Förderung der Behandlungsflüssigkeit durch die Walzenkombination des Lackierstuhles, insbesondere von dem Anpreßdruck der einzelnen Walzen gegeneinander, der Drehgeschwindigkeit der Applikationswalze im Verhältnis zur Geschwindigkeit der Stahlbänder, ab.

Bei Bandbeschichtungsverfahren kann beispielsweise die Beschichtung bei einer Bandgeschwindigkeit bis ca. 120 m/min und mehr erfolgen. Die anschließende Auftrocknung der Schicht geschieht bei 120 bis 350°C (Objekttemperatur) zweckmäßigerweise im Durchlaufofen während 1 Stunde bis 5 sec. Dabei gilt für niedrige Temperaturen die längere und für höhere Temperaturen die kürzere Zeit. Als Richtwert gilt etwa eine Verweilzeit im Ofen von 20 sec bei 300°C.

Die Bänder können einseitig und/oder beidseitig mit Hilfe des vorgenannten Beschichtungssystems mit der genannten Behandlungsflüssigkeit in Kontakt gebracht werden.

Je nach Anwendungsfall werden die isolierten Bänder als Breitband und/oder mit Hilfe von Spaltanlagen, in Längsrichtung zerteilt, weiterverarbeitet. Bei der Herstellung von Spaltbändern bzw. Schmalbändern ist die besonders gute Haftfestigkeit sowie die Elastizität der aus der beschriebenen Behandlungsflüssigkeit resultierenden Isolationsschicht von Vorteil. Ein Abblättern der Isolierschicht würde zur Beschädigung der noch verbleibenden isolierten Fläche der Bänder führen.

Weiterhin ist die besonders gute Resistenz der beschriebenen Isolationsschicht gegen Korrosion während der Lagerung in Räumen mit besonders hoher Luftfeuchtigkeit vorteilhaft. Die Isolationsschicht verleiht dem Blech einen ausgezeichneten Schutz gegen Korrosion.

Aus den isolierten Bändern werden durch Stanzvorgänge Teile der unterschiedlichsten Geometrien gefertigt. Bei diesem Vorgang wirkt die beschriebene Isolationsschicht besonders vorteilhaft auf die Gleitfähigkeit der Stanzwerkzeuge. Dadurch wird der Verschleiß der Werkzeuge in erheblichem Maße verringert. Das bedeutet, die Zeiträume, nach denen ein Nachschärfen der Werkzeuge unumgänglich ist, werden entscheidend verlängert.

Während des Stanzvorganges ist die gute Haftfestigkeit der Isolationsschicht zum Blech sowie die gute Flexibilität

- 9 -

von besonderem Vorteil, damit kein Abblättern sowie Stauben der Isolationsschicht diesen Arbeitsgang stört und die isolierende Eigenschaft durch die genannten Vorgänge vermindert werden.

Nach dem Stanzvorgang werden die Stanzteile gestapelt und vielfach an deren Seite verschweißt. Hierbei ist es von besonderem Vorteil, daß dieser Schweißvorgang durch die besondere Zusammensetzung der Isolationsschicht eine Schweißgeschwindigkeit von mehr als 1500 mm/min ohne Poren und/oder Lunkerbildung ermöglicht.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet u.a.

- eine hervorragende Isolation der Metalloberflächen gegen den Durchtritt elektrischer Ströme
- eine gute Stanzbarkeit der isolierten Bleche
- einen reduzierten Verschleiß der Stanzwerkzeuge
- eine gute Haftung der Überzüge während und nach mechanischer Beanspruchung
- eine hervorragende Schweißfähigkeit der mit dem Überzug versehenen und gestapelten Stanzabschnitte
- eine ausgezeichnete Haftung der nach einer Temperaturbeanspruchung zwischen 500 und 850°C verbleibenden Überzüge
- Abwesenheit toxischer Bestandteile.

Weiterhin wird, bedingt durch die besondere Zusammensetzung der Isolationsschicht, eine mögliche Rußbildung, wie sie beim Verbrennen von organischen Isolationsanteilen entstehen kann, verhindert. Durch die speziellen Eigenschaften der Isolationsschicht wird ferner

- 10 -

die Standzeit der Schweißelektroden im Vergleich zu üblichen Isolationen organischer Natur erheblich verlängert. Unter Standzeit der Elektroden versteht man die Arbeitszeit, nach der ein erneutes Anspitzen sowie Justieren der Elektrode unumgänglich ist.

Ein besonderer Vorteil der Erfindung besteht darin, daß auch bei sehr geringen Schichtdicken ein hervorragender elektrischer Oberflächenwiderstand der Bleche erzielt wird.

Durch die Eigenschaft der beschriebenen Isolation, nach dem Entspannungsglühen festhaftende Schichten aus Oxid und/oder Verbrennungsrückständen zu bilden, ist die besonders gute elektrische Isolation nach dem genannten Vorgang von besonderem Vorteil.

Die bevorzugt vorgesehene Arbeitsweise mit Freiheit der Behandlungsflüssigkeit von Chromverbindungen, insbesondere von Chromatverbindungen, sowie organischem Lösungsmittel hat zudem den Vorteil, daß eine Beeinträchtigung der Umwelt vermieden wird und auf besondere Vorsichtsmaßnahmen bei der Bandbehandlung verzichtet werden kann.

Die Erfindung wird anhand der Beispiele beispielsweise und näher erläutert.

Beispiel 1

100 Gew.-Teile eines Alkylphenol-modifizierten Polyesterharzes (SZ: ca. 100; MG: ca. 10 000) wurden mit 8 Gew.-Teilen eines mikronisierten Polyethylenwachses, 12,0

- 41 -

Gew.-Teilen Copolymerisat von Methylmethacrylat/Acrylnitril in Kugelform (mittlerer Teilchendurchmesser 10 μm), 7 Gew.-Teilen Natriumborat (berechnet als $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), 8,0 Gew.-Teilen eines Alkanolamins, 6,5 Gew.-Teilen pyrogener Kieselsäure, 2,5 Gew.-Teilen eines Gemisches aus Stoffen mit grenzflächenaktiven Eigenschaften, bestehend aus Ethinglykol, Kohlenwasserstoffen, oxethylierten Verbindungen und siliciumhaltigen Komponenten, und 170 Gew.-Teilen vollentsalztem Wasser gemischt.

Diese Zubereitung wurde auf die Oberfläche eines Si-legierten Elektro-Stahlbleches mit einer Nenndicke von 0,5 mm (Sorte V 700-50 A nach DIN 46400 Teil 1) mit Hilfe einer Gummiwalze beidseitig aufgetragen. Zur Auftrocknung der Beschichtung erfolgte anschließend eine Behandlung der beschichteten Bleche bei einer Temperatur von 300°C innerhalb eines Zeitraumes von 20 sec. Die durchschnittliche Trockenschichtdicke betrug 1 $\mu\text{m} \pm 0,5 \mu\text{m}$.

Die Qualität der erzeugten Isolierschicht ergibt sich aus der nachfolgenden Tabelle.

Beispiel 2

Es wurde die gleiche Behandlungsflüssigkeit wie im Beispiel 1 mit einem Si-legierten Elektro-Stahlblech in Kontakt gebracht. Die Verarbeitung erfolgte ebenfalls unter den Bedingungen des Beispiels 1. Die durchschnittliche Trockenschichtdicke betrug 4 $\mu\text{m} \pm 0,5 \mu\text{m}$.

Die Qualität der erzeugten Isolierschicht ergibt sich aus der nachfolgenden Tabelle.

Beispiel 3

Es wurden 45 Gew.-Teile eines Alkylphenol-modifizierten Polyesterharzes (wie im Beispiel 1) mit 25 Gew.-Teilen eines Acrylatharzes, 30 Gew.-Teilen eines teilhydroxymethylierten Melaminharzes, 8 Gew.-Teilen eines mikronisierten Polyethylenwachses, 12,0 Gew.-Teilen Copolymerisat von Methylmethacrylat/Acrylnitril in Kugelform (mittlerer Teilchendurchmesser 10 μm), 7,0 Gew.-Teilen Natriumborat (berechnet als $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), 8,0 Gew.-Teilen eines Alkanolamins, 6,5 Gew.-Teilen pyrogener Kieselsäure, 2,5 Gew.-Teilen eines Gemisches aus Stoffen mit grenzflächenaktiven Eigenschaften, bestehend aus Ethinglykol, Kohlenwasserstoffen, oxethylierten Verbindungen und siliciumhaltigen Komponenten, und 170 Gew.-Teilen vollentsalztem Wasser gemischt.

Die Verarbeitung erfolgte ebenfalls unter den Bedingungen des Beispiels 1.

Die durchschnittliche Trockenschichtdicke betrug 1,0 μm \pm 0,5 μm .

Die Qualität der erzeugten Isolierschicht ergibt sich aus der nachfolgenden Tabelle.

Beispiel 4

100 Gew.-Teile eines Alkylphenol-modifizierten Polyesterharzes (siehe Beispiel 1) wurden mit 8,0 Gew.-Teilen mikronisierten Polyethylenwachses, 3,0 Gew.-Teilen Copolymerisat von Methylmethacrylat/Acrylnitril in Kugelform (mittlerer Teilchendurchmesser 10 μm), 9,0 Gew.-Teilen eines Schichtsilikates (mittlerer Teilchendurchmesser 10 μm), 7,0 Gew.-Teilen Natriumborat (berechnet als $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), 8,0 Gew.-Teilen eines Alkanolamins, 6,5 Gew.-Teilen pyrogener Kieselsäure, 2,5 Gew.-Teilen eines Gemisches aus Stoffen mit grenzflächenaktiven Eigenschaften, bestehend aus Ethinglykol, Kohlenwasserstoffen, oxethylierten Verbindungen und siliciumhaltigen Komponenten, und 170 Gew.-Teilen vollentsalztem Wasser gemischt.

Die Verarbeitung erfolgte ebenfalls unter den Bedingungen des Beispiels 1.

Die durchschnittliche Trockenschichtdicke betrug 1,0 μm \pm 0,5 μm .

Die Qualität der erzeugten Isolierschicht ergibt sich aus der nachfolgenden Tabelle.

Vergleichsbeispiel 1

100 Gew.-Teile eines Alkylphenol-modifizierten Polyesterharzes (wie im Beispiel 1) wurden mit 8

- 14 -

Gew.-Teilen eines mikronisierten Polyethylenwachses, 12,0 Gew.-Teilen eines Copolymerisats von Methylmethacrylat/Acrylnitril in Kugelform (mittlerer Teilchendurchmesser 12 μm), 20 Gew.-Teilen Aluminiumfluorid (berechnet als $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 7 Gew.-Teilen Natriumborat (berechnet als $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), 14 Gew.-Teilen Dimethylethanolamin und 115 Gew.-Teilen vollentsalztem Wasser gemischt.

Die Verarbeitung erfolgte unter den Bedingungen des Beispiels 1.

Die durchschnittliche Trockenschichtdicke betrug 1,0 μm \pm 0,5 μm .

Die Qualität der erzeugten Isolierschicht ergibt sich aus der nachfolgenden Tabelle.

Vergleichsbeispiel 2

100 Gew.-Teile eines Alkylphenol-modifizierten Polyesterharzes (wie im Beispiel 1) wurden mit 8,0 Gew.-Teilen eines mikronisierten Polyethylenwachses, 7,0 Gew.-Teilen Natriumborat (berechnet als $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), 8,0 Gew.-Teiles eines Alkanolamins, 2,5 Gew.-Teilen eines Gemisches aus Stoffen mit grenzflächenaktiven Eigenschaften, bestehend aus Ethinglykol, Kohlenwasserstoffen, oxethylierten Verbindungen und siliciumhaltigen Komponenten, und 170 Gew.-Teilen vollentsalztem Wasser gemischt.

Die Verarbeitung erfolgte ebenfalls unter den Bedingungen des Beispiels 1.

Die durchschnittliche Trockenschichtdicke betrug $1,0 \mu\text{m} \pm 0,5 \mu\text{m}$.

Die Qualität der erzeugten Isolierschicht ergibt sich aus der nachfolgenden Tabelle.

Vergleichsbeispiel 3

100 Gew.-Teile eines Alkylphenol-modifizierten Polyesterharzes (wie im Beispiel 1) wurden mit 8,0 Gew.-Teilen eines mikronisierten Polyethylenwachses, 20 Gew.-Teilen Aluminiumfluorid (berechnet als $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 7,0 Gew.-Teilen Natriumborat (berechnet als $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), 15 Gew.-Teilen eines Alkanolamins, 2,5 Gew.-Teilen eines Gemisches aus Stoffen mit grenzflächenaktiven Eigenschaften, bestehend aus Ethinglykol, Kohlenwasserstoffen, oxethylierten Verbindungen und siliciumhaltigen Komponenten, und 170 Gew.-Teilen vollentsalztem Wasser gemischt.

Die Verarbeitung erfolgte ebenfalls unter den Bedingungen des Beispiels 1.

Die durchschnittliche Trockenschichtdicke betrug $1,0 \mu\text{m} \pm 0,5 \mu\text{m}$.

Die Qualität der erzeugten Isolierschicht ergibt sich aus der nachfolgenden Tabelle.

Erklärung der Tabelle

Die nachfolgende Tabelle enthält die mit den einzelnen Beispielen erzielten Ergebnisse.

Zeile 2 gibt die Stabilität der Behandlungsflüssigkeit nach einer Lagerzeit unter Normalbedingungen von mehr als 4 Wochen an. Visuell beurteilt wurde die Homogenität der Behandlungsflüssigkeit. Weiterhin wurde die Viskosität nach DIN 53211, 4 mm B sofort nach der Herstellung bestimmt. Dieser Wert wurde nach einer Lagerzeit der Behandlungsflüssigkeit von mehr als 4 Wochen mit dem danach gemessenen Wert verglichen.

Zeile 3 gibt die Trockenschichtdicke der aus den Behandlungsflüssigkeiten resultierenden Isolationsschichten an, unter denen die Prüfergebnisse ermittelt wurden. Es handelt sich um einen Durchschnittswert von 20 bis 50 Einzelmessungen.

In Zeile 4 ist der interlaminaire Übergangswiderstand in $\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$ bei einem Anpreßdruck von 100 N/cm^2 einer Elektrodenfläche von 4 cm und einer Spannung von 100 mV für die doppelte, auf dem Elektroblech befindliche Isolierschicht vor dem Glühen angegeben. Die Beurteilung mit P 50 bedeutet, daß 50 % der Meßwerte über dem angegebenen Widerstandswert liegen.

In Zeile 5 ist der Übergangswiderstand wie für Zeile 4 erläutert, jedoch nach dem Glühen der Isolationsschicht während einer Stunde bei 600°C in Luft.

Das Haftvermögen, das gleichzeitig auch eine Aussage über das Dehnvermögen der Schicht beinhaltet, gemäß Zeile 6 wurde durch Biegeversuche um den konischen Dorn ermittelt.

In Zeile 7 ist die Fläche angegeben, die nach der Glühung während einer Stunde bei 600°C in Luft durch Aufbringen und Abreißen von einem Klebeband noch als festhaftende Isolation die Oberfläche des Stahlbleches bedeckt.

In Zeile 8 ist die korrosionsschützende Eigenschaft der Isolationsschicht auf Stahlblechen genannt. Die Bestimmung erfolgte durch den Klimawechseltest gemäß DIN 50017, bei dem das beschichtete Blech zunächst 8 Stunden einer Atmosphäre von 40°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit und anschließend 16 Stunden normalem Raumklima ausgesetzt wurde.

Beim Gitterschnitt gemäß Zeile 9 werden durch bis auf die Metalloberfläche gehende Kreuzschnitte 1 mm² große Felder geschaffen. Durch Aufbringen und Abreißen von einem Klebeband werden dann die beschädigten bzw. abgelösten Felder ermittelt. Diese Bestimmung wurde nach DIN 53151 durchgeführt.

Zur Ermittlung der Lösemittelbeständigkeit gemäß Zeile 10 wurde ein mit Methylenchlorid (CH₂Cl₂) getränkter Wattebausch 50 x über eine bestimmte Stelle der Isolierschicht geführt und eine eventuelle Veränderung bewertet.

Zeile 11 gibt die zulässige Geschwindigkeit an, mit der bei einem Preßdruck des Blechstapels von 250 N/cm² und

einer Stromstärke von 90 bis 120 A unter Argonatmosphäre eine einwandfreie, porenfreie Schweißnaht gezogen werden kann.

Zeile 12 beschreibt den Anteil einer Rußentwicklung, wie sie beim Verbrennen von organischen Stoffen vorkommen kann, der sich an den Rändern der Schweißnähe niederschlägt.

In Zeile 13 wird die Stabilität der Schweißelektrode beim Verschweißen der isolierten und gestapelten Stanzteile angegeben. Die Angaben enthalten indirekt auch eine Aussage über die mögliche Länge der erzielbaren Schweißstrecke, ohne daß ein Nachschleifen und/oder Nachjustieren der Elektrode notwendig ist.

Wie sich aus der Tabelle ergibt, sind die Ergebnisse bezüglich Übergangswiderstand vor und nach dem Glühen (Zeilen 4 und 5), Haftvermögen vor und nach dem Glühen (Zeilen 6 und 7), Gitterschnitt (Zeile 9), Beständigkeit gegen organisches Lösungsmittel (Zeile 10) übereinstimmend gut. Gegenüber den Vergleichsbeispielen 1 und 3 zeigen die Beispiele 1 bis 4 eine hervorragende Stabilität der Behandlungsflüssigkeiten bezüglich Homogenität und Viskosität (Zeile 2) sowie Korrosionsbeständigkeit (Zeile 8).

In Zeile 11 ist durch die Beispiele 1, 3 und 4 eine ausgezeichnete Schweißgeschwindigkeit dokumentiert, bei der porenfreie Schweißnähte gezogen werden können. Das Beispiel 2 zeigt, daß bei einer Dicke der Isolationsschicht von $4 \mu\text{m} \pm 0,5 \mu\text{m}$ noch eine hohe

Schweißgeschwindigkeit mit porenfreier Schweißnaht resultiert im Vergleich zu den Vergleichsbeispielen 2 und 3. Das Vergleichsbeispiel 1 zeigt vergleichsweise zu Beispiel 2 eine hohe Schweißgeschwindigkeit, jedoch ist diese nur bei sehr dünnen Isolationsdicken von $1 \mu\text{m} \pm 0,5 \mu\text{m}$ zu erreichen. Das Vergleichsbeispiel 1 zeigt weiterhin bezüglich Stabilität der Behandlungsflüssigkeit sowie Korrosionsschutz weitere entscheidende Nachteile im Vergleich zu den Beispielen 1 bis 4.

Die Rußentwicklung (Zeile 12) ist in den Vergleichsbeispielen 2 und 3 sehr groß gegenüber den Beispielen 1 bis 4. Ebenso ist die Elektrodenstabilität der Vergleichsbeispiele 2 und 3 sehr gering im Vergleich zu den Beispielen 1 bis 4. Bezüglich der Schweißbarkeit zeigt die Tabelle, daß im Vergleich insbesondere gegenüber den Vergleichsbeispielen 2 und 3 die Erfindung einen besonderen Vorteil bietet.

Die Ergebnisse der Beispiele 1 bis 4 zeigen, daß im Unterschied zu den Vergleichsbeispielen 1 bis 3 die Erfindung sämtliche guten Eigenschaften, wie sie für elektrisch isolierende Schichten auf Stahlblechen zur Herstellung von Magnetkernen wünschenswert sind, in sich vereint.

TABELLE

1	Eigenschaften	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2	Vergleichsbeispiel 3
2	Stabilität der Behandlungsflüssigkeit	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	schlecht	sehr gut	schlecht
3	Trockenschichtdicke	$1 \mu\text{m} \pm 0,5$ $R 50 > 10^2$	$4 \mu\text{m} \pm 0,5$ $R 50 > 10^6$	$1 \mu\text{m} \pm 0,5$ $R 50 > 10^2$				
4	Übergangswiderstand vor dem Glühen Ohm . cm	$R 50 > 10^2$	$R 50 > 10^6$	$R 50 > 10^2$				
5	Übergangswiderstand nach dem Glühen Ohm . cm	$< 3 \text{ mm}$						
6	Haftvermögen vor dem Glühen	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
7	Nach dem Glühen haftende Fläche	R10	R10	R10	R10	R14	R10	R14
8	Korrosionsbeständig- keit, Beurteilung nach DIN 53210	GT O						
9	Gitterschnitt DIN 53151	keine Veränderung						
10	Beständigkeit gegen org. Lösungsmittel	$> 1500 \text{ mm/min}$	$> 1000 \text{ mm/min}$	$> 500 \text{ mm/min}$	$> 1500 \text{ mm/min}$	$> 1250 \text{ mm/min}$	$< 300 \text{ mm/min}$	$< 750 \text{ mm/min}$
11	Schweißgeschwindigkeit	sehr gering	gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	stark	stark
12	Rußentwicklung	sehr gut	gut	sehr gut	sehr gut	mittel	schlecht	schlecht
13	Elektrodenstabilität	sehr gut	gut	sehr gut	sehr gut	mittel	schlecht	schlecht

20

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Erzeugung von elektrisch isolierenden Überzügen auf Metalloberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Metalloberfläche eine wäßrige Zubereitung, die

- a) mit Wasser verdünntbares Kunstharz
- b) dispergierte, wachsartige Substanz mit einer Partikelgröße von 0,1 bis 20 μm und einem Schmelzpunkt von 80 bis 250°C
- c) anorganisches und/oder organisches Pigment
- d) Borat
- e) Alkalihydroxid und/oder Ammoniak und/oder organisches Amin zur Einstellung eines pH-Wertes von 7 bis 9

enthält und frei von Fluorid ist, in einer Menge von 0,5 bis 20 g/m^2 (ber. als Trockensubstanz) aufträgt und den feuchten Film anschließend bei 120 bis 350°C (Objekttemperatur) 1 Stunde bis 5 sec aufdrocknet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Metalloberfläche eine wäßrige Zubereitung aufträgt, die als Kunstharz Polyester-, Polyamid-, Epoxy-, Phenol-, Melaminharz und/oder Latices auf Basis Acrylsäure, Maleinsäureester, Styrol, Butadien, Ethylen- und/oder Vinylacetat enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Metalloberfläche eine wäßrige Zubereitung aufträgt, die als Kunstharz ein Alkylphenol-modifiziertes Polyesterharz mit einer Säurezahl von 90 bis 110 und einem Molekulargewicht von 7 000 bis 15 000 enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Metalloberfläche eine wäßrige Zubereitung aufträgt, die als dispergierte wachsartige Substanz Polyethylen, Polypropylen, Polytetrafluorethylen und/oder Polyamid enthält.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Metalloberfläche eine wäßrige Zubereitung aufträgt, die als dispergierte wachsartige Substanz mikronisiertes Polyethylenwachs enthält.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Metalloberfläche eine wäßrige Zubereitung aufträgt, die als Pigment Silikate, Talkum, aus Vinylgruppen bzw. substituierten Vinylgruppen gebildete Polymere und/oder Copolymerisate von Polyvinylidenchlorid bzw. Methylmethacrylat mit Acrylnitril in einer Teilchengröße von 0,1 bis 50 μm , vorzugsweise 2 bis 15 μm , enthält.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Metalloberfläche eine wäßrige Zubereitung aufträgt, die als Pigment organische Polymere, die bei erhöhter Temperatur zu Partikelgrößen von 5 bis 40 μm expandieren, enthält.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Metalloberfläche eine wäßrige Zubereitung aufträgt, die als organisches Amin ein oder mehrere Alkanolamine, z.B. Dimethylaminoethanol, und/oder Dimethylamin enthält.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Metalloberfläche eine wäßrige Zubereitung aufträgt, die z.B. Borax in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Kunstharz, enthält.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Metalloberfläche eine wäßrige Zubereitung aufträgt, die die Komponenten in folgenden Mengen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Kunstharz, enthält:

0,1 bis 40 Gew.-Teile				dispergierte wachsartige Substanz
1	"	60	"	anorganisches und/oder organisches Pigment
0,1	"	40	"	Borat und
0,1	"	20	"	organisches Amin.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Metalloberfläche eine wäßrige Zubereitung aufträgt, die pyrogene Kieselsäure, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Kunstharz, enthält.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Metalloberfläche eine wäßrige Zubereitung aufträgt, die Tensid, vorzugsweise Ethinverbindungen, in Mengen von vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Kunstharz, enthält.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Metalloberfläche eine wäßrige Zubereitung aufträgt, die Entschäumer, vorzugsweise Mischungen aus Kohlenwasserstoffen, oxethylierten Verbindungen und siliziumhaltigen Komponenten, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Kunstharz, enthält.
14. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 auf die Erzeugung von elektrisch isolierenden Überzügen auf Metalloberflächen aus siliziumhaltigem Stahl.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/DE88/00351

International Application No

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl ⁴ : C 09 D 5/25; H 01 B 3/30; H 01 F 1/18; C 09 D 5/02		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl ⁴	H 01 B; C 08 L; C 09 D; H 01 F	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	EP, A, 0209940 (METALLGESELLSCHAFT AG) 28 January 1987, see claims 1, 4, 6, 8-11, 13, 14, 16; examples 5-8; column 2, lines 6-13, lines 39-55; column 3, lines 5-20, lines 36-47 cited in the application --	1-12
A	WO, A, 85/00496 (UDVIKLINGSSELSKABET AF) 14 February 1985, see claims 1, 2; page 8, paragraph 3; page 6, paragraph 2 --	1
A	DE, B, 1246071 (R.W.MOLL & CO.) 03 August 1967 see claims; column 4, lines 17-33 -----	1
<p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
26 September 1988 (26.09.88)		31 October 1988 (31.10.88)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent Office		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

DE 8800351
SA 22661

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 24/10/88. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0209940	28-01-87	DE-A- 3525430	22-01-87
		JP-A- 62023481	31-01-87
		US-A- 4756933	12-07-88
		DE-A- 3539774	14-05-87
WO-A- 8500496	14-02-85	EP-A,B 0168413	22-01-86
DE-B- 1246071		Keine	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE 88/00351

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int. Cl. ⁴ - C 09 D 5/25; H 01 B 3/30; H 01 F 1/18; C 09 D 5/02		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int. Cl. ⁴	H 01 B; C 08 L; C 09 D; H 01 F	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	EP, A, 0209940 (METALLGESELLSCHAFT AG) 28. Januar 1987 siehe Ansprüche 1,4,6,8-11,13,14,16; Beispiele 5-8; Spalte 2, Zeilen 6-13, Zeilen 39-55; Spalte 3, Zeilen 5-20, Zeilen 36-47 In der Anmeldung erwähnt ---	1-12
A	WO, A, 85/00496 (UDVIKLINGSSELSKABET AF) 14. Februar 1985 siehe Ansprüche 1,2; Seite 8, 3. Absatz; Seite 6, 2. Absatz ---	1
A	DE, B, 1246071 (R.W. MOLL & CO.) 3. August 1967 siehe Ansprüche; Spalte 4, Zeilen 17-33 -----	1
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer 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</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
26. September 1988	31. 10. 88	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
Europäisches Patentamt	 P.C.G. VAN DER PUTTEN	

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

DE 8800351
 SA 22661

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 24/10/88
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0209940	28-01-87	DE-A- 3525430 JP-A- 62023481 US-A- 4756933 DE-A- 3539774	22-01-87 31-01-87 12-07-88 14-05-87
WO-A- 8500496	14-02-85	EP-A,B 0168413	22-01-86
DE-B- 1246071		Keine	

EPO FORM P/473