

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
19. Februar 2004 (19.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/015152 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C22C 21/00, (72) Erfinder; und  
23/00, C22B 26/22, 26/20, B22D 21/04 (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRUG, Peter [DE/DE];  
Wilhelm-Teleu-Weg 2, 42555 Velbert (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008025 (74) Anwälte: GRÄTTINGER & PARTNER (GBR) usw.;  
Postfach 16 55, 82306 Starnberg (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 23. Juli 2003 (23.07.2003) (81) Bestimmungsstaaten (national): CA, CN, JP, KR, MX,  
US.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 102 35 909.1 6. August 2002 (06.08.2002) DE  
Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.



WO 2004/015152 A1

(54) Title: METHOD FOR BINDING HYDROGEN IN LIGHT METAL MATERIALS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM BINDEN VON WASSERSTOFF IN LEICHTMETALLWERKSTOFFEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of at least one hydride forming agent introduced into the melted mass of a light metal or a light metal alloy, for binding the hydrogen contained in said melted mass.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung wenigstens eines in der Schmelze eines Leichtmetalls oder Leichtmetalllegierung eingebrachten Hydridbildners zum Binden des in der Schmelze enthaltenen Wasserstoffs.

**Verfahren zum Binden von Wasserstoff  
in Leichtmetallwerkstoffen**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Binden von Wasserstoff eines Leichtmetalls bzw. einer Leichtmetalllegierung.

Bei der Herstellung von Leichtmetallen bzw. Leichtmetalllegierungen ist es notwendig, die Schmelze vor der Erstarrung zu entgasen, da ansonsten in der Schmelze vorhandene gasförmige Verunreinigungen nachteilige Effekte verursachen können. So ist es von Magnesium- und Aluminiumschmelzen bekannt, dass diese aufgrund der hohen Löslichkeit im flüssigen Zustand Gase, insbesondere Wasserstoff, aus der Umgebung aufnehmen. Dies gilt in besonderem Maße für das Sprühkompaktieren von übereutektischen Aluminium-Silizium-Legierungen mit Siliziumgehalten oberhalb von 15 Gew.-%, da diese eine hohe Liquidustemperatur besitzen.

Beim Erstarrungsprozess werden die von der Schmelze aufgenommenen Gase wieder freigesetzt und können aufgrund der schnellen Erstarrung nicht an die Oberfläche entweichen. Sie bilden in dem erstarrten Material Poren, was zu einer Veränderung der Materialfestigkeit und zu unerwünschten Materialfehlern führt. Insbesondere bewirkt eine anschließende Temperaturerhöhung, beispielsweise durch eine Wärmebehandlung, dem Eingießen des Materials in ein Gussteil oder Schweißvorgänge, zu einer verstärkten Diffusion und Rekombination der im Kristallgitter zwangsgelösten Gasatome und damit zu weiterer Porenbildung bzw. Porenwachstum. Bei einem durch Sprühkompaktieren hergestellten Bolzen können die Poren somit auch erst nach einer anschließenden Wärmebehandlung entstehen.

Aus dem Stand der Technik sind seit langem verschiedene Verfahren zur Entgasung von Metallschmelzen, insbesondere Aluminium oder Magnesium enthaltende Leichtmetallschmelzen, bekannt. Hierbei werden häufig Verfahren eingesetzt, bei denen der Schmelze Chlorgas oder chlorierte Verbindungen, wie Metallchloride oder chlorierte organische Verbindungen, zugesetzt werden.

Den vorgenannten Behandlungsstoffen ist gemein, dass sie sich bei der Reaktion mit den Aluminium oder Magnesium enthaltenden Schmelzen zu Aluminium- oder Magnesiumchlorid umsetzen. Das erzeugte Aluminium- oder Magnesiumchlorid sublimiert anschließend aus der festen Phase unmittelbar in die Gasphase und bildet Gasbläschen in der Schmelze. Da der Partialdruck von Wasserstoff in diesen Gasbläschen praktisch Null ist, reichert sich Wasserstoff in den Gasbläschen an, bis sich ein Partialdruckgleichgewicht von Wasserstoff in der Schmelze und den Gasbläschen eingestellt hat. Die mit Wasserstoff beladenen kleinen Gasbläschen aus Aluminium- oder Magnesiumchloridgas schwimmen an die Oberfläche der Schmelze und verflüchtigen sich unter der gleichzeitigen Entfernung von Wasserstoff aus der Schmelze.

Eine Behandlung der Leichtmetallschmelze mit Chlorgas ist jedoch wenig ratsam, da dies zum einen relativ aufwändige technische Installationen zur Voraussetzung hat, andererseits wirkt Chlorgas äußerst korrosiv und ist ein gefährlicher Arbeitsstoff.

Die Behandlung einer Aluminiumschmelze mit einer Chlor abspaltenden organischen Substanz ist beispielsweise in der DE 36 10 512 A1 beschrieben, wonach einer Aluminiumschmelze zur Entga-

sung Hexachlorethan zusammen mit fein verteiltem Aluminium zugesetzt wird. Das zugegebene Hexachlorethan spaltet bei den hohen Temperaturen der Aluminiumschmelze von 700-800°C Chlor ab und bildet Tetrachlorethen. Das Chlor wiederum reagiert mit dem in der Aluminiumschmelze vorhandenen Aluminium zu Aluminiumtrichlorid, das den in die Schmelze aufgenommenen Wasserstoff entfernt.

Ein wesentlicher Nachteil dieses Verfahrens, sowie allgemein aller Verfahren, bei denen chlorierte organische Verbindungen zu einer Leichtmetallschmelze gegeben werden, liegt darin, dass nur ein Bruchteil des Chlors zu Aluminiumtrichlorid umgesetzt wird, welches für die eigentliche Entgasung der Schmelze sorgt, wodurch diese Verfahren in ökonomischer Hinsicht ungünstig sind. Weiterhin ist insbesondere für Hexachlorethan bekannt, dass dieses äußerst bedenkliche Zersetzungsprodukte, wie z. B. Hexachlorbenzol, Oktochlorostyrol und ähnliche hochchlorierte Verbindungen entstehen lässt, welche die Umwelt stark belasten.

Den vorgenannten Behandlungsstoffen ist ferner gemein, dass sie sich bei der Reaktion mit den Leichtmetallschmelzen zu Aluminium- oder Magnesiumchlorid umsetzen, welches das die Schmelzen eigentlich durchspülende Gas ist. Auf diese Weise wird Aluminium bzw. Magnesium in nicht unerheblicher Menge verbraucht, wodurch sich die Stöchiometrie einer Legierungszusammensetzung in unerwünschter Weise verändern kann.

Aus dem Stand der Technik ist weiterhin aus der DE 43 10 054 C2 ein Verfahren zum Entgasen einer Aluminiumschmelze bekannt, bei welchem der Schmelze Aluminiumtrichlorid in Verbindung mit einem starken Oxidationsmittel unmittelbar zugesetzt wird. Der Nachteil dieses Verfahrens liegt darin,

dass das eingesetzte Aluminiumtrichlorid eine stark hygroskopische Verbindung ist und bei Normaldruck bereits bei ca. 190°C direkt in die Gasphase sublimiert. Dies bedeutet, dass wenn Aluminiumtrichlorid in die eine Temperatur von 700-800°C aufweisende Metallschmelze gegeben wird, sich ein beträchtlicher Anteil des Aluminiumtrichlorids aus der Metallschmelze durch Sublimation verflüchtigt und die Verbindung daher nur zu einem geringen Teil wirksam wird.

Schließlich kann bei den im Stand der Technik bekannten Verfahren der Gehalt an Wasserstoff zwar deutlich reduziert werden, eine vollständige Beseitigung ist jedoch nicht gegeben.

Demgegenüber liegt die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein einfaches, wirtschaftliches und in ökologischer Hinsicht unbedenkliches Verfahren zur praktisch vollständigen Unschädlichmachung von Wasserstoff eines Leichtmetalls bzw. einer Leichtmetalllegierung zur Verfügung zu stellen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, dass in die Schmelze eines Leichtmetalls bzw. einer Leichtmetalllegierung wenigstens ein Hydridbildner eingebracht wird.

Das "Einbringen" des wenigstens einen Hydridbildners in die Schmelze meint, dass der wenigstens eine Hydridbildner in der Schmelze gelöst wird.

Der Ausdruck "Hydridbildner" meint hier solche Substanzen, die in der Lage sind, mit dem in der Metallschmelze vorhandenen Wasserstoff Hydride zu bilden, wobei es sich im allgemeinen um ein ionisches (salzartiges) bzw. ein metallartiges Hydrid handeln wird. Ionische Hydride treten vor allem in Verbindung eines stark elektropositiven Metalls der ersten beiden Haupt-

gruppen des Periodensystems der Elemente mit Wasserstoff auf, wobei sich der Wasserstoff dann wie ein elektronegativer Bestandteil verhält. Metallartige Hydride hingegen, werden von den Übergangsmetallen gebildet. In ihnen ist der Wasserstoff meist in einem nicht-stöchiometrischen Verhältnis in fester Lösung im Kristallgitter enthalten

In vorteilhafter Weise handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Hydridbildner um ein Erdalkalimetall oder ein Übergangsmetall.

Als Erdalkalimetalle sind Kalzium (Ca), Strontium (Sr) und Barium (Ba) bevorzugt. Diese bilden mit dem in der Schmelze vorhandenen Wasserstoff ionische Hydride, welche sich durch Zersetzungstemperaturen von ca. 1000°C auszeichnen, also im allgemeinen oberhalb der Schmelztemperatur liegen. Eine Dissoziation des ionischen Hydrids unter erneuter Freisetzung von Wasserstoff ist aus diesem Grund auszuschließen.

Als Übergangsmetalle sind die Refraktärmetalle Zirkon (Zr) und Titan (Ti) bevorzugt. Diese bilden mit dem in der Schmelze vorhandenen Wasserstoff metallartige Hydride, bei denen eine starke kinetische Hemmung auftritt. Eine merkliche Freisetzung von Wasserstoff würde ein Vielfaches der Zeit beanspruchen, in der ein Leichtmetall bzw. eine Leichtmetalllegierung bei üblichen industriellen Verfahren auf hohen Temperaturen (z. B. beim Lösungsglühen) gehalten wird.

Die gesamte Menge an Hydridbildner(n), die einer Schmelze aus Leichtmetall bzw. einer Leichtmetalllegierung zugesetzt wird, liegt vorzugsweise im Bereich von 0,005 bis 0,7 Gew.-% und insbesondere bevorzugt im Bereich von 0,005 bis 0,4 Gew.-%.

Kalzium (Ca) wird vorzugsweise in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,01 bis 0,02 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Schmelzgewicht, in die Schmelze eingebracht.

Strontium (Sr) wird vorzugsweise in einer Menge im Bereich von 0,005 bis 0,25 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,009 bis 0,15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Schmelzgewicht, in die Schmelze eingebracht.

Barium (Ba) wird vorzugsweise in einer Menge im Bereich von 0,005 bis 0,25 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,005 bis 0,05 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Schmelzgewicht, in die Schmelze eingebracht.

Zirkon (Zr) wird vorzugsweise in einer Menge im Bereich von 0,15 bis 0,7 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,15 bis 0,4 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Schmelzgewicht, in die Schmelze eingebracht.

Titan (Ti) wird vorzugsweise in einer Menge im Bereich von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,05 bis 0,35 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Schmelzgewicht, in die Schmelze eingebracht.

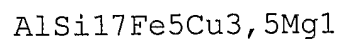
Die Leichtmetallschmelze enthält vorzugsweise Aluminium (Al), Magnesium (Mg), oder deren Legierungen. Eine Aluminiumlegierungsschmelze enthält vorzugsweise eine Aluminium-Silizium-(AlSi)Legierung, welche insbesondere übereutektisch ist. Eine übereutektische AlSi-Legierung enthält typisch wenigstens 15 Gew.-% Silizium, bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung.

Zusammenfassend ist also festzustellen, dass durch die Zugabe wenigstens eines Hydridbildners zu einer Schmelze aus Leichtmetall bzw. Leichtmetalllegierung - welcher den in der Schmelze enthaltenen Wasserstoff leicht zu binden vermag, den gebundenen Wasserstoff wegen thermodynamischer oder kinetischer Gründe jedoch nicht oder nur sehr langsam abgeben kann - eine Porenbildung durch Wasserstoff in dem erstarrten Material selbst bei einer äußeren Wärmeeinwirkung praktisch vollständig verhindert werden kann.

Die Erfindung soll nun anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

#### **Beispiel 1**

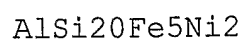
Beispiel 1 betrifft eine Legierungsschmelze folgender Zusammensetzung:



Zum Binden von Wasserstoff in der Legierungsschmelze wurde als Hydridbildner Titan (Ti) gelöst. Die zugegebene Menge an Ti betrug 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Schmelzegewicht.

#### **Beispiel 2**

Beispiel 2 betrifft eine Legierungsschmelze folgender Zusammensetzung:



Zum Binden von Wasserstoff in der Legierungsschmelze wurde als Hydridbildner Zirkon (Zr) gelöst. Die zugegebene Menge an Zr betrug 0,35 Gew.-%, bezogen auf das Schmelzgewicht.

### **Beispiel 3**

Beispiel 3 betrifft eine Legierungsschmelze folgender Zusammensetzung:

AlSi30Cu1Mg1

Zum Binden von Wasserstoff in der Legierungsschmelze wurde als Hydridbildner Kalzium (Ca) gelöst. Die zugegebene Menge an Ca betrug 0,018 Gew.-%, bezogen auf das Schmelzgewicht.

### Ansprüche

1. Verwendung wenigstens eines in der Schmelze eines Leichtmetalls oder Leichtmetalllegierung eingebrachten Hydridbildners zum Binden des in der Schmelze enthaltenen Wasserstoffs.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Hydridbildner ein Erdalkalimetall oder Übergangsmetall ist.
3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Erdalkalimetall aus der Gruppe, bestehend aus Kalzium (Ca), Strontium (Sr) und Barium (Ba), gewählt ist.
4. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Übergangsmetall aus der Gruppe, bestehend aus Zirkon (Zr) und Titan (Ti), gewählt ist.
5. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der oder die Hydridbildner in einer Gesamtmenge im Bereich von 0,005 bis 0,7 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 0,4 Gew.-%, bezogen auf das Schmelzegewicht, in die Schmelze eingebracht werden.

6. Verwendung nach Anspruch 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass Kalzium (Ca) in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,02 Gew.-%, bezogen auf das Schmelzegewicht, in die Schmelze eingebracht wird.
7. Verwendung nach Anspruch 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass Strontium (Sr) in einer Menge im Bereich von 0,005 bis 0,25 Gew.-%, vorzugsweise 0,009 bis 0,15 Gew.-%, bezogen auf das Schmelzegewicht, in die Schmelze eingebracht wird.
8. Verwendung nach Anspruch 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass Barium (Ba) in einer Menge im Bereich von 0,005 bis 0,25 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 0,05 Gew.-%, bezogen auf das Schmelzegewicht, in die Schmelze eingebracht wird.
9. Verwendung nach Anspruch 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass Zirkon (Zr) in einer Menge im Bereich von 0,15 bis 0,7 Gew.-%, vorzugsweise 0,15 bis 0,4 Gew.-%, bezogen auf das Schmelzegewicht, in die Schmelze eingebracht wird.
10. Verwendung nach Anspruch 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass Titan (Ti) in einer Menge im Bereich von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,35 Gew.-%, bezogen

auf das Schmelzegewicht, in die Schmelze eingebracht wird.

11. Verwendung nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Leichtmetallschmelze Aluminium (Al), Magnesium (Mg) oder deren Legierungen enthält.
12. Verwendung nach Anspruch 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Leichtmetallschmelze eine insbesondere übereutektische Aluminium-Silizium (AlSi)-Legierung ist.
13. Verwendung nach Anspruch 12,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Aluminium-Silizium (AlSi)-Legierung wenigstens 15 Gew.-% Silizium, bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung, aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/08025

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C22C21/00 C22C23/00 C22B26/22 C22B26/20 B22D21/04

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)  
IPC 7 C22C C22B B22D

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)  
PAJ, 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	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 05, 30 June 1995 (1995-06-30) & JP 07 034168 A (TOYOTA MOTOR CORP), 3 February 1995 (1995-02-03) abstract	1-13
X	US 5 147 450 A (MIKUCKI BARRY A ET AL) 15 September 1992 (1992-09-15) column 1, line 27-30,50,53 column 1, line 66 -column 2, line 2 column 4, line 61 -column 5, line 2 column 5, line 18-20 column 6, line 2-6	1-13
A	DE 199 18 766 A (ARNDT SCHAEFER CHEMIE UND UMWE) 2 November 2000 (2000-11-02) page 3, paragraphs 1,4,5	1,2

Further documents are listed in the continuation of box C.  Patent family members are listed in 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.  
\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  4 November 2003	Date of mailing of the international search report  25/11/2003
--	--

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Rolle, S
--	------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08025

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 43 10 054 A (KRAFT GUENTHER PROF DIPL CHEM) 29 September 1994 (1994-09-29) cited in the application abstract ---	1,2
A	DE 36 10 512 A (RIEDELBAUCH & STOFFREGEN GMBH) 1 October 1987 (1987-10-01) cited in the application abstract -----	1,2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/08025

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 07034168	A	03-02-1995	NONE
US 5147450	A	15-09-1992	BR 9205358 A 08-03-1994 CA 2092815 A1 27-01-1993 EP 0550739 A1 14-07-1993 JP 6501990 T 03-03-1994 NO 931113 A 24-05-1993 WO 9303188 A2 18-02-1993
DE 19918766	A	02-11-2000	DE 19918766 A1 02-11-2000 AU 4294400 A 10-11-2000 CZ 20014114 A3 12-02-2003 WO 0065110 A1 02-11-2000
DE 4310054	A	29-09-1994	DE 4310054 A1 29-09-1994
DE 3610512	A	01-10-1987	DE 3610512 A1 01-10-1987

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C22C21/00 C22C23/00 C22B26/22 C22B26/20 B22D21/04		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RESEARCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C22C C22B B22D		
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) PAJ, EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 05, 30. Juni 1995 (1995-06-30) & JP 07 034168 A (TOYOTA MOTOR CORP), 3. Februar 1995 (1995-02-03) Zusammenfassung	1-13
X	US 5 147 450 A (MIKUCKI BARRY A ET AL) 15. September 1992 (1992-09-15) Spalte 1, Zeile 27-30,50,53 Spalte 1, Zeile 66 -Spalte 2, Zeile 2 Spalte 4, Zeile 61 -Spalte 5, Zeile 2 Spalte 5, Zeile 18-20 Spalte 6, Zeile 2-6	1-13
A	DE 199 18 766 A (ARNDT SCHAEFER CHEMIE UND UMWE) 2. November 2000 (2000-11-02) Seite 3, Absätze 1,4,5	1,2
-/--		
<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 erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *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 *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
4. November 2003		25/11/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Rolle, S

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 43 10 054 A (KRAFT GUENTHER PROF DIPL CHEM) 29. September 1994 (1994-09-29) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung -----	1,2
A	DE 36 10 512 A (RIEDELBAUCH & STOFFREGEN GMBH) 1. Oktober 1987 (1987-10-01) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung -----	1,2

**INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08025

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 07034168	A	03-02-1995 KEINE	
US 5147450	A	15-09-1992 BR 9205358 A CA 2092815 A1 EP 0550739 A1 JP 6501990 T NO 931113 A WO 9303188 A2	08-03-1994 27-01-1993 14-07-1993 03-03-1994 24-05-1993 18-02-1993
DE 19918766	A	02-11-2000 DE 19918766 A1 AU 4294400 A CZ 20014114 A3 WO 0065110 A1	02-11-2000 10-11-2000 12-02-2003 02-11-2000
DE 4310054	A	29-09-1994 DE 4310054 A1	29-09-1994
DE 3610512	A	01-10-1987 DE 3610512 A1	01-10-1987