

(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

31. März 2016 (31.03.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2016/046086 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C04B 26/14 (2006.01) C04B 28/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/071476

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. September 2015 (18.09.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2014 219 543.8
26. September 2014 (26.09.2014) DE

(71) Anmelder: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
[DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).

(72) Erfinder: BÖDINGER, Hermann; Leienfelsstr. 8, 81243
München (DE). DENNELER, Stefan; Bruderhofstr. 3,
81371 München (DE). SCHUH, Carsten; Heideweg 9,
85598 Baldham (DE). ÜBLER, Matthias; Stockauer Weg
8, 92289 Ursensollen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
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.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, 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,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: PRODUCTION OF A SLIP AND COMPONENT COMPOSED OF THE SLIP

(54) Bezeichnung : HERSTELLEN EINES SCHLICKERS UND BAUTEIL AUS DEM SCHLICKER

(57) Abstract: A process (S1, S1a, S1b, S1c) serves for production of a slip, wherein at least one inorganic constituent is mixed with at least one binder and the binder includes at least one epoxy resin and at least one silicone copolymer. A component has been produced by means of a slip, which slip has been produced by means of the process (S1, S1a, S1b, S1c). The invention is especially applicable to more economical production of complex metal blades in all kinds of gas and power turbines.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren (S1, S1a, S1b, S1c) dient zum Herstellen eines Schlickers, wobei mindestens ein anorganischer Bestandteil mit mindestens einem Binder vermischt wird und der Binder mindestens ein Epoxidharz und mindestens ein Silikoncopolymerisat aufweist. Ein Bauteil ist mittels eines Schlickers hergestellt worden, welcher Schlicker mittels des Verfahrens (S1, S1a, S1b, S1c) hergestellt worden ist. Die Erfindung ist insbesondere anwendbar zur kostengünstigeren Herstellung von komplexen Metallschaufeln in Gas- und Antriebsturbinen aller Art.



WO 2016/046086 A1

Beschreibung

Herstellen eines Schlickers und Bauteil aus dem Schlicker

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines Schlickers, wobei mindestens ein anorganischer Bestandteil mit mindestens einem ersten Binder vermischt wird und der erste Binder eine Mischung aus mindestens einem Epoxidharz und mindestens einem Härtungsmittel für das mindestens eine
10 Epoxidharz aufweist. Die Erfindung betrifft auch ein Bauteil, das mittels eines solchen Schlickers hergestellt worden ist. Die Erfindung ist insbesondere anwendbar zur kostengünstigeren Herstellung von komplexen Metallschaufeln in Gas- und Antriebsturbinen aller Art.

15

Keramische Gießkerne dienen im Metallfeingussverfahren als verlorene Negativformen dem Aufbau komplex gearteter Positivgeometrien, insbesondere bei der Darstellung mikroskaligdimensionierter Oberflächenstrukturierungen, die durch herkömmliches Fräsen oder spanende Bearbeitungsformen aufgrund von Hinterschneidungen, Hohlräumen oder werkzeugbedingten
20 Auflösungsgrößen nicht hergestellt werden können. Insbesondere findet das Verfahren Anwendung zur kostengünstigeren Herstellung von komplexen Metallschaufeln in Gas- und Antriebsturbinen. Dabei bedient man sich zur Darstellung von verlorenen Gießkernen der Schlickermethode, bei der ein bei hohen Temperaturen versinterbares Pulverkonglomerat aus verschiedenartigen, anorganischen Bestandteilen mit zweierlei
25 aufeinander aufbauenden Bindertypen in einem Lösemittel dispergiert wird.

30

Dieser Schlicker wird in eine Gießform zum anschließenden Härten gegossen. Die Gießform trägt dabei die gewünschte Gestalt- und Oberflächenstrukturierung, die der keramische
35 Gießkern im späteren Zustand annehmen soll.

Durch Applikation von Vakuum und Vibration wird das Lösungsmittel, welches primär der Viskositätserniedrigung dient, ab-

gezogen und dabei gleichzeitig die Füllstoffpulverfraktion absedimentiert und gemäß der maximalen Packungsdichte der Pulverkorngrößenverteilung kompaktiert.

5 Durch Warm- bzw. Heißhärten bei bis zu 160°C polymerisiert der erste Binder oder Binderbestandteil und gibt dem resultierenden Grünling die später zu sinterfixierende Geometrie.

Dieser Grünling wird folgend von der Gießform befreit und so-
10 dann in einem stufenweisen Temperaturprofil zur Keramik gesintert, wobei bis 300°C der erste Binderbestandteil pyrolysiert und größtenteils in Form von gasförmigen Oxidationsprodukten ausgetrieben wird. Damit der entbinderte Grünling vor dem finalen Sintern bei hohen Temperaturen als ein
15 sog. "Braunling" in der Form und Gestalt konserviert wird, dient für gewöhnlich ein zweiter, hochtemperaturfester Binder oder Binderbestandteil, der die Form nach der Entbinderung gewährleistet. Dieser Bestandteil verfestigt ab ca. 250 °C bis ca. 500°C unter Abgabe volatiler Bestandteile. In einem
20 letzten Temperaturschritt wird die Keramik durch Hochtemperatursinterung des Braunlings produziert, die später dem Metallfeinabguss dient.

US 2011018944 A1 offenbart, dass ein Bindergesamtsystem eine
25 Kombination aus anhydridisch-heißhärtendem, cycloaliphatischen Epoxidharz und reaktivem Festsilikon auf Methylpolysiloxanbasis darstellt. Unter Zugabe von Dispersionsadditiven, Plastifizierern (Kautschuk) und Lösemitteln (Methylethylketon, Isopropylalkohol oder Hexan) lässt sich
30 eine Schlickerformulierung mit einem hohen Anteil an Sinterkeramikpulver bereiten, die zum Guss von verlorenen Keramikgrünkernen tauglich ist. Das Sinterkeramikpulver ist eine multimodale, packungsdichteoptimierte Mischung aus amorphem Quarzgut, Christobalit, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid,
35 Yttriumoxid und Zirkonoxid.

Cycloaliphatische Epoxidharze zeichnen sich durch besonders niedrige, dynamische Viskositäten aus, die geringere nötige

Lösemittelgehalte ermöglichen. Die Härterkomponente der Epoxidharze ist für gewöhnlich ein Säureanhydrid, z.B. des Typs Methylhexahydrophthalsäure, Methyltetrahydrophthalsäure oder Methylnadinsäure. Diese Gemische stellen Hochtemperatursysteme dar, die eines Beschleunigers zur Initiierung der Polymerisation bedürfen und Aushärtetemperaturen höher 130°C über mehrere Stunden fordern. Der Reaktionsschwund in der US 2011018944 A1 liegt im Bereich von bis zu 5 Vol.-%.

10 Als zweiter Binder für die Ausbildung des Braunlingszustands wird in der US 2011018944 A1 reaktives Festsilikon in Form eines polykondensationsvernetzenden Alkoxyorganopolysiloxan verwendet, welches unter Temperaturbelastung zu amorphem Quarz pyrolysiert. Die Zumischung des Festsilikons erfolgt
15 dabei als lose Pulverzusatzfraktion zum Sinterkeramikpulver.

Problematisch für eine weitere Erniedrigung der Härtungstemperaturen ist, dass dann mit bisherigen Formulierungen eine vollständige Polymerisation des beigemengten Silikonpulvers
20 nicht gewährleistet werden kann. Eine Vulkanisation des Silikonpulvers unterhalb 100°C zu einem steifen Silikonbindersystem zur Fixierung des Sinterkeramikpulvers ist aufgrund des zugrundeliegenden chemischen Mechanismus (Ethoxygruppenhydrolyse unter anschließender Kondensation zu einem Silikonhochpolymer)
25 nur unzureichend zu bewerkstelligen, da die Hydrolyse Beschleunigersubstanzen und/oder erhöhte Temperaturen benötigt. Dies äußert sich in einer verminderten Steifigkeit bzw. einem geringen Elastizitätsmodul des Grünlings, was jedoch z.B. für Multiwall- bzw. Mehrwand-Keramikgießkerne nachteilig
30 ist.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen insbesondere keramikpulverbasierten Schlicker bereitzustellen, welcher sich bei besonders geringen Härtungstemperaturen auch
35 als Braunling sicher mechanisch stabilisieren lässt.

Diese Aufgabe wird gemäß den Merkmalen der unabhängigen Ansprüche gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen sind insbesondere den abhängigen Ansprüchen entnehmbar.

5 Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zum Herstellen eines Schlickers, wobei mindestens ein anorganischer Bestandteil mit mindestens einem Binder vermischt wird und der Binder mindestens ein Epoxidharz und mindestens einem Silikoncopolymerisat aufweist.

10

Dieser Schlicker weist den Vorteil auf, dass er aufgrund des so ausgestalteten Binders eine vollständige Inkorporation der Braunlings-Silikonkomponente gewährleistet. Zu seiner Verfestigung benötigt er nur sehr geringe (Verfestigungs-) Temperaturen und weist dennoch einen zur Herstellung eines Körpers mittels des Schlickers ausreichend langen Verarbeitungszeitraum auf. Beispielsweise sind Verarbeitungszeiträume des Schlickers von mehreren Stunden erreichbar. Der Binder benötigt keine Beschleunigersubstanzen zur Härtungsinitiierung. 15 Zudem lässt sich mittels dieses ersten Binders eine vollständige Aushärtung bei dieser niedrigen Temperatur erreichen, so dass sich für eine Weiterverarbeitungs-Prozesskette geeignete Biege- bzw. Bruchfestigkeiten bereitstellen lassen. Mit diesen Silikontypen dargestellte Schlicker bedürfen keiner weiteren Zumischung von pulverförmigem Silikon, da eine optimale Dispersion durch den chemischen Einbau bei der Härtungsreaktion stattfindet. Es kommt vorteilhafterweise zudem zu keiner Entmischung beim Aushärten. Ferner lässt sich der Binder mit einer geringen Viskosität bereitstellen, was eine Ausformung des Schlickers in einer Gießform erleichtert. Darüber hinaus ist dieser Binder mit gängigen Lösemitteln ohne Zersetzung 25 mischbar, und zwar in jedem Verhältnis. Der Binder härtet den Schlicker additionsvernetzend nahezu reaktionsschwundfrei in einen stabilen Formkörper.

35

Insbesondere lassen sich Verfestigungstemperaturen von nicht mehr als 70°C, insbesondere von nicht mehr als 60°C, insbesondere von nicht mehr als 50°C, insbesondere von nicht mehr

als 45°C, insbesondere von nicht mehr als 40°C, insbesondere von nicht mehr als 35°C, insbesondere weniger als 35°C, erreichen. Dies ermöglicht die Verwendung von abwechselnd auf-
gebrachten Wachstemplaten für zu realisierende Vielwand-
5 geometrien und/oder von Wachsgussformen. Die Eigenschaft der
Niedrigtemperaturverfestigung, insbesondere Härtung, erlaubt
insbesondere den Aufbau von Vielwandgießkernen durch Verwen-
dung von alternierend aufgebrachten Templatwachs- und Schli-
ckerschichten. Dieses Verfahren kann nur verwendet werden,
10 wenn der Binder unterhalb des Wachsschmelzpunktes zum Form-
körper polymerisiert. Der Schmelzpunkt gewöhnlicher Wachse
beträgt typischerweise 50°C bis 70°C. Derzeit verwendete Bin-
der benötigen dagegen Verfestigungstemperaturen jenseits des
Wachsschmelzpunktes zur vollständigen Aushärtung, so dass ein
15 Multischichtdesign mit diesen herkömmlichen Bindern nicht
möglich ist.

Jedoch lässt sich der Schlicker auch in beliebige Gussformen
eingießen, z.B. in Silikonformen usw. Die niedrige Aushär-
20 tungstemperatur ermöglicht dann insbesondere eine Energieer-
sparnis, eine besonders einfache Herstellung und vermeidet
eine Erweichung oder sogar Schädigung der Gussform.

Das mindestens eine Epoxidharz mag ein Epoxidharz oder eine
25 Mischung aus mehreren Epoxidharzen sein. Allgemein mag unter
einem Epoxidharz auch ein zugrundeliegendes Monomer oder
Oligomer verstanden werden. So mag beispielsweise unter
"Bisphenol-A-Diglycidylether" oder "Bisphenol-A-
Diglycidyletherharz" sowohl das Epoxidharz als auch das zu-
30 grundliegende Monomer und/oder Oligomer verstanden werden.

Der Binder kann insbesondere als eine Bindermatrix vorliegen,
die den mindestens einen anorganischen Bestandteil (z.B. Pul-
ver) als Füllstoff enthält.

35

Das Silikoncopolymerisat ist insbesondere ein kurzkettiges
Silikoncopolymerisat. Das Silikoncopolymerisat mag insbeson-
dere als Härtungsmittel wirken.

Es ist eine Ausgestaltung, dass als Silikoncopolymerisat mindestens ein glycidylfunktionales Poly(Phenyl-Methyl)-Silikon verwendet wird. Ein solcher Stoff bzw. diese Verbindungsklasse hat sich zur Erreichung der obigen Vorteile als besonders vorteilhaft herausgestellt. Er kann besonders vorteilhaft beliebig mit Epoxidharzen bzw. den zugehörigen Monomeren und/oder Oligomeren verstreckt werden. Er mag auch mit Aminen, die weiter unten genauer beschrieben sind, verstreckt werden. Dieser Stoff wirkt insbesondere als ein kofunktionaler Hybridstoff oder Hybridpolymer, der sowohl wie ein Monomer oder Oligomer zur Herstellung von Epoxidharz(en) wirkt als auch wie ein Härter für Epoxidharz. Das glycidylfunktionale Poly(Phenyl-Methyl)-Silikon ist insbesondere ein partiell hinsichtlich der Epoxidharzhärtungsreaktion mit reaktiven Gruppen abgesättigtes Kopolymerisat. Kommerziell erhältliche Vertreter sind z.B. HP-1250 (Wacker Silikone) und Tego Albiflex 348 (Evonik Industries).

Es ist eine zusätzliche oder alternative Ausgestaltung, dass als Silikoncopolymerisat mindestens ein aminofunktionales Poly(Phenyl-Methyl)-Silikon verwendet wird. Das aminofunktionale Poly(Phenyl-Methyl)-Silikon ergibt die gleichen Vorteile wie das glycidylfunktionales Poly(Phenyl-Methyl)-Silikon, wirkt aber stärker als aminisches Härtungsmittel. Auch dieser Stoff mag insbesondere ein partiell hinsichtlich der Epoxidharzhärtungsreaktion mit reaktiven Gruppen abgesättigtes Kopolymerisat sein. Kommerziell erhältliche Vertreter der aminofunktionalen Silikontypen sind etwa die Derivate HP-2000 und HP-2020 der Fa. Wacker Silikone.

Es hat sich als eine zur Erreichung harter und steifer Grünlinge bei geringen Aushärtungstemperaturen von ca. 35°C und geeigneten Topfzeiten vorteilhafte Weiterbildung erwiesen, dass der Binder eine Abmischung von aminofunktionalem Poly(Phenyl-Methyl)-Silikon mit Epoxidharz aufweist.

Insbesondere mag dazu das mindestens eine Silikoncopolymerisat mit Bisphenol-A-Diglycidylether und/oder Bisphenol-F-Diglycidylether abgemischt werden, insbesondere in einer 10%-igen bis 50%-igen (w/w) Abmischung. So wird vor-
5 teilhafterweise ein hoher Glasübergangsbereich nach Aushärtung bei 35°C erlangt.

Allgemein mögen mindestens ein Epoxidharz und mindestens eine Silikoncopolymerisat abgemischt werden bzw. als Mischung vor-
10 liegen.

Zusätzlich oder alternativ können allgemein mindestens ein Epoxidharz und mindestens ein Silikoncopolymerisat als Hybrid bzw. als Hybridpolymer vorliegen. Dies mag eine Handhabung vereinfachen. Ein solches Silikoncopolymerisat mag also mit
15 mindestens einem Epoxidharz und/oder mit mindestens einem weiteren Silikoncopolymerisat gemischt werden.

Es ist ferner eine Ausgestaltung, dass der Binder mindestens
20 ein Amin als zusätzliches Härtungsmittel aufweist.

Es ist eine Ausgestaltung davon, dass das zusätzliche Härtungsmittel mindestens ein in beta-Stellung sterisch gehindert
25 amin aufweist. Dieses unterstützt das Erreichen der obigen Vorteile mit herstellungstechnisch einfachen und günstigen Mitteln. Nicht-sterisch gehinderte Amine haben dagegen in Kombination mit Epoxidharzen bei Raumtemperatur eine Topfzeit von nur wenigen Minuten, was ihre Verwendung als
30 sog. 2K-Sekundenkleber begründet. Da zur Verarbeitung von Schlickerformulierungen jedoch für das Befüllen, Entgasen und Vibrieren der gefüllten Gussform ca. eine Stunde benötigt wird, ist diese ungehinderte Harzspezies per se für den genannten Zweck untauglich. Im Gegensatz dazu zeigen in beta-Stellung organosubstituierten Amine eine deutlich verlängerte
35 Gelzeit bei Reaktion mit 1,2-Oxiraneinheiten, wie z.B. Bisphenol-A-Diglycidyletherharzen (im Folgenden auch als "BADGE" bezeichnet) oder Bisphenol-F-Diglycidyletherharzen (im Folgenden auch als "BFDGE" bezeichnet).

Es ist auch eine Ausgestaltung, dass als mindestens ein sterisch gehindertem Amin mindestens ein in beta-Stellung organosubstituiertes Amin verwendet wird. Solche Amine unterstützen die obigen Vorteile mit einem geringen herstellertechnischen Aufwand und sind preiswert beziehbar. Durch eine sterische Hinderung mittels organischer Gruppen wie Methyl, Ethyl, Propyl und/oder höher in beta-Stellung zum terminalen Amin lässt sich eine Reaktivität der endständigen Aminogruppe in Bezug insbesondere zu 1,2-Epoxidreaktanden deutlich reduzieren und damit der Verarbeitungszeitraum verlängern.

Es ist eine Weiterbildung, dass das mindestens ein sterisch gehindertem Amin mindestens ein sterisch gehindertem Diamin aufweist oder ist. Denn es hat sich gezeigt, dass eine Verwendung von Diaminen unter anderem besonders vorteilhafte Werte einer dynamischen Viskosität ergibt. Ein durch eine Methylgruppe sterisch gehindertem Diamin ist beispielsweise unter dem Handelsnamen "Jeffamine D-230" von der Firma "Huntsman Corporation" bekannt.

Da kurze Amine (einschließlich kurzer Diamine) in Kombination mit 1,2-Epoxidharzen zu relativ spröden Formstoffen aufgrund der ausgebildeten hohen Netzwerkdicke führen, ist eine gewisse Flexibilität im hochpolymeren Netzwerk von Vorteil, um eine Rissinitiierung und einen Rissfortschritt zu unterbinden. Polyethylenglykole mit Repetiereinheiten im Bereich von 3 bis 20 können zu diesem Zwecke in Epoxidharzen als Additive verwendet werden. Besonders vorteilhaft ist es, wenn derartig flexible Segmente als Abstandshalter in sterisch-gehindertem Diamin zugegen sind, da Polyglykole mit terminalen Hydroxygruppen katalytisch auf die Polymerisationsinitiierung wirken. Es ist daher eine zur Ausbildung des zusätzlichen Härtungsmittels vorteilhafte Weiterbildung, dass dem Härtungsmittel oder dem ersten Binder zusätzlich Polyethylenglykol mit Repetiereinheiten zwischen 3 und 20 beigemischt ist, insbesondere mit Repetiereinheiten zwischen 3 und 20.

Zur Ausbildung des zusätzlichen Härtungsmittels besonders vorteilhafte Strukturen des verwendeten zusätzlichen Härtungsmittels, insbesondere Härtermoleküls, umfassen demnach
5 Polyethermethyldiamine. Es ist folglich eine vorteilhafte Ausgestaltung, dass das Härtungsmittel oder der erste Binder Polyethermethyldiamin(e) (im Folgenden auch als "PEMDA" bezeichnet) aufweist.

10 Es hat sich zur Ausbildung des zusätzlichen Härtungsmittels als besonders vorteilhaft herausgestellt, dass das zusätzliche Härtungsmittel Polyethermethyldiamin(e) des Typs



15

mit x einer Repetiereinheit von 0 bis 40, insbesondere von 2 bis 35, insbesondere von 2 bis 34, aufweist. Die dynamischen Viskositäten der Verbindung(en) (I) mit einer Repetiereinheitenzahl x von 2 bis 3 beträgt ca. 10 mPas bei 25°C und ist
20 damit ca. zehnmal niedriger als die dynamische Viskosität des oftmals in heißhärtenden Systemen verwendeten, dünnflüssigen Methyln-tetrahydrophthalsäureanhydrids.

Da cycloaliphatische Epoxidharze mit sehr niedrigen

25

Viskositäten oftmals dem Typ 3,4-Epoxycyclohexyl-methyl-3',4'-epoxycyclohexancarboxylat („Cycloaliphat“) entsprechen, mag insbesondere eine Härtung mit dem zusätzlichen Härtungsmittel (I) durchgeführt werden, woraus eine äußerst dünnflüssige Bindermatrix resultiert. Die Reaktivität der gehinderten
30 Polyethermethyldiamine ist gegenüber dem 3,4-Epoxycyclohexyl-methyl-3',4'-epoxycyclohexancarboxylat jedoch so gering, dass selbst unter hochprozentiger Beschleunigerzugabe und erhöhten Temperaturen keine Gelierung und/oder Reaktion eintritt.

35

Gleichzeitig zeigen Bisphenol-A-Diglycidyletherharze (BADGE) oder Bisphenol-F-Diglycidyletherharze (BFDGE) jedoch dynamische Viskositäten im Bereich 4000-12000 mPas bei Raumtemperatur, sodass derartige Mischungen nachteiligerweise relativ zäh sind. Zwar sind destillierte Bisphenol-F-

Diglycidyletherharze mit dynamischen Viskositäten im Bereich von 1200 bis 1400 mPas bei Raumtemperatur kommerziell erhältlich, jedoch sind sie teuer und neigen zu rascher Kristallisation, sodass ein Vorwärmen oder gar ständiges Warmhalten zur Formulierung nötig ist, was zu verkürzten Topfzeiten führen kann.

Als Epoxidharz(e) können allgemein beispielsweise Epoxidharz(e) auf der Basis von BADGE, BFDGE und/oder cycloaliphatische Epoxidharze mit endständigen 1,2-Oxiraneinheiten (einschließlich beliebiger Mischungen davon) verwendet werden, die z.B. von der Firma Huntsman unter den Handelsnamen "Araldite PY 306", "CY 184" oder "CY 192" oder von der Firma Momentive unter den Handelsnamen "EPR158" oder "EPR162" erhältlich sind.

Es ist eine vorteilhafte Ausgestaltung, dass als das mindestens eine Epoxidharz mindestens eine Bisphenol-A-/Bisphenol-F-Diglycidylether-Abmischung („BADGE/BFDGE“) verwendet wird bzw. das mindestens eine Epoxidharz mindestens eine BADGE/BFDGE-Abmischung aufweist, da eine solche Abmischung keine Kristallisationsneigung zeigt.

Es ist eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung, dass dem Binder mindestens ein Reaktivverdünner (im Folgenden auch als "RV" bezeichnet), insbesondere mindestens ein epoxidischer Reaktivverdünner, beigemischt wird oder beigefügt ist. Der mindestens eine Reaktivverdünner bewirkt eine verbesserte dynamische Viskosität des ersten Binders. Entsprechend vorformulierte Produkte sind beispielsweise von der Huntsman Corporation unter den Handelsnamen "Araldite LY 1564", "Araldite LY 1568", "Araldite GY 793" oder "Araldite GY 794" erhältlich.

Es ist eine Weiterbildung, dass der epoxidische Reaktivverdünner ein monofunktionaler, bifunktionaler und/oder noch höherfunktionaler epoxidischer Reaktivverdünner ist. Als Reaktivverdünner können z.B. 1,4-Butandiol diglycidylether, 1,6-

Hexandioldiglycidylether, Neopentyldiglycidylether, Cresylglycid o.ä. verwendet werden.

Es ist eine zusätzliche oder alternative Ausgestaltung, dass dem Binder Propylencarbonat, Butylencarbonat, Glycerincarbonat oder mindestens eine beliebige Mischung daraus beigemischt wird bzw. der Binder Propylencarbonat, Butylencarbonat, Glycerincarbonat oder mindestens eine beliebige Mischung daraus aufweist.

Die neuartigen Zusammensetzungen mit Silikoncopolymerisat als Härtungsmittel sind in den Lösemitteln Methylethylketon, Aceton und Isopropylalkohol ohne Zersetzung lösbar. Es ist daher eine weitere vorteilhafte Weiterbildung, dass der Schlicker Methylethylketon, Aceton und/oder Isopropanol als Lösungsmittel aufweist bzw. dem Schlicker beigemischt wird.

Der mindestens eine anorganische Bestandteil mag mindestens ein Pulver aufweisen bzw. ein anorganischer Pulverbestandteil sein. Der mindestens eine anorganische Bestandteil mag mindestens ein keramisches Pulver aufweisen, insbesondere sinterfähiges keramisches Pulver, z.B. Magnesiumoxid, Aluminiumoxid, Yttriumoxid und/oder Zirkonoxid. Zusätzlich zu dem mindestens einen keramischen Pulver mag der anorganische Bestandteil mindestens ein anorganisches nichtkeramisches Pulver aufweisen, z.B. amorphes Quarzglas und/oder Christobalit. Aus einem zumindest teilweise keramischen Pulver lässt sich ein Grünling oder Grünkörper formen. Das mindestens eine Pulver mag in dem ersten Binder dispergiert sein.

Da eine Dichte des Grünlings wesentlich durch eine maximale Packungsdichte des - insbesondere dispergierten - Keramikpulvers bestimmt ist, ist ein maximaler theoretischer Packungskoeffizient vorteilhafterweise möglichst hoch. Durch Einstellung von Multimodalitäten innerhalb der Füllstofffraktion ist die Möglichkeit bekannt, die Packungsdichte zu erhöhen. So packt ein um einen definierten Partikeldurchmesser gaußverteiltes, monodisperses Pulver etwa zu 64 Vol.-%. Durch

("bimodale") Beimengung mindestens einer weiteren Pulverfraktion, die in ihrem Partikeldurchmesser derart gewählt ist, dass die Zwischenräume oder "Zwickel" der größeren Pulverpartikel durch die kleineren Pulverpartikel teilweise ausgefüllt sind, resultieren Packungsdichten bis zu 80 Vol.-%. Eine trimodale Pulvermischung erlaubt noch höhere Packungsdichten von bis zu 90 Vol.-%. Multimodale Füllstofffraktionen finden oftmals Anwendung als Sinterpulver, da so genügend Kontakte zwischen benachbarten Pulverpartikeln erzeugt werden, die zu einer besonders porenarmen Sinterkeramik führen. Es ist daher eine vorteilhafte Ausgestaltung, dass der mindestens eine anorganische Bestandteil unterschiedliche Fraktionen, insbesondere Pulverfraktionen, insbesondere Keramikpulverfraktionen, mit zueinander multimodalen (bimodalen, trimodalen usw.) Partikelgrößenverteilungen aufweist.

Eine Erhöhung des maximalen Packungskoeffizienten des Schlickers bzw. eines daraus hergestellten Körpers (insbesondere eines Grünlings, eines Braunlings oder eines durchgesinterten Körpers) lässt sich vorteilhafterweise durch Inkorporation oder Einbringung anorganischer Nanopartikel zu dem Schlicker oder als ein Bestandteil des Schlickers erhöhen. Die anorganischen Nanopartikel können sich in die Zwischenräume oder Zwickel auch multimodaler Pulvermischungen einbringen. Da anorganische Nanopartikel oftmals als Pulver vorliegen, die zu Agglomeration und Aggregation neigen und mechanisch nur schwer zu trennen sind, ist eine Eindispersierung in den ersten Binder auf diese Weise nur schwer möglich und führt zu starken Viskositätsanstiegen. Abhilfe schafft vorteilhafterweise die Verwendung z.B. von kolloidal-dispersen, anorganischen, amorphen Siliziumdioxid-Nanopartikeln in Lösemitteln. Es ist also ferner eine vorteilhafte Ausgestaltung, dass der Schlicker, insbesondere dessen mindestens ein anorganischer Bestandteil, kolloidial-disperse, amorphe Siliziumdioxid-Nanopartikel aufweist, insbesondere als eine Kolloidlösung.

Besonders vorteilhaft und stabil gegen Agglomeration ist eine derartige Kolloidlösung, wenn die Oberfläche der Siliziumoxidpartikel mit einem epoxidverträglichem Haftvermittler kovalent überzogen oder "gecoated" ist. Auf diese Weise erfolgt auch nach Abzug des Lösemittels keine Koagulation bzw. Aggregation der nanoskaligen Füllstoffpartikel.

Es ist eine Weiterbildung, dass der Schlicker mindestens einen weiteren, hochtemperaturfesten Binder aufweist. Dadurch lassen sich besonders stabile Braunlinge herstellen. Der hochtemperaturfeste weitere Binder mag insbesondere sinterbares Silikon aufweisen oder sein, insbesondere kondensationsvernetzendes Festsilikon. Das sinterbare Silikon mag in dem Schlicker insbesondere als Pulver vorliegen, insbesondere als ein nanoskaliges Pulver. Das sinterbare Silikon weist unter anderem den Vorteil auf, dass es sich gut in Methylethylketon, Aceton und/oder Isopropylalkohol löst, so dass sich verhältnismäßig geringe Lösemittelgehalte zur Einstellung optimaler Fließfähigkeiten unter Lösung aller Binderbestandteile umsetzen lassen. Auch dies ist ein Vorteil der Verwendung der Lösungsmittel Methylethylketon, Aceton und/oder Isopropylalkohol.

Beispielsweise können folgende Zusammensetzungen einen Schlicker bilden:

Tab.1:

Material	Hersteller	Gehalt [g]	Gew.-%, lösemittelfrei	Bemerkung
Araldite LY 1564	Huntsman	5,79	8,0	BADGE/BFDGE/RV-System
Aradur 3486	Huntsman	0,21	0,3	vorbeschleunigtes Jeffamin D-230
HP-2000	Wacker	7,34	9,1	Amino-MethylPhenyl-Silikon in 10%

				Toluol
Iso-propyl-alkohol	Baker	5,50	-	temporäres Lösemittel; abzuziehen
Sinterpulver	n/a	60,0	82,6	trimodales, amorphes Sinterpulver

Die in Tab.1 gezeigte Zusammensetzung weist also zusätzlich zu dem Amino-MethylPhenyl-Silikon als Silikoncopolymerisat eine geringe Beimengung von aminischem Härtungsmittel in Form von Jeffamin D-230 auf. Dieses aminosilikonmodifizierte Bindersystem ergibt eine Grünlingsdichte von 1,944 g/cm³ nach 24h bei 35°C.

Tab.2:

10

Material	Hersteller	Gehalt [g]	Gew.-%, lösemittelfrei	Bemerkung
Araldite LY 1564	Huntsman	5,14	7,1	BADGE/BFDGE/RV-System
HP-2020	Wacker	7,46	10,3	lösemittelfreies Amino-MethylPhenyl-Silikon
Iso-propyl-alkohol	Baker	6,50	-	temporäres Lösemittel; abzuziehen
Sinterpulver	n/a	60,0	82,6	trimodales, amorphes Sinterpulver

Das in Tab.2 beschriebene aminosilikonmodifizierte Bindersystem unterscheidet sich von der in Tab.1 gezeigten Zusammensetzung unter anderem dadurch, dass kein Jeffamin D-230 mehr verwendet wird.

15

Tab.3:

Material	Hersteller	Gehalt [g]	Gew.-%, lösemittel- frei	Bemerkung
HP-1250	Wacker	11,63	16,1	Lösemittelfreies Glycidoxy- MethylPhenyl- Silikon
Aradur 3486	Huntsman	0,97	1,3	vorbeschleunigtes Jeffamin D-230
HP-2000	Wacker	7,34	9,1	Amino- MethylPhenyl- Silikon in 10% Toluol
Iso- propyl- alkohol	Merck	6,50	-	temporäres Löse- mittel; abzuzie- hen
Sinter- pulver	n/a	60,0	82,6	trimodales, amor- phes Sinterpulver

Das in Tab.3 beschriebene glycidoxysilikonmodifizierte Bin-
dersystem unterscheidet sich von der in Tab.1 gezeigten Zu-
sammensetzung unter anderem dadurch, dass anstelle von Amino-
5 MethylPhenyl-Silikon nun Glycidoxy-MethylPhenyl-Silikon ver-
wendet wird. Dadurch kann auf das BADGE/BFDGE/RV-System ver-
zichtet werden, da das Glycidoxy-MethylPhenyl-Silikon
epoxyfunktional ist, d.h., dass es auch die Eigenschaft eines
Epoxidharzes bzw. seiner Monomere und/oder Oligomere auf-
10 weist. Das Glycidoxy-MethylPhenyl-Silikon weist zusätzlich
die bindende und ggf. härtende Eigenschaft des
Silikoncopolymerisats auf. Zur Unterstützung der Härtung ist
hier Jeffamin D-230 beigemennt.

15 Die Aufgabe wird auch gelöst durch einen Schlicker, der mit-
tels des Verfahren wie oben beschrieben hergestellt worden
ist.

Die Aufgabe wird auch gelöst durch ein Bauteil, das mittels
20 eines Schlickers hergestellt worden ist, welcher Schlicker

mittels des Verfahren wie oben beschrieben hergestellt worden ist.

Das Bauteil mag insbesondere eine Gussform, insbesondere ein
5 Gießkern, für ein metallisches Gussbauteil sein, z.B. für eine
Metallschaufel in Gas- und Antriebsturbinen. Der Gießkern
mag insbesondere ein Vielwandgießkern sein.

Die oben beschriebenen Eigenschaften, Merkmale und Vorteile
10 dieser Erfindung sowie die Art und Weise, wie diese erreicht
werden, werden klarer und deutlicher verständlich im Zusammen-
hang mit der folgenden schematischen Beschreibung eines
Ausführungsbeispiels, das im Zusammenhang mit einer Zeichnung
näher erläutert wird. Dabei können zur Übersichtlichkeit
15 gleiche oder gleichwirkende Elemente mit gleichen Bezugszei-
chen versehen sein.

Die einzige Figur zeigt einen möglichen Ablauf zum Herstellen
eines keramischen Gießkerns auf der Grundlage des Verfahrens
20 zum Herstellen eines Schlickers gemäß Tab.2.

Dazu wird in einem ersten Schritt S1 ein keramikpulver-
basierter Schlicker gemäß Tab.2 hergestellt.

25 Und zwar wird dazu in einem ersten Teilschritt S1a eine tri-
modal größenverteilte, amorphe Pulvermischung auf einem oder
mehreren Keramikpulvern bereitgestellt, z.B. umfassend Magne-
siumoxid, Aluminiumoxid, Yttriumoxid und Zirkonoxid, und zwar
mit einem Anteil von 82,6 Gew.-% (lösemittelfrei).

30

Ferner wird in einem zweiten Teilschritt S1b eine erste Bin-
derkomponente (Epoxy-Basismischung) eines Binders bereitge-
stellt, und zwar durch eine Abmischung aus BADGE und BFDGE
mit einem mono- oder bifunktionalen epoxidischen Reaktivver-
35 dünner RV. Eine solche Mischung ist kommerziell als "Araldite
LY 1564" von der Firma Huntsman erhältlich. Sie wird hier mit
einem Anteil von 7,1 Gew.-% (lösemittelfrei) bereitgestellt.

In einem dritten Teilschritt S1c wird Silikoncopolymerisat als eine zweite Binderkomponente (Härtungsmittel) des Binders bereitgestellt, und zwar in Form von lösemittelfreiem Amino-MethylPhenyl-Silikon mit einem Anteil von 10,3 Gew.-%.

5

Durch Zusammenführen der in den Teilschritten S1a, S1b und S1c bereitgestellten Ausgangsstoffe unter Zugabe von Isopropylalkohol als Lösungsmittel wird der Schlicker in Schritt S1 erzeugt. Das Zusammenführen mag insbesondere ein Dispergieren umfassen. Das Zusammenführen bewirkt einen Här-
10 tungsablauf des Binders und damit auch eine Verfestigung des Schlickers.

Die in den Teilschritten S1a, S1b und S1c bereitgestellten
15 Ausgangsstoffe können grundsätzlich in beliebiger Reihenfolge zusammengeführt werden.

In einem folgenden Formungsschritt S2 wird der Schlicker in seinem noch viskosen Zustand geformt oder verarbeitet, insbe-
20 sondere schichtweise alternierend mit Templatwachsschichten zu einem Grünkörper verarbeitet.

In einem anschließenden Härtungsschritt S3 härtet der Binder unter Beibehaltung der Templatwachsschichten bei einer Tempe-
25 ratur von nicht mehr als 35 °C aus. Am Ende des Härtungs-
schritts S3 ist der Binder vollständig ausgehärtet, und der geformte Schlicker bildet einen Grünkörper mit seiner später zu sinterfixierenden Geometrie. Der Grünkörper hängt noch mit dem Wachs zusammen.

30

In einem folgenden Temperaturbehandlungsschritt S4 wird der Grünkörper einer Wärmebehandlung unterzogen nachdem zuvor durch z.B. eine Anwendung von Vakuum und/oder Vibration das Lösungsmittel abgezogen worden ist.

35

Im Laufe des Temperaturbehandlungsschritts S4 wird zunächst das Wachs flüssig und fließt von dem Grünkörper ab.

Ab ca. 250 °C bis ca. 500 °C pyrolisiert der Binder unter Abgabe volatiler Bestandteile zu einem amorphen Quarz, welches das sinterfähige Keramikpulver umhüllt und somit fixiert.

- 5 In einem letzten Temperaturteilschritt werden die Keramikpulverpartikel durch Hochtemperaturesinterung gesintert, z.B. zwischen 850 °C und 1300 °C, insbesondere bis ca. 1200 °C, so dass ein gesinterter Keramikkörper entsteht.
- 10 Der gesinterte Keramikkörper mag beispielsweise als ein Gießkern oder als eine Gussform für einen späteren Metallfeinabguss dienen.

Obwohl die Erfindung im Detail durch das gezeigte Ausführungsbeispiel näher illustriert und beschrieben wurde, so ist die Erfindung nicht darauf eingeschränkt und andere Variationen können vom Fachmann hieraus abgeleitet werden, ohne den Schutzzumfang der Erfindung zu verlassen.

- 20 Allgemein kann unter "ein", "eine" usw. eine Einzahl oder eine Mehrzahl verstanden werden, insbesondere im Sinne von "mindestens ein" oder "ein oder mehrere" usw., solange dies nicht explizit ausgeschlossen ist, z.B. durch den Ausdruck "genau ein" usw.

25 Auch kann eine Zahlenangabe genau die angegebene Zahl als auch einen üblichen Toleranzbereich umfassen, solange dies nicht explizit ausgeschlossen ist.

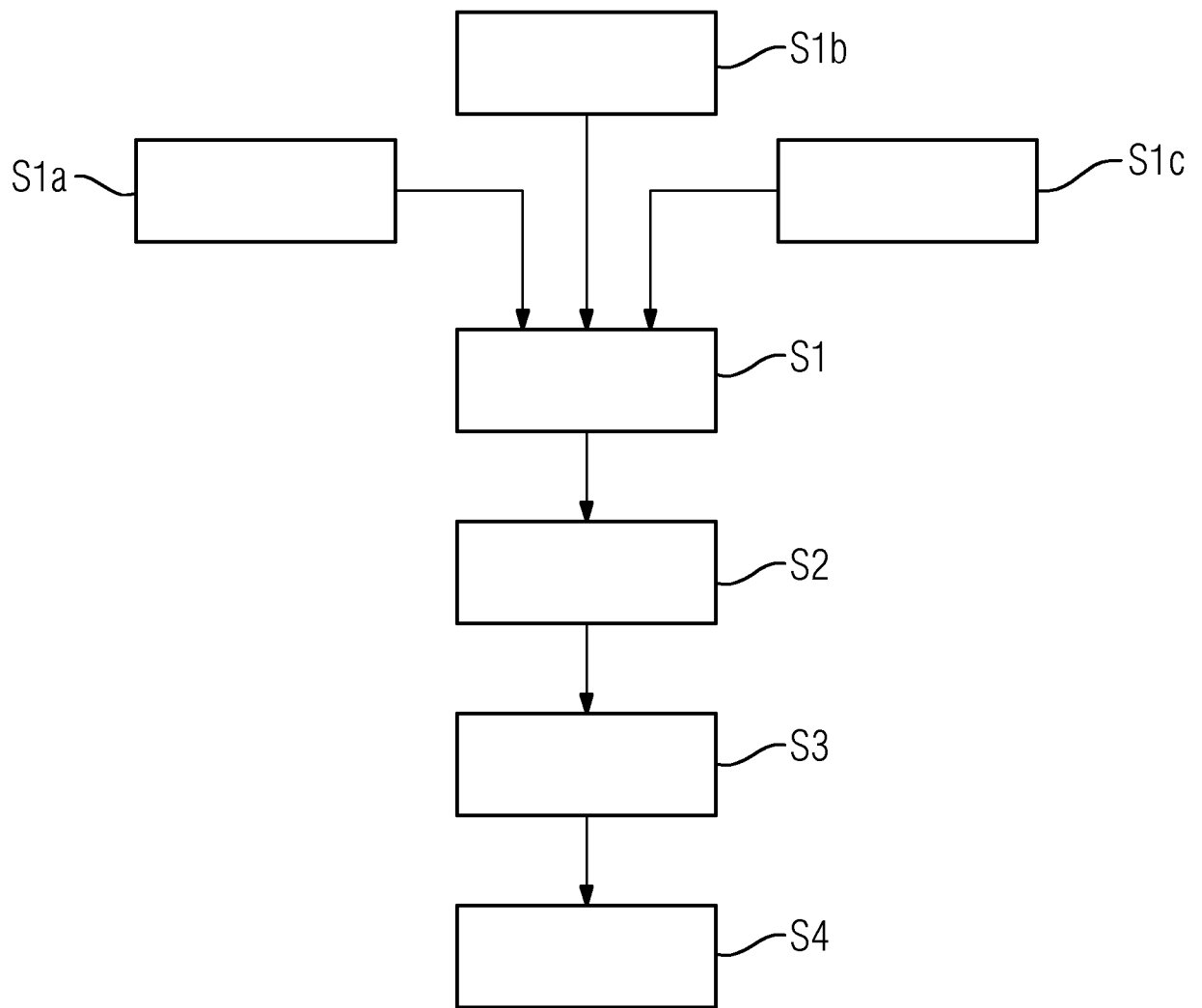
- 30 Allgemein mag bei dem Verfahren ein Mischen oder Zusammenführen auch ein Bereitstellen einer zuvor gemischten oder zusammengeführten Formulierung oder Zusammensetzung umfassen, und umgekehrt. Beispielsweise mag das Merkmal, dass "dem Binder mindestens ein epoxidischer Reaktivverdünner beigemischt
- 35 wird" ein Mischen dieser Bestandteile durch einen Anwender des Verfahrens als auch ein Nutzen einer entsprechend vorformulierten Zusammensetzung durch den Nutzer umfassen.

Patentansprüche

1. Verfahren (S1, S1a, S1b, S1c) zum Herstellen eines Schlickers, wobei mindestens ein anorganischer Bestandteil mit mindestens einem Binder vermischt wird und der Binder mindestens ein Epoxidharz und mindestens ein Silikoncopolymerisat aufweist.
5
2. Verfahren (S1, S1a, S1b, S1c) nach Anspruch 1, wobei als Silikoncopolymerisat mindestens ein glycidylfunktionales Poly(Phenyl-Methyl)-Silikon verwendet wird (S1c).
10
3. Verfahren (S1, S1a, S1b, S1c) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei als Silikoncopolymerisat mindestens ein aminofunktionales Poly(Phenyl-Methyl)-Silikon verwendet wird (S1c).
15
4. Verfahren (S1, S1a, S1b, S1c) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das mindestens eine Silikoncopolymerisat mit Bisphenol-A-Diglycidylether und/oder Bisphenol-F-Diglycidylether abgemischt wird, insbesondere in einer 10%-igen bis 50%-igen (w/w) Abmischung.
20
5. Verfahren (S1, S1a, S1b, S1c) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Binder mindestens ein Amin als zusätzliches Härtungsmittel aufweist.
25
6. Verfahren (S1, S1a, S1b, S1c) nach Anspruch 5, wobei als das zusätzliche Härtungsmittel mindestens ein in beta-Stellung organosubstituiertes Amin verwendet wird.
30
7. Verfahren (S1, S1a, S1b, S1c) nach einem der Ansprüche 5 bis 6, wobei das zusätzliche Härtungsmittel Polyetheramin aufweist.
35
8. Verfahren (S1, S1a, S1b, S1c) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das mindestens eine Epoxidharz

BADGE, BFDGE und/oder eine Abmischung davon aufweist (S1b).

- 5 9. Verfahren (S1, S1a, S1b, S1c) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei dem Binder mindestens ein epoxidischer Reaktivverdünner beigemischt wird oder ist (S1b).
- 10 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei dem Binder Propylencarbonat, Butylencarbonat, Glycerincarbonat oder mindestens eine beliebige Mischung daraus beigemischt wird oder ist.
- 15 11. Verfahren (S1, S1a, S1b, S1c) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei dem Schlicker Methylethylketon, Aceton und/oder Isopropanol als Lösungsmittel beigemischt wird oder ist (S1).
- 20 12. Verfahren (S1, S1a, S1b, S1c) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der mindestens eine anorganische Bestandteil unterschiedliche Fraktionen, insbesondere Keramikpulverfraktionen, mit zueinander bimodalen oder multimodalen Partikelgrößenverteilungen aufweist (S1a).
- 25 13. Verfahren (S1, S1a, S1b, S1c) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Schlicker kolloidale, amorphe Siliziumdioxid-Nanopartikel aufweist, insbesondere wenn eine Oberfläche der Siliziumdioxid-Nanopartikel mit einem epoxidverträglichen Haftvermittler kovalent beschichtet ist (S1c).
- 30 35 14. Bauteil, das mittels eines Schlickers hergestellt worden ist, welcher Schlicker mittels des Verfahrens (S1, S1a, S1b, S1c) nach einem der vorhergehenden Ansprüche hergestellt worden ist.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/071476

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C04B26/14 C04B28/00
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)
C04B
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 practicable, 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.
Y	EP 1 852 405 A2 (GOLDSCHMIDT GMBH [DE]) 7 November 2007 (2007-11-07) page 4, paragraph 23 page 6, paragraph 63 page 10; example 2 claims 9,19	1-14
Y	EP 0 517 129 A2 (HOECHST AG [DE]) 9 December 1992 (1992-12-09) page 4; examples 1,3	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

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 application or patent 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

10 December 2015

Date of mailing of the international search report

16/12/2015

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

Siemens, Thomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/071476

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 1852405	A2	07-11-2007	CN 101302111 A	12-11-2008
			DE 102006020967 A1	08-11-2007
			EP 1852405 A2	07-11-2007
			US 2008034794 A1	14-02-2008
			US 2014131928 A1	15-05-2014
			-----	-----
EP 0517129	A2	09-12-1992	AT 122328 T	15-05-1995
			AU 647923 B2	31-03-1994
			AU 1728492 A	03-12-1992
			CA 2069981 A1	02-12-1992
			CS 9201638 A3	16-12-1992
			EP 0517129 A2	09-12-1992
			ES 2073813 T3	16-08-1995
			HK 1006705 A1	12-03-1999
			HU 212043 B	29-01-1996
			JP H06183826 A	05-07-1994
			RU 2053975 C1	10-02-1996
			SK 279055 B6	03-06-1998
			TR 27113 A	08-11-1994
			US 5258151 A	02-11-1993
-----	-----			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C04B26/14 C04B28/00 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C04B		
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.
Y	EP 1 852 405 A2 (GOLDSCHMIDT GMBH [DE]) 7. November 2007 (2007-11-07) Seite 4, Absatz 23 Seite 6, Absatz 63 Seite 10; Beispiel 2 Ansprüche 9,19	1-14
Y	EP 0 517 129 A2 (HOECHST AG [DE]) 9. Dezember 1992 (1992-12-09) Seite 4; Beispiele 1,3	1-14
<input 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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
10. Dezember 2015		16/12/2015
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 Siemens, Thomas

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/071476

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1852405	A2	07-11-2007	CN 101302111 A 12-11-2008
			DE 102006020967 A1 08-11-2007
			EP 1852405 A2 07-11-2007
			US 2008034794 A1 14-02-2008
			US 2014131928 A1 15-05-2014

EP 0517129	A2	09-12-1992	AT 122328 T 15-05-1995
			AU 647923 B2 31-03-1994
			AU 1728492 A 03-12-1992
			CA 2069981 A1 02-12-1992
			CS 9201638 A3 16-12-1992
			EP 0517129 A2 09-12-1992
			ES 2073813 T3 16-08-1995
			HK 1006705 A1 12-03-1999
			HU 212043 B 29-01-1996
			JP H06183826 A 05-07-1994
			RU 2053975 C1 10-02-1996
			SK 279055 B6 03-06-1998
			TR 27113 A 08-11-1994
US 5258151 A 02-11-1993			
