

(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
27. Februar 2003 (27.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/016400 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08L 61/34**,
61/06

Hans-Jürgen [DE/DE]; Aschland-Südchemie-Kernfest GmbH, Postfach 440, 40704 Hilden (DE). **KOCH, Diether** [DE/DE]; Aschland-Südchemie-Kernfest GmbH, Postfach 440, 40704 Hilden (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/02542

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Juli 2002 (11.07.2002)

(74) **Anwalt: VOSSIUS & PARTNER**; Siebertstrasse 4, 81675 München (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) **Bestimmungsstaaten (national)**: AU, BR, CA, CN, HU, JP, KR, MX, NO, PL, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) **Bestimmungsstaaten (regional)**: europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(30) **Angaben zur Priorität**:
101 36 365.6 26. Juli 2001 (26.07.2001) DE

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **ASHLAND-SÜDCHEMIE-KERNFEST GMBH** [DE/DE]; Postfach 440, 40704 Hilden (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **SCHWAACK,**



WO 03/016400 A1

(54) **Title:** RESOL-BASED CO₂-HARDENABLE BINDING AGENT SYSTEM

(54) **Bezeichnung:** CO₂-HÄRTBARES BINDEMITTELSYSTEM AUF RESOLBASIS

(57) **Abstract:** The invention relates to a binding agent system comprising a resol resin, at least one oxyanion and at least one compound containing nitrogen, selected from the group containing urea, urea/formaldehyde resins, melamine and melamine/formaldehyde resins.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Bindemittelsystem umfassend ein Resolharz, mindestens ein Oxyanion und mindestens eine stickstoffhaltige Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Harnstoff, Harnstoff/Formaldehydharzen, Melamin und Melamin/Formaldehydharzen.

5

10

15

CO₂-härtbares Bindemittelsystem auf Resolbasis

20

Die vorliegende Erfindung betrifft Bindemittelsysteme auf Resolbasis, die eine verbesserte Endfestigkeit aufweisen, wenn die Kerne nach der Aushärtung erwärmt werden.

25

Die in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 323 096 beschriebenen, mit CO₂ härtbaren alkalischen Phenolharze, die zur Herstellung von Formen und Kernen in der Gießereiindustrie eingesetzt werden, haben in den vergangenen Jahren einen nicht unerheblichen Marktanteil erobert.

30

Ein Nachteil dieser Bindemittel sind ihre z. B. im Vergleich zum Cold-Box-Verfahren niedrigen Festigkeiten, so daß ihr Einsatz im wesentlichen auf einfache, massive Kerne beschränkt bleibt. Dem stehen jedoch als Vorteil sehr gute Gußergebnisse gegenüber, so daß es wünschenswert wäre, Bindemittel mit höheren Festigkeiten zur

Verfügung zu haben, mit denen es möglich ist, Kerne und Formen komplexerer Geometrie herzustellen. Ein Bindemittel mit verbesserten Festigkeiten wird in der deutschen Patentanmeldung DE-A-199 38 043 beschrieben.

5 Ein häufig angewandtes Verfahren zur Festigkeitssteigerung ist, die Formkörper nach der Härtung mit CO₂ zusätzlich mit Wärme zu beaufschlagen. Wärmezufuhr ist z. B. auch notwendig, wenn man die Formkörper mit einer sogenannten Schlichte überzogen hat und die darin enthaltenen Trägerflüssigkeiten, d.h. im allgemeinen Wasser oder niedrigsiedende Alkohole, wie z. B. Ethanol oder Isopropanol, rasch
10 verdunsten lassen möchte.

Werden Formkörpern, die mit einem aus EP-A-0 323 096 oder DE-A-199 38 043 bekannten Bindemittel hergestellt wurden, nachträglich einer Wärmebehandlung unterzogen, so stellt man fest, daß diese Maßnahme nicht zu der gewünschten
15 Festigkeitssteigerung führt, sondern teilweise sogar zu einem Festigkeitsverlust. Die vorliegende Erfindung will hier Abhilfe schaffen.

Es besteht ein wachsendes Interesse daran, den Anwendungsbereich des Resol-CO₂-Verfahrens zu erweitern. Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein
20 Bindemittelsystem für das Resol-CO₂-Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem Kerne mit erhöhter Festigkeit hergestellt werden können.

Diese Aufgabe wurde gelöst durch ein mit CO₂ härtpbares Bindemittelsystem umfassend ein Resolharz, mindestens ein Oxyanion und mindestens eine
25 stickstoffhaltige Verbindung ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Harnstoff, Melamin, Harnstoff/Formaldehydharzen und Melamin/Formaldehydharzen, bevorzugt aus Harnstoff und Harnstoff-/Formaldehydharzen.

Resole, welche die genannten Stickstoffverbindungen enthalten, sind an sich
30 bekannt. Beispiele solcher Bindemittel sind z.B. in US 3,306,864 und US 3,404,198 beschreiben. Die dort angegebenen Bindemittel lassen sich jedoch nicht mit CO₂ aushärten. Man benötigt zur Aushärtung entweder starke Säuren oder Salze starker Säuren als Reaktionsbeschleuniger. Außerdem sind beheizbare Formwerkzeuge

notwendig, da die Aushärtung der Sand/Bindemittelgemische zum Erreichen kurzer Härtingszeiten bei Temperaturen von ca. 150°C bis ca. 250°C erfolgen muß.

Weiterhin stellt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines mit CO₂ härtbaren Bindemittelsystems zur Verfügung, umfassend die Schritte: Bereitstellen eines Resolharzes und Mischen des Resolharzes mit mindestens einem Oxyanion und mindestens einer der vorstehend erwähnten stickstoffhaltigen Verbindungen. Das mit CO₂ härtbare Bindemittelsystem kann auch hergestellt werden, in dem die stickstoffhaltige Verbindung zumindest teilweise in das Resolharz einpolymerisiert wird. Hierbei werden zunächst Phenol und Aldehyd in Gegenwart der stickstoffhaltigen Verbindung kondensiert. Anschließend wird das erhaltende Resolharz mit mindestens einem Oxyanion gemischt. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die stickstoffhaltige Verbindung erst bei der Kernherstellung dem Sand getrennt zuzugeben und sie nicht zuvor in dem Bindemittelsystem zu lösen.

15

Die Erfindung betrifft ebenfalls eine Formmasse umfassend Aggregate und eine wirksam bindende Menge des erfindungsgemäßen Bindemittelsystems.

Weiterhin wird die Verwendung des erfindungsgemäßen Bindemittelsystems zur Herstellung eines Gießformteils beschrieben, wobei das Herstellungsverfahren die Schritte umfaßt:

- (1) Vermischen von Aggregaten mit einer wirksam bindenden Menge des erfindungsgemäßen Bindemittelsystem;
- (2) Einbringen des in Schritt (1) erhaltenen Gießgemischs in eine Form;
- 25 (3) Härten des Gießgemischs in der Form, um eine selbsttragende Form zu erhalten; und
- (4) anschließendes Entfernen des geformten Gießgemischs von Schritt (3) aus der Form und weiteres Härten, wodurch man ein hartes, festes, ausgehärtetes Gießformteil erhält.

30

Erfindungswesentlich ist die Zugabe einer stickstoffhaltigen Verbindung zu einem Oxyanion enthaltenden, mit CO₂ härtbaren Resolharz. Durch diese Maßnahme werden die Festigkeiten der Gießereikerne erhöht, wenn sie nach dem Härten einer Wärmebehandlung unterzogen werden.

Die stickstoffhaltige Verbindung kann zusätzlich zu einer Viskositätserniedrigung in den mit CO₂ härtbaren Resolharzen führen. Hohe Viskositäten der Bindemittelsysteme können sich negativ auf die Fließfähigkeit der damit hergestellten Sandmischungen auswirken, so daß sich die Formen bei der Kernproduktion teilweise nicht vollständig oder nur unter Anwendung hoher Drücke füllen lassen. Durch Zusatz der stickstoffhaltigen Verbindung kann die Bindemittelviskosität so eingestellt werden, daß eine gute Fließfähigkeit der Sandmischung gewährleistet ist. Hierbei eignet sich besonders Harnstoff als stickstoffhaltige Verbindung.

10

Resolharze werden durch Kondensation einer Phenolkomponente und einer Aldehydkomponente hergestellt. Deren Herstellung ist seit langem bekannt und ist z. B. in A. Garziella, L.A. Pilato, A. Knop, Phenolic Resins; Springer Verlag (2000) beschrieben.

15

Bevorzugt werden die in EP-A-0 323 096 und in DE-A-199 38 043 beschriebenen Resolharze verwendet. Die bevorzugten Aldehyd-Resolharze bestehen hauptsächlich aus Molekülen, in denen die benachbarten Phenolgruppen über Methylenbrücken zwischen den ortho- und para-Positionen verknüpft sind, da diese Moleküle eine größere Anzahl von Komplexierungsstellen für Oxyanionen besitzen. Moleküle, in denen die Phenolgruppen über ortho-ortho-Methylenbrücken verknüpft sind, haben sehr wenig Komplexierungsstellen für Oxyanionen und es ist deshalb bevorzugt, daß der Gehalt solcher Moleküle gering ist oder daß keine solchen Moleküle in den Resolharzen enthalten sind. Um dieses Ziel zu erreichen, sollten in den Phenolgruppen alle verfügbaren Positionen, die in ortho-Stellung zu der phenolischen Hydroxygruppe sind, als Methylolat geschützt sein.

20

Als Phenolverbindungen eignen sich neben dem besonders bevorzugten Phenol auch substituierte Phenole wie z. B. Kresole oder Nonylphenol, oder phenolische Verbindungen, wie z. B. Bisphenol-A, jeweils gegebenenfalls in Kombination mit Phenol.

25

30

Alle Aldehyde, die herkömmlich zur Herstellung von Resolharzen verwendet werden, können im Rahmen der Erfindung eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Formaldehyd, Butyraldehyd oder Glyoxal. Besonders bevorzugt ist Formaldehyd.

- 5 Die Resolharze werden durch Kondensation der Phenolkomponente und des Aldehyds in Gegenwart eines basischen Katalysators, wie Ammoniumhydroxid oder eines Alkalimetallhydroxids, hergestellt. Bevorzugt werden Alkalimetallhydroxid-Katalysatoren wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid verwendet. Um geeignete Resole für die Härtung durch CO_2 zu erhalten, d.h. solche mit einer ausreichenden
- 10 Anzahl an Methylolgruppen in ortho-Stellung zur phenolischen Hydroxylgruppe, wird die Polykondensation in aller Regel bei relativ niedrigen Temperaturen (ca. 65 bis 85°C) und mit einer Katalysatormenge von ca. 2 bis 3 Gew.% Alkalimetallhydroxid bezogen auf Phenol durchgeführt. Es kann dabei zweckmäßig sein, die Temperatur innerhalb des angegebenen Bereichs zu variieren. Weiterhin kann es vorteilhaft sein,
- 15 im Verlauf der Reaktion noch weiteres Alkalimetallhydroxid zuzugeben.

Das Molverhältnis von Aldehyd (gegeben als Formaldehyd) zu Phenol in dem Resolharz kann im Bereich von 1 : 1 bis 3 : 1 schwanken, ist aber bevorzugt im Bereich von 1,6 : 1 bis 2,5 : 1.

20

Im Rahmen dieser Erfindung werden sauerstoffhaltige Anionen als Oxyanionen bezeichnet. Als Oxyanionen eignen sich die in EP-A-323 096 und DE-A-199 38 043 beschriebenen Oxyanionen wie Aluminate, Borate und Stannate. Bevorzugt werden Aluminate, Borate und Gemische davon verwendet. Besonders bevorzugt sind Borate

25 und Gemische von Boraten mit Aluminaten.

Die borhaltigen und aluminiumhaltigen Oxyanionen können direkt in Form ihrer Salze eingesetzt werden. Die Salze enthalten vorzugsweise Alkali- oder Erdalkalimetalle als Kation, wobei besonders Natrium- und Kaliumsalze wegen ihrer leichten

30 Verfügbarkeit bevorzugt sind. Es ist aber ebenfalls möglich, die Oxyanionen in situ herzustellen. So bilden sich Aluminate beim Auflösen von Aluminiumverbindungen, wie z. B. Aluminiumhydroxid oder Aluminiumalkoholaten, in Lauge. Aluminiumalkoholate weisen die Formel $\text{Al}(\text{OR})_3$ auf, wobei R ein gesättigter oder ungesättigter, verzweigter oder unverzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10

Kohlenstoffatomen sein kann. Eine Lösung einer Borverbindung, wie z. B. Borsäure oder Borsäureester, in Lauge eignet sich als Lösung des borhaltigen Oxyanions. Als Lauge dient bevorzugt die Lösung einer Base in Wasser, die ebenfalls zum Mischen mit dem Resolharz verwendet wird.

5

Bei Gemischen von Aluminaten und Boraten liegt das Atomverhältnis Al : B der bor- und aluminiumhaltigen Oxyanionen im erfindungsgemäßen Bindemittelsystem bevorzugt im Bereich von 0,05 : 1 bis 1 : 1. In diesem Bereich werden mit dem erfindungsgemäßen Bindemittelsystem Kerne erhalten, die besonders gute
10 Festigkeiten aufweisen. Der besonders bevorzugte Bereich liegt zwischen 0,1 : 1 und 0,8 : 1. Das Verhältnis der Summe der Bor- und Aluminiumatome in den borhaltigen Oxyanionen und aluminiumhaltigen Oxyanionen zu der Anzahl der Phenolgruppen des Resolharzes beträgt bevorzugt zwischen 0,1 : 1,0 und 1,0 : 1,0, besonders bevorzugt zwischen 0,3 : 1,0 und 0,6 : 1,0.

15

Als stickstoffhaltige Verbindungen werden Harnstoff, Harnstoff/Formaldehydharze, Melamin oder Melamin/Formaldehydharze verwendet, vorzugsweise Harnstoff oder Harnstoff/Formaldehydharze. Beispiele geeigneter Harnstoff/Formaldehydharze sind die unter der Handelsbezeichnung Urecoll 118 (Feststoffgehalt 66,5%,
20 Stickstoffgehalt 21-22%) und Urecoll 135 (Feststoffgehalt 65%, Stickstoffgehalt 18-20%) bekannten Produkte der BASF AG. Besonders gute Ergebnisse werden mit Harnstoff erzielt.

Das erfindungsgemäße Bindemittelsystem kann daneben weitere übliche Zusätze wie
25 Wasser und Base enthalten. Als Base werden bevorzugt Alkalihydroxide, wie z. B. Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, verwendet. Das molare Verhältnis von Hydroxidionen zu der Phenolgruppe im Bindemittelsystem beträgt bevorzugt 0,5 : 1 bis 3,0 : 1. Wasser ist bevorzugt in einer Menge von 25 bis 50 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Bindemittelsystems enthalten. Das Wasser dient zum Lösen der
30 Base und ggf. der Oxyanionen. Außerdem soll es dem Bindemittel eine anwendungsgerechte Viskosität von 100 bis 700 mPa·s verleihen, damit beim Mischen mit dem Aggregat eine gleichmäßige Umhüllung gewährleistet ist. Die Viskosität wird mit Hilfe eines Brookfield-Rotationsviskosimeters bestimmt. Weitere

konventionelle Zusätze wie Alkohole, Glykole und Silane können in einer Menge von bis zu 25 Gew.-% in dem erfindungsgemäßen Bindemittelsystem enthalten sein.

Die stickstoffhaltige Verbindung kann auf mehrere Weisen bei der Herstellung von Gießereikernen eingesetzt werden. Sie kann bei der Herstellung des Resolharzes einkondensiert werden, sie kann zu dem Bindemittelsystem zugegeben werden oder sie kann getrennt von dem Bindemittelsystem direkt bei der Herstellung der Formkörper zu den Aggregaten gegeben werden. Selbstverständlich können diese Möglichkeiten miteinander kombiniert werden.

10

Grundsätzlich wird das Bindemittelsystem hergestellt, in dem das Resolharz mit Base, Wasser und den Oxyanionen vermischt wird. Es ist möglich, zunächst das Resolharz mit einer wäßrigen Lösung einer Base zu vermischen und anschließend die Oxyanionen, z. B. als Feststoff oder ebenfalls in Form einer wäßrigen Lösung, unterzumischen. Es ist ebenfalls möglich, zunächst die Oxyanionen mit Base und Wasser zu vermischen und diese Mischung mit dem Resolharz zu vermengen. Anschließend wird ggf. weitere Base und ggf. weiteres Wasser zugemischt.

15

Wenn die stickstoffhaltige Verbindung zumindest teilweise in das Resolharz einkondensiert werden soll, werden die Ausgangsstoffe des Resolharzes wie Phenol, Aldehyd, ggf. weitere Monomere und die stickstoffhaltige Verbindung (z. B. Harnstoff) miteinander vermischt und bei alkalischem pH polymerisiert. Im allgemeinen beträgt die Harnstoffmenge hierbei 0,1 bis 15% bezogen auf die Gesamtmenge des Bindemittels. Das so erhaltene Resolharz wird anschließend ggf. in Kombination mit weiteren üblichen Zusätze wie Wasser und Base als Bindemittelsystem eingesetzt.

25

In einer anderen Ausführungsform wird die stickstoffhaltige Verbindung nach der Polymerisation zu dem Resolharz gegeben. Das Resol, die stickstoffhaltige Verbindung und weitere Zusätze werden gemischt, um das erfindungsgemäße Bindemittelsystem zu erhalten. Die Menge an stickstoffhaltige Verbindung sollte im Bereich von 0,1 bis 15%, bevorzugt von 0,5 bis 12,5%, bezogen auf die Gesamtmenge des Bindemittels liegen.

30

Das erfindungsgemäße Bindemittelsystem kann in Kombination mit Aggregaten zum Herstellen von Formmassen verwendet werden, die für die Herstellung von Gießformteilen eingesetzt werden. Die Gießformteile werden z. B. beim Gießen von Metall eingesetzt. Die hierbei verwendeten Aggregate und die eingesetzten
5 Verfahrensschritte sind konventionell und z. B. aus EP-A-0 183 782 bekannt. Das Bindemittelsystem wird mit Sand oder einem ähnlichen Aggregat gemischt, um eine Formmasse herzustellen. Alternativ kann das Aggregat zunächst mit der stickstoffhaltigen Verbindung vermischt werden und anschließend das Bindemittel zugegeben werden. Die Formmasse enthält eine wirksam bindende Menge von bis zu
10 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Bindemittelsystems (bzw. die Summe von Bindemittel und getrennt zugegebene stickstoffhaltige Verbindung) bezogen auf das Gewicht der Aggregate. Verfahren, um eine gleichmäßige Mischung des Bindemittelsystems und des Aggregates zu erzielen, sind dem Fachmann bekannt. Die Mischung kann zusätzlich gegebenenfalls andere konventionelle Zutaten, wie
15 Eisenoxid, gemahlene Flachs- oder Holzfasern, Pech und mineralische Additive, enthalten. Um Gießformteile aus Sand herzustellen, sollte das Aggregat eine genügend große Partikelgröße aufweisen. Dadurch besitzt das Gießformteil eine ausreichende Porosität und flüchtige Verbindungen können während des Gießvorgangs entweichen. Die durchschnittliche Partikelgröße des Aggregates liegt
20 im allgemeinen zwischen 200 und 400 μm .

Für Standard-Gießformteile wird bevorzugt Sand als Aggregatmaterial verwendet, wobei zumindest 70 Gew.-% und bevorzugt mehr als 80 Gew.-% des Sandes Siliciumdioxid sind. Zirkon-, Olivin- und Chromitsand eignen sich ebenfalls als
25 Aggregatmaterialien.

Das Aggregatmaterial stellt den Hauptbestandteil bei Gießformteilen. In Gießformteilen aus Sand für Standardanwendungen beträgt der Anteil des Bindemittelsystems im allgemeinen bis zu 10 Gew.-%, häufig zwischen 0,5 und 7
30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Aggregates. Besonders bevorzugt werden 0,6 bis 5 Gew.-% Bindemittel bezogen auf das Gewicht des Aggregates verwendet.

Das Gießformteil wird gehärtet, so daß es seine äußere Form nach der Entfernung der Gießform behält. Konventionelle flüssige oder gasförmige Härtungssysteme können zum Härten des erfindungsgemäßen Bindemittelsystems verwendet werden.

- 5 So kann z. B. gasförmiges CO₂ durch das Gießteil geleitet werden. Es ist aber die Kalthärtung mit einem flüssigen Katalysator möglich. Beispiele sind die vom Wasserglas-Ester- und Resol-Ester-Verfahren bekannten Essigsäure- und Kohlensäureester.
- 10 Nach dem Entfernen der Gießformteile aus der Form nimmt ihre Festigkeit noch zu und erreicht nach ca. 5 bis 10 Stunden Lagerung bei Raumtemperatur ihren Endwert. Erhöhte Endfestigkeiten erhält man, wenn Gießformteile, die mit dem erfindungsgemäßen Bindemittel hergestellt wurden, nach der Entnahme aus der Form einer Wärmebehandlung unterzogen werden. Eine Verweilzeit von ca. 15 bis 60
- 15 Min. bei ca. 120 bis 200°C im konventionellen Ofen ist dabei im Allgemeinen ausreichend.

Mikrowellenöfen sind zur Wärmebehandlung in gleicher Weise geeignet, wobei die Verweilzeiten kürzer sind als im konventionellen Ofen (z.B. etwa 5 bis 20 Min. bei

20 einer eingestrahnten Energie von ca. 200 bis 1000 Watt). Die optimalen Bedingungen hängen jeweils von der Kerngröße und Kerngeometrie ab.

Um eine glatte Gußoberfläche zu erhalten, werden Gießformteile häufig mit einer sog. Schlichte überzogen. Darunter versteht man wäßrige oder alkoholische

25 Aufschlämmungen von feuerfesten Mineralien. Die Trägerflüssigkeiten, d.h. Wasser oder leichtflüchtige Alkohole wie z.B. Ethanol oder Isopropanol werden anschließend in konventionellen Öfen oder Mikrowellenöfen verflüchtigt, so daß sich die feuerfesten Mineralien als feine Schicht auf den Gießformteilen niederschlagen. Gießformteile, die mit dem erfindungsgemäßen Bindemittel hergestellt wurden, zeigen dabei die

30 gleichen Vorteile hinsichtlich der Festigkeiten wie bei der Wärmebehandlung ohne Schlichteüberzug.

Durch Gießen von Metall in flüssigem Zustand in oder um dieses Gießformteil, Kühlen und Verfestigen des Metalls, und anschließendes Abtrennen des gegossenen

Gegenstandes von dem Gießformteil kann ein Gegenstand aus Metall gegossen werden.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele weiter erläutert.

5

BEISPIELE

Alle Mengenangaben sind, soweit nicht anders erwähnt, in Gewichtsteilen angegeben. Die Viskosität wurde mit einem Brookfield-Viskosimeter gemessen und ist in mPa·s angegeben. Die Biegefestigkeit wurde nach der "Georg-Fischer"-Methode ermittelt und ist in N/cm² angegeben.

Beispiel 1 Nachträgliche Zugabe von Harnstoff zu handelsüblichen Resol-CO₂-Bindemitteln

15

1.1 Herstellung der Bindemittel

Unter gutem Rühren werden die in Tabelle 1 aufgeführten Mengen Harnstoff den handelsüblichen Resol-CO₂-Bindemitteln bei Raumtemperatur zugegeben. Es wird so lange gerührt, bis eine homogene Lösung entstanden ist.

20

Tabelle 1

| Bindemittel-Nr.: | Vergleich | | erfindungsgemäß | | | | | | | | | | | |
|---------------------------|-----------|-----|-----------------|-----|-----|-----|------|------|-----|------|------|------|------|------|
| | 1.1 | 1.2 | 1.3 | 1.4 | 1.5 | 1.6 | 1.7 | 1.8 | 1.9 | 1.10 | 1.11 | 1.12 | 1.13 | 1.14 |
| NOVANOL 140 ^{a)} | 100 | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | | | | | | |
| NOVANOL 180 ^{b)} | | 100 | | | | | | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Harnstoff | | | 0,5 | 2,5 | 5,0 | 7,5 | 10,0 | 12,5 | 0,5 | 2,5 | 5,0 | 7,5 | 10,0 | 12,5 |
| Viskosität | 236 | 388 | 230 | 211 | 190 | 173 | 159 | 146 | 378 | 328 | 285 | 250 | 222 | 197 |

25 a) Ashland-Südchemie-Kernfest GmbH (borathaltig)

b) Ashland-Südchemie-Kernfest GmbH (borat- und aluminathaltig)

Aus Tabelle 1 erkennt man, daß der Zusatz von Harnstoff zu einem handelsüblichen, mit CO₂ härtbaren alkalischen Phenolharz dessen Viskosität senkt.

5

1.2 Herstellung und Prüfung der Formstoff-/Bindemittelgemische

Zu 100 Gewichtsteilen Quarzsand H 32 (Quarzwerke GmbH, Frechen) werden jeweils 2,5 Gewichtsteile der in Tabelle 1 aufgeführten Bindemittel zugegeben und in einem Labormischer intensiv vermischt. Mit diesen Gemischen werden Prüfkörper nach DIN 52 401 hergestellt, die durch Begasen mit CO₂ (30 Sekunden, 2 Liter CO₂ pro Minute) ausgehärtet werden.

Die Festigkeiten der Probekörper werden nach der "Georg-Fischer"-Methode ermittelt. Dabei wird die Biegefestigkeit der Probekörper 30 Sekunden nach ihrer Herstellung (Sofortfestigkeiten) sowie nach 24 Stunden geprüft. Zur Ermittlung der Resistenz gegen hohe Luftfeuchtigkeit werden die Kerne jeweils unmittelbar nach ihrer Herstellung in eine Feuchteammer (98 % rel. Feuchte) gelegt und 24 Stunden darin gelagert. Anschließend erfolgt die Festigkeitsprüfung.

20

Um den Einfluß der Wärmebehandlung zu bestimmen, wird wie folgt vorgegangen:

Konventioneller Ofen: Die Kerne werden 10 Minuten nach ihrer Herstellung 30 Minuten lang in einem Umluftofen bei 150 °C gelagert. Nach dem Erkalten auf Raumtemperatur werden die Biegefestigkeiten geprüft.

Mikrowellenofen: Die Kerne werden 10 Minuten nach ihrer Herstellung 3 Minuten lang einer Mikrowellenbestrahlung ausgesetzt. Die eingestrahlte Energie wurde dabei schrittweise von 200 Watt bis 700 Watt erhöht (1 Min. 200 Watt, 1 Min. 500 Watt, 2 Min 700 Watt). Nach dem Erkalten auf Raumtemperatur werden die Biegefestigkeiten geprüft.

30

Das Ergebnis der Festigkeitsprüfung ist in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

| Bindemittel-Nr.: | Vergleich | | erfindungsgemäß | | | | | | | | | | | |
|------------------|-----------|-----|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|
| | 1.1 | 1.2 | 1.3 | 1.4 | 1.5 | 1.6 | 1.7 | 1.8 | 1.9 | 1.10 | 1.11 | 1.12 | 1.13 | 1.14 |
| Biegefestigkeit | | | | | | | | | | | | | | |
| sofort | 100 | 90 | 100 | 100 | 95 | 80 | 80 | 75 | 90 | 80 | 80 | 80 | 60 | 60 |
| 24 h | 190 | 220 | 190 | 200 | 220 | 200 | 210 | 200 | 220 | 230 | 210 | 210 | 200 | 190 |
| Wärmebehandl. | | | | | | | | | | | | | | |
| konv. Ofen | 205 | 115 | 225 | 210 | 305 | 305 | 355 | 275 | 150 | 200 | 245 | 305 | 280 | 280 |
| Mikrowellenofen | 270 | 240 | 290 | 325 | 340 | 350 | 340 | 325 | 260 | 265 | 285 | 320 | 310 | 320 |

Tabelle 2 zeigt, daß der Zusatz von Harnstoff zu einem handelsüblichen, mit CO₂ härtbaren alkalischen Phenolharz bei den mit diesen Bindemitteln hergestellten

5 Kernen eine Festigkeitssteigerung bewirkt, wenn die Kerne nach der CO₂-Härtung zusätzlich in einem konventionellen Ofen oder in einem Mikrowellenofen mit Wärme beaufschlagt werden.

10 **Beispiel 2** Zugabe von Harnstoff als separate Komponente zum Formstoff-/Bindemittelgemisch

2.1 Herstellung und Prüfung der Formstoff-/Bindemittelgemische

15 Zu 100 Gewichtsteilen Quarzsand H 32 (Quarzwerke GmbH, Frechen) werden 2,5 Gewichtsteile NOVANOL 180 zugegeben und in einem Labormischer intensiv vermischt. Anschließend werden diesem Formstoff/Bindemittelgemisch 0,15 Gewichtsteile Harnstoff in fester Form bzw. 0,375 Gewichtsteile einer wäßrigen 40%igen Harnstofflösung zugegeben und diese ebenfalls intensiv untergemischt.

20 Danach wird, wie unter 1.2 beschrieben, mit CO₂ ausgehärtet und die Festigkeitsprüfungen durchgeführt.

Das Ergebnis der Festigkeitsprüfungen ist in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

| | Vergleich | erfindungsgemäß | |
|-------------------------|-----------|-----------------|-------|
| Bindemittel-Nr.: | 1.2 | 2.1 | 2.2 |
| NOVANOL 180 a) | 100 | 100 | 100 |
| Harnstoff | | 0,15 | |
| Harnstofflösung [40%ig] | | | 0,375 |
| Biegefestigkeiten | | | |
| sofort | 90 | 85 | 80 |
| 24 h | 220 | 210 | 210 |
| Wärmebehandlung | | | |
| konventioneller Ofen | 115 | 240 | 310 |
| Mikrowellenofen | 240 | 290 | 320 |

a) Ashland-Südchemie-Kernfest GmbH (borat- und aluminathaltig)

- 5 Es ist ersichtlich, daß der Zusatz von Harnstoff als separate Komponente eine Festigkeitssteigerung bewirkt, wenn die Kerne in einem konventionellen Ofen oder einem Mikrowellenofen mit Wärme beaufschlagt werden.
- 10 **Beispiel 3** Zugabe des Harnstoffs zu Beginn der Kondensation des Resolharzes

3.1 Herstellung der Bindemittel

3.1.1 Vergleichsbeispiel

15

440 g Phenol, 220 g Wasser, 80 g Glykol, 260 g Paraformaldehyd und 10 g 30%ige Natronlauge werden vermischt und auf 65°C erwärmt. Nach dem Abklingen der Exotherme gibt man weitere 20 g 30%ige Natronlauge zu und erhöht die Produkttemperatur auf 80°C. Diese Temperatur hält man so lange konstant, bis die

Produktviskosität ca. 100 mPa·s beträgt. Anschließend gibt man portionsweise insgesamt 400 g 50%ige Kalilauge zu und rührt den Ansatz so lange bei 80°C, bis die Viskosität auf ca. 300 mPa·s gestiegen ist. Danach kühlt man das Resol ab. Aus diesem Resol wird durch Zugabe von weiterer Kalilauge, Oxyanionen
5 (Borat/Aluminat), Glykolen und Silan das CO₂-härtbare Bindemittel Novanol 180 hergestellt.

3.1.2 Harnstoffhaltiges Resol (erfindungsgemäß)

10 Der unter 3.1.1 beschriebene Ansatz wird wiederholt mit dem Unterschied, daß am Anfang 6 % Harnstoff bezogen auf die Gesamtmenge des Bindemittels zugesetzt werden.

Die übrigen Bestandteile, ihr Verhältnis zueinander und die Reaktionsbedingungen
15 bleiben unverändert.

3.2 Herstellung und Prüfung der Bindemittelgemische

Die Herstellung und Prüfung der Formstoff-/Bindemittelgemische erfolgt wie in 1.2
20 beschrieben.

Das Ergebnis der Festigkeitsprüfung ist in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4

| | Vergleich | erfindungsgemäß |
|----------------------|-------------------|-------------------|
| Bindemittel-Nr.: | 1.2 ^{a)} | 3.1 ^{b)} |
| Biegefestigkeiten | | |
| sofort | 90 | 70 |
| 24 h | 220 | 200 |
| | | |
| Wärmebehandlung | | |
| konventioneller Ofen | 115 | 240 |
| Mikrowellenofen | 240 | 270 |

- a) NOVANOL 180, Ashland-Südchemie-Kernfest GmbH (borat- und aluminathaltig)
 b) enthält 6 % Harnstoff

Es zeigt sich, daß durch Zugabe des Harnstoffs zu Beginn der Kondensation des alkalischen Phenolharzes CO₂-härtbare Bindemittel erhalten werden, aus denen Kerne hergestellt werden können, die bei Erwärmung in einem konventionellen Ofen oder einem Mikrowellenofen höhere Festigkeiten aufweisen als Kerne, die mit einem Bindemittel gefertigt wurden, der keinen Harnstoff enthält.

10

Beispiel 4 Nachträgliche Zugabe von Harnstoffharzen zu handelsüblichen Resol-CO₂-Bindemitteln

4.1 Herstellung der Bindemittel

15

Die Herstellung der Bindemittel erfolgt wie unter 1.1 beschrieben, wobei an Stelle von Harnstoff die in Tabelle 5 angegebene Menge an Harnstoff/Formaldehydharzen in das handelsübliche Resol-CO₂-Bindemittel eingemischt werden.

20 Tabelle 5

| | Vergleich | erfindungsgemäß | |
|---------------------------|-----------|-----------------|-----|
| Bindemittel-Nr.: | 1.2 | 4.1 | 4.2 |
| NOVANOL 180 ^{a)} | 100 | 100 | 100 |
| Urecoll 118 ^{b)} | | 5 | |
| Urecoll 135 ^{b)} | | | 5 |

- a) Ashland-Südchemie-Kernfest GmbH (borat- und aluminathaltig)
 b) Harnstoff/Formaldehydharz der BASF AG

25 4.2 Herstellung und Prüfung der Formstoff-/Bindemittelgemische

Die Herstellung und Prüfung der Formstoff-/Bindemittelgemische erfolgt wie unter 1.2 beschrieben. Das Ergebnis der Festigkeitsprüfung ist in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6

| | Vergleich | erfindungsgemäß | |
|--|-----------|-----------------|-----|
| Bindemittel-Nr.: | 1.2 | 4.1 | 4.2 |
| Biegefestigkeiten [N/cm ²] | | | |
| sofort | 90 | 90 | 90 |
| 24 h | 220 | 210 | 220 |
| Wärmebehandlung | | | |
| konventioneller Ofen | 115 | 190 | 190 |
| Mikrowellenofen | 240 | 260 | 270 |

Aus Tabelle 6 erkennt man, daß der Zusatz von Harnstoffharzen zu einem handelsüblichen, mit CO₂ härtbaren alkalischen Resolharz bei den mit diesen Bindemitteln hergestellten Kernen eine Festigkeitssteigerung bewirkt, wenn die Kerne nachträglich in einem konventionellen Ofen oder in einem Mikrowellenofen mit Wärme beaufschlagt werden.

5

PATENTANSPRÜCHE

1. Ein mit CO₂ härtpbares Bindemittelsystem umfassend:
 - (a) ein Resolharz, und
 - (b) mindestens ein Oxyaniongekennzeichnet dadurch, daß das Bindemittelsystem weiterhin mindestens eine stickstoffhaltige Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Harnstoff, Harnstoff/Formaldehydharze, Melamin und Melamin/Formaldehydharzen enthält.
- 10
2. Bindemittelsystem nach Anspruch 1, wobei die stickstoffhaltige Verbindung Harnstoff und Harnstoff/Formaldehydharze sind.
 3. Bindemittelsystem nach Anspruch 1 oder 2, wobei das mindestens eine Oxyanion Aluminat, Borat oder ein Gemisch davon ist.
- 15
4. Verfahren zur Herstellung eines mit CO₂ härtpbaren Bindemittelsystems umfassend die Schritte:
 - (1) Bereitstellen eines Resolharzes;
 - (2) Mischen des Resolharzes mit mindestens einem Oxyanion und mindestens einer stickstoffhaltigen Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Harnstoff, Harnstoff/Formaldehydharze, Melamin und Melamin/Formaldehydharze.
- 20
- 25
5. Verfahren zur Herstellung eines mit CO₂ härtpbaren Bindemittelsystems umfassend die Schritte:
 - (1) Bereitstellen eines Resolharzes durch Kondensation von Phenol und Aldehyd in Gegenwart einer stickstoffhaltigen Verbindung ausgewählt aus
- 30

der Gruppe bestehend aus Harnstoff, Harnstoff/Formaldehydharzen, Melamin und Melamin/Formaldehydharzen.

(2) Mischen des Resolharzes mit mindestens einem Oxyanion.

- 5 6. Formmasse umfassend Aggregate, ein Oxyanion, eine stickstoffhaltige Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Harnstoff, Harnstoff/Formaldehydharzen, Melamin und Melamin/Formaldehydharzen und eine wirksam bindende Menge eines mit CO₂ härtbaren Resolharzes.
- 10 7. Formmasse umfassend Aggregate und eine wirksam bindende Menge eines Bindemittelsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
8. Verwendung eines Bindemittelsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung eines Gießformteils, wobei das Herstellungsverfahren die Schritte umfaßt:
- 15 (1) Vermischen von Aggregaten mit einer wirksam bindenden Menge des Bindemittelsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 3 oder des Bindemittelsystems, das gemäß einem der Verfahren nach Anspruch 4 oder 5 erhältlich ist;
- 20 (2) Einbringen des in Schritt (1) erhaltenen Gießgemischs in eine Form;
- (3) Härten des Gießgemischs in der Form, um eine selbsttragende Form zu erhalten; und
- (4) anschließendes Entfernen des geformten Gießgemischs von Schritt (3) aus der Form und weiteres Härten, wodurch man ein hartes, festes,
- 25 ausgehärtetes Gießformteil erhält.
9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem das Gießgemisch gehärtet wird durch Behandeln des Gießgemischs mit gasförmigen Kohlendioxid.
- 30 10. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem das Gießgemisch gehärtet wird durch Zumischen eines Essigsäureesters oder Kohlensäureesters zum Gießgemisch.
11. Verwendung nach einem der Ansprüche 8 bis 10, bei dem das weitere Härten durch eine Wärmebehandlung ggf. nach Überziehen mit Schlichte erfolgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 02/02542

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08L61/34 C08L61/06

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 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | US 3 306 864 A (LANG EDWARD J ET AL) 28 February 1967 (1967-02-28) cited in the application example 5 column 4, line 16 - line 17 --- | 1-11 |
| X | US 3 404 198 A (GUYER VERNON L) 1 October 1968 (1968-10-01) cited in the application column 2, line 15 - line 18 column 5, line 8 - line 10 example 1 --- | 1-11 |
| X | WO 97 18913 A (ASHLAND INC) 29 May 1997 (1997-05-29) page 3, line 10 - line 30 page 7, line 18 - line 19 --- | 1-11 |
| | -/-- | |

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

9 October 2002

Date of mailing of the international search report

17/10/2002

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

Müller, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 02/02542

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | US 4 075 155 A (PHILIPPS THOMAS E) 21 February 1978 (1978-02-21) example 2 column 5, line 39 - line 40 --- | 1-11 |
| A | US 5 071 940 A (DORMEYER DIETER ET AL) 10 December 1991 (1991-12-10) column 1, line 44 -column 2, line 1 ----- | 10 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 02/02542

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|--|--|
| US 3306864 | A | 28-02-1967 | NONE | |
| US 3404198 | A | 01-10-1968 | DE 1508607 A1 FR 1487666 A GB 1149903 A | 30-10-1969 07-07-1967 23-04-1969 |
| WO 9718913 | A | 29-05-1997 | AU 1078797 A WO 9718913 A1 | 11-06-1997 29-05-1997 |
| US 4075155 | A | 21-02-1978 | NONE | |
| US 5071940 | A | 10-12-1991 | DE 3903953 A1 CA 2008814 A1 EP 0383098 A1 NO 900635 A | 16-08-1990 10-08-1990 22-08-1990 13-08-1990 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 02/02542

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08L61/34 C08L61/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C08L

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, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | US 3 306 864 A (LANG EDWARD J ET AL) 28. Februar 1967 (1967-02-28) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 5 Spalte 4, Zeile 16 - Zeile 17 --- | 1-11 |
| X | US 3 404 198 A (GUYER VERNON L) 1. Oktober 1968 (1968-10-01) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 15 - Zeile 18 Spalte 5, Zeile 8 - Zeile 10 Beispiel 1 --- | 1-11 |
| X | WO 97 18913 A (ASHLAND INC) 29. Mai 1997 (1997-05-29) Seite 3, Zeile 10 - Zeile 30 Seite 7, Zeile 18 - Zeile 19 --- | 1-11 |
| | -/-- | |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Oktober 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/10/2002

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

Müller, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 02/02542

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | US 4 075 155 A (PHILIPPS THOMAS E) 21. Februar 1978 (1978-02-21) Beispiel 2 Spalte 5, Zeile 39 - Zeile 40 --- | 1-11 |
| A | US 5 071 940 A (DORMEYER DIETER ET AL) 10. Dezember 1991 (1991-12-10) Spalte 1, Zeile 44 - Spalte 2, Zeile 1 ----- | 10 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 02/02542

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|--|--|
| US 3306864 | A | 28-02-1967 | KEINE | |
| US 3404198 | A | 01-10-1968 | DE 1508607 A1 FR 1487666 A GB 1149903 A | 30-10-1969 07-07-1967 23-04-1969 |
| WO 9718913 | A | 29-05-1997 | AU 1078797 A WO 9718913 A1 | 11-06-1997 29-05-1997 |
| US 4075155 | A | 21-02-1978 | KEINE | |
| US 5071940 | A | 10-12-1991 | DE 3903953 A1 CA 2008814 A1 EP 0383098 A1 NO 900635 A | 16-08-1990 10-08-1990 22-08-1990 13-08-1990 |