



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 647 344 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
19.04.2006 Patentblatt 2006/16

(51) Int Cl.:
B22F 9/02^(2006.01) B22F 1/00^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **04024405.5**

(22) Anmeldetag: **13.10.2004**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL HR LT LV MK

(71) Anmelder: **Metco GmbH
55218 Ingelheim (DE)**

(72) Erfinder:
• **Der Erfinder hat auf seine Nennung verzichtet.**

(74) Vertreter: **Grünecker, Kinkeldey,
Stockmair & Schwanhäusser
Anwaltssozietät
Maximilianstrasse 58
80538 München (DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung von Eisen- oder Stahlpulvern für den Metallpulverspritzguss**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Eisen- oder Stahlpulvern für den Metallpulverspritzguss. Mit der vorliegenden Erfindung wird ein kostengünstiges Verfahren zur Herstellung von Eisen- oder Stahlpulvern für den Metallpulverspritzguss angegeben, bei dem metallhaltiges Ausgangsmaterial

als Salz in einem Bad gelöst wird, die in dem Bad gebildete Lösung als Tropfen aus dem Bad abgeführt und getrocknet wird und das in dem Tropfen enthaltene Metallsalz zu einem Eisen- oder Stahlpulverkorn umgesetzt wird.

EP 1 647 344 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Eisen- oder Stahlpulvern für den Metallpulverspritzguss.

[0002] Der Metallpulverspritzguss ist ein Verfahren zum Herstellen von gesinterten Metallteilen. Im Metallspritzguss wird aus einem sogenannten Feedstock, der aus einem polymeren Binder und einem Metallpulver besteht, mittels einer konventionellen Spritzgussmaschine der Kunststoffverarbeitung zunächst ein Formteil hergestellt. Dieser so genannte Grünling wird anschließend entbindert, d.h. der polymere Binder, der bei der spritzgießtechnischen Verarbeitung mit dem Metallpulver eine hoch gefüllte fließfähige Suspension gebildet hat, wird entfernt. Der dabei hergestellte Bränling wird nachfolgend einem Sinterprozess unterzogen, um ein Sinterteil mit der gewünschten Dichte zu erhalten.

[0003] Bei diesem Verfahren kommen als Ausgangsmaterial Metallpulver auf Eisenbasis zum Einsatz, an welche besondere Anforderungen hinsichtlich der Partikelform und Größe gestellt werden. So sollen die Partikel im Hinblick auf die gewünschten Fließeigenschaften der hochgefüllten Suspension eine sphärische Form haben. Darüber hinaus müssen die Partikel insbesondere im Verhältnis zu den Spaltmaßen der Verarbeitungsmaschinen relativ klein sein.

[0004] Ferner hat das Pulver hinsichtlich seiner Fließeigenschaften besonderen Anforderungen genügen. Denn mit dem Binder wird zwar eine hoch gefüllte Suspension erzeugt, die Fließeigenschaften derselben werden aber nicht nur von der Viskosität und den Haftungseigenschaften des Binders gegenüber dem Pulver beeinflusst, sondern insbesondere auch von dem Fließverhalten der Pulver als solches. Ein geringer Widerstand der Pulver gegenüber Fließen begünstigt die Verarbeitung bei der Formgebung des Feedstocks in einer herkömmlichen Spritzgießmaschine. Darüber hinaus muss die Korngrößenverteilung der Metallpulver so gewählt werden, dass möglichst eine Entmischung zwischen dem Binder einerseits und dem Pulver andererseits verhindert wird. Diese Entmischung kann insbesondere dann vorkommen, wenn der Feedstock gegen einen erhöhten Widerstand in die Spritzgießform eingebracht werden soll. Die hierzu erforderliche Druckdifferenz kann den Binder durch die in der Suspension enthaltenen Pulverkörner hindurch ausdrücken, und zwar insbesondere dann, wenn diese zu einer gewissen Brückenbildung neigen, beispielsweise aufgrund einer nicht exakt sphärischen Kornform und/oder aufgrund von Agglomerationsneigungen des Pulvers.

[0005] Neben den vorerwähnten Anforderungen hinsichtlich der Qualität der Metallpulver ist ferner zu beachten, dass das Verfahren zur Herstellung derselben einen hohen Ausstoß hat, da sich der pulvermetallurgische Spritzguss wirtschaftlich erst bei der Massenherstellung von Bauteilen mit komplexer Geometrie einsetzen lässt.

[0006] Metallpulver, insbesondere Eisen- oder Stahl-

pulver, für den Pulverspritzguss können durch Verdüsung aus der Schmelze oder durch chemische Prozesse (Carbonyleisen-Verfahren) hergestellt werden. Das bekannte Verfahren der Wasserverdüsung - Verdüsung aus der Schmelze und anschließendes Abkühlen mit Wasser - führt dabei zu Pulvern, die den obigen Anforderungen nicht genügen. Die schnelle Abkühlung mit Wasser führt zu unregelmäßigen Pulvergeometrien, die für den Pulverspritzguss ungeeignet sind.

[0007] Bei der Gasverdüsung wird ähnlich wie bei der Wasserverdüsung flüssiges Metall aus der Schmelze als Aerosol verdüst und anschließend mit Gas abgekühlt und erstarrt. Da bei der Gasabschreckung der Wärmeübergang weniger schnell als bei der Wasserabschreckung erfolgt, können die Partikel in der Regel die energetisch günstigste Form, nämlich die sphärische Form einnehmen. Typische Partikelgrößen von kommerziell verfügbaren verdüsten Metallpulvern für den Metallpulverspritzguss liegen bei zwischen 10 und 50 µm.

[0008] Bei der Carbonyleisenzersetzung wird Eisen - zumeist aus Schrott - zunächst in Eisenpentacarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) umgewandelt. Dieses Eisenpentacarbonyl wird nachfolgend thermisch zersetzt. Die entstehenden Partikel weisen ebenfalls eine sphärische Form auf und besitzen typischerweise eine Partikelgröße von zwischen 1 und 10 µm. Während bei der Metallverdüsung zumeist ein Stahlpulver hergestellt wird, ergibt der Carbonyleisenprozeß ein chemisch reines Eisenpulver. Für den Metallpulverspritzguß müssen diesem Pulver andere Legierungselemente in Pulverform beigemischt werden.

[0009] Die vorerwähnten Verfahren zur Herstellung von Eisen- und Stahlpulvern für den Metallpulverspritzguss haben für sich jeweils spezifische Nachteile. So muss das Wasser- bzw. Gasverdüsen aus einer Schmelze des Vormaterials erfolgen, was zu einem erhöhten Energiebedarf führt. Weiterhin muss das Abschreckmedium umlaufend gekühlt und gegebenenfalls vor Verunreinigung gereinigt werden, bevor dieses wieder in die Atmosphäre abgegeben oder wieder verwendet werden kann. Energieaufwendig ist ebenfalls die Herstellung von Carbonyleisenpulvern im Wege der thermischen Zersetzung.

[0010] Aus dem Stand der Technik sind eine Vielzahl von Lösungsvorschlägen bekannt, die Eigenschaften von Metallpulvern für die Pulvermetallurgie in günstiger Weise zu beeinflussen. So schlägt beispielsweise die WO 99/59753 vor, anorganische Oxide mit einem mittleren Korngrößendurchmesser von weniger als 500 nm dem Eisenpulver zuzusetzen, um dessen Fließeigenschaften günstig zu beeinflussen. Ähnliche Vorschläge, die insbesondere die Fließ- und Kompressionseigenschaften von Eisenpulvern für das Pulverpressen begünstigen, sind beispielsweise auch aus der US-3,357,818; US-5,132,338 sowie US-4,946,499 bekannt. Auch die US-5,976,215 offenbart ein Eisenpulver für die Pulvermetallurgie, welches durch Zugabe eines thermoplastischen Haftvermittlers gegenüber Segregation unter-

schiedlich großer Pulverkörner besser geschützt ist.

[0011] Der vorliegenden Erfindung liegt das Problem zugrunde, ein kostengünstiges und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von Eisen- oder Stahlpulvern für den Metallpulverspritzguss anzugeben, welches den obigen Anforderungen gerecht wird.

[0012] Zur Lösung dieses Problems wird mit der vorliegenden Erfindung ein Verfahren mit den Merkmalen von Anspruch 1 vorgeschlagen.

[0013] Es hat sich überraschenderweise herausgestellt, dass Eisen- oder Stahlpulver für den pulvermetallurgischen Spritzguss unter Beachtung der hier erforderlichen Korngrößen und Korngrößenverteilungen sowie der gewünschten Form der Pulverkörner wirtschaftlich und mit hohem Ertrag auch mit einem vollkommen anderen Verfahren als den bekannten und insofern gängigen Pulverherstellungsverfahren hergestellt werden kann, in dem das eisenhaltige Basismaterial als Salz in einem Bad aufgelöst und die in dem Bad gebildete Lösung als Tropfen aus dem Bad abgeführt wird. Das in dem Tropfen enthaltene Eisen wird zu Pulverkörnern getrocknet. Vorzugsweise wird bei dieser Trocknung aus jedem separat aus dem Bad abgeführten Tropfen ein separates Pulverkorn des Eisen- bzw. Stahlpulvers erzeugt. Durch Trocknung der Lösung entsteht zunächst ein Pulver des Eisensalzes. Dieses wird anschließend zu dem reinen Eisenpulver umgesetzt. Die Umsetzung von Eisensalz zu Eisenpulver kann durch Reduktion oder durch thermische Spaltung erfolgen.

[0014] Die Trocknung des Tropfens kann in einer Weise erfolgen, dass bereits während der Trocknung das Metallpulver gewonnen wird. Bei dieser Trocknung kommen insbesondere Gegenstromverfahren zum Einsatz, bei denen der Tropfen vorzugsweise mittels Schwerkraft in einem Sprüh- bzw. Trocknungsturm bewegt und entgegen der Bewegungsrichtung mit einem Gas, vorzugsweise einem erhitzten Reaktionsgas bestrahlt wird, welche die Gewinnung des Metalls fördert.

[0015] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Eisen- oder Stahlpulvern für den Metallpulverspritzguss ist vollkommen neu und unterscheidet sich grundsätzlich von sämtlichen bekannten Verfahren zur Herstellung solcher Pulver. Allein aus der US-6,159,267 ist ein Verfahren zum Trocknen einer Flüssigkeit bekannt, die Palladiumsalze enthält und mit dem sich Palladiumkörner mit einer mittleren Korngröße von zwischen 0,1 und 0,5 μm erzeugen lassen. Diese sehr feinkörnigen Pulver werden zur Verbesserung der Leitfähigkeit elektrischer Bauteile mittels Dünn- oder Dickfilmtechnologien auf die Oberfläche von Leiterplatten oder dergleichen aufgebracht. Das in diesem Stand der Technik beschriebene Pulver ist jedoch für die Herstellung von dreidimensionalen Bauteilen im Wege der Pulvermetallurgie, insbesondere im Wege des pulvermetallurgischen Spritzgießens untauglich.

[0016] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Pulver mit einer mittleren Korngröße, insbesondere von zwischen 1 und 100 μm , vorzugsweise zwischen 2

und 50 μm hergestellt, wozu insbesondere die Anregung der Flüssigkeit zur Erzeugung geeigneter großer Tropfen des Metallsalzes in geeigneter Weise angepasst wird.

[0017] Zur Generierung der erforderlichen Tropfen wird vorzugsweise das Bad frequenzangeregt, insbesondere durch Anregung im Ultraschallbereich. Von dem so angeregten schwingenden Bad springen einzelne Tropfen geeigneter Korngröße von der Oberfläche des Bades ab. Der so gebildete Nebel wird vorzugsweise durch eine insbesondere tangential über die Oberfläche des Bades streichende Gasströmung abgefördert. Alternativ ist auch eine Tropfenerzeugung mittels Verdüsung, beispielsweise durch Durchströmung einer Gasinjektionsdüse möglich. Diese kann insbesondere zusätzlich mittels Ultraschall angeregt werden, um die Ausbildung sehr feiner Tropfen des eisenhaltigen Salzes zu begünstigen.

[0018] Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Eisen- oder Stahlpulver weist vorzugsweise einen Masseanteil von wenigstens 45 Gew.-% auf, der in der Korngrößenfraktion zwischen 2 und 30 μm liegt. Der Anteil der Korngrößenfraktion unterhalb einer Korngröße von 1 μm liegt hierbei bei weniger als 1 Gew.-% oder weniger. Der Masseanteil der großen Körner mit einem Durchmesser von $\geq 45 \mu\text{m}$ ist auf weniger als 10% beschränkt. Bei dieser Korngrößenverteilung sind keine Körner größer als 80 μm in dem Pulver enthalten.

[0019] Besonders bevorzugt ist indes eine Korngrößenverteilung, bei der wenigstens 45 Gew.-% des Pulvers in einem Korngrößenintervall von zwischen 1 und 15 μm liegen. Vorzugsweise liegt der untere Grenzwert dieser Fraktion bei 2 μm . Der Anteil von Körnern kleiner 0,5 μm liegt unterhalb von 1 Gew.-%. Sehr große Körner mit einer Korngröße von über 20 μm sind auf einen Masseanteil von 10% oder weniger, bezogen jeweils auf die Gesamtmasse des Pulvers, bei dieser bevorzugten Korngrößenverteilung mit einer maximalen Korngröße im Pulver von 50 μm beschränkt.

[0020] Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Tropfen mit einem Durchmesser von 8 μm bis 200 μm erzeugt. Die Größe und Größenverteilung der Tropfen lässt sich insbesondere dadurch kontrollierbar einstellen, dass die Tropfen von einem Flüssigkeitsfilm vorbestimmter Filmdicke der in einer in Schwingung versetzten Wanne ausgebildet wird, abspringen. Die Größe und Größenverteilung der Tropfen lässt sich insbesondere dadurch kontrollierbar einstellen, dass die Tropfen von einem Flüssigkeitsfilm vorbestimmter Filmdicke der in einer in Schwingung versetzten Wanne ausgebildet wird, abspringen. Der kleinste erzeugte Tropfen hat vorzugsweise einen kleinsten Durchmesser von 4 μm , bevorzugt von 8 μm .

[0021] Diese Korngrößenverteilung wird vorzugsweise unmittelbar nach dem Trocknen der Tropfen erhalten, was bedeutet, dass keine Klassifizierung des getrockneten Metallpulvers nachgeschaltet werden muss.

[0022] Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Eisen enthal-

tender Feststoff zu Eisen(II)-chlorid gelaugt. Die Laugung kann beispielsweise mit Salzsäure oder mit Eisen(III)-chlorid erfolgen. Durch die Laugung entsteht - in beiden Fällen - Eisen(II)-chlorid. Diese Eisen(II)-chlorid-Lösung kann entweder direkt den Folgeprozessen zur Pulverherstellung zugeführt werden oder zunächst durch Chlorierung mittels Chlorgas in Eisen(III)-chlorid überführt werden. Der Folgeprozess auf Basis Eisen(III)-chlorid ist hinsichtlich der thermischen Spaltung vorteilhaft, da diese bei niedrigen Temperaturen abläuft.

[0023] Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung wird das in dem Bad enthaltene Salz zunächst in Pulverform getrocknet. Hierzu werden die Tropfen vorzugsweise einem Ofen zugeführt, beispielsweise über ein die Tropfen mitschleppendes Reaktions- oder Inertgas. Am Ende dieses Trocknungsschrittes liegt das Salz in Pulverform vor und kann zwischengelagert werden. Das pulverförmige Salz wird dann einem weiteren Behandlungsschritt zur Gewinnung des Stahl- bzw. Eisenpulvers durch Reduktion oder durch thermische Spaltung zugeführt. Es hat sich gezeigt, dass beispielsweise Wirbelschichtöfen für eine solche Verfahrensführung nicht geeignet sind, da sie die gewünschte Pulverform nicht zuverlässig erhalten. Dementsprechend wird vorzugsweise das Salz in einem Trocknungsturm in Schwerkraftrichtung bewegt. Zur thermischen Spaltung wird dieser mit Inertgas im Gegenstrom beaufschlagt, zur Reduktion vorzugsweise mit Wasserstoff. Am unteren Ende des Trocknungsturmes wird folglich das Stahl- oder Eisenpulver erhalten. Der Prozessschritt der Tropfentrocknung und der Umsetzung von Eisensalz zu Eisen kann auch in einem Verfahrensschritt zusammengeführt werden. Die Trennung der Verfahrensschritte gibt jedoch eine Möglichkeit zur kostengünstigen Klassifizierung auf Basis des Vorproduktes des Eisensalz-Pulvers.

[0024] Vorzugsweise wird bei der Verfahrenswahl der Reduktion mit einer Laugung mit Salzsäure verbunden. Dies ermöglicht die Rückgewinnung der benötigten Salzsäure in der Reduktion des Eisensalzes. Dahingegen wird die thermische Spaltung mit der Laugung mit Eisen(III)-chlorid verknüpft. Hierbei kann das zur Herstellung des Eisen(III)-chlorids benötigte Chlorgas in der thermischen Spaltung wieder gewonnen werden.

[0025] Die vorstehende Erfindung soll nachfolgend anhand von zwei Ausführungsbeispielen näher erläutert werden. Als erster Prozessschritt werden Stahlspäne in Salzsäure gelaugt. Bei den Stahlspänen handelt es sich um Abfallmaterial aus dem Bereich der Warmumformung, der Stahltyp ist ein SAE 8620. Die Laugung erfolgt bei 80°C innerhalb von 2 Stunden in 32%-tiger Salzsäure. Die Eisenchloride liegen in der Salzsäure in einer Konzentration von zwischen 450 g/l und 150 g/l vor. Die optimale Konzentration wird unter Berücksichtigung des Einflusses auf die Viskosität der Lösung und somit auf den Tropfendurchmesser gewählt. Die Lösung wird gefiltert, um unlösliche Kohlenstoffanteile abzutrennen.

[0026] Im zweiten Schritt wird die Lösung in einen Ultraschallfrequenzgenerator gegeben. Durch Schwingun-

gen des Gefäßbodens werden an der Flüssigkeitsoberfläche Tropfen definierter Größe generiert. Bei dem Ausführungsbeispiel wurde eine Frequenz von 800 kHz an den Gefäßboden angelegt. Die dabei erzeugten Tropfen wurden mittels einer, die Oberfläche tangential überstreichenden Wasserstoff-Strömung von 1 l/min abtransportiert. Der resultierende Tröpfchennebel wurde bei den orientierenden Versuchen im Labormaßstab durch einen Quarzofen mit einem Volumen von 0,015 l durchgeleitet, entsprechend einer Verweilzeit der Tropfen im Ofen von 0,9 Sekunden.

[0027] Bei dieser Verfahrensführung ergab sich ein chlorfreies Stahlpulver mit sphärischer Partikelform und einer durchschnittlichen Partikelgröße von ca. 5 µm. Das Stahlpulver enthielt die identische Legierungszusammensetzung wie das Ausgangspulvers bis aus den in der Laugung nicht löslichen Bestandteil Kohlenstoff.

[0028] Bei einem alternativen Ausführungsbeispiel wird Eisen in Form von Stäben, Blöcken bzw. Spänen in ein Eisen(III)-chloridbad eingebracht und dort gelaugt. Das hierbei gewonnene Eisen(II)-chlorid wird durch Einleiten von Chlorgas in das Chloridbad aufchloriert zu Eisen(III)-chlorid. Aus diesem Bad werden Tropfen gewonnen, beispielsweise durch Eindüsen des Bades in einen Sprühturm. Aus diesem Sprühturm wird getrocknetes Eisenchloridsalz ausgefördert. Das Eisenchloridsalz wird einem Ofen, beispielsweise einem Induktionsofen mit einem darin eingeschobenen Glasrohr zugeführt, welches sich in vertikaler Richtung streckt. Dieser Ofen wird kontinuierlich von oben mit Eisenchlorid-Pulver beladen, welches in Gegenrichtung der Eisenchloridbeladung mit Stickstoff beströmt wird, um die in dem Ofen bei der thermischen Spaltung entstehenden Chlor-Anionen am oberen Ende des Ofens auszufördern. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass bei dieser thermischen Spaltung Eisen(III)-chlorid unmittelbar in Eisen und Chlor gespalten werden kann, ohne dass Eisen(II)-chlorid als Zwischenprodukt entsteht. Mit anderen Worten wird die thermische Spaltung bei einer Temperatur von nicht mehr als 400°C durchgeführt, was zu einer energieschonenden Verfahrensführung beiträgt. Das mit Chlor beladene Stickstoffgas wird zur Aufchlorierung des Eisenchlorid-Bades zusammen mit dem Stickstoff in dieses eingeleitet. Der Stickstoff gast aus diesem Bad ab, wird abgesogen und der thermischen Spaltung zugeführt.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Eisen- oder Stahlpulver für den Metallpulverspritzguss,
 - bei dem eisenhaltiges Ausgangsmaterial als Salz in einem Bad aufgelöst wird;
 - die in dem Bad gebildete Lösung als Tropfen aus dem Bad abgeführt; und
 - die Tropfen zu Eisen enthaltenden Pulverkör-

nern getrocknet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Tropfen mittels Frequenzanregung des Bades erzeugt werden. 5
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Tropfen mittels Verdüsung, insbesondere in einer Gasinjektionsdüse erzeugt werden. 10
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bad bzw. die Düse mittels Ultraschall in Schwingung gebracht werden. 15
5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** Eisen enthaltender Feststoff in ein Chloridbad eingebracht wird und dass die Tropfen aus dem Chloridbad erzeugt werden. 20
6. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Salz in Pulverform getrocknet und dass das Stahl- oder Eisenpulver aus dem getrockneten Salz gewonnen wird. 25
7. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Stahl- oder Eisenpulver durch thermische Spaltung des Salzes gewonnen wird. 30
8. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Tropfen mit einem mittleren Durchmesser von zwischen 4 μm und 400 μm und vorzugsweise von zwischen 8 μm und 200 μm erzeugt werden. 35
9. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Eisen- oder Stahlpulver mit einem Gewichtsanteil von wenigstens 45 Gew.-% in einem Korngrößenintervall von 2 bis 30 μm , einer kleinsten Korngrößenfraktion von weniger als 1 Gew.-% unterhalb einer Korngröße von 1 μm und einer größten Korngrößenfraktion von nicht mehr als 10 Gew.-% oberhalb einer Korngröße von 45 μm , hergestellt wird. 40
45
10. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Eisen- oder Stahlpulver mit einem Gewichtsanteil von wenigstens 45 Gew.-% in einem Korngrößenintervall von 1 bis 15 μm , einer kleinsten Korngrößenfraktion von weniger als 1 Gew.-% unterhalb einer Korngröße von 0,5 μm und einer größten Korngrößenfraktion von nicht mehr als 10 Gew.-% oberhalb einer Korngröße von 20 μm , hergestellt wird. 50
55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 5 044 613 A (KUMAR ET AL) 3. September 1991 (1991-09-03) * Zusammenfassung * * Ansprüche 1,5-10; Abbildungen 1,2 * * Spalte 1, Zeile 34 - Zeile 60 * * Spalte 2, Zeile 26 - Spalte 3, Zeile 30 * -----	1-10	B22F9/02 B22F1/00
X	US 2003/116745 A1 (OZAKI YUKIKO ET AL) 26. Juni 2003 (2003-06-26) * Absatz [0066] * * Absatz [0072] * -----	1,3,5,8	
A	US 5 609 919 A (YUAN ET AL) 11. März 1997 (1997-03-11) * das ganze Dokument * -----	1-10	
A	US 4 428 894 A (BIENVENU ET AL) 31. Januar 1984 (1984-01-31) * das ganze Dokument * -----	1-10	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 016, Nr. 284 (M-1270), 24. Juni 1992 (1992-06-24) -& JP 04 074811 A (AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL), 10. März 1992 (1992-03-10) * Zusammenfassung * -----	1-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) B22F C22C
A	GB 662 051 A (DAVIDE PRIMAVESI) 28. November 1951 (1951-11-28) * das ganze Dokument * -----	1-10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 5. April 2005	Prüfer Ceulemans, J
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 04 02 4405

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

05-04-2005

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5044613	A	03-09-1991	KEINE	

US 2003116745	A1	26-06-2003	JP 2002317202 A	31-10-2002
			SE 0201586 A	31-05-2003
			US 2004226404 A1	18-11-2004

US 5609919	A	11-03-1997	CA 2147407 A1	22-10-1995

US 4428894	A	31-01-1984	FR 2471827 A1	26-06-1981
			AT 5690 T	15-01-1984
			AU 543715 B2	26-04-1985
			AU 6643581 A	22-07-1981
			DE 3066037 D1	02-02-1984
			EP 0048713 A1	07-04-1982
			WO 8101811 A1	09-07-1981
			IT 1134864 B	20-08-1986
			JP 1035881 B	27-07-1989
			JP 56501850 T	17-12-1981
			NO 812817 A ,B	20-08-1981

JP 04074811	A	10-03-1992	JP 2081660 C	23-08-1996
			JP 7122086 B	25-12-1995

GB 662051	A	28-11-1951	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82