

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-534074

(P2014-534074A)

(43) 公表日 平成26年12月18日(2014.12.18)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|-----------------------|-------------|-------------|
| B22C 3/00 (2006.01) | B22C 3/00 | B 4E092 |
| B22C 9/18 (2006.01) | B22C 3/00 | D 4J038 |
| C09D 7/12 (2006.01) | B22C 9/18 | |
| C09D 201/00 (2006.01) | C09D 7/12 | |
| C09D 1/02 (2006.01) | C09D 201/00 | |

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-533768 (P2014-533768)
 (86) (22) 出願日 平成24年10月5日 (2012.10.5)
 (85) 翻訳文提出日 平成26年6月3日 (2014.6.3)
 (86) 国際出願番号 PCT/DE2012/000972
 (87) 国際公開番号 WO2013/050022
 (87) 国際公開日 平成25年4月11日 (2013.4.11)
 (31) 優先権主張番号 102011115025.4
 (32) 優先日 平成23年10月7日 (2011.10.7)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 510310831
 エーエスケー ケミカルズ ゲゼルシャフ
 ト ミット ベシュレンクテル ハフツン
 グ
 ドイツ国 ヒルデン 40721 16-
 18 ライスホルツ通り
 (74) 代理人 100095407
 弁理士 木村 満
 (74) 代理人 100104329
 弁理士 原田 卓治
 (74) 代理人 100109449
 弁理士 毛受 隆典
 (74) 代理人 100132883
 弁理士 森川 泰司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩を含有する無機鑄型及び中子のためのコーティング組成物及びその使用方法

(57) 【要約】

本発明の目的は、鑄型コーティングのためのサイジング組成物を提供することである。サイジング組成物は特に、バインダーとして水ガラスを用いて製造される中子及び鑄型に対して好適である。サイジング組成物は、ある種の塩を含有する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

サイジング組成物であって、

(A) 前記サイジング組成物に対して 1 重量%を超える濃度の、所望により組み合わせの濃度の、金属マグネシウム及び / 又は金属マンガンの塩と、

(B) 水を含む又は水から成る担体流体と、

(C) 耐火材と、

を含むこと、を特徴とするサイジング組成物。

【請求項 2】

前記塩のアニオンとして硫酸イオン及び / 又は塩化物イオンが用いられること、

を特徴とする請求項 1 に記載のサイジング組成物。

10

【請求項 3】

酸化状態 + 2 又は + 4 の前記マグネシウム及び / 又は酸化状態 + 2 の前記マンガンが用いられること、

を特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のサイジング組成物。

【請求項 4】

前記塩の濃度が前記サイジング組成物に対して 3 重量%を超え、特に 5 重量%を超えること、

を特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のサイジング組成物。

【請求項 5】

前記塩の濃度が、用いられる前記担体流体の飽和濃度を上限とすること、

を特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載のサイジング組成物。

20

【請求項 6】

前記塩の濃度が、前記サイジング組成物に対して 10 重量%より低いこと、

を特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載のサイジング組成物。

【請求項 7】

前記担体流体が、50 重量%を超える水を含むし、さらに好適には多価アルコール及びポリエーテルアルコールを含むアルコールを含むし、160 以下及び 1013 bar 以下で完全に揮発可能であること、

を特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載のサイジング組成物。

30

【請求項 8】

前記サイジング組成物の固体含有量が 30 ~ 70 重量%であること、

を特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載のサイジング組成物。

【請求項 9】

前記サイジング組成物が前記サイジング組成物の固体含有量に対して 10 ~ 85 重量%の耐火材を含むこと、

を特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載のサイジング組成物。

【請求項 10】

前記耐火材が石英、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、ケイ酸アルミニウム、ジルコンサンド、ケイ酸ジルコニウム、かんらん石、滑石、マイカ、コークス、長石、珪藻岩、か焼カオリン、カオリナイト、メタカオリナイト、酸化鉄、ポーキサイト及び / 又はそれらの混合物であること、

を特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載のサイジング組成物。

40

【請求項 11】

前記耐火材の、DIN / ISO 13320 に従った光散乱を用いて測定された粒子サイズが 0.1 ~ 500 μm 、とくに 1 ~ 200 μm であること、

を特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれか一項に記載のサイジング組成物。

【請求項 12】

前記サイジング組成物が、前記サイジング組成物の固体含量に対して 0.1 ~ 20 重量%の、特に 0.5 ~ 5 重量%の、少なくとも 1 のバインダーを含むこと、

50

を特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれか一項に記載のサイジング組成物。

【請求項 13】

前記サイジング組成物が光沢炭形成剤又はグラファイトを、特に 0.1 ~ 10 重量%、特に 0.5 ~ 3 重量%含有すること、

を特徴とする請求項 1 乃至 12 のいずれか一項に記載のサイジング組成物。

【請求項 14】

請求項 1 乃至 13 のいずれか一項に記載のサイジング組成物を、所望によりあらかじめ少なくとも水で希釈して、バインダーとしての水ガラスによって硬化されたモールド材混合物のコーティングに用いる方法。

【請求項 15】

前記モールド材混合物が、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン又は酸化亜鉛及び/又はそれらの混合物、及び特にアモルファス二酸化ケイ素を含有すること、を特徴とする請求項 14 に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、鑄型のコーティング組成物としてのサイジング組成物に関する。サイジング組成物は中子及び鑄型に好適で、特にバインダーとして水ガラスを用いて製造される中子及び鑄型に好適である。サイジング組成物はある種の塩を含有する。

20

【背景技術】

【0002】

鑄型は、例えばケイ砂のような耐火性素材を鑄型に成型し、好適なバインダーを用いて粘結することにより製造され、これにより鑄型の十分な力学的強度が保障される。このため、鑄型の製造には耐火性モールド材及び好適なバインダーが用いられる。耐火性モールド材は好適には注入可能な形で存在し、これにより好適な中空型への注入及びその場での成形が可能である。バインダーによりモールド材粒子間に強固な結合が形成され、鑄型に必要な力学的安定性が達成される。

30

【0003】

鑄型の製造には有機又は無機バインダーを用いることができ、それらの硬化はそれぞれ高温法又は低温法で実施される。低温法とは実質的に室温において鑄型の加熱なしに行われる方法である。この場合硬化は主に化学反応によって行われ、化学反応は例えば触媒となる気体を硬化するべき型に通過させることにより開始する。高温法において、成形後のモールド材混合物は十分な高温にまで加熱され、これは例えばバインダーに含まれる溶媒の除去や化学反応の開始のためであり、この化学反応においてバインダーは例えば架橋により硬化する。

【0004】

硬化機構に関わらず全ての有機系に共通であるが、液体金属注入時に鑄型中の有機物が熱分解して、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、フェノール、ホルムアルデヒド及びその他の部分的に特定されない分解生成物のような有害物質が放出される。

40

【0005】

様々な方法によりこれを最小化することに成功したものの、有機バインダーにおいてこれを完全に回避することは不可能であった。

【0006】

鑄造工程における分解生成物の放出を最小化又は回避するために、無機素材ベースの又は有機化合物の含有度が非常に低いバインダーを用いることができる。このようなバインダーはすでに以前から知られている。

【0007】

50

気体を通過させることによって硬化するバインダー系が開発されている。このような系は例えば特許文献1に記載されており、アルカリ性の水ガラスがバインダーとして用いられ、CO₂を通過させることにより硬化が行われる。特許文献2には、アルカリケイ酸塩をバインダーとして含有する発熱押湯が記載されている。さらに、室温で自己硬化するバインダー系も開発されている。特許文献3に記載のリン酸及び金属酸化物ベースのバインダー系はその一例である。さらに、例えば高温装置内で高温で硬化する無機バインダー系もまた知られている。このような高温硬化バインダー系は例えば特許文献4で開示されており、ここではアルカリ性水ガラス及びケイ酸アルミニウムを含有するバインダー系について記載されている。

【0008】

特許文献5では、中子製造用鋳物砂のためのバインダー系が開示されている。水ガラスベースのバインダー系は、ケイ酸ナトリウム水溶液と、これに1:4~1:6の比率で添加された水酸化ナトリウムのような吸湿性塩基とを含有する。水ガラスはSiO₂/M₂Oモジュールを2.5~3.5、固体部を20~40%含有する。複雑な中子形状にも充填可能な注入性モールド材混合物を製造するため、又、吸湿性を制御するため、バインダー系は沸点250のシリコン油のような界面活性剤を含む。バインダー系はケイ砂のような好適な耐火材と混合され、造型装置を用いて中子取りに注入される。モールド材混合物の硬化は、残存水を排水することにより達成される。鋳型の乾燥又は硬化は、マイクロ波の照射によっても達成される。

【0009】

モールド材混合物の硬化は残存している水を抜き取ることにより達成される。鋳型の乾燥または硬化はマイクロ波を用いても実行されることができる。

【0010】

しかしながら無機バインダーは有機バインダーに比べて欠点もあり、例えば従来の無機バインダーを用いて製造される鋳型は高湿度や水に対する安定性が低い。このため、造形体を有機バインダーの場合のように確実に長期貯蔵することはできない。初期硬度を高め、湿度に対する鋳型の耐久性を向上させ、鋳造に際する鋳物表面の良好な結果を得るため、特許文献6では、耐火性モールド材に加えて水ガラスベースのバインダーを含有するモールド材混合物が開示されている。モールド材混合物に粒子状金属酸化物が部分的に添加される。好適には、粒子状金属酸化物として沈殿シリカ又は焼成シリカが用いられる。

【0011】

記載されている鋳型及び中子の製造方法にはさらに、主に耐火性モールドコーティングの塗布が含まれ、これはサイジング剤とも呼ばれ、少なくとも基礎モールドの表面に塗布され、注入される金属と接触する。モールドコーティングは他方において、モールド部分表面を制御し、鋳物の外観を改善し、冶金的に鋳物を制御し、及び/又は鋳造エラーを回避することを目的としている。

【0012】

通常用いられるサイジング剤は、基材として例えば粘土、石英、珪藻土、クリストバライト、トリジマイト、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸ジルコニウム、マイカ、シャモット、コークス及びグラファイトを含む。これらの基材はサイジング剤の活性成分であり、モールド表面をコーティングし、鋳造金属が浸入しないように孔を閉じる。

【0013】

このコーティングにより鋳型の表面を変形したり、加工される金属の性質に応じて調節したりできる。モールド材の粒子サイズによる不規則性がサイジング剤により平滑化されるため、滑らかな表面が形成され、サイジング剤によって鋳物の外観が改善される。

【0014】

サイジング剤はさらに鋳物に冶金上の影響を与えることが可能で、例えば、サイジング剤により鋳物表面において添加物が鋳物内に選択的に移動し、これにより鋳物の表面性能が向上する。さらに、サイジング剤により、鋳造に際して液体金属から鋳型を化学的に隔離する層が形成される。これにより、鋳物と鋳型との粘着が回避され、鋳物を無理なく鋳

10

20

30

40

50

型から取り出すことができる。サイジング剤はまた、液体金属と鋳型との熱伝導を制御し、例えば冷却速度を通して金属に構造を生成させるためにも用いてよい。

【0015】

近年、用いられている無機バインダーの硬化は、高温で開始する縮合反応によって起こるものが多く、脱水による架橋の形成を伴う。他の多くの化学反応と同様、ここでもまた逆反応が問題となり、すなわち、水との接触及び反応は架橋を再び分解させる可能性があり、この逆反応の程度は中子製造の製造工程パラメータに強く依存している。大量生産で典型的な工程パラメータ（速い生産サイクル、高温）の下では、水との及び一部アルコールとの接触によって鋳型の硬度が低下し、表面が脆弱となり鋳型の形状が損なわれる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0016】

【特許文献1】英国特許第782205号明細書

【特許文献2】米国特許第6972059号明細書

【特許文献3】米国特許第5582232号明細書

【特許文献4】米国特許第5474606号明細書

【特許文献5】米国特許第7022178号明細書

【特許文献6】米国特許第7770629号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

本発明は、中子または鋳型の安定性を損なわず、これにより加工や貯蔵に負の影響を与えず、できるだけ欠陥のないコーティング、特に無機中子及び鋳型を、確実に製造できるサイジング剤を提供するという課題に基づく。

【課題を解決するための手段】

【0018】

この課題は請求項1の特徴を有するサイジング組成物によって解決され、好適な実施形態は従属請求項の保護対象を構成し、以下に詳述される。

【0019】

本発明のサイジング組成物は、好適な実施形態によればペーストまたは懸濁液の形で提供される。この実施形態においてサイジング組成物は担体流体を含む。

【0020】

驚くべきことに、ある種の塩をある濃度範囲内で水性サイジング組成物に添加すれば、サイジングされた中子及び鋳型の品質は持続的に向上し、中子及び鋳型を数日間貯蔵することは問題なく行えることが判明した。

【発明を実施するための形態】

【0021】

驚くべきことに、上記課題の解決のために金属マグネシウム及び/又は金属マンガンの塩を使用可能であることが判明した。マンガン塩は好適には、+2又は+4の酸化状態で用いられる。特に好適には、酸化状態+2のマグネシウム塩と、酸化状態+2のマンガン塩とが用いられる。塩の濃度は、サイジング組成物に対して1重量%を超え、好適には3重量%を超え、特に好適には5重量%を超える。ある実施形態では、使用する担体流体のそれぞれの量と種類とに応じた飽和濃度によって、上記塩濃度の上限は限定される。他の実施形態において、最大濃度はサイジング組成物に対して10重量%を下回る。好適には、アニオンとして硫化物イオン及び/又は特に好適には対イオン (G e g e g e n i o n) として一価の塩化物イオンが用いられる。

【0022】

例えば基礎コーティングとして又は上塗りコーティングとして等、サイジング組成物の所望の用途に応じて、又、該サイジング組成物から製造されるコーティングの所望の層厚みに応じて、サイジング組成物の特徴的パラメータをさらに調製できる。

10

20

30

40

50

【0023】

サイジング組成物のさらなる添加成分として、蟻酸（メタン酸）のエステルを用いてよく、エステル化に用いられるアルコール又はアルコール混合物の平均炭素鎖長は特に炭素数6より短く、特に好適には炭素数3より短い。

【0024】

特に好適には、蟻酸メチルエステル（蟻酸メチル）及び蟻酸エチルエステル（蟻酸エチル）が用いられる。アルコール基又はアルコール基のいくつかが、エーテル基、ヒドロキシル基、エステル基又はカルボキシル基を例とする1、2のさらなる置換基を有し、蟻酸が2番目又は3番目のヒドロキシル基と、例えば縮合反応によって架橋することもまた可能である。

10

【0025】

上記添加剤の総含有量はサイジング組成物に対して1～8重量%、好適には2～8重量%、特に好適には3～6重量%である。好適な添加剤として例えばBASF社の「純蟻酸」を用いてよい。このCAS番号は107-31-3である。

【0026】

サイジング剤は例えば、サイジング剤の構成材料としてのある種の粘土を組み合わせとして含有してよい。粘土構成材料として、a) 1～10重量部、特に1～5重量部のパリゴルスカイト、b) 1～10重量部、特に1～5重量部のヘクトライト、及びc) 1～20重量部、特に1～5重量部のナトリウムベントナイト（各構成材料が互いに相対的に）の組み合わせが用いられ、特にパリゴルスカイトとヘクトライトとの重量比は1：0.8～1.2、パリゴルスカイト及びヘクトライトはそれぞれ、ナトリウムベントナイトとの重量比が1：0.8～1.2である。上記粘土の場合のサイジング剤の粘土含有総量は、サイジング組成物の固体含有量に対して0.1～4.0重量%、好適には0.5～3.0重量%、特に好適には1.0～2.0重量%である。これらの粘土を用いれば、中子及び鋳型の貯蔵安定性がさらに高まる。

20

【0027】

担体流体は部分的又は全体的に水から成ってよい。担体流体は常圧160で揮発する成分であり、この意味において上記定義により固体を含んでいない。担体流体の水含有量は50重量%より多く、好適には75重量%、特に80重量%より多く、場合によって95重量%より多い。

30

【0028】

担体流体のさらなる成分は有機溶媒であってよい。好適な溶媒は多価アルコール及びポリエーテルアルコールを含むアルコールである。アルコールの例は、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、ブタノール及びグリコールである。

【0029】

即使用可能状態のサイジング組成物の固体含有量は好適には10～85重量%の範囲に調節され、又は、市販状態（希釈前）では特に30～70重量%である。

【0030】

本発明のサイジング組成物は少なくとも1の粉末状耐火材を含有する。この耐火材は、液体金属が浸入しないように鋳型の孔を塞ぐ役割を果たす。さらに、耐火材によって鋳型と液体金属との断熱が達成される。耐火材として、金属鋳造において通常用いられる耐火材を用いてよい。好適な耐火材の例は、石英、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、ケイ酸アルミニウム、例えば葉ろう石、藍晶石、紅柱石又はシャモット、ジルコンサンド、ケイ酸ジルコニウム、かんらん石、滑石、マイカ、コークス、長石、珪藻岩、カオリン、か焼カオリン、カオリナイト、メタカオリナイト、酸化鉄、及びノ又はボーキサイトである。

40

【0031】

耐火材は粉末状態で提供される。コーティング中で安定な構造が形成され、サイジング剤が好適にはスプレー装置を用いて問題なく鋳型壁に塗布できるように粒子サイズが配分される。耐火材の平均粒子サイズ（DIN/ISO 13320準拠の光散乱を用いて測

50

定)は好適には0.1~500 μ m、特に好適には1~200 μ mの範囲である。耐火材として特に、液体金属よりも少なくとも200 高い融点を有し、またそれとは別に金属との化学反応が起こらない素材が好適である。

【0032】

耐火材の含有率(いずれの場合でも固体含量のみに寄与)は例えば市販のペースト状態においてサイジング組成物の固体部に対して好適には70重量%より多く、好適には80重量%より多く、特に好適には85重量%より多い。

【0033】

ある実施形態では(それぞれ固体含有量についてのみ)、耐火材の含有率は70重量%より低く、さらなる実施形態においては60重量%より低く、さらなる実施形態においては50重量%より低くなるように選択される。

10

【0034】

本発明のサイジング材料はある実施形態において少なくとも1つの懸濁化剤を含有する。懸濁化剤はサイジング剤の粘度を上げ、このためサイジング剤の固体部の懸濁液における沈降が無いが又は小規模にとどまる。粘度の増加のため有機又は無機素材又はそれら素材の混合物を用いてよい。好適な無機懸濁化剤は例えばナトリウムベントナイトのような強膨潤性粘土である。

【0035】

懸濁化剤の代替又はさらなる成分として、有機増粘剤もまた用いてよく、これは保護コーティングの塗布後に、液体金属との接触の際に水が殆ど放出されない程度に乾燥することができるためである。有機懸濁化剤としては例えば膨潤性ポリマーが考えられ、その例はカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース及びヒドロキシプロピルセルロース、植物粘液、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ペクチン、ゼラチン、寒天、ポリペプチド及び/又はアルギン酸塩である。懸濁化剤の含有量は、サイジング組成物全体に対して、好適には0.1~5重量%、好適には0.5~3重量%、特に好適には1~2重量%である。

20

【0036】

好適な実施形態において本発明のサイジング剤はさらなる成分として少なくとも1のバインダーを含有する。バインダーはサイジング剤又はサイジング剤から生産される鑄型壁の保護コーティングの固定を良好にする。さらに、バインダーによって保護コーティングの力学的安定性が高まり、液体金属の影響による浸食が観測されなくなる。バインダーは好適には、摩耗耐性コーティングを備えるために不可逆硬化する。特に好適にはバインダーは大気湿度との接触による再軟化が起こらないものである。サイジング剤に用いられるあらゆるバインダーが含有されうる。このため無機及び有機バインダーを用いてよい。バインダーとして例えばベントナイト及び/又はカオリンを例とする粘土を用いてよい。

30

【0037】

バインダーの含有率は好適にはサイジング組成物の固体含量に対して0.1~20重量%、特に好適には0.5~5重量%の範囲である。

【0038】

他の好適な実施形態において、サイジング剤は部分的にグラファイトを含有する。これは鑄物と鑄型との間の境界面での層状炭素の形成を促進する。グラファイトの含有率は好適にはサイジング組成物の固体含量に対して1~30重量%、特に好適には5~15重量%の範囲である。グラファイトは鉄鑄造において表面品質に良い影響を与える。

40

【0039】

本発明のサイジング組成物は、サイジング剤として一般的なさらなる成分、例えば湿潤剤、消泡剤、顔料、色素又は殺生物剤を含有してよい。これらのさらなる成分の含有量は、即使用可能状態のコーティング組成物において好適には10重量%より少なく、好適には5重量%より少なく、特に好適には1重量%より少ない。

【0040】

湿潤剤として例えばHSB値が少なくとも7のアニオン性及び非アニオン性界面活性剤

50

を用いることができる。このような湿潤剤の一例はジオクチルスルホコハク酸二ナトリウムである。湿潤剤の含有量は好適には即使用可能状態のサイジング組成物に対して0.01~1重量%、好適には0.05~0.3重量%が用いられる。

【0041】

消泡剤は泡止め剤とも呼ばれ、サイジング組成物の製造又はその塗布時に泡形成を回避するために用いてよい。サイジング組成物の塗布時に泡が形成されれば、層厚が一定とならなかったりコーティングに孔が形成されたりする。消泡剤としては例えばシリコン油や鉱油を用いてよい。消泡剤の含有量は即使用可能状態のサイジング組成物に対して0.01~1重量%、好適には0.05~0.3重量%である。

【0042】

本発明のサイジング組成物においては必要に応じて従来型の顔料及び色素を用いてよい。これは例えば異なるサイジング剤間に差異を設けて、例えば鋳物からのサイジング剤の分離を強化するために用いられる。顔料の例は赤色及び黄色酸化鉄、及びグラファイトである。色素の例はLuconyl（登録商標）色素シリーズ（BASF AG、ルートヴィヒスハーフェン、ドイツ）を例とする市販の色素である。色素及び顔料の量はサイジング組成物の固体含量に対して好適には0.01~10重量%、好適には0.1~5重量%である。

【0043】

さらなる実施形態においてサイジング組成物は殺生物剤を含有し、これは細菌からの攻撃を回避し、結果としてバインダーのレオロジーや結合性能への悪影響を回避する役割を果たす。サイジング組成物に含まれる担体流体が重量ベースで本質的に水から成る場合は特に好適であり、この場合本発明のサイジング剤はいわゆる水性サイジング剤の形で提供される。好適な殺生物剤の例はホルムアルデヒド、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン（MIT）、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン（CIT）、1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン（BIT）である。好適にはMIT、BIT又はそれらの混合物が用いられる。殺生物剤の使用量は通常、即使用可能状態のサイジング組成物の重量に対して10~1000ppm、好適には50~500ppmである。

【0044】

上述の成分に加えて、本発明のサイジング組成物は、サイジング剤に通常用いられる成分をさらに含有してもよい。

【0045】

本発明のサイジング組成物は従来型の方法により製造できる。本発明のサイジング組成物は例えば、懸濁化剤の役割を果たす粘土を高せん断ミキサーを用いて水に分散させることにより製造されてよい。次に、耐火性成分、顔料、色素及び金属添加材が均一混合物となるまで混合される。最後に湿潤剤、消泡剤、殺生物剤及びバインダーが混入される。

【0046】

本発明のサイジング組成物は即使用可能状態に調製されたサイジング剤として製造及び販売されてよい。本発明のサイジング剤は又、濃縮状態で製造及び販売されてもよい。この場合、即使用可能状態のサイジング剤を得るにはある量の担体流体を添加し、サイジング剤の粘度と密度とが所望の値となるように調節することが必要である。本発明のサイジング組成物はさらに、キットの形で提供及び販売されてもよく、この場合例えば固体成分と溶媒成分とが別々の容器に格納される。

【0047】

固体成分は粉末状固体混合物として別の容器で提供されてよい。必要に応じて用いられるさらなる液体成分、例えばバインダー、界面活性剤、湿潤剤（Netzer）/消泡剤、顔料、色素及び殺生物剤は、このキット内でさらに別々の容器に格納されてよい。溶媒成分は必要に応じたさらなる使用成分を例えば同一容器内に含んでよく、又はさらなる必要に応じた成分を分離した別の容器に含んでもよい。即使用可能状態のサイジング剤の製造のため好適な量の固体成分、必要に応じたさらなる成分及び溶媒成分が混合されてよい。

。

10

20

30

40

50

【0048】

本発明のサイジング組成物は、鑄型のコーティングに好適である。本明細書で用いられる「鑄型」の表現は、鑄物の製造に必要なあらゆる種類の構造体、例えば中子、鑄型及びダイを含んでいる。本発明のサイジング組成物の使用方法には、部分的に鑄型のコーティングが含まれる。サイジング剤は、無機モールド材混合物から得られる金属加工のための鑄型に用いられ、少なくとも1の耐火性モールド材と、水ガラス系のバインダーと好適には金属酸化物成分とを含み、金属酸化物は二酸化ケイ素、特にアモルファス二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛及びそれらの混合物から成る群より選択され、これらは好適には粒子状で存在し、粒子サイズは特に300 μ m未満(ふるい解析)である。アモルファス二酸化ケイ素は、例えばケイ砂を炭酸ナトリウム又は炭酸カリウムで溶解して得られる水ガラスからの沈降過程により製造可能である。このように製造されたSiO₂は製造条件により沈殿シリカと呼ばれる。その他の重要な製造様態は、酸水素炎内で生成されるいわゆる焼成SiO₂で、液体クロロシラン、例えば四塩化ケイ素から生成される。モールド材混合物及び硬化されたモールド材混合物を用いた金属加工のための鑄型の製造方法は、国際公開第2006/024540号(=米国特許第7770629号明細書)に記載されており、この開示は参照として本出願に含まれる。好適なモールド材混合物は国際公開第2006/024540号の特許請求の範囲の保護対象である。

10

【0049】

コーティングされるべき鑄型は典型的には、a)80重量%より多い耐火性モールド材(耐火性モールド材と同様の挙動を有する添加材を含む)、b)バインダーとしての0.01~5重量%の硬化水ガラス、及びc)必要に応じて0~5重量%の上記1又は複数の金属酸化物、が含まれる。

20

【0050】

本発明はさらに、金属加工のためのサイジングされた鑄型の製造方法に関し、上記の部分的又は全体的に硬化された無機モールド材混合物へのサイジング剤の塗布が含まれる。サイジング剤の塗布又は調製は以下のように行われる。

【0051】

塗布手段として浸漬を行う際は、鑄型には必要に応じてその中空部に基礎コーティングが塗布され、本発明の即使用可能状態のサイジング剤で満たされた容器に約2秒~2分間鑄型が浸漬される。鑄型はその後サイジング組成物から取り出され、余分なサイジング組成物は鑄型から除去される。浸漬後に余分なサイジング組成物を除去するのに必要な時間は、用いられるサイジング組成物の除去能力に依存する。

30

【0052】

塗布手段としてスプレーが用いられる場合には、市販の圧力タンクスプレー装置が用いられる。この場合、サイジング組成物は希釈状態で圧力タンクに満たされる。調節された高圧によりサイジング剤はスプレーガンに導入され、別途制御された噴霧空気による補助を伴ってスプレーされる。スプレー時にはサイジング組成物と噴霧空気との圧力がスプレーガンにおいて調節されることにより、スプレーされたサイジング組成物が鑄型と中子とに湿潤状態で到達し、平滑な塗布が達成される。

【0053】

塗布手段として流し塗りが行われる場合、鑄型には必要に応じてその中空部に基礎コーティングが塗布され、チューブ、ランス等を用いて即使用可能状態のサイジング組成物を流し塗りする。鑄型は完全にサイジング組成物によって覆われ、余分なサイジング組成物は鑄型より除去される。流し塗りに余分なサイジング組成物を除去するのに必要な時間は、用いられるサイジング組成物の除去能力に依存する。

40

【0054】

さらに、サイジング剤は刷毛で塗布されてもよい。

【0055】

サイジング剤に含まれていた担体流体はその後揮発され、乾燥したサイジング剤層が得られる。乾燥手段としてはあらゆる従来の乾燥手段を用いてよく、例えば空気乾燥、除湿

50

空気による乾燥、マイクロ波又は赤外線照射による乾燥、対流式オーブンによる乾燥及び類似手段があげられる。本発明の好適な実施形態において、コーティングされた鋳型は20～250、好適には50～180の対流式オーブンの中で乾燥される。

【0056】

アルコール系サイジング剤が用いられている場合、本発明のサイジング組成物はアルコール又はアルコール混合物を燃焼させることにより乾燥される。この場合コーティングされた鋳型は燃焼熱によってさらに加熱される。さらなる好適な実施形態において、コーティングされた鋳型はさらなる加工を行わずに空気乾燥されるか又はマイクロ波の使用により乾燥される。

【0057】

サイジング剤は単一層の形で、又は上下に積層された複数層の形で塗布される。この場合個々の層はその組成が同一又は異なってよい。例えば、まず本発明の金属添加物を含有しない市販のコーティングによる基礎コーティングが形成されてよい。基礎コーティングとしては例えば水性サイジング剤又はアルコール系サイジング剤を用いてよい。すべての層を本発明のサイジング組成物を用いて製造することもまた可能である。後に液体金属と接触することになる層は、その全てが本発明のサイジング剤により製造される。複数層の塗布においては、個々の単一層はその塗布後に完全に又は部分的に乾燥されてよい。

【0058】

本発明のサイジング組成物によるコーティングの乾燥層厚は好適には少なくとも0.1mm、好適には少なくとも0.2mm、より好適には少なくとも0.45mm、特に好適には少なくとも0.55mmである。ある実施形態によれば、コーティングの厚みは1.5mmより小さくなるように選択される。乾燥層強度とは本明細書では乾燥されたコーティングの層強度であり、サイジング組成物の乾燥により、実質的に完全な溶媒成分の除去及び必要に応じた次なる硬化により得られるものである。基礎コーティング(下塗り)と上塗りとの乾燥層強度は好適には湿潤層厚コームを用いて測定される。

【0059】

鋳型は次に必要に応じて完全に組み立てられてよい。鋳造は好適には鉄又はスチール鋳物の製造のために行われる。

【0060】

(実施例1)

本実施例においては、サイジング剤中の塩の、サイジングされた中子強度に対する影響を試験する。使用した中子サイジング剤1～3は、表1～3に挙げられた成分を有する。

【0061】

10

20

30

【表 1】

| サイジング剤の組成 | | | |
|------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| | サイジング剤 1 | サイジング剤 2 | サイジング剤 3 |
| 成分 | % by weight | % by weight | % by weight |
| 水 | 31 | 31 | 31.0 |
| MnCl ₂ | 5.0 | | - |
| MgSO ₄ | - | 5.0 | 0.5 |
| Zircon flour 45 μm | 19.5 | 19.5 | 21.0 |
| Actigel 208 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| PVA 溶液 (25%) | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| Satintone W (登録商標) | 17 | 17 | 18 |
| Surfynol (登録商標) SEF (湿潤剤 1) | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| Dynol (登録商標) 604 (湿潤剤 2) | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| Foamstar (登録商標) MF324 (消泡剤) | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| Pyrax RG 140 | 12 | 12 | 13 |
| 光沢炭粉末 85% C | 12 | 12 | 13 |
| Acticide (登録商標) F(N) (保存料 1) | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
| Acticide (登録商標) MBS (保存料 2) | 0.15 | 0.15 | 0.15 |

10

【0062】

鑄型サイジング剤は次のように製造される：高せん断凝集及びチョッパーディスクを用いて、水を容器に投入し粘土を少なくとも15分間溶解させた。次に、耐火性成分、顔料及び色素を少なくとも15分間、均一な混合物となるまで混合攪拌した。最後に、湿潤剤、消泡剤のような添加物、及び保存料及びバインダーを5分間混合攪拌した。

20

【0063】

サイジング剤は、以下の試験のため、塗布時に好適な粘度である0.6Pasの範囲に調節される。調節は、適切な量の水を元の組成物に添加して均一化することによってなされる。主要パラメータは20における粘度であり、ブルックフィールド粘度計(DIN EN ISO 2555)及びDIN 4mm粘度フローカップ(DIN EN ISO 2431)を用いて測定した。

【0064】

30

【表 2】

| 塗布パラメータ | | | |
|-----------------|----------|----------|----------|
| | サイジング剤 1 | サイジング剤 2 | サイジング剤 3 |
| ブルックフィールド [Pas] | 0.6 | 0.6 | 0.6 |
| フロー時間 [s] | 15.5 | 15.5 | 15.5 |
| 固体含有量 [%] | 57.5 | 57.5 | 62.5 |
| 浸透深さ [mm] | 2 | 2 | 2 |
| | 本発明 | 本発明 | 本発明以外 |

40

【0065】

サイジング剤 1 に含まれる塩化マンガン及びサイジング剤 2 に含まれる硫酸マグネシウムは、無機中子及び鑄型に使用すれば、無機バインダーの表面における部分的な溶解や軟化を明らかに低減させる。このように、サイジングされた中子が、従来のサイジング剤に比べて高い安定性を呈することが明白である。この効果は、サイジング剤に含まれる水が、硬化した無機バインダーとの接触に際して溶解過程において形成されたイオンを捕捉するという事実に基づく。しかしながら、水がすでに普通以上に高いイオンを含有していれば、溶解度積が高くなるためさらなるイオンの取り込みは低下する又は回避される。この

50

ように、サイジング剤に溶解した塩は、無機中子及び鋳型のサイジング工程における不安定化を回避する役割を果たす。

【0066】

同様の効果は、化学的に類似関係にある金属マグネシウムや金属マンガンの塩によってもまた達成される。

【0067】

(モールド材試験体の製造及び試験)

試験のため、2種類の異なる構造の中子が試験される。ある構造体はいわゆるゲオルクフィッシャー試験棒であり、厚い中子構造を有するサイジングされた試験体の挙動を例示し、もう一方の構造体はいわゆるロングコアであり薄い構造を有するサイジングされた試験体の挙動を例示する。ゲオルクフィッシャー試験棒は150mm×22.36mm×22.36mmのサイズを持つ方形の試験棒である。ロングコアのサイズは13mm×20mm×235mmである。

10

【0068】

モールド材混合物の組成は表3に挙げられている。ゲオルクフィッシャー試験棒の作製は次のように行った：表3に示した成分を実験室用羽根付きミキサー(Vogel & Schermann社、ハーゲン、ドイツ)を用いて混合した。まず、ケイ砂を投入し、撹拌しながら水ガラスを添加した。水ガラスとして、一部カリウムを含むナトリウム水ガラスを用いた。水ガラスのSiO₂:M₂Oモジュールは約2.2であり、ここでMは含まれるナトリウム及びカリウムの総和である。混合物を1分間撹拌した後、場合によってアモルファス二酸化ケイ素をさらに撹拌しながら添加する。アモルファス二酸化ケイ素はRWSilicium社の焼成シリカを用いる。次に、混合物をさらにしばらく撹拌する。

20

【0069】

モールド材混合物は、H2, 5ホットボックスコアシューティングマシン(Roepferwerk Gieslereimaschinen GmbH、フィーアゼン、ドイツ)の貯蔵容器に移し、この成形型を180℃に加熱した。モールド材混合物は圧縮空気(5bar)を用いて成形型に導入され、さらに35秒成形型中に放置された。混合物の硬化を加速させるため、最後の20秒間高温空気(成形型への浸入時において2bar、150℃)を成形型に通過させる。成形型を開け、試験棒を取り出す。

【0070】

試験棒を浸すことによりコーティング組成物が塗布され、用いられた塗布パラメータは表2に列挙した。試験棒は、成形型からの取り出し直後又は30分の冷却時間の後にコーティングされた。コーティング試験棒は、コーティングの塗布後に乾燥棚に30分間150℃で放置した。

30

【0071】

曲げ強度の決定のため、試験棒はゲオルクフィッシャー強度試験装置において、3点曲げ装置(DISA Industrie AG、シャフハウゼン、スイス)に取り付け、試験棒が破壊に至る力を測定した。

【0072】

非コーティング試験棒の曲げ強度は次の手法で測定した：

取り出し10秒後(高温強度)

取り出し1時間後(低温強度)

40

【0073】

試験棒は次の手法でコーティングされた：

取り出し1分後のコーティング(高温コーティング)

取り出し30分後のコーティング(低温コーティング)

【0074】

コーティングされた試験棒の曲げ強度は次の手法で測定された

乾燥棚から取り出し10秒後(高温強度、高温コーティング)

取り出し30分後コーティング(低温強度、高温コーティング、炉から取り出し直後)

50

乾燥棚から取り出し10秒後（高温強度、低温コーティング、室温20℃）
取り出し30分後コーティング（低温強度、低温コーティング）

【0075】

【表3】

| モールド材混合物の組成 | | | | | |
|-------------|------------|--------------|------------------|-------------|----------|
| | ケイ砂 H32 | アルカリ水 ガラス | アモルファス二 酸化ケイ素 | コーティング | |
| 1 | 100 GT | 2.0 | 0.5 | - | 対照 本発明以外 |
| 2 | 100 GT | 2.0 | 0.5 | サイジング剤 1 | 本発明 |
| 3 | 100 GT | 2.0 | 0.5 | サイジング剤 2 | 本発明 |
| 4 | 100 GT | 2.0 | 0.5 | サイジング剤 3 | 本発明以外 |

10

【0076】

【表4】

| ゲオルクフィッシャー試験棒の強度 | | | | | |
|------------------|--|--|--|--|--------------|
| | 高温強度、高温コー ティング [N/cm ²] | 低温強度、高温コー ティング [N/cm ²] | 高温強度、低温コー ティング [N/cm ²] | 低温強度、低温コー ティング [N/cm ²] | |
| 1 | 400 | 450 | 400 | 450 | 対照、本 発明以外 |
| 2 | 290 | 390 | 330 | 460 | 本発明 |
| 3 | 290 | 350 | 300 | 450 | 本発明 |
| 4 | 220 | -(broken) | -(broken) | 300 | 本発明以 外 |

20

【0077】

【表5】

| ロングコアの強度 | | | | | |
|----------|--|--|--|--|--------------|
| | 高温強度、高温コー ティング [N/cm ²] | 低温強度、高温コー ティング [N/cm ²] | 高温強度、低温コー ティング [N/cm ²] | 低温強度、低温コー ティング [N/cm ²] | |
| 1 | 250 | 280 | 250 | 280 | 対照、本 発明以外 |
| 2 | 220 | 240 | 270 | 270 | 本発明 |
| 3 | 200 | 250 | 260 | 250 | 本発明 |
| 4 | -(破壊) | -(破壊) | -(破壊) | -(破壊) | 本発明以 外 |

30

【0078】

（結果）

鑄造工程において放出が発生する欠点のため、含アルコールコーティングを用いることは望ましくない。水ベースの標準的なコーティング材を用いると、水ガラス含有のモールド材による試験体は強度が非常に低下する（サイジング剤4）。

40

【0079】

驚くべきことに、コーティング由来の水とモールド材のバインダーとの反応を抑制する可能性を模索するなかで、ある種の塩を所定の濃度範囲で水性サイジング組成物に添加すれば、サイジングされた無機中子及び鑄型の品質が持続的に向上しうることが発見され、例えば中子及び鑄型の数日間の貯蔵安定性が問題なく達成されうる。この目的のため、金属マグネシウム又は金属マンガンの塩を用いてよい。好適には+4価のマンガン塩が用いられる。特に好適には、+2価のマグネシウム塩及び+2価のマンガン塩が用いられる。

【0080】

50

好適にはアニオンとして硫酸イオンが用いられ、特に好適には一価の塩化物イオンがアニオンとして用いられる。

【0081】

塩の濃度は、特に1%～それぞれの飽和濃度、好適には3%～それぞれの飽和濃度、特に好適には5%～それぞれの飽和濃度の範囲である。

【手続補正書】

【提出日】平成25年9月16日(2013.9.16)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

サイジング組成物であって、

(A) 前記サイジング組成物に対して1重量%を超える濃度の、所望により組み合わせの濃度の、金属マグネシウム及び/又は金属マンガンの塩と、

(B) 水を含む又は水から成る担体流体と、

(C) 耐火材と、

を含むこと、を特徴とするサイジング組成物。

【請求項2】

前記塩のアニオンとして硫酸イオン及び/又は塩化物イオンが用いられること、

を特徴とする請求項1に記載のサイジング組成物。

【請求項3】

酸化状態+2又は+4の前記マグネシウム及び/又は酸化状態+2の前記マンガンが用いられること、

を特徴とする請求項1又は2に記載のサイジング組成物。

【請求項4】

前記塩の濃度が前記サイジング組成物に対して3重量%を超え、特に5重量%を超えること、

を特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載のサイジング組成物。

【請求項5】

前記塩の濃度が、用いられる前記担体流体の飽和濃度を上限とすること、

を特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載のサイジング組成物。

【請求項6】

前記塩の濃度が、前記サイジング組成物に対して10重量%より低いこと、

を特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載のサイジング組成物。

【請求項7】

前記担体流体が、50重量%を超える水を含むし、さらに好適には多価アルコール及びポリエーテルアルコールを含むアルコールを含むし、160以下及び1013bar以下で完全に揮発可能であること、

を特徴とする請求項1乃至6のいずれか一項に記載のサイジング組成物。

【請求項8】

前記サイジング組成物の固体含有量が30～70重量%であること、

を特徴とする請求項1乃至7のいずれか一項に記載のサイジング組成物。

【請求項9】

前記サイジング組成物が前記サイジング組成物の固体含有量に対して10～85重量%の耐火材を含むこと、

を特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載のサイジング組成物。

【請求項 10】

前記耐火材が石英、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、ケイ酸アルミニウム、ジルコンサンド、ケイ酸ジルコニウム、かんらん石、滑石、マイカ、コークス、長石、珪藻岩、か焼カオリン、カオリナイト、メタカオリナイト、酸化鉄、ポーキサイト及び / 又はそれらの混合物であること、

を特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載のサイジング組成物。

【請求項 11】

前記耐火材の、DIN / ISO 13320 に従った光散乱を用いて測定された粒子サイズが $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、とくに $1 \sim 200 \mu\text{m}$ であること、

を特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれか一項に記載のサイジング組成物。

【請求項 12】

前記サイジング組成物が、前記サイジング組成物の固体含量に対して $0.1 \sim 20$ 重量 % の、特に $0.5 \sim 5$ 重量 % の、少なくとも 1 のバインダーを含有すること、

を特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれか一項に記載のサイジング組成物。

【請求項 13】

前記サイジング組成物が光沢炭形成剤又はグラファイトを、特に $0.1 \sim 10$ 重量 %、特に $0.5 \sim 3$ 重量 % 含有すること、

を特徴とする請求項 1 乃至 12 のいずれか一項に記載のサイジング組成物。

【請求項 14】

請求項 1 乃至 13 のいずれか一項に記載のサイジング組成物を、所望によりあらかじめ少なくとも水で希釈して、バインダーとしての水ガラスによって硬化されたモールド材混合物のコーティングに用いる方法。

【請求項 15】

前記モールド材混合物が、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン又は酸化亜鉛及び / 又はそれらの混合物、及び特にアモルファス二酸化ケイ素を含有すること、

を特徴とする請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

バインダーとしての水ガラスにより硬化されたモールド材混合物であって、所望によりあらかじめ少なくとも水で希釈された請求項 1 乃至 13 のいずれか一項に記載のサイジング組成物によりコーティングされた、モールド材混合物。

【請求項 17】

バインダーとしての水ガラスにより硬化されたモールド材混合物であって、当該モールド材混合物が、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン又は酸化亜鉛及び / 又はそれらの混合物、及び特にアモルファス二酸化ケイ素を含有すること、

を特徴とする請求項 16 に記載のモールド材混合物。

【手続補正書】

【提出日】平成26年6月5日(2014.6.5)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 3】

酸化状態 + 2 又は + 4 の前記 マンガン 及び / 又は酸化状態 + 2 の前記 マグネシウム が用いられること、

を特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のサイジング組成物。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/DE2012/000972

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
|--|---|--|
| INV. | B22C9/12 B22C9/18 B22C3/00 B22C9/10 | |
| 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) | | |
| B22C | | |
| 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, COMPENDEX, INSPEC | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | WO 2004/071738 A1 (ASHLAND SUEDCHEMIE KERNFEST [DE]; PITAMITZ HERBERT [DE]; LEDERER GERNO) 26 August 2004 (2004-08-26) pages 1-3 page 4, paragraph 2; claims 1-7 ----- | 1-15 |
| X | US 3 501 320 A (PIETRYKA ROBERT J ET AL) 17 March 1970 (1970-03-17) column 1, line 10 - column 2, line 9; claims 1-6 ----- | 1-15 |
| A | WO 2007/020063 A2 (CLARIANT INT LTD [CH]; ROESCH NORBERT [DE]; KRENDLINGER ERNST [DE]; HE) 22 February 2007 (2007-02-22) pages 2-3, paragraph Aufgabe.der.Erfindung... claims 1-7 ----- | 1-15 |
| | ----- -/-- | |
| <input checked="" type="checkbox"/> | Further documents are listed in the continuation of Box C. | <input checked="" type="checkbox"/> 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 | | Date of mailing of the international search report |
| 4 April 2013 | | 12/04/2013 |
| 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 Lombois, Thierry |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/DE2012/000972

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | WO 2009/144242 A1 (ASHLAND SUEDCHEMIE KERNFEST [DE]; STOETZEL REINHARD [DE]; SCHROD MATTH) 3 December 2009 (2009-12-03) pages 6-7, paragraph Der. Erfindung. lag. daher. die. Aufgabe... claims 1-13 ----- | 1-15 |
| A | DE 10 2004 054048 A1 (BASF AG [DE]) 11 May 2006 (2006-05-11) paragraphs [0002] - [0007] claims 1-17 ----- | 1-15 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/DE2012/000972

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| WO 2004071738 A1 | 26-08-2004 | AT 482066 T | 15-10-2010 |
| | | DE 10305612 A1 | 26-08-2004 |
| | | EP 1597046 A1 | 23-11-2005 |
| | | ES 2353500 T3 | 02-03-2011 |
| | | MX PA05008530 A | 17-11-2005 |
| | | SI 1597046 T1 | 28-02-2011 |
| | | US 2007000410 A1 | 04-01-2007 |
| | | WO 2004071738 A1 | 26-08-2004 |
| US 3501320 A | 17-03-1970 | NONE | |
| WO 2007020063 A2 | 22-02-2007 | EP 1922368 A2 | 21-05-2008 |
| | | JP 2009504857 A | 05-02-2009 |
| | | US 2009173253 A1 | 09-07-2009 |
| | | WO 2007020063 A2 | 22-02-2007 |
| WO 2009144242 A1 | 03-12-2009 | CN 102105242 A | 22-06-2011 |
| | | EA 201071346 A1 | 30-06-2011 |
| | | EP 2300177 A1 | 30-03-2011 |
| | | JP 2011521786 A | 28-07-2011 |
| | | KR 20110020279 A | 02-03-2011 |
| | | US 2011073270 A1 | 31-03-2011 |
| | | WO 2009144242 A1 | 03-12-2009 |
| DE 102004054048 A1 | 11-05-2006 | AT 456630 T | 15-02-2010 |
| | | AU 2005300746 A1 | 11-05-2006 |
| | | CA 2584892 A1 | 11-05-2006 |
| | | CN 101056951 A | 17-10-2007 |
| | | DE 102004054048 A1 | 11-05-2006 |
| | | EP 1809707 A1 | 25-07-2007 |
| | | ES 2339367 T3 | 19-05-2010 |
| | | JP 2008519116 A | 05-06-2008 |
| | | KR 20070085722 A | 27-08-2007 |
| | | PT 1809707 E | 08-02-2010 |
| | | US 2007269650 A1 | 22-11-2007 |
| | | WO 2006048167 A1 | 11-05-2006 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2012/000972

| | | |
|--|--|---|
| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B22C9/12 B22C9/18 B22C3/00 B22C9/10 ADD. | | |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC | | |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B22C | | |
| 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, COMPENDEX, INSPEC | | |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | WO 2004/071738 A1 (ASHLAND SUEDCHEMIE KERNFEST [DE]; PITAMITZ HERBERT [DE]; LEDERER GERNO) 26. August 2004 (2004-08-26) Seiten 1-3 Seite 4, Absatz 2; Ansprüche 1-7 ----- | 1-15 |
| X | US 3 501 320 A (PIETRYKA ROBERT J ET AL) 17. März 1970 (1970-03-17) Spalte 1, Zeile 10 - Spalte 2, Zeile 9; Ansprüche 1-6 ----- | 1-15 |
| A | WO 2007/020063 A2 (CLARIANT INT LTD [CH]; ROESCH NORBERT [DE]; KRENDLINGER ERNST [DE]; HE) 22. Februar 2007 (2007-02-22) Seiten 2-3, Absatz Aufgabe.der.Erfindung... Ansprüche 1-7 ----- | 1-15 |
| -/-- | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen | | <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : | | *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 |
| *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist | | *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden |
| *E* frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist | | *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 |
| *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) | | *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |
| *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 | | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts | |
| 4. April 2013 | 12/04/2013 | |
| 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 Lombois, Thierry | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

| |
|---|
| Internationales Aktenzeichen PCT/DE2012/000972 |
|---|

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|---|--|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | WO 2009/144242 A1 (ASHLAND SUEDCHEMIE KERNFEST [DE]; STOETZEL REINHARD [DE]; SCHROD MATTH) 3. Dezember 2009 (2009-12-03) Seiten 6-7, Absatz Der Erfindung lag daher die Aufgabe... Ansprüche 1-13 ----- | 1-15 |
| A | DE 10 2004 054048 A1 (BASF AG [DE]) 11. Mai 2006 (2006-05-11) Absätze [0002] - [0007] Ansprüche 1-17 ----- | 1-15 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2012/000972

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 2004071738 A1 | 26-08-2004 | AT 482066 T | 15-10-2010 |
| | | DE 10305612 A1 | 26-08-2004 |
| | | EP 1597046 A1 | 23-11-2005 |
| | | ES 2353500 T3 | 02-03-2011 |
| | | MX PA05008530 A | 17-11-2005 |
| | | SI 1597046 T1 | 28-02-2011 |
| | | US 2007000410 A1 | 04-01-2007 |
| | | WO 2004071738 A1 | 26-08-2004 |
| US 3501320 A | 17-03-1970 | KEINE | |
| WO 2007020063 A2 | 22-02-2007 | EP 1922368 A2 | 21-05-2008 |
| | | JP 2009504857 A | 05-02-2009 |
| | | US 2009173253 A1 | 09-07-2009 |
| | | WO 2007020063 A2 | 22-02-2007 |
| WO 2009144242 A1 | 03-12-2009 | CN 102105242 A | 22-06-2011 |
| | | EA 201071346 A1 | 30-06-2011 |
| | | EP 2300177 A1 | 30-03-2011 |
| | | JP 2011521786 A | 28-07-2011 |
| | | KR 20110020279 A | 02-03-2011 |
| | | US 2011073270 A1 | 31-03-2011 |
| | | WO 2009144242 A1 | 03-12-2009 |
| DE 102004054048 A1 | 11-05-2006 | AT 456630 T | 15-02-2010 |
| | | AU 2005300746 A1 | 11-05-2006 |
| | | CA 2584892 A1 | 11-05-2006 |
| | | CN 101056951 A | 17-10-2007 |
| | | DE 102004054048 A1 | 11-05-2006 |
| | | EP 1809707 A1 | 25-07-2007 |
| | | ES 2339367 T3 | 19-05-2010 |
| | | JP 2008519116 A | 05-06-2008 |
| | | KR 20070085722 A | 27-08-2007 |
| | | PT 1809707 E | 08-02-2010 |
| | | US 2007269650 A1 | 22-11-2007 |
| | | WO 2006048167 A1 | 11-05-2006 |

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 9 D 5/18 (2006.01) C 0 9 D 1/02
 C 0 9 D 5/18

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, T M), EP(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, R S, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, I D, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(74)代理人 100123618
 弁理士 雨宮 康仁

(74)代理人 100148633
 弁理士 桜田 圭

(74)代理人 100147924
 弁理士 美恵 英樹

(72)発明者 クロスコウスキー、ミハエル
 ドイツ連邦共和国 4 0 2 2 5 デュッセルドルフ ウィッツェルシュトラッセ 1 1

(72)発明者 ヴァハターチク、ペーター
 ドイツ連邦共和国 4 2 6 5 1 ゴーリンゲン ローランドシュトラッセ 1 4

(72)発明者 ヴァレンホルスト、カロリン
 ドイツ連邦共和国 4 0 2 1 9 デュッセルドルフ グラッドバッチャーシュトラッセ 1 1 0

(72)発明者 ベゾルト、ステファン
 ドイツ連邦共和国 4 0 6 9 9 エルクラート ラセルベッケルヴェーク 2 7

Fターム(参考) 4E092 AA01 AA02 AA04 AA05 AA06 AA14 AA18 AA21 AA23 AA41
 BA01 BA03 BA04 BA11 CA01 DA10 EA02 GA02
 4J038 HA036 HA166 HA436 HA446 HA466 HA486 HA506 HA526 JA17 JA22
 JA25 KA06 KA08 KA20 LA06 MA07 MA14 NA01 NA24 PA19
 PC04 RA14