

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 861 925 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
02.09.1998 Patentblatt 1998/36

(51) Int. Cl.⁶: **C23F 11/02**

(21) Anmeldenummer: **98102552.1**

(22) Anmeldetag: **13.02.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **28.02.1997 DE 19708285**

(71) Anmelder:
• **Excor Korrosionsschutz-
Technologien und-Produkte GmbH
34346 Hann. Münden (DE)**
• **Feinchemie GmbH Sebnitz
D-01855 Sebnitz (DE)**

(72) Erfinder:
• **Böttcher, Horst, Prof. Dr.
01169 Dresden (DE)**
• **Kallies, Karl-Heinz
01855 Sebnitz (DE)**
• **Reinhard, Georg, Prof. Dr.
01097 Dresden (DE)**
• **Hahn, Gerhard
34346 Hann, Münden (DE)**

(74) Vertreter: **Hertz, Oliver, Dr.
v. Bezold & Partner,
Brienner Strasse 52
80333 München (DE)**

(54) **Korrosionsinhibierendes Kompositmaterial**

(57) Die Erfindung betrifft ein korrosionsinhibierendes Material, bestehend aus einem Komposit, das ein Metalloxidgel, ggf. modifiziert durch ein organisches Polymer, und ein oder mehrere Korrosionsinhibitoren enthält, und ein Verfahren zu dessen Herstellung. Das korrosionsinhibierende Kompositmaterial wird zur Herstellung von korrosionsschützenden Verpackungsmaterialien, zur Beschichtung von metallischen und metallisierten Gegenständen sowie zum Korrosionsschutz in geschlossenen Räumen verwendet.

EP 0 861 925 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein korrosionsinhibierendes Material, das ein oder mehrere Korrosionsinhibitoren enthält.

Es ist bekannt, daß Korrosionsinhibitoren, die in Pulverform unter Normalbedingungen zur Sublimation neigen und über die Gasphase an zu schützende Metalloberflächen gelangen können, zum temporären Korrosionsschutz von Metallgegenständen innerhalb von geschlossenen Räumen, z.B. in Verpackungen oder Schaukästen, eingesetzt werden. Üblicherweise werden diese sog. Dampfphaseninhibitoren (*vapour phase inhibitors, VPI*) oder flüchtigen Korrosionsinhibitoren (*volatile corrosion inhibitors, VCI*) als Pulver, abgepackt in Beuteln aus einem Material, welches für die dampfförmigen VPI's durchlässig ist, eingesetzt.

Varianten dieser Art sind z.B. aus H. H. Uhlig "Korrosion und Korrosionsschutz", Akademie-Verlag Berlin, 1970, S. 247 ff., oder I.L. Rozenfeld "Korrosionsinhibitoren" (russ.), Izd-vo Chimija, Moskva 1977, S. 316 ff, bekannt. Sie besitzen den Nachteil, daß die Freisetzung der VPI's undefiniert erfolgt und eine homogene Verteilung über den Gasraum nicht gewährleistet werden kann. Weitere Nachteile sind die Gefahr, daß die VPI-enthaltenen Beutel mechanisch zerstört werden und zu einer unerwünschten Verunreinigung des verpackten Gutes führen sowie die Probleme, die sich aus der ungleichmäßigen Verteilung der Beutel in großdimensionierten Lagerräumen und Großcontainern ergeben.

Die Behebung dieser Nachteile ist bereits auf vielfältige Art versucht worden. So wird im US 3 836 077 vorgeschlagen, die VPI-Mischung in Form gepreßter Pellets einzusetzen und dabei entweder auf ein gasdurchlässiges Behältermaterial gänzlich zu verzichten oder die Pellets eingelagert in mit entsprechenden Aussparungen versehenen Schaumstoffen zum Einsatz zu bringen. In den Patenten US 3 967 926; US 5 332 525 und US 5 393 457 wird dagegen vorgeschlagen, die VPI's mit einem chemisch inerten Pulver bzw. einem Trockenmittel wie Silicagel oder Zeolith zu mischen und in mechanisch stabileren, luftdurchlässigen Kunststoff-Folien oder Kapseln anstelle der früher verwendeten Beutel aus Naturprodukten (Baumwolle, Leinen, etc) zum Einsatz zu bringen. Dabei soll das inerte Trägermaterial aufgrund seiner strukturbedingten Porosität zur kontinuierlichen Sublimation der dazwischen verteilten VPI-Komponenten beitragen und gleichzeitig einer Agglomeration der feindispersen VPI-Komponenten zu größeren Mischpartikeln (z.B. Bildung von Klumpen mit verkrusteter Oberfläche infolge Wasseraufnahme) entgegenwirken. Die Verwendung von Trockenmitteln hat jedoch gewöhnlich das Gegenteil des gewünschten Effektes zur Folge und führt nach Wasseraufnahme zur bevorzugten Verklumpung. Außerdem haben die mechanisch stabileren Behältermaterialien für die VPI's eine geringere Durchlässigkeit als die Naturprodukte, so daß ihre Emissionsrate sinkt. Darum bedarf es zur Einstellung der für den Korrosionsschutz erforderlichen VPI-Konzentration einer größeren Zahl von VPI-Reservoirien als bei der Verwendung von Behältnissen aus Naturprodukten. Mit diesem Nachteil wird der temporäre Korrosionsschutz vor allem in großdimensionierten Innenräumen weiter erschwert und verteuert.

Damit im Rahmen automatisierter Verpackungstechnologien der aufwendige Schritt der gleichmäßigen Verteilung von VPI-Reservoirien in Innenräumen von Verpackungen entfallen kann, ist schon vielfach versucht worden, die VPI's in geeigneter Weise direkt auf dem Verpackungsmittel zu fixieren. Naturgemäß dominierten dabei zunächst Versuche mit Pappen und Packpapieren. Um zu gewährleisten, daß die aufgebrachten VPI's gerichtet in den Innenraum von Verpackungen emittieren, werden die VPI-Komponenten gewöhnlich nur auf eine Seite aufgebracht, während die später als Außenfront angeordnete andere Seite mit einem Schutzlack versehen wird, der seinerseits wasserabweisend ist und auch als Dampfsperre für die auf der Rückseite vorhandenen VPI fungieren kann (vgl. z.B.: H.H. Uhlig, siehe oben). Als Problem erwies sich bis in die Gegenwart die dimensions- und mengenstabile Fixierung der VPI auf der Oberfläche von Pappe oder Packpapier. Werden die VPI innerhalb eines organischen Beschichtungsstoffes aufgebracht, dann können eine Vielzahl von Stoffen, die als VPI wirksam sind, nicht angewendet werden, da sie mit dem Bindemittel des Beschichtungsstoffes chemische Reaktionen eingehen, wodurch sie in die entstehende polymere Matrix fest eingebunden werden und nicht mehr zur Sublimation befähigt sind. Dieser Nachteil zeigen z.B. VPI's, die in polymere Bindemittel auf Basis Acrylat-, Alkyd-, Epoxid- oder Phenolharz eingebettet wurden.

Als Alternative werden die VPI's in einem organischen Lösungsmittel gelöst und damit das Verpackungsmittel getränkt. Verfahren dieser Art mit verschiedenen Wirkstoffen und Lösungsmitteln sind z.B. in JP 61-227188, JP 62-063686, JP 63-028888, JP 63-183182, JP 63-210285 und US 3 887 481 beschrieben. Es erwies sich aber übereinstimmend als nachteilig, daß die VPI's nach dem Verdampfen des Lösungsmittels innerhalb der Poren des betreffenden Substrates in Form feiner Kristalle vorliegen, die nur geringfügig am Verpackungsmaterial haften. Dadurch besteht die Gefahr des Abspreitens und Herausrieselns dieser Wirkstoffe vom bzw. aus dem Verpackungsmittel, so daß nicht abgesichert werden kann, daß die so vorbehandelten Pappen und Papiere zum Zeitpunkt ihrer Anwendung für den Korrosionsschutz überhaupt die erforderliche spezifische Oberflächenkonzentration an VPI besitzen.

Um diesen Nachteil zumindest in seinem Ausmaß einzugrenzen, wird in DE 9210805 vorgeschlagen, nur eine Lage der Wellpappenstruktur als Träger und Depot für die sublimierbaren Korrosionsinhibitoren vorzubereiten und beidseitig mit mindestens einer weiteren porösen Lage so zu überdecken, daß sich das VPI-Depot im Inneren der Pappe befindet. Da dadurch aber die Abgabe der VPI's in den Innenraum der Verpackung verschlechtert ist, wird in JP 4 083 943 vorgeschlagen, anstelle Wellpappe oder Papier einen Polyurethanschaumstoff zu verwenden, der eine wesentlich höhere Porosität hat und daher weit größere Mengen an VPI in sich aufnehmen kann. Es ist aber auch hier der Nachteil

zu verzeichnen, daß die VPI's in den Poren des Schaumstoffes nach dem Verdampfen des Lösungsmittels kristallin und wenig haftend vorliegen, so daß bei mechanischer Beanspruchung des Verpackungsmittels die VPI's leicht und unkontrolliert herausrieseln können.

JP 58-063732 und US 4 275 835 beschreiben daher Verfahren, in denen die VPI's Bestandteile des geschäumten Polymers sind. Dafür ist es notwendig, daß die kristallinen VPI's in einer der Ausgangskomponenten dispergiert werden. Dieses ist trotz eines hohen technischen und energetischen Aufwandes nur unvollkommen möglich, da VPI's gewöhnlich anderen Stoffklassen angehören und dadurch die Stabilität der Dispergate gering ist. Erschwerend kommt hinzu, daß die modernen VPI's selbst aus mehreren Stoffen mit unterschiedlichen chemischen Eigenschaften bestehen. Sofern diese sich überhaupt gemeinsam mit den Komponenten für Schaumstoffe dispergieren lassen, haben solche Dispersionen zumeist ein sehr breites Korngrößenspektrum, geringe Stabilität und problematische Verarbeitbarkeit.

DD 295 668 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von VPI enthaltenden Polyurethansystemen, bei denen die VPI's zunächst in einem mehrfunktionellen Alkohol der Molmasse 500 bis 1000 g/Mol gelöst und anschließend in das Polyol eingebracht werden, bevor nach Zusatz von Polyisocyanat, Katalysator, Stabilisator und Treibmittel das Polyurethan erzeugt wird. Dieses Verfahren ist jedoch nur auf VPI's beschränkt, die in solchen Alkoholen in der für den Korrosionsschutz erforderlichen Konzentration löslich sind und dann als Bestandteil der Polyolkomponente den Prozeß der Schaumbildung nicht beeinträchtigen. Es ist daher nicht geeignet, um die komplexen Anforderungen zu erfüllen, die heute an den temporären Korrosionsschutz von Eisen- und Nichteisenmetallen sowie von Mehrmetallkombinationen gestellt werden, zumal es praktisch alle anorganischen Wirkstoffe von der Anwendung ausschließt.

Um die genannten Nachteile zu beseitigen und VPI-emittierende Verpackungsmittel bereitzustellen, die sich in modernen Verpackungs-, Lagerungs- und Transporttechnologien anwenden lassen, wird in der US 4 124 549, US 4 290 912, US 5 209 869, EP 0 639 657 und DE-OS 3 545 473 vorgeschlagen, die VPI's während des Extrudierens von Folien aus Polyolefinen einzubringen, so daß ein mechanisch stabiles polymeres Verpackungsmaterial vorliegt, aus dem die VPI's emittiert werden. EP 0 662 527, DE-OS 4 040 586, DE-OS 3 518 625 und US 5 139 700 schlagen vor, eine derart VPI-haltige Folie auf Basis Polyethylen oder Polypropylen nur im Rahmen von laminierten Mehrschichtmaterialien einzusetzen. Dabei soll eine nach außen gerichtete Schichtlage aus Al-Folie oder einer dichtvernetzten Polymerschicht bestehen, die gegenüber den aus der VPI-haltigen Lage emittierten Wirkstoffen als Dampfsperre fungiert und den gerichteten Transport der VPI in den Innenraum der Verpackung veranlaßt. Die Herstellung inhibitorhaltiger Polymerfolien durch Extrusion einer Mischung, die zur Sublimation neigende Stoffe enthält, ist naturgemäß mit einer Reihe von Schwierigkeiten verbunden: (a) die hohe Flüchtigkeit der VPI's bei Temperaturen, bei denen der Extrusionsprozeß vorgenommen wird, führt zu bedeutenden Verlusten dieser Stoffe sowie zum Ausschäumen der Folie, zur Verletzung ihrer Geschlossenheit und damit zur unkontrollierten Verminderung ihrer Festigkeits- und Schutzeigenschaften, (b) es besteht die Möglichkeit der thermischen Zersetzung der Korrosionsinhibitoren und unerwünschter thermochemischer Reaktionen mit der Polymermatrix. Daraus resultiert als entscheidender Nachteil, daß es auf diesem Weg kaum gelingt, ein Verpackungsmaterial mit einheitlichen Oberflächeneigenschaften reproduzierbar herzustellen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein verbessertes Material zur mechanisch und chemisch stabilen Fixierung von flüchtigen Korrosionsinhibitoren auf festen Oberflächen und ein korrosionsschützendes Verpackungsmaterial anzugeben. Das fixierende Material soll insbesondere unabhängig von den physikalischchemischen Eigenschaften der Wirkstoffe und der Art der Oberfläche universal und technologisch einfach anwendbar sein und die Nachteile der oben beschriebenen Verfahren beseitigen. Aufgabe der Erfindung ist es ferner, ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Materials anzugeben.

Diese Aufgaben werden mit einem korrosionsinhibierenden Kompositmaterial, einem Verpackungsmaterial und einem Verfahren mit den Merkmalen von Anspruch 1, 7 bzw. 10 gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Überraschenderweise konnte die Aufgabe erfindungsgemäß insbesondere dadurch gelöst werden, daß bekannte Korrosionsinhibitoren in diffusionshemmende Metalloxidgelen (vorzugsweise in Schichtform) eingebettet werden, wobei die anorganische Matrix durch organische Polymere so modifiziert werden kann, daß synergistische Effekte bezüglich Immobilisierung und Schichtqualität resultieren. Durch die Wahl der Zusammensetzung des Metalloxidgels und die Herstellungstechnologie läßt sich die Porosität der gebildeten Composite so verändern, daß eine stabile Freisetzung des Korrosionsinhibitors in die Gasphase über einen langen Zeitraum erfolgt.

Das korrosionsinhibierende Kompositmaterial wird zur Herstellung von korrosionsschützenden Verpackungsmaterialien, zur Beschichtung von metallischen und metallisierten Gegenständen sowie zum Korrosionsschutz in geschlossenen Räumen verwendet.

Gegenstand der Erfindung ist ein korrosionsinhibierendes Material, bestehend aus einem Komposit, das ein Metalloxidgel, ggf. modifiziert durch ein organisches Polymer, und ein oder mehrere Korrosionsinhibitoren enthält, ein Verfahren zu dessen Herstellung, bzw. die Verwendung eines korrosionsinhibierendes Kompositmaterials zur Herstellung von korrosionsschützenden Verpackungsmaterialien, zur Beschichtung von metallischen und metallisierten

Gegenständen sowie zum Korrosionsschutz in geschlossenen Räumen

Als Matrixkomponente können Metalloxydgel wie SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 oder ZnO oder deren Gemische verwendet werden, die man durch einen Sol-Gel-Prozeß, z.B. durch Hydrolyse der entsprechenden Metall-alkoxide zu den entsprechenden Metalloxydsolen und anschließende Gelbildung durch Neutralisation, Erwärmen oder Aufkonzentrierung, erhält, vgl. J.C.Brinker, G.W.Scherer, "Sol-Gel Science", Academic Press, London 1990. Die Bildung der Metalloxyd-Sole erfolgt durch sauer oder basisch katalysierte Hydrolyse der entsprechenden Metallalkoxide in Wasser oder einem beliebigen, mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel (in der Regel Ethanol):



(Me = Metall z.B. Si, Al, Ti, Zr, Zn, R = organischer Rest, z.B. Alkyl, Acyl)

Die Metalloxyd-Sole stellen wasserklare, stabile Lösungen dar mit einem Metalloxyd-Gehalt zwischen 3...20 %. Die Metalloxyd-Partikel liegen in nanokristalliner sphärischer Form (d rd. 2...5 nm) vor. Das Lösungsmittel ist beliebig wählbar. Die Metalloxyd-Sole zeigen u.a. folgende Besonderheiten:

1. Die Sole gelieren bei pH-Änderung oder Temperaturerhöhung zu wasserklaren Gelen, die beim Trocknen poröse Pulver ergeben



2. Die Sole gelieren beim Beschichten beliebiger Folien oder Formkörper und bilden transparente Filme (oder klare Filme).

3. Man kann in den Solen unterschiedliche Wirkstoffe lösen und nach Gelierung wirksam und homogen in das Metalloxyd-Gerüst einbetten. Es entstehen sog. Metalloxyd-Wirkstoff-Komposite (als Pulver oder Film). Der Wirkstoff ist wie eine feste Lösung molekular-homogen oder molekular-dispers in der Metalloxyd-Matrix verteilt.

Der Wirkstoffanteil im Metalloxyd beträgt rund 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise rund 1 bis 5 Gew.-%, in Bezug auf das Gewicht des Metalloxyd im Sol (Feststoffanteile) bzw. im Gel.

Für die Modifizierung der Schichteigenschaften kann der Hydrolyseprozeß (1) der Metallalkoxide in Gegenwart zugemischter Alkyl-trialkoxysilane $\text{R-Si}(\text{OR}')_3$ durchgeführt werden, wodurch modifizierte Metalloxydgel gebildet werden, die bezogen auf 1 Gewichtsanteil Metalloxydgel 0 bis 1 Gewichtsanteilen R-SiO_n enthalten. R ist ein organischer Alkylrest, der Amino-, Hydroxy- oder Alkoxygruppen enthalten kann, R' ist ein Alkylrest, vorrangig mit 1-4 Kohlenstoffatomen und n ist < 2. Durch diese Form der Modifizierung können die mechanischen Eigenschaften der Schicht verbessert und die Schichtporosität variiert werden.

Eine weitere Modifizierungsmöglichkeit des Metalloxydgels zur Verbesserung der Schichtqualität besteht darin, daß 1 Gewichtsanteil Metalloxydgel durch 0 bis 1 Gewichtsanteile eines gelösten oder dispergierten organischen Polymers wie Cellulose-Derivate, Stärke-Derivate, Polyalkylenglykole oder deren Derivate, Homo- oder Copolymerisate auf Acrylat- und Methacrylat-Basis, Polystyrensulfonsulfonat oder Naturharze, oder Gemische der genannten Polymere, modifiziert wird. Beispiele für bevorzugte Polymere als Kompositbestandteil sind Polystyrensulfonsäure, Hydroxypropyl-, Methyl- und Carboxymethylcellulose oder Kolophonium. Der Polymerzusatz hat zwei Funktionen: (a) durch die Veränderung der Kompositstruktur, ggf. noch unterstützt durch ionische Gruppen wie im Falle des Polystyrensulfonats, kann man die Freisetzung des Korrosionsinhibitors verzögern, (b) durch den Polymerzusatz, insbesondere von löslichen Cellulose-Derivaten, kann man die Viskosität der Sole und damit unter konstanten Beschichtungsbedingungen die Schichtdicke stark erhöhen. Somit ist man in der Lage, die absolute Menge des freigesetzten Korrosionsinhibitors in weiten Grenzen zu steuern.

Als korrosionsinhibierende Stoffe können alle Substanzen, deren Gegenwart die Korrosion hemmt, beispielsweise substituierte Phenole, Hydrochinon und Chinon-Derivate, Nitrite, organische Säuren, Salze organischer Säuren, aliphatische oder aromatische Amine, Amide, Thiazole, Triazole, Imidazole oder deren Gemische eingesetzt werden. Je nach Löslichkeit, Flüchtigkeit und Molekulargewicht kann ihr Anteil im Komposit 1 bis 50 Gew.-% betragen.

Das Verfahren zur Herstellung eines korrosionsinhibierenden Kompositmaterials erfolgt in folgenden Schritten:

(a) Herstellung eines Metalloxydsols, welches SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 oder ZnO oder Gemische der Metalloxyde enthält, bzw. durch R-SiO_n modifiziert sein kann, durch Hydrolyse der entsprechenden Metallalkoxide in einem wäßrigen, organischen oder gemischten Lösungsmittel, ggf. unter Zusatz von verdünnter Mineralsäure, wäßrigem Alkali, Fluorid oder tertiären Aminen als Hydrolysekatalysator. Als organisches Lösungsmittel wird vorzugsweise Ethanol, Aceton oder Dioxan verwendet.

(b) Wahlweiser Zusatz gelöster oder dispergierter Polymere zur Modifizierung der Schichteigenschaften, wobei

dessen Anteil in Bezug auf das Metalloxid Sol so gewählt wird, daß das resultierende modifizierte Metalloxid-Sol eine Viskosität von mindestens 5 mPa/20°C aufweist. Der Polymeranteil liegt typischerweise in einem Bereich von 0.1...20 % Gewichts-% bezogen auf das Metalloxid.

5 (c) Lösen des Korrosionsinhibitors in dem ggf. polymermodifizierten Metalloxidsol. Der Inhibitor kann auch vor oder während der hydrolytischen Bildung der Metalloxidsole (1) zugemischt werden, wenn er stabil gegenüber den Hydrolysebedingungen (pH- und Lösungsmittel-Milieu) ist. Für den Einsatz anorganischer Inhibitoren wie Natriumnitrit ist es aufgrund der begrenzten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln empfehlenswert, den Anteil organischer Lösungsmittel im Metalloxidsol gering zu halten, um Ausflockungen zu vermeiden. Das läßt sich z.B. leicht
10 durch destillative Entfernung des organischen Lösungsmittels bei gleichzeitiger Zugabe der volumenäquivalenten Menge Wasser erreichen. Auf diese Weise erhält man hinreichend stabile, rein wäßrige modifizierte Metalloxidsole, die mit den wasserlöslichen anorganischen Korrosionsinhibitoren homogene Mischungen ergeben.

15 (d) Gelieren des inhibitorhaltigen Metalloxidsols durch Erwärmen oder Neutralisieren zur Herstellung von bulk-Produkten, z.B. zur Herstellung eines pulverförmigen korrosionsinhibierenden Kompositmaterials, oder durch Beschichten des wirkstoffhaltigen Metalloxidsols auf einen Träger, beispielsweise auf Papier, Karton, polymere Folien oder Schaumstoffe, textiles Gewebe oder auf unmittelbar zu schützende metallische oder metallisierte Gegenstände.

20 Die Beschichtung kann durch übliche Beschichtungstechniken wie durch Tauchen ("Dip Coating"), Sprühen ("Spray Coating"), Schleudern ("Spin Coating"), Streichen oder Begießen erfolgen. Für die Beschichtung von Schaumstoffen ist es günstig, den durchtränkten Schaumstoff vor der Trocknung durch einen Walzenstuhl laufen zu lassen. Durch den Walzenabstand kann man die bequem die gewünschte Beladung mit dem korrosionsinhibierenden Kompositmaterial einregulieren.

25 (f) Das Entfernen des Lösungsmittels kann durch übliche Trocknungsverfahren wie Luft-, Vakuum- oder Gefrier-trocknung erfolgen. Die Trockenschichtdicken liegen typischerweise in einem Bereich von 0.08...2 µm.

Die so erhaltenen korrosionsinhibierenden Kompositmaterialien zeichnen sich durch eine einfache Herstellbarkeit, gute Langzeitstabilität aufgrund der bekannten chemischen Inertheit der Matrixkomponente (im einfachsten Fall reines Siliciumdioxid), hervorragende Schichtbildungseigenschaften und eine effektive Immobilisierung bei hoher korrosionsinhibierenden Wirkung aus. Weitere Vorteile sind die Eignung praktisch für alle anorganischen und organischen Stoffklassen, gute Haftung auf unterschiedlichsten Verpackungsmaterialien und metallischen Gegenständen sowie die Möglichkeit, durch die Rezeptur und Herstellungstechnologie die Porosität des Kompositmaterials in weiten Grenzen zu steuern.

35 Das erfindungsgemäße Material eignet sich darum besonders zur Herstellung von korrosionsschützenden Verpackungsmaterialien, zur Beschichtung von unmittelbar zu schützenden metallischen und metallisierten Gegenständen sowie zum Korrosionsschutz in geschlossenen Räumen mittels pulverförmiger korrosionsinhibierender Kompositmaterialien.

40 Ausführungsbeispiele

1. Herstellung der Metalloxid-Sole

(a) Wäßrig-alkoholisches saures SiO₂-Sol A

45 50 ml Tetraethoxysilan, 200 ml Ethanol und 100 ml 0,01N Salzsäure werden 20 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Man erhält ein stabiles SiO₂-Sol (4.2 % Feststoffgehalt in 70 % Ethanol, pH ca. 4)

(b) Wäßrig saures SiO₂-Sol B

50 Es werden 200 ml Sol A mit 140 ml Wasser gemischt. Das Gemisch wird in einer Destillationsapparatur auf dem siedenden Wasserbad erhitzt und 140 ml Ethanol adestilliert. Nach Abkühlen erhält man ein klares SiO₂-Sol mit 4.2 % Feststoffgehalt in Wasser (pH ca. 4).

55 (c) Wäßrig-dioxanhaltiges saures SiO₂-Sol C

50 ml Tetraethoxysilan, 200 ml Dioxan und 100 ml 0,01N Salzsäure werden 20 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Man erhält ein stabiles SiO₂-Sol (4.2 % Feststoffgehalt in 70 % Dioxan, pH ca. 4)

(d) Wäßrig-alkoholisches alkalisches SiO_2 -Sol D

50 ml Tetraethoxysilan, 200 ml Ethanol und 100 ml 0.25 % Ammoniak Lösung werden 20 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Man erhält ein stabiles SiO_2 -Sol (4.2 % Feststoffgehalt in 70 % Ethanol, pH ca. 9)

(e) Wäßrig-alkoholisches saures Sol E aus $\text{SiO}_2/\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$

35 ml Tetraethoxysilan, 15 ml Trimethoxymethylsilan werden in 200 ml Ethanol und 100 ml 0,01 N Salzsäure 20 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Man erhält ein stabiles modifiziertes SiO_2 -Sol (4.2 % Feststoffgehalt in 70 % Ethanol, pH ca. 4)

(f) Alkoholisches Sol F aus $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

1 g 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)-propan in 10 ml Ethanol, 10 ml Tetraethoxysilan und 3 ml 3-Glycidyloxypropyl-trimethoxysilan und mit 2.2 g Titan-tetra-isopropylat in 30 ml abs. Ethanol gemischt. Unter Rühren werden bei Raumtemperatur 3 ml 0.01N Salzsäure in 10 ml Ethanol langsam zugetropft und 10 Std. gerührt. Ca. 12 % Feststoffgehalt in reinem Ethanol, pH ca. 4.

(g) Alkoholisches polymermodifiziertes Sol G $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

100 ml Sol F (Viskosität 4.5 mPa, 20°C) werden mit 0.2 g Klucel H/Aqualon GmbH (Hydroxypropylcellulose) 20 Std. gerührt und durch eine Glasfritte filtriert. Das resultierende Sol G zeigt eine Viskosität von 48 mPa, 20°C. Bei der Beschichtung einer Stahlplatte durch Tauchbeguß ergibt eine typische Ziehgeschwindigkeit von 30 cm/min mit Sol F eine Trockenschichtdicke von 0.63 µm, mit Sol G 2.82 µm.

(h) Wäßrig alkoholisches Sol H aus $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$

80 ml Sol F werden mit 20 ml 10% wäßrige Zinkacetat-Lösung 10 Std. gerührt. Stabiles farbloses Sol, ca. 11.5 % Feststoffgehalt.

2. Herstellung der korrosionsinhibierenden Kompositmaterialien.

Die in Tab. 1 angegebenen Sole werden mit den gelösten Korrosionsinhibitoren gemischt und damit (a) unterschiedliche Träger beschichtet bzw. (b) durch Neutralisation mit 2 %iger Ammoniaklösung und Erwärmen auf 60°C die Mischung zum Gelieren gebracht. Das feste Gel wird zur Entfernung des organischen Lösungsmittels an der Luft und anschließend zur Entfernung der Restfeuchte im Vakuumexsikkator getrocknet.

Tabelle 1

Herstellung der korrosionsinhibierenden Kompositmaterialien			
Nr.	Sol (100 ml)	Inhibitor	Beschichtung
1	A	20 ml Dicyclohexylammoniumnitrit (5 % in 90 % EtOH)	Tauchen Papier
2	D	"	Tauchen Papier
3	B	50 ml NaNO ₂ + subst. Phenol ¹⁾ (2% in 60 % EtOH)	Tauchen Papier
4	H	20 ml Hydrochinon+subst. Phenol ²⁾ (2 % in EtOH)	Tauchen Papier
5	H	"	Dip coating, Stahl
6	C	"	PUR-Schaum, Tauchen, Walzen
7	F	50 ml 8-Oxychinolin +subst.Phenol ¹⁾ (2 % in EtOH)	Streichen, Papier
8	E	"	Streichen, Papier
9	E	"	Gelieren, Trocknen Mörsern zum Pulver
10	G	50 ml Ascorbinsäure+Benzochinon (2 % in EtOH)	Streichen, Papier

1) 2.6 Di-tert. butyl-4-methylphenol

2) 2.6 Di-octadecyl-4-methylphenol

3. Austestung der korrosionsinhibierenden Kompositmaterialien

Probe Nr. 1 (vgl. Tabelle 1)

Das erfindungsgemäß hergestellte VPI-haltige Papier wurde im Vergleich zu einem als Referenzsystem dienenden handelsüblichen Korrosionsschutzpapier (R1) nach der in der Praxis üblichen Methode zur "Prüfung der korrosionsschützenden Wirkung von VPI-Verpackungsmitteln" (vgl. "Verpackungs-Rundschau" 5/1988, S. 37 ff.) getestet. (R1) enthielt nach chemischer Analyse die Wirkstoffe Dicyclohexylamin, Na-Nitrit, Na-Salz der Caprylsäure, Harnstoff und Benzotriazol, wobei die beiden erstgenannten Stoffe etwa im gleichen Anteil wie das Dicyclohexylammoniumnitrit in dem Papier Nr. 1 vorlagen. Es kamen Prüfkörper aus unlegiertem Massenzahl St-38 u2 zur Anwendung. Diese wurden vorschriftsgemäß vorbehandelt und allein oder zusammen mit dem zu prüfenden VPI-Verpackungsmittel in dicht abschließende Gefäße eingebracht und darin Bedingungen eingestellt, die eine Wasserkondensation auf der Oberfläche der Prüfkörper zur Folge hatten. Die Schlifffläche der Prüfkörper wurde bestimmungsgemäß regelmäßig visuell auf die Existenz von Korrosionserscheinungen untersucht.

Die ohne Anwendung von VPI eingesetzten Blindproben zeigten bereits nach 26 h Immersion erste Korrosionserscheinungen im Randbereich; die zusammen mit dem R1-Papier exponierten Prüfkörper wiesen nach ca. 11 d relativ gleichmäßig über die Oberfläche verteilte Rostpunkte auf. Das erfindungsgemäß hergestellte Papier Nr. 1 gewährleistete auch nach 21 d vorschriftsgemäßer Belastung noch seine volle Korrosionsschutzwirkung, erkennbar am einwandfreien Aussehen der entsprechenden Prüfkörper.

Probe Nr. 2 (vgl. Tabelle 1)

Erfindungsgemäß hergestelltes VPI-haltiges Papier wurde ebenso wie der erfindungsgemäß beschichtete PUR-Schaumstoff (POLYFORM ET PF 193, Polyform Kunststofftechnik GmbH Rinteln) auf seine Korrosionsschutzeigenschaften überprüft, indem daraus zugeschnittene Segmente gemeinsam mit Blechen aus Al 99 bzw. galvanisch verzinktem Stahl (Zn-Auflage 8 µm) in geschlossenen Glasgefäßen über gesättigter Dinatriumhydrogenphosphat-Lösung gelagert wurden. Letztere stellt im geschlossenen Gasraum bei 25 °C eine rel. Luftfeuchtigkeit (RH) = 95 % ein. Dabei hatten die Segmente des VPI-Verpackungsmittels die gleiche geometrische Oberfläche wie die verwendeten Prüffläche und waren in einem Abstand von ca. 2 cm zueinander angeordnet. Die Prüffläche waren unmittelbar vor der Expo-

sition in der Prüfkammer mit 0,01 M Kochsalzlösung bestrichen worden. In Referenz zu den erfindungsgemäßen Verpackungsmitteln wurde in gleicher Weise ein für diese Zwecke handelsübliches VPI-Papier (R2) untersucht, das die Wirkstoffe Di- und Triethanolamin, die Na-Salze der Capryl- und Benzoesäure sowie Benzotriazol enthielt.

5 Während die als Blindproben eingesetzten Al-Bleche bereits nach ca. 40 h die ersten weißlichen, punktförmigen Ausblühungen zeigten, gewährleistete das System (R2) seine Schutzfunktion etwa 9 d. Die Versuche mit den erfindungsgemäßen VPI-Verpackungsmitteln Papier und PUR-Schaum wurden nach 32 d bei völlig einwandfreien Aus-

10 sehen der Prüfbleche eingestellt.
Bei den als Blindproben verwendeten verzinkten Blechen waren erste weißliche Ausscheidungen in den Randbe-
reichen nach ca. 30 h zu erkennen. Die Verwendung von (R2) zögerte diesen Effekt auf etwa 12 d hinaus. Die Versuche
10 mit den erfindungsgemäßen VPI-Verpackungsmitteln werden bereits ca. 40 d verfolgt und zeigen nach keinerlei Verän-
derungen.

Probe Nr. 3 (vgl. Tabelle 1)

15 Platten der Abmessungen (76 x 152 x 5) mm aus Gußeisen GGI 25, die durch Schleifen mit Papier der Körnung 280 von sichtbaren Verunreinigungen befreit worden waren, wurden in einem geschlossenen Feuchtraum mit (RH) = 93 % und 40 °C ohne bzw. mit gleichzeitiger Aufstellung einer Schale, die VPI-abgebendes Pulver enthält, deponiert. Neben dem erfindungsgemäß hergestellten Komposit Nr. 3 wurde ein handelsübliches Granulat (R3) untersucht, das nach chemischer Analyse die Wirkstoffe Dicyclohexylammoniummolybdat, Natriumnitrit und Benzotriazol enthielt.

20 Die VPI-haltigen Feststoffe wurden in einer weitflächigen Schale feinverteilt mit 1 g / 100 cm³ Feuchtraumvolumen zur Anwendung gebracht. In der reinen Feuchtluft waren auf den Gußeisenplatten schon nach ca. 7 h erste fleckenförmige Rosterscheinungen beobachtbar. In der mit dem handelsüblichen VPI-Granulat beschickten Kammer wurde der Korrosionsschutz ca. 62 h aufrecht erhalten. Die Proben, die gemeinsam mit dem erfindungsgemäß hergestellten VPI-emittierenden Pulver dem Feuchtraumklima ausgesetzt waren, zeigten auch bei Abbruch der Versuche nach 20 d noch
25 keinen Rostbildung. Dafür ist erfindungsgemäß sowohl die verwendete neuartige Kombination von Korrosionsinhibitoren als auch die den kontinuierlichen Austrag in die Gasphase gewährleistende Konstitution des VPI enthaltenden Komposits verantwortlich zu machen.

Probe Nr. 4 (vgl. Tabelle 1)

30 Das nach dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren Nr. 4 bereitstehende Papier wurde auf seine Eignung zur Bewahrung des Glanzverhaltens von eloxierten Al-Platten untersucht. Für die Beurteilung des Glanzes wurde das Meßsystem CLOSScomp/OPTRONIK Berlin eingesetzt. Dieses entnimmt aus der jeweiligen Reflexionskurve des Substrates die Meßgrößen Maximalwert P / dB (Peakhöhe), maximaler Anstieg A / (dB / Grad), Halbwertsbreite HW / Grad der Reflexionskurve und berechnet daraus den visuellen Glanzgrad Gt in %.

35 Ein durch erste Korrosionserscheinungen bedingter Glanzverlust repräsentiert sich in geringeren Werten für P, A und Gt sowie in einer Zunahme von HW.

Al-Platten mit den Ausgangsdaten P = 46,2 dB, A = 14,9 dB / Grad, HW = 7,6 und Gt = 77,7 % wurden unverpackt oder umhüllt mit einer Lage VPI-emittierendem Papier in Kondenswasserwechselklima (KFW) nach DIN 50017 expo-
40 niert. Als Referenzsystem diente ein handelsübliches VPI-Papier, das gemäß chemischer Analyse die Wirkstoffe Monoethanolamin, Benzoesäure, Na-Benzooat, Harnstoff und Glycerin enthielt (R4).

Bei den als Blindproben eingesetzten Al-Platten wurde nach einer Exposition von 3 d nur noch Gt = 28,9 % ermittelt. Nach dieser Zeit hatten die mit (R4) verpackten Platten noch einen Glanzwert von Gt = 74,5 %, die mit den erfindungsgemäß hergestellten Papier verpackten Platten Gt = 77,0 %. Nach 16 d Exposition hatte sich dieser Wert im
45 Rahmen des Meßfehlers nicht verändert, während an den in (R4) verpackten Proben nur noch Gt = 33 % gemessen wurde. Damit wird die Überlegenheit des erfindungsgemäß behandelten Papiers Nr. 4 für die Zwecke des Korrosionsschutzes dokumentiert.

Probe Nr. 5 (vgl. Tabelle 1)

50 Erfindungsgemäß beschichtete Platten aus eloxiertem Al wurden hinsichtlich ihres Glanzverhaltens ebenfalls mit dem im Beispiel Nr. 4 genannten Meßsystem CLOSScomp charakterisiert. Gegenüber unbeschichteten Al-Platten lag der visuelle Glanzgrad vor Versuchsbeginn im Mittel bei Gt = 82 % sogar noch um etwa 5 % höher. Die als Referenzsystem (R5) mit einem handelsüblichen Alkydharzklarlack im Schleuderverfahren erzeugten Trockenschichtdicken von
55 ca. 20 µm brachten im Vergleich dazu im Ausgangszustand nur Werte von Gt bei 68 %. Die beschichteten und die unbeschichteten Platten wurden im Klimaschrank gemäß IEC 68-2-30 zyklisch mit Feuchtluft belastet. Dabei besteht ein 24 h-Zyklus aus folgenden Etappen: 6 h 25 °C und (RH) = 98 %, 3 h Aufheizphase von 25 auf 55 °C bei (RH) = 95 %, 9 h 55 °C bei (RH) 93 % und 6 h Abkühlphase von 55 auf 25 °C bei (RH) = 98 %. Nach jedem Zyklus erfolgt eine

visuelle Beurteilung des Oberflächenzustandes der Probeplatten.

Nach 4 Zyklen trat an den unbehandelten Al-Bleichen bereits Fleckenbildung auf, die zu lokal stärker differierenden Gt-Werten um 36 % führte. Bei (R5)-Bleichen wurde eine Erniedrigung der Gt-Werte nach 8 Zyklen festgestellt, zunächst bedingt durch die mit der Wasseraufnahme verbundene Quellung der organischen Beschichtung. Die Gt-Werte der erfindungsgemäß beschichteten Al-Platten waren noch nach 30 Zyklen im Rahmen des Meßfehlers unverändert.

Probe Nr. 6 (vgl. Tabelle 1)

Polierte Platten aus Cu und Messing Ms63 wurden zwischen erfindungsgemäß beschichteten, flächenmäßig gleichgroßen Tafeln aus PUR-Schaumstoff geschichtet und in Folien aus reinem Polyethylen (100 µm) eingeschweißt. Die auf diese Weise verpackten Proben wurden der zu Nr. 5 beschriebenen Feuchtklimabeanspruchung gemäß IEC 68-2-30 ausgesetzt. Parallel dazu wurden Prüfkörper der bezeichneten Werkstoffe ohne VPI-emittierendes Hilfsmittel bzw. gemeinsam mit einem handelsüblichen Folienmaterial als Referenzsystem (R6) verpackt im Klimaschrank deponiert. (R6) enthielt gemäß chemischer Analyse die Wirkstoffe Ammoniummolybdat, Triethanolamin und Benzotriazol.

Die Blindproben zeigten nach 7 Zyklen eine leichte Dunkelfärbung ihrer Oberfläche. Bei den in (R6) verpackten Prüfkörpern trat eine gleichartige Fleckenbildung am Cu nach 12 Zyklen und am Ms nach 16 Zyklen auf. Die mit dem erfindungsgemäß hergestellten VPI-emittierenden Verpackungsmittel deponierten Platten sahen bei Abbruch der Versuche nach 31 Zyklen noch völlig unverändert aus.

Probe Nr. 7 (vgl. Tabelle 1)

Die Korrosionsschutzfunktion des erfindungsgemäß hergestellten VPI-Papiers Nr. 7 wurde auf die gleiche Weise geprüft wie zu Nr. 1 beschrieben. Es resultierte eine gleichartige Inhibitorwirkung. Das erscheint besonders bemerkenswert. Während es sich bei dem in Nr. 1 angewandten VPI um das bereits über viele Jahre bekannte und genutzte Dicyclohexylammoniumnitrit handelt, das auf die beschriebene Weise nur als stabil funktionierendes Reservoir fixiert wurde, war die Verwendung des 8-Oxychinolins als VPI erst durch die erfindungsgemäße Fixierung auf Festkörperoberflächen möglich. Dieses Beispiel belegt, daß mit der erfindungsgemäßen Herstellung korrosionsinhibierender Kompositmaterialien neben bereits bewährten Wirkstoffen auch Stoffe, die mit den bisherigen Bearbeitungsverfahren nicht applizierbar waren, als neue VPI eingeführt werden können. Das wurde auch mit einer Reihe anderer, hier nicht beispielhaft erwähnter Wirkstoffe schon erfolgreich getestet.

Probe Nr. 8 (vgl. Tabelle 1)

Lamellen aus Kupfer, die außen stromlos (chemisch) mit einer dünnen Nickelschicht versehen sind, müssen für Belange der Halbleiterindustrie auch nach längerer Lagerung an trockener Luft bei Raumtemperatur noch bondfähig bleiben. Durch die Alterung des auf der Nickeloberfläche vorhandenen Primäroxidfilms im Zusammenwirken mit den dort noch vorhandenen Resten der chemischen Vernickelung ist das im allgemeinen nicht der Fall. Mit dem bei Nr. 1 genannten Referenzsystem (R1) gelang keine Hinauszögerung dieses Alterungsprozesses. Die chemisch vernickelten Lamellen konnten im Mittel nach 5 d Lagerung in diesem VPI-Papier nicht mehr gebondet werden. Wurden die Lamellen dagegen unmittelbar nach dem Ende der Vernickelung in einen Exsikkator überführt, dessen Bodenteil mit dem erfindungsgemäß hergestellten Pulver Nr. 8 gefüllt war, dann blieb die Alterung des Ni-Primäroxidfilms inhibiert und die Lamellen konnten noch nach 24 d Lagerung gebondet werden.

Patentansprüche

1. Korrosionsinhibierendes Kompositmaterial, bestehend aus einem Komposit, das ein Metalloxidgel und ein oder mehrere Korrosionsinhibitoren enthält.
2. Kompositmaterial gemäß Anspruch 1, das als Metalloxidgel SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ oder ZnO oder deren Gemische enthält.
3. Kompositmaterial gemäß Anspruch 1, bei dem als Metalloxidgel 1 Gewichtanteil SiO₂ mit x Gewichtsanteilen (0 < x < 1) R-SiO_n cokondensiert ist, wobei R ein organischer Alkylrest ist, der Amino-, Hydroxy- oder Alkoxygruppen enthalten kann, und n < 2 ist.
4. Kompositmaterial gemäß Anspruch 1 - 3, bei dem das Metalloxidgel durch ein organisches Polymer modifiziert ist, wobei 1 Gewichtanteil Metalloxidgel mit x Gewichtsanteilen (0 < x < 1) eines organischen Polymers modifiziert ist.

5. Kompositmaterial gemäß Anspruch 4, bei dem als organisches Polymer Cellulose-Derivate, Stärke-Derivate, Polyalkylenglykole oder deren Derivate, Homo- oder Copolymerisate auf Acrylat- und Methacrylat-Basis, Polystyren-sulfonat, Naturharze oder Gemische der genannten Polymere verwendet werden.
- 5 6. Kompositmaterial gemäß Anspruch 1 bis 5, bei dem als Korrosionsinhibitor beispielsweise substituierte Phenole, Hydrochinon- und Chinon-Derivate, Nitrite, organische Säuren, Salze organischer Säuren, aliphatische oder aromatische Amine, Amide, Thiazole, Triazole, Imidazole oder deren Gemische enthalten sind.
7. Korrosionsschutzmaterial, das ein Kompositmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 enthält.
- 10 8. Korrosionsschutzmaterial gemäß Anspruch 7, das aus einem Verpackungs-Trägermaterial besteht, das mit dem Komposit beschichtet oder imprägniert ist.
- 15 9. Korrosionsschutzmaterial gemäß Anspruch 7, das aus einem festen Füllmaterial besteht, das das Komposit enthält.
10. Verfahren zur Herstellung eines korrosionsinhibierenden Kompositmaterials, gekennzeichnet durch folgende Schritte:
 - 20 (a) Herstellung eines Metalloxidsols, welches SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 oder ZnO oder Gemische der Metalloxide enthält bzw. durch R-SiO_n modifiziert sein kann, durch sauer oder basisch katalysierte Hydrolyse der entsprechenden Metallalkoxide in einem wäßrigen, organischen oder gemischten Lösungsmittel,
 - (b) Lösen des Korrosionsinhibitors in dem Metalloxidsol,
 - (c) Gelieren des korrosionsinhibitorhaltigen Metalloxidsols durch Erwärmen und/oder Neutralisieren oder
 - 25 (d) Entfernen des Lösungsmittels.
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, wobei dem Metalloxidsol in Schritt (a) oder (b) ein gelöstes oder dispergiertes Polymer zugesetzt wird.
- 30 12. Verfahren gemäß Anspruch 10 oder 11, wobei bei Schritt (c) als Träger Papier, Karton, polymere Folien oder Schaumstoffe, textile Gewebe oder unmittelbar zu schützende metallische oder metallisierte Gegenstände verwendet werden.
- 35 13. Verwendung eines korrosionsinhibierenden Kompositmaterials gemäß Anspruch 1 bis 6 als Dampfphaseninhibitor; zur Herstellung oder Imprägnierung von korrosionsschützenden Verpackungsmaterialien; zur Beschichtung von metallischen und metallisierten Gegenständen; oder zum Korrosionsschutz.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 10 2552

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP 0 662 527 A (CORTEC CORP) 12.Juli 1995 * Ansprüche 1,2,9,12-15 * ---	1,2,5, 7-9,13	C23F11/02
X	US 5 209 869 A (MIKSIC BORIS A ET AL) 11.Mai 1993 * Spalte 4, Zeile 37-41 * ---	1,2,6,9	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 248 (C-0843), 25.Juni 1991 & JP 03 079780 A (NIPPON STEEL CORP;OTHERS: 01), 4.April 1991, * Zusammenfassung * ---	10-12	
X	GB 919 778 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH) 27.Februar 1963 * Ansprüche 1,4 * ---	1,2,6	
X	GB 600 328 A (SHELL DEVELOPMENT COMPANY) 6.April 1948 * Seite 9, Zeile 2; Anspruch 1 * ---	1,2,6	
D,X	US 3 967 926 A (ROZENFELD IOSIF LVOVICH ET AL) 6.Juli 1976 * Spalte 2, Zeile 36-44; Anspruch 1 * ---	1,2,6	C23F
X	US 3 891 470 A (KOTONE AKIRA ET AL) 24.Juni 1975 * Spalte 3, Zeile 30-65; Anspruch 1 * ---	1,2,6	
X	DE 15 21 900 A (NAWROT H.) 14.Mai 1969 * Seite 1, Zeile 15-18; Ansprüche 1,4 * ---	1,2,6	
A	US 4 671 933 A (LEGNICK GUENTHER F ET AL) 9.Juni 1987 * Ansprüche 1-7 * -----	3	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 9.Juni 1998	Prüfer Torfs, F
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 Patentedokument, 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	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)