

(19)



(11)

EP 3 284 843 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
21.02.2018 Patentblatt 2018/08

(51) Int Cl.:
C23C 10/20 (2006.01) **C23C 10/26** (2006.01)
C23C 4/134 (2016.01)

(21) Anmeldenummer: **17186022.4**

(22) Anmeldetag: **11.08.2017**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
MA MD

- **Braun, Melanie**
60486 Frankfurt am Main (DE)
- **Depentori, Francesco**
60933 Frankfurt am Main (DE)
- **Fürbeth, Wolfram**
60326 Frankfurt am Main (DE)
- **Galetz, Mathias**
60435 Frankfurt am Main (DE)
- **Montero, Xabier**
60318 Frankfurt am Main (DE)
- **Schütze, Michael**
63741 Aschaffenburg (DE)

(30) Priorität: **12.08.2016 DE 102016009854**

(71) Anmelder: **DECHEMA -Forschungsinstitut**
60486 Frankfurt (DE)

(72) Erfinder:

- **Bauer, Johannes**
64293 Darmstadt (DE)
- **Bloh, Jonathan**
63477 Maintal (DE)

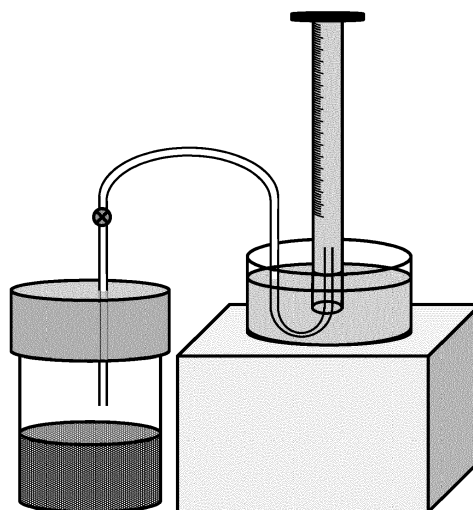
(74) Vertreter: **Ricker, Mathias**
Wallinger Ricker Schlotter Tostmann
Patent- und Rechtsanwälte Partnerschaft mbB
Zweibrückenstrasse 5-7
80331 München (DE)

(54) **LANGZEITSTABILER, LAGERFÄHIGER SCHLICKE FÜR UMWELTFREUNDLICHE DIFFUSIONSBSCHICHTUNGEN**

(57) Die vorliegende Anmeldung befasst sich mit der Herstellung und Anwendung langzeitstabiler, lagerfähiger Schlicker für umweltfreundliche Diffusionsbeschichtungen, wobei neben den für die Diffusionsbeschichtung verwendeten Metallen auch noch die entsprechenden

Metalloxide in die Schlickerzusammensetzung eingearbeitet werden und eine gezielte Einstellung der Schlickerviskositäten zur Vermeidung einer Sedimentierung erfolgt.

Figur 1:



EP 3 284 843 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Anmeldung befasst sich mit der Herstellung und Anwendung langzeitstabiler, lagerfähiger Schlicker für umweltfreundliche Diffusionsbeschichtungen, wobei neben den für die Diffusionsbeschichtung verwendeten Metallen auch noch die entsprechenden Metalloxide in die Schlickerzusammensetzung eingearbeitet werden und eine gezielte Einstellung der Schlickerviskositäten zur Vermeidung einer Sedimentierung erfolgt.

Stand der Technik:

Diffusionsbeschichtungen

[0002] Diffusionsschichten werden zum Schutz vor Hochtemperaturkorrosion eingesetzt. Im Randbereich des Substrats (vor allem Fe-, Ni-, Co-Basis) wird hierzu durch Eindiffusion ein metallisches oxidbildendes Element angereichert. Am weitesten verbreitet als Diffusionsmetall ist Aluminium. Je nach Substratmaterial können jedoch auch andere Metalle (v.a. Cr, Ge, Mg, Mn, Si, Sn, Ti, Zn) sinnvoll sein. Zudem besteht die Möglichkeit Legierungen wie z.B. AlSi12 oder eine Cr-Al-Legierung mit 50-80% Cr (siehe US 6,110,262) für die Eindiffusion zu verwenden, wodurch mehrere Oxidbildner gleichzeitig in der Randzone vorhanden sind. Um derartige Beschichtungen zu erzeugen, können unterschiedliche Verfahren eingesetzt werden. Am weitesten verbreitet ist das so genannte Packzementierverfahren (ein CVD-Prozess), welcher z.B. für Flugzeuggasturbinen angewandt wird. Hierbei wird mittels eines Aktivators bei hohen Temperaturen über die Gasphase das zu diffundierende Metall aus einer das Bauteil umgebenden Pulverpackung an die Bauteiloberfläche befördert und abgeschieden. Anschließend erfolgt Festkörpereindiffusion, wodurch relativ lange Wärmebehandlungen erforderlich sind, um ausreichend dicke Diffusionsschichten zu erzeugen. Alternativ kann die Elementanreicherung durch ein Schlickerverfahren bewirkt werden. Im Gegensatz zum Pulverpackverfahren, bei welchem eine kontinuierliche Anreicherung des Substratmaterials mit dem Beschichtungselement während des Diffusionsschrittes allein durch externe Beheizung erfolgt, basieren neuere Schlickerverfahren auf einer exothermen Reaktion zwischen dem Diffusionsmetall und den Elementen des Grundmaterials in Verbindung mit einer Oberflächenwärmebehandlung. Nach Erreichen der Schmelztemperatur des Diffusionsmetalls beim Aufheizen des Systems, benetzt dieses die Oberfläche. In Folge kommt es zu einer exothermen Reaktion zwischen Diffusionsmetall und Elementen des Substrats (z.B. Al reagiert mit Fe oder Ni) verbunden mit einem starken, lokalen Anstieg der Temperatur. Dieser Vorgang ist innerhalb weniger Sekunden abgeschlossen. Anschließend erfolgt durch eine weitere Wärmebehandlung über Festkörperdiffusion die Einstellung der gewünschten Phasen. Damit eine ein-

wandfreie Schlickerbeschichtung erzielt werden kann, muss der Schlicker verschiedene Anforderungen erfüllen, worauf im Folgenden näher eingegangen wird.

5 Schlicker

[0003] Allgemein definiert ist ein Schlicker als eine Suspension bestehend aus einem oder mehreren Feststoffen in einer Flüssigkeit. Bei Schlickerverfahren zur Diffusionsschichterzeugung wird eine Suspension bestehend aus einem Lösemittel, dem zu diffundierenden Metall als Pulver und einem Binder (zusammengenommen ein sogenannter Precursor) auf die Oberfläche des zu beschichtenden Materials aufgebracht. Im Anschluss erfolgen ein Trocknungsschritt sowie der Diffusionsprozess. Die Zusammensetzung der verwendeten Schlicker variiert sehr stark und ist abhängig von der gewählten Beschichtungsmethode (z.B. Pinseln, Sprühen, Tauchen oder Foliengießen) und dem zu beschichtenden Material. Die verschiedenen Bestandteile eines kommerziellen Schlickers nach heutigem Stand der Technik erfüllen verschiedene Aufgaben. Das Lösemittel dient vor allem dazu, die Verarbeitbarkeit für das gewählte Aufbringungsverfahren zu gewährleisten und den Füllstoff bzw. das Diffusionsmetall aufzunehmen. Kommerziell werden hierfür organische Lösemittel oder auch Wasser verwendet. Um eine Anbindung des Füllstoffs an das Lösemittel zu bekommen, kommt ein Binder zum Einsatz. Je nach Lösemittel finden hierfür organische Verbindungen oder Säuren (z.B. Phosphorsäure bis zu einem Anteil von 30%), oft auch mit Chrom(VI)-Verbindungen Verwendung. Der Binder sorgt zusätzlich dafür, dass die Schlickersuspension nicht vollständig entmischt bzw. sedimentiert und durch Schütteln oder ähnliches ihre Verarbeitbarkeit behält. Über die Anteile an Lösemittel, Binder und Füllstoff wird zudem die Viskosität, welche entscheidend für das gewählte Verarbeitungsverfahren ist, eingestellt. Die bisherigen Ausführungen zeigen, dass für den Einsatz bestehender Systeme aufgrund ihrer Bestandteile (organisch, Säuren, Chrom(VI)-Verbindungen) geeignete Vorsichtsmaßnahmen zur Handhabung getroffen werden müssen, da eine Gefahr für Mensch und Umwelt besteht. Neben den bisher geschilderten Aufgaben muss für ein funktionierendes System sichergestellt werden, dass die verwendete Lösemittel-Binder-Kombination die anschließende Diffusion nicht behindert. Hierfür müssen diese beiden Bestandteile durch Trocknungs- bzw. Entbinderungsschritte entfernt werden, was bei Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur des Diffusionsmetalls erfolgt. Dabei darf jedoch die Anbindung des Diffusionsmetalls an das Substrat und zwischen den einzelnen Pulverkörnern nicht verloren gehen, da sonst keine Erzeugung einer durchgehenden Beschichtung möglich ist. Damit es nicht zur Blasenbildung und einer Trennung des Diffusionsmetalls untereinander bzw. vom Substrat kommt, ist in der Regel eine genaue Beachtung der Temperaturführung erforderlich, verbunden mit langen Haltezeiten von bis zu drei Stunden.

[0004] Ein neuartiger Ansatz, der dem vorliegenden Patent zugrunde liegt, sieht für den Binder u.a. die Funktion vor, eine Reaktion des Lösemittels mit dem Diffusionsmetall zu verhindern. Im Labor getestete, erfolgreiche, auf Wasser basierende und umweltfreundliche Schlicker mit Polyvinylalkohol als Binder und z.B. Al als Diffusionsmetall müssen immer zeitnah angerührt werden, da es ansonsten zur Wasserstoffentwicklung kommt. Die von Natur aus vorhandene, dünne und reaktionsvermeidende Al_2O_3 -Schicht auf den Al-Pulverpartikeln wird in Anwesenheit von Wasser gelöst, und elementares Aluminium reagiert in Folge mit dem Wasser zu Al_2O_3 und H_2 . Zudem neigt dieses System zur Sedimentation, und eine einfache Wiederaufmischbarkeit ist nicht gegeben. Dies steht dem kommerziellen Einsatz dieses Schlickersystems bisher im Wege und wird durch den innovativen Ansatz dieses Patents gelöst, so dass ein ohne Gefährdung von Mensch und Umwelt handhabbarer langzeitstabiler Schlicker zur Verfügung steht.

Lösung

[0005] Zur Lösung des Problems sieht die Erfindung vor, dass vor dem Mischen des Schlickers der Binder entsprechend modifiziert wird, sodass der Kontakt zwischen Binder und Metallpartikeln nicht mehr zur Wasserstoffbildung führt und eine Sedimentation der Partikel verhindert wird. Dieses Vorgehen wird in den Verfahren aus dem Stand der Technik bislang weder verwirklicht noch nahegelegt.

[0006] In einem ersten Aspekt bezieht sich die vorliegende Erfindung daher auf langzeitstabiler Schlicker als Precursor für schlickerbasierte Diffusionsbeschichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass im Schlicker eingelagerte metallische Partikel bei Lagerung keine nennenswerten Reaktionen mit dem Bindermedium zeigen und nicht sedimentieren.

[0007] In einer besonderen Ausführungsform ist der langzeitstabiler Schlicker dadurch gekennzeichnet, dass er eine wasserbasierte Suspension ist, die die folgenden Bestandteile aufweist: (i) metallische Partikel, insbesondere ein oder mehrere Metalle oder Metalllegierungen als pulverförmige Partikel, (ii) ein oder mehrere dem bzw. den verwendeten Metallen oder Metalllegierungen entsprechende Metalloxide, und (iii) ein Bindermedium, insbesondere ein Bindermedium aufweisend: einen oder mehrere Binder, ein oder mehrere Thixotropierungsmittel und/oder Gelierungsmittel, und, optional, ein Puffersystem und/oder einen Aktivator für den Diffusionsprozess bei der Diffusionsschichtherstellung.

[0008] In der WO 2013/149609 A1 werden Aluminiumhaltige Schlicker beschrieben, denen zur Vermeidung der Oxidation Siliziumhaltige Partikel zugeschlagen werden. In der Beschreibung des Standes der Technik wird auf Seite 2 allgemein auf das Problem eingegangen, dass die Bildung und das Vorhandensein von Aluminiumoxid nachteilig für den anschließenden Diffusionsprozess ist, und dass daher bereits versucht worden sei,

den Aluminiumhaltigen Schlickern Oxide wie Siliciumdioxid, Phosphate oder Chromate zuzuschlagen. Weder der Lehre der WO 2013/149609 A1 noch dem darin beschriebenen Stand der Technik ist somit zu entnehmen, Aluminiumoxid zur Stabilisierung und der Erhöhung der Lagerfähigkeit von Aluminiumhaltigen Schlickern zu verwenden, bzw. allgemein ein oder mehrere Oxide des Metalls oder der Metalle zu verwenden, das/die im Schlicker enthalten ist/sind. Durch die Beschreibung der Nachteile von Aluminiumoxid lehrt WO 2013/149609 vielmehr sogar weg von dessen Verwendung.

[0009] In der DE 198 24 792 A1 werden Chrom-, Nickel- oder Cer-haltige Schlicker beschrieben. Als sonstige Bestandteile der Schlicker werden lediglich anorganische Bindemittel aufgeführt. Die Verwendung von Chrom-, Nickel- und/oder Ceroxiden wird hingegen weder beschrieben noch erwähnt. Vielmehr findet sich der Hinweis, dass es bei der Verwendung dieser Schlicker für die Herstellung von Haftschichten wesentlich ist, dass diese oxidfrei sind. Daher lehrt die DE 198 24 792 A1 ebenfalls weg davon, ein oder mehrere Oxide des Metalls oder der Metalle, das/die im Schlicker enthalten ist/sind, zur Stabilisierung und der Erhöhung der Lagerfähigkeit der Schlicker zu verwenden.

[0010] In der DE 693 25 558 T2 werden Werkstücke mit einem Aluminium-Siliziumhaltigen Schlicker behandelt, wobei die metallischen Partikel in wässrig-saurer Lösung mit Phosphaten und Chromaten aufgebracht werden (s. Beispiel (A) auf Seite 15/16). Die Verwendung von Aluminium- und/oder Siliciumoxiden wird hingegen weder beschrieben noch erwähnt. Vielmehr findet sich der Schritt, dass der Aushärtvorgang unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt wird. Daher lehrt die DE 693 25 558 T2 ebenfalls weg davon, ein oder mehrere Oxide des Metalls oder der Metalle, das/die im Schlicker enthalten ist/sind, zur Stabilisierung und der Erhöhung der Lagerfähigkeit der Schlicker zu verwenden.

[0011] In der US 6,368,394 werden stark saure chromat- und molybdatfreie Aluminiumschlicker beschrieben, die neben Borat- und Phosphationen zusätzlich auch Aluminiumionen enthalten. Dabei kommt als Quelle für die Aluminiumionen jegliche Aluminiumverbindung in Frage, sofern sie sich in der stark sauren Schlickerzusammensetzung löst. In diesem Zusammenhang wird explizit auch Al_2O_3 genannt. Der US 6,368,394 ist allerdings kein Hinweis zu entnehmen, dass Al_2O_3 auch bei höheren pH-Werten in dann praktisch unlöslicher Form verwendet werden kann. Zudem werden die Schlickerzusammensetzungen der US 6,368,394 in der US 2007/287013 getestet (s. Beispiele C und D), wobei bei der Herstellung der Schlicker eine deutliche Temperaturerhöhung und Gasentwicklung zu beobachten war. Insofern lehrt die US 6,368,394 in Kombination mit der US 2007/287013 ebenfalls weg von der Verwendung von Aluminiumoxid zur Stabilisierung und der Erhöhung der Lagerfähigkeit von Aluminiumhaltigen Schlickern, bzw. allgemein davon, ein oder mehrere Oxide des Metalls oder der Metalle zu verwenden, das/die im Schlicker ent-

halten ist/sind.

[0012] In einer besonderen Ausführungsform ist für jedes der Metalle nach (i), einschließlich jedes in einer Metalllegierung nach (i) enthaltene Metall, jeweils mindestens ein entsprechendes Metalloxid enthalten.

[0013] In einer besonderen Ausführungsform liegt der pH-Wert der Schlickerzusammensetzung im Bereich von 4 bis 15.

[0014] In einer besonderen Ausführungsform liegen das Metalloxid oder die Metalloxide ungelöst in Partikelform im Schlicker vor

[0015] In Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung bedeutet der Ausdruck "liegen ... ungelöst in Partikelform im Schlicker vor", dass die in Partikelform zugegebenen Oxide zu mehr als 90%, insbesondere mehr als 95%, mehr als 98%, mehr als 99% oder mehr als 99.5% ungelöst bleiben. In einer besonderen Ausführungsform liegt jedes der eingesetzten Oxide ungelöst in Partikelform vor.

[0016] In einer besonderen Ausführungsform werden für die metallischen Partikel Al, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Sn, Ti, Zn oder deren Legierungen verwendet werden.

[0017] Eine weitere Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich zu den metallischen Partikeln auch Partikel von Halbmetallen, wie z.B. B, Ge und Si, oder deren Legierungen verwendet werden.

[0018] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden für die metallischen Partikel ein oder mehrere Metalle und/oder Halbmetalle aus der folgende Liste ausgewählt: Al, Si, Ge, Ti, Cr, Mn, Zn, und Sn.

[0019] Die genaue Zusammensetzung des Schlickers richtet sich nach den erwarteten korrosiven und mechanischen Beanspruchungen. So haben sich beispielsweise mittels Sn- oder Ge-modifizierten Schlickern erzeugte Schichten als besonders resistent gegen Metal-Dusting-Angriff, sowie Si- und Cr-modifizierte Schichten als besonders geeignet bei Heißgaskorrosion erwiesen. Auch besitzen beispielsweise Cr-modifizierte Diffusionsschichten höhere Duktilität und damit Verformbarkeit bei Raumtemperatur als reine Aluminidschichten. Es kann auch eine Kombination von mehreren Metallpartikeln oder deren Legierungen zur Schlickerherstellung verwendet werden.

[0020] In einer besonderen Ausführungsform bezieht sich die vorliegende Erfindung auf langzeitstabile Schlicker, die dadurch gekennzeichnet sind, dass für die metallischen Partikel eine Legierung verwendet wird ausgewählt aus: Cr-Al-Legierung (im Bereich von etwa 10 bis etwa 50 Gew.-% Cr), Al-Ge-Legierung (im Bereich von etwa 10 bis etwa 50 Gew.-% Ge), Al-B-Legierung (im Bereich von etwa 1 bis etwa 20 Gew.-% B), Al-Ti-Legierung (im Bereich von etwa 25 bis etwa 80 Gew.-% Ti), Al-Co-Legierung (im Bereich von etwa 2 bis etwa 70 Gew.-% Co), Al-Si-Legierung (im Bereich von etwa 2 bis etwa 20 Gew.-% Si), Al-Fe-Legierung (im Bereich von etwa 50 bis etwa 90 Gew.-% Fe), Al-Mn-Legierung (im Bereich von etwa 30 bis etwa 50 Gew.-% Mn), Al-Ni-Legierung (im Bereich von etwa 40 bis etwa 90 Gew.-%

Ni).

[0021] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung ist unter dem Begriff "etwa XX" zu verstehen, dass der tatsächliche Wert der damit charakterisierten Größe innerhalb eines Bereichs von 90% bis 110% des angegebenen Wertes XX liegt, besonders innerhalb eines Bereichs von 95% bis 105%, besonders innerhalb eines Bereichs von 97.5% bis 102.5%, besonders innerhalb eines Bereichs von 99% bis 101%. Der Begriff "etwa XX" schließt den exakten Wert XX ein. Im Zusammenhang mit Bereichsangaben wie "im Bereich von etwa XX bis etwa YY" ist die Angabe so zu verstehen, dass die damit charakterisierten Größe innerhalb eines Bereichs von 90% des angegebenen Wertes XX bis 110% des angegebenen Wertes YY liegt, besonders innerhalb eines Bereichs von 95% des angegebenen Wertes XX bis 105% des angegebenen Wertes YY, besonders innerhalb eines Bereichs von 97.5% des angegebenen Wertes XX bis 102.5% des angegebenen Wertes YY, besonders innerhalb eines Bereichs von 99% des angegebenen Wertes XX bis 101% des angegebenen Wertes YY. Der Begriff "etwa XX bis etwa YY" schließt den exakten Bereich XX bis YY mit ein.

[0022] In einer besonderen Ausführungsform haben die metallischen Partikel einen Anteil im Schlicker im Bereich von etwa 20 Vol.-% bis etwa 80 Vol.-%, insbesondere im Bereich von etwa 20 Vol.-% bis etwa 70 Vol.-%.

[0023] Der Volumenanteil an Metallpartikeln und Binder im Schlicker variiert je nach Partikelart, Applikationsart und Anwendung. Geringe Volumenanteile an Metallpartikeln werden z.B. für Dipcoatings mit 40% und weniger verwendet. Bei Spraycoatings liegt der Volumenanteil an Metallpartikeln im Bereich von etwa 30 bis etwa 60%. Für die Applikation mit Pinsel beträgt der Volumenanteil etwa 20 bis etwa 80%.

[0024] In einer besonderen Ausführungsform haben die metallischen Partikel im Mittel eine Partikelgröße im Größenbereich von etwa 1 bis etwa 100 µm.

[0025] Die mittlere Partikelgröße kann nach einem der folgenden Verfahren bestimmt werden: Laser Diffraction Analysis/Spectroscopy, Rasterelektronenmikroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt die Standardabweichung vom Mittelwert höchstens etwa $\pm 15\%$.

[0026] In einer Ausführungsform ist der langzeitstabile Schlicker der vorliegenden Erfindung dadurch gekennzeichnet, dass sich auf den metallischen Partikeln eine Passivschicht in Kontakt mit dem Bindermedium ausbildet oder eine Passivschicht bereits vor Einbringen in das Bindermedium vorhanden ist.

[0027] In einer besonderen Ausführungsform werden für den Schlicker Metallpartikel verwendet, die bereits mit Luftsauerstoff eine dünne Oxidschicht ausgebildet haben. Dies geschieht z.B. bei der Lagerung der Metallpartikel an Luft und Umgebungstemperatur über einen ausreichend langen Zeitraum (1 Monat und mehr).

[0028] In einer besonderen Ausführungsform ist die

Passivschicht gegen Auflösung stabilisiert, indem ein oder mehrere dem bzw. den verwendeten Metallen oder Metalllegierungen entsprechende Metalloxide im Schlicker dispergiert sind.

[0029] Die zuzugebende Menge Oxid hängt vom Löslichkeitsprodukt des Oxids ab und ist in der Regel sehr klein.

[0030] In einer besonderen Ausführungsform ist bzw. sind die Metalloxide ausgewählt aus der Liste: Al_2O_3 für Al, B_2O_3 für B; CoO für Co, Cr_2O_3 für Cr, GeO_2 für Ge, MgO für Mg, MnO_2 für Mn, SiO_2 für Si, SnO_2 für Sn, TiO_2 für Ti, und ZnO für Zn, wobei bei Legierungen die Oxide der jeweiligen Legierungskomponenten eingesetzt werden.

[0031] In einer besonderen Ausführungsform liegen das Metalloxid oder die Metalloxide als Partikel vor, die im Mittel eine Partikelgröße im Größenbereich von etwa 0.1 bis etwa 10 μm haben.

[0032] Die mittlere Partikelgröße der Metalloxide kann nach einem der folgenden Verfahren bestimmt werden: Laser Diffraction Analysis/Spectroscopy, Rasterelektronenmikroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt die Standardabweichung vom Mittelwert höchstens etwa $\pm 15\%$, wobei der Mittelwert ähnlich dem Mittelwert des Metallpulvers oder kleiner sein sollte.

[0033] In einer besonderen Ausführungsform haben die Metalloxide einen Anteil im Schlicker im Bereich von etwa 0.005 Vol.-% bis etwa 10 Vol.-%.

[0034] In einer besonderen Ausführungsform liegt der Gesamtanteil der metallischen Partikel und der Metalloxide im Schlicker im Bereich von etwa 20 Vol.-% bis etwa 80 Vol.-%, insbesondere im Bereich von etwa 20 Vol.-% bis etwa 70 Vol.-%.

[0035] In einer besonderen Ausführungsform wird die Passivschicht der eingelagerten metallischen Partikel gegen Auflösung stabilisiert wird, indem der pH-Wert des Schlickers in den Passivbereich des Metalls oder der Metalle der im Schlicker dispergierten Metallpartikel eingestellt wird.

[0036] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung ist unter dem Begriff "Passivbereich eines Metalls" der pH-Wertbereich zu verstehen, in dem eine passivierende Metalloxid- oder Metallhydroxidschicht chemisch stabil ist und weitere Reaktionen zwischen Medium und Metall verhindert.

[0037] Zur Verhinderung der Auflösung der Oxidschicht um die Metallpartikel muss der pH-Wert des Binders entsprechend angepasst werden. Bei höheren oder niedrigeren pH-Werten wird die Oxidschicht ebenfalls aufgelöst, und in wässriger Lösung findet erneut eine Reaktion zwischen Wasser und Metalloberfläche statt, die zu Wasserstoffbildung führt.

[0038] In einer besonderen Ausführungsform ist der pH-Wert ausgewählt aus einem der Bereiche: zwischen etwa pH 4 und etwa pH 10 für Al, zwischen etwa pH 5 und etwa pH 12 für Cr, zwischen etwa pH 6 und etwa pH 14 für Co, zwischen etwa pH 4 und etwa pH 12 für Ge,

zwischen etwa pH 11 und etwa pH 16 für Mg, zwischen etwa pH 5 und etwa pH 13 für Mn, zwischen etwa pH 4 und etwa pH 12 für Si, zwischen etwa pH 6 und etwa pH 11 für Sn, zwischen etwa pH 7 und etwa pH 14 für Zn.

[0039] Für die Einstellung des gewünschten pH-Wert-Bereiches kommen alle herkömmlichen Puffersysteme in Frage, insbesondere das Puffersystem Boratpuffer H_3BO_3 / $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

[0040] In einer besonderen Ausführungsform bestehen die metallischen Partikel im Wesentlichen aus Al, und der pH-Wert ist ausgewählt aus dem Bereich zwischen etwa pH 7 und etwa pH 9, insbesondere wobei ein Boratpuffer verwendet wird, insbesondere ein Gemisch aus etwa 0.3 M H_3BO_3 und etwa 0.75 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

[0041] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung ist unter dem Begriff "im Wesentlichen aus Al" zu verstehen, dass die damit charakterisierten Partikel aus Al bestehen und daneben lediglich herstellungsbedingte Verunreinigungen und gegebenenfalls Produkte durch Reaktion der Partikeloberfläche, etwa durch Oxidation und/oder Hydrolyse, enthalten sein können. In besonderen Ausführungsformen bestehen die Partikel aus mindestens etwa 95% metallischem Aluminium, besonders mindestens etwa 97%, mindestens etwa 98%, mindestens etwa 99%, oder mindestens etwa 99.5% metallischem Aluminium.

[0042] In einer besonderen Ausführungsform ist das Bindermedium chromat- und phosphatfrei.

[0043] In einer besonderen Ausführungsform enthält das Bindermedium Wasser oder ein wässriges Gemisch als Binder. In einer besonderen Ausführungsform enthält das Bindermedium wasserlösliche Polymere wie z.B. Polyvinylalkohol oder Polyethylenglycol.

[0044] In einer besonderen Ausführungsform weist das Bindermedium eine Kombination von Polyvinylalkohol als Binder und Wasser als Lösemittel auf, insbesondere eine Kombination aus einem Teil Polyvinylalkohol und etwa 10 Teilen destilliertem Wasser.

[0045] In einer alternativen Ausführungsform enthält das Bindermedium einen Binder, auf der Basis Polyethylenglycol.

[0046] In einer besonderen Ausführungsform enthält das Bindermedium eines oder mehrere Thixotropierungsmittel und/oder Gelierungsmittel.

[0047] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung ist unter dem Begriff "Thixotropierungsmittel" ein Mittel zu verstehen, das dazu führt, dass eine Lösung oder Suspension unter der Einwirkung von Scherkräften, wie etwa beim Auftragen eines Schlickers auf ein Substrat, eine relativ gesehen niedrige Viskosität aufweist, während die Lösung oder Suspension ohne Einwirkung von Scherkräften eine relativ gesehen höhere Viskosität aufweist. Beispiele für Thixotropierungsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung werden weiter unten genannt.

[0048] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung ist unter dem Begriff "Gelierungsmittel" ein Mittel zu verstehen, das dazu führt, dass es in einer Lösung

oder Suspension zur Ausbildung gelförmiger Strukturen kommt. Beispiele für Gelierungsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung werden weiter unten genannt.

[0049] Die Sedimentation des Schlickers wird durch die Zugabe eines Thixotropierungs- und/oder Gelierungsmittels als Verdickungsmittel verhindert. Als Mittel stehen z. B. folgende umweltfreundliche Stoffe zur Verfügung: Xanthan, Pectin, Nanocellulose, pyrogenes Siliziumdioxid. Es wird so viel Verdickungsmittel hinzugefügt, bis die gewünschte Viskosität und Scherfähigkeit erreicht ist, und die Applikation des Schlickers noch gut durchführbar ist.

[0050] In einem zweiten Aspekt bezieht sich die Erfindung auf eine Zusammenstellung im Wesentlichen bestehend aus mindestens zwei separaten Behältern, wobei diese mindestens zwei separaten Behälter die folgenden Komponenten enthalten, entweder separat oder in Form von Teilgemischen: (i) metallische Partikel, insbesondere ein oder mehrere Metalle oder Metalllegierungen als Pulver, (ii) ein oder mehrere dem bzw. den verwendeten Metallen oder Metalllegierungen entsprechende Metalloxide, (iii) einen oder mehrere Binder, (iv) ein oder mehrere Thixotropierungsmittel und/oder Gelierungsmittel, (v) ein Puffersystem und (vi) einen Aktivator für den Diffusionsprozess bei der Diffusionsschichtherstellung.

[0051] In einem dritten Aspekt bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren zur Diffusionsbeschichtung eines Substrats, dadurch gekennzeichnet, dass auf das Substrat ein langzeitstabiler Schlicker gemäß der vorliegenden Erfindung aufgetragen wird.

[0052] In einer besonderen Ausführungsform bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass eine mehrlagige Grünsicht für die Diffusionsbeschichtung hergestellt wird, wobei zwei oder mehr langzeitstabile Schlicker gemäß der vorliegenden Erfindung mit unterschiedlicher Viskosität auf das Substrat aufgetragen werden.

[0053] In einer besonderen Ausführungsform liegen die Viskositäten der einzelnen langzeitstabilen Schlicker in einem Bereich von etwa 10^3 mPa * s bis etwa 10^6 mPa * s.

[0054] In einem vierten Aspekt bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren zur Diffusionsbeschichtung eines Substrats, dadurch gekennzeichnet, dass eine mehrlagige Grünsicht für die Diffusionsbeschichtung hergestellt wird, wobei zwei oder mehr langzeitstabile Schlicker gemäß der vorliegenden Erfindung mit unterschiedlichen Partikelgrößen und/oder unterschiedlichen Partikelanteilen auf das Substrat aufgetragen werden.

[0055] In einem fünften Aspekt bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung eines langzeitstabilen Schlickers, dadurch gekennzeichnet, dass eine Suspension aus den folgenden Komponenten hergestellt wird: (i) metallische oder halbmimetallische Partikel, insbesondere ein oder mehrere Metalle oder Metalllegierungen als Pulver, (ii) ein oder mehrere dem bzw.

den verwendeten Metallen oder Metalllegierungen entsprechende Metalloxide, (iii) einen oder mehrere Binder, (iv) ein oder mehrere Thixotropierungsmittel und/oder Gelierungsmittel, (v) und, optional ein Puffersystem und/oder einen Aktivator für den Diffusionsprozess bei der Diffusionsschichtherstellung.

[0056] Die einzelnen in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Komponenten sind dabei wie vorstehend für die erfindungsgemäßen langzeitstabilen Schlicker definiert.

[0057] In einer besonderen Ausführungsform wird zur Herstellung der Suspension eine Zusammenstellung gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet.

[0058] In einer besonderen Ausführungsform werden die metallischen Partikel vor der Herstellung der Suspension zur Ausbildung einer Passivschicht an sauerstoffhaltiger Atmosphäre und bei Umgebungstemperatur oder erhöhter Temperatur gelagert werden.

[0059] In einer besonderen Ausführungsform werden das oder die dem bzw. den verwendeten Metallen oder Metalllegierungen entsprechenden Metalloxide zum Binder gegeben, und die metallischen Partikel erst dann zugegeben, wenn sich das Löslichkeitsprodukt des Metalloxids oder der Metalloxide im Binder, insbesondere in einer wässrigen Lösung, eingestellt hat.

[0060] Zur Vermeidung der Wasserstoffbildung wird dem Binder das entsprechende Metalloxid in Pulverform beigemischt und ausreichend lange gelagert, bis sich das Löslichkeitsprodukt des Metalloxids in der wässrigen Lösung eingestellt hat. Durch diese Zugabe soll verhindert werden, dass die sehr dünne, bereits auf dem Metallpulver vorhandene Oxidschicht aufgelöst wird und die Metallpartikel in der wässrigen Lösung mit dem Sauerstoff aus dem Wasser reagieren und dabei Wasserstoff freisetzen.

[0061] In einem sechsten Aspekt bezieht sich die vorliegende Erfindung auf einen langzeitstabilen Schlicker, der durch ein Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung erhalten wird.

[0062] In einem siebten Aspekt bezieht sich die vorliegende Erfindung auf einen Schlicker-Substrat-Komplex, der ein Substrat aufweist, das auf der Oberfläche mit einem oder mehreren langzeitstabilen Schlickern gemäß der vorliegenden Erfindung beschichtet ist.

Beispiel

[0063] Da ein wesentliches Problem bezüglich der Langzeitstabilität des Schlickers in der Entwicklung von Wasserstoff während der Lagerung besteht, wurden Versuche zum Ausmaß der Wasserstoffbildung durchgeführt. Hierzu wurden Aluminium-basierte Schlickermischungen ohne und mit Zusatz von Aluminiumoxid getestet. Nach dem Anrühren des Schlickers wurde das Gefäß mit einem Deckel mit Schlauchdurchführung verschlossen. Der Schlauch wurde in einen umgedrehten mit Wasser gefüllten Standzylinder geleitet, um den entstehenden Wasserstoff aufzufangen und das entstandene

ne Volumen abgemessen (Figur 1). Die Ergebnisse sind in Tab. 1 dargestellt. Diese zeigen, dass bei der Zugabe von Aluminiumoxid keine messbare Wasserstoffentwicklung stattfindet.

[0064] Figur 1 zeigt den Versuchsaufbau zur Untersuchung der Wasserstoffentwicklung.

[0065] Aluminiumschlicker ohne Zugabe von Aluminiumoxid:

Zeit in min	H ₂ in ml
0	0
5	0,3
10	1
17	2,3
29	3
34	3,4
47	4,4
67	6,3
84	7,8
100	9,3

[0066] Aluminiumschlicker mit Zugabe von Aluminiumoxid:

Zeit in h	H ₂ in ml
0	0
1	0
2	0
3	0
20	0
21	0
22	0
23	0
24	0
25	0
92	0

Patentansprüche

1. Langzeitstabiler Schlicker als Precursor für schlickerbasierte Diffusionsbeschichtungen, wobei im Schlicker eingelagerte metallische Partikel bei Lagerung keine nennenswerten Reaktionen mit dem Bindermedium zeigen und nicht sedimentieren, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schlicker eine wasserbasierte Suspension ist, die die folgenden Bestandteile aufweist: (i) metallische Partikel, insbesondere ein oder mehrere Metalle oder Metalllegierungen als pulverförmige Partikel, (ii) ein oder mehrere dem bzw. den verwendeten Metallen oder Metalllegierungen entsprechende Metalloxide, und (iii) ein Bindermedium, insbesondere ein Bindermedium

aufweisend: einen oder mehrere Binder, ein oder mehrere Thixotropierungsmittel und/oder Gelierungsmittel, und, optional, ein Puffersystem und/oder einen Aktivator für den Diffusionsprozess bei der Diffusionsschichtherstellung.

2. Langzeitstabiler Schlicker nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** für jedes der Metalle nach (i), einschließlich jedes in einer Metalllegierung nach (i) enthaltene Metall, jeweils mindestens ein entsprechendes Metalloxid enthalten ist.

3. Langzeitstabiler Schlicker nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der pH-Wert der Schlickerzusammensetzung im Bereich von 4 bis 15 liegt.

4. Langzeitstabiler Schlicker nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Metalloxid oder die Metalloxide ungelöst in Partikelform im Schlicker vorliegen.

5. Langzeitstabiler Schlicker nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** für die metallischen Partikel Al, Co, Cr, Mg, Mn, Sn, Ti, Zn oder deren Legierungen verwendet werden, wobei als Legierungsbestandteil auch Metalle aus der Liste Fe und Ni ausgewählt werden können, und wobei optional zusätzlich zu den metallischen Partikeln auch Partikel von Halbmetallen, insbesondere B, Ge und Si, oder deren Legierungen verwendet werden.

6. Langzeitstabiler Schlicker nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** für die metallischen Partikel eine Legierung verwendet wird ausgewählt aus: Cr-Al-Legierung (im Bereich von etwa 10 bis etwa 50 Gew.-% Cr), Al-Ge-Legierung (im Bereich von etwa 10 bis etwa 50 Gew.-% Ge), Al-B-Legierung (im Bereich von etwa 1 bis etwa 20 Gew.-% B), Al-Ti-Legierung (im Bereich von etwa 25 bis etwa 80 Gew.-% Ti), Al-Co-Legierung (im Bereich von etwa 2 bis etwa 70 Gew.-% Co), Al-Si-Legierung (im Bereich von etwa 2 bis etwa 20 Gew.-% Si), Al-Fe-Legierung (im Bereich von etwa 50 bis etwa 90 Gew.-% Fe), Al-Mn-Legierung (im Bereich von etwa 30 bis etwa 50 Gew.-% Mn), und Al-Ni-Legierung (im Bereich von etwa 40 bis etwa 90 Gew.-% Ni).

7. Langzeitstabiler Schlicker nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** sich auf den metallischen Partikeln eine Passivschicht in Kontakt mit dem Bindermedium ausbildet oder eine Passivschicht bereits vor Einbringen in das Bindermedium vorhanden ist.

8. Langzeitstabiler Schlicker nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Metalloxide ausgewählt sind aus: Al₂O₃ für Al, B₂O₃ für

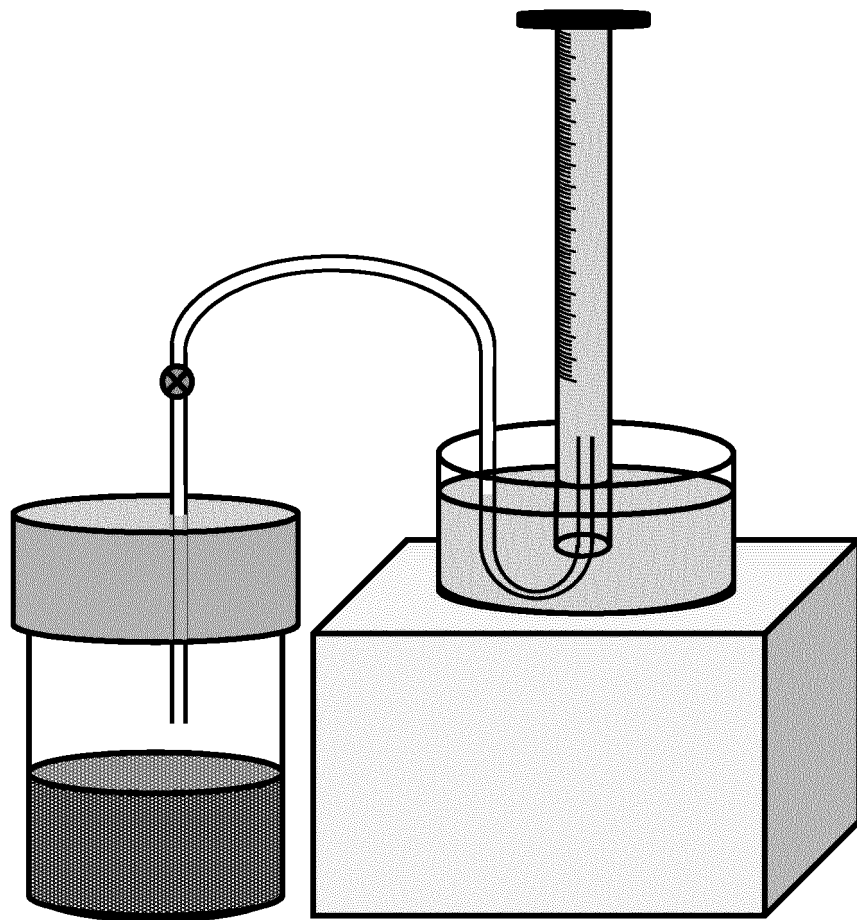
B; CoO für Co, Cr₂O₃ für Cr, GeO₂ für Ge, MgO für Mg, MnO₂ für Mn, SiO₂ für Si, SnO₂ für Sn, TiO₂ für Ti, ZnO für Zn, wobei bei Legierungen die Oxide der jeweiligen Legierungskomponenten eingesetzt werden.

9. Langzeitstabiler Schlicker nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der pH-Wert des Schlickers in den Passivbereich des Metalls oder der Metalle der im Schlicker dispergierten Metallpartikel eingestellt wird, wobei der pH-Wert ausgewählt ist aus einem der Bereiche: zwischen etwa pH 4 und etwa pH 10 für Al, zwischen etwa pH 5 und etwa pH 12 für Cr, zwischen etwa pH 6 und etwa pH 14 für Co, zwischen etwa pH 4 und etwa pH 12 für Ge, zwischen etwa pH 11 und etwa pH 16 für Mg, zwischen etwa pH 5 und etwa pH 13 für Mn, zwischen etwa pH 4 und etwa pH 12 für Si, zwischen etwa pH 6 und etwa pH 11 für Sn, zwischen etwa pH 7 und etwa pH 14 für Zn. 5
10
15
20
10. Langzeitstabiler Schlicker nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die metallischen Partikel im Wesentlichen aus Al bestehen, und dass der pH-Wert ausgewählt ist aus dem Bereich zwischen etwa pH 7 und etwa pH 9, insbesondere **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Boratpuffer verwendet wird, insbesondere ein Gemisch aus etwa 0.3 M H₃BO₃ und etwa 0.75 M Na₂B₄O₇. 25
30
11. Langzeitstabiler Schlicker nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bindermedium eine Kombination von Polyvinylalkohol als Binder und Wasser als Lösemittel aufweist, insbesondere eine Kombination aus einem Teil Polyvinylalkohol und etwa 10 Teilen destilliertem Wasser. 35
12. Zusammenstellung im Wesentlichen bestehend aus mindestens zwei separaten Behältern, wobei diese mindestens zwei separaten Behälter die folgenden Komponenten enthalten, entweder separat oder in Form von Teilgemischen: (i) metallische Partikel, insbesondere ein oder mehrere Metalle oder Metalllegierungen als Pulver, (ii) ein oder mehrere dem bzw. den verwendeten Metallen oder Metalllegierungen entsprechende Metalloxide, (iii) einen oder mehrere Binder, (iv) ein oder mehrere Thixotropierungsmittel und/oder Gelierungsmittel, (v) ein Puffersystem und (vi) einen Aktivator für den Diffusionsprozess bei der Diffusionsschichtherstellung. 40
45
50
13. Verfahren zur Diffusionsbeschichtung eines Substrats, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf das Substrat ein langzeitstabiler Schlicker nach einem der Ansprüche 1 bis 11 aufgetragen wird, wobei optional eine mehrlagige Grünsicht für die Diffusionsbeschichtung hergestellt wird, wobei zwei oder mehr 55

langzeitstabile Schlicker nach einem der Ansprüche 1 bis 11 mit unterschiedlicher Viskosität, mit unterschiedlichen Partikelgrößen und/oder unterschiedlichen Partikelanteilen auf das Substrat aufgetragen werden.

14. Verfahren zur Herstellung eines langzeitstabilen Schlickers, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Suspension aus den folgenden Komponenten hergestellt wird: (i) metallische oder halbmimetallische Partikel, insbesondere ein oder mehrere Metalle oder Metalllegierungen als Pulver, (ii) ein oder mehrere dem bzw. den verwendeten Metallen oder Metalllegierungen entsprechende Metalloxide, (iii) einen oder mehrere Binder, (iv) ein oder mehrere Thixotropierungsmittel und/oder Gelierungsmittel, (v) und, optional ein Puffersystem und/oder einen Aktivator für den Diffusionsprozess bei der Diffusionsschichtherstellung.
15. Schlicker-Substrat-Komplex, der ein Substrat aufweist, das auf der Oberfläche mit einem oder mehreren langzeitstabilen Schlickern nach einem der Ansprüche 1 bis 11 beschichtet ist.

Figur 1:





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 17 18 6022

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 2015/044559 A1 (AIR LIQUIDE [FR]; UNIV LIMOGES [FR]; UNIV LORRAINE [FR]; CENTRE NAT RE) 2. April 2015 (2015-04-02) * Seite 4, Zeilen 4-9 * * Seite 6, Zeilen 3-24 *	1-15	INV. C23C10/20 C23C10/26 C23C4/134
X	EP 2 441 855 A2 (WALBAR INC [US]) 18. April 2012 (2012-04-18) * Seite 3, Absatz 9-11 * * Seite 5, Absatz 28 - Seite 6, Absatz 43 * * Seite 9; Tabelle A *	1-10, 12-15	
X,D	EP 0 984 074 A1 (SERMATECH INT INC [US]) 8. März 2000 (2000-03-08) * Seite 4, Absatz 33 - Seite 5, Absatz 34 * * Seite 5, Absatz 39 - Seite 6, Absatz 49 *	1-15	
X	EP 1 671 766 A2 (HERBST BREMER GOLDSCHLAEGEREI [DE]) 21. Juni 2006 (2006-06-21) * Seite 4, Absatz 30 - Seite 5, Absatz 44 * * Seite 7, Absatz 65 *	1-11	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 10. Januar 2018	Prüfer Joffreau, P
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 : mündliche 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	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 17 18 6022

5 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.

10-01-2018

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2015044559 A1	02-04-2015	CA 2923666 A1	02-04-2015
		CN 105745351 A	06-07-2016
		EP 3049545 A1	03-08-2016
		FR 3011010 A1	27-03-2015
		RU 2016115713 A	30-10-2017
		US 2016237574 A1	18-08-2016
		WO 2015044559 A1	02-04-2015
EP 2441855 A2	18-04-2012	EP 2441855 A2	18-04-2012
		US 2012094021 A1	19-04-2012
EP 0984074 A1	08-03-2000	CA 2277404 A1	29-02-2000
		DE 69913056 D1	08-01-2004
		DE 69913056 T2	09-06-2004
		EP 0984074 A1	08-03-2000
		US 6110262 A	29-08-2000
		US 6444054 B1	03-09-2002
EP 1671766 A2	21-06-2006	CN 1789204 A	21-06-2006
		DE 102004060792 A1	29-06-2006
		EP 1671766 A2	21-06-2006
		HK 1090020 A1	11-06-2010
		US 2006138716 A1	29-06-2006

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 6110262 A **[0002]**
- WO 2013149609 A1 **[0008]**
- WO 2013149609 A **[0008]**
- DE 19824792 A1 **[0009]**
- DE 69325558 T2 **[0010]**
- US 6368394 B **[0011]**
- US 2007287013 A **[0011]**