(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. November 2008 (13.11.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/135292 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09D 5/08 (2006.01) *C09D 201/00* (2006.01)
C09D 7/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/003718

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Mai 2008 (08.05.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 021 602.7 8. Mai 2007 (08.05.2007) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **VOESTALPINE STAHL GMBH** [AT/AT]; Voestalpine-Strasse 3, A-4020 Linz (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **PRIEWASSER, Franz** [AT/AT]; Dietraching 2, A-4982 St. Georgen (AT). **STELLNBERGER, Karl-Heinz** [AT/AT]; Kirchholz 3, A-4491 Niederneukirchen (AT). **WIESINGER, Siegfried** [AT/AT]; Zeilerberg 79, A-4231 Wartberg (AT). **HAGLER, Josef** [AT/AT]; Hubertusgasse 66, A-4060 Leonding (AT). **LUCKENEDER, Gerald** [AT/AT]; Leitenstr. 11, A-4812 Pinsdorf (AT).

(74) Anwalt: **NAEFE, J., R.**; Nospat Patent- und Rechtsanwälte, Isartorplatz 5, 80331 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

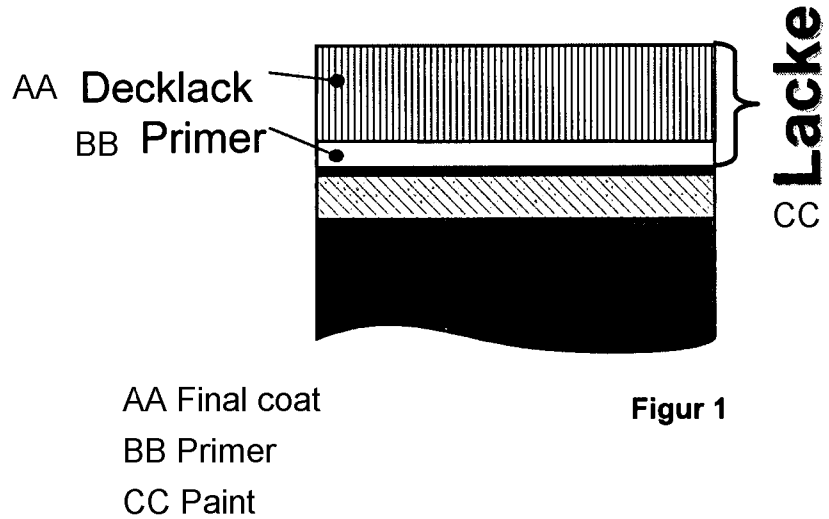
(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ANTI-CORROSION SYSTEM FOR METALS AND PIGMENT THEREFOR

(54) Bezeichnung: KORROSIONSSCHUTZSYSTEM FÜR METALLE UND PIGMENT HIERFÜR



Figur 1

(57) Abstract: The invention relates to an anti-corrosion system for metals consisting of at least one finish or coating that can be applied to a metal, said finish or coating comprising an organic matrix. The organic matrix also contains anti-corrosion pigments, which are finely distributed throughout the organic matrix. The anti-corrosion pigments are formed from a metal alloy of at least two metals and optionally from inevitable impurities. The invention also relates to a corresponding anti-corrosion pigment.

(57) Zusammenfassung:
Die Erfindung betrifft ein Korrosionsschutzsystem für Metalle bestehend zumindest aus einem auf ein Metall aufzubringenden Überzug oder Beschichtung, wobei der Überzug bzw. die Beschichtung eine organische Matrix umfasst, wobei die organische Matrix zudem Korrosionsschutzpigmente enthält, wobei die Korrosionsschutzpigmente fein verteilt in der organischen Matrix vorliegen und die Korrosionsschutzpigmente aus einer Metalllegierung aus zumindest zwei Metallen sowie gegebenenfalls unvermeidbare Verunreinigungen ausgebildet sind, sowie ein Korrosionsschutzpigment hierfür.

WO 2008/135292 A1

— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

Korrosionsschutzsystem für Metalle und Pigment hierfür

Die Erfindung betrifft eine Korrosionsschutzsystem und insbesondere ein Beschichtungssystem für Metalle und ein Pigment hierfür.

An metallischen Bauteilen und insbesondere Karosserien von Kraftfahrzeugen gibt es unterschiedliche Korrosionsprobleme, zum einen eine Korrosion von außen nach innen, bei der aufgrund Korrosion eine Lackunterwanderung stattfindet. Hierbei handelt es sich um eine eher kosmetische Korrosion.

Zudem gibt es eine Korrosion von innen nach außen in Börderlungen und Flanschbereichen, die häufig zu Durchrostungen führt.

Im Stand der Technik werden metallische Bauteile mit einer Grundierung, einem sogenannten Korrosionsschutzprimer gegen Korrosion temporär geschützt. In diesen organischen Lacksystemen sind derzeit organische, metallische und anorganische Korrosionsschutzpigmente, wie z.B. Zink, Silikate, Phosphate, Chromate usw. eingebaut, die die Substratoberfläche durch unterschiedliche Mechanismen (Ionentausch, usw.) schützen sollen.

Im Dauerfeuchtbereich versagen diese Lacksystem jedoch und bilden durch Grundmaterialangriff Blasen, wodurch eine Entla-

ckung eintritt, die den Korrosionsangriff noch einmal beschleunigt. Die üblichen Korrosionsschutzaufbauten auf Metallen sehen am Beispiel des Stahls so aus, dass ein metallischer Überzug vorhanden ist, der elektrolytisch oder durch Schmelztaubeschichtung aufgebracht ist. Das häufigste Beschichtungsmetall ist Zink, gefolgt von Zink-Aluminium-Beschichtungen und Aluminiumbeschichtungen. Derartige Bleche werden durch Chromatieren, chromatfrei oder Phosphatieren vorbehandelt, anschließend die bekannten Korrosionsschutzprimer aufgebracht und auf diese ein ein- oder mehrschichtiger Decklack.

Aus dem Stand der Technik sind unterschiedlichste Aufbauten und insbesondere unterschiedlichste Primer bekannt.

Aus der DE 103 007 51 A1 ist ein Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen, Beschichtungszusammensetzungen und derart hergestellte Überzüge bekannt. Die hierin beschriebenen, im Wesentlichen organischen Zusammensetzungen umfassen zudem organische oder/und anorganische Korrosionsinhibitoren, sowie gegebenenfalls weitere Additive wie Pigmente. Die Korrosionsinhibitoren sollen Korrosionsschutzpigmente bzw. Verbindungen auf Basis von Titan, Hafnium, Zirkonium, Carbonat und/oder Amoniumcarbonat sein, wobei die Korrosionsschutzpigmente vorzugsweise solche auf Basis von Kieselsäuren, Oxyden und/oder Silikaten, wie z.B. Erdalkali-haltigen Korriosionsschutzpigmenten sein sollen. Als Beispiel werden besondere Calcium-modifizierte Kieselsäure bzw. Silikatpigmente erwähnt. Ferner können als Korrosionsschutzpigmente insbesondere solche auf Basis von jeweils mindestens einem Oxyd, Phosphat und/oder Silikat eingesetzt werden.

Aus der EP 1 030 894 B1 ist eine leitfähige organische Beschichtung als sogenannter Korrosionsschutzprimer bekannt, welcher eine gute Schweißbarkeit besitzen soll. Zu diesem

Zweck sind feinteilige, leitfähige Füllstoffe enthalten, z.B. pulverförmiges Zink, pulverförmiges Aluminium, Graphit und/oder Molybdensulfit, Ruß, Eisenphosphit oder mit Zinn bzw. Antimon dotiertes Bariumsulfat. Zudem können Korrosionsschutzpigmente enthalten sein, z.B. Zink-Calcium-Aluminium-Strontium-Polyphosphat-Silikathydrat, Zink-Bor-Wolfram-Silikat oder dotiertes CO_2.

Aus der DE 25 60 072 ist die Herstellung des Pigments auf Eisenoxydbasis und seine Verwendung für den Korrosionsschutz bekannt, wobei dieses Pigment neben Eisen auch Magnesium und/oder Calciumoxyde enthalten kann, indem neben Calcium und/oder Magnesium auch Zink unter Substitution der entsprechenden mularen Mengen sein kann.

Aus der DE 102 47 691 A1 sind ein Gemisch zum Aufbringen eines polymeren korrosionsbeständigen verschleißarm umformbaren Überzugs und ein Verfahren zum Herstellen dieses Überzugs bekannt. Das Gemisch soll beispielsweise auf ein verzinktes Stahlblech aufbringbar sein, wobei das Gemisch ein Gehalt an elektrisch leitfähigen und/oder halbleitenden Elementen ausgewählt aus der Gruppe von elektrisch leitfähigen und/oder halbleitenden Partikeln vorhanden sind, sondern auch Eisenphosphit oder metallisches Zink sowie gegebenenfalls bis zu 5 Gew.-% Graphit und/oder Molybdänsulfit. Diese sollen eine bestimmte Korngrößenverteilung erfüllen. Diese elektrisch leitfähigen und/oder halbleitenden Partikel sollen ausgewählt sein aus solchen auf Basis von Borid, Carbid, Oxid, Phosphid, Phosphat, Silikat und/oder Silizid, beispielsweise auf Basis von Aluminium, Chrom, Eisen, Calcium, Calcium-Magnesium, Mangan, Nickel, Kobalt, Kupfer, Lanthan, Lanthanid, Molybdän, Titan, Vanadium, Wolfram, Yttrium, Zink, Zinn und/oder Zirkonium.

Aus der DE 102 17 624 A1 sind ein Gemisch zum Aufbringen eines polymeren korrosionsbeständigen verschleißarm umformbaren Überzug und ein Verfahren zum Herstellen des Überzugs bekannt, die im Wesentlichen denen der bereits zitierten DE 102 47 691 A1 entsprechen.

Aus der EP 1 050 603 B1 ist ein oberflächenbehandeltes Stahlblech mit hervorragenden Korrosionswiderstand bekannt. Dieses beschichtete Stahlblech umfasst ein mit Zink oder einer Zinklegierung überzogenes Stahlblech oder ein mit Aluminium oder einer Aluminiumlegierung überzogenes Stahlblech und eine Komposit-Oxydbeschichtung, die auf der Oberfläche des beschichteten Stahlbleches gebildet ist, sowie eine organische Beschichtung, die auf der Komposit-Oxydbeschichtung ausgebildet sein soll. Die Komposit-Oxydbeschichtung enthält neben feinen Oxydteilchen mindestens ein Metall, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Magnesium, Calcium, Strontium und Barium einschließlich möglichen Verbindungen bzw. Legierungen und Phosphorsäure oder eine Phosphorsäureverbindung, wobei die organische Beschichtung ein Reaktionsprodukt zwischen einem filmbildenden organischen Harz und einer mit aktiven Wasserstoff beladenen Verbindung umfasst, wobei ein Teil oder die gesamte Verbindung ein Hydrazinderivat ist. Es wird vermutet, dass selbst wenn Defekte in der Beschichtung auftreten, eine kathodische Reaktion von OH^--Ionen freisetzt, die die Oberfläche in den alkalischen Bereich bewegt und Magnesiumionen und Calciumionen als Magnesiumhydroxyd und Calciumhydroxyd freigesetzt sind, die als dichte und nur gering lösliche Reaktionsprodukte die Defekte versiegeln. Das Hydrazinderivat soll hierbei in der Lage sein, eine stabile passive Schicht durch eine starke Bindung mit der Oberfläche der ersten Schicht auszubilden und umschließt die Zinkionen, welche bei einer Korrosionsreaktion freigelegt werden, wodurch eine unlösliche gelierte Schicht ausgebildet wird.

Aus der GB 846904 ist ein Pigment aus einer binären Zink-Magnesium-Legierung bekannt, die in Farben eingesetzt werden kann. Dieses Pigment soll besonders stabil gegen Korrosion sein, so dass mit diesem Pigment im Lack eine gewisse Barriere gegen Korrosion erreicht werden soll. Um die Pigmente im Lack gegen Korrosion zu schützen, soll es vorteilhaft sein, den Lack mit einer zusätzlichen Beschichtung zu schützen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Korrosionsschutzsystem zu schaffen, welches zuverlässig die Korrosion verhindert und bei korrosiven Angriffen einen zusätzlichen Schutzmechanismus entwickelt.

Die Aufgabe wird durch ein Korrosionsschutzsystem mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

Vorteilhafte Weiterbildungen sind Unteransprüchen gekennzeichnet.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein Pigment für das Korrosionsschutzsystem zu schaffen.

Diese Aufgabe wird durch ein Pigment mit den Merkmalen des Anspruchs 18 gelöst.

Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den hiervon abhängigen Unteransprüchen gekennzeichnet.

Erfindungsgemäß sind in einer organischen Matrix, z. B. einem Lack, einem Kleber oder einem sogenannten Korrosionsschutzprimer, legierte metallische Pigmente, z. B. Zink-Magnesium legierte bzw. legierte Zink-Aluminium-Magnesium-Pigmente, gegebenenfalls mit Zinkpigmenten gemischt, enthalten. Eine derar-

tige organische Matrix wird beispielsweise als Korrosionsschutzprimer bei Karosserieblechen, als Kleber von Karosserieblechen oder auch anderen Anwendungen als bei Kraftfahrzeugen oder in Lacken, z. B. Lacken in der Hausgeräteindustrie, in der Automobilindustrie oder Ähnlichem eingesetzt. Zudem kann erfindungsgemäß der Einsatz dieser Pigmente in einer organischen Matrix auch im Schwerkorrosionsschutz, z. B. im Schiffbau, eingesetzt werden.

Überraschender Weise und ohne dass die Effekte aufgeklärt werden konnten, hat sich ergeben, dass bei der Verwendung von legierten metallischen Pigmenten, also Pigmenten, die nicht in anorganisch mineralischer oder ionarer Form vorliegen, z. B. Zink-Magnesium- bzw. Zink-Aluminium-Magnesium legierte Pigmentpartikel, eine völlig unerwartete Reaktion bei korrosiven Angriffen stattfindet.

Es konnte festgestellt werden, dass bei korrosiven Angriffen die Partikel in der organischen Matrix aufgelöst werden, das aufgelöste Metall zur Oberfläche des Metallsubstrats bzw. zu einer Oberfläche der Stahlsubstratbeschichtung aus Metall wandert und dort eine Passivschicht abscheidet. Es findet somit eine korrosionsinduzierte Umlagerung der Pigmentmetalle und Bildung der Passivschicht statt. Dieser Mechanismus ist dabei so wirkungsvoll, dass die Zinkauflage auf Stahlblechen und die Lackschichtdicke verringert werden kann, wobei sowohl die kosmetische Korrosion als auch Korrosion in Dauerfeuchtbereichen und Flanschkorrosion erheblich geringer sind als bei allen bekannten Korrosionsschutzsystemen im Stand der Technik.

Die Erfindung ermöglicht es sekundäre Korrosionsschutzmaßnahmen, wie z.B. das Fluten mit Wachsen- oder Hohlraumkonservierungen wegzulassen oder deutlich zu reduzieren.

Zudem können neue Designs eingesetzt werden, die in der Herstellung günstiger (ohne versteckte Kanten) sind und bei der Herstellung von Bauteilen weniger Beschränkungen unterliegen.

Das Bindemittel-Pigment-Verhältnis kann bei dem erfindungsgemäßen System im Vergleich zu den herkömmlichen 1:4 bis 1:6 auch auf 1:1 bis 1:4, insbesondere 1:1 bis 1:2, besonders bevorzugt 1:1,6 eingestellt werden.

Zudem können Hydrophobiermittel und Wachse als Umformhilfsmittel eingesetzt werden, wobei als Hydrophobiermittel beispielsweise Silane eingesetzt werden können und als Umformhilfsmittel beispielsweise Karnauba.

Die erzielbare Lackschichtdicke kann auf 1 bis 4 µm, insbesondere auf 1,5 bis 3,5 µm reduziert werden statt der üblichen 3 bis 5 µm. Weiters ergibt sich aufgrund einer reduzierten Festkörperdichte von < 2,0 (herkömmliche ca. 3,5) eine Erhöhung der Lackergiebigkeit (bis 30 % weniger Lackverbrauch).

Zudem kann das erfindungsgemäße Lacksystem eine verbesserte Umformbarkeit und damit einen deutlich niedrigeren Werkzeugverschleiß aufweisen.

Der Erfindung gelingt es dabei in hervorragender Weise, die an sich gegensätzlichen Ziele Schweißeignung einerseits und Korrosionsschutz andererseits miteinander zu verbinden.

Die Erfindung wird beispielhaft anhand einer Zeichnung erläutert. Es zeigen hierbei:

Figur 1: einen erfindungsgemäßen Schichtaufbau bei der Anwendung als Lacksystem im Automobilbereich;

Figur 2: ein Vergleich der Korrosionsmechanismen im Stand der Technik und der Erfindung;

Figur 3: elektromikroskopische Querschliffe nach einem Korrosionsangriff gemäß DIN EN ISO 9227 (500 Stunden) im Stand der Technik und bei der Erfindung;

Figur 4: eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines erfindungsgemäßen Korrosionsschutzpigments;

Figur 5: einen elektromikroskopischen Querschliff des erfindungsgemäßen Schichtaufbaus vor einem Korrosionsangriff und den Querschliff des erfindungsgemäßen Schichtaufbaus nach einem Korrosionsangriff.

Der erfindungsgemäße Schichtaufbau (Figur 1) umfasst ein Metallsubstrat 1, z.B. ein Blech, wie z.B. ein Stahlblech, welches von Korrosion geschützt werden soll.

Auf dem Substrat 1 kann eine metallische Schutzschicht 2 aufgebracht sein. Die metallische Schutzschicht 2 ist beispielsweise eine Schutzschicht 2, die als kathodischer Schutz oder als Barriereschutz wirkt.

Die Schutzschicht 2 ist für den Fall, dass es sich um eine kathodische Schutzschicht 2 handelt, beispielsweise eine Zinkschicht eine Zink-Aluminium-Schicht, eine Zink-Chrom-Schicht oder eine Zink-Magnesium- oder andere kathodisch wirkende Schutzschicht, z. B. eine Galvanealed-Schicht.

Die kathodische Schutzschicht 2 kann im Schmelztauchverfahren, durch Elektrolyse oder andere bekannte Verfahren, wie z.B. PVD- oder CVD-Verfahren auf dem Substrat 1 abgeschieden sein.

Für den Fall, dass die Schutzschicht 2 eine Barriereschutzschicht ist, besteht diese Barriereschutzschicht 2 beispielsweise aus Aluminium, Aluminiumlegierungen, Zinn oder ähnlichen Metallen.

Auch eine Barriereschutzschicht 2 kann im Schmelztauchverfahren, elektrolytisch oder durch CVD- oder PVD-Verfahren abgeschieden sein.

Die Schicht 2 kann auch als mehrschichtig metallisch ausgebildet sein.

Gegebenenfalls aber nicht zwingend kann zur Verbesserung der Lackhaftung eine Vorbehandlungsschicht 3 vorhanden sein. Die Vorbehandlungsschicht 3 kann eine Chromatierung oder Phosphatierung sein und ist vorzugsweise eine chromatfreie Vorbehandlung mit Magnesiumphosphaten.

Auf die Vorbehandlungsschicht 3 ist ein so genannter Primer 4 aufgebracht, wobei der Primer 4 die erfindungsgemäßen Korrosionsschutzpigmente enthält. Der Primer 4 umfasst eine organische Komponente und die erfindungsgemäßen Korrosionsschutzpigmente sowie gegebenenfalls Füllstoffe und Hilfsstoffe.

Die organischen Bestandteile sind z.B. Monomere, Oligomere und Polymere, die vorzugsweise zumindest teilweise anionisch, kationisch und/oder radikalisch härtbar sind. Zudem sind gegebenenfalls organische Lösemittel oder Wasser oder Alkohole enthalten. Insbesondere handelt es sich bei dem organischen Bestandteil um typische Lacke oder Korrosionsschutzprimer ausbildende organische Bestandteile, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind, insbesondere Ein- oder Mehrkomponentenkunstharze.

Bevorzugt wird als organischer Bestandteil bzw. als organisches Bindemittel ein Polyesterlack eingesetzt. Derartige Polyesterlacke wurden bislang im Bereich dieser Korrosionsschutzlacksysteme in Serienproduktion nicht verwendet. Zudem kann dieser Lack 1 bis 5 % an Melamin- oder Epoxyharzen oder blockierte Isocyanat enthalten, was die Lackanbindung erheblich verbessert.

Durch die erfindungsgemäße Auswahl wird ein erheblich verbesserter Lackverlauf und damit eine erheblich verbesserte Oberfläche erzielt. Zudem kann die Lackschichtdicke hierdurch verringert werden, so dass beim Einsatz des erfindungsgemäßen Systems auch die Schweißbarkeit verbessert wird.

Als Hilfsstoffe sind beispielsweise thyxotropiebeeinflussende Stoffe, Haftvermittler, Farbpigmente, andere metallische Pigmente als Schweißhilfsmittel und sonstige üblicherweise in Korrosionsschutzprimern enthaltene Stoffe enthalten.

Insbesondere können erfindungsgemäß bevorzugt Umformhilfsmittel wie Wachse oder Hydrophobierungsmittel eingesetzt werden. Als Wachse werden hier die üblicherweise als Umformhilfsmittel eingesetzten Wachse wie beispielsweise Karnaubawachse verwendet, als Hydrophobierungsmittel sind Silane bevorzugt.

Zudem können weitere metallische Pigmente wie Kupfer, Zinn-Bronze, Graphite, insbesondere bevorzugt Zinkpigmentgemische vorhanden sein.

Die erfindungsgemäßen Korrosionsschutzpigmente sind in der organischen Matrix, sowohl in der flüssigen als auch in der ausgehärteten Form, fein verteilt und bestehen aus einer Legierung aus zumindest zwei Metallen.

Ist eine Schutzschicht 2 vorhanden, entspricht vorzugsweise zumindest eines der Metalle dem als Schutzüberzug 2 verwendeten Metall, das das Stahlsubstrat 1 bedeckt. Abhängig von der Schutzschicht 2 bestehen die Korrosionsschutzpigmente somit aus Zink-Magnesium und/oder Zink-Aluminium und/oder Aluminium-Magnesium und/oder Zink-Chrom-Legierungen, wobei auch Legierungen aus drei dieser genannten Metalle möglich sind. Anstelle der genannten Metalle sind auch Metalle möglich, die bzgl. der elektrochemischen Spannungsreihe und/oder des Periodensystems der Elemente zu diesen Metallen nah benachbart oder verwandt sind, möglich, z.B. Metalle der gleichen Hauptgruppe.

Ganz allgemein kann gesagt werden, dass die das Korrosionsschutzpigment ausbildenden Elemente aus unterschiedlichen Haupt- oder Nebengruppen des chemischen Periodensystems stammen können, wobei beispielsweise die Korrosionsschutzpigmente eine Legierung aus Metallen der zweiten Hauptgruppe und der zweiten Nebengruppe sind. Insbesondere kann die Legierung Metalle der vierten Periode der achten Nebengruppe enthalten, sowie als Legierungsbestandteil Elemente der dritten, vierten und fünften Periode der zweiten, dritten und vierten Haupt- und Nebengruppe enthalten oder aus diesen bestehen.

Bei der Verwendung von zinkhaltigen Korrosionsschutzpigmenten hat sich überraschenderweise herausgestellt, dass eine Absenkung des Pigmentgehalts im Lack zugunsten des Bindemittelanteils die Korrosionsschutzeigenschaften zwar nicht verschlechtert, überraschenderweise jedoch die Schweißbarkeit erheblich verbessert. Worauf dieser Mechanismus beruht, ist derzeit nicht bekannt. Es wird jedoch vermutet, dass dieser Effekt auf der niedrigeren Anzahl an Kontaktpunkten bei allerdings erhöhtem Stromdurchgang pro Kontaktpunkt beruht.

Die Pigmente können oberflächenbehandelt oder oberflächenbeschichtet sein. Z.B. können die Pigmente hydrophobiert sein, insbesondere durch Silanisieren, was die Einarbeitung in die organische Matrix erleichtert.

Bei einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform enthält die Schicht 4 neben den angesprochenen Metallen einen gewissen Anteil elektrochemisch edlerer bzw. deutlich edlerer Metalle, wie beispielsweise Sn-Bronze, Kupfer, Silber, Gold, Platin. Es konnte festgestellt werden, dass die Anwesenheit edlerer Metalle die Auflösung der Pigmente stimuliert bzw. beschleunigt.

Die erfindungsgemäße Schicht 4 kann dabei auch aus mehreren Unterschichten ausgebildet sein, wobei die Unterschichten beispielsweise Korrosionsschutzpigmente aus unterschiedlichen Metallen enthalten, so dass z.B. eine erste Unterschicht erfindungsgemäße Korrosionsschutzpigmente, z. B. aus einer Zink-Magnesium-Legierung, und eine darauf aufgebrachte zweite Unterschicht erfindungsgemäße Korrosionsschutzpigmente, z. B. aus Aluminium-Magnesium oder Zink-Chrom, enthält. Selbstverständlich sind auch mehrere Schichten möglich, wodurch sich durch mehrere Schichten der Korrosionswiderstand selbstverständlich erhöht, allerdings auch die entsprechenden Kosten.

Auf eine derart ausgebildete erfindungsgemäße Schicht 4 wird nach herkömmlichen Lackiermethoden ein- oder mehrschichtiger Decklack, insbesondere farbgebender Decklack aufgebracht, wobei erfindungsgemäß auch in derartigen Decklacken gegebenenfalls Korrosionsschutzpigmente, gegebenenfalls auch in anderen Körnungen und/oder Konzentrationen enthalten sind.

Figur 2 zeigt die unterschiedlichen Reaktionen bei korrosivem Angriff im Stand der Technik und bei der Erfindung. Im Stand der Technik erfolgt bei einem korrosiven Angriff ein direkter

korrosiver Angriff der Zinkschicht, welche Zinkkorrosionsprodukte bildet.

Im Gegensatz hierzu werden die erfindungsgemäß im Primer 4 enthaltenen erfindungsgemäßen Korrosionsschutzpigmente aus einer ZnAlMg-Legierung durch einen korrosiven Angriff aufgelöst, wobei es offensichtlich zu einer Diffusion hin zur Oberfläche der Schutzschicht 2 oder 3 kommt und an der Oberfläche dieser Schutzschicht sich eine zusätzliche Passivschicht 5 ausbildet. Diese Passivschicht 5 erhöht den Korrosionswiderstand und schützt die darunter liegenden Schichten vor korrosivem Angriff.

Wie es zu dieser Reaktion und der Ausbildung der Passivschicht kommt, ist bislang noch nicht abschließend geklärt.

In Figur 3 erkennt man die Unterschiede im Aufbau und in der Wirkungsweise herkömmlicher Beschichtungen. In der Schliffaufnahme links ist der Stand der Technik gezeigt, bei dem ein herkömmlicher Korrosionsschutzprimer, der Zinkpigmente enthält, durch Korrosion in einem 500-Stunden-Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 9227 angegriffen wurde. Man erkennt, dass die Zinkpigmente mehr oder weniger unverletzt vorhanden sind, während sich auf dem Stahlsubstrat Zinkkorrosionsprodukte gebildet haben und nur noch wenig Restzink da ist.

Dagegen sieht man in der Schliffaufnahme rechts, dass die Zinkschicht bei gleichem Angriff noch unverändert vorliegt und die Korrosion keineswegs bis zum Stahl vorgedrungen ist. Zudem sind noch einige Rest-Zink-Magnesium-Pigmente im Primer vorhanden.

In Figur 4 ist ein derartiges Pigment in Großaufnahme dargestellt, wobei das Korrosionsschutzpigment helle und dunkle

Phasen aufweist, die aus Zinkphasen und Zinkmagnesiumlegierungsphasen bestehen und zusätzlich eine Oxydschicht außen vorhanden ist.

In Figur 5 ist zur Verdeutlichung rechts noch einmal ein Querschliff durch den erfindungsgemäßen Schichtaufbau gezeigt, bei dem vor dem Korrosionsangriff in der organischen Matrix (schwarz) die Korrosionsschutzpigmente angeordnet sind. Nach dem entsprechenden Korrosionsangriff nach DIN EN ISO 9227 (500 Stunden) erkennt man, dass die Korrosionsschutzpigmente offensichtlich verschwunden sind. Jedoch hat sich auf der Zinkschicht eine dünne (helle) weitere Schicht, nämlich die Passivschicht ausgebildet, die offenbar erfolgreich die Zinkschicht vor Korrosion geschützt hat.

Die genannten Pigmente können erfindungsgemäß auch in Klebstoffen zum Fügen von Blechen, insbesondere Karosserieblechen oder Hausgeräteblechen enthalten sein, wodurch eine Korrosion der Fügeverbindung und ein Ablösen des Klebers durch Korrosion am Blech vermieden wird.

Zudem können die Korrosionsschutzpigmente zusätzlich auch in Decklacken vorhanden sein. Ist ein Lackaufbau, wie er bei Karosserieblechen vorkommt, nicht vorgesehen, sondern ist ein einfacher Lackaufbau vorhanden, wie beispielsweise bei Hausgeräten und ähnlichen Anwendungen, können die Korrosionsschutzpigmente auch allein in dem Lack vorhanden sein.

Mit der Erfindung gelingt es somit einen korrosionsschutzaktiven Primer bzw. Schichtaufbau zur Verfügung zu stellen, der auf einen korrosiven Angriff durch eine Passivschichtabscheidung reagiert und es somit ermöglicht, die eigentliche Korrosionsschutzschicht zu schützen. Diese steht als kathodische Korrosionsschutzschicht hierdurch für einen kathodischen Kor-

rosionsschutz nach Schichtverletzung (Steinschlag, Ritz) oder bei noch stärkeren korrosiven Angriff zur Verfügung.

Somit schafft die Erfindung einen Schichtaufbau und Korrosionsschutzpigmente hierfür, die eine erheblich verlängerte Lebensdauer bei korrosivem Angriff ermöglicht.

Bei der Erfindung ist zudem von Vorteil, dass gegenüber herkömmlichen Systemen die Schweißbarkeit erheblich verbessert wird und trotzdem ein schöner Lackverlauf für Außenhautanwendungen gegeben ist. Die Lackergiebigkeit wird erheblich vergrößert, wobei ein überragender Korrosionsschutz bei verringerten Lackschichtdicken von 1 bis 4 µm im Gegensatz zu bisher 3 bis 5 µm gegeben ist. Die Schere zwischen Korrosionsschutz einerseits und Schweißeignung andererseits konnte überbrückt werden, so dass eine erhebliche Verbesserung der Perforationskorrosion (Flanschkorrosion) bei Einhaltung der geforderten Schweißeignung möglich ist. Zudem wurde die Umformeignung erheblich verbessert und die Lackanbindung durch den Zusatz der Melaminharze oder Epoxyharze oder blockierten Isocyanate ebenfalls deutlich verbessert.

Von Umweltrelevanz ist, dass im Gegensatz zu herkömmlichen Systemen, die eine Vorbehandlung mit teils kanzerogenen Inhaltsstoffen benötigten (Chromate, Cobaltnitrate), eine einstufige chromatfreie Vorbehandlung möglich ist. Dabei kann das System auf den unterschiedlichsten Substraten und unterschiedlichsten Beschichtungen von Metallen, beispielsweise Al, Fe, Zn und deren Legierungen aufgebracht werden.

Als ein weiterer Vorteil hat sich herausgestellt, dass bei der Verwendung des erfindungsgemäßen Korrosionsschutzsystems bzw. Aufbaus die Einbrenntemperatur (Peak Metal Temperature - PMT) von 190° bis 240°C PMT auf etwa 160°C PMT herabgesenkt werden

kann, so dass höchstfeste und Bake-Hardening-Stähle an der Bandbearbeitung lackiert werden können.

Eine beispielhafte Zusammensetzung eines geeigneten Pigmentes (Leit- und Korrosionsschutzpigmentes)ist nachfolgend wiedergegeben (alle Angaben in M-%):

Zn/Mg von 90/10 bis 99,5/0,5 bevorzugt 95/5 bis 99/1 besonders bevorzugt 98/2.

Zn/Al von 80/20 bis 99,5/0,5 bevorzugt 95/5 bis 99/1 besonders bevorzugt 98/2.

Ggf. können Spuren weiterer Elemente vorhanden sein.

Die nachfolgende Tabelle gibt ein Ausführungsbeispiel der Erfindung wieder.

Zusammensetzung	Bereich der Ant. in Gew.-%
Bindemittel	
	Auf Bindemittel berechnet/bevorzugt
Polyesterharz (verzweigt)	30,00 - 50,00% / 40 %
Polyesterharz (linear)	15,00 - 30,00% / 20 %
Epoxidharz	5,00 - 30,00% / 10 %
Melaminharz (Hexamethoxymethylmelamin) HMMM	10,00 - 25,00% / 15 %
Blockiertes Isocyanat (Hexamethyldiisocyanat) HDI	10,00 - 25,00% / 15 %
Additive	
	Auf Gesamtrezeptur berechnet
Netzmittel	0,050 - 1,000% / 0,1 %
Entschäumer	0,100 - 1,000% / 0,25 %
Benetzungsadditiv	0,050 - 1,000% / 0,1 %
Verlaufsmittel	0,100 - 1,000% / 0,2 %
Katalysator	0,500 - 2,500% / 1 %
Pigmente	
Leitfähige Pigmente	25,000 - 40,000% / 30 %
Org. Zn-Korrosionsinhibitor	0,250 - 2,000% / 1 %
Korrosionsschutz	4,000 - 8,000% / 6,5 %
Antiabsetzmittel	0,050 - 1,000% / 0,1 %
Hydrophobierung (Wachs)	0,250 - 2,000% / 0,5 %
Organisches Lösemittel	
Lösemittel (Ester)	5,000 - 10,000 / 7,5 %
Lösemittel (Glykol)	1,000 - 10,000 / 2 1 %
Lösemittel (aromatischer Kohlenwasserstoff) < 1% Naphthalen	Rest auf 100,000 / 28,2 %

Patentansprüche

1. Korrosionsschutzsystem für Metalle bestehend zumindest aus einem auf ein Metall aufzubringenden Überzug oder Beschichtung, wobei der Überzug bzw. die Beschichtung eine organische Matrix umfasst, wobei die organische Matrix zudem Korrosionsschutzpigmente enthält, wobei die Korrosionsschutzpigmente fein verteilt in der organischen Matrix vorliegen und die Korrosionsschutzpigmente aus einer Metalllegierung aus zumindest zwei Metallen sowie gegebenenfalls unvermeidbaren Verunreinigungen ausgebildet sind.

2. Korrosionsschutzsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Korrosionsschutzpigmente aus einer Metalllegierung aus zumindest drei Metallen sowie gegebenenfalls unvermeidbaren Verunreinigungen ausgebildet sind.

3. Korrosionsschutzsystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Matrix eine Grundierung für einen Lackaufbau und/oder ein Korrosionsschutzprimer für einen Lackaufbau und/oder ein farbgebender Lack eines Lackaufbaus und/oder ein Decklack eines Lackaufbaus und/oder ein sonstiger Lack zur Beschichtung eines Metalls und/oder ein Kleber zum Fügen von Metallblechen und/oder ein Öl und/oder ein Wachs und/oder eine Öl/Wachsemulsion ist.

4. Korrosionsschutzsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Korrosionsschutzsystem zudem einen metallischen Überzug (2) für das Metallsubstrat umfasst, wobei der metallische Überzug als Schutzschicht (2) einen kathodischen Korrosionsschutz oder einen Barriere-Korrosionsschutz leistet.

5. Korrosionsschutzsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bei einer kathodischen Schutzschicht (2) die Schutzschicht eine Zinkschicht und/oder eine Zink-Aluminium-Schicht und/oder eine Zink-Chrom-Schicht und/oder eine Zink-Magnesium-Schicht und/oder eine Galvanealed-Schicht (Zink-Eisen-Schicht) oder eine andere kathodisch wirkende Schutzschicht ist.

6. Korrosionsschutzsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Barriere-Schutzschicht (2) aus Aluminium und/oder Aluminiumlegierungen und/oder Zinn und/oder Kupfer und/oder anderen Metallen besteht, die elektrochemisch edler als das bedeckte Metallsubstrat (1) sind.

7. Korrosionsschutzsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutzschicht (2) eine durch Elektrolyse und/oder Schmelztauchverfahren und/oder PVD- und/oder CVD-Verfahren auf dem Substrat (1) abgeschiedene Schutzschicht (2) ist.

8. Korrosionsschutzsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eines der Legierungsmetalle des Korrosionsschutzpigmentes einem oder dem Metall der metallischen Korrosionsschutzschicht (2) entspricht.

9. Korrosionsschutzsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest zwei die Legierung des Korrosionsschutzpigments ausbildenden Metalle miteinander legierbar sind.

10. Korrosionsschutzsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die das Korrosionsschutzpigment ausbildenden Elemente aus unterschiedlichen Hauptgruppen des chemischen Periodensystems stammen.

11. Korrosionsschutzsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Korrosionsschutzpigmente als Legierungsbestandteile Elemente der dritten, vierten und fünften Periode der zweiten, dritten und vierten Haupt- und Nebengruppe enthalten.

12. Korrosionsschutzsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Korrosionsschutzpigmente eine Legierung aus Metallen der zweiten Hauptgruppe und der zweiten Nebengruppe sind.

13. Korrosionsschutzsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Legierung für die Korrosionsschutzpigmente Metalle der vierten Periode der achten Nebengruppe enthält.

14. Korrosionsschutzsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als die Legierung ausbildende Metalle Zink, Eisen, Aluminium, Magnesium, Zer, Lanthan und/oder Chrom verwendet werden.

15. Korrosionsschutzsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass weitere metallische

Pigmente, wie Kupfer, Zinnbronze, Zinkpigmentmischungen oder Graphite enthalten sind.

16. Korrosionsschutzsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat (1), auf dem das Korrosionsschutzsystem aufgebracht ist, ein Stahlblech ist.

17. Korrosionsschutzsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der metallischen Schutzschicht (2) und der die Korrosionsschutzpigmente enthaltenden Schutzschicht (4) eine Zwischen- oder Vorbehandlungsschicht (3) resultierend aus einer Chromatierung oder Phosphatierung, insbesondere mit Magnesium, Aluminium oder Siliziumphosphaten, vorhanden ist.

18. Korrosionsschutzsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Legierung der Korrosionsschutzpigmente bzw. das Korrosionsschutzpigment zudem elektrochemisch gesehen edle Metalle, wie Kupfer, Silber, Platin oder Gold zur Stimulierung der Auflösung der die Passivschicht bildenden Legierungsbestandteile enthält.

19. Korrosionsschutzsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Matrix im Wesentlichen ein Polyesterlack ist.

20. Korrosionsschutzsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Matrix zur Verbesserung der Lackanbindung 1 bis 5 % Melaminharze und/oder Epoxyharze und/oder blockierte Isocyanatharze aufweist.

21. Korrosionsschutzsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Verwendung als Korrosionsschutzprimer und/oder Lack das Korrosionsschutzsystem in Lackschichtdicken von 1 bis 4 µm auf dem Substrat aufgebracht ist.

22. Korrosionsschutzsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel-Pigment-Verhältnis 1:1 bis 1:4, insbesondere 1:1 bis 1:2, bevorzugt 1:1,4 bis 1:1,6 beträgt.

23. Korrosionsschutzsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Matrix neben einer Lack- und/oder Harzkomponente Wachse als Umformhilfsmittel enthält.

24. Korrosionsschutzsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Hydrophobierungsmittel in der Matrix enthalten sind.

25. Korrosionsschutzsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Hydrophobierungsmittel Silane enthalten sind.

26. Korrosionsschutzpigment für die Verwendung in einem Korrosionsschutzsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, insbesondere für die Verwendung in einer organischen Matrix zum Schutz eines beschichteten oder unbeschichteten Metallsubstrats (1), wobei das Pigment aus einer Metalllegierung aus zumindest zwei Metallen sowie gegebenenfalls unvermeidbare Verunreinigungen ausgebildet ist.

27. Korrosionsschutzpigment nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass das Korrosionsschutzpigment aus einer Me-

talllegierung aus zumindest drei Metallen sowie gegebenenfalls unvermeidbare Verunreinigungen ausgebildet ist.

28. Korrosionsschutzpigment nach Anspruch 26 oder 27, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eines der Legierungsmetalle des Korrosionsschutzpigmentes einem oder dem Metall der metallischen Korrosionsschutzschicht 2 entspricht.

29. Korrosionsschutzpigment nach einem der Ansprüche 26 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest zwei die Legierung des Korrosionsschutzpigments ausbildenden Metalle miteinander legierbar sind.

30. Korrosionsschutzpigment nach einem der Ansprüche 26 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass die das Korrosionsschutzpigment ausbildenden Elemente aus unterschiedlichen Hauptgruppen des chemischen Periodensystems stammen.

31. Korrosionsschutzpigment nach einem der Ansprüche 26 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass das Korrosionsschutzpigment als Legierungsbestandteile Elemente der dritten, vierten und fünften Periode der zweiten, dritten und vierten Haupt- und Nebengruppe enthält.

32. Korrosionsschutzpigment nach einem der Ansprüche 26 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass das Korrosionsschutzpigment eine Legierung aus Metallen der zweiten Hauptgruppe und der zweiten Nebengruppe ist.

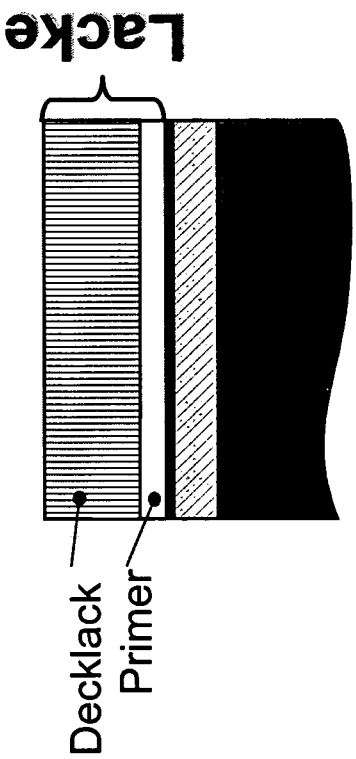
33. Korrosionsschutzpigment nach einem der Ansprüche 26 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass die Legierung für das Korrosionsschutzpigment Metalle der vierten Periode der achten Nebengruppe enthält.

34. Korrosionsschutzpigment nach einem der Ansprüche 26 bis 33, dadurch gekennzeichnet, dass als die Legierung ausbildende Metalle Zink, Eisen, Aluminium, Magnesium, Zer, Lanthan und/oder Chrom verwendet werden.

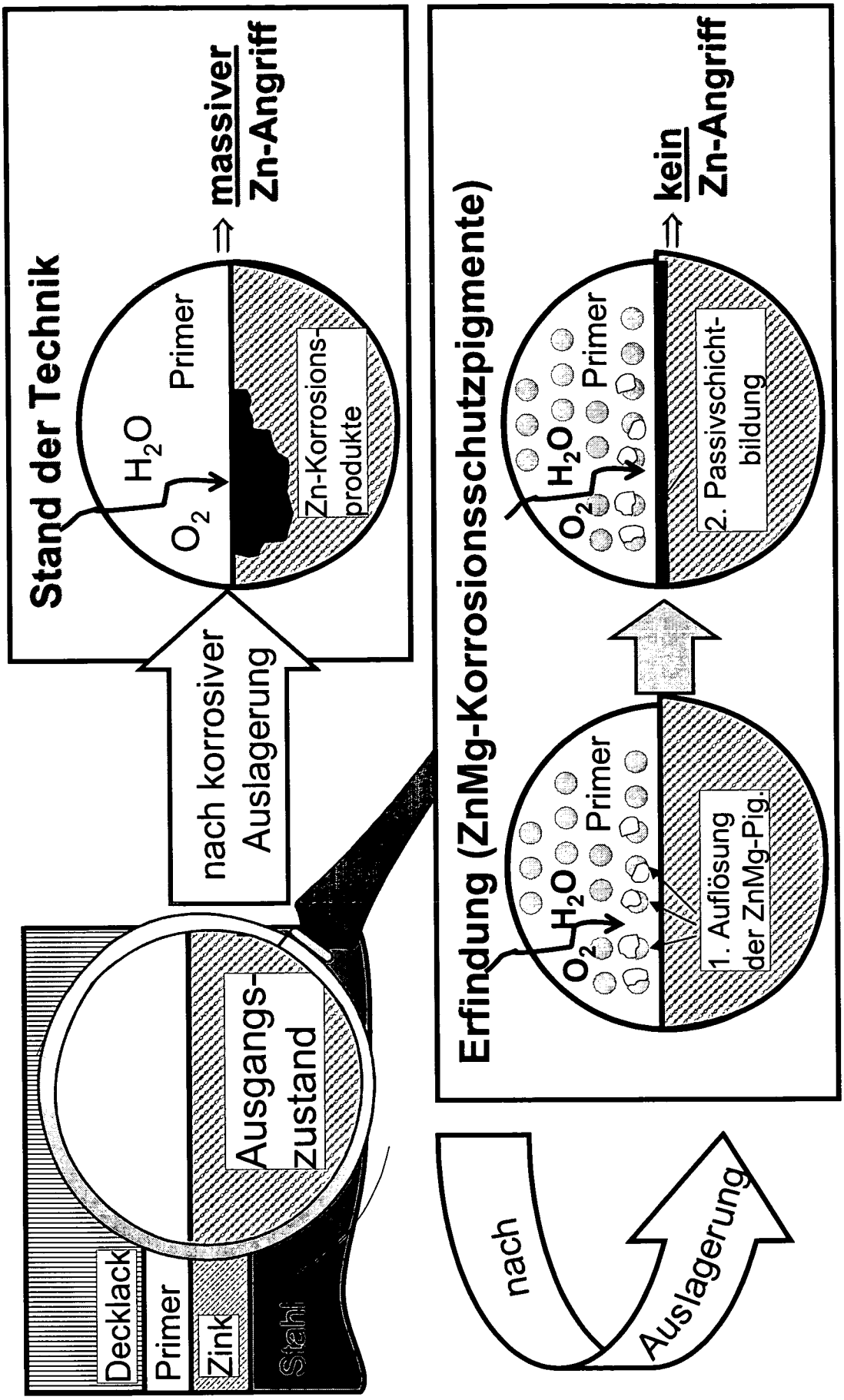
35. Korrosionsschutzpigment nach einem der Ansprüche 26 bis 34, dadurch gekennzeichnet, dass das Pigment im Wesentlichen aus Zink-Aluminium-Magnesium legiert ist.

36. Korrosionsschutzpigment nach einem der Ansprüche 26 bis 35, dadurch gekennzeichnet, dass die Legierung des Korrosionsschutzpigments bzw. das Korrosionsschutzpigment zudem elektrochemisch gesehen edlere Metalle als die wesentlichen Legierungsbestandteile, wie Kupfer, Silber, Platin oder Gold, zur Stimulierung der Auflösung der die Passivschicht bildenden Legierungsbestandteile enthält.

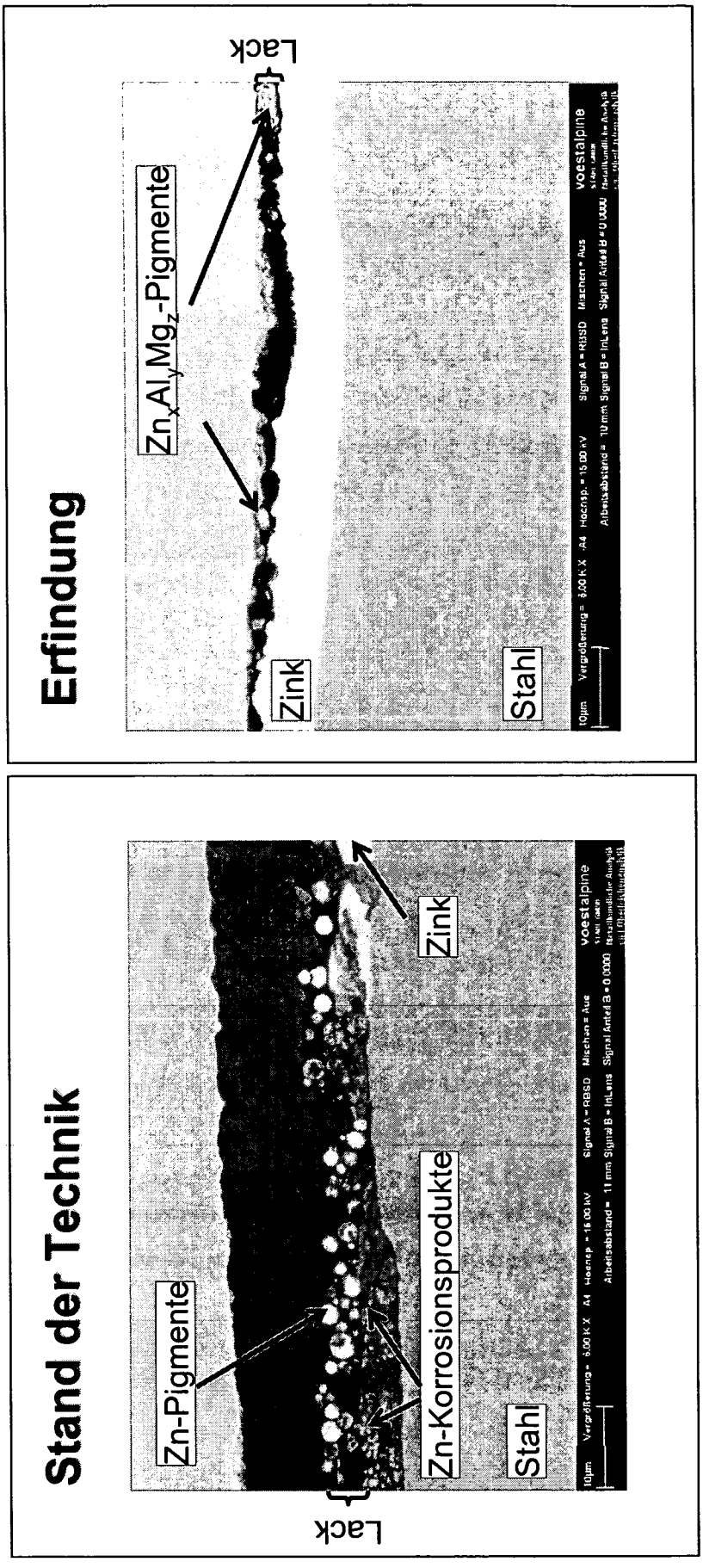
37. Verwendung von Korrosionsschutzpigmenten nach einem der Ansprüche 26 bis 36 in einem Korrosionsschutzsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 24 zum Beschichten von Metallen als Korrosionsschutz.



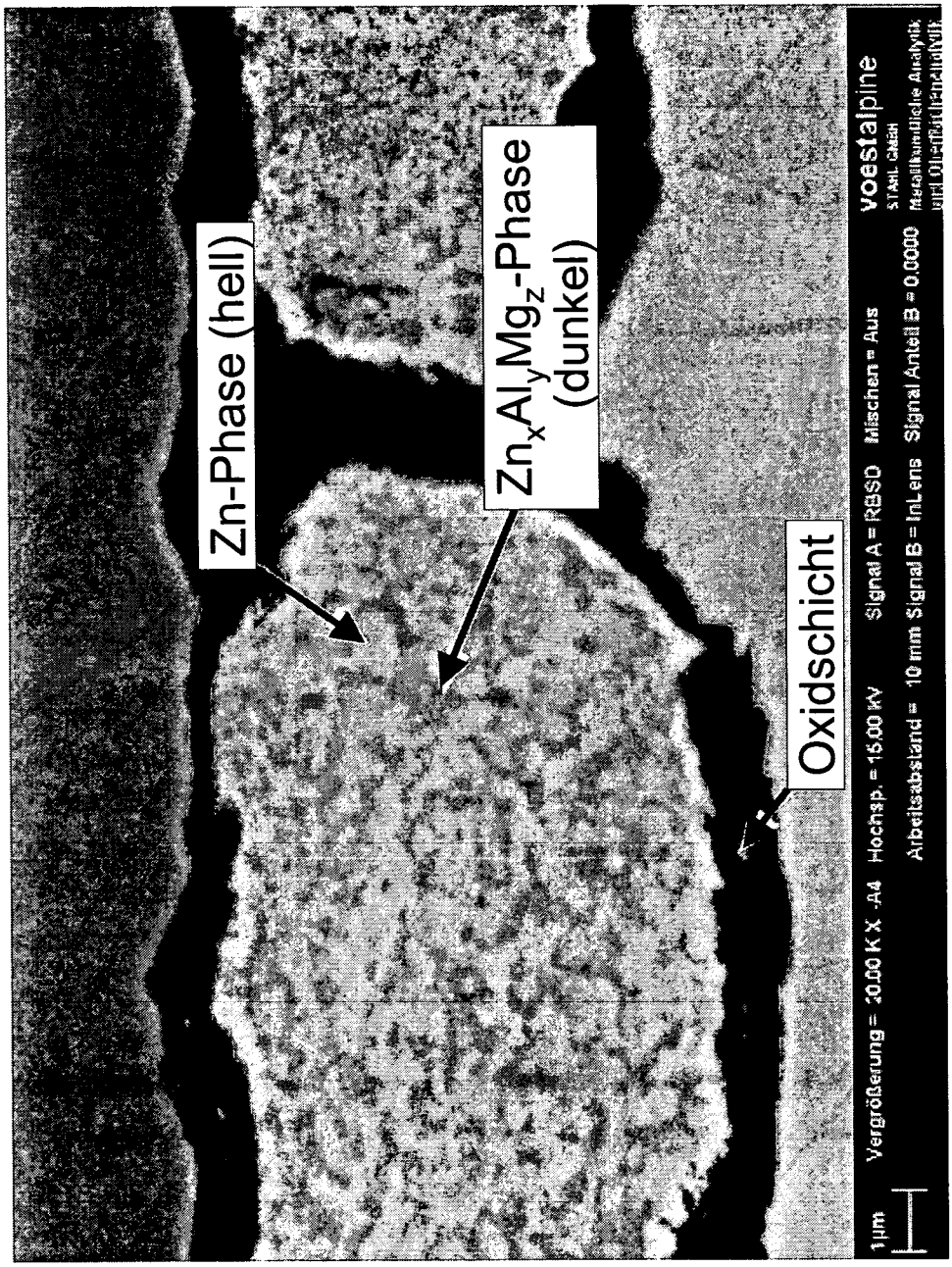
Figur 1


Stand der Technik
H_2O
O_2
Primer
Zn-Korrosions-produkte
⇒ massiver Zn-Angriff
nach korrosiver Auslagerung
Decklack
Primer
Zink
Stahl
Ausgangs-zustand
Erfindung (ZnMg-Korrosionsschutzpigmente)
H_2O
O_2
Primer
1. Auflösung der ZnMg-Pig.
2. Passivschicht-bildung
⇒ kein Zn-Angriff
nach Auslagerung

Figur 2


Stand der Technik
Zn-Pigmente
Zn-Korrosionsprodukte
Zink
Stahl
Lack
Erfindung
Zn$_x$Al$_y$Mg$_z$-Pigmente
Zink
Stahl
Lack

Figur 3


Zn-Phase (hell)
$Zn_xAl_yMg_z$-Phase (dunkel)
Oxidschicht
1µm
Vergrößerung = 10.00 K X A4 Hochsp. = 15.00 kV Signal A = RBSD Mischen = Aus
Arbeitsabstand = 10 mm Signal B = InLens Signal Anteil B = 0.0000
voestalpine
STAHL GMBH

Figur 4

Querschliff
vor Korrosionsangriff
Lack
Zink
Stahl
Zn,Al,Mg-Pigmente
Querschliff
nach Korrosionsangriff
Lack
Zink
Stahl
Passivschicht

Figur 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/003718

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09D5/08 C09D7/00 C09D201/00

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)
C09D C23C

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	DE 10 2005 059614 A1 (NANO X GMBH [DE]) 14 June 2007 (2007-06-14) claims 1,3-9	1-3, 18-20.
A	DE 10 2004 037542 A1 (CHEMETALL GMBH [DE]) 23 February 2006 (2006-02-23) claims 1-3	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ 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 document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 September 2008	15/10/2008

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Fax: (+31–70) 340–3016	Miao, Kathryn

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2008/003718

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102005059614 A1	14-06-2007	WO 2007076766 A2	12-07-2007
		EP 1960483 A2	27-08-2008
DE 102004037542 A1	23-02-2006	CN 101035630 A	12-09-2007
		CN 101036198 A	12-09-2007
		CN 101035631 A	12-09-2007

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/003718

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C09D5/08 C09D7/00 C09D201/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C09D C23C

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	DE 10 2005 059614 A1 (NANO X GMBH [DE]) 14. Juni 2007 (2007-06-14) Ansprüche 1,3-9 -----	1-3, 18-20
A	DE 10 2004 037542 A1 (CHEMETALL GMBH [DE]) 23. Februar 2006 (2006-02-23) Ansprüche 1-3 -----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
22. September 2008	15/10/2008

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Fax: (+31–70) 340–3016	Miao, Kathryn

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/003718

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 102005059614 A1	14-06-2007	WO	2007076766 A2	12-07-2007
		EP	1960483 A2	27-08-2008
DE 102004037542 A1	23-02-2006	CN	101035630 A	12-09-2007
		CN	101036198 A	12-09-2007
		CN	101035631 A	12-09-2007