

(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
20. Februar 2003 (20.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/014417 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C23C 22/60**

[DE/DE]; Brüsseler Strasse 19, 50171 Kerpen (DE).
SEIDEL, Reinhard [DE/DE]; An d'r Kapell 10, 40789
Monheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/08228

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Juli 2002 (24.07.2002)

(81) **Bestimmungsstaaten (national)**: AU, BR, BY, CA, CN,
HU, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PH, PL, RO, RU, SG,
SI, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) **Bestimmungsstaaten (regional)**: europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
101 38 096.8 3. August 2001 (03.08.2001) DE

(71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.*

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **RIESOP, Jörg**

(54) **Title:** TREATMENT OF TINNED STEEL BEFORE APPLYING A COATING

(54) **Bezeichnung:** BEHANDLUNG VON VERZINNTM STAHL VOR EINER LACKIERUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for treating the surface of tinned steel with an aqueous treatment solution containing phosphate or silicate. Said method is characterised in that a surface which is newly produced or cleaned before being treated is brought into contact with an aqueous treatment solution having a pH value between 8 and 13.5 and containing between 0.1 and 15 g/l of phosphate, calculated as phosphor, or between 0.1 and 3 g/l of silicate, calculated as silicon, for between 1 and 30 seconds. The treatment solution is then dried in without rinsing.

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur Behandlung der Oberfläche von verzinnem Stahl mit einer wäßrigen, Phosphat oder Silicat enthaltenden Behandlungslösung, dadurch gekennzeichnet, daß man eine vor der Behandlung frisch erzeugte oder gereinigte Oberfläche mit einer wäßrigen Behandlungslösung mit einem pH-Wert im Bereich von 8 bis 13,5 die 0,1 bis 15 g/l Phosphat, berechnet als Phosphor, oder 0,1 bis 3 g/l Silicat, berechnet als Silicium, enthält für eine Zeitdauer im Bereich von 1 bis 30 Sekunden in Kontakt bringt und danach die Behandlungslösung ohne Spülung eintrocknet.



WO 03/014417 A1

"Behandlung von verzinnem Stahl vor einer Lackierung"

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Behandlung von verzinnem Stahl vor einer Lackierung. Verzinneter Stahl, auch Weißblech genannt, wird schwerpunktmäßig zur Herstellung von Dosen, insbesondere für den Lebensmittelbereich, verwendet. Die üblichen Zinnauflagen von Weißblech betragen etwa 1 bis etwa 10 g/m². Nach dem Umformen, beispielsweise dem Ziehen von Dosen, kann die Auflage des freien Zinn bei 0,2 bis 7 g/m² liegen. Zum Einbrennen des Lacks und/oder zum Sterilisieren des Gebindeinhalts werden Weißblechgegenstände auf Temperaturen im Bereich von 70 bis 250 °C erhitzt. Hierbei oxidiert sich das Zinn oberflächlich zu Zinnoxid. Da Zinnoxid ein geringeres Reflexionsvermögen für Licht aufweist als elementares Zinn, nimmt die Helligkeit der Oberfläche aufgrund der Bildung von Zinnoxid stark ab. Dies führt zu einem optisch unschönen Aussehen und erweckt den Eindruck, daß die Oberflächen korrodiert wären. Insbesondere bei den durch Ziehen verdünnten Zinnauflagen kann die Zinnschicht nahezu vollständig zu Zinnoxid oxidieren. Hierdurch kommt die blaugraue Farbe des unter der Zinnschicht liegenden Eisens zum Vorschein. Dies macht die Oberfläche noch dunkler. Nachgedunkelte Oberflächen, die auch unter einer hellen Lackschicht noch sichtbar sein können, können den Eindruck erwecken, die Gebinde seien korrodiert und der Inhalt möglicherweise verdorben. Derartige Gebinde sind dann schwerer bzw. gar nicht mehr verkäuflich. Daher ist ein Vorbehandlungsverfahren von verzinneten Oberflächen wünschenswert, durch das die Zinnoxidbildung beim Erhitzen verringert wird, so daß die Oberflächen ihr metallisch-helles Aussehen weitgehend beibehalten.

Vorbehandlungsverfahren für Weißblechoberflächen sind im Stand der Technik bekannt. Beispielsweise beschreibt das europäische Patent EP-B-533 823 eine Lösung zum Behandeln der Oberfläche von verzinnem Stahl, die 1 bis 30 g/l Phosphationen, 0,1 bis 5 g/l kondensierte Phosphationen sowie 0,1 bis 20 g/l eines wasserlöslichen Polyvinylphenol-Derivats enthält. Der pH-Wert der Behandlungslösung muß im Bereich zwischen 2,0 und 6,5 liegen, da bei höheren pH-Werten das Polyvinylphenol-Polymer ausfällt. Man bringt die verzinnete Oberfläche für eine Zeitdauer zwischen 2 und 60 Sekunden mit der Behandlungslösung in Kontakt. Danach werden die Oberflächen mit Leitungswasser, anschließend mit entsalztem Wasser gespült und getrocknet.

2

US 5 603 754 beschreibt eine Behandlungslösung für verzinnerten Stahl, die einen pH-Wert im Bereich zwischen 2,0 und 4,0 aufweist. Sie enthält zumindest 10 ppm gelöste Phosphationen, hauptsächlich jedoch mindestens eine gelöste Zirkon- oder Titanverbindung, ein Oxidationsmittel sowie Fluoridionen.

WO 93/18205 beschreibt eine Reinigungslösung für verzinnerten Stahl, mit der die Oberfläche für eine anschließende korrosionsschützende Konversionsbehandlung vorbereitet wird. Diese Reinigungslösung hat einen pH-Wert im Bereich von 8 bis 11 und enthält 0,5 bis 10 g/l einer Builderkomponente, beispielsweise Phosphate oder Silicate, 0,05 bis 1 g/l eines chelatisierenden Komplexbildners wie beispielsweise kondensierte Phosphate sowie 0,05 bis 2 g/l Tensid. Nach dem Kontakt mit dieser Reinigungslösung und vor der anschließenden Konversionsbehandlung werden die verzinnerten Oberflächen mit Wasser gespült.

WO 94/13855 beschreibt eine Behandlungslösung für verzinnete Oberflächen, die einen pH-Wert im Bereich von 2,0 bis 4,5 aufweist und die 1 bis 30 g/l Phosphationen, 0,1 bis 5 g/l eines chelatisierenden Komplexbildners und 0,01 bis 2,0 g/l Zinnionen enthält. Der chelatisierende Komplexbildner kann beispielsweise kondensiertes Phosphat sein. Nach der Behandlung mit dieser Lösung werden die Oberflächen mit Wasser gespült.

Das eingangs erwähnte Problem der Bildung von dunklem Zinnoxid beim Erhitzen der verzinnerten Oberflächen wird durch den Stand der Technik nur unbefriedigend gelöst. Daher besteht ein Bedarf nach einem verbesserten Verfahren zur Behandlung von verzinnerten Oberflächen vor einer Lackierung, durch das die Bildung von Zinnoxid beim Erhitzen verringert wird.

In einem ersten Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Behandlung der Oberfläche von verzinntem Stahl mit einer wäßrigen, Phosphat oder Silicat enthaltenden Behandlungslösung, dadurch gekennzeichnet, daß man eine vor der Behandlung frisch erzeugte oder gereinigte Oberfläche mit einer wäßrigen Behandlungslösung mit einem pH-Wert im Bereich von 8 bis 13,5, die 0,1 bis 15 g/l Phosphat, berechnet als Phosphor, oder 0,1 bis 3 g/l Silicat, berechnet als Silicium, enthält für eine Zeitdauer im Bereich von 1 bis 30 Sekunden in Kontakt bringt und danach die Behandlungslösung ohne Spülung eintrocknet.

3

Die Behandlungslösung kann durch Tauchen, Spritzen oder Walzenauftrag mit der Metalloberfläche in Kontakt gebracht werden. Dabei weist die Behandlungslösung vorzugsweise eine Temperatur im Bereich von 15 bis 60 °C auf.

Das Verfahren kann in einer Verzinnungsanlage unmittelbar im Anschluß an die Verzinnung eingesetzt werden. Auf diese Weise kommt die Behandlungslösung mit einer frisch erzeugten verzinnten Oberfläche in Kontakt. In diesem Fall ist zwischen dem Verzinnen und dem erfindungsgemäßen Behandlungsverfahren keine Reinigung erforderlich. Sind die verzinnten Oberflächen jedoch verunreinigt, beispielsweise mit Korrosionsschutzölen oder mit Ziehmitteln, ist es erforderlich, die Oberflächen vor der erfindungsgemäßen Behandlung mit einem hierfür geeigneten konventionellen Reiniger zu reinigen und vorzugsweise zu spülen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann zum einen für verzinntes Band, vorzugsweise direkt im Anschluß an dessen Herstellung eingesetzt werden. Zum anderen ist es zur Behandlung von Gegenständen geeignet, die aus verzinntem Stahl durch Umformprozesse wie beispielsweise Tiefziehen hergestellt wurden. Ein Beispiel solcher Gegenstände sind Dosen, insbesondere solche zur Aufnahme von Lebensmitteln.

Erfindungsgemäß wird also die Oberfläche nach Kontakt mit der Behandlungslösung nicht mit Wasser gespült. Vielmehr wird die Behandlungslösung auf der Oberfläche eingetrocknet. Hierdurch verbleibt auf der Oberfläche eine Schicht von Phosphat oder Silicat, die eine Bildung von Zinnoxid bei einer nachfolgenden Wärmebehandlung vermindert. Nach der erfindungsgemäßen Behandlung können die Oberflächen unmittelbar lackiert werden. Eine weitere korrosionsschützende Konversionsbehandlung ist nicht erforderlich.

Setzt man im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens Phosphate ein, wählt man diese vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Orthophosphat, Diphosphat, Triphosphat und/oder höher kondensierten Phosphaten aus. Selbstverständlich muß man solche Phosphate wählen, die im angegebenen Konzentrationsbereich bei den genannten pH-Werten wasserlöslich sind. Alkalimetallphosphate und insbesondere die Natriumphosphate sind hierfür bevorzugt.

Bei der Verwendung von Phosphaten weist die wäßrige Behandlungslösung vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von mindestens 8 und insbesondere mindestens

8,5 bis maximal 11, insbesondere maximal 10,5 auf. Je nach eingesetztem Phosphat kann dieser pH-Wert mit NaOH oder Phosphorsäure eingestellt werden.

Bringt man im erfindungsgemäßen Verfahren eine derartige phosphathaltige Lösung auf die Metalloberfläche auf, so erhält man nach dem Eintrocknen auf der Metalloberfläche eine Schichtauflage im Bereich von 2 bis 100 mg/m², vorzugsweise 15 bis 30 mg/m² Phosphor.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Behandlungsverfahrens setzt man eine wäßrige Lösung von Silicat ein. Hierfür wählt man Silicate aus, die im genannten Konzentrations- und pH-Bereich wasserlöslich sind. Vorzugsweise wählt man Alkalimetallsilicate mit einem Molverhältnis SiO₂ : M₂O, wobei M ein Alkalimetall bedeutet, im Bereich von 0,5 bis 4, insbesondere im Bereich von 1 bis 3. Derartige Alkalimetallsilicate sind in fester Form oder in Form wäßriger Lösungen im Handel erhältlich. Beispielsweise kann hierfür eine Natriumwasserglaslösung der Firma Cognis eingesetzt werden, die als Typ HK 37/40 im Handel bekannt ist.

Eine Silicat-haltige Behandlungslösung weist vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von mindestens 9,5, insbesondere von mindestens 10, bis maximal 13,5, insbesondere bis maximal 13 auf. Sollte ein pH-Wert in diesem Bereich nicht bereits beim Verdünnen der Wasserglaslösung bzw. beim Auflösen des Alkalimetallsilicats von sich aus vorliegen, kann er nach oben mit Natronlauge, nach unten mit einer weniger alkalischen Silicatlösung oder mit Schwefel- oder Salpetersäure eingestellt werden.

Bringt man eine derartige Silicat-haltige Behandlungslösung im erfindungsgemäßen Verfahren mit der Metalloberfläche in Kontakt, erhält man nach dem Eintrocknen auf der Metalloberfläche eine Schichtauflage im Bereich von 3 bis 100 mg/m², vorzugsweise 5 bis 30 mg/m² Silicium.

Die Schichtauflage an Silicium oder Phosphor auf der behandelten Oberfläche kann durch konventionelle analytische Techniken bestimmt werden. Insbesondere empfiehlt sich eine Röntgenfluoreszenz-Analyse nach einer entsprechenden Eichung, da diese Zerstörungsfrei arbeitet und rasch ein Ergebnis liefert.

Für das erfindungsgemäße Behandlungsverfahren ist es nicht erforderlich, daß die Behandlungslösung weitere Komponenten wie beispielsweise andere Komplexbildner als

Phosphate, organische Polymere und/oder komplexe Fluoride enthält. Insbesondere die zusätzliche Verwendung organischer Polymere könnte in den alkalischen Behandlungslösungen zu Stabilitätsproblemen führen. Weiterhin können sich organische Polymere nach dem Sterilisieren der Dosen negativ auf Lackhaftung und Korrosionsverhalten auswirken. Demgemäß ist es im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, daß die wäßrige Behandlungslösung nicht mehr als jeweils 1 mg/l andere Komplexbildner als Phosphate, organische Polymere und/oder komplexe Fluoride enthält.

Jedoch kann es vorteilhaft sein, der Behandlungslösung sogenannte Ablaufhilfen zuzusetzen. Dies sind Mittel zur Verringerung der Oberflächenspannung von H_2O , beispielsweise Tenside. Solche Ablaufhilfen verringern die Bildung von Wasserflecken nach dem Eintrocknen der Behandlungslösung. Weiterhin kann die Behandlungslösung Mittel zur Gleiterleichterung enthalten. Diese verringern die Reibung zwischen den Weißblechgegenständen, beispielsweise den Dosen, bei Transportprozessen.

Das erfindungsgemäße Behandlungsverfahren ersetzt eine konventionelle Konversionsbehandlung wie beispielsweise eine Phosphatierung oder eine Chromatierung. Demgemäß besteht ein besonderer Aspekt des Verfahrens darin, daß die Metalloberfläche nach dem Eintrocknen der wäßrigen Behandlungslösung lackiert wird, ohne daß zwischen der erfindungsgemäßen Behandlung und dem Lackieren eine weitere Korrosionsschutzbehandlung wie beispielsweise eine Konversionsbehandlung erfolgt.

In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung einen Gegenstand aus verzinnem Stahl, der auf der Zinnschicht eine Beschichtung mit Phosphat oder Silicat mit einer Schichtauflage von 2 bis 100 mg/m^2 Phosphor oder 3 bis 100 mg/m^2 Silicium aufweist. Der Gegenstand kann aus einem verzinnem Stahlband oder einem Teilstück hieraus bestehen. Alternativ hierzu kann der Gegenstand ein geformtes Teil wie beispielsweise eine Dose, insbesondere eine Dose zur Aufnahme von Lebensmitteln, darstellen. Oberhalb der Phosphat- oder Silicatschicht kann der Gegenstand eine Lackschicht tragen. Stellt der erfindungsgemäß beschichtete Gegenstand ein Stahlband oder ein Teilstück hiervon dar, liegt ein zusätzlicher Vorteil der erfindungsgemäßen Beschichtung darin, daß auf der beschichteten Oberfläche Umformöle besser spreiten als ohne eine derartige Beschichtung. Dies erleichtert die Umformung und verringert den Bedarf an Umformöl.

Der wichtigste Vorteil der erfindungsgemäßen Behandlung liegt jedoch, wie eingangs erwähnt, darin, daß hierdurch die Bildung von Zinnoxid beim Erhitzen der Weißblech-Gegenstände verringert wird. Die Oberfläche behält hierdurch ein metallischeres Aussehen als ohne die erfindungsgemäße Behandlung. Insbesondere Lebensmitteldosen wirken hierdurch auf einen Käufer „frischer“ als Dosen, die keine erfindungsgemäße Behandlung erfahren haben.

Ausführungsbeispiele

Für die nachfolgenden Versuche wurde als Lösung A eine Silicat-haltige Lösung mit 3 g/l Silicium eingesetzt. Diese wurde durch entsprechende Verdünnung einer kommerziellen Natriumwasserglaslösung (Typ HK 37/40, Firma Cognis) hergestellt. Sie hatte einen pH-Wert von 10,8. Als Lösung B wurde eine Natrium-pyrophosphat-Lösung mit 3 g/l Phosphor eingesetzt. Sie hatte einen pH-Wert von 8,5.

Die Behandlungslösungen wurden auf planes Weißblech mit Walzen mit einer Naßfilmdicke von 6 µm aufgetragen und nach einer Einwirkzeit von 1 Sekunde bei einer Temperatur von 75 °C eingetrocknet. Danach wurden die Bleche bei einer Temperatur von 220 °C für eine Zeitdauer von 15 Minuten getempert. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Zusammenstellung enthalten.

Beispiel 1

Weißblech plan, Auftrag über Walzen, 6 µm Naßfilm, Konzentration Lösung A 3 g/l Si, Lösung B 3 g/l P (als Pyrophosphat); Silicat = Wasserglas (37/40)

	Auflage in mg/m ²	Helligkeit in % ungetempert	Helligkeit in % getempert
Blindprobe	--	84	65
Probe + Lösung A	21 Si	--	77
Probe + Lösung B	20 P	--	75

Messung der Zinnoxid-Belegung (je niedriger, desto besser):

Die Belegung wurde mit Coulombmetrie gemessen.

Blindprobe ungetempert	:	26 mg/m ²
Blindprobe getempert	:	36 mg/m ²
Probe A getempert	:	21 mg/m ²
Probe B getempert	:	30 mg/m ²

Beispiel 2

Gereinigte Weißblechdosen wurden für 6 Sekunden in Behandlungslösungen mit einer Temperatur von 40 °C eingetaucht und danach bei 50 °C getrocknet. Die Behandlungslösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen an Silicium bzw. Phosphor wurden analog zu Ausführungsbeispiel 1 hergestellt. Auch die Bedingungen des Temperns entsprachen Beispiel 1. Die nachfolgende Tabelle enthält die Ergebnisse.

Weißblechdosen, Auftrag über Tauchen 6 Sekunden bei 40 °C

Probe (Konzentration)	Auflage in mg/m ²	Helligkeit ungetempert	Helligkeit getempert
0,6 g/l Si	8	90,1	86,1
1,5 g/l Si	20	88,0	84,5
3,0 g/l Si	40	81,8	75,7
0,7 g/l P	7	89,2	82,6
1,8 g/l P	18	87,4	84,2
3,6 g/l P	60	89,4	81,1
ohne (Vergl.)	0	90,0	74,0

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung der Oberfläche von verzinnem Stahl mit einer wäßrigen, Phosphat oder Silicat enthaltenden Behandlungslösung, dadurch gekennzeichnet, daß man eine vor der Behandlung frisch erzeugte oder gereinigte Oberfläche mit einer wäßrigen Behandlungslösung mit einem pH-Wert im Bereich von 8 bis 13,5, die 0,1 bis 15 g/l Phosphat, berechnet als Phosphor, oder 0,1 bis 3 g/l Silicat, berechnet als Silicium, enthält für eine Zeitdauer im Bereich von 1 bis 30 Sekunden in Kontakt bringt und danach die Behandlungslösung ohne Spülung eintrocknet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Behandlungslösung Phosphat in Form von Orthophosphat, Diphosphat, Triphosphat und/oder höher kondensierten Phosphaten enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Behandlungslösung einen pH-Wert im Bereich von mindestens 8 bis maximal 11 aufweist.
4. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man nach dem Eintrocknen auf der Metalloberfläche eine Schichtauflage von 2 bis 100 mg/m² Phosphor erzeugt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Behandlungslösung Silicat in Form von Alkalimetallsilicaten mit einem Molverhältnis $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ (M = Alkalimetall) im Bereich von 0,5 bis 4 enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Behandlungslösung einen pH-Wert im Bereich von mindestens 9,5 bis maximal 13,5 aufweist.
7. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß man nach dem Eintrocknen auf der Metalloberfläche eine Schichtauflage von 3 bis 100 mg/m² Silicium erzeugt.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Behandlungslösung nicht mehr als jeweils 1 mg/l andere Komplexbildner als Phosphate, organische Polymere und/oder komplexe Fluoride enthält.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberfläche nach dem Eintrocknen der wäßrigen Behandlungslösung lackiert wird, ohne daß vor dem Lackieren eine Korrosionsschutzbehandlung erfolgt.
10. Gegenstand aus verzinnem Stahl, der auf der Zinnschicht eine Beschichtung mit Phosphat oder Silicat mit einer Schichtauflage von 2 bis 100 mg/m² Phosphor oder 3 bis 100 mg/m² Silicium aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/08228

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C23C22/60

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)

IPC 7 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, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2 306 143 A (STEVENSON ARTHUR E) 22 December 1942 (1942-12-22) column 2, line 27-40; claim 1 ---	1,2,8
A	NUTTER A.: " AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. " CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS, US, vol. 14, no. 2, 14 January 1991 (1991-01-14), page 226 XP000213066 COLUMBUS, US ISSN: 0009-2258 & CS 61 686 A (NUTTER A.) 15 May 1989 (1989-05-15) --- -/--	1,2



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in 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

29 October 2002

Date of mailing of the international search report

08/11/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Torfs, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/08228

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198019 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E13, AN 1980-33303C XP002218747 & JP 54 158341 A (NIHON PARKERIZING CO LTD), 14 December 1979 (1979-12-14) abstract ---	1,2
A	GB 535 670 A (VICTOR ALEXANDER LOWINGER; KERR ROBERT) 17 April 1941 (1941-04-17) column 4, line 25-40; claims 1-7 ---	1,2
A	WO 93 18205 A (HENKEL CORP) 16 September 1993 (1993-09-16) cited in the application claims 1,10,11 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP 02/08228

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2306143	A	22-12-1942	NONE	
JP 54158341	A	14-12-1979	JP 1117734 C JP 57007231 B	15-10-1982 09-02-1982
GB 535670	A	17-04-1941	NONE	
WO 9318205	A	16-09-1993	JP 3199824 B2 JP 5255875 A AU 3791293 A CN 1082120 A ,B DE 69305329 D1 DE 69305329 T2 EP 0630427 A1 KR 254533 B1 WO 9318205 A1 ZA 9301801 A	20-08-2001 05-10-1993 05-10-1993 16-02-1994 14-11-1996 15-05-1997 28-12-1994 01-05-2000 16-09-1993 30-09-1993

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 02/08228

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C23C22/60

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

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 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, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2 306 143 A (STEVENSON ARTHUR E) 22. Dezember 1942 (1942-12-22) Spalte 2, Zeile 27-40; Anspruch 1 ---	1,2,8
A	NUTTER A.: " AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. " CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS, US, Bd. 14, Nr. 2, 14. Januar 1991 (1991-01-14), Seite 226 XP000213066 COLUMBUS, US ISSN: 0009-2258 & CS 61 686 A (NUTTER A.) 15. Mai 1989 (1989-05-15) --- -/--	1,2



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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Oktober 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/11/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Torfs, F

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198019 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E13, AN 1980-33303C XP002218747 & JP 54 158341 A (NIHON PARKERIZING CO LTD), 14. Dezember 1979 (1979-12-14) Zusammenfassung ---	1,2
A	GB 535 670 A (VICTOR ALEXANDER LOWINGER;KERR ROBERT) 17. April 1941 (1941-04-17) Spalte 4, Zeile 25-40; Ansprüche 1-7 ---	1,2
A	WO 93 18205 A (HENKEL CORP) 16. September 1993 (1993-09-16) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,10,11 -----	1

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 02/08228

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2306143	A	22-12-1942	KEINE
JP 54158341	A	14-12-1979	JP 1117734 C 15-10-1982 JP 57007231 B 09-02-1982
GB 535670	A	17-04-1941	KEINE
WO 9318205	A	16-09-1993	JP 3199824 B2 20-08-2001 JP 5255875 A 05-10-1993 AU 3791293 A 05-10-1993 CN 1082120 A , B 16-02-1994 DE 69305329 D1 14-11-1996 DE 69305329 T2 15-05-1997 EP 0630427 A1 28-12-1994 KR 254533 B1 01-05-2000 WO 9318205 A1 16-09-1993 ZA 9301801 A 30-09-1993