



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
25.03.2015 Patentblatt 2015/13

(51) Int Cl.:
C23C 22/60 ^(2006.01) **B05D 7/16** ^(2006.01)
C23C 22/68 ^(2006.01) **C23C 22/74** ^(2006.01)
C23C 22/83 ^(2006.01) **B05D 7/14** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **13004572.7**

(22) Anmeldetag: **19.09.2013**

(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

- **Meinrad, Jahn**
91051 Erlangen (DE)
- **Beier, Frank**
34355 Staufenberg (DE)
- **Geist, Wibke**
31228 Peine-Vöhrum (DE)

(71) Anmelder: **Fuchs Europe Schmierstoffe GmbH**
68169 Mannheim (DE)

(74) Vertreter: **Drobnik, Stefanie**
mepat Patentanwälte
Eisenlohrstraße 31
76135 Karlsruhe (DE)

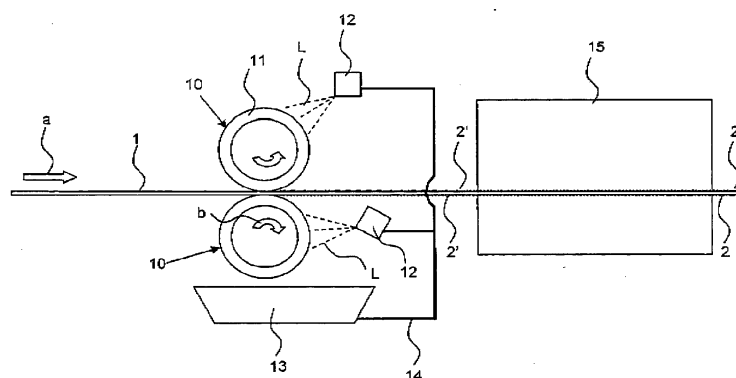
(72) Erfinder:
• **Losch, Achim**
67593 Westhofen (DE)

(54) **Anorganische Karbonat- basierende Konversionsschicht auf verzinktem Stahl**

(57) Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur zeitökonomischen Herstellung eines verzinkten Stahlblechs (1) mit einer Umformhilfsschicht aus zumindest einer anorganischen Funktionsschicht (2) bereit. Dabei wird eine wässrige, siliziumwasserstofffreie Lösung (L) oder Suspension aus einem Carbonat-Lieferanten oder aus einem Carbonat-Lieferanten und einem Hydroxid-Lieferanten hergestellt, wobei der Carbonat-Lieferant ausgewählt ist aus Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbonat, Alkalimetallhydrogencarbonaten, Alkalimetallcarbonaten und Alkalimetallcarboxylaten und der Hydroxid-Lieferant ausgewählt ist aus Alkalimetallhydroxiden, Alkalimetalloxiden, Alkalimetallalkoholaten, Magnesiumhydroxiden und Magnesiumoxid. Die Konzentration des Carbonat-Lieferanten wird in einem

Bereich von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung (L) oder Suspension, gewählt und der pH-Wert der Lösung (L) oder Suspension in einem Bereich von 7 bis 13 eingestellt. Dann wird die wässrige Lösung (L) oder Suspension auf zumindest eine Seite des verzinkten Stahlblechs (1) aufgebracht und ein Nassfilm (2') mit einer Dicke von 1 bis 20 µm erzeugt. Dieser wird getrocknet, wobei die erhaltene Trockensubstanz ein Schichtgewicht von 25 bis 200 mg/m² Oberfläche aufweist. Dabei wird als anorganische Funktionsschicht (2) eine Konversionsschicht aus Zink und Zinksalzen (2), die zumindest teilweise Carbonate sind, erhalten. Ferner offenbart die Erfindung ein verzinktes Stahlblech (1) mit einer Umformhilfsschicht sowie dessen Verwendung.

Fig. 1



Beschreibung

[0001] Die nachfolgende Erfindung bezieht sich auf ein verzinktes Stahlblech mit einer anorganischen Funktionsschicht und auf ein Verfahren zur Herstellung des beschichteten verzinkten Stahlblechs. Ferner bezieht sich die Erfindung auf die Verwendung einer Behandlungslösung zur Erzeugung der Funktionsschicht und die Verwendung des Stahlblechs zur Herstellung von Kraftfahrzeugbauteilen.

[0002] Elektrolytisch verzinktes und feuerverzinktes Feinblech hat sich von Mitte der 1980er Jahre bis heute als eine wesentliche Säule des Korrosionsschutzes für hochwertige Automobilkarosserien etabliert. Durch Verzinkungen geschützte Oberflächen gewährleisten heute eine so hohe Korrosionsbeständigkeit, dass die Nutzungsdauer des Gesamtfahrzeugs nicht mehr entscheidend durch Korrosion beschränkt ist.

[0003] Elektrolytisch verzinkter Stahl wird seit Jahren im Bereich der automobilen Rohkarosse eingesetzt. Die Oberflächenfeingestalt wird hierbei vor der Verzinkung aufgebracht ("Dressieren"). Die weichere Zinkschicht wird nachfolgend gleichmäßig durch Elektrolyse auf dem harten Basismetall abgeschieden. Zur Verbesserung der Umformbarkeit kann das elo-verzinkte Band phosphatiert werden. Diese sogenannte Vorphosphatierung wirkt als Festschmierstoff, senkt die Reibung und verhindert ein Aufschweißen des Zinks auf dem Werkzeug. Bei vorphosphatierten Blechen kommen hauptsächlich Prelube-Öle zum Einsatz. Bänder und Platinen werden häufig mit niedrigviskosen Ölen der Prelubecharakteristik gewaschen. Eine Nachschmierung mit Ziehölen ist nur ausnahmsweise erforderlich. Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Umformbarkeit ist die Beschichtung mit Trockenschmierstoff (Drylube, Hotmelt) anstelle der Prelubeöle.

[0004] In den letzten Jahren ist der Anteil feuerverzinkter Bleche im Automobilbau stark angestiegen. Bei der Feuerverzinkung kann das Band nur nach der Verzinkung dressiert werden. Die Textur ist also im Unterschied zum elektrolytisch verzinkten Band in der weichen Zinkschicht eingepreßt. Das Zink-Tauchbad enthält verfahrensbedingt einen gewissen Anteil Aluminium, das sich an der Oberfläche als Aluminiumoxid anreichert. Feuerverzinkte Bleche neigen bei der Umformung zum Materialübertrag des weichen Zinks auf das Werkzeug. Reibung und Verschleiß steigen an. Dieser Effekt wird auch Auftragreibverschleiß oder Galling genannt. Anders als bei elo-verzinktem Stahl können Ziehöl und Hotmelts diese Erscheinung bei feuerverzinktem Stahl bislang nicht ausreichend reduzieren. Eine Phosphatierung ähnlich der Vorphosphatierung beim elo-verzinkten Stahl ist auf Feuerzinkblechen verfahrensbedingt nicht wirtschaftlich aufzutragen.

[0005] Da die im Vergleich zu Stahl sehr duktilen Zinkoberflächen zu vermehrtem Abrieb in Presswerkzeugen führen, der leicht zu visuell wahrnehmbaren Oberflächendefekten führen kann, wurde anfangs einseitig verzinktes Blech für Sichtteile verwendet, wobei die lackierte Sichtseite selbst unverzinkt war. Kontinuierliche Verbesserungen in der Prozesskette erlauben heute die Fertigung von Außenhautteilen mit beidseitig verzinkter Oberfläche.

[0006] Bei deren Herstellung wie auch bei schwierigen Umformteilen sind - zusätzlich zur Schmelzung mit flüssigen oder halbfesten Medien - auf der Oberfläche des metallischen Werkstücks oder Werkzeugs verankerte Trennschichten von Vorteil. Neben der tribologischen Wirkung, die mindestens auf einer ausreichend starken mechanischen Trennung der metallischen Oberflächen von Werkzeug und Werkstück beruht, wird eine umfassende Kompatibilität mit der Prozesskette im Karosserierohbau angestrebt.

[0007] Trenn- bzw. Triboschichten, die auf die Oberfläche von verzinktem Stahl aufgebracht werden, müssen zur Verwendung im Automobilbau mit den eingesetzten Rohbaulebmitteln verträglich sein. Aus WO 2005/071140 A1 ist die Verwendung einer wässrigen Behandlungslösung, die Sulfationen in einer Konzentration von zumindest 0,01 mol/l enthält, bekannt, um die Oberfläche eines galvanisierten Stahlblechs zur Reduzierung der Beschädigung der Beschichtung während des Umformens und für einen temporär verbesserten Korrosionsschutz zu behandeln.

[0008] ArcelorMittal hat eine solche Triboschicht für Feuerzinkbleche entwickelt und unter dem Namen "NIT" in den Markt gebracht. Diese Schicht zeichnet sich durch eine sehr gute Reibungsminderung bei gleichzeitig guter Klebstoffhaftung aus.

[0009] Für das produktionsbedingt rauere, häufig in der Außenhaut eingesetzte, elektrolytisch verzinkte Feinblech hat sich zusätzlich zur Beölung eine Tri-Kationen-Bandphosphatierung bewährt. Diese ist artgleich zur später in der Lackierlinie aufgetragenen Tri-Kationen-Phosphatierung.

[0010] Artgleiche Tri-Kationen-Bandphosphatierungen auf feuerverzinktem Blech konnten sich bisher ebenso wenig im Automobilbau etablieren wie artähnliche, nicht-kristalline "No-Rinse" Phosphatierungen, wie sie z. B. von der Salzgitter AG unter dem Markennamen μ Phos[®] angeboten werden. Dabei handelt es sich um eine anorganische Konversionsschicht mit einer Dicke von ca. 300 nm als Umformhilfe für feuerverzinktes Feinblech.

[0011] DE 102008016050 A1 beschreibt einen Primer zur Erzeugung einer Umformschicht, mit diesem Primer beschichtete Metallsubstrate sowie die Verwendung des Primers und der beschichteten Substrate. Die Primer enthalten Bindemittel, Additive, Korrosionsschutzpigmente, Vernetzungsmittel und Lösungsmittel. Als Bindemittel können verzweigte Polyesterharze oder andere Harze gewählt werden, und als Korrosionsschutzpigmente kommen mit Kalzium modifizierte Silicapigmente, Zinkphosphate, Aluminiumphosphate, Aluminiumtriphosphate, Silica-Magnesiumpigmente und Gemische in Betracht.

[0012] Diese Schichten bieten eine gute Reibungsminderung, weisen zum Teil allerdings Klebstoffinkompatibilitäten auf, so dass die Verwendbarkeit für den automobilen Rohbau eingeschränkt ist.

[0013] WO 2004/050808 A1 offenbart ein schmierstoffbeschichtetes Metallblech mit verbesserten Umformeigenschaften. Bei dem Beschichtungsschmierstoff handelt es sich um ein Korrosionsschutzöl, ein so genanntes Prelube-Öl und/oder einen Trockenschmierstoff (Drylube, Dry Film Lubricant), wobei das Metallblech eine Schicht umfasst, die durch Aufbringen einer Lösung, die einen organischen Phosphorsäureester enthält, auf die Oberfläche des Blechs gebildet ist. Zur Herstellung des schmierstoffbeschichteten Metallblechs wird eine Lösung, die den organischen Phosphorsäureester enthält, auf die Ober- und/oder Unterseite des Blechs und danach der Schmierstoff auf das so beschichtete Blech aufgebracht. Das Aufbringen der Lösung kann durch Tauchen, Sprühen, Streichen oder Rakeln erfolgen.

[0014] Ausgehend von diesem Stand der Technik liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zu Grunde, die zeitökonomische und in bestehende Herstellungsprozesse vor allem im Automobilbau integrierbare Herstellung eines verzinkten Stahlblechs mit einer Funktionsschicht zu ermöglichen, die hinsichtlich Umformbarkeit im Vergleich zu nur beölten Oberflächen, vor allem bei hohen Kontaktdrücken und hohen Temperaturen, signifikant verbessert ist, und die sich großtechnisch wirtschaftlich auftragen lässt sowie unbedenklich hinsichtlich Umwelt, Gesundheit und Sicherheit ist.

[0015] Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des unabhängigen Anspruchs 1 gelöst.

[0016] Eine weitere Aufgabe liegt in der Bereitstellung des verzinkten Stahlblechs mit Funktionsschicht, die hinsichtlich Umformbarkeit im Vergleich zu nur beölten Oberflächen, vor allem bei hohen Kontaktdrücken und hohen Temperaturen, signifikant verbessert ist. Zudem soll die Funktionsschicht unlöslich oder verträglich mit nachfolgend aufgesprühtem Schmieröl sein. Die Funktionsschicht soll ferner eine gute Haftung von Rohbauklebstoff zeigen und geeignet für Karosserievorbehandlung (Phosphatierungen und phosphatfreie Verfahren) sowie KTL-verträglich sein.

[0017] Diese Aufgabe wird durch ein beschichtetes Stahlblech mit den Merkmalen des unabhängigen Anspruchs 8 gelöst.

[0018] Anspruch 12 offenbart die Verwendung des beschichteten verzinkten Stahlblechs im Automobilbau.

[0019] Schließlich offenbart Anspruch 13 die Verwendung einer Lösung oder Suspension, um die anorganische Funktionsschicht auf verzinktem Stahl zu erzeugen.

[0020] Weiterbildungen der Gegenstände werden durch die jeweiligen Unteransprüche beschrieben.

[0021] Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur zeitökonomischen Herstellung eines verzinkten Stahlblechs, das an der Oberfläche eine anorganische Funktionsschicht aufweist, die eine Umformhilfsschicht bildet bzw. Teil einer Umformhilfsschicht ist, beginnt mit dem Herstellen einer wässrigen, siliziumwasserstofffreien (silanfreien) Lösung oder Suspension, die zumindest einen Carbonat-Lieferanten oder zumindest einen Carbonat-Lieferanten und zumindest einen Hydroxid-Lieferanten enthält.

[0022] Mit "Carbonat-" bzw. "Hydroxid-Lieferant" werden vorliegend Salze bezeichnet, die in wässrigem Medium zumindest teilweise löslich sind und dissoziieren, so dass die gewünschten Zink-Salze an der verzinkten Oberfläche durch chemische Reaktion in der wässrigen Behandlungslösung bzw. Suspension gebildet werden. Der oder die Carbonat-Lieferanten werden aus Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbonat, Alkalimetallhydrogencarbonaten, Alkalimetallcarbonaten und Alkalimetallcarboxylaten ausgewählt und der oder die Hydroxid-Lieferanten aus Alkalimetallhydroxiden, Alkalimetalloxiden, Alkalimetallalkoholaten und Magnesiumhydroxid bzw. Magnesiumoxid.

[0023] So ist es je nach Art des Carbonat-Lieferanten denkbar, dass vorteilhaft auf einen zusätzlichen Hydroxid-Lieferanten verzichtet werden kann, falls der Carbonat-Lieferant unter Bildung von Hydroxidionen in wässrigem Medium in Lösung geht, wie das z. B. bei Alkalimetallhydrogencarbonaten und Alkalimetallcarbonaten der Fall ist.

[0024] Eine zur Bildung der Konversionsschicht erforderliche Konzentration des oder der Carbonat-Lieferanten in der Lösung bzw. Suspension liegt in einem Bereich von 1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 5 Gew.-%.

[0025] Der pH-Wert der wässrigen Lösung oder Suspension liegt in einem Bereich von 7 bis 13, bevorzugt von 8 bis 12. Es hat sich gezeigt, dass ein pH-Wert von $(9 \pm 0,5)$ zu besonders geeigneten zur Konversionsschichten führt. Je nach Art der gewählten Carbonat- bzw. Hydroxid-Lieferanten kann der pH-Wert der Behandlungslösung bzw. Suspension bereits im genannten Bereich liegen; falls gewünscht oder erforderlich, kann aber auch eine Zugabe von Natriumhydroxid und/oder Kaliumhydroxid erfolgen, um den pH-Wert zu justieren.

[0026] Die wässrige Lösung oder Suspension wird auf zumindest eine Seite des verzinkten Stahlblechs aufgebracht und es wird damit ein Nassfilm mit einer Dicke von 1 bis 20 μm erzeugt, so dass an der Oberfläche eine chemische Reaktion des metallischen Überzugs mit den zumindest teilweise im wässrigen Medium gelösten und dissoziierten Carbonat-Lieferanten bzw. Hydroxid-Lieferanten zur Bildung von Zink-Salzen erfolgt. Nach dem Trocknen des Nassfilms wird dann als anorganische Funktionsschicht eine Konversionsschicht aus Zink-Salzen, die zumindest teilweise Carbonate sind, erhalten. Das Schichtgewicht der Trockensubstanz nach dem Trocknen des Nassfilms liegt vorteilhaft in einem Bereich von 25 bis 200 mg/m^2 Oberfläche, vorzugsweise von 40 bis 90 mg/m^2 und ist so zur gewünschten Weiterverarbeitung geeignet.

[0027] So wird beispielsweise für eine zu behandelnde Oberfläche, die nur Zink und Zinkoxid enthält, mit einer Behandlungslösung, die als Carbonat-Lieferant Natriumhydrogencarbonat enthält, eine abgeschiedene Trockensubstanz

von 40 bis 90 mg/m² Oberfläche erhalten, die sich zu Hydrozinkit umsetzt. Unter diesen Bedingungen liegt das Schichtgewicht der Konversionsschicht in einem Bereich von 190 bis 340 mg/m² und hat damit für den angestrebten Zweck eine günstige und geeignete Stärke.

[0028] Mit diesem No-Rinse-Verfahren können die feuerverzinkten oder elo-verzinkten Stahlbleche mit der Funktionsschicht unter geringem zeitlichen und apparativen Aufwand auch großtechnisch wirtschaftlich erzeugt werden.

[0029] Diese Behandlungslösung bzw. Suspension enthält vorteilhaft weder Schwermetalle noch organische Verbindungen bzw. Lösungsmittel. Die mit dem Einsatz alkalischer Lösungen verbundenen Risiken sind bekannt und können gut gehandhabt werden; erforderliche Schutzmaßnahmen gegen Verätzungen halten sich in Grenzen. Ferner ist diese Konversionsschicht ölbeständig und nur in Säuren löslich. Die Konversionsschicht zeigt gute Haftung von Rohbauklebstoffen und ist für Karosenvorbehandlungen geeignet sowie KTL-verträglich.

[0030] Selbstverständlich kann generell jedes Alkalielement als Kation der Carbonat- und Hydroxid-Lieferanten eingesetzt werden, hauptsächlich aus Kosten- und Verfügbarkeitsgründen werden jedoch vorzugsweise Natrium und/oder Kalium zum Einsatz kommen. Besonders bevorzugt werden als Carbonat-Lieferanten Natrium- und/oder Kalium-Hydrogencarbonat und/oder -Carbonat und als Hydroxid-Lieferanten Natrium- oder Kalium-Hydroxid eingesetzt. Eine Behandlungslösung bzw. Suspension mit diesen Komponenten erzielt Konversionsschichten mit einer optimalen Kombination aus Reibverhalten und Verklebbarkeit.

[0031] Um die Dicke der erzeugten Konversionsschicht überprüfen zu können, kann in einer Ausführungsform des Verfahrens beim Herstellen der Behandlungslösung oder Suspension ein in der Röntgenfluoreszenzanalyse nachweisbares Tracersystem zugegeben werden, das

- Natrium- und/oder Kalium-Phosphat oder Natrium- und/oder Kalium- Di- und/oder Tri-Phosphate, oder
- Kalium-Hydrogencarbonat, oder
- Natrium- und/oder Kalium-Sulfat, oder
- Natrium- und/oder Kalium-Silikate, Natrium- und/oder Kalium-Metasilikate, oder eine Natrium-haltige SiO₂-Dispersion
- eine Zinn- oder Titan-Verbindung

aufweist. Für das Tracersystem kann eine Konzentration im Bereich von 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 Gew.-%, bezogen auf den Gehalt an Carbonat- und Hydroxid-Lieferanten, gewählt werden.

[0032] Das Aufbringen der wässrigen Lösung oder Suspension auf das verzinkte Stahlblech kann generell durch Aufsprühen ohne Abquetschen oder Aufdüsen und Abstreifen mit nicht angetriebenen Abquetschwalzen erfolgen. Bevorzugt jedoch wird die wässrige Lösung oder Suspension durch Aufwalzen kontinuierlich auf ein Band aus verzinktem Stahlblech aufgebracht. Hierzu kann ein Rollcoater, der üblicherweise pro Beschichtungsseite mit zwei oder drei Walzen (Schöpfwalze, Applikationswalze und ggf. Regulierwalze) arbeitet, wobei das Band an der Gegendruckwalze umgelenkt wird.

[0033] Überraschend hat sich gezeigt, dass auf einfache und damit bevorzugte Weise die wässrige Lösung oder Suspension mittels zweier Abquetschwalzen, zwischen denen das feuerverzinkte Stahlblech bzw. Stahlband geführt wird, zeitökonomisch aufgewalzt werden kann.

[0034] Dabei wird die wässrige Lösung oder Suspension im Überschuss auf die beidseitig des verzinkten Stahlblechs angeordneten Abquetschwalzen aufgedüst und überschüssige Lösung oder Suspension, die von dem Blech oder den Walzen abtropft, aufgefangen und in einen Vorlagebehälter geführt. Die Abquetschwalzen werden mit Druck an die Oberflächen des verzinkten Stahlblechs angestellt und dabei die wässrige Lösung oder Suspension auf die Oberflächen des verzinkten Stahlblechs abgestreift. Die Dicke des Nassfilms wird in einem Bereich von 1 bis 20 µm durch Wahl des Anstelldrucks, einer Härte einer Gummierung der Abquetschwalzen, einer Geschwindigkeit der Abquetschwalzen und einer Geschwindigkeit des Stahlblechs und damit einer Relativgeschwindigkeit der Abquetschwalzen zum Stahlblech eingestellt.

[0035] In einem weiteren Verfahrensschritt kann das Applizieren eines Korrosionsschutzöls und/oder eines Prelubeöls bzw. eines Trockenschmierstoffes (Hotmelt, Dry Film Lubricant, Drylube) auf die Konversionsschicht erfolgen, so dass eine Schmierölschicht mit einem Flächengewicht von 0,2 bis 3,0 g/m² erhalten wird.

[0036] Ein erfindungsgemäßes feuerverzinktes Stahlblech weist an der Oberfläche eine anorganische Funktionsschicht auf, die eine Umformhilfsschicht bildet bzw. Teil einer Umformhilfsschicht ist. Die erfindungsgemäße anorganische Funktionsschicht basiert auf einer alternativen chemischen Basis. Es handelt sich um eine Konversionsschicht, gebildet aus Zink und Zink-Salzen, von denen zumindest ein Teil zu den Carbonaten gehört. Die Konversionsschicht wird durch Aufbringen eines Behandlungsmediums auf die verzinkte Stahlblechoberfläche erhalten, bei dem es sich um eine wässrige, siliziumwasserstofffreie Lösung oder Suspension handelt, die zumindest einen Carbonat-Lieferanten, bevorzugt jedoch zumindest einen Carbonat-Lieferanten und zusätzlich zumindest einen Hydroxid-Lieferanten enthält.

[0037] Zu den Zink-Salzen der Konversionsschicht können ferner Zink-Hydroxide und Zink-Oxide gehören; die Konversionsschicht kann damit bevorzugt eine hydrozinkitähnliche Mineralstruktur aufweisen.

[0038] Vorteilhaft lässt sich die Konversionsschicht mit einem erfindungsgemäßen Verfahren zeitökonomisch darstellen.

[0039] Beträgt das Schichtgewicht der Trockensubstanz, die zur Bildung der Konversionsschicht führt, 25 bis 200 mg/m² Oberfläche, vorzugsweise 40 bis 90 mg/m², ist eine ausreichend gute Umformbarkeit gewährleistet. Um die Dicke der Konversionsschicht nachweisen zu können, kann ein Tracersystem in der Konversionsschicht vorgesehen sein, das durch Röntgenfluoreszenzanalyse nachweisbar ist und aus Kalium-, Phosphor-, Silizium- oder aber auch aus Zinn- oder Titan-Verbindungen ausgewählt wird.

[0040] Um optimale Umformergebnisse zu erzielen, weist die Umformhilfsschicht des feuerverzinkten Stahlblechs zudem eine Schmierölschicht auf, die auf der Konversionsschicht aufgebracht ist, die für sich allein nur begrenzte Korrosionsschutz- und Schmierwirkung aufzeigt. Diese Schmierölschicht weist ein Flächengewicht von 0,2 bis 3,0 g/m², typischerweise 1,0 -1,5 g/m², auf, und genügt damit den gängigen Liefervorschriften für geöltes Stahlband.

[0041] Es hat sich gezeigt, dass die Konversionsschicht mit nachfolgend aufgespritztem Korrosionsschutzöl bzw. Prelube-Öl oder Trockenschmierstoffen verträglich ist und deren Eignung für nachfolgende Prozessschritte wie Klebverfahren oder die Entfernbarkeit im automobilen Rohbau nicht beeinträchtigt. Das Auftragen von Korrosionsschutz- oder Prelube-Öl bzw. Trockenschmierstoff ist für den Korrosionsschutz und die Schmierung bei der Umformung notwendig. Durch eine Kombination der Ölaufgabe mit der anorganischen Funktionsschicht ist eine deutliche Verbesserung der Schmierungseigenschaften zu erreichen. Vorliegend werden die Begriffe "Konversionsschicht" und "Funktionsschicht" synonym verwendet. Während die Bezeichnung "Konversionsschicht" eher im Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung und dem Bildungsvorgang verwendet wird, wird die Bezeichnung "Funktionsschicht" eher mit der Wirkung dieser Schicht (in nachfolgenden Prozessschritten) in Verbindung gebracht.

[0042] Ein erfindungsgemäßes beschichtetes verzinktes Stahlblech kann insbesondere zur Herstellung eines Kraftfahrzeugbauteils verwendet werden, wobei das Stahlblech einem oder mehreren Umformschritten unterzogen wird. Die auf dem verzinkten Stahlblech als Triboschicht aufgebrachte Konversionsschicht ist zum Einsatz im Automobilbau geeignet; und auch die Applikation der Behandlungslösung lässt sich industriell in Großserie umsetzen.

[0043] Generell ermöglicht die Verwendung einer wässrigen Lösung oder Suspension aus zumindest einem Carbonat-Lieferanten oder einer wässrigen Lösung oder Suspension aus zumindest einem Carbonat-Lieferanten und zumindest einem Hydroxid-Lieferanten die Bildung einer Konversionsschicht als anorganische Funktionsschicht bzw. Triboschicht an der Oberfläche eines verzinkten Stahlblechs. Der oder die Carbonat-Lieferanten werden aus Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbonat, Alkalimetallhydrogencarbonaten, Alkalimetallcarbonaten und Alkalimetallcarboxylaten ausgewählt und der oder die Hydroxid-Lieferanten aus Alkalimetallhydroxiden, Alkalimetalloxiden, Alkalimetallalkoholaten und Magnesiumhydroxiden oder Magnesiumoxid.

[0044] Weitere Vorteile werden durch die nachfolgende Beschreibung unter Bezug auf die begleitenden Figuren dargestellt. Der Bezug auf die Figuren in der Beschreibung dient der Unterstützung der Beschreibung und dem erleichterten Verständnis des Gegenstands. Es zeigt:

Fig. 1 zeigt eine lediglich schematische Darstellung als Seitenansicht auf eine Anlage zur Herstellung des erfindungsgemäßen beschichteten Stahlblechs,

Fig. 2 zeigt in einem Diagramm Ergebnisse von Flachbahn-Streifenziehversuchen an erfindungsgemäß behandelten Blechen im Vergleich mit unbehandeltem Blech,

Fig. 3 zeigt in einem Diagramm Ergebnisse von Napfziehversuchen an verschiedenen erfindungsgemäß behandelten Blechen im Vergleich mit unbehandeltem Blech,

Fig. 4 zeigt in einem Diagramm Ergebnisse von Napfziehversuchen an erfindungsgemäß bei unterschiedlichem pH-Wert behandelten Blechen im Vergleich mit unbehandeltem Blech.

[0045] Generell sollten zur Reduzierung der Festkörperreibung Festkörper mit Schichtgitterstruktur besonders geeignet sein, in der die Verknüpfung der strukturbildenden Schichten untereinander in einer Raumrichtung deutlich schwächer ausgebildet ist als in der Schichtebene. Diese Eigenschaft findet sich z. B. bei Graphit, Molybdändisulfid (MoS₂) oder auch hexagonalem Bornitrid (h-BN). Derartige Feststoffe eignen sich aber in der Regel nicht für den Einsatz auf Blechoberflächen für Automobilkarosserien, da sie auf die im Rohbau verwendete Klebstoffe eine trennende Wirkung ausüben. Weiterhin weisen die oben angeführten Stoffe niedrige Oberflächenenergien auf und sind in den zur Reinigung und Vorbehandlung der Karosseriebleche verwendeten Behandlungsbädern unlöslich, was zu mangelhaften Ergebnissen im Aufbau der Lackierung führen würde.

[0046] Geeignet wären dagegen Verbindungen mit ähnlichem strukturellen Aufbau und einer chemischen Zusammensetzung, die keine negativen Wechselwirkungen in der späteren Prozesskette hervorruft. Ein geeignetes Mineral ist Brucit, welches aus Magnesiumhydroxid, Mg(OH)₂, besteht. Es bildet ein Schichtgitter vom CdI₂-Typ (dort bilden die Iodid-Ionen eine hexagonal dichteste Kugelpackung aus, die Oktaederlücken jedes zweiten Schichtzwischenraums sind komplett mit Cadmium-Ionen gefüllt) mit ausgeprägter Spaltbarkeit in einer Raumrichtung, weist aber im Gegensatz zu Graphit, Molybdändisulfid oder hexagonalem Bornitrid keine ausgeprägt niedrigen Oberflächenenergien auf und ist auf

Grund seines überwiegend ionischen Bindungscharakters in Behandlungsbädern löslich. Die Löslichkeit in Wasser ist aber gering, was die kontinuierliche Applikation aus einem trocknenden Nassfilm erschwert. Untersuchungen zeigen, dass bewitterte Oberflächen von verzinktem Blech deutlich geringere Reibungskoeffizienten aufweisen als nicht bewitterte Oberflächen. Bei atmosphärischer Bewitterung bildet sich durch Einwirkung von Wasser und Kohlendioxid Hydrozinkit, $Zn_5[(OH)_6(CO_3)_2]$, auf Zinkoberflächen auf, das strukturelle Ähnlichkeiten zu Brucit aufweist.

[0047] Allerdings ist die Darstellung bewitterter Oberflächen im Rahmen eines vom kontinuierlich laufenden Verzinkungsprozess gespannten Zeitfensters weniger Sekunden allein durch Einwirkung von Wasser und CO_2 nicht zu erreichen bzw. wäre aufgrund der erforderlichen Anlagenlänge nicht wirtschaftlich und nachhaltig realisierbar. Kurz: Bewitterung wird nicht als zeitökonomisch angesehen.

[0048] Es hat sich aber gezeigt, dass durch die Einwirkung wässriger Lösungen von Alkalimetallhydrogencarbonaten ($AHCO_3$), Alkalimetallcarbonaten (A_2CO_3), Alkalimetallhydroxiden (AOH), Alkalimetalloxiden (A_2O), Alkalimetallalkoholaten (AO-R) und Alkalimetallcarboxylaten (AOOC-R) sowie Magnesiumoxid und/oder Magnesiumhydroxid auf verzinkten Oberflächen Konversionsschichten mit vergleichbarer Wirkung ausgebildet werden können.

[0049] Die auf der verzinkten Stahloberfläche zu erzeugende Funktions- bzw. Konversionsschicht sorgt für die Verminderung der Reibung beim Umformen des Stahlblechs. Die Konversionsschicht wird durch die Reaktion der auf der Oberfläche eingetrockneten, oben beschriebenen Lösung mit der Metalloberfläche erzeugt. Die Dicke der Konversionsschicht ergibt sich damit aus der Konzentration der Behandlungslösung und der Dicke des aufgetragenen Nassfilms. Das Flächengewicht der Trockensubstanz beträgt 25 bis 200 mg/m^2 , vorzugsweise 40 bis 90 mg/m^2 .

[0050] Der pH-Wert der Behandlungslösung bzw. Suspension soll 7 bis 13, im Speziellen 8 bis 12 betragen. Generell können die Lösungen bzw. Suspensionen der Carbonat- bzw. Hydroxid-Lieferanten Kationen der Elemente Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, vorzugsweise jedoch Natrium und Kalium, sowie Magnesiumhydroxid oder -oxid enthalten.

[0051] Des Weiteren kann die Behandlungslösung als Zusatz ein Tracersystem enthalten, das zwar nicht zur Erzielung der tribologischen Wirkung erforderlich ist, aber als Indikator zum quantitativen Nachweis der aufgetragenen Menge dient und die Bildung der Konversionsschicht nicht behindert. Hierzu können Substanzen folgender Elemente verwendet werden: Kalium, Phosphor, Silizium, Zinn oder Titan. Diese Elemente können einfacher als das Element Natrium mit der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) nachgewiesen werden. Vorzugsweise können hierfür die Verbindungen Kalium-Carbonat/Hydrogencarbonat, Na/K-Phosphat bzw. Na/K-Di-(TriPhosphate, Alkali-Silikat (besonders Natriumsilikat, Kaliumsilikat) Zinn-Carbonat/Hydrogencarbonat eingesetzt werden. Die Behandlungslösung kann 0,01 bis 1,5 Gew.-% des jeweiligen Tracersystems, vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew.-% enthalten.

[0052] Die Applikation der Lösung bzw. Suspension kann generell über Tauchen, Spritzen, Spritzen/Abquetschen, Rollcoater oder Kombinationen dieser Verfahren mit anschließender Trocknung - natürlich oder thermisch unterstützt - erfolgen. In Kombination mit einer Beölung von 0,2 bis 3,0 g/m^2 je Seite weist das erfindungsgemäß beschichtete verzinkte Stahlblech einen reduzierten Reibkoeffizienten auf, wobei zudem das Stick-Slip-Verhalten vermieden oder zumindest reduziert wird. Ferner wird der Materialübertrag vom Werkstück auf das Werkzeug sowie die Bildung von Metallabrieb verringert. Die Lackier- und Verklebbarkeit der Oberfläche hingegen bleibt erhalten. Das erfindungsgemäß beschichtete verzinkte Stahlblech ist waschbeständig gegenüber Waschölen, während die Konversionsschicht sehr gut mit Wasser benetzbar ist.

[0053] Die **Fig. 1** zeigt ein bevorzugtes einfaches Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäß reibungsmindernd beschichteten Stahlblechs. Die zur Durchführung des Verfahrens skizzierte Anlage kann grob in drei Schritte, Aufdüsen, Abquetschen und Trocknen, unterteilt werden.

[0054] Das verzinkte Stahlband 1 wird gemäß Vorschubrichtung a bewegt und zwischen die gummierten Abquetschwalzen 10 geführt, die sich oberhalb und unterhalb des Stahlblechbandes 1 befinden. Mittels geeigneter Applikationsvorrichtungen 12 wird die Behandlungslösung L (oder Suspension) im Überschuss auf die Gummierung 11 der Abquetschwalzen 10 aufgedüst. Der Überschuss der Behandlungslösung L an der Abquetschwalze 10 oberhalb des Stahlblechbandes 1 fließt zuerst auf das Stahlblechband 1, dann über die Bandkante in der Vorlagebehälter 13, während der Überschuss der Behandlungslösung L an der Abquetschwalze 10 unterhalb des Stahlblechbandes 1 direkt von der Walze 10 zurück in den Vorlagebehälter 13 gelangt. Aus dem Vorlagebehälter 13 wird die Behandlungslösung L über entsprechende Speiseleitungen 14 den Applikationsvorrichtungen 12 zugeführt.

[0055] Die mit eigenem Antrieb ausgerüsteten Abquetschwalzen 10 werden mit pneumatischem oder hydraulischem Druck auf den Oberflächen des Stahlblechbandes 1 angestellt und streifen die im Überschuss vorhandene Behandlungslösung L darauf ab. Die Oberwalze dient als Widerlager für die Unterwalze und umgekehrt. Durch Wahl des Anstellendrucks, der Härte der Gummierung 11, der Relativgeschwindigkeit der Abquetschwalzen 10, die mit Geschwindigkeit b rotieren, zum Stahlblechband 1 und der Geschwindigkeit a des Stahlblechbandes 1 können Nassfilme 2' von 1 bis 20 μm , vorzugsweise aber 2 bis 3 μm erzeugt werden. Dünnere Nassfilme können bevorzugt sein, da sie kürzere Trocknerstrecken, geringere Bandtemperaturen oder schnellere Bandgeschwindigkeiten zulassen.

[0056] Der Nassfilm 2' wird in einem Umlufttrockner 15 getrocknet, so dass die Funktionsschicht 2 auf der feuerverzinkten Stahlbandoberfläche erhalten wird. Zwischen Auslauf Abquetschwalzen 10 und Auslauf Umlufttrockner 15 ist

das Stahlblechband 1 unterstützungsfrei gespannt.

[0057] Generell kann der Nassfilm aber auch luftgetrocknet werden.

[0058] Aufbau und Anordnung der Applikationsvorrichtung können von dem gezeigten Beispiel durchaus abweichen.

[0059] So ist alternativ zum dargestellten Beispiel die Applikation durch einen mit zwei- oder drei Walzen ausgerüsteten Rollcoater denkbar, die größere Freiheiten bei der Ausgestaltung des Nassfilms unabhängig von der Bandgeschwindigkeit erlauben. Auch gehören Rollcoater bei vielen Anlagen zur Standardausrüstung, vor allem zur Inline-Beschichtung von Antifingerprint. Da Rollcoater allerdings deutlich höhere Invest-, Wartungs- und Betriebskosten verursachen, werden sie für einfache Nachbehandlungen, wie sie die erfindungsgemäße Applikation der Behandlungslösung darstellt, seltener eingesetzt.

[0060] Ferner ist auch das Aufsprühen eines Nassfilms ohne Abquetschen (z. B. in einer Nebelkammer) oder Aufdüsen und Abstreifen mit nicht angetriebenen Abquetschwalzen sowie das Durchziehen durch ein Tauchbad denkbar.

[0061] Als Substrat können beispielsweise folgende Bleche eingesetzt werden:

- feuerverzinktes Blech, hot dip galvanized (Blech "Z"), gemäß Stahlinformationszentrum Charakteristische Merkmale CM095 Ausgabe 2010, ISSN 0175-2006, wobei es sich um ein kontinuierlich schmelztauchveredeltes Stahlfeinblech mit Zinküberzug "Z" einer Zinkauflage von 50 bis 600 g/m² - vorzugsweise 50 bis 140 g/m² - kalt nachgewalzt und texturiert mit einer mittleren Rauheit Ra = 0,7 bis 1,6 µm und einer Spitzenzahl RPc = 60 bis 140/cm und einem Dressiergrad von 0,2% bis 2,5% handelt,
- feuerverzinktes Blech, hot dip galvanized (Blech "ZM"), gemäß Stahlinformationszentrum Charakteristische Merkmale CM095 Ausgabe 2010, ISSN 0175-2006, wobei es sich um kontinuierlich schmelztauchveredeltes Stahlfeinblech mit Zink/Magnesium-Überzug "ZM" einer Zink/Magnesium-Auflage von 40 bis 350 g/m² - vorzugsweise 50 bis 140 g/m² - kalt nachgewalzt und texturiert mit einer mittleren Rauheit Ra = 0,7 bis 1,6 µm und einer Spitzenzahl RPc = 60 bis 140/cm und einem Dressiergrad von 0,2% bis 2,5% handelt.
- elektrolytisch verzinktes Blech, electro-galvanized (Blech "ZE"), gemäß Stahlinformationszentrum Charakteristische Merkmale CM092, Ausgabe 2008, ISSN 0175-2006, wobei es sich um kaltgewalztes Stahlfeinblech, kalt nachgewalzt und texturiert mit einer mittleren Rauheit Ra = 0,7 bis 1,6 µm und einer Spitzenzahl RPc = 60 bis 140/cm, kontinuierlich elektrolytisch veredelt mit Zinküberzug "ZE" und einer Zinkschichtdicke von 2,5 bis 10 µm je Seite, vorzugsweise 5 bis 7,5 µm je Seite handelt.

[0062] Als Wirkstoffe in den beispielhaften Behandlungslösungen werden vorzugsweise Natrium- und Kaliumcarbonat und -hydrogencarbonat bzw. Natrium- und Kaliumhydrogencarbonat und -hydroxid mit einer Gesamtkonzentration in der Behandlungslösung von 3 bis 5 Gew.-% gewählt und der pH-Wert in einem Bereich von 7 bis 13, vorzugsweise 8 bis 12, besonders bevorzugt auf 9 eingestellt.

[0063] Wird ein Tracersystem zum Nachweis der Schichtdicke eingesetzt, liegt dessen Konzentration in einem Bereich von 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt bei 15 Gew.-% bezogen auf den Wirkstoffgehalt, wenn das Tracersystem aus den folgenden ausgewählt wird:

- Na/K-Phosphat bzw. Na/K- Di-/Tri-Phosphate,
- K-Hydrogencarbonat,
- Na/K-Sulfat,
- Na/K-Silikate, Na/K-Metasilikate, SiO₂-Dispersion Na-haltig.
- Zinn- oder Titan-Verbindungen

[0064] Auch mit Tracersystem soll der pH-Wert der Behandlungslösung in einem Bereich von 7 bis 13, vorzugsweise 8 bis 12, besonders bevorzugt bei etwa 9 liegen, und wird gegebenenfalls eingestellt, vorzugsweise mit NaOH bzw. KOH.

[0065] Das hier beschriebene beispielhafte Verfahren der Bildung von Konversionsschichten durch die Einwirkung von basischen Alkalicarbonaten bzw. -hydrogencarbonaten auf verzinkte Stahloberflächen sorgt für die Bildung von Strukturen, die dem Hydrozinkit Zn₅[(OH)₆](CO₃)₂] ähneln, das auf reinem Zink durch Korrosion in Gegenwart von luftgebundenem CO₂ als basisches Zink-Carbonat neben weiteren -Hydroxiden, - Carbonaten und -Oxiden.

[0066] Im Unterschied zu reinen Zinkoberflächen enthalten Oberflächen feuerverzinkter Stahlbänder neben Zink auch einen kleineren Anteil Aluminium (Z-Bleche und ZMBleche) oder auch Magnesium (ZM-Bleche). Bei diesen Oberflächen enthält die durch Korrosion entstehende Konversionsschicht ebenfalls Aluminium- bzw. Magnesiumverbindungen (Hydroxide, Carbonate, Oxide). Die gebildete Korrosionsschicht ist amorph, eine genaue chemische Zusammensetzung bzw. Kristallstruktur ist nicht gegeben. Die Schichten aus basischem Zink-Aluminiumcarbonat/Nydrroxid (Blech "Z"), basischem Zink/Magnesium-Aluminiumcarbonat/Hydroxid (Blech "ZM") bzw. basischem Zink-Carbonat/Hydroxid (Blech "ZE") werden im Folgenden als Konversionsschicht bzw. Funktionsschicht beschrieben.

[0067] Der erfindungsgemäß auf der Metalloberfläche aufgetragene Nassfilm wird getrocknet und nachfolgend nicht mit Wasser gespült. Daher verbleiben alle nichtflüchtigen Bestandteile auf der Oberfläche. Das Schichtgewicht der

Trockensubstanz liegt in einem Bereich von 25 bis 200 mg/m² vorzugsweise 40 bis 90 mg/m². Das Schichtgewicht der sich bildenden Konversionsschicht ist durch Korrosion und Einbau des Zinks, Aluminiums bzw. Magnesiums aus der Blechoberfläche entsprechend größer.

[0068] Das Schichtgewicht der Trockensubstanz kann durch die Dicke des Nassfilms in Abhängigkeit der Konzentration der Behandlungslösung bestimmt werden. Beispielsweise ist ein Nassfilm einer 3%-igen Lösung 1,3 bis 3,0 µm dick aufzutragen, um das bevorzugte Flächengewicht der Trockensubstanz von 40 bis 90 mg/m² zu erzielen. Die Schichtdicke kann durch Röntgenfluoreszenzanalyse der der Lösung hinzugefügten und in der Trockensubstanz vorliegenden Tracerelemente Kalium, Phosphor, Schwefel oder Silizium, Zinn, Titan, überprüft werden.

[0069] Die reibungsmindernde Wirkung der Konversionsschicht kann beispielsweise durch Streifenziehversuche in Anlehnung an VDA 230-213 sowie durch Napfziehversuche nachgewiesen werden, wie nachfolgend unter Bezug auf die Figuren 2 bis 4 gezeigt wird.

[0070] Die zur Behandlung der Bleche für Streifenziehversuche und Napfziehversuche eingesetzten Behandlungslösungen sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 1: Beispiele für Behandlungslösungen:

Bezeichnung	Behandlung bzw. wässrige Behandlungslösung	FG TS [mg/m ²]
NOT	unbehandelt	-
NC	5 Gew.-% NaHCO ₃ /NaOH, pH 9	70
KC	5 Gew.-% KHCO ₃ /KOH, pH 9	70
NC+KC	4,25 % NaHCO ₃ + 0,75% KHCO ₃ /NaOH, pH 9	70
NC+PH	4,25 % NaHCO ₃ + 0,75% Na-Tripolyphosphat/NaOH, pH 9	70
NC+S	4,25 % NaHCO ₃ + 0,75% Na ₂ SO ₄ /NaOH, pH 9	70
NC+Si	4,25 % NaHCO ₃ + 0,75% Na-Metasilikat/NaOH, pH 9	70
NC+SiO ₂	4,25 % NaHCO ₃ + 0,75% SiO ₂ -Dispersion Aerodisp W 7520 N (Fa. Evonik, Hanau)/NaOH, pH 9	70
H ₂ O	Wasserdampf	-
NC pH 11.5	5 Gew.-% Na ₂ CO ₃	70
NC pH 8.6	5 Gew.-% NaHCO ₃	70
FG TS: Flächengewicht Trockensubstanz		

[0071] So wird für das Beispiel NC die 5 Gew.-%ige Behandlungslösung mit pH 9 erhalten, indem 50 g NaHCO₃ in 950 g vollentsalztem Wasser gelöst und danach die Lösung mit Natronlauge (z. B. mit 50 Gew.-% NaOH) auf pH 9 eingestellt wird.

[0072] Fig. 2 zeigt in einem Diagramm, in dem der Reibkoeffizient über den Kontaktdruck aufgetragen ist, Ergebnisse für Flachbahn-Streifenziehversuche, die an einem mit 5 Gew.-% NaHCO₃/NaOH wässriger Lösung (pH 9) behandelten Blech NC sowie einem mit 5 Gew.-% KHCO₃/KOH wässriger Lösung (pH 9) behandelten Blech KC (siehe Tabelle 1) und zum Vergleich an einem unbehandelten Blech NOT in Anlehnung an VDA 230-213 durchgeführt wurden. (Werkzeugmaterial GJS-700-2 (GGG 70L), Werkzeugtemperatur 40°C, Werkzeugdimension 74 x 144 mm², Blechsorte = DX54D + Z100, Blechbreite 100 mm, Blechlänge 1500 mm, Blechdicke = 1 mm, Ziehgeschwindigkeit 10 mm/s.) Alle Prüfbleche wurden nach der Konversionsbehandlung vor dem Streifenziehversuch mit 1,1 bis 1,3 g/m² Prelube-Öl Anticorit PL 3802-39S von Fuchs Europe GmbH, Mannheim, geölt. Die erfindungsgemäß behandelten Bleche NC, KC weisen gegenüber dem unbehandelten Blech NOT deutlich reduzierte Reibkoeffizienten auf, wobei zudem das Stick-Slip-Verhalten (Haftgleit-Verhalten), das bei dem unbehandelten Blech NOT auftritt, vermieden wird. Zudem wird ersichtlich, dass die mit NaHCO₃/NaOH erzeugten Konversionsschichten des Blechs NC tendenziell zu geringeren Reibzahlen führen als die mit KHCO₃/KOH erzeugten Konversionsschichten des Blechs KC.

[0073] Fig. 3 zeigt die Ergebnisse von Napfziehversuchen mit 0,8 mm starkem HDG-Blech (Presse BUP 200 der Fa. Zwick Roell, Ulm, Werkzeugmaterial Stempel und Ziehring = 1.2510, Werkzeugmaterial Niederhalter = 1.0503, Werkzeugtemperatur 25°C, zylindrischer Napf, Stempeldurchmesser = 50 mm, Stempelradius = 5 mm, Rondendurchmesser = 100 mm, Radius Ziehringrundung = 5 mm, Ziehspalt = 1,3 mm, Ziehverhältnis = 2,0, Niederhalterkraft = 30 kN, Blechsorte = DX54D + Z100, Blechdicke = 0,8 mm, Ziehgeschwindigkeit 10 mm/s). Im Säulendiagramm ist die maximale

Stempelkraft am unbehandelten Blech NOT im Vergleich zu den gemäß Tabelle 1 unterschiedlich vorbehandelten Prüfblechen aufgetragen. Auch hier wurden alle Prüfbleche nach der Konversionsbehandlung mit 1,1 bis 1,3 g/m² Prelube-Öl Anticorit PL 3802-39S geölt. Die mit den NaHCO₃-haltigen Behandlungslösungen behandelten Bleche (NC, NC+KC, NC+PH, NC+S, NC+Si, NC+SiO₂) gestatten eine deutlich geringere maximale Stempelkraft als das unbehandelte Blech NOT. Es zeigt sich, dass auch eine Konversionsschicht, die aus einer Reaktion einer verzinkten Oberfläche mit Wasserdampf (Prüfblech H₂O) erhalten wird, eine verringerte maximale Stempelkraft beim Napfziehversuch zur Folge hat und damit ein verbessertes tribologisches Verhalten zeigt.

[0074] Allerdings ist bislang die Behandlung mit Wasserdampf, die zu einer wirksamen Konversionsschicht führt, prozesstechnisch mit den üblicherweise eingesetzten Anlagen der Stahlindustrie nicht realisierbar, da zur Wasserdampfbehandlung deutlich längere Behandlungszeiten erforderlich sind als in dem vollkontinuierlichen Verfahren möglich ist. So bilden sich wirksame Konversionsschichten bei einer Temperatur von 40°C erst nach 1 Stunde und auch bei einer Temperatur von 95°C sind noch 2 Minuten erforderlich. Bei einer typischen Bandgeschwindigkeit im Walzwerk von 200 Metern pro Minute würden Behandlungszeiten von z. B. 2 Minuten eine Behandlungsstrecke auf der Produktionsanlage von 400 Metern erfordern. Behandlungszeiten von Sekunden, die der Fertigungsprozess verlangt, um die notwendige Produktivität der Anlagen zu erzielen, können daher mit Wasserdampf bislang nicht erzielt werden.

[0075] Für die Wirksamkeit einer erfindungsgemäßen Funktionsschicht hinsichtlich der Reibungsminderung ist die Gegenwart von Tracern nicht erforderlich. Die angegebenen Beispiele zeigen jedoch, dass die unterschiedlichen Tracersysteme einen gewissen Einfluss auf die Reibung der Gesamtschicht haben, wenn auch in einem geringeren Ausmaß. So gestatten die Konversionsschichten aus Behandlungslösungen mit den Tracersystemen, vor allem mit Phosphat (NC+PH) und Siliziumdioxid (NC+SiO₂) die geringsten Stempelkräfte. Dies deutet darauf hin, dass entweder die Gegenwart bestimmter Tracerkomponenten die Ausbildung einer wirksameren Konversionsschicht fördert oder bestimmte Tracerkomponenten zur besseren tribologischen Wirksamkeit beitragen und beispielsweise selbst in die Konversionsschicht eingebaut werden. So sind Phosphate als Schmierkomponenten bekannt, und auch der SiO₂-Dispersion wird Schmierwirkung zugeschrieben. Gegebenenfalls kommen auch beide Effekte in Betracht.

[0076] Im Säulendiagramm in **Fig. 4** sind die Ergebnisse von Napfziehversuchen mit HDG-Blech der Stärke 1,0 mm aufgetragen, wobei das unbehandelte Blech NOT mit einem bei pH 11,5 mit Na₂CO₃ und einem bei pH 8,6 mit NaHCO₃ behandelten Blech (NC pH 11,5 und NC pH 8,6, siehe Tabelle 1) gegenübergestellt wird. (Prüfparameter: Werkzeugmaterial Stempel und Ziehring = 1.2510, Werkzeugmaterial Niederhalter = 1.0503, Werkzeugtemperatur 25°C, zylindrischer Napf, Durchmesser = 50 mm, Rondendurchmesser = 100 mm, Ziehverhältnis = 2,0, Niederhalterkraft = 30 kN, Blechsorte = DX54D + Z100, Blechdicke = 1,0 mm, Ziehgeschwindigkeit 10 mm/s) Die Prüfbleche wurden nach der Behandlung mit 1,1 bis 1,3 g/m² Prelube-Öl Anticorit PL 3802-39S geölt.

[0077] Beide behandelten Bleche NC pH 11,5 und NC pH 8,6 erfordern im Napfziehversuch überraschend eine deutlich verringerte maximale Stempelkraft im Vergleich zu dem unbehandelten Blech NOT, wobei das bei pH 8,6 behandelte Blech NC pH 8,6 noch besser abschneidet als das bei pH 11,5 behandelte Blech NC pH 11,5, was daraus resultiert, dass bei pH 8,6 die Bildung des tribologisch besonders wirksamen Hydrozinkit Zn₅[(OH)₆(CO₃)₂] thermodynamisch bevorzugt erfolgt, während bei pH 11,5 die Bildung des weniger wirksamen Zinkoxid und -hydroxid erfolgt.

[0078] Ferner hat sich überraschend gezeigt, dass die Konversionsschicht mit einem nachfolgenden Fertigungsprozess einer Auto-Rohkarosse verträglich ist: In der Praxis ist für die Lagerung und den Transport von Stahlcoils sowie von noch unlackierten Pressteilen der temporäre Korrosionsschutz des Stahlbleches unverzichtbar. Dies wird normalerweise durch das Applizieren von Korrosionsschutz- oder Prelubeölen bzw. wachsartigen Hotmelt-Trockenschmierstoffen im Walzwerk erreicht. Der Nachweis der Korrosionsschutzeigenschaften kann beispielhaft durch einen Kondenswasser-Wechselklimatest erfolgen, wie er in der Prüfvorschrift VDA 230-213 beschrieben ist.

[0079] Für die Kondenswasser-Wechselklimatestung wurden jeweils fünf Bleche nach Tabelle 1 (NOT, NC, KC, NC+KC, NC+PH, NC+S, NC+Si, NC+SiO₂) vorbehandelt, mit 1,1 bis 1,3 g/m² Anticorit PL 3802-39 S geölt und während 30 Zyklen einer korrosionsfördernden Atmosphäre gemäß VDA 230-213 (5.4.8) ausgesetzt. Dabei hat sich gezeigt, dass die Schutzwirkung der behandelten Bleche (NC, KC, NC+KC, NC+PH, NC+S, NC+Si, NC+SiO₂) der der nur geölte Referenzbleche ohne Konversionsschicht (NOT) entspricht. Das zur Beölung verwendete Prelube-Öl Anticorit PL 3802-39 S wird seit Jahren für die Coilbeölung in der deutschen Stahl- und Automobilindustrie eingesetzt. Daher kann von einer guten Eignung der Konversionsschichten für den temporären Korrosionsschutz von Coils und Pressteilen ausgegangen werden.

[0080] Weiter ist für den Rohbau von Autokarosserien eine gute Haftung der verwendeten Klebstoffe unerlässlich. Die Verträglichkeit der Konversionsschicht mit solchen Rohbauklebstoffen kann beispielhaft mit einem Klebstoffraupentest untersucht werden. Hierbei wird ein Strang (Raupe) des noch flüssigen Klebstoffs auf das vorbehandelte und mit 2,8 bis 3,2 g/m² Anticorit PL 3802-39 S geölte Prüfblech aufgetragen und nachfolgend thermisch ausgehärtet. Nach dem Erkalten wird die Klebstoffraupe mechanisch abgeschält und die Oberflächen des Bleches und der entfernten Raupe begutachtet. Ein Verbleib von Klebstoffresten auf der Metalloberfläche zeigt eine gute Haftung Klebstoff-Metall an. Eine solche gute Haftung geht einher mit einer rauen, und damit weißlichen Oberfläche der Klebstoffraupe. Als Klebstoff wurden beispielhaft die Produkte Betamate™ 1496 F und Betamate™ 1040 der Firma Dow Automotive verwendet.

[0081] Es konnte gezeigt werden, dass die Haftungseigenschaften der Prüfbleche mit Konversionsschicht (NG, KC, NC+KC, NC+PH, NC+S, NC+Si, NC+SiO₂) vorteilhaft denen ohne eine solche Vorbehandlung (NOT) entsprechen. Es wurde in allen Fällen ein kohäsives (CF) bzw. oberflächennah-kohäsives (SCF) Bruchbild erzielt.

[0082] In einem weiteren Versuch wurden die auf den Blechen ausgehärteten Klebstoffraupen vor dem Abschälen einer Korrosionsbelastung ausgesetzt. Hierzu wurden exemplarisch Feuchtebelastungen über einen Zeitraum von 504 h bei 50°C und 95% relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Es zeigte sich, dass das Bruchbild nach der Korrosionsbelastung ebenfalls kohäsiv (CF) bzw. oberflächennah-kohäsiv (SCF) ist. Diese Ergebnisse legen die Eignung der erfindungsgemäßen Konversionsschichten für die Klebeverfahren in der Herstellung von Autokarosserien nahe.

[0083] Vor der Lackierung von Autokarosserien ist die Entfernung ölgiger und die Lackhaftung negativ beeinflussender Schichten erforderlich. Dies geschieht durch eine wässrigalkalische Reinigung. Die restlose Entfernung von solchen Schichten wird durch eine vollständige Wasserbenetzbarkeit der Oberfläche angezeigt. Ein Nachweis der Entfernbarkeit kann beispielhaft durch die Entfernbarkeitsprüfung gemäß VDA 230-213 (5.10) erbracht werden.

[0084] Es hat sich gezeigt, dass sowohl Bleche ohne (NOT) als auch mit Konversionsschicht (NC, KC, NC+KC, NC+PH, NC+S, NC+Si, NC+SiO₂) nach einer solchen Entfernbarkeitsprüfung vorteilhaft vollständig wasserbenetzbar sind. Es wird daher die Eignung der Konversionsschichten für die Vorbehandlung bzw. die Lackierung von Autokarosserien postuliert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur zeitökonomischen Herstellung eines verzinkten Stahlblechs (1) mit einer Umformhilfsschicht aus zumindest einer anorganischen Funktionsschicht (2),

umfassend die Schritte:

- Herstellen einer wässrigen, siliziumwasserstofffreien Lösung (L) oder Suspension aus zumindest einem Carbonat-Lieferanten oder einer wässrigen, siliziumwasserstofffreien Lösung (L) oder Suspension aus zumindest einem Carbonat-Lieferanten und zumindest einem Hydroxid-Lieferanten, wobei der zumindest eine Carbonat-Lieferant ausgewählt ist aus Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbonat, Alkalimetallhydrogencarbonaten, Alkalimetallcarbonaten und Alkalimetallcarboxylaten und der zumindest eine Hydroxid-Lieferant ausgewählt ist aus Alkalimetallhydroxiden, Alkalimetalloxiden, Alkalimetallalkoholaten, Magnesiumhydroxiden und Magnesiumoxid,

wobei eine Konzentration des zumindest einen Carbonat-Lieferanten in einem Bereich von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung (L) oder Suspension, liegt,

- Einstellen des pH-Werts der Lösung (L) oder Suspension in einem Bereich von 7 bis 13,
- Aufbringen der wässrigen Lösung (L) oder Suspension auf zumindest eine Seite des verzinkten Stahlblechs (1) und Erzeugen eines Nassfilms (2') mit einer Dicke von 1 bis 20 µm,
- Trocknen des Nassfilms (2') unter Erhalten eines Schichtgewichts einer Trockensubstanz von 25 bis 200 mg/m² wobei als anorganische Funktionsschicht (2) eine Konversionsschicht aus Zink und Zink-Salzen (2), die zumindest teilweise Carbonate sind, erhalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

wobei

die Konzentration des zumindest einen Carbonat-Lieferanten in einem Bereich von 3 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung (L) oder Suspension, liegt, und/oder das Schichtgewicht der Trockensubstanz aus dem Nassfilm (2') 40 bis 90 mg/m² beträgt, und/oder

- der pH-Wert der Lösung (L) oder Suspension in einem Bereich von 8 bis 12, bevorzugt auf $9 \pm 0,5$, gegebenenfalls durch Zugabe von Natriumhydroxid und/oder Kaliumhydroxid, eingestellt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

wobei

das Alkalimetall Natrium oder Kalium ist, wobei bevorzugt der zumindest eine Carbonat-Lieferant Natrium- und/oder Kalium-hydrogencarbonat und/oder -carbonat und der zumindest eine Hydroxid-Lieferant Natrium- und/oder Kalium-Hydroxid ist.

4. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,

umfassend den Schritt:

beim Herstellen der wässrigen, siliziumwasserstofffreien Lösung (L) oder Suspension Zugeben eines in der Röntgenfluoreszenzanalyse nachweisbaren Tracersystems, das

- Natrium- und/oder Kalium-Phosphat oder Natrium- und/oder Kalium- Di- und/oder Tri-Phosphate oder
- Kalium-Hydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder
- Natrium- und/oder Kalium-Sulfat oder
- Natrium- und/oder Kalium-Silikate, Natrium- und/oder Kalium-Metasilikate oder eine Natrium-haltige SiO_2 -Dispersion und/oder Zinn- oder Titan-Verbindungen mit einer Konzentration in einem Bereich von 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 Gew.-%, bezogen auf den Gehalt an Carbonat- und Hydroxid-Lieferanten, aufweist.

5. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4,

wobei das Aufbringen durch

- Tauchen
- Aufsprühen ohne Abquetschen oder
- Aufsprühen und Abstreifen mit nicht angetriebenen Abquetschwalzen oder
- Aufwalzen mittels eines Rollcoaters oder bevorzugt mittels zweier Abquetschwalzen (10), zwischen denen das verzinkte Stahlblech (1) geführt wird, erfolgt.

6. Verfahren nach Anspruch 5,

wobei das Aufwalzen mittels zweier Abquetschwalzen (10) die Schritte umfasst:

- Aufdüsen der wässrigen Lösung (L) oder Suspension im Überschuss auf die beidseitig des verzinkten Stahlblechs (1) angeordneten Abquetschwalzen (10), wobei überschüssige Lösung oder Suspension aufgefangen und in einen Vorlagebehälter (13) geführt wird,
- mit Druck Anstellen der Abquetschwalzen (10) an die Oberflächen des verzinkten Stahlblechs (1) und Abstreifen der wässrigen Lösung (L) oder Suspension auf die Oberflächen des verzinkten Stahlblechs (1) und
- Einstellen der Dicke des Nassfilms (2') in einem Bereich von 1 bis 20 μm durch Wahl des Anstelldrucks, einer Härte einer Gummierung (11) der Abquetschwalzen (10), einer Geschwindigkeit (b) der Abquetschwalzen (10) und einer Geschwindigkeit (a) des Stahlblechs.

7. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6,

umfassend die Schritte:

- Applizieren eines Korrosionsschutzöls und/oder eines Prelube-Öls und/oder eines Trockenschmierstoffes auf die Konversionsschicht (2), so dass eine Schmierölschicht mit einem Flächengewicht von 0,2 bis 3,0 g/m^2 erhalten wird.

8. Beschichtetes verzinktes Stahlblech (1), dessen Oberfläche eine Umformhilfsschicht aus zumindest einer anorganischen Funktionsschicht (2) aufweist,

dadurch gekennzeichnet, dass

die anorganische Funktionsschicht (2) eine Konversionsschicht aus Zink und Zink-Salzen ist, die zumindest teilweise Carbonate sind.

9. Verzinktes Stahlblech (1) nach Anspruch 8,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Konversionsschicht (2) ferner Zink-Hydroxide und/oder Zink-Oxide aufweist und/oder eine hydrozinkitartige Mineralstruktur aufweist, wobei die Konversionsschicht nach dem Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 7 zeitökonomisch darstellbar ist.

10. Verzinktes Stahlblech (1) nach Anspruch 8 oder 9,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Konversionsschicht (2) ein Tracersystem zum Nachweis der Schichtdicke aufweist, das durch Röntgenfluoreszenzanalyse nachweisbar ist und aus Kalium-, Phosphor-, Silizium-, Zinn- oder Titan-Verbindungen ausgewählt wird.

11. Verzinktes Stahlblech (1) nach zumindest einem der Ansprüche 8 bis 10,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Umformhilfsschicht eine Schmierölschicht umfasst, die auf die Konversionsschicht (2) aufgebracht ist, wobei
die Schmierölschicht bevorzugt
- ein Korrosionsschutzöl und/oder ein Prelube-Öl und/oder einen Trockenschmierstoff umfasst, und
 - ein Flächengewicht von 0,2 bis 3,0 g/m², bevorzugt 1,0 bis 1,5 g/m² aufweist.
12. Verwendung eines beschichteten verzinkten Stahlblechs (1) nach zumindest einem der Ansprüche 8 bis 11 zur
Herstellung eines Kraftfahrzeugbauteils unter Durchführung zumindest eines Umformschritts.
13. Verwendung einer siliziumwasserstofffreien wässrigen Lösung (L) oder Suspension aus zumindest einem Carbonat-
Lieferanten oder einer siliziumwasserstofffreien wässrigen Lösung oder Suspension aus zumindest einem Carbonat-
Lieferanten und zumindest einem Hydroxid-Lieferanten,
wobei der zumindest eine Carbonat-Lieferant ausgewählt ist aus Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbo-
nat, Alkalimetallhydrogencarbonaten, Alkalimetallcarbonaten und Alkalimetallcarboxylaten, und der zumindest eine
Hydroxid-Lieferant ausgewählt ist aus Alkalimetallhydroxiden, Alkalimetalloxiden, Alkalimetallalkoholaten und Ma-
gnesiumhydroxiden und Magnesiumoxid, zur Bildung einer Konversionsschicht (2) aus Zink und Zink-Salzen, die
zumindest teilweise Carbonate sind, als anorganische Funktionsschicht (2) an der Oberfläche eines umzuformenden
verzinkten Stahlblechs (1).

Fig. 1

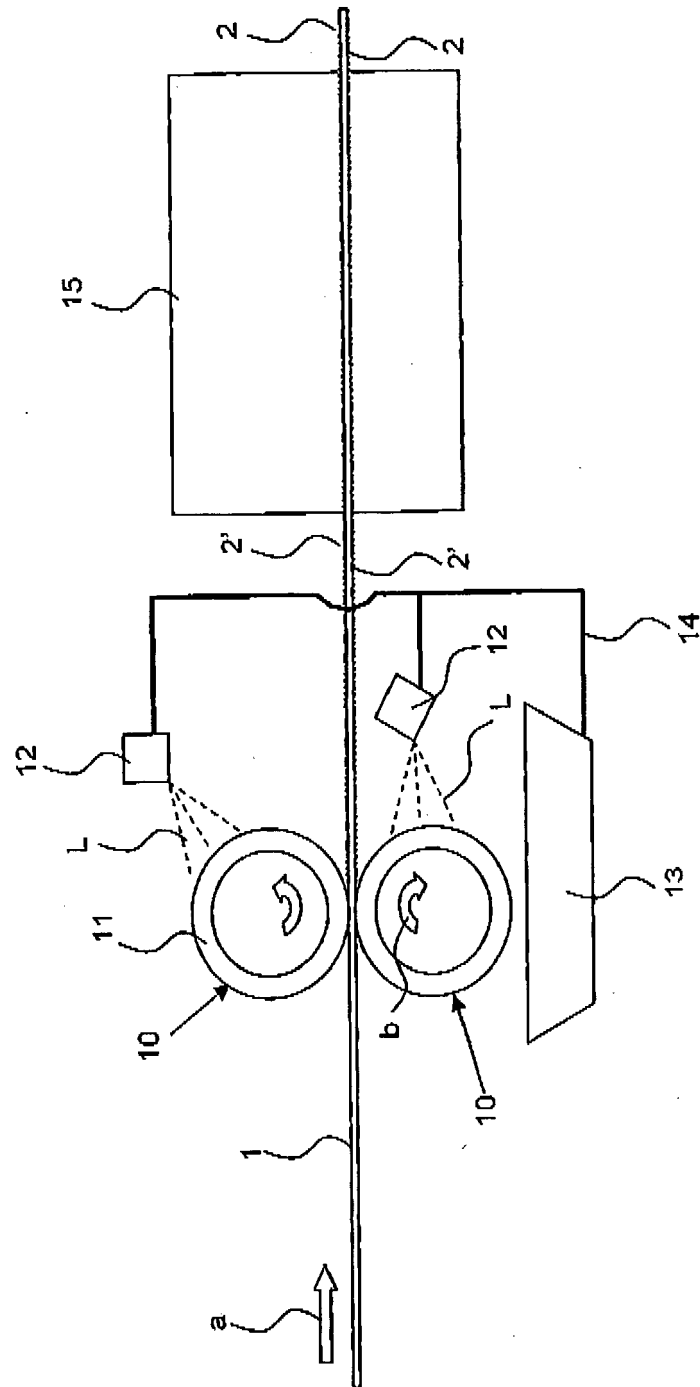


Fig. 2

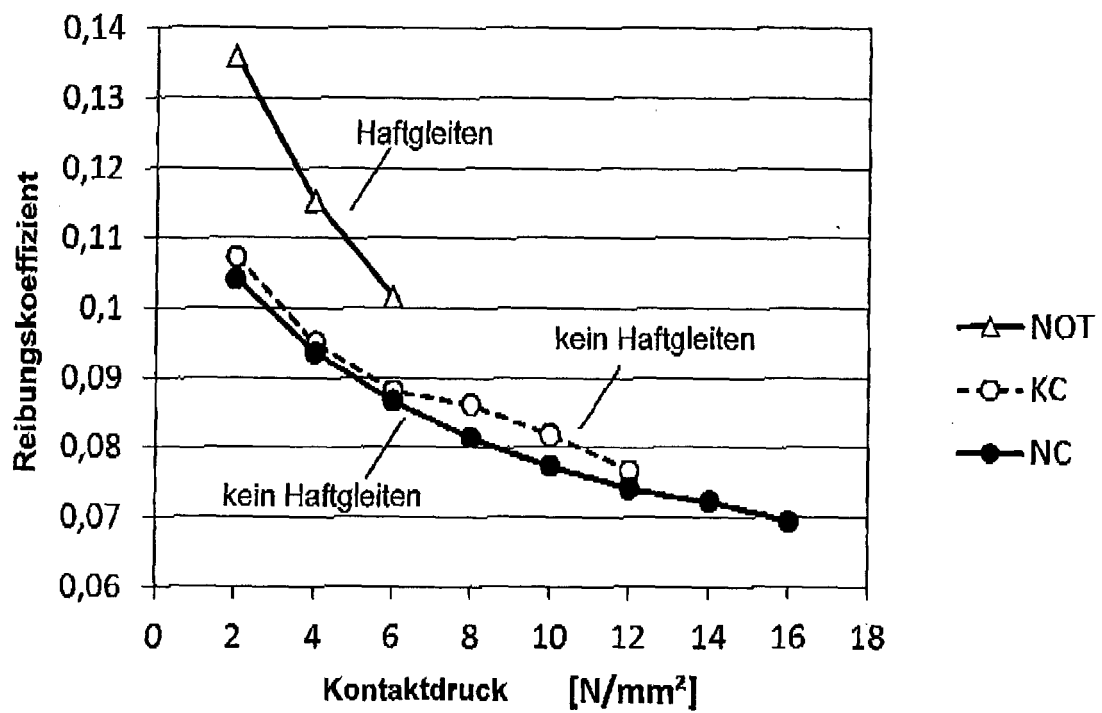


Fig. 3

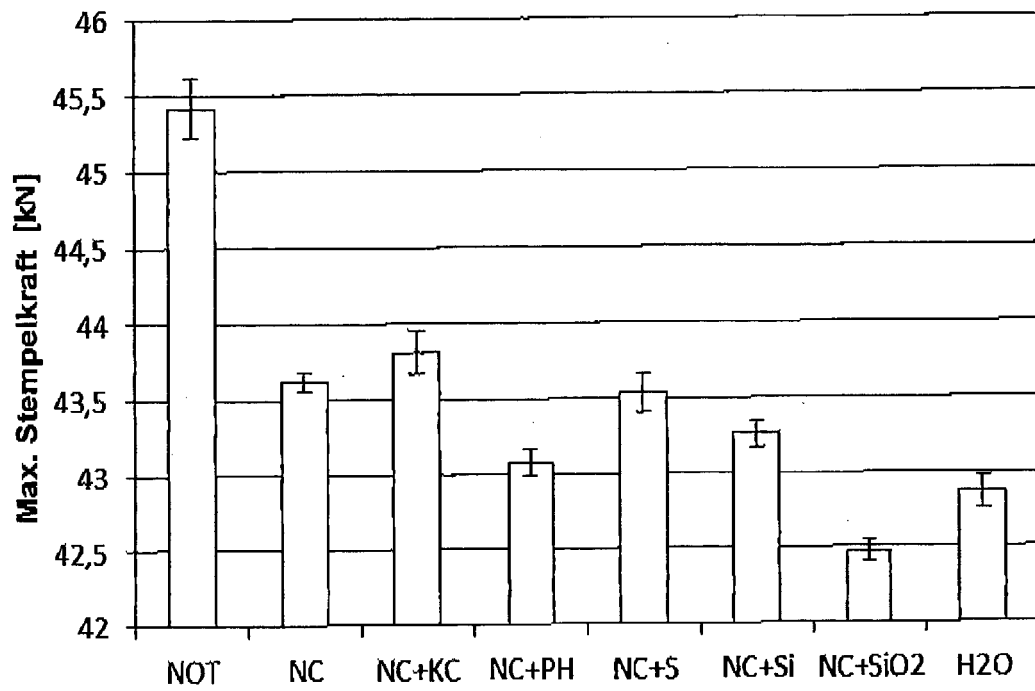
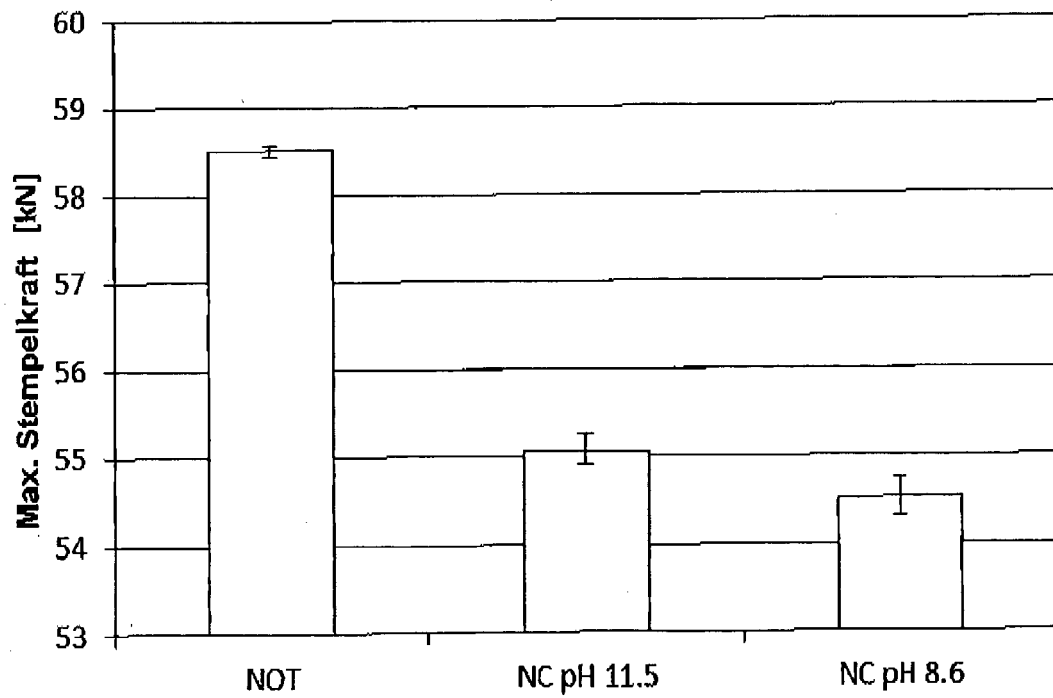


Fig. 4





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 13 00 4572

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	US 6 231 686 B1 (EIERMAN GEORGE R [US]) 15. Mai 2001 (2001-05-15)	1-3,5,6,8,9,12,13	INV. C23C22/60 B05D7/16
Y	* Spalte 1, Zeile 8 - Spalte 7, Zeile 46 * * Spalte 8, Zeile 10 - Zeile 55; Beispiel 1 * * Spalte 10, Zeile 5 - Zeile 58; Beispiel 6; Tabelle 2 * * Spalte 11, Zeile 24 - Zeile 46; Beispiele 8, 9 * * Ansprüche 1-14 *	7,11	C23C22/68 C23C22/74 C23C22/83 B05D7/14
X	US 5 660 707 A (SHASTRY C RAMADEVA [US] ET AL) 26. August 1997 (1997-08-26)	1,3,5,6,8,9,12,13	
Y	* Spalte 1, Zeile 9 - Zeile 51 * * Spalte 3, Zeile 29 - Spalte 4, Zeile 52 * * Beispiele 2, 4, 6, 7; Tabelle B * * Spalte 5, Zeile 1 - Spalte 7, Zeile 35 * * Ansprüche 1-45 * * Abbildungen 1-5 *	7,11	
X	EP 2 570 515 A2 (DEFT INC [US]) 20. März 2013 (2013-03-20) * Seite 7, Absatz 32 - Absatz 43 * * Seite 8, Absatz 48 - Absatz 53 * * Seite 9, Absatz 62 - Seite 10, Absatz 64 * * Seite 11, Absatz 72 * * Seite 12, Absatz 77 - Seite 13, Absatz 82; Beispiele 1, 2 * * Seite 15, Absatz 92 - Absatz 98; Tabelle 1 * * Seite 17, Absatz 103 - Seite 20, Absatz 117; Beispiele 2-6; Tabellen 2-6 * * Ansprüche 1-5, 8,10-11,13 *	1,3-5,8,10,12,13	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C23C B05D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 18. Februar 2014	Prüfer Handrea-Haller, M
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)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 13 00 4572

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)
Y,D	WO 2004/050808 A2 (THYSSENKRUPP STAHL AG [DE]; CASTROL IND GMBH [DE]; WORMUTH REINHARD [D] 17. Juni 2004 (2004-06-17) * das ganze Dokument * -----	7,11	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 18. Februar 2014	Prüfer Handrea-Haller, M
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 Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503.03.82 (P04C03)

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

EP 13 00 4572

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente 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.

18-02-2014

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6231686 B1	15-05-2001	KEINE	
US 5660707 A	26-08-1997	AT 175730 T BR 9602406 A CA 2175105 A1 DE 69601323 D1 DE 69601323 T2 EP 0744475 A1 JP H08325791 A TW 401468 B TW 419534 B US 5660707 A US 5714049 A	15-01-1999 06-10-1998 24-11-1996 25-02-1999 09-09-1999 27-11-1996 10-12-1996 11-08-2000 21-01-2001 26-08-1997 03-02-1998
EP 2570515 A2	20-03-2013	EP 2570515 A2 US 2013071675 A1	20-03-2013 21-03-2013
WO 2004050808 A2	17-06-2004	AU 2003289934 A1 CA 2508716 A1 CN 1742074 A DE 10256639 A1 EP 1567623 A2 EP 2311928 A2 KR 20050101312 A RU 2343223 C2 US 2006100112 A1 WO 2004050808 A2	23-06-2004 17-06-2004 01-03-2006 24-06-2004 31-08-2005 20-04-2011 21-10-2005 10-01-2009 11-05-2006 17-06-2004

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

- WO 2005071140 A1 [0007]
- DE 102008016050 A1 [0011]
- WO 2004050808 A1 [0013]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Charakteristische Merkmale CM095. 2010 [0061]
- Charakteristische Merkmale CM092. 2008 [0061]