

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Mai 2008 (15.05.2008)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/055726 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C23C 22/36 (2006.01)

Frank-Oliver [DE/DE]; Bachemer Str. 119, 50931 Köln
(DE). **BALZER, Marc** [DE/DE]; Kantstrasse 18, 40789
Monheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/059628

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, 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.

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. September 2007 (13.09.2007)

(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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: Deutsch
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 052 919.7
8. November 2006 (08.11.2006) DE

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **BROUWER, Jan-Willem** [NL/DE]; Krefelder Str. 221, 47877 Willich (DE). **KRÖMER, Jens** [DE/DE]; Himmelgeister Str. 193, 40225 Düsseldorf (DE). **HAMACHER, Matthias** [DE/DE]; Hermülheimer Str. 21, 50354 Hürth (DE). **WINKELS, Stephan** [DE/DE]; Wüllenweberstr. 36 A, 41066 Mönchengladbach (DE). **PILAREK,**

(54) Title: ZR-/TI-CONTAINING PHOSPHATING SOLUTION FOR PASSIVATION OF METAL COMPOSITE SURFACES

(54) Bezeichnung: ZR-/TI-HALTIGE PHOSPHATIERLÖSUNG ZUR PASSIVIERUNG VON METALLVERBUNDOBERFLÄCHEN

(57) Abstract: The invention relates to an aqueous composition and a method for corrosion protective conversion treatment of metal surfaces. The aqueous composition is particularly suitable for the treatment of various metal materials, joined in composite structures, amongst others of steel or galvanised steel or the alloys thereof and any combination of said materials, the composite structure being at least partly made from aluminium or alloys thereof. According to the invention, the aqueous composition based on a phosphating solution contains in addition to water-soluble compounds of zirconium and titanium an amount of free fluoride in a ratio that permits the phosphatising of the steel and galvanised steel or the alloys thereof and also a low etching rate of the aluminium surface with concomitant passivation of the aluminium surface. The metal materials, components and composite structures subjected to the conversion treatment according to the invention are applicable in automobile chassis production, in ship building, in civil engineering and the production of white goods.

A1

WO 2008/055726

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige Zusammensetzung und ein Verfahren zur korrosionsschützenden Konversionsbehandlung von metallischen Oberflächen. Die wässrige Zusammensetzung ist in besonderem Maße für die Behandlung unterschiedlicher metallischer Werkstoffe, die in Verbundstrukturen zusammengefügt sind, unter anderem von Stahl oder verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl sowie sämtlichen Kombinationen aus diesen Werkstoffen geeignet, wobei die Verbundstruktur zumindest teilweise aus Aluminium oder seinen Legierungen zusammengesetzt ist. Die wässrige Zusammensetzung auf der Basis einer Phosphatierlösung enthält neben wasserlöslichen Verbindungen von Zirkon und Titan eine erfahrungsgemäße Menge an freiem Fluorid in einem Verhältnis, dass sowohl die Phosphatierung der Stahl- und verzinkten und/oder legierungsverzinkten Stahloberflächen erlaubt als auch geringe Beizraten bezüglich des Aluminium-Substrates bei gleichzeitiger Passivierung der Aluminium-Oberfläche bedingt. Die entsprechend der zugrunde liegenden Erfindung konversionsbehandelten metallischen Werkstoffe, Bauteile und Verbundstrukturen finden bei der automobilen Fertigung im Karosseriebau, im Schiffsbau, im Baugewerbe sowie für die Herstellung von Weißen Ware Verwendung.

„Zr-/Ti-haltige Phosphatierlösung zur Passivierung von Metallverbundoberflächen“

Die vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige Zusammensetzung und ein Verfahren zur korrosionsschützenden Konversionsbehandlung von metallischen Oberflächen. Die wässrige Zusammensetzung ist in besonderem Maße für die Behandlung unterschiedlicher metallischer Werkstoffe, die in Verbundstrukturen zusammengefügt sind, unter anderem von Stahl oder verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl sowie sämtlichen Kombinationen aus diesen Werkstoffen geeignet, wobei die Verbundstruktur zumindest teilweise aus Aluminium oder seinen Legierungen zusammengesetzt ist. Wenn im weiteren Textverlauf von „Aluminium“ gesprochen wird, sind stets Legierungen mit eingeschlossen, die zu mehr als 50 Atom-% aus Aluminium bestehen. Je nach Verfahrensführung können die erfindungsgemäß behandelten metallischen Oberflächen der Verbundstruktur in einer nachfolgenden Tauchlackierung homogen und mit hervorragenden Haftungseigenschaften beschichtet werden, so dass auf eine Nachpassivierung der konversionsbehandelten metallischen Oberflächen verzichtet werden kann. Der klare Vorteil der erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzung zur Behandlung metallischer Oberflächen besteht in der selektiven Beschichtung unterschiedlicher Metalloberflächen mit einer kristallinen Phosphatschicht im Falle von Stahl- oder verzinktem oder legierungsverzinktem Stahloberflächen und einer nicht-kristallinen Konversionsschicht auf den Aluminiumoberflächen derart, dass eine hervorragende Passivierung der metallischen Oberflächen und eine hinreichende Lackhaftung für eine nachfolgend aufgetragene Lackierung resultiert. Die Anwendung der erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzung ermöglicht daher einen Ein-Schritt-Prozess zur Korrosionsschutz-Vorbehandlung von in Verbundstruktur zusammengefügten Metalloberflächen.

Auf dem für die vorliegende Erfindung besonders relevanten Gebiet der automobilen Fertigung werden im zunehmenden Maße verschiedene metallische Werkstoffe eingesetzt und in Verbundstrukturen zusammengefügt. Im Karosseriebau werden dabei nach wie vor überwiegend verschiedenste Stähle wegen ihrer spezifischen Materialeigenschaften verwendet, aber auch zunehmend Leichtmetalle, die für eine erhebliche Gewichtsreduzierung der gesamten Karosserie besonders bedeutend sind. Der durchschnittliche Anteil von

Aluminium an der Automobilkarosserie ist in den vergangenen Jahren von 6 kg im Jahre 1998 auf 26 kg im Jahre 2002 gestiegen und ein weiterer Anstieg auf ca. 50 kg wird für das Jahr 2008 prognostiziert, was einem Gewichtsanteil von ca. 10 % der Rohkarosserie eines typischen Mittelklassewagens entspräche. Um dieser Entwicklung Rechnung zu tragen, gilt es neue Konzepte für den Karosserieschutz zu entwickeln oder bestehende Verfahren und Zusammensetzungen zur korrosionsschützenden Behandlung der Rohkarosserie weiter zu entwickeln.

In konventionellen Phosphatierbädern führt das Anreichern von Aluminium-Ionen in der Badlösung zu einer erheblichen Verschlechterung des Phosphatierprozesses insbesondere der Güte der Konversionsschicht. Das Ausbilden einer homogenen kristallinen Phosphatschicht auf Stahloberflächen unterbleibt in Gegenwart dreiwertiger Kationen von Aluminium. Aluminium-Ionen wirken daher als Badgift in der Phosphatierung und müssen bei einer standardmäßigen Behandlung von Karosserien, die partiell Aluminiumoberflächen aufweisen, durch geeignete Zusätze effektiv maskiert werden. Eine geeignete Maskierung der Aluminium-Ionen kann über die Zugabe von Fluorid-Ionen oder Fluorokomplexen z.B. SiF_6^{2-} , wie in US 5,683,357 offenbart, erreicht werden. Je nach Stärke des Beizangriffes durch den zusätzlichen Eintrag von Fluorid-Ionen können aus der Badlösung Hexafluoroaluminate, z.B. in Form von Kryolith, ausgefällt werden, die in erheblichen Maße zur Schlammbildung im Phosphatierbad beitragen und so die Prozessierbarkeit der Phosphatierung deutlich erschweren. Des Weiteren erfolgt die Ausbildung einer Phosphatschicht auf der Aluminiumoberfläche lediglich bei hohen Beizraten also einer relativ hohen Konzentration an freien Fluorid-Ionen. Die Kontrolle definierter Badparameter, insbesondere des freien Fluorid-Gehaltes, ist dabei von erheblicher Bedeutung für einen hinreichenden Korrosionsschutz und eine gute Lackhaftung. Eine ungenügende Phosphatierung der Aluminiumoberflächen erfordert stets eine Nachpassivierung in einem nachfolgenden Prozessschritt. Dahingegen sind optische Störstellen nach erfolgter Lackgrundierung hervorgerufen durch eine inhomogen abgeschiedene Phosphatschicht grundsätzlich nicht heilbar.

Die gemeinsame Phosphatierung von Stahl- und/oder verzinkten Stahlbauteilen mit Aluminiumbauteilen in Verbundstruktur ist also lediglich bedingt und nur bei exakter Kontrolle der Badparameter sowie mit entsprechender Nachpassivierung in weiteren

Verfahrensschritten durchführbar. Der damit verbundene technische Regelaufwand kann es erforderlich machen, dass fluoridhaltige Lösungen in von der eigentlichen Phosphatierung getrennten Anlagensystemen dosiert und bevoorratet werden müssen. Zusätzlich erniedrigen erhöhte Wartungs- und Entsorgungskosten für die ausgefällten Hexafluoroaluminat-Salze die Effizienz und verschlechtern die Gesamtbilanz einer solchen Anlage.

Daher besteht ein Bedarf nach verbesserten Vorbehandlungsverfahren komplexer Bauteile wie beispielsweise Automobilkarosserien, die neben Teilen aus Aluminium solche aus Stahl und gegebenenfalls verzinktem Stahl enthalten. Als Ergebnis der gesamten Vorbehandlung soll auf allen auftretenden Metallocberflächen eine Konversionsschicht oder eine Passivierungsschicht erzeugt werden, die sich als korrosionsschützende Lackgrundlage, insbesondere vor einer kathodischen Elektrotauchlackierung, eignet.

Im Stand der Technik sind verschiedene zweistufige Vorbehandlungsverfahren bekannt, die als gemeinsames Konzept die Abscheidung einer kristallinen Phosphatschicht auf den Stahl- und gegebenenfalls verzinkten und legierungsverzinkten Stahloberflächen im ersten Schritt und die Passivierung der Aluminiumoberflächen in einem weiteren nachfolgenden Schritt verfolgen. Diese Verfahren sind in den Schriften WO99/12661 und WO02/066702 offenbart. Grundsätzlich ist das Verfahren so zu gestalten, dass in einem ersten Schritt eine selektive Phosphatierung der Stahl- oder verzinkten Stahloberflächen erfolgt, die auch bei der Nachpassivierung in einem zweiten Verfahrenschritt erhalten bleibt, während auf den Aluminiumoberflächen keine Phosphatkristalle gebildet werden, die sich bei der anschließenden Tauchlackierung durch den Lack abzeichnen können. Derartige „Kristallnester“ auf den Aluminiumoberflächen, die von einer nachfolgenden Lackgrundierung eingeschlossen werden, stellen Inhomogenitäten in der Beschichtung dar, die sowohl den gleichmäßigen optischen Eindruck der lackierten Oberflächen stören als auch punktuelle Lackschädigungen hervorrufen können, und sind als solche unbedingt zu vermeiden.

Der Stand der Technik, auf dem diese Lehre aufbaut, bezieht sich auf ein Verfahren, das in der deutschen Offenlegungsschrift DE10322446 beschrieben ist und eine hinreichende Selektivität in der Beschichtung der unterschiedlichen Werkstoffoberflächen, wie zuvor diskutiert, erreicht. DE10322446 bedient sich einer konventionellen Phosphatierung und ergänzt diese mit wasserlöslichen Zirkon- und/oder Titanverbindungen, wobei eine bestimmte Menge, aber nicht mehr als 5000 ppm, an freiem Fluorid vorliegt. Aus der Lehre von DE10322446 entnimmt man, dass eine derartige Zirkon- und/oder Titan-haltige

Phosphatierlösung eingesetzt bei der Konversionsbehandlung von Metalloberflächen, die zumindest teilweise aus Aluminium bestehen, lediglich die Abscheidung einer nicht-kristallinen Passivierungsschicht auf den Aluminiumoberflächen ermöglicht, wobei die flächenbezogene Masse von vereinzelt abgeschiedenen Phosphatkristallen nicht mehr als 0,5 g/m² beträgt.

Darüber hinaus lehrt DE10322446, dass bei der Anwendung von Phosphatierlösungen, bei denen der Gesamtgehalt an Zirkon und/oder Titan in einem Bereich von 10 bis 1000 ppm, vorzugsweise 50 bis 250 ppm, liegt, auf eine Nachpassivierung sowohl der phosphatierten Metalloberflächen als auch der Aluminiumoberflächen verzichtet werden kann.

Folgt man der offenbarten Lehre von DE10322446 und den dort angegebenen Ausführungsbeispielen, so wird der einstufige Prozess einer Konversionsbehandlung von metallischen Oberflächen, die zumindest teilweise Aluminiumoberflächen aufweisen, mit konstant hohen Fluorid-Gehalten durchgeführt, was eine hohe Beizrate und damit einen massiven Eintrag von Aluminium-Ionen in die Badlösung bedingt. Es gilt den damit verbundenen technischen Aufwand bei der Badkontrolle und Aufbereitung, der sich zwangsläufig aus einer erhöhten Schlammbildung im Phosphatierbad ergibt, zu überwinden. Ferner können auf den derart konversionsbehandelten Bauteilen sedimentierte Aluminat-Partikel zurückbleiben, die nach dem Abscheiden der Lackgrundierung einen negativen optischen Eindruck der lackierten Bauteile verursachen oder auch die Lackhaftung und mechanische Widerstandsfähigkeit des Lackes beeinträchtigen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, diejenigen Bedingungen zu identifizieren unter denen eine Badlösung auf Basis der Lehre von DE10322446 zur Konversionsbehandlung von in Verbundstruktur zusammengefügten metallischen Oberflächen, die neben Stahl- und verzinkten Stahloberflächen zumindest teilweise Aluminiumoberflächen aufweisen, geeignet ist, eine homogene geschlossene Konversionsschicht auf allen Oberflächen zu erzeugen, welche eine unmittelbar nachfolgende Beschichtung ohne dazwischenliegende Nachpassivierung mit einem organischen Tauchlack erlaubt und die zuvor genannten technischen Probleme hervorgerufen durch überhöhte Beizraten eliminiert.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher eine wässrige Zusammensetzung zur korrosionsschützenden Konversionsbehandlung von metallischen Oberflächen, welche

Oberflächen von Stahl oder verzinktem Stahl oder legierungsverzinktem Stahl oder Aluminium sowie sämtliche Kombinationen aus diesen umfasst, die

- (a) 5-50 g/l Phosphationen,
- (b) 0,3-3 g/l Zink(II)-Ionen,
- (c) insgesamt 1-200 ppm einer oder mehrerer wasserlöslicher Verbindungen von Zirkon- und/oder Titan bezogen auf das Element Zirkon- und/oder Titan enthält, dadurch gekennzeichnet, dass in der wässrigen Zusammensetzung zusätzlich eine Menge an freiem Fluorid von 1-400 ppm, gemessen mit einer Fluorid-sensitiven Elektrode, vorliegt.

Um bei dieser Badzusammensetzung eine minimale Beizrate, die insbesondere durch den Anteil an freien Fluorid-Ionen bestimmt wird, und gleichzeitig eine selektive Phosphatierung der Stahl- und/oder verzinkten und/oder legierungsverzinkten Stahloberflächen zu gewährleisten, wobei die Aluminiumoberflächen lediglich eine nicht-kristalline Zirkon- und/oder Titan-basierte Passivschicht erhalten, sollte die Konzentration der freien Fluorid-Ionen nicht unabhängig von der Konzentration der Zirkon- und/oder Titanverbindungen optimiert werden.

Erfnungsgemäß konnte ein für die Passivierungseigenschaften der wässrigen Zusammensetzung charakteristischer Quotient λ entsprechend der folgenden Formel (I) identifiziert werden:

$$\lambda = \frac{F / \text{mM}}{\sqrt{Me / \text{mM}}} , \quad (\text{I})$$

wobei F / mM und Me / mM die um die Einheit der Konzentration in mM (10^{-3} mol/l) reduzierte freie Fluorid- (F) beziehungsweise reduzierte Zirkon- und/oder Titan-Konzentration (Me) darstellen. Für eine wässrige Zusammensetzung der zugrunde liegenden Erfindung, die ausschließlich Zirkon als Komponente (c) enthält, sollte der Quotient λ mindestens 4 oder im Fall einer ausschließlich Titan als Komponente (c) enthaltenden wässrigen Zusammensetzung mindestens 6 sein. Für wässrige Zusammensetzungen, die erfungsgemäß beide Komponenten (c) enthalten, also Zirkon- und Titan-Verbindungen, sollte der Quotient λ gemäß Formel (I) nicht kleiner sein als

$$\frac{\text{Zr} / \text{mM}}{\text{Zr} / \text{mM} + \text{Ti} / \text{mM}} \cdot 4 + \frac{\text{Ti} / \text{mM}}{\text{Zr} / \text{mM} + \text{Ti} / \text{mM}} \cdot 6 .$$

Werden diese erfindungsgemäß vorgegebenen Mindestwerte für den Quotienten unterschritten, verschiebt sich die Konversionsschichtbildung auf den Stahl- und/oder verzinkten Stahloberflächen zugunsten einer Zirkon- und/oder Titan-basierten Passivierung und eine Abscheidung homogener und geschlossener Phosphatschichten ist nicht mehr gewährleistet. Umgekehrt wird bei zunehmenden λ -Werten, gleichbedeutend mit einer zunehmenden Beizrate, wiederum die Phosphatierung der Aluminiumoberflächen begünstigt und es können sich sogenannte „Kristallnester“ ausbilden, die in Hinblick auf die nachfolgende Lackgrundierung unerwünscht sind.

Optimale Bereiche für den Quotienten λ , für die eine homogene Passivierung aller Metallocerflächen im Sinne der Erfindung erreicht wird, sowie eine akzeptable Beizrate eingehalten und damit ein akzeptabler Eintrag von Aluminium-Ionen in die Badlösung erfolgt, stellen sich wie folgt dar:

Der Quotient λ sollte erfindungsgemäß für wässrige Zusammensetzungen, die als Komponente (c) ausschließlich wasserlösliche Verbindungen von

- (i) Zirkon enthalten, mindestens 4, bevorzugt mindestens 4,5 und besonders bevorzugt mindestens 5, aber nicht mehr als 10 und bevorzugt nicht mehr als 8 sein;
- (ii) Titan enthalten, mindestens 6, bevorzugt mindestens 6,5 und besonders bevorzugt mindestens 7, aber nicht mehr als 14 und bevorzugt nicht mehr als 12 sein;
- (iii) sowohl Zirkon als auch Titan enthalten, nicht größer als

$$\frac{\text{Zr / mM}}{\text{Zr / mM} + \text{Ti / mM}} \cdot 10 + \frac{\text{Ti / mM}}{\text{Zr / mM} + \text{Ti / mM}} \cdot 14 \text{ sein.}$$

Der Anteil an freiem Fluorid in der erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzung wird dabei potentiometrisch mit Hilfe einer Fluorid-sensitiven Glaselektrode bestimmt. Eine detaillierte Darstellung der Meßmethode, der Kalibrierung und der Versuchsdurchführung zur Bestimmung der freien Fluorid-Konzentration findet sich in der Beschreibung der Ausführungsbeispiele zur vorliegenden Erfindung.

Die Verwendung von Zirkonverbindungen liefert bei den unterschiedlichen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung technisch bessere Ergebnisse als die Verwendung von Titanverbindungen und ist daher bevorzugt. Beispielsweise können komplexe Fluorosäuren oder deren Salze eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäße wässrige Zusammensetzung zur korrosionsschützenden Konversionsbehandlung kann neben

0,3 bis 3 g/l Zn(II) und

5 bis 40 g/l Phosphationen sowie

1 bis 200 ppm einer oder mehrerer wasserlöslicher Verbindungen von Zirkon- und/oder Titan bezogen auf das Element Zirkon- und/oder Titan

auch mindestens einen der folgenden Beschleuniger enthalten:

0,3 bis 4 g/l Chlorationen,

0,01 bis 0,2 g/l Nitritionen,

0,05 bis 4 g/l Nitroguanidin,

0,05 bis 4 g/l N-Methylmorpholin-N-oxid,

0,2 bis 2 g/l m-Nitrobenzolsulfonat-Ionen,

0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzoat-Ionen,

0,05 bis 2 g/l p-Nitrophenol,

1 bis 150 mg/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,

0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,

0,1 bis 10 g/l reduzierende Zucker.

Derartige Beschleuniger sind im Stand der Technik als Komponenten von Phosphatierbädern geläufig und erfüllen die Aufgabe von „Wasserstofffängern“, indem diese den durch den Säureangriff auf die metallische Oberfläche entstehenden Wasserstoff unmittelbar oxidieren und dabei selbst reduziert werden. Das Ausbilden einer homogenen kristallinen Zinkphosphatschicht wird durch den Beschleuniger, der die Entstehung von gasförmigem Wasserstoff an der Metalloberfläche verhindert, wesentlich erleichtert.

Korrosionsschutz und Lackhaftung der mit einer erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzung erzeugten kristallinen Zinkphosphatschichten werden erfahrungsgemäß verbessert, wenn zusätzlich eines oder mehrere der folgenden Kationen enthalten ist:

0,001 bis 4 g/l	Mangan(II),
0,001 bis 4 g/l	Nickel(II),
0,001 bis 4 g/l	Cobalt(II)
0,002 bis 0,2 g/l	Kupfer(II),
0,2 bis 2,5 g/l	Magnesium(II),
0,2 bis 2,5 g/l	Calcium(II),
0,01 bis 0,5 g/l	Eisen(II),
0,2 bis 1,5 g/l	Lithium(I),
0,02 bis 0,8 g/l	Wolfram(VI).

Die Zink-Konzentration liegt vorzugsweise im Bereich zwischen etwa 0,3 und etwa 2 g/l und insbesondere zwischen etwa 0,8 und etwa 1,4 g/l. Höhere Zinkgehalte bringen für die Konversionsbehandlung mit der erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzung keine signifikanten Vorteile, bewirken aber andererseits einen erhöhten Schlammanfall im Behandlungsbad. Hohe Zinkgehalte können allerdings in einem arbeitenden Behandlungsbad dann auftreten, wenn vornehmlich verzinkte Oberflächen phosphatiert werden und so durch den Beizabtrag zusätzliches Zink in das Behandlungsbad gelangt. Wässrige Zusammensetzungen zur Konversionsbehandlung, die neben Zink-Ionen sowohl Mangan als auch Nickel-Ionen enthalten, sind als Trikation-Phosphatierlösungen dem Fachmann auf dem Gebiet der Phosphatierung bekannt und auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung gut geeignet. Auch ein wie bei der Phosphatierung üblicher Anteil von bis zu 3 g/l Nitrat erleichtert die Bildung einer kristallinen homogenen und geschlossenen Phosphatschicht auf den Stahl-, verzinkten und legierungsverzinkten Stahloberflächen.

Zusätzlich können Hexafluorosilikat-Anionen der wässrigen Zusammensetzung zur korrosionsschützenden Konversionsbehandlung hinzugegeben werden, da diese die in die Badlösung eingetragenen dreiwertigen Aluminium-Kationen zu komplexieren vermögen, so dass die Phosphatierung optimiert und die sogenannte „Stippenbildung“, Unter Stippenbildung eine punktuell auf der Oberfläche auftretende erhöhte Beizrate verbunden mit der Abscheidung von amorphem, weißem Zinkphosphat, auf verzinktem Substraten verhindert wird.

Ein weiterer für die erfindungsgemäße Konversionsbehandlung wichtiger Parameter der wässrigen Zusammensetzung ist deren Gehalt an freier Säure und die Gesamtsäure. Freie Säure und Gesamtsäure stellen einen wichtigen Regelungsparameter für Phosphatierbäder dar, da sie ein Maß für den Beizangriff der Säure und die Pufferkapazität der Behandlungslösung darstellen und einen entsprechend großen Einfluss auf das erreichbare Schichtgewicht haben. Für die zugrunde liegende Erfindung besitzt die wässrige Behandlungslösung vorzugsweise einen freien Säuregehalt, jeweils gestaffelt entsprechend einer steigenden Präferenz, von mindestens 0; 0,2; 0,5; 0,8; 1 Punkten aber nicht mehr als 3; 2,5; 2; 1,5 Punkten. Dabei soll ein Gesamtsäuregehalt der Behandlungslösung, jeweils gestaffelt entsprechend einer steigenden Präferenz, von mindestens 20; 21; 22 Punkten jedoch nicht mehr als 26; 25; 24 Punkten vorliegen. Der Begriff der freien Säure ist dem Fachmann auf dem Gebiet der Phosphatierung geläufig. Die für diese Erfindung spezifische Bestimmungsmethode zur Feststellung des freien Säure- bzw. des Gesamtsäuregehaltes wird im Beispielteil angegeben. Der pH-Wert der wässrigen Behandlungslösung ist dabei mit jeweils steigender Präferenz vorzugsweise nicht kleiner als 2,2; 2,4; 2,6; 2,8 jedoch auch nicht größer als 3,6; 3,5; 3,4; 3,3; 3,2.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzung zur Konversionsbehandlung von aus metallischen Werkstoffen zusammengefügten Verbundstrukturen, die zumindest teilweise auch Aluminiumoberflächen aufweisen, erfolgt nach Reinigung und Entfettung der Oberflächen durch in Kontakt bringen der Oberflächen mit der erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzung, z.B. im Spritz- oder Tauchverfahren, bei Badtemperaturen im Bereich von 20-65°C für ein auf die Konvektion in der Badanlage abgestimmtes und für die Zusammensetzung der zu behandelnden Verbundstruktur typisches Zeitintervall. Unmittelbar nach einem solchen Tauchverfahren schließt sich üblicherweise ein Spülvorgang mit Stadtwasser oder vollentsalztem Wasser an, wobei nach Aufarbeitung des mit Komponenten der Behandlungslösung angereicherten Spülwassers eine teilweise Rückführung von Spülwasserkomponenten in die erfindungsgemäße Badlösung vorgenommen werden kann. Mit oder ohne diesen Spülschritt können die derart behandelten metallischen Oberflächen der Verbundstruktur in einem weiteren Schritt mit einer Grundlackierung versehen werden, vorzugsweise mit einem organischen Elektrotauchlack.

Alternativ zu diesem Ein-Schritt Verfahren zur Konversionsbehandlung von metallischen Werkstoffoberflächen in Verbundstruktur mit der erfindungsgemäßen Behandlungs-lösung, kann in einem weiteren Schritt mit oder ohne dazwischenliegendem Spülvorgang eine Nachpassivierung der phosphatierten und/oder passivierten Metalloberflächen mit einer wässrigen Zusammensetzung erfolgen, die zumindest 200 bis 1500 ppm Fluorokomplexe von Zirkon und/oder Titan bezogen auf die Elemente Zirkon und/oder Titan und gegebenenfalls 10 bis 100 ppm Kupfer(II)-Ionen enthält. Der pH-Wert einer solchen Nachpassivierungs-lösung liegt im Bereich von 3,5 bis 5,5.

Eine entsprechend dieses Verfahrens konversionsbehandelte Verbundstruktur zusammengefügt unter anderem aus Stahl- und/oder verzinktem und/oder legierungsverzinktem Stahlbauteilen sowie Aluminiumbauteilen weist auf ihren metallischen Oberflächen, auf denen eine kristalline Zinkphosphatschicht ausgebildet wurde, Schichtgewichte der Phosphatierung von 0,5 bis 4,5 g/m² auf.

Die metallischen Oberflächen, die mit der erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzung zur Ausbildung einer Konversionsschicht behandelt werden können, sind vorzugsweise Stahl, verzinkter Stahl und legierungsverzinkter Stahl sowie Aluminium und Legierungen von Aluminium mit einem Legierungsanteil von weniger als 50 Atom-%, wobei als weitere Legierungsbestandteile Silizium, Magnesium, Kupfer, Mangan, Zink, Chrom, Titan und Nickel in Frage kommen. Die metallische Oberfläche kann entweder ausschließlich aus einem metallischen Werkstoff bestehen oder aus einer beliebigen Kombination der genannten Werkstoffe in Verbundstruktur zusammengefügt sein.

Die entsprechend der zugrunde liegenden Erfindung konversionsbehandelten metallischen Werkstoffe, Bauteile und Verbundstrukturen finden bei der automobilen Fertigung im Karosseriebau, im Schiffsbau, im Baugewerbe sowie für die Herstellung von Weißer Ware Verwendung.

Beispiele

Die erfindungsgemäße wässrige Zusammensetzung und die entsprechende Verfahrensabfolge zur Konversionsbehandlung metallischer Oberflächen wurde an Probeblechen aus kaltgewalztem Stahl (CRS ST1405, Fa. Sidca), schmelzauchverzinktem Stahl (HDG, Fa. Thyssen) und Aluminium (AC120) überprüft.

In Tabelle 1 ist die Verfahrensabfolge für die erfindungsgemäße Behandlung der Probebleche, wie sie prinzipiell auch in der automobilen Karosseriefertigung üblich ist, wiedergegeben. Zur Vorbehandlung werden die Bleche alkalisch gereinigt und entfettet und nach einem Spülvorgang mit einer Titanphosphat-haltigen Aktivierlösung für die erfindungsgemäße Konversionsbehandlung vorbereitet. Hierfür wurden handelsübliche Produkte der Anmelderin verwendet: Ridoline® 1569 A, Ridosol® 1270, Fixodine® 50 CF.

Die Punktzahl der freien Säure wird bestimmt, indem man 10 ml Badprobe auf 50 ml verdünnt und mit 0,1 N Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 3,6 titriert. Der Verbrauch an ml Natronlauge gibt die Punktzahl an. Entsprechend wird der Gehalt an Gesamtsäure bestimmt, indem man bis zu einem pH-Wert von 8,5 titriert.

Der Gehalt an freiem Fluorid in der erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzung zur Konversionsbehandlung wird mit Hilfe einer potentiometrischen Messkette (inoLab pH/IonLevel 3, Fa. WTW) erfasst. Die Messkette enthält eine Fluorid-sensitive Glaselektrode (F501, Fa. WTW) und eine Referenzelektrode (R503, Fa. WTW). Zur Zwei-Punkt-Kalibrierung werden beide Elektrode zusammen nacheinander in Kalibrierlösungen mit einem Gehalt von 100 ppm und 1000 ppm, hergestellt aus dem Titrisol® Fluorid-Standard der Fa. Merck ohne Pufferzusatz, eingetaucht. Die resultierenden Messwerte werden mit dem jeweiligen Fluorid-Gehalt „100“ bzw. „1000“ korreliert und in das Messgerät eingelesen. Die Steilheit der Glaselektrode wird sodann in mV pro Dekade des Gehaltes an Fluorid-Ionen in ppm am Messgerät angezeigt und liegt typischerweise zwischen -55 und -60 mV. Der Fluoridgehalt in ppm kann sodann direkt durch Eintauchen der beiden Elektroden in die erfindungsgemäße jedoch abgekühlte Badlösung bestimmt werden.

Tabelle 1: Verfahrensgang zur Konversionsbehandlung von Aluminium (AC 120), CRS ST1405 (Sidca) und HDG (Thyssen)

Verfahrensschritte	1. alkalische Reinigung	2. Spülvorgang	3. Aktivieren	4. Phosphatisieren	5. Spülvorgang	6. Trocknen
			Zn:			
			Mn:			
			Ni:			
Ansatz	4,0 % Ridoline 1569 A 0,2 % Ridossol 1270	Vollentsalztes Wasser * ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$)	0,08 % Fixodine 50 CF in vollentsalztem Wasser	Zr: PO ₄ : NO ₃ :	Vollentsalztes Wasser * ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$)	Drucklufttrocknen, anschließend Trockenschrank*
pH-Wert	10,8		SiF ₆ :			
Temperatur	58 °C	ca. 20 °C	F-frei: NO ₂ :	FS (pH 3,6); GS (pH 8,5);	ca. 20 °C	
Behandlungsdauer	4 Minuten	1 min	45 Sekunden	3 Minuten	ca. 20 °C	* 50 °C
					1 min	* 60 min

FS (pH 3,6) / GS (pH 8,5):

Freie Säure / Gesamtsäure angegeben in Säurepunkten entsprechend dem Verbrauch von 0,1 N Natronlauge in ml bis zum Erreichen eines pH-Wertes von 3,6 (FS) bzw. 8,5 (GS) bei einem entnommenen Badvolumen von 10ml und 1:5 verdünnt

* Im technischen Prozess wird für den Spülvorgang zwar ebenfalls vollentsalztes Wasser eingespeist, dieses jedoch partiell im Kreislauf geführt und dazu ständig aufbereitet. Eine Anreicherung von Salzen wird dabei in gewissem Maße toleriert, so dass verfahrenstechnisch bedingt höhere spezifische Leitfähigkeitswerte als 1 μScm^{-1} des Spülwassers üblich sind.

In Tabelle 2 sind die Beizraten für das Substrat Aluminium in Abhängigkeit von der Konzentration an freiem Fluorid und Zirkon für eine Verfahrensabfolge gemäß Tabelle 1 dokumentiert. Die Beizrate steigt dabei erwartungsgemäß mit jeder Erhöhung der Fluoridkonzentration. Überraschenderweise wird die Beizrate auf Aluminium durch die Zugabe von 50 ppm deutlich reduziert und im Falle einer Konzentration an freiem Fluorid von 30 und 55 ppm ist die Beizrate gegenüber einer wässrigen Zusammensetzung zur Konversionsbehandlung, die kein Zirkon enthält, um 50% vermindert.

Tabelle 2:

Beizrate in g/m² auf Aluminium (AC 120) in Abhängigkeit von der Konzentration an Zirkon und freiem Fluorid in der erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzung

		Konzentration freies Fluorid F / ppm			
		30	55	80	100
Konzentration Zirkon Zr / ppm	0	0,90	1,03	-	1,17
	10	0,95	1,07	-	1,20
	20	0,79 %	1,00	1,03	1,06
	30	0,58 %	0,80	0,88	0,95
	40	0,47 %	0,62	0,73	0,85
	50	0,44 %	0,50 %	-	0,75

% Bei diesen Kombinationen aus den Konzentrationen von freiem Fluorid und Zirkon liegt der λ -Wert Beizrate bestimmt durch Differenzwägung des gereinigten und entfetteten Substrates zum gemäß Tabelle 1 konversionsbehandelten Substrat nach Ablösen der Konversionsschicht in wässriger 65 Gew.-% HNO₃ bei 25 °C für 15 min

Gleichzeitig, wie aus der Tabelle 3 ersichtlich, kann durch sukzessive Erhöhung der Zirkon-Konzentration die Konversion der Aluminiumoberfläche von einer reinen Phosphatierung zugunsten einer Zirkon-basierten Passivierung verändert werden. Bei einer Konzentration

von 55 ppm an freiem Fluorid genügen bereits 10 ppm Zirkon um das Ausbilden einer kristallinen Zinkphosphatschicht auf der Aluminiumoberfläche, die die Oberfläche allerdings weder homogen noch geschlossen bedeckt, nahezu vollständig zu unterdrücken. Weiterhin kann der Tabelle 3 entnommen werden, dass homogene und geschlossene Zinkphosphatschichten auf Aluminium erst bei freien Fluorid-Gehalten von ungefähr 100 ppm und in völlig Zirkon-freien Behandlungslösungen ausgebildet werden, wobei eine hohe Beizrate des Aluminiumsubstrates (Tabelle 2) in Kauf genommen werden muss.

Tabelle 3:

Schichtgewicht in g/m² auf Aluminium (AC 120) in Abhängigkeit von der Konzentration an Zirkon und freiem Fluorid in der erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzung

		Konzentration freies Fluorid F / ppm			
		30	55	80	100
Konzentration Zirkon Zr / ppm	0	2,20 ZPh n.i.O.	3,00 / <1,5* ZPh n.i.O.	-	3,80 ZPh i.O.
	10	0,32 P i.O.	0,40 / 12,0* P i.O.	-	0,74 P i.O.
	20	0,32% P i.O.	0,40 / 27,9* P i.O.	0,45 P i.O.	0,48 P i.O.
	30	0,33% P i.O.	0,47 / 37,0* P i.O.	0,53. P i.O.	0,56 P i.O.
	40	0,27% P i.O.	0,39 / 44,0* P i.O.	0,49 P i.O.	0,62 P i.O.
	50	0,33% P i.O.	0,37% / 37,0* P i.O.	-	0,60 P i.O.

* Zirkonauflage in g/m² gemessen mit Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) an Blechen, die bei einem

% Bei diesen Kombinationen aus den Konzentrationen von freiem Fluorid und Zirkon liegt der λ -Wert

ZPh: Zinkphosphatschicht

P: Passivierungsschicht

n.i.O.: nicht in Ordnung / i.O.: in Ordnung gemäß optischer Beurteilung des Bedeckungsgrades

Schichtgewicht bestimmt durch Differenzwägung des gemäß Tabelle 1 konversionsbehandelten Substrates zum Substrat nach dem Ablösen der Konversionsschicht in wässriger 65 Gew.-% HNO₃ bei 25 °C für 15 min

Entsprechende Untersuchungen zur erfindungsgemäßen Konversionsbehandlung auf kaltgewalztem Stahl (Tabelle 4) zeigen, dass bei freien Fluorid-Gehalten oberhalb von 55 ppm Zirkon-Gehalte von bis zu 50 ppm sich nicht nachteilig auf die Zinkphosphatierung

auswirken. Umgekehrt ist anhand der Schichtgewichte und einer optischen Beurteilung der Schichtqualität erkennbar, dass bei niedrigen Fluorid-Konzentrationen der Prozess der Phosphatierung zurückgedrängt wird und eine Zirkon-basierte Passivierungsschicht auf der Stahloberfläche entsteht. Überraschenderweise zeigt sich, dass dies insbesondere dann der Fall ist, wenn der Quotient λ einen Wert von 4 unterschreitet.

Tabelle 4:

Schichtgewicht in g/m² auf CRS ST1405 (Sidca-Stahl) in Abhängigkeit von der Konzentration an Zirkon und freiem Fluorid in der erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzung

		Konzentration freies Fluorid F / ppm			
		30	55	80	100
Konzentration Zirkon Zr / ppm	0	2,6 ZPh .i.O.	-	-	-
	10	3,8 ZPh .i.O.	-	-	-
	20	0,1% P n.i.O.	3,2 ZPh .i.O.	2,6 ZPh .i.O.	2,6 ZPh .i.O.
	30	0,1% P n.i.O.	3,3 ZPh .i.O.	2,4 ZPh .i.O.	2,4 ZPh .i.O.
	40	0,2% P n.i.O.	3,1 ZPh .i.O.	2,5 ZPh .i.O.	2,4 ZPh .i.O.
	50	0,2% P n.i.O.	-	-	2,9 ZPh .i.O.

% Bei diesen Kombinationen aus den Konzentrationen von freiem Fluorid und Zirkon liegt der λ -Wert unter

ZPh: Zinkphosphatschicht

P: Passivierungsschicht

n.i.O.: nicht in Ordnung / i.O.: in Ordnung gemäß optischer Beurteilung des Bedeckungsgrades, wobei eine Pa:

Schichtgewicht bestimmt durch Differenzwägung des gemäß Tabelle 1 konversionsbehandelten Substrates zum Substrat nach dem Ablösen der Konversionsschicht in wässriger 5 Gew.-% CrO₃ bei 70°C für 15 min

Analoge Resultate ergeben sich für eine Konversionsbehandlung von schmelztachverzinkten Stahloberflächen (Tabelle 5). Auch hier wird die Zinkphosphatierung durch die Erhöhung der Zirkon-Konzentration bei konstantem Gehalt an freiem Fluorid durch eine Zirkon-basierte Passivierung sukzessive ersetzt, wobei auch auf diesem Substrat der

kritische Badparameter für diesen Wechsel in der Art der Passivierung durch einen λ -Wert von unter 4 gekennzeichnet ist. Überhöhte Schichtgewichte der Zinkphosphatschicht von $> 4,5 \text{ g/m}^2$ deuten auf eine geringe Barrierewirkung der Phosphatschicht kennzeichnen dabei den Übergang von einer Zinkphosphatierung mit gewünschter Kristallinität zu einer reinen Zr-basierten Passivierung bei sinkendem λ -Wert.

Tabelle 5:

Schichtgewicht in g/m^2 auf HDG (Thyssen) in Abhängigkeit von der Konzentration an Zirkon und freiem Fluorid in der erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzung

		Konzentration freies Fluorid F / ppm			
		30	55	80	100
Konzentration Zirkon Zr / ppm	0	2,2 ZPh i.O.	-	-	-
	10	3,2 ZPh i.O.	-	-	-
	20	4,8% ZPh n.i.O.	3,8 ZPh i.O.	3,7 ZPh i.O.	3,1 ZPh i.O.
	30	1,0% P n.i.O.	4,0 ZPh i.O.	3,8 ZPh i.O.	3,0 ZPh i.O.
	40	0,9% P n.i.O.	3,8 ZPh i.O.	3,7 ZPh i.O.	3,3 ZPh i.O.
	50	0,8% P n.i.O.	-	-	2,5 ZPh i.O.

% Bei diesen Kombinationen aus den Konzentrationen von freiem Fluorid und Zirkon liegt der λ -Wert

ZPh: Zinkphosphatschicht

P: Passivierungsschicht

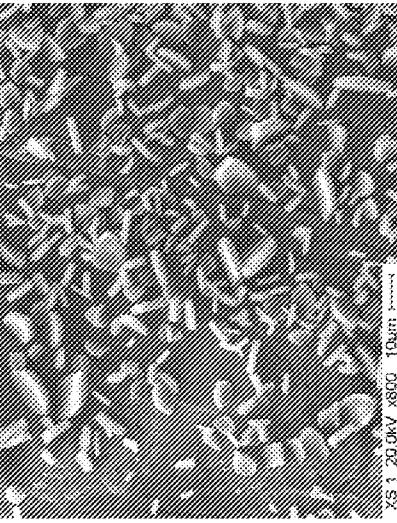
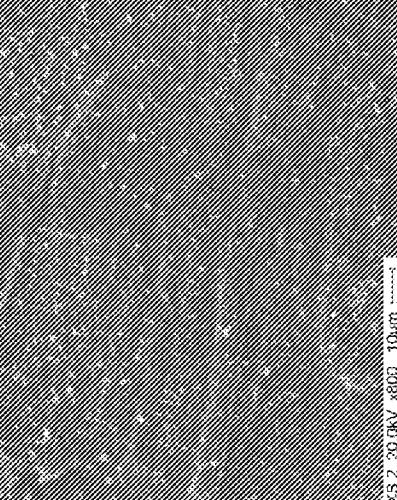
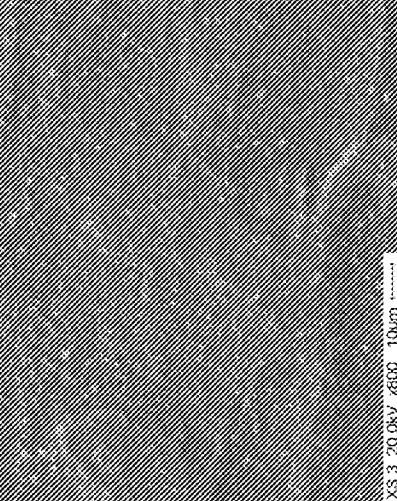
n.i.O.: nicht in Ordnung / i.O.: in Ordnung gemäß optischer Beurteilung des Bedeckungsgrades, wobei eine Pa:

Schichtgewicht in g/m^2 bestimmt durch Differenzwägung des gemäß Tabelle 1 konversionsbehandelten Substrates zum Substrat nach dem Ablösen der Konversionsschicht in wässriger 5 Gew.-% CrO_3 bei 25°C für 5 min

Die Tatsache, dass durch Zugabe von Zirkonium-Verbindungen eine Phosphatierung von Aluminiumoberflächen unterbleibt kann auch mittels elektronenmikroskopischer Aufnahmen der Aluminiumoberfläche nach erfolgter Konversionsbehandlung nach Art der vorliegenden Erfindung (gemäß Tabelle 1) nachgewiesen werden. So zeigt Tabelle 6 für einen konstanten Gehalt an freiem Fluorid wie sich die Morphologie der Aluminiumoberfläche mit zunehmender Konzentration an Zirkon verändert. Ohne Zirkon in der Badlösung ist die Ausbildung von

plättchenförmigen Phosphatkristallen mit hohem Aspektverhältnis erkennbar, wobei keine geschlossene kristalline Phosphatsschicht vorliegt. Eine derartige Beschichtung als Endprodukt einer Ein-Schritt-Konversionsbehandlung ist für einen hinreichenden Korrosionsschutz völlig ungeeignet und ein analog behandeltes Bauteil müsste einer Nachpassivierung unterzogen werden. Die Zugabe von 10 ppm Zirkon führt jedoch bereits dazu, dass die Phosphatierung zurückgedrängt wird. Auf der Oberfläche sind keine Phosphatkristalle oder vereinzelte „Kristallnester“ erkennbar, so dass bei hinreichender Passivierung durch das Ausbilden einer amorphen Zirkon-basierten Konversionsschicht die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bereits in vollem Umfang gelöst wird. Dies jedoch nur unter der Voraussetzung, dass Bedingungen vorliegen unter denen gleichzeitig eine Phosphatierung von Stahl- und/oder verzinkten Stahloberflächen erfolgen kann.

-18-

Tabelle 6: Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen konversionsbehandelter Aluminiumbleche (AC120) bei einem Gehalt an freiem Fluorid in der erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzung von 55 ppm		
Zirkon:	0 Zirkon: nicht , λ -Wert: SG: Zr:	 X5.1 20 kV x800 10µm X5.2 20 kV x800 10µm X5.3 20 kV x800 10µm
		 X10.1 20 kV x800 10µm X10.2 20 kV x800 10µm
		 X10.3 20 kV x800 10µm

SG: Schichtgewicht in g/m² bestimmt durch Differenzwägung des gemäß Tabelle 1 konversionsbehandelten Substrates zum
Substrat nach dem Ablösen der Konversionschicht in wässriger 65 Gew.-% HNO₃ bei 25 °C für 15 min
Zr: Zirkonauflage in mg/m² bestimmt durch Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Der Einfluss einer systematischen Variation der Zirkon- und/oder der Titankonzentration mit der freien Fluoridkonzentration in der wässrigen Behandlungslösung auf die Konversionsschichtbildung für die verschiedenen Substrate Aluminium (AC 120), CRS ST1405 (Sidca-Stahl) und HDG (Thyssen) ist im folgenden dargelegt.

Für die Konversionsbehandlung wird in zur Tabelle 1 identischen Verfahrensschritten, das jeweilige Blech gereinigt, gespült, aktiviert und anschließend einer erfindungsgemäßen wässrigen Behandlungslösung entsprechend der Tabelle 1 in Kontakt gebracht, die allerdings entweder

- a) 0-70 ppm Zirkon in Form von H_2ZrF_6 oder
- b) 0-70 ppm Titan in Form von K_2TiF_6 oder
- c) jeweils 0-30 ppm Zirkon und Titan in Form von H_2ZrF_6 bzw. K_2TiF_6 enthält.

Die Tabellen 8 bis 10 enthalten in Abhängigkeit von dem Quotienten λ der jeweils eingesetzten Behandlungslösungen a) bis c) eine optische Beurteilung der Phosphatierung auf kaltgewalztem Stahl, da insbesondere auf diesem Substrat die Ausbildung einer geschlossenen und homogenen Zinkphosphatschicht kritisch ist. Bei der optischen Beurteilung wird das Probenblech in ein Linienraster derart unterteilt, dass eine optische Einzelbewertung von ca. 1 cm^2 großen quadratischen Feldern vorgenommen wird. Der Mittelwert aus den über alle Einzelfelder aufsummierten Bedeckungsgraden ergibt dann halbquantitativ die Gesamtbedeckung des jeweiligen Bleches mit der Phosphatschicht in Prozent der untersuchten Blechfläche, wobei diese aus mindestens 64 Einzelfeldern besteht. Beschichtete und unbeschichtete Bereiche sind dabei für den Fachmann aufgrund ihrer unterschiedlichen Reflektivität und/oder Farbgebung unterscheidbar. Phosphatierte Bereiche erscheinen auf allen metallischen Substraten mattgrau, während unbeschichtete Bereiche metallisch glänzen und passivierte Bereiche bläulich bis violett schimmernd erscheinen.

Tabelle 8:

Schichtgewichte und optische Beurteilung der Phosphatschicht auf CRS ST1405 (Sidca-Stahl) nach Konversionsbehandlung gemäß Beispiel 2a

Nr.	Zr in ppm	freies Fluorid [#] in ppm	λ -Wert	Optische Beurteilung*	SG in g/m ²
1	0	23	-	V: 10 / R: 10	3,6
2	5	23	5,1	V: 10 / R: 10	3,3
3	10	22	3,5	V: 1 / R: 1	--
4	6	22	4,5	V: 10 / R: 10	3,7
5	10	22	3,5	V: 0 / R: 0	--
6	10	30	4,7	V: 10 / R: 9	3,7
7	10	45	7,1	V: 10 / R: 10	3,4
8	15	45	5,8	V: 10 / R: 10	3,6
9	30	43	3,9	V: 1 / R: 1	--
10	30	76	6,9	V: 10 / R: 10	3,2
11	50	75	5,3	V: 10 / R: 10	2,8
12	70	77	4,6	V: 10 / R: 9	2,9
13	70	90	5,4	V: 10 / R: 10	3,1

gemessen mit einer Fluorid-sensitiven Glaselektrode in der abgekühlten Badlösung

* optische Beurteilung in einer Skala von 0 bis 10
 10 entspricht einer zu 100% geschlossenen kristallinen Phosphatschicht
 1 entspricht einer zu 10% geschlossenen kristallinen Phosphatschicht
 0 entspricht einer reinen Passivschicht / keine Phosphatierung erfolgt

V / R: Vorderseite / Rückseite; als Vorderseite ist die dem Rührer zugewandte Seite des Blechs mit hoher Badbewegung bezeichnet

SG: Schichtgewicht in g/m² bestimmt durch Differenzwägung nach dem Ablösen der Konversionsschicht in wässriger 5 Gew.-% CrO₃ bei 70°C für 15 min

λ -Wert: $\lambda = F / mM / \sqrt{Zr / mM}$

Tabelle 9:
Schichtgewichte und optische Beurteilung der Phosphatschicht auf CRS ST1405 (Sidca-Stahl) nach Konversionsbehandlung gemäß Beispiel 2b

Nr.	Ti in ppm	freies Fluorid [#] in ppm	λ -Wert	Optische Beurteilung*	SG in g/m ²
1	0	25	-	V: 10 / R: 10	4,1
2	3	24	5,0	V: 9 / R: 8	-
3	3	28	5,8	V: 10 / R: 9	4,9
4	4	30	5,4	V: 10 / R: 9	4,7
5	4	42	7,6	V: 10 / R: 10	4,1
6	6	43	6,3	V: 10 / R: 8	4,6
7	6	74	10,9	V: 10 / R: 10	3,9
8	12	74	7,7	V: 10 / R: 10	4,0
9	14	100	9,6	V: 10 / R: 10	4,2
10	20	100	8,0	V: 10 / R: 10	3,8
11	30	102	6,7	V: 9 / R: 9	-
12	30	138	9,1	V: 10 / R: 10	3,7
13	60	138	6,4	V: 10 / R: 9	4,1
14	70	138	5,9	V: 9 / R: 9	4,2

gemessen mit einer Fluorid-sensitiven Glaselektrode in der abgekühlten Badlösung

* optische Beurteilung in einer Skala von 0 bis 10
 10 entspricht einer zu 100% geschlossenen kristallinen Phosphatschicht
 1 entspricht einer zu 10% geschlossenen kristallinen Phosphatschicht
 0 entspricht einer reinen Passivschicht / keine Phosphatierung erfolgt

V / R: Vorderseite / Rückseite; als Vorderseite ist die dem Rührer zugewandte Seite des Blechs mit hoher Badbewegung bezeichnet

SG: Schichtgewicht in g/m² bestimmt durch Differenzwägung nach dem Ablösen der Konversionsschicht in wässriger 5 Gew.-% CrO₃ bei 70°C für 15 min

λ -Wert: $\lambda = F/mM / \sqrt{Ti/mM}$

Tabelle 10:

Schichtgewichte und optische Beurteilung der Phosphatschicht auf CRS ST1405 (Sidca-Stahl) nach Konversionsbehandlung gemäß Beispiel 2c

Nr.	Zr in ppm	Ti in ppm	freies Fluorid [#] in ppm	λ -Wert	Optische Beurteilung	SG in g/m ²
1	0	0	20	-	V: 10 / R: 10	3,7
2	4	4	20	2,9	V: 0 / R: 0	-
3	4	4	30	4,4	V: 9 / R: 9	4,5
4	4	4	38	5,5	V: 10 / R: 10	4,1
5	8	8	40	4,1	V: 0 / R: 0	-
6	8	8	78	8,0	V: 10 / R: 10	4,0
7	12	12	78	6,5	V: 10 / R: 10	3,8
8	30	30	71	3,8	V: 0 / R: 0	-
9	30	30	95	5,0	V: 10 / R: 10	4,0
10	30	30	114	6,0	V: 10 / R: 10	3,9

gemessen mit einer Fluorid-sensitiven Glaselektrode in der abgekühlten Badlösung

* optische Beurteilung in einer Skala von 0 bis 10
 10 entspricht einer zu 100% geschlossenen kristallinen Phosphatschicht
 1 entspricht einer zu 10% geschlossenen kristallinen Phosphatschicht
 0 entspricht einer reinen Passivschicht / keine Phosphatierung erfolgt

V / R: Vorderseite / Rückseite; als Vorderseite ist die dem Rührer zugewandte Seite des Blechs mit hoher Badbewegung bezeichnet

SG: Schichtgewicht in g/m² bestimmt durch Differenzwägung nach dem Ablösen der Konversionsschicht in wässriger 5 Gew.-% CrO₃ bei 70°C für 15 min

λ -Wert: $\lambda = F / mM / \sqrt{Zr / mM + Ti / mM}$

Patentansprüche

1. Wässrige Zusammensetzung zur korrosionsschützenden Konversionsbehandlung von metallischen Oberflächen, welche Oberflächen von Stahl oder verzinktem Stahl oder legierungsverzinktem Stahl oder Aluminium sowie sämtliche Kombinationen aus diesen umfasst, die
 - (a) 5-50 g/l Phosphationen,
 - (b) 0,3-3 g/l Zink(II)-Ionen,
 - (c) insgesamt 1-200 ppm einer oder mehrerer wasserlöslicher Verbindungen von Zirkon- und/oder Titan bezogen auf das Element Zirkon- und/oder Titan enthält, dadurch gekennzeichnet, dass in der wässrigen Zusammensetzung zusätzlich eine Menge an freiem Fluorid von 1-400 ppm, gemessen mit einer Fluorid-sensitiven Elektrode, vorliegt.
2. Wässrige Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Quotient λ entsprechend der Formel (I)

$$\lambda = \frac{F / \text{mM}}{\sqrt{Me / \text{mM}}} \quad , \quad (\text{I})$$

wobei F / mM und Me / mM die um die Einheit der Konzentration in mM reduzierte freie Fluorid- (F) beziehungsweise reduzierte Zirkon- und/oder Titan-Konzentration (Me) darstellen, einen bestimmten Wert nicht unterschreitet und dieser Wert für eine wässrige Zusammensetzung, die ausschließlich Zirkon als Komponente (c) enthält, mindestens 4 oder im Fall einer ausschließlich Titan als Komponente (c) enthaltenden wässrigen Zusammensetzung mindestens 6 ist, während für eine wässrige Zusammensetzung, die beide Komponenten (c) enthält, der Quotient λ gemäß Formel (I) nicht kleiner ist als

$$\frac{Zr / \text{mM}}{Zr / \text{mM} + Ti / \text{mM}} \cdot 4 + \frac{Ti / \text{mM}}{Zr / \text{mM} + Ti / \text{mM}} \cdot 6 .$$

3. Wässrige Zusammensetzung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Quotient λ entsprechend der Formel (I) für Zusammensetzungen, die als Komponente (c) ausschließlich wasserlösliche Verbindungen von
 - (i) Zirkon enthalten, mindestens 4, bevorzugt mindestens 4,5 und besonders bevorzugt mindestens 5, aber nicht mehr als 10 und bevorzugt nicht mehr als 8 ist;
 - (ii) Titan enthalten, mindestens 6, bevorzugt mindestens 6,5 und besonders bevorzugt mindestens 7, aber nicht mehr als 14 und bevorzugt nicht mehr als 12 ist;
 - (iii) sowohl Zirkon als auch Titan enthalten, nicht größer als
$$\frac{\text{Zr / mM}}{\text{Zr / mM} + \text{Ti / mM}} \cdot 10 + \frac{\text{Ti / mM}}{\text{Zr / mM} + \text{Ti / mM}} \cdot 14 \text{ ist.}$$
4. Wässrige Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass diese zusätzlich mindestens eine der folgenden Mengen nachstehend genannter Beschleuniger enthält:

0,3 bis 4 g/l	Chlorationen,
0,01 bis 0,2 g/l	Nitritionen,
0,05 bis 4 g/l	Nitroguanidin,
0,05 bis 4 g/l	N-Methylmorpholin-N-oxid,
0,2 bis 2 g/l	m-Nitrobenzolsulfonat-Ionen,
0,05 bis 2 g/l	m-Nitrobenzoat-Ionen,
0,05 bis 2 g/l	p-Nitrophenol,
1 bis 150 mg/l	Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,
0,1 bis 10 g/l	Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,
0,1 bis 10 g/l	eines reduzierenden Zuckers.

5. Wässrige Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass diese zusätzlich eine oder mehrere der nachstehend genannten Kationen-Mengen enthält:

0,001 bis 4 g/l	Mangan(II)
0,001 bis 4 g/l	Nickel(II)
0,001 bis 4 g/l	Cobalt(II)
0,002 bis 0,2 g/l	Kupfer(II)
0,2 bis 2,5 g/l	Magnesium(II)
0,2 bis 2,5 g/l	Kalzium(II)
0,01 bis 0,5 g/l	Eisen(II)
0,2 bis 1,5 g/l	Lithium(I)
0,02 bis 0,8 g/l	Wolfram(VI).

6. Verfahren zur korrosionsschützenden Konversionsbehandlung von metallischen Oberflächen, die neben Oberflächen von Stahl und/oder verzinktem Stahl und/oder legierungsverzinktem Stahl auch Oberflächen von Aluminium umfassen, dadurch gekennzeichnet, dass die gereinigten und entfetteten metallischen Oberflächen mit einer wässrigen Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche in Kontakt gebracht werden.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die derart behandelten metallischen Oberflächen, wobei eine flächendeckende kristalline Phosphatschicht mit einer Schichtauflage von 0,5-4,5 g/m² auf den Stahl-, verzinkten Stahl- und legierungsverzinkten Stahloberflächen und eine nicht-kristalline Konversionsschicht auf den Aluminiumoberflächen vorliegt, in einem weiteren Verfahrensschritt mit oder ohne dazwischenliegendem Wasserspülgang mit einem Elektrotauchlack beschichtet werden.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 einen freien Säuregehalt von 0 Punkten, bevorzugt mindestens 0,5, besonders bevorzugt mindestens 1 aber nicht mehr als 3, bevorzugt nicht mehr als 2 und besonders bevorzugt nicht mehr als 1,5 Punkten und einen Gesamtsäuregehalt von mindestens 20 Punkten, bevorzugt mindestens 22, aber nicht mehr als 26 und bevorzugt nicht mehr als 24 Punkten aufweist, wobei eine Temperatur der wässrigen Zusammensetzung im Bereich von 20 bis 65 °C eingehalten wird.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 einen pH-Wert von nicht kleiner als 2,2, bevorzugt nicht kleiner als 2,4, und besonders bevorzugt nicht kleiner als 2,6, aber nicht größer als 3,8, bevorzugt nicht größer als 3,6 und besonders bevorzugt nicht größer als 3,2 aufweist, wobei eine Temperatur im Bereich von 20 bis 65 °C eingehalten wird.
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem in Kontakt bringen der metallischen Oberflächen mit einer wässrigen Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 eine passivierende Nachspülung unterbleibt.
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem in Kontakt bringen der metallischen Oberflächen mit einer wässrigen Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 eine passivierende Nachspülung mit oder ohne dazwischenliegendem Wasserspülgang erfolgt.
12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die passivierende Nachspülung einen pH-Wert im Bereich von 3,5 bis 5,5 aufweist und diese insgesamt 200 bis 1500 ppm Fluorokomplexe von Zirkon und/oder Titan bezogen auf die Elemente Zirkon und/oder Titan und gegebenenfalls 10 bis 100 ppm Kupfer(II)-Ionen enthält.

13. Ein metallisches Bauteil enthaltend Stahl- und/oder verzinkte und/oder legierungsverzinkte Stahloberflächen und mindestens eine Aluminiumoberfläche, wobei sofern vorhanden sowohl die Stahl- als auch die verzinkten und legierungsverzinkten Stahloberflächen mit einer flächendeckenden kristallinen Phosphatschicht mit einem Schichtgewicht von 0,5 bis 4,5 g/m² überzogen sind, während auf der Aluminiumoberfläche eine nicht-kristalline Konversionsschicht ausgebildet ist, dadurch gekennzeichnet, dass das metallische Bauteil gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 12 vorbehandelt wurde.
14. Verwendung eines metallischen Bauteils gemäß Anspruch 13 im Karosseriebau bei der automobilen Fertigung, im Schiffsbau, im Baugewerbe sowie für die Herstellung von Weißer Ware.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/059628

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C23C22/36

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)
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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 102 31 279 B3 (CHEMETALL GMBH [DE]) 29 January 2004 (2004-01-29) paragraphs [0034], [0050]; claims; examples 32,33 -----	1-9,11, 13,14 10,12
X	WO 02/070782 A (CHEMETALL GMBH [DE]; KOLBERG THOMAS [DE]; RENGNET-FERRIER SEVERINE [CA]) 12 September 2002 (2002-09-12) page 17, line 1 – page 18, line 2; claims; examples 11-17,19,20; table 1 -----	1,2,4-7, 9,10,13, 14
Y	DE 103 22 446 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 9 December 2004 (2004-12-09) cited in the application paragraphs [0018] – [0025]; claims ----- -/-	10,12

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

29 November 2007

06/12/2007

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

Mauger, Jeremy

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/059628

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2004/104266 A (CHEMETALL GMBH [DE]; NITSCHKE THOMAS [DE]; REIN RUEDIGER [DE]; SCHOENF) 2 December 2004 (2004-12-02) page 21, line 20 - page 22, line 15; claims -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2007/059628

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 10231279	B3	29-01-2004	NONE		
WO 02070782	A	12-09-2002	AU 2002235928 A1		19-09-2002
			CA 2440151 A1		12-09-2002
			DE 10110834 A1		10-10-2002
			EP 1390564 A2		25-02-2004
			JP 2004527654 T		09-09-2004
			US 2004129346 A1		08-07-2004
DE 10322446	A1	09-12-2004	WO 2004101850 A1		25-11-2004
WO 2004104266	A	02-12-2004	AT 373117 T		15-09-2007
			AU 2004241000 A1		02-12-2004
			BR PI0410585 A		20-06-2006
			CN 1826429 A		30-08-2006
			DE 10323305 A1		16-12-2004
			EP 1633905 A1		15-03-2006
			JP 2006528280 T		14-12-2006
			US 2006278307 A1		14-12-2006

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/059628

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C23C22/36

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 102 31 279 B3 (CHEMETALL GMBH [DE]) 29. Januar 2004 (2004-01-29) Absätze [0034], [0050]; Ansprüche; Beispiele 32,33	1-9,11, 13,14 10,12
X	WO 02/070782 A (CHEMETALL GMBH [DE]; KOLBERG THOMAS [DE]; RENGNET-FERRIER SEVERINE [CA]) 12. September 2002 (2002-09-12) Seite 17, Zeile 1 – Seite 18, Zeile 2; Ansprüche; Beispiele 11-17,19,20; Tabelle 1	1,2,4-7, 9,10,13, 14
Y	DE 103 22 446 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 9. Dezember 2004 (2004-12-09) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0018] – [0025]; Ansprüche	10,12
		-/-



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
29. November 2007	06/12/2007
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 Mauger, Jeremy

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/059628

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2004/104266 A (CHEMETALL GMBH [DE]; NITSCHKE THOMAS [DE]; REIN RUEDIGER [DE]; SCHOENF) 2. Dezember 2004 (2004-12-02) Seite 21, Zeile 20 – Seite 22, Zeile 15; Ansprüche -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2007/059628

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 10231279	B3	29-01-2004	KEINE			
WO 02070782	A	12-09-2002	AU CA DE EP JP US	2002235928 A1 2440151 A1 10110834 A1 1390564 A2 2004527654 T 2004129346 A1		19-09-2002 12-09-2002 10-10-2002 25-02-2004 09-09-2004 08-07-2004
DE 10322446	A1	09-12-2004	WO	2004101850 A1		25-11-2004
WO 2004104266	A	02-12-2004	AT AU BR CN DE EP JP US	373117 T 2004241000 A1 PI0410585 A 1826429 A 10323305 A1 1633905 A1 2006528280 T 2006278307 A1		15-09-2007 02-12-2004 20-06-2006 30-08-2006 16-12-2004 15-03-2006 14-12-2006 14-12-2006