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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Juli 2005 (07.07.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/061761 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C23C 22/83, 22/34, 22/44, B05D 5/00, 7/00, C23C 22/73

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/012323

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Oktober 2004 (30.10.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 58 310.6 11. Dezember 2003 (11.12.2003) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **KOCH, Alina, Monica** [DE/DE]; Himmelgeister Strasse 83, 40225 Düsseldorf (DE). **PAWLIK, Marian** [DE/DE]; Rietmacher Weg 1, 42781 Haan (DE). **QUELLHORST, Heike** [DE/DE]; Hermann-Harry-Schmitz-Strasse 75, 40227 Düsseldorf (DE). **DRONIOU, Patrick** [FR/FR]; 5 ter, rue Tilly, F-92700 Colombes (FR).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, 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).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*

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

(54) **Title:** TWO-STAGE CONVERSION TREATMENT

(54) **Bezeichnung:** ZWEISTUFIGE KONVERSIONSBEHANDLUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for the two-stage corrosion prevention treatment of metallic surfaces. According to the inventive method, (a) in a first step, the metallic surface is brought into contact with a chromium-free first aqueous solution having a pH value of between 1.5 and 5, and containing a total of at least 0.01 g/l and up to 10 g/l Ti and/or Si ions, and at least a quantity of fluoride such that the atomic ratio Ti to F and/or Zr to F and/or Si to F is between 1: 1 and 1: 6, and then (b) in a second step, the metallic surface is brought into contact with a chromium-free second aqueous solution having a pH value between 1.5 and 5, containing a total of at least 0.01 g/l and up to 10 g/l Ti and/or Zr and/or Si ions, and at least a quantity of fluoride such that the atom ratio Ti to F and/or Zr to F and/or Si to F is between 1: 1 and 1: 6, and additionally containing such a quantity of soluble anions of oxoacids of molybdenum and/or wolfram in the oxidation stage VI, that the entire concentration of molybdenum and/or wolfram, calculated as MoO_4^{2-} and/or WO_4^{2-}, is between 5 and 1500 mg/l.

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur zweistufigen Korrosionsschutzbehandlung von Metalloberflächen, wobei man diese (a) in einem ersten Schritt mit einer chromfreien ersten wässrigen Lösung mit einem pH-Wert im Bereich von 1,5 bis 5 in Kontakt bringt, die insgesamt mindestens 0,01 g/l und bis zu 10 g/l Ti- und/oder Si-Ionen sowie mindestens eine solche Menge an Fluorid enthält, dass das Atomverhältnis Ti zu F und/oder Zr zu F und/oder Si zu F im Bereich von 1: 1 bis 1: 6 liegt, und danach (b) in einem zweiten Schritt mit einer chromfreien zweiten wässrigen Lösung mit einem pH-Wert im Bereich von 1,5 bis 5 in Kontakt bringt, die insgesamt mindestens 0,01 g/l und bis zu 10 g/l Ti- und/oder Zr- und/oder Si-Ionen sowie mindestens eine solche Menge an Fluorid enthält, dass das Atomverhältnis Ti zu F und/oder Zr zu F und/oder Si zu F im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 6 liegt, und die zusätzlich eine solche Menge löslicher Anionen von Oxosäuren von Molybdän und/oder Wolfram in der Oxidationsstufe VI enthält, dass die Gesamtkonzentration von Molybdän und/oder Wolfram, berechnet als MoO_4^{2-} und/oder WO_4^{2-}, im Bereich von 5 bis 1500 mg/l liegt.

WO 2005/061761 A1

„Zweistufige Konversionsbehandlung"

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Korrosionsschutzbehandlung von Metalloberflächen, beispielsweise von Fahrzeugkarosserien oder Haushaltsgeräten. Dabei wird auf eisenhaltigen Oberflächen wie beispielsweise Stahloberflächen und/oder auf ausgewählten Nichteisen-Oberflächen wie beispielsweise Zink oder Zinklegierungen (z.B. verzinkter oder legierungsverzinkter Stahl), Aluminium, Magnesium oder deren Legierungen eine korrosionsschützende Schicht erzeugt. Diese verbessert Korrosionsschutz und Haftung einer darüber aufgebrachten Schicht auf Basis organischer Polymere, wie beispielsweise einem Lack oder einem Klebstoff. Dabei liegt ein besonderes Merkmal der Erfindung darin, dass kein toxisches Chrom verwendet werden muss.

Aus Metallblechen zusammengefügte Bauteile wie beispielsweise Fahrzeugkarosserien, Gehäuse von Haushaltsgeräten oder metallische Möbelstücke können aus Metallblechen zusammengesetzt werden, die noch keine permanent korrosionsschützende Beschichtung aufweisen. In einer mehrere Stufen umfassenden Verfahrensfolge kann eine permanent korrosionsschützende Beschichtung bestehend aus einer Konversionsschicht und einer Lackierschicht nach dem Zusammenbau der metallischen Bauteile erzeugt werden. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist die Verfahrensfolge Phosphatierung und Lackierung, wie sie beispielsweise im Automobilbau üblich ist. Der Begriff "Konversionsbehandlung" sagt aus, dass Komponenten der Behandlungslösung mit der Metalloberfläche chemisch reagieren, wodurch eine Korrosionsschutzschicht entsteht, in die sowohl Komponenten der Behandlungslösung als auch Metallatome aus der Metalloberfläche eingebaut sind.

Fahrzeugkarosserien wie beispielsweise Automobilkarosserien werden zur Zeit aus Stahl und/oder anderen metallischen Materialien wie beispielsweise verzinktem Stahl oder Aluminium zusammengefügt. Nach dem Zusammenfügen werden die Karosserien gereinigt und vor dem Lackieren einer Konversionsbehandlung zum Erzielen von ausreichendem Korrosionsschutz und ausreichender Lackhaftung unterzogen. Danach werden die Karosserien lackiert, heutzutage in der Regel durch eine kathodische Elektrotauchlackierung. Einem ähnlichen Verfahrensgang können metallische Komponenten enthaltende Haushaltsgeräte wie beispielsweise Kühlschränke, Gefriertruhen, Waschmaschinen, Wäscheschleudern, Herde, Mikrowellengeräte oder auch metallische Möbel

unterzogen werden. Aufgrund der geringeren Anforderungen an den Korrosionsschutz für solche Gegenstände werden diese nach der Konversionsbehandlung in der Regel mit einem Pulverlack lackiert.

Als Konversionsbehandlung ist bei Haushaltsgeräten eine Phosphatierung weit verbreitet. Bei Fahrzeugkarosserien erfolgt die Konversionsbehandlung ausschließlich als sogenannte "schichtbildende" Zinkphosphatierung. Hierfür werden die Fahrzeugkarosserien mit einer wässrigen Lösung mit einem pH-Wert von etwa 2,5 bis etwa 3,8 in Berührung gebracht, die etwa 0,3 bis 2 g/l Zinkionen und etwa 10 bis etwa 20 g/l Phosphationen enthält. Häufig enthalten diese Phosphatierlösungen zusätzlich etwa 0,3 bis 2 g/l Manganionen und häufig Nickel- oder Kupferionen. Bei dieser Behandlung entsteht auf Stahloberflächen eine Schicht von kristallinen Zinkeisenphosphaten, auf Zink- oder Aluminiumoberflächen eine Schicht aus kristallinen Zinkphosphaten.

Damit diese kristallinen zinkhaltigen Phophatschichten eine ausreichende Wirkung für Korrosionsschutz und Lackhaftung entfalten, wird der eigentliche Phosphatierungsschritt von zusätzlichen Schritten begleitet. Beispielsweise werden die Metalloberflächen vor der Phosphatierung zunächst - in der Regel mehrstufig - gereinigt und anschließend aktiviert. Für den Aktivierungsschritt bringt man die Metalloberflächen mit einer Lösung in Kontakt, die hauptsächlich sekundäre Alkalimetallphosphate sowie suspendierte kolloide Titanphosphate enthält. Dieser Schritt muss sehr sorgfältig kontrolliert werden, um eine ausreichende Qualität der anschließenden Phosphatierung zu gewährleisten. Insbesondere verbrauchen sich die Aktivierbäder im Vergleich zu Phosphatierbädern vergleichsweise rasch, so dass sie in kurzen Zeitabständen von wenigen Tagen bis einigen Wochen erneuert werden müssen. Die Überwachung und Pflege der Aktivierbäder stellt daher einen wesentlichen Anteil des Pflege- und Überwachungsaufwandes für eine Phosphatierlinie dar.

Auf den eigentlichen Phosphatierungsschritt folgt regelmäßig eine sogenannte Nachpassivierung. Durch diese Nachpassivierung werden verbleibende Poren in der kristallinen Phosphatschicht geschlossen und Korrosionsschutz sowie Lackhaftung verbessert. Hierfür werden die phosphatierten Metalloberflächen mit einer wässrigen Lösung in Berührung gebracht, die unterschiedliche Komponenten enthalten kann. Im praktischen Einsatz sind derzeit Nachpassivierungslösungen auf Basis von sechswertigem Chrom, von komplexen Fluoriden von Titan und/oder Zirkon, von reaktiven

Polymeren von Vinylphenolderivaten oder auch von Kupferionen. Auch diese Nachpassivierungsbäder müssen regelmäßig überprüft und nachgestellt werden.

Eine Konversionsbehandlung in Form einer Phosphatierung erfordert also neben der Reinigung in der Regel mindestens 3 Behandlungsbäder für Aktivierung, Phosphatierung und Nachpassivierung, die alle regelmäßig kontrolliert und erforderlichenfalls nachgestellt bzw. erneuert werden müssen. Diese mindestens 3 erforderlichen Bäder und die zusätzlich zwischen ihnen liegenden Spülbäder führen zu einem hohen Platzbedarf und Investitionsaufwand und erhöhen so die Kosten für die Herstellung von Fahrzeugkarosserien und Haushaltsgeräten. Außerdem entstehen bei der Phosphatierung schwermetallhaltige Abfälle, die kostenaufwendig entsorgt werden müssen.

Außer einer Phosphatierung sind weitere Verfahren zum Erzeugen einer sogenannten Konversionsschicht bekannt, die das darunter liegende Metall vor Korrosion schützt und die einen Haftgrund für eine nachfolgende Lackierschicht darstellt. Beispielsweise gelingt dies mit Konversionslösungen auf Basis komplexer Fluoride von Bor, Silicium, Titan oder Zirkon. Meistens werden diese komplexen Fluoride zusammen mit organischen Polymeren eingesetzt. Beispiele derartiger Konversionsbehandlungen sind in DE-A-101 31 723 und der dort zitierten Literatur genannt. Jedoch konnte keines dieser alternativen Verfahren bisher die Phosphatierung als Vorbehandlung vor der Lackierung im Automobilbau verdrängen. Dies gilt auch für die Lehren der drei folgenden Dokumente:

Aus US 6 193 815 ist eine Behandlungslösung zum Erzeugen einer Konversionsschicht auf blanken Metalloberflächen bekannt, die folgende Komponenten aufweist:

a) 0,01 bis 5 Gewichtsteile gelöster Phosphationen,
b) 0,1 bis 2 Gewichtsteile Titanionen,
c) 0,05 bis 5 Gewichtsteile Fluoridionen und
d) 0,01 bis 2 Gewichtsteile eines wasserlöslichen Beschleunigers, der zum Beispiel eine Kombination aus Salpetersäure und Ammoniumheptamolybdat darstellen kann.

Dabei ist offensichtlich, dass die Titanionen und die Fluoridionen miteinander zu Fluorokomplexen reagieren oder direkt als Fluorokomplexe eingesetzt werden können. Gemäß Ausführungsbeispielen kann als Beschleuniger neben Heptamolybdat auch Wolframat verwendet werden. Diese Behandlungslösung ist speziell für die Behandlung von Aluminiumoberflächen geeignet.

WO 03/078682 offenbart eine Methode zum Erzeugen einer Konversionsschicht auf einer metallischen Oberfläche durch Behandeln mit einer wässrigen Lösung mit folgenden Komponenten: a) einer Quelle von Wolframationen und b) eines löslichen Materials, das Zirkon enthält. Danach wird die Oberfläche getrocknet und/oder eingebrannt. Als Zirkonverbindungen sind beispielsweise Hexafluorozirkonsäure und deren Salze geeignet.

US 5 449 415 beschreibt ein „no rinse" Konversionsverfahren für insbesondere kaltgewalzten Stahl. „no rinse" bedeutet, dass die Behandlungslösung nach dem Auftrag nicht abgespült, sondern direkt eingetrocknet wird. Als essentielle Komponenten enthält diese Behandlungslösung:

a) eine anionische Komponente, die beispielsweise ein Fluorokomplex von Titan oder Zirkon sein kann,
b) eine kationische Komponente ausgewählt aus den Metallen Co, Mg, Mn, Zn, Ni, Sn, Cu, Zr, Fe und Sr,
c) eine ausreichende Menge Säure, um einen pH-Wert im Bereich von 0,5 bis 5 einzustellen,
d) Oxo-Anionen von Phosphor oder Phosphonatanionen,
e) ein organisches Polymer.

Vorzugsweise enthält diese Lösung zusätzlich eine weitere Komponente ausgewählt aus Wolframat, Molybdat, Silicowolframat und Silicomolybdat.

Die vorstehend genannten Beispiele von Konversionslösungen, die komplexe Fluoride von Titan oder Zirkon enthalten, stellen Konversionslösungen zum Erzeugen von Konversionsschichten auf blanken Metalloberflächen dar. Es ist jedoch auch bekannt, Lösungen komplexer Fluoride von Titan oder Zirkon zur passivierenden Nachbehandlung von Phosphatschichten einzusetzen.

Die vorliegende Erfindung stellt sich die Aufgabe, die Prozesskette z. B. der Automobilproduktion ökonomischer und ökologischer zu gestalten. Dabei soll zum einen die Bildung schwermetallhaltiger Abfälle vermieden werden, insbesondere solcher Abfälle, die toxische Schwermetalle wie Chrom oder Nickel enthalten. Zum anderen soll die Prozessfolge gegenüber der gebräuchlichen Phosphatierung verkürzt werden. Dies verkürzt zum einen die Länge der Produktionslinie und verringert zum anderen die Zahl der erforderlichen Spülschritte, was zu einer Wassereinsparung führt. Dennoch soll eine Konversions-

schicht erzeugt werden, die in ihrer Qualität hinsichtlich Korrosionsschutz und Lackhaftung einer konventionellen Phosphatierschicht entspricht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur zweistufigen Korrosionsschutzbehandlung von Metalloberflächen, wobei man die Metalloberflächen
a) in einem ersten Schritt mit einer chromfreien ersten wässrigen Lösung mit einem pH-Wert im Bereich von 1,5 bis 5 in Kontakt bringt, die insgesamt mindestens 0,01 g/l, vorzugsweise mindestens 0,025 g/l, und bis zu 10 g/l, vorzugsweise bis zu 1 g/l, insbesondere bis zu 0,5 g/l Ti- und/oder Zr- und/oder Si-Ionen sowie mindestens eine solche Menge an Fluorid enthält, dass das Atomverhältnis Ti zu F und/oder Zr zu F und/oder Si zu F im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 6 liegt, und danach, mit oder ohne Zwischenspülung mit Wasser,
b) in einem zweiten Schritt mit einer chromfreien zweiten wässrigen Lösung mit einem pH-Wert im Bereich von 1,5 bis 5 in Kontakt bringt, die insgesamt mindestens 0,01 g/l, vorzugsweise mindestens 0,025 g/l, und bis zu 10 g/l, vorzugsweise bis zu 1 g/l, insbesondere bis zu 0,5 g/l Ti- und/oder Zr- und/oder Si-Ionen sowie mindestens eine solche Menge an Fluorid enthält, dass das Atomverhältnis Ti zu F und/oder Zr zu F und/oder Si zu F im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 6 liegt, und die zusätzlich eine solche Menge löslicher Anionen von Oxosäuren von Molybdän und/oder Wolfram in der Oxidationsstufe VI enthält, dass die Gesamtkonzentration von Molybdän und/oder Wolfram, berechnet als MoO_4^{2-} und/oder WO_4^{2-}, im Bereich von 5 bis 1500 mg/l liegt.

Selbstverständlich ist diese zweistufige Prozessfolge Teil der längeren Behandlungskette bei der Herstellung lackierter Metallgegenstände wie beispielsweise Automobilkarosserien, Haushaltsgeräten und ähnlichem. In dieser Behandlungskette werden die zusammengefügten Bauteile zunächst gereinigt und gespült, bevor sie der erfindungsgemäßen zweistufigen Konversionsbehandlung unterzogen werden. Zwischen den beiden Teilschritten a) und b) des erfindungsgemäßen Zweistufenprozesses kann mit Wasser gespült werden, muss aber nicht. Nach dem zweiten Schritt b) wird in der Regel ein- bis mehrfach mit Wasser gespült, wobei der letzte Spülschritt vorzugsweise mit vollentsalztem Wasser erfolgt. Danach kann der Gegenstand lackiert werden. Bei geringen Anforderungen an den Korrosionsschutz wie beispielsweise bei Haushaltsgeräten kann dies mit einem Pulverlack erfolgen. Zum Bewältigen der höheren Korrosionsschutzanforderungen des Automobilbaus bringt man vorzugsweise den derzeit technisch üblichen mehrschichtigen Lackaufbau auf, dessen metallnächste Schicht üblicherweise ein kathodischer Elektrotauchlack darstellt. Die erfindungsgemäße Prozessfolge ist jedoch nicht nur im Stande,

die Metalloberflächen für eine Lackierung vorzubereiten, sondern sie kann auch als eine Grundlage für Verklebungen dienen.

Dabei sind die Teilschritte a) und b) die einzigen Schritte (abgesehen von den üblichen Spülschritten), die zwischen der Reinigung der Teile und dem Auftragen einer Schicht auf Basis organischer Polymere wie beispielsweise eines Lacks oder eines Klebstoffs zur Konversionsbehandlung der Metalloberflächen durchgeführt werden müssen. Eine zusätzliche Aktivierung wie beispielsweise bei der Phosphatierung oder ein weiterer Nachpassierungsschritt ist nicht erforderlich.

Die erfindungsgemäße zweistufige Prozessfolge kann auch zur Passivierung blanker Metallstellen eingesetzt werden, die entstehen, wenn man die Bauteile wie beispielsweise die Automobilkarosserien vollständig aus bereits vorbeschichtetem Material zusammenfügt. Hierbei gelten folgende Überlegungen:

Prinzipiell wäre es ökonomisch und ökologisch vorteilhaft, metallische Bauteile aus bereits vom Hersteller der Metallbänder vorbeschichtetem Material herzustellen und nach dem Zusammenbau nur noch zu reinigen und zu lackieren. Mit der Vorbehandlung verbundener Abfall fiele dann zentralisiert bei den Herstellern der Metallbänder und nicht weit verstreut bei den Weiterverarbeitern der Metallbänder an. Dementsprechend werden vorbeschichtete Metallbänder bereits am Markt angeboten. Zum einen können diese vorphosphatiert sein, d. h. eine Phosphatschicht, aber keine weitere Beschichtung auf Basis organischer Polymere tragen. In der Automobil- und Haushaltsgeräteindustrie werden in zunehmendem Maße auch Metallbänder verarbeitet, die bereits beim Hersteller der Bänder mit einer Korrosionsschutzschicht versehen sind. Derartige Materialien sind beispielsweise unter dem Namen Granocoat^{R}, Durasteel^{R}, Bonazinc^{R} und Durazinc^{R} bekannt. Sie tragen eine dünne organische Beschichtung über einer Konversionsschicht, beispielsweise einer Chromatier- oder Phosphatierschicht. Die organische Beschichtung besteht aus Polymersystemen wie beispielsweise Epoxy- oder Polyurethanharzen, Polyamiden und Polyacrylaten. Feste Additive wie Kieselsäuren, Zinkstaub und Ruß verbessern den Korrosionsschutz und erlauben es aufgrund ihrer elektrischen Leitfähigkeit, die mit Schichten einer Dicke von etwa 0,3 bis etwa 10 µm, vorzugsweise bis etwa 5 µm überzogenen Metallteile elektrisch zu schweißen und elektrolytisch zu lackieren. Die Beschichtung der Substratmaterialien erfolgt in der Regel in einem Zweistufenprozess, bei dem zuerst die anorganische Konversionsschicht erzeugt und anschließend in einer zweiten Behandlungsstufe der organische Polymerfilm aufgebracht

werden. Nähere Informationen hierzu können DE-A-100 22 075 und der darin zitierten Literatur entnommen werden.

Im Bandverfahren mit einer Beschichtung auf Basis organischer Polymere versehene Metallbleche werden also bereits teilweise beim Bau von Fahrzeugkarosserien, von Haushaltsgeräten und von Einrichtungsgegenständen eingesetzt. Dabei werden im Automobilbau die strengsten Anforderungen hinsichtlich Korrosionsschutz und Haftung eines nachträglich aufgebrachten Lacks gestellt, da Fahrzeuge den stärksten Korrosionsbeanspruchungen ausgesetzt sind. Derzeit werden noch keine Fahrzeugkarosserien ausschließlich aus organisch vorbeschichteten Metallblechen hergestellt. Vielmehr wird dieses Material allenfalls zusammen mit nicht vorbeschichteten Blechen zu den Fahrzeugkarosserien verbaut. Die zusammengebauten Karosserien durchlaufen daher derzeit noch das übliche Vorbehandlungsverfahren vor einer Lackierung, d. h. sie werden der aufwendigen Prozessfolge der Phosphatierung unterzogen.

Prinzipiell könnte das Phosphatierverfahren durch ein weniger aufwendiges Vorbehandlungsverfahren ersetzt werden, wenn die Fahrzeugkarosserien ausschließlich aus organisch vorbeschichtetem Metallsubstrat hergestellt werden würden. Hierzu muss jedoch das Problem gelöst werden, dass beim Zusammenbau von Karosserien aus organisch vorbeschichteten Metallblechen zwangsläufig Stellen entstehen, an denen die organische Vorbeschichtung beschädigt ist oder ganz fehlt. Dies ist beispielsweise an Schnittkanten, an Schweißpunkten und an geschliffenen Stellen der Fall.

Aus Gründen der besseren Korrosionsschutzwirkung werden im Fahrzeugbau häufig solche organisch vorbeschichteten Metallsubstrate eingesetzt, bei denen als Metallsubstrat elektrolytisch verzinkter oder schmelztauchverzinkter Stahl dient. Bei derartigen organisch beschichteten Metallsubstraten sind aber die genannten Stellen mit beschädigter organischer Schicht besonders schwierig zu behandeln, da sie sich hinsichtlich ihrer elektrochemischen Potentiale und ihrer chemischen Reaktivität von den üblichen Metalloberflächen unterscheiden. An solchen beschädigten Stellen liegen in der Regel sowohl Anteile des Stahlsubstrats (also Eisen) als auch der Zinkbeschichtung bloß. Dabei kann ein hohes lokales Flächenverhältnis von Stahl (Eisen) zu Zink vorliegen, beispielsweise ein Verhältnis von > 9 : 1. Insbesondere ist dies bei Schnittkanten der Fall, die einen Querschnitt durch das beschichtete Stahlsubstrat darstellen. Die Korrosionsverhältnisse weichen an diesen Grenzbereichen, die Zink und Eisen kombinieren, von den sonstigen Verhältnissen auf der homogenen Fläche ab. Je nach

dem lokalen Verhältnis von Zink zu Eisen an den freiliegenden Metallstellen stellt sich ein unterschiedliches elektrochemisches Potential zwischen den Potentialen von Zink und Eisen ein. Weiterhin entstehen bei der Bearbeitung der Karosserien geschliffene Bereiche, die spezielle Verhältnisse und damit besondere elektrochemische Potentiale aufweisen. Denn durch den Schleifvorgang entsteht eine aktivierte Grenzfläche von Stahl (Eisen) mit fein verteiltem reaktiven Zink.

Die erfindungsgemäße zweistufige Behandlungsfolge ist dafür geeignet, an den genannten Problemstellen, an denen die organische Vorbeschichtung beschädigt ist oder ganz fehlt, eine ausreichende Passivierungsschicht für eine weitere Lackierung zu erzeugen.

Daher besteht ein spezieller Aspekt der vorliegenden Erfindung in einem Verfahren zur Herstellung eines lackierte Metallteile enthaltenden Bauteils, wobei man
I) Bleche aus Metall, die eine Beschichtung auf Basis organischer Polymere tragen, schneidet und/oder stanzt und/oder umformt und die hierdurch erhaltenen Metallteile zur Herstellung des Bauteils zusammenfügt, wobei Bereiche der Metalloberfläche des Blechs entstehen, die nicht von der Beschichtung auf Basis organischer Polymere bedeckt sind;
II) das zusammengefügte Bauteil reinigt,
III) das gereinigte zusammengefügte Bauteil einer Verfahrensfolge unterzieht, die auf den im Teilschritt I) entstandenen Bereichen der Metalloberfläche, die nicht von der Beschichtung auf Basis organischer Polymere bedeckt sind, eine Passivierungsschicht erzeugt, die keine Zinkphosphatschicht darstellt, wobei man die Bereiche der Metalloberfläche des Blechs, die nicht von der Beschichtung auf Basis organischer Polymere bedeckt sind
a) in einem ersten Schritt mit einer chromfreien ersten wässrigen Lösung mit einem pH-Wert im Bereich von 1,5 bis 5 in Kontakt bringt, die insgesamt mindestens 0,01 g/l, vorzugsweise mindestens 0,025 g/l, und bis zu 10 g/l, vorzugsweise bis zu 1 g/l, insbesondere bis zu 0,5 g/l Ti- und/oder Zr- und/oder Si-Ionen sowie mindestens eine solche Menge an Fluorid enthält, dass das Atomverhältnis Ti zu F und/oder Zr zu F und/oder Si zu F im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 6 liegt, und danach, mit oder ohne Zwischenspülung mit Wasser,
b) in einem zweiten Schritt mit einer chromfreien zweiten wässrigen Lösung mit einem pH-Wert im Bereich von 1,5 bis 5 in Kontakt bringt, die insgesamt mindestens 0,01 g/l, vorzugsweise mindestens 0,025 g/l, und bis zu 10 g/l, vorzugsweise bis zu 1 g/l, insbesondere bis zu 0,5 g/l Ti- und/oder Zr- und/oder Si-Ionen sowie mindestens eine

solche Menge an Fluorid enthält, dass das Atomverhältnis Ti zu F und/oder Zr zu F und/oder Si zu F im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 6 liegt, und die zusätzlich eine solche Menge löslicher Anionen von Oxosäuren von Molybdän und/oder Wolfram in der Oxidationsstufe VI enthält, dass die Gesamtkonzentration von Molybdän und/oder Wolfram, berechnet als MoO_4^{2-} und/oder WO_4^{2-}, im Bereich von 5 bis 1500 mg/l liegt

IV) erwünschtenfalls, aber nicht zwingend das im Teilschritt c) behandelte Bauteil ein- oder mehrmals mit Wasser spült und

V) mit einer Lackschicht beschichtet.

Die weiteren Erläuterungen gelten sowohl für den allgemeinen Aspekt der vorliegenden Erfindung gemäß Anspruch 1 als auch für deren spezielle Anwendung gemäß Anspruch 2:

Im Gegensatz zur zweiten wässrigen Lösung, die im Teilschritt b) eingesetzt wird, enthält die erste wässrige Lösung im Teilschritt a) vorzugsweise keine Verbindungen von Molybdän oder Wolfram. Ihr Einsatz bringt hier keinen technischen Vorteil und wäre daher unökonomisch. Technisch nachteilig wäre er jedoch nicht.

Sowohl im Teilschritt a) als auch im Teilschritt b) wird eine wässrige Behandlungslösung eingesetzt, die insgesamt mindestens 0,01 g/l, vorzugsweise mindestens 0,025 g/l, und bis zu 10 g/l, vorzugsweise bis zu 1 g/l, insbesondere bis 0,5 g/l Ti- und/oder Zr- und/oder Si-Ionen sowie mindestens eine solche Menge an Fluorid enthält, dass das Atomverhältnis Ti zu F und/oder Zr zu F und/oder Si zu F im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 6 liegt, und die zusätzlich mindestens 0,005 g/l, vorzugsweise mindestens 0,01 g/l, und bis zu 20 g/l, vorzugsweise bis zu 1 g/l organische Polymere enthalten kann, aber nicht muss. Dabei können die genannten Ti-, Zr- und /oder Si-Ionen vollständig in Form von Hexafluorokomplexen wie beispielsweise den Hexafluorosäuren oder ihrer im genannten Konzentrationsbereich wasserlöslichen Salze wie beispielsweise der Natriumsalze eingesetzt werden. In diesem Fall beträgt das Atomverhältnis 1 : 6. Es können jedoch auch Komplexverbindungen eingesetzt werden, bei denen jeweils weniger als sechs Fluoridionen mit den Zentralelementen Ti, Zr oder Si verbunden sind. Diese können sich in der Behandlungslösung von selbst bilden, wenn zu dieser sowohl Hexafluorokomplexe mindestens eines der Zentralelemente Ti, Zr oder Si als auch mindestens eine weitere Verbindung eines dieser Zentralelemente zugegeben werden. Als solche weitere Verbindungen kommen beispielsweise Nitrate, Carbonate, Hydroxide und/oder Oxide desselben oder eines anderen der drei genannten Zentralelemente in Betracht.

Beispielsweise kann die Behandlungslösung Hexafluorozirkonationen sowie (vorzugsweise kolloide) Kieselsäure (SiO_2) oder deren Reaktionsprodukte enthalten. Nicht umgesetzte Kieselsäure kann in der Behandlungslösung suspendiert sein. Eine derartige Behandlungslösung lässt sich auch dadurch erhalten, dass man Flusssäure oder deren (gegebenenfalls saure) Salze zusammen mit solchen Verbindungen von Ti, Zr und/oder Si einsetzt, die hiermit Fluorokomplexe bilden können. Beispiele sind die bereits genannten Nitrate, Carbonate, Hydroxide und/oder Oxide. Vorzugsweise setzt man insgesamt eine solche Menge an Ti, Zr und/oder Si als Zentralmetall und eine solche Menge an Fluorid ein, dass das Atomverhältnis Zentralmetall zu Fluorid kleiner oder gleich 1 zu 2, insbesondere kleiner oder gleich 1 zu 3 ist. Das Atomverhältnis kann auch kleiner als 1 zu 6 werden, wenn die Behandlungslösung mehr Fluorid, beispielsweise in Form von Flusssäure oder deren Salze enthält, als stöchiometrisch zur Bildung der Hexafluorokomplexe der Zentralmetalle Ti, Zr und/oder Si erforderlich ist. Beispielsweise kann das Atomverhältnis so klein werden wie 1 zu 12 oder 1 : 18 oder noch darunter, wenn man einen entsprechenden Überschuss an Fluorid einsetzt, d.h. die zwei- oder dreifache oder noch mehrfache Menge dessen, was zur vollständigen Bildung der Hexafluorokomplexe erforderlich ist.

Dabei können im Teilschritt a) Behandlungslösungen eingesetzt werden, die im Stand der Technik bekannte Kombinationen von Inhaltsstoffen enthalten, beispielsweise gemäß US-A-5 129 967 eine Behandlunglösung, die in Wasser mindestens folgende Komponenten enthält:

a) Polyacrylsäure oder deren Homopolymere,

b) Hexafluorozirkonsäure,

c) 0,17 bis 0,3 g/l Fluorwasserstoffsäure und

d) bis zu 0,6 g/l Hexafluorotitansäure,

gemäß EP-B-8 942 eine Behandlungslösung, enthaltend

a) Polyacrylsäure oder eines Esters davon und

b) mindestens einer der Verbindungen H_2ZrF_6, H_2TiF_6 und H_2SiF_6, wobei der pH-Wert der Lösung unterhalb von 3,5 liegt,

(weitere Polymere, die in ähnlichen Behandlungsbädern eingesetzt werden können, sind in WO 02/20652 aufgeführt),

gemäß US-A-4 992 116 eine Behandlungslösung mit pH-Werten zwischen etwa 2,5 und 5, die mindestens drei Komponenten enthält:

a) Phosphationen im Konzentrationsbereich zwischen $1,1x10^{-5}$ bis $5,3x10^{-3}$ mol/l, entsprechend 1 bis 500 mg/l,
b) mindestens eine Fluorosäure eines Elements der Gruppe Zr, Ti, und Si und
c) eine Polyphenolverbindung, erhältlich durch Umsetzung von Poly(vinylphenol) mit Aldehyden und organischen Aminen,

gemäß WO 92/07973 eine Behandlungslösung, die als wesentliche Komponenten in saurer wässriger Lösung H_2ZrF_6 und ein 3-(N-C_{1-4}alkyl-N-2-hydroxyethylaminomethyl)-4-hydroxystyrol-Polymer enthält.

Im Teilschritt a) sind auch solche Behandlungslösungen einsetzbar, bei denen die organischen Polymere ausgewählt sind aus Homo- und Copolymeren von Vinylpyrrolidon. Derartige Behandlungslösungen sind beschrieben in DE-A-100 05 113 und DE-A-101 31 723. Sofern demgemäß im erfindungsgemäßen Verfahren eine Behandlungslösung eingesetzt wird, die Copolymere von Vinylpyrrolidon enthält, können diese Copolymere außer Vinylpyrrolidon eines oder mehrere andere Monomere enthalten. Sie können also beispielsweise als Copolymere aus 2 Komponenten oder als Copolymere aus 3 Komponenten (= Terpolymere) vorliegen. Weiterhin können Mischungen von Homo- und zweikomponentigen Copolymeren, Homo- und Terpolymeren oder zweikomponentigen Copolymeren und Terpolymeren eingesetzt werden.

Als Homo- oder Copolymere von Vinylpyrrolidon kommen beispielsweise die in Tabelle 1 aufgelisteten Polymere bzw. Polymere der dort angeführten Monomere in Betracht. Copolymere von Vinylpyrrolidon mit Monomeren, die Caprolactam- oder Imidazol-Gruppen aufweisen, sind besonders bevorzugt.

Tabelle 1: Beispiele für Homo- oder Copolymere von Vinylpyrrolidon

Bezeichnung	Handelsname bzw. Hersteller
Vinylpyrrolidon, Homopolymer	Luviskol^{R}, BASF / ISP
Vinylpyrrolidon/Vinylacetat	Luviskol^{R}, BASF / ISP
Vinylpyrrolidon/Vinylcaprolactam	Luvitec^{R}, BASF
Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol	Luvitec^{R}, BASF, Sokalan^{R} HP 56, BASF
Vinylpyrrolidon/Vinylimidazoliummethylsulfat	Luvitec, BASF
Vinylpyrrolidon/Na-methacrylat	Luvitec^{R}, BASF
Vinylpyrrolidon/Olefine	ISP^{R}, Antaron
Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat	ISP^{R}
Vinylpyrrolidon/Dimethylaminopropylmethacrylamid	ISP^{R}, Styleze
Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat Ammoniumsalz	ISP^{R}, Gafquat
Vinylpyrrolidon/Vinylcaprolactam/Dimethylaminoethyl-methacrylat	ISP^{R}
Vinylpyrrolidon/Methacrylamidopropyltrimethylammonium-chlorid	ISP^{R}, Gafquat
Vinylpyrrolidon/Vinylcaprolactam/Dimethylaminoethyl-methacrylat	ISP^{R}, Advantage
Vinylpyrrolidon/Styrol	ISP^{R}, Antara

Enthält die Behandlungslösung im Teilschritt a) organische Polymere, so liegen diese vorzugsweise in Konzentrationen von mindestens 0,005 g/l, insbesondere mindestens 0,01 g/l, und bis zu 20 g/l, insbesondere bis zu 1 g/l vor.

Demgegenüber ist die Behandlungslösung für den Teilschritt b) vorzugsweise frei von organischen Polymeren. Ihr Einsatz im Teilschritt b) ist zwar ohne Nachteil möglich, bringt aber auch keinen wesentlichen technischen Vorteil mehr und ist daher unwirtschaftlich.

Im Teilschritt b) bedeutet die Formulierung „lösliche Anionen von Oxosäuren von Molybdän und/oder Wolfram in der Oxidationsstufe VI", dass die Verbindungen, in der Regel Salze, die die genannten Anionen enthalten, unter den in dieser Offenbarung beschriebe-

nen Bedingungen hinsichtlich Konzentrationen, pH-Werten und Temperaturen in der Behandlungslösung löslich sind. Dabei ist dem Fachmann bewusst, dass unter den genannten Bedingungen in der Behandlungslösung die Anionen der Oxosäuren von Molybdän und/oder Wolfram in der Oxidationsstufe VI durchaus in einer anderen Form vorliegen können, als sie eingebracht wurden. Entscheidend hierfür sind zum einen die pH-abhängigen Protolyse-Gleichgewichte der jeweiligen Anionen. Diese können also teilweise als freie Anionen, je nach pH-Wert aber auch in teil- oder völlig protonierter Form vorliegen. Außerdem ist dem Fachmann bekannt, dass die genannten Anionen je nach Temperatur, pH-Wert und Konzentration zum Kondensieren oder zur hydrolytischen Spaltung neigen. Auch hierfür ist die Lage der entsprechenden Gleichgewichte entscheidend. Beispielsweise können die Anionen der Oxosäuren von Molybdän und/oder Wolfram in der Oxidationsstufe VI in Form der Orthometallate, Metametallate, Parametallate, Polymetallate wie insbesondere Heptametallate oder als Heteropolymetallate eingebracht werden. Dabei werden hier unter „Metallate" die Molybdate oder die Wolframate verstanden. Sie werden vorzugsweise als Salze mit Kationen wie beispielsweise Natrium, Kalium, Lithium, Calcium, Cer, Barium, Magnesium, Strontium, Ammonium oder als entsprechende Säuren eingesetzt.

Die Metalloberflächen, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt werden können, sind vorzugsweise ausgewählt aus Oberflächen von Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl, aluminiertem Stahl, Zink, Aluminium, Magnesium oder Legierungen, die zu mindestens 50 Atomprozent aus Zink, Aluminium oder Magnesium bestehen. Dabei können auch unterschiedliche Metalloberflächen nebeneinander vorliegen, wie es im Automobilbau zunehmend der Fall ist. Besonders bei der Behandlung von Stahl zeigt das erfindungsgemäße Verfahren seine Vorteile. Insbesondere für diese Oberflächen gibt es bisher kein geeignetes Verfahren außer einer Phosphatierung, um die hohen Korrosionsschutz- und Lackhaftungsanforderungen im Fahrzeugbau zu erfüllen. Das erfindungsgemäße Verfahren führt bei Anwendung auf Stahloberflächen jedoch zu Eigenschaften hinsichtlich Korrosionsschutz und Lackhaftung, die denjenigen einer technisch fortgeschrittenen Phosphatierung vergleichbar sind.

Sowohl die erste als auch die zweite Behandlungslösung können Metallionen enthalten, die aus den zu behandelnden Oberflächen herausgelöst worden sind. Dies sind insbesondere Eisen-, Zink- und/oder Aluminiumionen. Diese können beispielsweise in Konzentrationen zwischen 0,001 und 1 g/l, insbesondere zwischen 0,005 und 0,5 g/l vorliegen.

Die zweite wässrige Lösung kann zusätzlich Komplexbildner enthalten, beispielsweise in Mengen von 0,01 bis 10 g/l, insbesondere von 0,05 bis 5 g/l. Bei geringeren Mengen geht der technische Vorteil zunehmend verloren. Größere Mengen bringen keinen weiteren Vorteil und sind daher unwirtschaftlich. Sie stören jedoch auch nicht. Die Komplexbildner können beispielsweise ausgewählt sein aus chelatisierenden Anionen von Hydroxycarbonsäuren oder von mehrbasischen Carbonsäuren wie beispielsweise Lactat, Oxalat, Citrat, Tartrat oder Gluconat. Acetylacetonat ist ebenfalls als Komplexbildner geeignet. Weitere geeignete Komplexbildner sind Amino-, Imino- oder Nitrilocarbonsäuren wie beispielsweise Ethylendiamintetraessigsäure oder Nitrilotriessigsäure oder deren Anionen. Mehrbasische Phosphonate, Phosphonocarboxylate oder Amino-, Imino- oder Nitriloalkylenphosphonate sind ebenfalls als Komplexbildner geeignet. Beispiele sind 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Nitrilotri(methylenphosphonsäure), Phosphonobutantricarbonsäure und weitere, dem Fachmann bekannte Phosphonsäuren mit ähnlichen Eigenschaften.

Die erste und/oder die zweite Behandlungslösung weist vorzugsweise einen pH-Wert von mindestens 1,5, insbesondere von mindestens 1,7, und bis zu 5, bevorzugt bis zu 4 auf. Dabei können die pH-Werte von erster und zweiter Behandlungslösung selbstverständlich unterschiedlich sein. Dabei ist es insbesondere für die zweite wässrige Lösung bevorzugt, dass diese Puffersubstanzen für den genannten pH-Bereich enthält.

Wie weiter oben erwähnt, bringt die Anwesenheit organischer Polymere in der zweiten wässrigen Lösung keinen signifikanten technischen Vorteil. Daher ist es aus wirtschaftlichen Gründen bevorzugt, dass diese nicht mehr als 5 mg/l organische Polymere enthält.

Zur Ausführung von Teilschritt a) können Behandlungsparameter gewählt werden, wie sie in der hierfür zitierten Literatur genannt sind. Dies gilt insbesondere für die Temperatur der ersten wässrigen Lösung, die Kontaktzeit mit der Metalloberfläche und die Art des Auftrags. Im zweiten Schritt b) bringt man die Metalloberflächen mit der wässrigen Lösung vorzugsweise für eine Zeitdauer im Bereich von 5 Sekunden bis zu 10 Minuten, insbesondere von 10 Sekunden bis 1 Minute in Kontakt. Dies kann, wie technisch geläufig, durch Eintauchen der Metalloberflächen in die Behandlungslösung, durch Besprühen mit der Behandlungslösung oder durch Kombinationen hiervon erfolgen. Die Temperatur der zweiten wässrigen Lösung beträgt dabei vorzugsweise mindestens 20 °C, insbesondere mindestens 30 °C, und vorzugsweise nicht mehr als 60 °C, insbesondere nicht mehr als 50 °C. Bei geringeren Temperaturen lässt die Wirkung der Behandlung zunehmend nach.

Höhere Temperaturen als die genannten Obergrenzen schaden nicht, sind jedoch nicht erforderlich und daher aufgrund des erhöhten Energiebedarfs wirtschaftlich nachteilig.

Ausführungsbeispiele

Abkürzungen:

s = Sekunden; min = Minuten; h = Stunden; d = Tage
VE-Wasser = vollentsalztes Wasser; CASS = Kupferbeschleunigter Salzsprühtest
EG = elektrolytisch verzinkter Stahl, CRS = kaltgewalzter Stahl
KTL = kathodischer Elektrotauchlack
Ridoline® und Ridosol® sind alkalische Reiniger der Anmelderin.
Sokalan® HP 56 ist ein Vinylimidazol-Vinylpyrrolidon-Copolymer (Fa. BASF), CAS-Nr 117197-37-2.
Molybdat wurde als Ammoniumsalz eingebracht.
PH-Werte wurden, falls erforderlich, nach unten mit Salpetersäure, nach oben mit Ammoniaklösung oder mit Natriumcarbonatlösung eingestellt.

Beispiel 1: MoO_4/ZrF_6 Spüle nach Konversionsbehandlung mit H_2ZrF_6/Sokalan HP56

Substrat: Aluminium AA 6016
Prozessfolge (Spritzapplikation):

1.	Reinigung:	Ridoline 7163 CF, 1,5 %; Ridosol 550 CF, 0,15 %; 80 s; 55 °C
2.	Spüle	Brauchwasser
3.	Spüle	VE Wasser
4.	Konversionsbehandlung:	108 s; 30 °C; pH 3,8 Badzusammensetzung: H_2ZrF_6-Säure (entsprechend 150 mg/l Zr) und Sokalan HP 56 (entsprechend 40 mg/l Festkörper)
5.	Reaktive Spüle	40 s, 30 °C; pH 1,8 Badzusammensetzung: H_2ZrF_6-Säure (entsprechend 50 mg/l Zr) und Molybdat (entsprechend 500 mg/l MoO_4^{2-})
6.	Spüle	VE Wasser
7.	Trocknen:	Pressluft

8. Lackieren: KTL Cathoguard 310, Fa. BASF; Schichtdicke ca. 20 µm

Korrosionstest:
Aluminium DIN 50021 CASS, 10 d; Unterwanderung am Ritz

Vergleichsbeispiel 1: Konversionsbehandlung mit H_2ZrF_6/Sokalan HP56 ohne Nachspülung

Substrat: Aluminium AA 6016
Prozessfolge (Spritzapplikation):

1. Reinigung: Ridoline 7163 CF, 1,5 %; Ridosol 550 CF, 0,15 %; 80 s; 55 °C
2. Spüle Brauchwasser
3. Spüle VE Wasser
4. Konversionsbehandlung: 108 s; 30 °C; pH 3,8
   Badzusammensetzung:
   H_2ZrF_6-Säure (entsprechend 150 mg/l Zr) und
   Sokalan HP 56 entsprechend 40 mg/l
5. Spüle VE Wasser
6. Trocknen: Pressluft
7. Lackieren: KTL Cathoguard 310, Fa. BASF; Schichtdicke ca. 20 µm

Korrosionstest:
Aluminium DIN 50021 CASS, 10 d; Unterwanderung am Ritz

Tab. 1:Ergebnisse Versuchsreihe 1

	Unterwanderung DIN 50021 CASS 10 d
Beispiel 1	0,8 mm
Vergleichsbeispiel 1	1,3 mm

Beispiel 2: MoO_4/ZrF_6 Spüle nach Konversionsbehandlung mit H_2ZrF_6/Sokalan HP56

Substrat: EG

Prozessfolge (Tauchapplikation):

1.	Reinigung:	Ridoline 1570, 3 %; Ridosol 1237, 0,3 %; 7 min; 55 °C
2.	Spüle	Brauchwasser
3.	Spüle	VE Wasser
4.	Konversionsbehandlung:	180 s; 30 °C; pH 3,8; mit dem Badansatz H_2ZrF_6-Säure (entsprechend 150 mg/l) und Sokalan HP 56 (entsprechend 37 mg/l Feststoffgehalt)
5.	Spüle	VE Wasser
6.	Reaktive Spüle	30 s, 30 °C; pH 1.8 Badzusammensetzung: H_2ZrF_6-Säure (entsprechend 50 mg/l Zr) und Molybdat (entsprechend 500 mg/l MoO_4^{2-})
7.	Spüle	VE Wasser
8.	Trocknen:	Pressluft
9.	Lackieren:	KTL Cathoguard 310, Fa. BASF; Schichtdicke ca. 20 µm

Vergleichsbeispiel 2: Konversionsbehandlung mit H_2ZrF_6/Sokalan HP56 ohne Nachspülung

Substrat: EG

Prozessfolge (Tauchapplikation):

1.	Reinigung:	Ridoline 1570, 3 %; Ridosol 1237, 0,3 %; 7 min; 55 °C
2.	Spüle	Brauchwasser
3.	Spüle	VE Wasser
4.	Konversionsbehandlung:	180 s; 30 °C; pH 3,8; mit dem Badansatz H_2ZrF_6-Säure (entsprechend 150 mg/l) und Sokalan HP 56 (entsprechend 37 mg/l Feststoffgehalt)
5.	Spüle	VE Wasser
6.	Trocknen:	Pressluft
7.	Lackieren:	KTL Cathoguard 310, Fa. BASF; Schichtdicke ca. 20 µm

Lackhaftungstest:

EG Salzwasserlagerungstest (5 % NaCl Lösung, 40 °C, 6 d; Steinschlag gemäß VDA 621-427 vorher und nachher)

Tab. 2:Ergebnisse Versuchsreihe 2

	Steinschlag (K-Wert, 1 – 10) 1 = sehr gut, 10 nicht akzeptabel
Beispiel 2	K2,5
Vergleichsbeispiel 2	K3,5

Beispiele 3a und 3b: MoO_4/ZrF_6 Spüle nach Konversionsbehandlung mit H_2ZrF_6/Sokalan HP56

Substrat: EG

Prozessfolge (Tauchapplikation):

1. Reinigung: Ridoline 1570, 3 %; Ridosol 1237, 0,3 %; 7 min; 55 °C
2. Spüle Brauchwasser
3. Spüle VE Wasser
4. Konversionsbehandlung: 180 s; 30 °C; pH 3,8, mit dem Badansatz H_2ZrF_6-Säure (entsprechend 150 mg/l) und Sokalan HP 56 (entsprechend 37 mg/l Feststoffgehalt)
5. Spüle VE Wasser
6. Reaktive Spüle 60 s, 30 °C; pH 1.8 Badzusammensetzung: H_2ZrF_6-Säure (entsprechend 50 mg/l Zr), MoO_4^{2-} gemäß Tabelle (Beispiel 3a und 3b)
7. Spüle VE Wasser
8. Trocknen: Pressluft
9. Lackieren: KTL Cathoguard 310, Fa. BASF; Schichtdicke ca. 20 µm und Vollaufbau (Automobilqualität)

Vergleichsbeispiel 3a: Konversionsbehandlung mit H_2ZrF_6/Sokalan HP56 ohne Nachspülung

Substrat: EG

Prozessfolge (Tauchapplikation):

1.	Reinigung:	Ridoline 1570, 3 %; Ridosol 1237, 0,3 %; 7 min; 55 °C
2.	Spüle	Brauchwasser
3.	Spüle	VE Wasser
4.	Konversionsbehandlung:	180 s; 30 °C; pH 3,8; mit dem Badansatz H_2ZrF_6-Säure (entsprechend 150 mg/l) (Sokalan HP 56, entsprechend 37 mg/l Feststoffgehalt)
5.	Spüle	VE Wasser
6.	Trocknen:	Pressluft
7.	Lackieren:	KTL Cathoguard 310, Fa. BASF; Schichtdicke ca. 20 µm und Vollaufbau (Automobilqualität)

Vergleichsbeispiele 3b und 3c: MoO_4 Spüle (ohne ZrF_6) nach Konversionsbehandlung mit H_2ZrF_6/Sokalan HP56

1.	Reinigung:	Ridoline 1570, 3 %; Ridosol 1237, 0,3 %; 7 min; 55 °C
2.	Spüle	Brauchwasser
3.	Spüle	VE Wasser
4.	Konversionsbehandlung:	180 s; 30 °C; pH 3,8 mit dem Badansatz H_2ZrF_6-Säure (entsprechend 150 mg/l) und Sokalan HP 56 (entsprechend 37 mg/l Feststoffgehalt)
5.	Spüle	VE Wasser
6.	Reaktive Spüle	60 s, 30 °C; pH 1.8 Badzusammensetzung: MoO_4^{2-} entsprechend Tab. 3
7.	Spüle	VE Wasser
8.	Trocknen:	Pressluft
9.	Lackieren:	KTL Cathoguard 310, Fa. BASF; Schichtdicke ca. 20 µm und Vollaufbau (Automobilqualität)

Lackhaftungsteste

EG Wechselklimatest VDA 621-415, 70 d; Steinschlag gemäß VDA 621-427 vorher und nachher

Tab. 3: Ergebnisse Versuchsreihe 3

	MoO_4^{2-} in mg/l	Steinschlag (K-Wert, 1 – 10) 1 = sehr gut, 10 nicht akzeptabel
Beispiel 3a	100	K2,0
Beispiel 3b	500	K3,0
Vergleichsbeispiel 3a	-	K3,7
Vergleichsbeispiel 3b	100	K9,7
Vergleichsbeispiel 3c	500	K10,0

Beispiel 4: MoO_4/ZrF_6 Spüle mit unterschiedlichem pH nach Konversionsbehandlung mit H_2ZrF_6/Sokalan HP56

Substrat: EG

Prozessfolge (Spritzapplikation):

1. Reinigung: Ridoline 7163 CF, 1,5 %; Ridosol 550 CF, 0,15 %; 80 s; 55 °C
2. Spüle Brauchwasser
3. Spüle VE Wasser
4. Konversionsbehandlung: 108 s; 30 °C; pH 3,8
   Badzusammensetzung:
   H_2ZrF_6-Säure (entsprechend 150 mg/l Zr) und
   Sokalan HP 56 (entsprechend 37 mg/l Festkörper)
5. Reaktive Spüle 40 s, 30 °C;
   Badzusammensetzung:

	H_2ZrF_6-Säure (entsprechend 50 mg/l Zr) und Molybdat (entsprechend 500 mg/l MoO_4^{2-}); pH Werte gemäß Tabelle 4 eingestellt
6. Spüle	VE Wasser
7. Trocknen:	Pressluft
8. Lackieren:	KTL Cathoguard 310, Fa. BASF; Schichtdicke ca. 20 µm

Lackhaftungstest:

EG	Salzwasserlagerungstest (5 % NaCl Lösung, 40 °C, 6 d; Steinschlag gemäß VDA 621-427 vorher und nachher)

Vergleichsbeispiel 4: Konversionsbehandlung mit H_2ZrF_6/Sokalan HP56 ohne Nachspülung

Substrat: EG

Prozessfolge (Spritzapplikation):

1. Reinigung:	Ridoline 7163 CF, 1,5 %; Ridosol 550 CF, 0,15 %; 80 s; 55 °C
2. Spüle	Brauchwasser
3. Spüle	VE Wasser
4. Konversionsbehandlung:	108 s; 30 °C; Badzusammensetzung: H_2ZrF_6-Säure (entsprechend 150 mg/l Zr) und Sokalan HP 56 entsprechend 40 mg/l
5. Spüle	VE Wasser
6. Trocknen:	Pressluft
7. Lackieren:	KTL Cathoguard 310, Fa. BASF; Schichtdicke ca. 20 µm

Lackhaftungstest:

EG	Salzwasserlagerungstest (5 % NaCl Lösung, 40 °C, 6 d; Steinschlag gemäß VDA 621-427 vorher und nachher)

Tab. 4:Ergebnisse Versuchsreihe 4

	pH	Steinschlag (K-Wert, 1 – 10) 1 = sehr gut, 10 nicht akzeptabel
Beispiel 4 a	2.8	K7.3
Beispiel 4 b	2.4	K7.2
Beispiel 4 c	2.0	K6.3
Vergleichsbeispiel 4	-	K9.5

Beispiel 5: Verfahren eingesetzt als Nachspüle nach Konversionsbehandlung

Substrat: CRS

Prozessfolge (Tauchapplikation):

1. Reinigung: Ridoline 1570, 2 %; Ridosol 1237, 0,3 %; 5 min; 55 °C
2. Spüle Wasser
3. Spüle VE Wasser
4. Konversionsbehandlung: 180 s; 30 °C ; pH 4,0; Badzusammensetzung: H_2ZrF_6-Säure (entsprechend 150 mg/l Zr) und 40 mg/l Polymer (Phenol-Salicylsäure-Formaldehydharz gepfropft mit 0,5 Teilen Imidazol bezogen auf Phenol (Verhältnis Phenol/Salicylsäure 1:1))
5. Spüle VE Wasser
6. Reaktive Spüle 60 s, 30 °C; Badzusammensetzung: H_2ZrF_6-Säure (entsprechend 50 mg/l Zr) und Molybdat (entsprechend 500 mg/l MoO_4^{2-}); pH 2,8
7. Spüle VE Wasser
8. Trocknen: Pressluft
9. Lackieren: Polyester PES 5807/RAL 5009 GL (TIGC-frei), Firma IGP); ca. 60-80 µm

Vergleichsbeispiel 5a: Konversionsverfahren wie 5 ohne reaktive Nachspüle

Substrat: CRS

Prozessfolge (Tauchapplikation):

1. Reinigung: Ridoline 1570, 2 %; Ridosol 1237, 0,3 %; 5 min; 55 °C
2. Spüle Wasser
3. Spüle VE Wasser
4. Konversionsbehandlung: 180 s; 30 °C ; pH 3,0; Badzusammensetzung: H_2ZrF_6-Säure (entsprechend 150 mg/l Zr) und 40 mg/l Polymer (Phenol-Salicylsäure-Formaldehydharz gepfropft mit 0,5 Teilen Imidazol bezogen auf Phenol (Verhältnis Phenol/Salicylsäure 1:1))
5. Spüle VE Wasser
6. Trocknen: Pressluft
7. Lackieren: Polyester PES 5807/RAL 5009 GL (TIGC-frei), Firma IGP); ca. 60-80 µm

Vergleichsbeispiel 5b: Nachspüle aus 5 eingesetzt als Konversionsbad

Substrat: CRS

Prozessfolge (Tauchapplikation):

1. Reinigung: Ridoline 1570, 2 %; Ridosol 1237, 0,3 %; 5 min; 55 °C
2. Spüle Wasser
3. Spüle VE Wasser
4. Konversionsbehandlung: 180 s; 30 °C; Badzusammensetzung: H_2ZrF_6-Säure (entsprechend 50 mg/l Zr) und Molybdat (entsprechend 500 mg/l MoO_4^{2-}); pH 2,8
5. Spüle VE Wasser
6. Trocknen: Pressluft
7. Lackieren: Polyester PES 5807/RAL 5009 GL (TIGC-frei), Firma IGP); ca. 60-80 µm

Tab. 5 Beispiel 5

Versuch	Korrosionsschutz (DIN 50021 SS, 21 d) U/2 in mm
Beispiel 5	2,3
Vergleichsbeispiel 5a	2,9
Vergleichsbeispiel 5b	> 15

Patentansprüche

1. Verfahren zur zweistufigen Korrosionsschutzbehandlung von Metalloberflächen, wobei man die Metalloberflächen
a) in einem ersten Schritt mit einer chromfreien ersten wässrigen Lösung mit einem pH-Wert im Bereich von 1,5 bis 5 in Kontakt bringt, die insgesamt mindestens 0,01 g/l, vorzugsweise mindestens 0,025 g/l, und bis zu 10 g/l, vorzugsweise bis zu 1 g/l, insbesondere bis zu 0,5 g/l Ti- und/oder Zr- und/oder Si-Ionen sowie mindestens eine solche Menge an Fluorid enthält, dass das Atomverhältnis Ti zu F und/oder Zr zu F und/oder Si zu F im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 6 liegt, und danach, mit oder ohne Zwischenspülung mit Wasser,
b) in einem zweiten Schritt mit einer chromfreien zweiten wässrigen Lösung mit einem pH-Wert im Bereich von 1,5 bis 5 in Kontakt bringt, die insgesamt mindestens 0,01 g/l, vorzugsweise mindestens 0,025 g/l, und bis zu 10 g/l, vorzugsweise bis zu 1 g/l, insbesondere bis zu 0,5 g/l Ti- und/oder Zr- und/oder Si-Ionen sowie mindestens eine solche Menge an Fluorid enthält, dass das Atomverhältnis Ti zu F und/oder Zr zu F und/oder Si zu F im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 6 liegt, und die zusätzlich eine solche Menge löslicher Anionen von Oxosäuren von Molybdän und/oder Wolfram in der Oxidationsstufe VI enthält, dass die Gesamtkonzentration von Molybdän und/oder Wolfram, berechnet als MoO_4^{2-} und/oder WO_4^{2-}, im Bereich von 5 bis 1500 mg/l liegt.

2. Verfahren zur Herstellung eines lackierte Metallteile enthaltenden Bauteils, wobei man
I) Bleche aus Metall, die eine Beschichtung auf Basis organischer Polymere tragen, schneidet und/oder stanzt und/oder umformt und die hierdurch erhaltenen Metallteile zur Herstellung des Bauteils zusammenfügt, wobei Bereiche der Metalloberfläche des Blechs entstehen, die nicht von der Beschichtung auf Basis organischer Polymere bedeckt sind;
II) das zusammengefügte Bauteil reinigt,
III) das gereinigte zusammengefügte Bauteil einer Verfahrensfolge unterzieht, die auf den im Teilschritt I) entstandenen Bereichen der Metalloberfläche, die nicht von der Beschichtung auf Basis organischer Polymere bedeckt sind, eine Passivierungsschicht erzeugt, die keine Zinkphosphatschicht darstellt, wobei man die Bereiche der Metalloberfläche des Blechs, die nicht von der Beschichtung auf

Basis organischer Polymere bedeckt sind
a) in einem ersten Schritt mit einer chromfreien ersten wässrigen Lösung mit einem pH-Wert im Bereich von 1,5 bis 5 in Kontakt bringt, die insgesamt mindestens 0,01 g/l, vorzugsweise mindestens 0,025 g/l, und bis zu 10 g/l, vorzugsweise bis zu 1 g/l, insbesondere bis zu 0,5 g/l Ti- und/oder Zr- und/oder Si-Ionen sowie mindestens eine solche Menge an Fluorid enthält, dass das Atomverhältnis Ti zu F und/oder Zr zu F und/oder Si zu F im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 6 liegt, und danach, mit oder ohne Zwischenspülung mit Wasser,
b) in einem zweiten Schritt mit einer chromfreien zweiten wässrigen Lösung mit einem pH-Wert im Bereich von 1,5 bis 5 in Kontakt bringt, die insgesamt mindestens 0,01 g/l, vorzugsweise mindestens 0,025 g/l, und bis zu 10 g/l, vorzugsweise bis zu 1 g/l, insbesondere bis zu 0,5 g/l Ti- und/oder Zr- und/oder Si-Ionen sowie mindestens eine solche Menge an Fluorid enthält, dass das Atomverhältnis Ti zu F und/oder Zr zu F und/oder Si zu F im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 6 liegt, und die zusätzlich eine solche Menge löslicher Anionen von Oxosäuren von Molybdän und/oder Wolfram in der Oxidationsstufe VI enthält, dass die Gesamtkonzentration von Molybdän und/oder Wolfram, berechnet als MoO_4^{2-} und/oder WO_4^{2-}, im Bereich von 5 bis 1500 mg/l liegt,
IV) erwünschtenfalls, aber nicht zwingend das im Teilschritt c) behandelte Bauteil ein- oder mehrmals mit Wasser spült und
V) mit einer Lackschicht beschichtet.

3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalloberflächen ausgewählt sind aus Oberflächen von Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl, aluminiertem Stahl, Zink, Aluminium, Magnesium oder Legierungen, die zu mindestens 50 Atomprozent aus Zink, Aluminium oder Magnesium bestehen.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die erste wässrige Lösung zusätzlich mindestens 0,005 g/l, vorzugsweise mindestens 0,01 g/l, und bis zu 20 g/l, vorzugsweise bis zu 1 g/l organische Polymere enthält.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite wässrige Lösung zusätzlich Komplexbildner enthält.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die erste und/oder die zweite wässrige Lösung einen pH-Wert von mindestens 1,5, bevorzugt von mindestens 1,7, und bis zu 5, bevorzugt bis zu 4 aufweisen.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite wässrige Lösung zusätzlich Puffersubstanzen für den pH-Bereich 1,5 bis 5 enthält.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite wässrige Lösung nicht mehr als 5 mg/l organische Polymere enthält.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Metalloberflächen im zweiten Schritt b) für eine Zeitdauer im Bereich von 5 Sekunden bis 10 Minuten, vorzugsweise 10 Sekunden bis eine Minute mit der zweiten wässrigen Lösung in Kontakt bringt.

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite wässrige Lösung eine Temperatur von mindestens 20 °C, vorzugsweise von mindestens 30 °C, und nicht mehr als 60 °C, vorzugsweise nicht mehr als 50 °C aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/012323

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C23C22/83 C23C22/34 C23C22/44 B05D5/00 B05D7/00
C23C22/73

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C23C B05D

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.
A	EP 0 492 713 A (METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT) 1 July 1992 (1992-07-01) claims	1-10
A	EP 1 201 788 A (CALSONICKANSEI CORP; NIHON PARKERIZING CO., LTD) 2 May 2002 (2002-05-02) claims; example 4	1-10
A	EP 1 206 977 A (CHEMETALL GMBH) 22 May 2002 (2002-05-22) claims; example 4	1-10

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
4 February 2005	15/02/2005

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Mauger, J

2

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/012323

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 95/20061 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; BEIERSDORF, WOLF-DIETER; GRUB) 27 July 1995 (1995-07-27) claims; example 14	1-10
A	DE 101 31 723 A1 (HENKEL KGAA) 16 January 2003 (2003-01-16) cited in the application claims; examples	1-10
A	WO 98/47631 A (HENKEL CORPORATION) 29 October 1998 (1998-10-29) claims	2

2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/012323

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0492713 A	01-07-1992	DE 4041091 A1	25-06-1992
		BR 9105374 A	25-08-1992
		CA 2057825 A1	22-06-1992
		CS 9103866 A3	15-07-1992
		EP 0492713 A1	01-07-1992
		HU 59728 A2	29-06-1992
		JP 4276087 A	01-10-1992
		MX 9102653 A1	01-06-1992
		PL 292868 A1	24-08-1992
		PT 99880 A	31-12-1992
EP 1201788 A	02-05-2002	JP 2000345362 A	12-12-2000
		AU 760097 B2	08-05-2003
		AU 5103800 A	28-12-2000
		BR 0011081 A	19-03-2002
		EP 1201788 A1	02-05-2002
		CN 1353776 T	12-06-2002
		WO 0075397 A1	14-12-2000
		TW 452641 B	01-09-2001
EP 1206977 A	22-05-2002	US 6488990 B1	03-12-2002
		CA 2358619 A1	06-04-2002
		EP 1206977 A2	22-05-2002
WO 9520061 A	27-07-1995	DE 4401566 A1	27-07-1995
		AT 164890 T	15-04-1998
		DE 59501848 D1	14-05-1998
		WO 9520061 A1	27-07-1995
		EP 0739429 A1	30-10-1996
		US 6440231 B1	27-08-2002
DE 10131723 A1	16-01-2003	BR 0210725 A	20-07-2004
		CA 2453138 A1	09-01-2003
		CZ 20033572 A3	10-11-2004
		WO 03002781 A1	09-01-2003
		EP 1402083 A1	31-03-2004
		JP 2004533542 T	04-11-2004
		SK 16192003 A3	04-05-2004
		US 2004151619 A1	05-08-2004
WO 9847631 A	29-10-1998	US 5958511 A	28-09-1999
		AU 747343 B2	16-05-2002
		AU 6967498 A	13-11-1998
		BR 9808561 A	23-05-2000
		CA 2286220 A1	29-10-1998
		DE 69824715 D1	29-07-2004
		EP 0975439 A1	02-02-2000
		WO 9847631 A1	29-10-1998
		ZA 9803260 A	19-10-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/012323

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C23C22/83 C23C22/34 C23C22/44 B05D5/00 B05D7/00
C23C22/73

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C23C B05D

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.
A	EP 0 492 713 A (METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT) 1. Juli 1992 (1992-07-01) Ansprüche	1-10
A	EP 1 201 788 A (CALSONICKANSEI CORP; NIHON PARKERIZING CO., LTD) 2. Mai 2002 (2002-05-02) Ansprüche; Beispiel 4	1-10
A	EP 1 206 977 A (CHEMETALL GMBH) 22. Mai 2002 (2002-05-22) Ansprüche; Beispiel 4	1-10

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] 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
4. Februar 2005	15/02/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	Mauger, J

2

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Januar 2004)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 95/20061 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; BEIERSDORF, WOLF-DIETER; GRUB) 27. Juli 1995 (1995-07-27) Ansprüche; Beispiel 14	1-10
A	DE 101 31 723 A1 (HENKEL KGAA) 16. Januar 2003 (2003-01-16) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele	1-10
A	WO 98/47631 A (HENKEL CORPORATION) 29. Oktober 1998 (1998-10-29) Ansprüche	2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/012323

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0492713	A	01-07-1992	DE	4041091 A1	25-06-1992
			BR	9105374 A	25-08-1992
			CA	2057825 A1	22-06-1992
			CS	9103866 A3	15-07-1992
			EP	0492713 A1	01-07-1992
			HU	59728 A2	29-06-1992
			JP	4276087 A	01-10-1992
			MX	9102653 A1	01-06-1992
			PL	292868 A1	24-08-1992
			PT	99880 A	31-12-1992
EP 1201788	A	02-05-2002	JP	2000345362 A	12-12-2000
			AU	760097 B2	08-05-2003
			AU	5103800 A	28-12-2000
			BR	0011081 A	19-03-2002
			EP	1201788 A1	02-05-2002
			CN	1353776 T	12-06-2002
			WO	0075397 A1	14-12-2000
			TW	452641 B	01-09-2001
EP 1206977	A	22-05-2002	US	6488990 B1	03-12-2002
			CA	2358619 A1	06-04-2002
			EP	1206977 A2	22-05-2002
WO 9520061	A	27-07-1995	DE	4401566 A1	27-07-1995
			AT	164890 T	15-04-1998
			DE	59501848 D1	14-05-1998
			WO	9520061 A1	27-07-1995
			EP	0739429 A1	30-10-1996
			US	6440231 B1	27-08-2002
DE 10131723	A1	16-01-2003	BR	0210725 A	20-07-2004
			CA	2453138 A1	09-01-2003
			CZ	20033572 A3	10-11-2004
			WO	03002781 A1	09-01-2003
			EP	1402083 A1	31-03-2004
			JP	2004533542 T	04-11-2004
			SK	16192003 A3	04-05-2004
			US	2004151619 A1	05-08-2004
WO 9847631	A	29-10-1998	US	5958511 A	28-09-1999
			AU	747343 B2	16-05-2002
			AU	6967498 A	13-11-1998
			BR	9808561 A	23-05-2000
			CA	2286220 A1	29-10-1998
			DE	69824715 D1	29-07-2004
			EP	0975439 A1	02-02-2000
			WO	9847631 A1	29-10-1998
			ZA	9803260 A	19-10-1998