

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 187 917
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 85114639.9

(22)

Anmeldetag: 18.11.85

(51)

Int. Cl.⁴: C 23 C 22/24

C 23 C 22/12, C 23 C 22/17
C 23 C 22/22, C 23 F 11/00
C 23 F 11/18, B 05 D 3/02
B 05 D 7/14, C 09 D 5/08

(30)

Priorität: 09.01.85 DE 3500443

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.07.86 Patentblatt 86/30

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT NL SE

(71)

Anmelder: Gerhard Collardin GmbH
Widdersdorfer Strasse 215 Postfach 30 04 09
D-5000 Köln(DE)

(72)

Erfinder: Schellenberg, Lutz
Christian-Hünsele-Strasse 23
D-5000 Köln 40(DE)

(72)

Erfinder: Hamacher, Matthias
Hermülheimer Strasse 21
D-5030 Hürth-Gleuel(DE)

(54)

Verfahren zur Verbesserung des Korrosionsschutzes autophoretisch abgeschiedener Harzschichten auf Metalloberflächen.

(57)

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung des Korrosionsschutzes autophoretisch abgeschiedener Harzschichten auf Metalloberflächen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die nach an sich bekannten Methoden gereinigten, mit einem beliebigen organischen Harz autophoretisch beschichteten und gegebenenfalls mit Wasser gespülten Metalloberflächen

a) mit einer wässrigen Lösung eines gut in Wasser löslichen Salzes eines Metalles aus der Gruppe Strontium, Barium, Blei, Nickel, Kupfer und Zink bei einem pH-Wert im Bereich von 4,5 bis 8,5 in Kontakt bringt,

b) die in dem organischen Film verbleibenden Metallsalze durch Behandlung mit einer sechswertigen und gegebenenfalls auch dreiwertigen Chrom enthaltenden wässrigen Lösung in Chromate überführt und

c) die Metallchromate enthaltende organische Schicht in an sich bekannter Weise trocknet und/oder bei erhöhter Temperatur einbrennt.

EP 0 187 917 A1

05

10

Verfahren zur Verbesserung des Korrosionsschutzes
autophoretisch abgeschiedener Harzschichten
auf Metalloberflächen

15

Die Erfindung betrifft ein Verfahren, mit dem der Korrosionsschutz autophoretisch auf Metalloberflächen abgeschiedener Harzschichten im Vergleich mit bisher bekannte Verfahren deutlich verbessert werden kann.

20

Der verbessernde Einfluß anorganischer Pigmente auf den Korrosionsschutz autophoretisch abgeschiedener organischer Beschichtungen auf verschiedenen Metalloberflächen ist seit langer Zeit bekannt. So wird in der US-PS 4 030 945 vorgeschlagen, mit organischen Harzen autophoretisch beschichtete Metalloberflächen im Anschluß an die eigentliche Beschichtungsreaktion mit verdünnten wässrigen Lösungen zu spülen, die sechswertiges Chrom allein oder sechswertiges Chrom neben reduzierten Chrom-Verbindungen enthalten. Für die Spüllösungen werden wasserlösliche, sechswertiges Chrom enthaltende Verbindungen, z.B. Chromsäure, Kaliumdichromat, Magnesiumdichromat, Kaliumchromat oder

35

- 05 Natriumchromat eingesetzt, wobei auch der Einsatz wässriger Lösungen von Chromsäure zusammen mit wasserlöslichen Salzen der jeweiligen Metalle möglich ist. Das Spülen von mit organischen Schichten überzogenen Metalloberflächen mit derartigen Lösungen wird auch in der US-PS 4 186 226 beschrieben, wobei als Quelle für Chrom in den Lösungen bevorzugt Natriumdichromat verwendet wird.
- 10 In weiteren bekannten Verfahren zur Verbesserung des Korrosionsschutzes autophoretisch beschichteter Metalloberflächen werden als Korrosionsschutzpigmente Barium-, Strontium-, Zink- oder Bleiverbindungen eingesetzt, wobei man bevorzugt die Chromate der genannten Metalle
- 15 verwendet. Diese Chromate sind ausnahmslos schlecht in Wasser löslich.
- 20 Grundsätzlich ist es jedoch möglich, die genannten anorganischen Pigmente, die für einen verbesserten Korrosionsschutz Sorge tragen sollen, unmittelbar in das Beschichtungsbad zu geben. Das autophoretische Beschichtungsverfahren basiert, wie aus zahlreichen Publikationen bekannt ist, darauf, daß die saure wässrige Harzdispersion die zu beschichtende Metalloberfläche
- 25 anbeizt und dabei Metallionen der zu beschichtenden Metallschicht in Lösung gehen. Diese positiven Ladungsträger koagulieren die stabilisierte Harzdispersion in der Nähe der Metalloberfläche, wodurch eine homogene Beschichtung der Metalloberfläche mit dem
- 30 organischen Harz bewirkt wird. Durch den niedrigen pH-Wert dieses Beschichtungsverfahrens (zwischen 1,5 und 4,0) werden auch die genannten Korrosionsschutzpigmente, die in Wasser nur eine geringe Löslichkeit aufweisen, mehr oder weniger schnell in eine lösliche
- 35 Form umgewandelt. Sie können zwar in dieser Form

gleichzeitig mit den organischen Harzteilen ab-
geschieden werden, tragen aber andererseits in uner-
wünschter Weise zu einer vermehrten Koagulation der
Harzdispersion bei, die unter Umständen sogar zu einem
Zusammenbruch der stabilen Harzdispersion durch voll-
ständige Koagulation führt.

Die Erfindung stellte sich die Aufgabe, den Nachteil
der Anwendung derartiger Korrosionsschutzpigmente in
autophoretischen Beschichtungsbädern zu überwinden. Es
wurde nämlich überraschenderweise gefunden, daß stabi-
le organische Schichten mit ausgezeichneten Korro-
sionsschutz-Eigenschaften auf Metalloberflächen erhal-
ten werden können, wenn man die Metalloberflächen nach
der eigentlichen Beschichtungsreaktion vor einem
Trocknen des organischen Harzfilms in eine wässrige
Metallsalzlösung taucht und die in dem organischen
Film verbliebenen Metallsalze durch anschließendes
Tauchen in eine wässrige, sechswertiges und gegebenen-
falls auch dreiwertiges Chrom enthaltende Spüllösung
in Chromate überführt und anschließend die Chromate
enthaltende Beschichtung der Metalloberfläche trocknet
und einbrennt.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur
Verbesserung des Korrosionsschutzes autophoretisch
abgeschiedener Harzschichten auf Metalloberflächen,
das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die nach an-
sich bekannten Methoden gereinigten, mit einem belie-
bigen organischen Harz autophoretisch beschichteten
und gegebenenfalls mit Wasser gespülten Metallober-
flächen

a) mit einer wässrigen Lösung eines gut in Wasser
löslichen Salzes eines Metalles aus der Gruppe
Strontium, Barium, Blei, Nickel, Kupfer und Zink
bei einem pH-Wert im Bereich von 4,5 bis 8,5 in
Kontakt bringt,

- b) die in dem organischen Film verbleibenden Metallsalze durch Behandlung mit einer sechswertigen und gegebenenfalls auch dreiwertigen Chrom enthaltenden wässrigen Lösung in Chromate überführt und
- 05 c) die Metallchromate enthaltende organische Schicht in an sich bekannter Weise trocknet und/oder bei erhöhter Temperatur einbrennt.

10 Als Metalloberflächen können für das erfindungsgemäße Verfahren Oberflächen von Metallen wie Aluminium, Zink, Eisen, Nickel, Zinn, Blei und Chrom oder deren Legierungen verwendet werden. Darunter fallen auch Metalloberflächen, die mit einem der genannten Metalle oder einer ihrer Legierungen überzogen sind.

15 Die genannten Metalloberflächen werden nach an sich bekannten Methoden mechanisch und/oder chemisch, z.B. durch Behandlung mit einer alkalischen Reinigerlösung, gereinigt und damit für den Verfahrensschritt des autophoretischen Beschichtens vorbereitet.

20

Nachfolgend werden die gereinigten Metalloberflächen durch Behandlung mit einer wässrigen sauren Dispersion eines organischen Harzes autophoretisch beschichtet.

25 Die für diesen Beschichtungsschritt verwendbaren organischen Harze sind allgemein bekannt und im Handel erhältlich. So sind beispielsweise Dispersionen von Styrol-Butadien-Copolymeren, Acrylsäurecopolymeren, Acrylnitril-Butadien-Copolymeren, Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, Polyethylenhomopolymeren oder anderer

30 aus dem Stand der Technik bekannter Harze verwendbar.

Gegebenenfalls werden die mit einem organischen Harz autophoretisch beschichteten Metalloberflächen vor der Weiterbehandlung mit Wasser gespült.

- 05 Erfindungsgemäß werden nun die mit einem organischen Harz beschichteten und noch nicht getrockneten Metalloberflächen mit einer wässrigen Lösung eines gut in Wasser löslichen Salzes eines Metalles aus der Gruppe Strontium, Barium, Blei, Nickel, Kupfer und Zink in
10 Kontakt gebracht. Bevorzugt werden Blei- oder Nickelsalze verwendet.

- Die Anionen der erfindungsgemäß verwendbaren Salze unterliegen einerseits der Forderung, mit den jeweiligen Metallkationen gut in Wasser lösliche Salze zu
15 bilden. Sie dürfen zudem nicht zur Gruppe derjenigen Anionen gehören, die in irgendeiner Weise schädlich auf das Ergebnis des erfindungsgemäßen Verfahrens einwirken. Beispielsweise sind Salze der Halogenwasserstoffsäuren oder der Schwefelsäure erfindungsgemäß
20 nicht geeignet, da die Anionen, z.B. Cl^- und SO_4^{2-} bekanntermaßen korrosiv auf Metalloberflächen wirken und ihre Lösungen daher den Zweck, den Korrosionsschutz auf Metalloberflächen zu verbessern, zumindest
25 zum Teil kompensieren.

- Zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren haben sich Salze der genannten Metalle mit Anionen organischer Carbonsäuren besonders bewährt. Es können
30 beispielsweise die Ethanate (Acetate), Propanate (Propionate) oder auch Salze höherer Carbonsäuren oder Dicarbonsäuren verwendet werden. Bevorzugt werden die Ethanate (Acetate) der genannten Metalle, da beim Einbrennen des abgeschiedenen Überzugs in Gegenwart von
35 Cr(VI)-Ionen davon ausgegangen werden kann, daß sich die Anionen zu CO_2 und H_2O zersetzen. Diese Zerset-

zungsprodukte beeinflussen den Korrosionsschutz der Metalloberflächen nicht negativ.

05 Der Gehalt an Metallsalzen in den wässrigen Lösungen, mit denen erfindungsgemäß die autophoretisch beschichteten Metalloberflächen behandelt werden, kann in weiten Grenzen schwanken. Er liegt zwischen 1 und 10 g Metallion pro Liter Anwendungslösung, bevorzugt bei 2,5 bis 7 g Metallion pro Liter Anwendungslösung.

10 Die wässrigen Lösungen weisen bei der Behandlung der Metalloberflächen einen pH-Wert im Bereich von 4,5 bis 8,5 auf. Gegebenenfalls kann unter Verwendung der Säure, deren Salz zur Verbesserung des Korrosionsschutzes eingesetzt wird, der pH-Wert innerhalb des genannten Bereiches erniedrigt werden. So werden Blei- oder
15 Nickelethanat enthaltende Lösungen mit Ethansäure (Essigsäure) auf einen pH-Wert im Bereich von 4,9 bis 5,3 eingestellt.

20 Die wie oben beschrieben vorbereiteten und mit einem organischen Harz beschichteten Metalloberflächen werden nach an sich bekannten Methoden mit den genannten Salzlösungen in Kontakt gebracht. Dies kann darin bestehen, daß die beschichteten Metallplatten in die
25 Metallsalzlösungen eingetaucht, mit diesen Lösungen besprüht oder auch in kombinierten Tauch-/Sprüh-Verfahren behandelt werden. Die Behandlungszeit liegt bei 30 bis 120 sec, bevorzugt bei 90 sec. Die Salzlösungen haben dabei Temperaturen im Bereich von 4 bis 50°C; bevorzugt wird eine Behandlung bei 20°C.
30

Im Verlauf der Behandlung der beschichteten Metalloberfläche mit einer wässrigen Metallsalzlösung werden die Salze in die noch weiche organische Schicht einge-

baut. Sie sind jedoch weiteren chemischen Reaktionen zugänglich und werden erfindungsgemäß in einem nachfolgenden Schritt mit einer Chrom enthaltenden wässrigen Lösung behandelt, wobei die jeweiligen organischen Metallsalze in die entsprechenden Chromate überführt werden.

Die für den Schritt der Überführung der wasserlöslichen Metallsalze in die entsprechenden Chromate benötigte wässrige Lösung enthält wasserlösliche sechswertige Chromverbindungen. Beispiele solcher Verbindungen sind Chromsäure, Kaliumdichromat, Magnesiumdichromat, Kaliumchromat und Natriumchromat. Grundsätzlich kann jede Chrom enthaltende Verbindung verwendet werden, die in saurem wässrigem Medium Chrom(VI)-Ionen bildet. Bevorzugte Quellen von Chrom(VI) sind Dichromate, beispielsweise Calciumdichromat. Derartige Lösungen können ebenfalls dadurch hergestellt werden, daß man wässrige Chromsäure-Lösungen mit entsprechenden Salzen, z.B. Calciumcarbonat, versetzt.

Es werden bevorzugt Lösungen verwendet, die neben sechswertigem auch dreiwertiges Chrom enthalten. Derartige Lösungen können nach dem Stand der Technik dadurch hergestellt werden, daß man Cr(VI) enthaltende Lösungen mit geeigneten Reduktionsmitteln partiell reduziert. Eine bekannte Möglichkeit besteht z.B. darin, Chromsäure-Lösungen mit Formaldehyd zu versetzen und dadurch einen Teil des Cr(VI) zu Cr(III) zu reduzieren.

Das molare Verhältnis von Cr(III) zu Cr(VI) in den genannten Lösungen liegt dabei im Bereich von 0,3 bis 3 : 1. Die Lösungen enthalten insgesamt 1 bis 20 g Chrom pro Liter Anwendungslösung, bevorzugt 5 bis 15 g Chrom pro Liter Anwendungslösung.

Die Umwandlung der im ersten Verfahrensschritt in die organische Harzschicht eingebrachten Metallsalze in die entsprechenden Chromate geschieht ebenfalls nach aus dem Stand der Technik bekannten Methoden. Die Metalloberflächen können entweder in die Chrom enthaltenden wässrigen Lösungen eingetaucht oder mit ihnen besprüht oder auch nach kombinierten Tauch-/Sprüh-Verfahren behandelt werden. Die Behandlungszeit liegt im Bereich von 30 bis 120, bevorzugt bei 90 sec, bei Temperaturen von 4 bis 50°C, bevorzugt bei 20°C.

Derart mit einem organischen Harz autophoretisch beschichtete und mit einem Metallchromat gegen Korrosion zusätzlich geschützte Metalloberflächen werden anschließend in an sich bekannter Weise getrocknet, wobei gegebenenfalls erhöhte Temperaturen von 90 bis 150°C, bevorzugt von 110°C angewendet werden. Die jeweils eingesetzte Temperatur ist dabei von dem für die Beschichtung verwendeten organischen Harz abhängig. Es wird dabei eine vollständig geschlossene organische Harzoberfläche gebildet, die aufgrund ihres Metallchromat-Gehaltes die Metalloberfläche deutlich besser gegen Korrosion schützt als nicht nachbehandelte oder nur mit Chromsäure nachbehandelte autophoretisch beschichtete Metalloberflächen.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Prüfbleche aus Stahl-Werkstoff Nr. 1.1405 (nach DIN; unlegierter Stahl, kaltgewalzt, Tiefziehqualität; dieser Werkstoff wird als Karosserieblech in der Automobilindustrie eingesetzt) wurden in einem Beschich-

tungsbad folgender Zusammensetzung während 90 sec bei $20 \pm 2^\circ\text{C}$ beschichtet:

- 18,2 Gew.-% einer anionisch stabilisierten Harz-
dispersion mit 33 % Bindemittel;
- 05 5,0 Gew.-% einer sauren wässrigen Eisen(III)-
fluoridlösung;
- 76,8 Gew.-% vollentsalztes Wasser.

- 10 Nach dem anschließenden Spülen während 30 bis 60 sec
in Wasser wurden die Prüfbleche während 90 sec bei
 20°C in die Metallsalzlösung - siehe Tabelle 1 - ge-
taucht und anschließend 90 sec lang bei 20°C in einer
Lösung, welche 6,15 g/l Chrom(III) und 10,9 g/l
Chrom(VI) enthielt, gespült. Danach wurden die Prüf-
15 bleche 30 min. bei 110°C im Ofen getrocknet.

20

25

30

35

Tabelle 1

	Beispiel	Metallsalz	pH	g/l Metallion
05	1	Blei(II)acetat	4,9 ^{a)}	1,1
	2	"	4,9 ^{a)}	5,5
	3	"	4,9 ^{a)}	6,6
	4	Bariumacetat	8,1	5,4
	5	"	8,1	6,5
10	6	Strontiumacetat	8,1	5,1
	7	Nickelacetat	5,3 ^{b)}	1,25
	8	"	5,3 ^{b)}	2,4
	9	"	5,3 ^{b)}	2,5
	10	"	5,3 ^{b)}	2,8
15	11	"	5,3 ^{b)}	5,0
	12	Kupfer(II)acetat	5,6	3,2
	13	"	5,6	3,8
	14	Zinkacetat	6,9	3,5
	15	ohne Metallsalz,		
20		mit Chromsäure	-	-
	16	ohne Metallsalz,		
		ohne Chromsäure	-	-

25 Erläuterungen: a) pH 6,3, mit Ethansäure eingestellt
auf 4,9

b) pH 7,8, mit Ethansäure eingestellt
auf 5,3

30 An den so hergestellten Prüfblechen wurde der Korrosionsschutz gemäß DIN 53167 und VW-Prüfvorschrift Nr. 3.17.1 vom 06.01.1981 (Steinschlag-Salzsprühtest) geprüft. Die Prüfbleche wurden 240 Std. bzw. 480 Std. belastet und nach 1 Std. Erholungszeit beurteilt.

Beim Salzsprühtest gemäß DIN 53167 wurde die Unterwanderung (in mm) an der Ritzspur bewertet.

05 Bei der VW-Prüfvorschrift wurden die Testbleche mit
Stahlschrot beschossen, der Salzsprühtest gemäß
DIN 50021 durchgeführt, die Testbleche nach 1 Std.
Ruhezeit erneut mit Stahlschrot beschossen und die
Anzahl und Größe der entstandenen Durchschläge bewert-
tet. Die Bewertung reichte von K 1 = 2 % beschädigter
10 Fläche bis K 10 = 90 % beschädigter Fläche.

In Tabelle 2 ist die Beurteilung der Prüfbleche ent-
halten.

15 Tabelle 2

	Beispiel	Salzsprühtest		Steinschlagtest	
		mm Unterwanderung		K-Wert	
		240 Std.	480 Std.	240 Std.	480 Std.
20	1	0,5		3 - 4	
	2	0,5		3 - 4	
	3	0	0,5	3	4 - 5
	4	1		4 - 5	
25	5	1,5		4 - 5	
	6	1	2	4 - 5	8
	7		1,5		5 - 6
	8	0,5		4	
30	9		1,5		5 - 6
	10	0,5		4 - 5	
	11		1		5
	12	1,5		4 - 5	
35	13	1,5		6	
	14	1,5	1,5	4 - 5	6
	15	1,5	2,5	5	7
	16	2	3	6	8

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 05 1. Verfahren zur Verbesserung des Korrosionsschutzes
autophoretisch abgeschiedener Harzschichten auf Me-
talloberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß man die
nach an sich bekannten Methoden gereinigten, mit einem
beliebigen organischen Harz autophoretisch beschichte-
ten und gegebenenfalls mit Wasser gespülten Metall-
10 oberflächen
- a) mit einer wässrigen Lösung eines gut in Wasser
löslichen Salzes eines Metalles aus der Gruppe
Strontium, Barium, Blei, Nickel, Kupfer und Zink
bei einem pH-Wert im Bereich von 4,5 bis 8,5 in
15 Kontakt bringt,
- b) die in dem organischen Film verbleibenden Metall-
salze durch Behandlung mit einer sechswertiges und
gegebenenfalls auch dreiwertiges Chrom enthalten-
den wässrigen Lösung in Chromate überführt und
20 c) die Metallchromate enthaltende organische Schicht
in an sich bekannter Weise trocknet und/oder bei
erhöhter Temperatur einbrennt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
25 daß bevorzugt Blei- oder Nickel-Salze bei einem pH-
Wert im Bereich von 4,9 bis 5,3 verwendet werden.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man Salze organischer Carbonsäuren oder
30 Dicarbonsäuren verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,
daß man Ethanate (Acetate) verwendet.

- 05 5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den Metallgehalt auf einen Wert von 1 bis 10 g Metallion pro Liter Anwendungslösung, bevorzugt auf einen Wert von 2,5 bis 7 g Metallion pro Liter Anwendungslösung, einstellt.
- 10 6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Umwandlung der Metallsalze in die entsprechenden Chromate wässrige Lösungen verwendet, die eine wasserlösliche Chrom(VI)-Verbindung enthalten.
- 15 7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als wasserlösliche Chrom(VI)-Verbindung eine Verbindung aus der Gruppe Chromsäure, Kaliumdichromat, Magnesiumdichromat, Calciumdichromat, Natriumchromat und Kaliumchromat verwendet.
- 20 8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als wasserlösliche Chrom(VI)-Verbindung Dichromate, bevorzugt Calciumdichromat, verwendet.
- 25 9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man aus wässriger Chromsäure und Calciumcarbonat-Lösungen hergestelltes Calciumdichromat verwendet.
- 30 10. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Überführung der Metallsalze in die entsprechenden Dichromate wässrige, Chrom(VI) und Chrom(III) enthaltende Lösungen verwendet.

05 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man Lösungen verwendet, in denen das Molverhältnis $\text{Cr(III)} : \text{Cr(VI)}$ im Bereich von 0,3 bis 3 : 1 liegt.

10 12. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man 1 bis 20 g Chrom pro Liter Anwendungslösung, bevorzugt 5 bis 15 g Chrom pro Liter Anwendungslösung enthaltende wässrige Lösungen verwendet.

15 13. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungszeit der autophoretisch beschichteten Metalloberflächen mit den Metallsalz- und Chromlösungen im Bereich von 30 bis 120 sec, bevorzugt bei 90 sec liegt.

20 14. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die ein Metallsalz bzw. eine Chrom-Verbindung enthaltenden wässrigen Lösungen eine Temperatur im Bereich von 4 bis 50°C, bevorzugt eine Temperatur von 20°C haben.

25

30

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0187917

Nummer d er meldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 85114639.9
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	DE - A1 - 2 638 714 (AMCHEM PRO- DUCTS, INC.) * Beispiele, Ansprüche * --	1	C 23 C 22/24 C 23 C 22/12 C 23 C 22/17
D,A	US - A - 4 030 945 (W.S.HALL et al.) * Beispiele, Ansprüche * --	1	C 23 C 22/22 C 23 F 11/00 C 23 F 11/18
D,A	US - A - 4 186 226 (T.J.C.SMITH) * Ansprüche * --	1	B 05 D 3/02 B 05 D 7/14 C 09 D 5/08
A	US - A - 4 411 865 (G.E.GEIGER et al.) * Ansprüche * --	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexa- mined applications, C Field, Vol. 8, Nr. 193, 5. September 1984 THE PATENT OFFICE JAPANESE GOVERN- MENT Seite 89 C 241 * Kokai-Nr. 59-85 872 (KAWASAKI SEITETSU K.K.) *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) C 23 C C 23 F B 05 D C 09 D
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexa- mined applications, C Field, Vol. 8, Nr. 11, 18. Jänner 1984 THE PATENT OFFICE JAPANESE GOVERN- MENT Seite 58 C 205 * Kokai-Nr. 58-177 475 (NITSUSHIN SEIKOU K.K.) *	1,3	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 11-04-1986	Prüfer SLAMA
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überein- stimmendes Dokument			



-2-

EP 85114639.9

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)														
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch															
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined applications, C Field, Vol. 7, Nr. 225, 6. Oktober 1983 THE PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT Seite 130 C 189 * Kokai-Nr. 58-120 784 (DAIDOU KOUHAN K.K.) * --	1															
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined applications, C Field, Vol. 5, Nr. 85, 3. Juni 1981 THE PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT Seite 30 C 57 * Kokai-Nr. 56-29 679 (TOYOTA JIDOSHA KOGYO K.K.) * ----	1															
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)														
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 11-04-1986	Prüfer SLAMA														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : mündliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : mündliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : mündliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	