

(19)



(11)

EP 2 671 972 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
11.12.2013 Patentblatt 2013/50

(51) Int Cl.:
C23G 1/06 ^(2006.01) **C23G 1/08** ^(2006.01)
C11D 1/34 ^(2006.01) **C11D 11/00** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **13168021.7**

(22) Anmeldetag: **16.05.2013**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

(30) Priorität: **08.06.2012 DE 102012104951**

(71) Anmelder: **Stockmeier Chemie GmbH & Co. KG**
33609 Bielefeld (DE)

(72) Erfinder: **ROTHFELD, Sascha**
33397 Rietberg (DE)

(74) Vertreter: **Dantz, Jan Henning et al**
Am Zwinger 2
33602 Bielefeld (DE)

(54) **Verwendung einer phosphonsäure- und/oder phosphonsäurederivathaltigen Lösung bei der Entfettung von Metalloberflächen, entfettende Lösung und Verfahren zur Entfettung einer Metalloberfläche**

(57) Verwendung einer phosphonsäure- und/oder phosphonsäurederivathaltigen Lösung bei der Entfettung von Metalloberflächen, insbesondere von Eisen- oder Stahloberflächen, insbesondere bei der Feuerverzinkung. Des Weiteren werden eine entfettende Lösung

zur Verwendung bei der Entfettung von Metalloberflächen sowie ein Verfahren zur Entfettung einer Metalloberfläche beschrieben.

EP 2 671 972 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Verwendung einer phosphonsäure- oder phosphonsäurederivathaltigen Lösung, sowie eine entfettende Lösung zur Verwendung bei der Entfettung von Metalloberflächen, eine Verwendung der entfettenden Lösung, sowie Verfahren zur Entfettung einer Metalloberfläche.

[0002] Es sind Verfahren bei der Feuerverzinkung bekannt, bei welchen saure Lösungen zur Entfettung von Metalloberflächen verwendet werden, insbesondere Salzsäurelösungen oder Phosphorsäurelösungen, um die Standzeit von Bädern zu erhöhen.

[0003] Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Standzeit von Bädern bei der Entfettung von Metalloberflächen zusätzlich zu erhöhen.

[0004] Die Erfindung löst diese Aufgabe durch die Merkmale der Ansprüche 1, 4, 8 oder 9.

[0005] Erfindungsgemäß erfolgt eine Verwendung einer phosphonsäure- und/oder phosphonsäurederivathaltigen Lösung bei der Entfettung von Metalloberflächen, insbesondere von Eisen- oder Stahloberflächen, insbesondere bei der Feuerverzinkung. Entfettung bedeutet in diesem Fall die Entfernung von Ölen oder Fetten von der Metalloberfläche.

[0006] Durch die erfindungsgemäße Verwendung kann die Standzeit von Bädern zusätzlich überraschend erhöht werden. Dabei kann die Lösung selbst als Bad genutzt werden oder während oder nach eines Entfettungsvorganges in eine Lösung im Bad zugegeben werden, um die sich durch die Entfettung ändernde Salzkonzentration des Bades einzustellen.

[0007] Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0008] Ein besonders günstiger Anteil an Phosphonsäure oder des Phosphonsäurederivates beträgt 0,0001 bis 50 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge an freier Säure in einer zur Entfettung bzw. Beizung verwendeten Lösung, insbesondere der Badlösung, beträgt.

[0009] Um einen möglichst optimalen Fällungsniederschlag zur Senkung der Salzkonzentration in der entfettenden Lösung des Bades zu erreichen, ist es von Vorteil, wenn die phosphonsäurehaltige oder phosphonsäurederivathaltige Lösung einen pH-Wert von weniger als 7, vorzugsweise weniger als 4,0, aufweist.

[0010] Erfindungsgemäß enthält eine entfettende Lösung zur Verwendung bei der Entfettung von Metalloberflächen, insbesondere von Eisen- oder Stahloberflächen, eine Phosphonsäure und/oder ein Phosphonsäurederivat und ein Tensid. Durch die Phosphonsäure und/oder das Phosphonsäurederivat kann die Salzkonzentration der Lösung derart eingestellt werden, dass die entfettende Wirkung des Tensids über lange Zeit aufrechterhalten wird. Eine solche entfettende Lösung kann für ein Bad zur Entfettung einer Metalloberfläche bei Feuerverzinkung eingesetzt werden, wodurch eine hohe Standzeit des Bades erzielt wird. Dabei kann die entfettende Lösung auch erst nach einigen Entfettungsdurchgängen

durch Zugabe von Phosphonsäure oder Phosphonsäurederivaten zu einer tensidhaltigen Lösung bereitgestellt werden.

[0011] Unterstützend kann die entfettende Lösung, zusätzlich zur Phosphonsäure oder dem Phosphonsäurederivat, eine oder mehrere weitere Säuren aufweisen, wobei die Lösung einen pH-Wert von weniger als 7, vorzugsweise weniger als 4,0, aufweist. Dadurch wird die Verringerung der Salzkonzentration der entfettenden Lösung durch Fällung zusätzlich unterstützt.

[0012] Optimalerweise weist die entfettende Lösung einen Gehalt an Phosphonsäure von 0,001 bis 100%, bezogen auf die Menge an freier Säure in der entfettenden Lösung, auf.

[0013] Eine besonders gute Entfettung einer Metalloberfläche findet bei einem Tensidgehalt von 0,01 bis 10 Gew.% statt.

[0014] Weiterhin kann die entfettende Lösung zusätzlich zumindest ein Lösungsmittel, einen Inhibitor, einen Lösevermittler, ein Stellmittel und/oder einen Duftstoff in einer Konzentration von 0,001 bis 10 Gew.% enthalten.

[0015] Die entfettende Lösung kann als Bad zur Entfettung von Metalloberflächen, insbesondere von Eisen oder Stahloberflächen, insbesondere bei der Feuerverzinkung oder in der Galvanotechnik verwendet werden.

[0016] Erfindungsgemäß weist ein Verfahren zur Entfettung einer Metalloberfläche, insbesondere einer Eisen- oder Stahloberfläche, insbesondere bei der Feuerverzinkung, die folgenden Schritte auf:

- a) Vorlage einer tensidhaltigen Lösung mit einem pH-Wert von weniger als 7,0 zur Entfettung der Metalloberfläche,
- b) Entfetten der Metalloberfläche durch Einbringen in die tensidhaltige Lösung; und
- c) Zugabe einer phosphonsäure- und/oder phosphonsäurederivathaltigen Lösung vor, während oder nach dem Entfetten der Metalloberfläche in die tensidhaltige Lösung zur Verminderung des Salzgehaltes in der Lösung.

[0017] Durch die Zugabe der phosphonsäure- und/oder phosphonsäurederivathaltigen Lösung in Schritt c) kann eine Einstellung der tensidhaltigen Lösung in Abhängigkeit vom Salzgehalt nach jeder Entfettung oder nach mehreren Entfettungen erfolgen, so dass die Standzeit der tensidhaltigen Lösung erhöht werden kann.

[0018] Um eine materialsparende Dosierung zu ermöglichen, ist ein Anteil der Phosphonsäure oder des Phosphonsäurederivates in der Lösung in Schritt c) von 0,0001 bis 10% ausreichend.

[0019] Die erfindungsgemäße Verwendung wird nachfolgend anhand eines bevorzugten Ausführungsbeispiels näher erläutert.

[0020] Bei der Feuerverzinkung wird eine Eisen- oder Stahloberfläche mit einer Zinkschicht versehen, welche teilweise in die Oberfläche eindiffundiert ist. Zugleich diffundiert ein Teil der Eisenmoleküle aus der Eisen- oder

Stahloberfläche in die Zinkschicht. Dabei werden vor dem Aufbringen der eigentlichen Zinkschicht verschiedene bekannte vorbereitende Schritte angewandt, welche u.a. von der Güte der zu beschichtenden Oberfläche abhängen.

[0021] In einem optionalen ersten Schritt kann beispielsweise eine abrasive Oberflächenbehandlung in Form von Sandbestrahlen o.ä. erfolgen, um Rost oder Lackrückstände von der Oberfläche zu entfernen.

[0022] Im Anschluss daran erfolgt ein Entfetten der zu beschichtenden metallischen Oberflächen oder der Metallteile insgesamt. Üblicherweise werden hierfür saure oder alkalische Lösungen verwandt. Oft weisen beispielsweise Eisen- oder Stahloberflächen bei der Lieferung einen Mineralölfilm auf, um einer Korrosion vorzubeugen. Dieser Ölfilm kann zusätzlich einen Korrosionsschutz und weitere Additive enthalten. Bei der Verzinkung ist dieser Ölfilm allerdings hinderlich, da er eine Kontaktierung der Zinkionen mit der Stahl- oder Eisenoberfläche behindert. Somit ist ein Entfetten der Metalloberfläche notwendig.

[0023] Nach dem Entfetten kann eine Spülung in Wasser erfolgen, um die Verschleppung in die nachfolgenden Bäder (meist saure Beizlösungen) zu vermeiden bzw. zu minimieren.

[0024] Nach dem Entfetten bzw. Spülen erfolgt eine Beizbehandlung zum Entfernen von Verunreinigungen, welche sich auf das Metall selbst zurückführen lassen. Dies sind beispielsweise Oxidationsprodukte, wie Rost oder Zunder. Die Dauer des Beizvorgangs und die Konzentration des Beizbades hängen vom Umfang der auf der Metalloberfläche vorkommenden Oxidationsprodukte ab. In einigen Fällen wird die Entfettung auch in der Beize durchgeführt, dann spricht man vom Beizentfetten.

[0025] Um Säure- und Salzreste nicht in nachfolgende Verfahrensstufen zu verschleppen, kann im Anschluss an das Beizen ein weiteres Spülen mit Lösungsmittel - beispielsweise Wasser - durchgeführt werden.

[0026] Nach dem Beizen oder Spülen ist es außerdem üblich, die metallische Oberfläche einer Feinstreinigung in einem chloridhaltigen Flussmittelbad (dieser Prozeß wird Fluxen genannt, bei einer wässrigen Anwendung üblicherweise Trockenflux) zu unterziehen, um die Stahloberfläche zu aktivieren und damit die Benetzungsfähigkeit zu erhöhen.

[0027] Ersatzweise kann das Fluxen auch mittels einer Salzsäure, welche auf dem Zinkbad schwimmt, durchgeführt werden (sogenanntes Nassverzinken). In diesem Fall sollte die zu behandelnden Oberflächen vor dem Verzinken nicht getrocknet werden.

[0028] Nach dem Fluxen kann ein Trocknen der Metalloberfläche, beispielsweise in Trockenöfen bei 80-90°C, erfolgen.

[0029] Im Anschluss erfolgt das Verzinken durch Eintauchen der metallischen Oberfläche in eine flüssige Zinkschmelze, mit vorzugsweise mindestens 98 Gew.-% Zink. Diese weist vorzugsweise eine Temperatur von mehr als 420°C auf, besonders bevorzugt zwischen

440-465°C, oder alternativ oberhalb von 500°C. Dabei erfolgt eine wechselseitige Diffusion beider Metallschichten ineinander.

5 **[0030]** Im Anschluss an das Verzinken können nachbearbeitende Arbeitsschritte, z.B. Entgraten, Verputzen, Polieren, Lackieren oder Pulverbeschichten erfolgen.

[0031] Zusätzlich kann ein sogenanntes Entzinken in verdünnter Salzsäure erfolgen, bei dem bereits verzinkte Metallschichten wieder entfernt werden können. Da-
10 durch kann eine Fehlverzinkung wieder abgelöst werden

[0032] Feuerverzinkereien haben allerdings üblicherweise keine Abwasseranlage, sondern nur sogenannte Standspülen. Die in der Feuerverzinkung eingesetzten Stoffe werden somit in nachfolgende Bäder verschleppt.
15 Diese Bäder sind nach und nach verbraucht und müssen extern entsorgt werden. Um die Umweltbelastungen zu minimieren und eine entsprechende Kostensenkung zu erreichen, sollte eine längere Standzeit von Bädern angestrebt werden.

20 **[0033]** Ein Bad gilt in der Regel dann als erschöpft, wenn die Eisenkonzentration und somit die Salzkonzentration der entfettenden Lösung einen bestimmten Gehalt überschreitet, so dass die im Bad enthaltenen entfettungswirksamen Tenside und die von den Tensiden
25 in Lösung gehaltenen Verunreinigungen nicht mehr stabil oder löslich in der Entfettungslösung vorliegen. Eine Erhöhung der Salzkonzentration erfolgt dabei in sauren Lösungen in der Regel ganz automatisch, da bei jedem Entfettungsvorgang zwangsläufig auch Eisenionen in
30 der entfettenden Lösung gelöst werden.

[0034] Eine bekannte Möglichkeit zur Erhöhung der Standzeit ist der Einsatz von Phosphorsäure. Dadurch werden Eisenphosphate ausgefällt, wodurch die Eisenkonzentration und somit auch die Salzkonzentration der
35 Lösung - bezogen auf die in Lösung befindlichen Ionen - insgesamt gesenkt wird.

[0035] Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung beschreitet demgegenüber einen alternativen Weg, indem der entfettenden Lösung ein Reinigungsmittel bzw.
40 eine Lösung enthaltend eine Phosphonsäure oder ein Phosphonsäurederivat zugesetzt wird. Durch den Zusatz des phosphonsäurederivathaltigen Reinigungsmittels bildet sich überraschend ein Niederschlag aus, welcher einerseits das überschüssige Eisen bindet. Zusätzlich
45 werden organische Verunreinigungen aus dem Bad entfernt.

[0036] Dies ist insoweit überraschend, da Phosphonsäurederivate eigentlich als komplexierend gelten und durch deren Zusatz die Salzkonzentration weiter erhöht wird. Trotz alledem wird die Standzeit eines Bades durch
50 den Zusatz dieser Derivate drastisch erhöht, so dass eine Entfettungswirkung des Bades über einen längeren Zeitpunkt aufrecht erhalten bleibt.

[0037] Vorzugsweise ist ein solches Phosphonsäurederivat HEDP (1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure), HEMPA (Hexamethylen-diamin-tetra(methylenphosphonsäure)), HDTMP (Hexaethylen-diamin-tetra(methylenphosphonsäure)), ATMP (Aminotrimethylenphos-

phosphonsäure), EDTMP (Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure)), DTPMP (Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure)) und/oder PBTC (2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure). Diese Verbindungen werden üblicherweise als Korrosionsinhibitoren eingesetzt und/oder dienen dazu, Metallionen in Lösung zu halten. Interessanterweise konnte trotzdem die Bildung eines Niederschlages bei der Zugabe einer der vorgenannten Verbindungen zu einer entfettenden Lösung beobachtet werden.

[0038] Durch eine bevorzugte Dosierung eines Phosphonsäurederivate kann eine Einstellung des Eisengehaltes in der Lösung des Bades erfolgen, was praktisch zu einer nahezu unbegrenzten Standzeit des Bades führt.

[0039] Bei dem Phosphonsäurederivat kann es sich um ein Derivat einer einfachen oder komplexen Phosphonsäure handeln.

[0040] Das zugesetzte Reinigungsmittel weist vorzugsweise einen pH-Wert von weniger als 7,0 auf, vorzugsweise einen pH-Wert von weniger als 4,0.

[0041] Die aus dem Reinigungsmittel hergestellte entfettende Lösung kann zur Metallentfettung, insbesondere bei der Feuerverzinkung oder bei der galvanischen Behandlung von Metalloberflächen, verwendet werden.

[0042] Die Konzentration an Phosphonsäure oder einem Phosphonsäurederivat in der entfettenden Lösung beträgt bevorzugt 0,001 bis 60%, insbesondere 0,1 bis 10%, bezogen auf die vorhandene Menge an freier Säure in der entfettenden Lösung. Dabei enthält die entfettende Lösung in jedem Fall zumindest eine Säure.

[0043] Dabei kann eine Phosphonsäure auch separat einer bereits bestehenden Reinigungslösung zur Metallfällung zugesetzt werden.

[0044] Vor, während oder nach der Entfettung, also dem Eintauchen der Metalloberfläche in ein saures Bad, kann Phosphonsäure oder ein Phosphonsäurederivat von bevorzugt 0,0001 bis 10%, insbesondere 0,01 bis 1%, bezogen auf die vorhandene Menge an freier Säure, in der entfettenden Lösung zudosiert werden.

[0045] Zusätzlich zur Zugabe der Phosphonsäure oder des Phosphonsäurederivates kann auch eine Mineralsäure und/oder eine organische Säure zugegeben werden, um eine verstärkte Reinigungs- bzw. Niederschlagsbildung zu erreichen. Bevorzugte Mineralsäuren sind dabei Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und/oder Salpetersäure. Bevorzugte organische Säuren sind Oxalsäure, Weinsäure, Zitronensäure und/oder Essigsäure.

[0046] Die Konzentration der Mineralsäure und/oder organischen Säure in der entfettenden Lösung beträgt vorzugsweise 0,1 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung.

[0047] Zusätzlich enthält die entfettende Lösung vorzugsweise Tenside, insbesondere nichtionische, anionische und/oder kationische Tenside, wobei sich ein Anteil an Phosphonsäure oder Phosphonsäurederivat besonders positiv auf die Löslichkeit von nichtionischen Ten-

siden auswirkt, insbesondere in einer besonders bevorzugten Konzentration von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1-1 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der entfettenden Lösung.

[0048] Unabhängig von der besonders bevorzugten Erhöhung der Wirksamkeit der Tenside in Lösung für die Zugabe an Phosphonsäure oder Phosphonsäurederivat hat der Einsatz von phosphonsäure- oder phosphonsäurederivathaltiger Lösung auch zu einer Erhöhung der Löslichkeit von Fetten und Ölen in einer tensidfreien Lösung, so dass der Einsatz auch bei einer Entfettung von Metallen mit tensidfreien entfettenden Lösungen Vorteile hat. Allerdings ist die entfettende Wirkung einer tensidhaltigen Lösung in Kombination mit einer Phosphonsäure oder einem Phosphonsäurederivat wesentlich höher.

[0049] Darüber hinaus kann die entfettende Lösung auch Inhibitoren enthalten, um die Aufnahme von Eisenionen aus den behandelten Metalloberflächen zu minimieren. Inhibitoren vermindern einerseits die Metallaufnahme und reduzieren andererseits die Bildung von Wasserstoff und sollen teilweise auch das Eindiffundieren von Wasserstoff in das Metallgefüge vermindern. Außerdem wird die Standzeit von Beizen erhöht, da der Metallgehalt dann langsamer steigt. Deshalb werden die Inhibitorhaltigen Beizlösungen teilweise auch als Sparbeizen bezeichnet. Die Inhibitoren sind üblicherweise Stoffe, welche die Metalloberfläche mit einem Überzug, teilweise monomolekularen Film überziehen. Bekannte Inhibitoren sind ungesättigte Diole wie z.B. Butindiol oder Propindiol bzw. deren Derivate, organische Schwefelverbindungen wie Thioharnstoff bzw. dessen Derivate oder Stickstoffhaltige Verbindungen wie z.B. Hexamethylentetramin oder quarternäre Stickstoffverbindungen oder andere Inhibitoren. Diese legen in einer besonders bevorzugten Konzentration von 0,001 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,01 - 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung vor.

[0050] Weitere bevorzugte Zusätze der Entfettungslösung sind Lösemittel, Lösevermittler, Stellmittel und/oder Duftstoffe jeweils in einer bevorzugten Konzentration von 0,001 bis 10 Gew.-%, insbesondere in einer Konzentration von 0,01 bis 5 Gew.-%.

45 Patentansprüche

1. Verwendung einer phosphonsäure- und/oder phosphonsäurederivathaltigen Lösung bei der Entfettung von Metalloberflächen, insbesondere von Eisen- oder Stahloberflächen, insbesondere bei der Feuerverzinkung.
2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil der Phosphonsäure oder des Phosphonsäurederivates in der Lösung 0,0001 bis 50 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge an freier Säure in der zur Entfettung bzw. Beizung verwendeten Lösung beträgt.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Lösung einen pH-Wert von weniger als 7, vorzugsweise weniger als 4,0 aufweist. 5
4. Entfettende Lösung zur Verwendung bei der Entfettung von Metalloberflächen, insbesondere von Eisen- oder Stahloberflächen, **dadurch gekennzeichnet, dass** die entfettende Lösung eine Phosphonsäure und/oder ein Phosphonsäurederivat und ein Tensid enthält. 10
5. Entfettende Lösung nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die entfettende Lösung eine Säure aufweist und einen pH-Wert von weniger als 7, vorzugsweise weniger als 4,0. 15
6. Entfettende Lösung nach einem der Ansprüche 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die entfettende Lösung einen Gehalt an Phosphonsäure von 0,001 bis 50%, bezogen auf die Menge an freier Säure in der entfettenden Lösung aufweist. 20
7. Entfettende Lösung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die entfettende Lösung einen Tensidgehalt von 0,01 bis 10 Gew.% aufweist. 25
8. Entfettende Lösung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die entfettende Lösung zusätzlich zumindest ein Lösungsmittel, ein Inhibitor, ein Lösevermittler, ein Stellmittel und/oder einen Duftstoff in einer Konzentration von 0,001 bis 10 Gew.% enthält. 30
9. Verwendung der entfettenden Lösung bei der Entfettung von Metalloberflächen, insbesondere von Eisen oder Stahloberflächen, insbesondere bei der Feuerverzinkung. 35
10. Verfahren zur Entfettung einer Metalloberfläche, insbesondere einer Eisen-oder Stahloberfläche, insbesondere bei der Feuerverzinkung, **gekennzeichnet durch** die folgenden Schritte: 40
- a) Vorlage einer tensidhaltigen Lösung mit einem pH-Wert von weniger als 7,0 zur Entfettung der Metalloberfläche 45
- b) Entfetten der Metalloberfläche **durch** Einbringen in die tensidhaltige Lösung; und 50
- c) Zugabe einer phosphonsäure- und/oder phosphonsäurederivathaltigen Lösung vor, während oder nach dem Entfetten der Metalloberfläche in die tensidhaltige Lösung zur Verminderung des Metallionengehaltes in der Lösung. 55
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil der Phosphonsäure oder des Phosphonsäurederivates in der Lösung 0,0001 bis 10Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge an freier Säure in der zur Entfettung bzw. Beizung verwendeten Lösung beträgt.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 13 16 8021

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 2009/033830 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]; ZIPFEL JOHANNES [DE]; WARKOTSCH NADINE [DE];) 19. März 2009 (2009-03-19) * Seite 23, Absatz 4 - Seite 25, Absatz 3 *	1,2,4, 6-9	INV. C23G1/06 C23G1/08 C11D1/34 C11D11/00
X	WO 2008/122478 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]; SCHMIEDEL PETER [DE]; SCHOLL ELKE [DE]; RYBI) 16. Oktober 2008 (2008-10-16) * Seite 2, letzter Absatz - Seite 3, Absatz 1; Ansprüche 1,5,6,9,11; Beispiele 1,3 *	1-9	
X	EP 1 310 306 A1 (BENTELER AUTOMOBILTECHNIK GMBH [DE]; HENKEL KGAA [DE]; RPE PAPE ANLAGE) 14. Mai 2003 (2003-05-14) * das ganze Dokument *	1,2,4-11	
X	DE 12 23 656 B (HENKEL & CIE GMBH) 25. August 1966 (1966-08-25) * Ansprüche 1-3; Beispiele 1-11 *	1-3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C23G C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 23. Juli 2013	Prüfer Hoyer, Wolfgang
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

 1
EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

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

EP 13 16 8021

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

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

23-07-2013

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2009033830 A1	19-03-2009	AT 554694 T	15-05-2012
		DE 102007042859 A1	12-03-2009
		EP 2187796 A1	26-05-2010
		ES 2383245 T3	19-06-2012
		US 2010154832 A1	24-06-2010
		WO 2009033830 A1	19-03-2009
WO 2008122478 A1	16-10-2008	EP 2132288 A1	16-12-2009
		ES 2393813 T3	28-12-2012
		JP 2010523748 A	15-07-2010
		US 2010081603 A1	01-04-2010
		WO 2008122478 A1	16-10-2008
EP 1310306 A1	14-05-2003	DE 10154922 A1	28-05-2003
		EP 1310306 A1	14-05-2003
		US 2003084917 A1	08-05-2003
DE 1223656 B	25-08-1966	BE 642989 A	27-07-1964
		CH 456295 A	15-05-1968
		DE 1216066 B	05-05-1966
		DE 1223656 B	25-08-1966
		GB 1042122 A	14-09-1966
		GB 1042690 A	14-09-1966
		LU 45305 A1	27-01-1965
		NL 6400656 A	30-07-1964
		US 3317340 A	02-05-1967
		US 3368913 A	13-02-1968

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82