



(11) **EP 3 031 951 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
15.06.2016 Patentblatt 2016/24

(51) Int Cl.:
C23C 22/34 (2006.01) C23C 22/86 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **14197667.0**

(22) Anmeldetag: **12.12.2014**

(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

(71) Anmelder: **Henkel AG & Co. KGaA
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:

- **Brouwer, Jan-Willem
47877 Willich (DE)**

- **Stromberg, Christian
40589 Düsseldorf (DE)**
- **Pilarek, Frank-Oliver
50931 Köln (DE)**
- **Krömer, Jens
41470 Neuss (DE)**
- **Resano Artalejo, Fernando Jose
40597 Düsseldorf (DE)**
- **Henze, Natascha
51375 Leverkusen (DE)**

(54) **Optimierte Prozessführung in der korrosionsschützenden Metallvorbehandlung auf Basis Fluorid-haltiger Bäder**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Korrosionsschutzbehandlung, bei dem eine Serie von Bauteilen mit metallischen Oberflächen von Eisen und/oder Zink mit einer in einem Systemtank befindlichen passivierenden wässrigen Vorbehandlungslösung enthaltend Verbindungen der Elemente Zirkonium und/oder Titan sowie eine Quelle für Fluorid-Ionen in Kontakt gebracht wird. Im erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Teil dieser Vorbehandlungslösung verworfen und durch einen in der Summe zumindest gleich großen Volumenanteil einer oder mehrerer solcher Ergänzungslösungen durch Zudosierung in den Systemtank der Vorbehand-

lung ersetzt. Während der Verwurf in Abhängigkeit vom molaren Verhältnis der Elemente Fluor zu Zirkonium und/oder Titan einen vorgegebenen Wert nicht unterschreiten darf, um auch bei einem vollständigen Verzicht auf den Einsatz von Chemikalien zur Regulierung der Beizrate oder Stabilisierung der Ionenfracht eine dauerhaft zufriedenstellende Korrosionsschutzbehandlung sicherzustellen, geschieht die Zudosierung von Ergänzungslösung derart, dass eine Aufrechterhaltung der Konzentration der Elemente Zirkonium und/oder Titan in der passivierenden wässrigen Vorbehandlungslösung in Form wasserlöslicher Verbindungen gewährleistet ist.

EP 3 031 951 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Korrosionsschutzbehandlung, bei dem eine Serie von Bauteilen mit metallischen Oberflächen von Eisen und/oder Zink mit einer in einem Systemtank befindlichen passivierenden wässrigen Vorbehandlungslösung enthaltend Verbindungen der Elemente Zirkonium und/oder Titan sowie eine Quelle für Fluorid-Ionen in Kontakt gebracht wird. Im erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Teil dieser Vorbehandlungslösung verworfen und durch einen in der Summe zumindest gleich großen Volumenteil einer oder mehrerer solcher Ergänzungslösungen durch Zudosierung in den Systemtank der Vorbehandlung ersetzt. Während der Verwurf in Abhängigkeit vom molaren Verhältnis der Fluorid-Ionen zum Gehalt an Zirkonium und/oder Titan einen vorgegebenen Wert nicht unterschreiten darf, um auch bei einem vollständigen Verzicht auf den Einsatz von Chemikalien zur Regulierung der Beizrate oder Stabilisierung der Ionenfracht eine dauerhaft zufriedenstellende Korrosionsschutzbehandlung sicherzustellen, geschieht die Zudosierung von Ergänzungslösung derart, dass eine Aufrechterhaltung der Konzentration der Elemente Zirkonium und/oder Titan in der passivierenden wässrigen Vorbehandlungslösung in Form wasserlöslicher Verbindungen gewährleistet ist.

[0002] Modernen Fertigungslinien, in denen eine Vorbehandlung zur korrosionsschützenden Beschichtung vor dem Aufbringen einer Lackierung erfolgt, wird nicht nur eine hohe Fertigungsrate verbunden mit einem hohen Materialverbrauch pro Zeiteinheit abverlangt, sondern auch eine hohe Flexibilität bezüglich der zu behandelnden Bauteile verbunden mit Schwankungen bezüglich des Chemikalienverbrauchs und der Art der Belastung der hierfür eingesetzten Bäder. So ist es nicht unüblich und in der automobilen Zulieferindustrie häufige Praxis, dass ein und dasselbe Vorbehandlungsbad für die serielle Beschichtung unterschiedlicher Bauteile mit unterschiedlichen Flächenanteilen verschiedener metallischer Materialien verwendet wird. Hingegen werden in Lackierstraßen von Fertigungslinien der Automobilindustrie üblicherweise baugleiche Karosserien bei Bandgeschwindigkeiten von 3 - 6 m/min in Durchlaufbecken enthaltend 150 - 450 m³ der Vorbehandlungslösung getaucht und auf diese Weise in Serie vorbehandelt, so dass bis zu 80 Karosserien mit jeweils ca. 100 m² metallischer Oberfläche pro Stunde vorbehandelt werden.

[0003] Eine kontinuierliche, präzise Überwachung der Vorbehandlungsprozesse ist dabei für eine optimale Dosierung der Aktivkomponenten und ggf. regulierend wirkender Chemikalien in der Oberflächenbehandlung metallischer Oberflächen von Bauteilen grundsätzlich entscheidend. Dieser Aufwand kann in modernen Fertigungslinien nur noch durch eine weitgehend automatisierte Überwachung und Steuerung der Dosierung von Prozesschemikalien geleistet werden, um ein dauerhaft optimales Verhältnis an Chemikalien in den Prozessbädern aufrecht zu erhalten, um den Grundsätzen der Materialeffizienz und einer gleichbleibenden Vorbehandlungsqualität gerecht werden zu können.

[0004] Im Speziellen ist nun die passivierende Vorbehandlung metallischer Bauteile auf Basis saurer wässriger Vorbehandlungslösungen von Fluorometallaten der Elemente Zirkonium und/oder Titan als Alternative zum Chromatiervorgang, das wegen der toxischen Eigenschaften von Chrom(VI)-Verbindungen zunehmend weniger Verwendung findet, seit langem bekannt und etabliert. In der Regel sind derartigen Vorbehandlungslösungen zusätzliche Aktivkomponenten zugesetzt, die die Korrosionsschutzwirkung und Lackhaftung weiter verbessern sollen. Beispielhaft sei hier die EP 1 571 237 angeführt, die eine Vorbehandlungslösung geeignet für unterschiedliche Metalloberflächen enthaltend bis zu 5000 ppm Zirkonium und/oder Titan sowie bis zu 100 ppm freies Fluorid offenbart. Zusätzlich kann die Lösung weitere Komponenten ausgewählt aus Chlorat, Bromat, Nitrit, Nitrat, Permanganat, Vanadat, Wasserstoffperoxid, Wolframat, Molybdat oder jeweils die zugehörigen Säuren enthalten. Organische Polymere können ebenfalls anwesend sein. Nach der Behandlung mit einer derartigen Lösung können die Metalloberflächen mit einer weiteren passivierenden Lösung nachgespült werden.

[0005] Ein Vorbehandlungsbad zur Erzeugung einer passivierenden Konversionsschicht auf Metalloberflächen bedarf im Einzelfall daher einer Vielzahl von Aktivkomponenten, die im laufenden Betrieb eines Vorbehandlungsbades regelmäßig nachdosiert werden müssen. Im Sinne einer möglichst hohen Materialeffizienz besteht ein steter Bedarf darin, die Vorbehandlungsverfahren ressourcenschonender zu gestalten, d.h. unter Bedingungen zu betreiben, unter denen die Aufwendung an Aktivkomponenten reduziert werden kann.

[0006] Die DE 10 2008 038653 offenbart in diesem Zusammenhang ein Verfahren, bei dem die mit dem Bauteil in die Spüle ausgeschleppten Aktivkomponenten einer Vorbehandlung in das Spülwasser vor der eigentlichen Vorbehandlung zur Erzeugung einer Zirkonium- und/oder Titan-basierter Konversionsschicht zurückkaskadiert werden. In dieser Vorspüle bewirkt der Anteil an zurückkaskadierten Aktivkomponenten eine partielle Passivierung, die in der nachfolgenden Vorbehandlung abgeschlossen wird. Auf diesem Wege gelingt es bereits, die tatsächliche, pro zu behandelndem Bauteil verwendete Menge an Aktivkomponenten zu reduzieren und so die Materialeffizienz zu erhöhen.

[0007] Ungeachtet dieser Fortschritte hinsichtlich Materialeffizienz bleibt der Wartungsaufwand eines Vorbehandlungsbades im laufenden Betrieb enorm groß, da die Menge der Aktivkomponenten in einem von der Art der Vorbehandlung vorgegebenen Regelungsfenster selbstverständlich ständig aufrechterhalten werden muss.

[0008] Daneben findet im laufenden Betrieb eines Vorbehandlungsbades eine Anreicherung von in Wasser gelösten Komponenten statt, die entweder aus den Metalloberflächen der behandelten Bauteile herausgebeizt werden, Reaktanten der Aktivkomponenten darstellen oder aus vorgelagerten Behandlungsschritten, wie etwa einem nasschemischen

Reinigungsschritt, in das Vorbehandlungsbad eingeschleppt werden. Ein Vorbehandlungsbad strebt daher je nach der materiellen Beschaffenheit der zu behandelnden Bauteile, der Art der Vorbehandlung sowie der vorhergehenden Behandlungsschritte und der verfahrenstechnischen Prozessführung ein stationäres Gleichgewicht an, wobei dabei mitunter Gleichgewichtskonzentrationen für bestimmte Komponenten angestrebt werden, die sich auf das Ergebnis der Vorbehandlung nachteilig auswirken können. Es genügt also nicht lediglich Aktivkomponenten nachzuführen. Vielmehr wird häufig auch der Einsatz regulierend wirkender Chemikalien notwendig, um zu verhindern, dass sich die Qualität der Vorbehandlung im laufenden Betrieb verschlechtert.

[0009] So berichtet die DE 10 2008 014465 hinsichtlich der Korrosionsschutzbehandlung metallischer Bauteile mittels Vorbehandlungslösungen von Fluorometallaten der Elemente Zirkonium und/oder Titan, dass die Einhaltung eines optimalen molaren Verhältnisses von Fluorid-Ionen zu Elementen der Elemente Zirkonium und/oder Titan bei serieller Vorbehandlung, also im laufenden Betrieb, entscheidend ist. Weiterhin wird dort für eine gleichbleibend gute Qualität der korrosionsschützenden Vorbehandlung vorgeschlagen, bestimmte Mengen an Fluorid-Fängern dem Vorbehandlungsbad hinzu zu dosieren. Die Fluorid-Fänger stellen demnach regulierend wirkende Chemikalien dar und sind im speziellen Fall vorzugsweise ausgewählt aus Verbindungen die Aluminium-Ionen, Kalzium-Ionen und/oder Eisen-Ionen freisetzen. In diesem Zusammenhang wird dort wiederum festgestellt, dass ein zu hoher relativer Anteil an Aluminium-Ionen im Vorbehandlungsbad die Titan- und/oder Zirkon-basierte Konversionsschichtbildung insbesondere auf den Stahloberflächen der Bauteile inhibiert, so dass tendenziell niedrigere Schichtauflagen und damit ein ungenügender Korrosionsschutz resultieren.

[0010] Jede Zugabe eines Fluorid-Fängers als regulierend wirkende Chemikalie zur Aufrechterhaltung der Performanz der Vorbehandlung muss demnach zu exakt vorhersehbaren Konzentrationen der Aktivkomponenten im Vorbehandlungsbad führen, anderenfalls kann nicht gewährleistet werden, dass die serielle Vorbehandlung von Bauteilen unter optimalen Prozessbedingungen, nämlich unter Einhaltung der empirisch gefundenen stofflichen Parametergrenzen, erfolgt. Hier besteht zusätzlich die Schwierigkeit, unmittelbar die Menge an Gesamt-Fluorid oder freiem Fluorid messtechnisch zu bestimmen, da die konventionellen Methoden auf die Bestimmung mittels Ionen-selektiver Elektroden beruhen und damit auf sich langsam einstellenden chemischen Gleichgewichten. Die Ableitung der Ist-Größe für die Einstellung der Soll-Größe mittels Fluorid-Fänger unterliegt damit einer zeitlichen Unschärfe, die je nach Fertigungsprozess in der Größenordnung der Behandlungszeit des metallischen Bauteils liegen kann. Eine gleichbleibende Qualität der seriellen korrosionsschützenden Vorbehandlung mittels saurer wässriger Vorbehandlungslösungen von Fluorometallaten der Elemente Zirkonium und/oder Titan kann daher nur mit hohem analytischen und verfahrenstechnischen Aufwand und nicht zuletzt dem Einsatz erheblicher Mengen regulierender Chemikalien sichergestellt werden.

[0011] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht somit darin, in der seriellen korrosionsschützenden Behandlung von metallischen Oberflächen aufweisenden Bauteilen mittels saurer wässriger Vorbehandlungslösungen von wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zirkonium und/oder Titan den verfahrenstechnischen Aufwand zur Überwachung und Steuerung der prozessrelevanten Badparameter erheblich zu vereinfachen und gleichzeitig die Materialeffizienz hinsichtlich der Verwendung regulierender Badchemikalien deutlich zu erhöhen. Weiterhin bestand die Aufgabe darin, den Prozess dahingehend zu optimieren, dass eine zuverlässige vor Korrosion schützende Konversion auf Basis der Elemente Zirkonium und/oder Titan insbesondere auf den Eisenoberflächen der in Serie behandelten Bauteile erfolgt, die sodann im Zusammenwirken mit einer organischen Primerbeschichtung oder einem organischen Tauchlack die hohen Anforderungen an einen permanenten Korrosionsschutz erfüllt.

[0012] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Korrosionsschutzbehandlung einer Vielzahl von metallischen Oberflächen von Zink und/oder Eisen aufweisenden Bauteilen in Serie, bei dem jedes dieser Bauteile mit einer in einem Systemtank befindlichen passivierenden wässrigen Vorbehandlungslösung bei einer Temperatur von weniger als 50 °C in Kontakt gebracht wird, wobei die passivierende wässrige Vorbehandlungslösung ein oder mehrere wasserlösliche Verbindungen der Elemente Zirkonium und/oder Titan und ein oder mehrere wasserlösliche Verbindungen, die eine Quelle für Fluorid-Ionen darstellen, enthält und das In-Kontakt-Bringen für eine solche Zeit erfolgt, dass auf den metallischen Oberflächen von Zink und/oder Eisen eine Schichtauflage von zumindest 0,1 mmol/m² bezogen auf die Elemente Zirkonium und/oder Titan resultiert, jedoch keine dieser metallischen Oberflächen eine Schichtauflage von mehr als 0,7 mmol/m² bezogen auf die Elemente Zirkonium und/oder Titan aufweist, und wobei während der Korrosionsschutzbehandlung der Bauteile in Serie ein Teil der passivierenden wässrigen Vorbehandlungslösung des Systemtanks verworfen und durch einen in der Summe zumindest gleich großen Volumenteil einer oder mehrerer Ergänzungslösungen durch Zudosierung in den Systemtank auf eine Weise ersetzt wird, dass eine Aufrechterhaltung der Konzentration der Elemente Zirkonium und/oder Titan in der passivierenden wässrigen Vorbehandlungslösung in Form wasserlöslicher Verbindungen resultiert, weiterhin dadurch gekennzeichnet, dass eine Konzentration der Elemente Zirkonium und/oder Titan in der passivierenden wässrigen Vorbehandlungslösung in Form wasserlöslicher Verbindungen von zumindest 0,05 mmol/L, aber von insgesamt weniger als 0,8 mmol/L im Systemtank aufrechterhalten wird, und das molare Verhältnis der Gesamtmenge an Fluor in Form wasserlöslicher Verbindungen, die eine Quelle für Fluorid-Ionen darstellen (im folgenden "Gesamtmenge an Fluor"), zur Gesamtmenge der Elemente Zirkonium und/oder Titan in Form wasserlöslicher Verbindungen (im folgenden "Gesamtmenge der Elemente Zirkonium und/oder Titan") im hinzudosierten Gesamtvolumen der

Ergänzungslösungen kleiner als das gleiche Verhältnis in der passivierenden wässrigen Vorbehandlungslösung, jedoch nicht kleiner als 4,5 ist, und der Verwurf an passivierender wässriger Vorbehandlungslösung in Liter pro in Serie behandeltem Quadratmeter an metallischen Oberflächen von Zink und Eisen zumindest folgenden Wert annimmt, d.h. größer gleich dem folgenden Wert ist:

$$VW = \frac{z_E - 2,4}{2,8 \text{ mmol L}^{-1} - c_B^{\text{Me}} (z_E - 6)} \cdot 10^{-1} \text{ mmol m}^{-2} \quad (1)$$

VW: Verwurf an Vorbehandlungslösung in L/m²;

c_B^{Me} : Konzentration an Zirkonium und/oder Titan in der Vorbehandlungslösung in mmol/L;

z_E : molare Verhältnis der Gesamtmenge an Fluor zur Gesamtmenge der Elemente Zirkonium und/oder Titan im hinzudosierten Gesamtvolumen der Ergänzungslösungen mit der Maßgabe, dass folgendes gilt:

$$z_E < \frac{2,8 \text{ mmol L}^{-1}}{c_B^{\text{Me}}} + 6$$

[0013] Das erfindungsgemäße Verfahren bewirkt, dass über den geregelten Verwurf der freie Fluorid-Anteil in der Vorbehandlungslösung keine Werte überschreitet, für die bereits eine strukturelle Veränderung der Konversionsschicht eintritt, die regelmäßig mit einer Verschlechterung der Korrosionsschutzeigenschaften und der Lackhaftung einhergeht.

[0014] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens nimmt der Verwurf an Vorbehandlungslösung für die Erzielung desselben Zweckes zumindest folgenden Wert:

$$VW = \frac{3 \cdot (z_E - 2,4)}{2,8 \text{ mmol L}^{-1} - c_B^{\text{Me}} (z_E - 6)} \cdot 10^{-1} \text{ mmol m}^{-2}, \quad (1')$$

besonders bevorzugt zumindest folgenden Wert an:

$$VW = \frac{7 \cdot (z_E - 2,4)}{2,8 \text{ mmol L}^{-1} - c_B^{\text{Me}} (z_E - 6)} \cdot 10^{-1} \text{ mmol m}^{-2} \quad (1'')$$

[0015] Der Verwurf ist erfindungsgemäß das auf die Einheitsoberfläche (1 m²) der zu behandelnden Bauteile normierte Flüssigkeitsvolumen an Vorbehandlungslösung, das den Systemtank während der seriellen Vorbehandlung durch passives Ausschleppen oder aufgrund eines kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Überlaufs pro Quadratmeter eines behandelten Bauteils verlässt.

[0016] Eine Vorbehandlung in Serie gemäß der vorliegenden Erfindung liegt vor, wenn eine Vielzahl von Bauteilen mit in der im Systemtank befindlichen Vorbehandlungslösung in Kontakt gebracht wird, wobei das In-Kontakt-Bringen der einzelnen Bauteile nacheinander und damit zeitlich voneinander getrennt erfolgt. Der Systemtank ist dabei das Behältnis, in dem sich die Vorbehandlungslösung, zum Zwecke der passivierenden Vorbehandlung in Serie befindet.

[0017] Der im erfindungsgemäßen Verfahren einzustellende Bereich für die Schichtauflage bezogen auf die Elemente Zr und/oder Ti kann mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) nach Kalibrierung anhand von mit Lösungen bekannter Molarität an H₂ZrF₆ und H₂TiF₆ im Dry-in-Place Verfahren beschichteter Metalloberflächen bestimmt werden. Die Lösungen bekannter Molarität werden zur Herstellung der Kalibrierprobebleche in definierter Nassfilmdicke appliziert und der Nassfilm anschließend zur Gänze aufgetrocknet. Die Bestimmung der tatsächlichen Schichtauflage gemäß vorliegender Erfindung kann anhand dieser Kalibrierprobebleche sowohl nach Trocknung der vorbehandelten und gespülten Oberflächen der Bauteile oder nach Vorbehandlung und der ersten Spüle, beispielsweise nach Spülen einer Karosserie unmittelbar nach der Vorbehandlung beim Passieren eines sogenannten Nasshalteringes, bei dem Spülwasser durch

mehrerer Sprühventile auf die Karosserie appliziert wird.

[0018] Verbindungen sind im Sinne der vorliegenden Erfindung "wasserlöslich", wenn ihre Löslichkeit in entionisiertem Wasser mit einer Leitfähigkeit von nicht mehr als $1 \mu\text{S cm}^{-1}$ bei einer Temperatur von 20°C zumindest 1 g/l beträgt.

[0019] Wie aus der Lösung der Aufgabe hervorgeht kann die Aufrechterhaltung der Konzentration der Elemente Zirkonium und/oder Titan durch Zudosierung einer oder mehrerer Ergänzungslösungen in den Systemtank erfolgen. Im hinzudosierten Gesamtvolumen der Ergänzungslösung oder der Ergänzungslösungen soll das molare Verhältnis der Gesamtmenge an Fluor in Form von in Wasser gelösten Verbindungen zur Gesamtmenge der Elemente Zirkonium und/oder Titan in Form von in Wasser gelösten Verbindungen nicht kleiner als 4,5 sein. Unterhalb dieses Wertes kann die Dosierung einer erforderlichen Menge an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zirkonium und/oder Titan nicht praktikabel erfolgen, da die Verbindungen dazu tendieren kolloidale Lösungen und damit schwerlösliche Niederschläge zu bilden, so dass eine der Aufrechterhaltung der Aktivkomponenten in der Vorbehandlungslösung dienende Dosierung solcher Ergänzungslösung kaum mehr zuverlässig erfolgen kann. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das molare Verhältnis der Gesamtmenge an Fluor zur Gesamtmenge der Elemente Zirkonium und/oder Titan im hinzudosierten Gesamtvolumen der Ergänzungslösungen daher nicht kleiner als 5,0, besonders bevorzugt nicht kleiner als 5,5 ist. Umgekehrt ist bevorzugt, dass selbiges Verhältnis im hinzudosierten Ge-

samtvolumen der Ergänzungslösungen in erfindungsgemäßen Verfahren kleiner als $\frac{0,4 \text{ mmol L}^{-1}}{c_B^{\text{Me}}} + 6$ oder alternativ

kleiner als 9,25 ist, so dass der notwendige Verwurf an Vorbehandlungslösung eine solche obere Grenze aufweist, bei der die erfindungsgemäßen Verfahren im Wesentlichen für alle umfassten Vorbehandlungslösungen noch wirtschaftlich sinnvoll betrieben werden können.

[0020] Im Folgenden wird zur sprachlichen Vereinfachung lediglich auf eine Ergänzungslösung verwiesen und dennoch der Fall mit umfasst sein, dass mehrere gleich oder verschieden zusammengesetzte Ergänzungslösungen dem Systemtank zum Ausgleich des Verwurfes und zur Aufrechterhaltung der Konzentration an Zirkonium und/oder Titan hinzudosiert werden. Wenn also nachfolgend auf eine Ergänzungslösung und speziell auf eine extensive oder spezifische Eigenschaft selbiger Bezug genommen wird, so ist stets die Summe aller hinzudosierten Ergänzungslösungen eingeschlossen und die sich daraus ergebenen gemittelten extensiven oder spezifischen Eigenschaften in summarischer Betrachtung.

[0021] Das erfindungsgemäße Verfahren leistet aufgrund des kontrollierten Verwurfes an Badlösung und der damit einhergehenden Nachdosierung von Ergänzungslösung, dass die Anreicherung an freiem Fluorid in der Vorbehandlungslösung derart begrenzt wird, dass eine nachteilige Auswirkung auf die Konversionsbeschichtung auf Basis der Elemente Zirkonium und/oder Titan unterbleibt. Hervorzuheben ist zudem, dass das erfindungsgemäße Verfahren eine Zudosierung von Fluorid-Fängern - also Verbindungen, die freie Fluoride binden und damit deren Konzentration reduzieren - überflüssig macht, da die freie Fluorid-Konzentration vollständig über den Verwurf an Badlösung kontrolliert wird. Der Mindestverwurf ist für die vorgegebenen Rahmenbedingungen bezüglich der Konzentration an Aktivkomponenten in der Vorbehandlungslösung und der vorgesehenen Schichtauflage von maximal $0,7 \text{ mmol/m}^2$ bezogen auf die Elemente Zirkonium und Titan gemäß dem semi-empirisch gefundenen Term (1) bzw. der bevorzugten semi-empirischen Terme (1') und (1'') einzustellen. Diese Terme für den Mindestverwurf sind lediglich von der konkreten Konzentration an Zirkonium und/oder Titan in der Vorbehandlungslösung und dem Verhältnis der Elemente Fluor in Form von in Wasser gelösten Verbindungen zur Gesamtmenge an Zirkonium und/oder Titan in Form von in Wasser gelösten Verbindungen in der Ergänzungslösung abhängig. Entsprechend bedarf es für die Einhaltung optimaler Verfahrensbedingungen in der Vorbehandlung lediglich der Bestimmung der Konzentration der Aktivkomponenten in Form der Elemente Zirkonium und/oder Titan, die ohnehin für eine hinreichende Konversionsschichtausbildung regelmäßig zu kontrollieren ist. Das Monitoring der Menge an freiem Fluorid in der Vorbehandlungslösung wird im erfindungsgemäßen Verfahren überflüssig.

[0022] Da wie bereits angeführt auf die Zudosierung von Fluorid-Fängern zur Vorbehandlungslösung verzichtet werden kann, ist deren Anteil im erfindungsgemäß hinzudosierten Volumen der Ergänzungslösung aus Gründen der Materialeffizienz gering. Dementsprechend sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt Verfahren, für die das molare Verhältnis der Gesamtmenge der Elemente Zirkonium und/oder Titan jeweils zur Gesamtmenge eines der Elemente Kalzium, Magnesium, Aluminium, Bor, Eisen, Mangan oder Wolfram in Form wasserlöslicher Verbindungen im hinzudosierten Gesamtvolumen der Ergänzungslösung größer als 5 : 1, besonders bevorzugt größer als 10 : 1 ist.

[0023] Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass bereits mit verhältnismäßig niedrigen Konzentrationen an Aktivkomponenten für den Korrosionsschutz und die Haftung zu einem nachträglich aufgetragenen organischen Primer hinreichende Schichtauflagen an Zirkonium und/oder Titan erzielt werden. In diesem Zusammenhang sind für die Materialeffizienz solche erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, in denen die passivierende wässrige Vorbehandlungslösung im Systemtank insgesamt weniger als $0,65 \text{ mmol/L}$, besonders bevorzugt weniger als $0,55 \text{ mmol/L}$, insbesondere bevorzugt insgesamt weniger als $0,325 \text{ mmol/L}$ an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zirkonium und/oder Titan enthält. Eine niedrige Konzentration an Aktivkomponenten führt auch dazu, dass

der stationäre durch Verschleppung in eine nachgelagerte Spüle eingebrachte Anteil an diesen Verbindungen niedrig ist. Dies ist regelmäßig ebenfalls vorteilhaft, da eine zusätzliche Kontaktzeit der Bauteile mit Zusammensetzungen enthaltend Aktivkomponenten häufig zu einer Verschlechterung der Korrosionsschutzeigenschaften führt, so dass die Spüle üblicherweise weitgehend frei von verschleppten Anteilen aus dem Systemtank der Vorbehandlung zu halten ist.

In den bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dies nicht notwendig bzw. es kann auf besondere Maßnahmen zur Reduktion der Anteile an Aktivkomponenten im Systemtank der Spüle, beispielsweise das Einstellen eines erhöhten Überlaufs - also Verwurfes an Spüllösung - verzichtet werden.

[0024] Für ein besonders wirtschaftliches erfindungsgemäßes Verfahren und für die Sicherstellung, dass eine hinreichende Menge an freiem Fluorid in der Vorbehandlungslösung des Systemtanks für eine unter üblichen Prozessbedingungen zu erfolgende Konversionsschichtbildung enthalten ist, ist es bevorzugt, wenn der Verwurf an passivierender wässriger Vorbehandlungslösung nicht größer als folgender Wert in Liter pro in Serie behandeltem Quadratmeter metallischen Bauteils ist:

$$VW = \frac{7(z_E - 2,4)}{0,4 \text{ mmol L}^{-1} - c_B^{\text{Me}}(z_E - 6)} \cdot 10^{-1} \text{ mmol m}^{-2} \quad (2)$$

VW: Verwurf an Vorbehandlungslösung in L/m²;

c_B^{Me} : Konzentration an Zirkonium und/oder Titan in der Vorbehandlungslösung in mmol/L;

z_E : molares Verhältnis der Gesamtmenge an Fluor zur Gesamtmenge der Elemente Zirkonium und/oder Titan im hinzudosierten Gesamtvolumen der Ergänzungslösungen

[0025] Weiterhin ist es für eine gute Stabilität und Konversion der metallischen Oberflächen der Bauteile vorteilhaft, wenn der pH-Wert der passivierenden wässrigen Vorbehandlungslösung in einem bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren nicht kleiner als 3,0, besonders bevorzugt nicht kleiner als 3,5, jedoch vorzugsweise nicht größer als 5,0, besonders bevorzugt nicht größer als 4,5 ist.

[0026] Der "pH-Wert" gemäß vorliegender Erfindung entspricht dem negativen Logarithmus der Hydronium-Ionen Aktivität bei 20°C und kann mittels pH-sensitiver Glaselektrode bestimmt werden.

[0027] Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen durchgeführt, so dass Verdampfungsverluste im Systemtank der Vorbehandlungslösung vernachlässigt werden können. Dementsprechend ist in einem bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren die Temperatur der passivierenden wässrigen Vorbehandlungslösung nicht größer als 45 °C, besonders bevorzugt nicht größer als 40 °C, besonders bevorzugt nicht größer als 35 °C.

[0028] Der im erfindungsgemäßen Verfahren vorgesehene Verwurf an Vorbehandlungslösung kann während der Korrosionsschutzbehandlung der Vielzahl von Bauteilen prozessbedingt nur quasikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Der erfindungsgemäße Prozess der Serienbehandlung bedingt, dass mit jedem behandelten Bauteil eine gewisse Menge an Vorbehandlungslösung den Systemtank unwiderruflich verlässt. Der mit jedem behandelten Bauteil ausgeschleppte Anteil am Verwurf ist seiner Natur nach diskret und damit diskontinuierlich und von den konkreten Behandlungsbedingungen und der Geometrie der Bauteile abhängig. Weiterhin ist der ausgeschleppte Anteil am Verwurf nur bedingt einer Regelung zugänglich, beispielsweise durch Rotation oder Kippen der Bauteile beim Eintauchen in die Vorbehandlungslösung oder Abblasen der Bauteile beim Herausheben der Bauteile aus dem Systemtank der Vorbehandlung. Derartige verfahrenstechnische Maßnahmen sind jedoch aufwendig und üblicherweise durch keinen besonderen Mehrwert gerechtfertigt. Jedoch werden die Verfahren im Stand der Technik grundsätzlich so betrieben, dass die Bauteile Vorbehandlungslösung nicht regelrecht schöpfend austragen und üblicherweise weniger als 50 ml pro Quadratmeter an behandelter Oberfläche ausgeschleppt werden. Wenn im Folgenden also auf einem quasikontinuierlichem oder diskontinuierlichen Verwurf abgestellt wird, ist lediglich das aktiv ausgespeiste Volumen an Vorbehandlungslösung angesprochen und zu berücksichtigen, dass der passiv ausgeschleppte Anteil am Verwurf stets diskontinuierlich mit jedem behandelten Bauteil verworfen wird.

[0029] Erfindungsgemäß erfolgt der Verwurf an passivierender wässriger Vorbehandlungslösung daher bevorzugt sowohl durch Ausschleppen von Vorbehandlungslösung mit jedem Bauteil der Serie von zu behandelnden Bauteilen als auch durch aktives Ausspeisen von Vorbehandlungslösung jeweils aus dem Systemtank der Vorbehandlung.

[0030] Für einen diskontinuierlichen Verwurf kann das aktiv auszuspeisende Volumen an Vorbehandlungslösung an das im Vorbehandlungsschritt auf den Bauteilen abgeschiedene Schichtauflage bezogen auf die Elemente Zirkonium und/oder Titan angepasst werden, um für eine zu erzielende Schichtauflage an Zirkonium und/oder Titan zwar so viel wie erforderlich, aber nicht mehr als nötig an Vorbehandlungslösung auszuspeisen und auf diese Weise möglichst

wirtschaftlich zu verfahren.

[0031] Im diskontinuierlichen Betrieb sind dabei solche Verfahren bevorzugt, in denen der diskontinuierliche Verwurf VW_d an passivierender wässriger Vorbehandlungslösung nach Vorbehandlung einer bestimmten Anzahl n von Bauteilen i erfolgt, wobei der diskontinuierliche Verwurf zumindest folgenden Wert in Liter für eine in Serie behandelte Anzahl n an Bauteilen i annimmt:

$$VW_d = \frac{z_E - 2,4}{2,8 \text{ mmol L}^{-1} - c_B^{\text{Me}}(z_E - 6)} \cdot \sum_i^n (x_i^{\text{Zn}} \cdot S_i^{\text{Zn}} + x_i^{\text{Fe}} \cdot S_i^{\text{Fe}}) \cdot A_i - VW_a^n \quad (3)$$

VW_d : diskontinuierlicher Verwurf in Liter;

VW_a^n : Verwurf durch Ausschleppung durch n Bauteile in Liter mit der Maßgabe das folgendes gilt:

$$VW_a^n \leq \frac{z_E - 2,4}{2,8 \text{ mmol L}^{-1} - c_B^{\text{Me}}(z_E - 6)} \cdot \sum_i^n (x_i^{\text{Zn}} \cdot S_i^{\text{Zn}} + x_i^{\text{Fe}} \cdot S_i^{\text{Fe}}) \cdot A_i ;$$

x_i^{Zn} : Anteil von Zinkoberflächen bezogen auf die Gesamtoberfläche von Zink und Eisen des i -ten in Serie behandelten Bauteils;

x_i^{Fe} : Anteil von Eisenoberflächen bezogen auf die Gesamtoberfläche von Zink und Eisen des i -ten in Serie behandelten Bauteils;

S_i^{Zn} : Schichtauflage in mmol/m^2 bezogen auf die Elemente Zirkonium und/oder Titan auf den korrosionsschützend vorbehandelten Zinkoberflächen des i -ten in Serie behandelten Bauteils; und

S_i^{Fe} : Schichtauflage in mmol/m^2 bezogen auf die Elemente Zirkonium und/oder Titan auf den korrosionsschützend vorbehandelten Eisenoberflächen des i -ten in Serie behandelten Bauteils;

A_i : Gesamtfläche der metallischen Oberflächen von Zink und Eisen des i -ten in Serie behandelten Bauteils; und

n : positive natürliche Zahl $\{n \in \mathbb{N} \mid n \geq 1\}$

[0032] Als bevorzugte Obergrenze für die diskontinuierlich ausgespeiste Vorbehandlungslösung sind Verfahren erfindungsgemäß bevorzugt, in denen der diskontinuierliche Verwurf in Liter für eine in Serie behandelte Anzahl n an Bauteilen i den Wert

$$VW_d = \frac{z_E - 2,4}{0,4 \text{ mmol L}^{-1} - c_B^{\text{Me}}(z_E - 6)} \cdot \sum_i^n (x_i^{\text{Zn}} \cdot S_i^{\text{Zn}} + x_i^{\text{Fe}} \cdot S_i^{\text{Fe}}) \cdot A_i - VW_a^n \quad (4)$$

nicht überschreitet, wobei für das molare Verhältnis der Gesamtmenge an Fluor zur Gesamtmenge der Elemente Zirkonium und/oder Titan in der Ergänzungslösung folgende Bedingung erfüllt vorliegt:

$$z_E < \frac{0,4 \text{ mmol L}^{-1}}{c_B^{\text{Me}}} + 6.$$

[0033] Selbstverständlich kann der erfindungsgemäß einzustellende Verwurf auch quasikontinuierlich vorgenommen werden. Für diese Betriebsweise ist es bevorzugt, wenn der Verwurf durch aktives Ausspeisen von passivierender wässriger Vorbehandlungslösung und das Ersetzen verworfener Vorbehandlungslösung mit Ergänzungslösung konti-

nuierlich während der Vorbehandlung der Bauteile in Serie erfolgt, besonders bevorzugt durch Einspeisen eines konstanten Volumenstroms von ersetzender Ergänzungslösung in den Systemtank der Vorbehandlung, wobei der kontinuierliche Verwurf an passivierender wässriger Vorbehandlungslösung vorzugsweise überwiegend durch ein Überlaufen eines offenen Systemtanks realisiert wird.

[0034] "Überwiegend" bedeutet in diesem Zusammenhang, dass mehr als 50%, vorzugsweise mehr als 80% des einer Regelung zugänglichen Teils der verworfenen Vorbehandlungslösung, zu dem nicht der unvermeidbare durch die schöpfende Wirkung der Bauteile oder der durch den auf den Bauteilen anhaftenden Nassfilm hervorgerufene Teil des Verwurfes gehört, durch einen Überlauf aus dem Systemtank entfernt wird. Der Überlauf stellt also eine besonders bevorzugte Art des Verwurfes durch aktives Ausspeisen dar. Alternativ kann der kontinuierliche Verwurf auch durch Ausspeisen eines konstanten Volumenstroms aus dem Systemtank realisiert werden.

[0035] In einem bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren nimmt der kontinuierliche Verwurf zumindest folgenden Wert in Liter pro in Serie behandeltem Quadratmeter an metallischen Oberflächen von Zink und Eisen an, um für eine zu erzielende Schichtauflage an Zirkonium und/oder Titan zwar so viel wie erforderlich, aber nicht mehr als nötig an Vorbehandlungslösung auszuspeisen und auf diese Weise möglichst wirtschaftlich zu verfahren:

$$VW_C = \frac{z_E - 2,4}{2,8 \text{ mmol L}^{-1} - c_B^{\text{Me}} (z_E - 6)} \cdot (\bar{x}^{\text{Zn}} \cdot \bar{S}^{\text{Zn}} + \bar{x}^{\text{Fe}} \cdot \bar{S}^{\text{Fe}}) \cdot \bar{A} - \overline{VW}_a \quad (5)$$

VW_C : kontinuierlicher Verwurf in Liter;

$\overline{VW}_a$: gemittelter Verwurf durch Ausschleppung in Liter mit der Maßgabe das folgendes gilt:

$$\overline{VW}_a \leq \frac{z_E - 2,4}{2,8 \text{ mmol L}^{-1} - c_B^{\text{Me}} (z_E - 6)} \cdot (\bar{x}^{\text{Zn}} \cdot \bar{S}^{\text{Zn}} + \bar{x}^{\text{Fe}} \cdot \bar{S}^{\text{Fe}}) \cdot \bar{A};$$

$\bar{x}^{\text{Zn}}$: gemittelter Anteil von Zinkoberflächen bezogen auf die Gesamtoberflächen von Zink und Eisen einer Serie von behandelten Bauteilen;

$\bar{x}^{\text{Fe}}$: gemittelter Anteil von Eisenoberflächen bezogen auf die Gesamtoberflächen von Zink und Eisen einer Serie von behandelten Bauteilen;

$\bar{S}^{\text{Zn}}$: gemittelte Schichtauflage in mmol/m² bezogen auf die Elemente Zirkonium und/oder Titan auf den korrosionsschützend vorbehandelten Zinkoberflächen der in Serie behandelten Bauteile; und

$\bar{S}^{\text{Fe}}$: gemittelte Schichtauflage in mmol/m² bezogen auf die Elemente Zirkonium und/oder Titan auf den korrosionsschützend vorbehandelten Eisenoberflächen der in Serie behandelten Bauteile

$\bar{A}$: gemittelte Fläche der Bauteile in m²

[0036] Hierbei ist zu beachten, dass für die jeweiligen Mittelwerte stets über dieselbe behandelte metallische Oberfläche gemittelt wird, wobei die kleinste Einheit, über die gemittelt werden kann, das jeweilige zu behandelnde Bauteil selbst ist.

[0037] Als bevorzugte Obergrenze für die kontinuierlich ausgespeiste Vorbehandlungslösung sind Verfahren erfindungsgemäß bevorzugt, in denen der kontinuierliche Verwurf in Liter pro in Serie behandeltem Quadratmeter an metallischen Oberflächen von Zink und Eisen den Wert

$$VW_C = \frac{z_E - 2,4}{0,4 \text{ mmol L}^{-1} - c_B^{\text{Me}} (z_E - 6)} \cdot (\bar{x}^{\text{Zn}} \cdot \bar{S}^{\text{Zn}} + \bar{x}^{\text{Fe}} \cdot \bar{S}^{\text{Fe}}) \cdot \bar{A} - \overline{VW}_a \quad (6)$$

nicht überschreitet, wobei für das molare Verhältnis der Gesamtmenge an Fluor zur Gesamtmenge der Elemente Zirkonium und/oder Titan in der Ergänzungslösung folgende Bedingung erfüllt vorliegt:

$$Z_E < \frac{0,4 \text{ mmol L}^{-1}}{C_B^{\text{Me}}} + 6$$

5

[0038] Verwurf und Schichtauflage sind voneinander abhängige Variable, so dass sowohl im quasikontinuierlichen als auch im diskontinuierlichen Betrieb die Messung der tatsächlichen Schichtauflage ($\bar{S}, S_i$) bei Kenntnis der Badkonzentration an Zirkonium und/oder Titan genügt, um über die Einstellung des kontinuierlichen bzw. diskontinuierlichen Verwurfes den Soll-Zustand hinsichtlich Schichtauflage für weitere Bauteile und einen optimal vor Korrosion schützenden Lackhaftgrund vorzugeben. Im erfindungsgemäßen Verfahren kann also für den Teil des Verwurfes, der aktiv auszuspeisen ist, eine effektive Regelung erfolgen, die lediglich das Monitoring der Menge an Zirkonium und/oder Titan in der Vorbehandlungslösung und auf den Eisen- und Zinkoberflächen erfordert.

10

[0039] Die Schichtauflagen ($\bar{S}, S_i$) bezogen auf die Elemente Zirkonium und/oder Titan können dabei unmittelbar nach der Vorbehandlung des Bauteils mittels Röntgenfluoreszenzanalyse auf der jeweiligen behandelten Metalloberfläche wie zuvor beschrieben bestimmt werden.

15

[0040] In einer bevorzugten Ausführungsform wird der diskontinuierliche Verwurf unmittelbar nach der ersten Spüle durchgeführt, wobei die erste Spüle vorzugsweise mittels eines sogenannten Nasshalteringes durch Besprühen der Bauteile mit dem ersten Spülwasser vorgenommen wird, wobei das Spülwasser wiederum vorzugsweise zumindest teilweise als Teil der Ergänzungslösung in die Vorbehandlungslösung eingespeist wird. Hierdurch wird gewährleistet, dass die Bestimmung der Schichtauflage möglichst zeitnah mit der tatsächlichen Vorbehandlung erfolgt, so dass eine optimale Einstellung der Vorbehandlungslösung über die Regelung des Verwurfes anhand der Schichtauflage nahezu unmittelbar erfolgen kann. In diesem Zusammenhang ist es auch bevorzugt, dass der Verwurf quasikontinuierlich oder wenn diskontinuierlich möglichst nach jeder Vorbehandlung einer nur geringen Anzahl n an Bauteilen erfolgt.

20

[0041] In einer vereinfachten und daher bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verfahren, in denen der Verwurf zumindest teilweise durch aktives kontinuierliches oder diskontinuierliches Ausspeisen von Vorbehandlungslösung erfolgt, gilt das jeweils zumindest folgender Verwurf einzustellen ist:

25

$$VW_d = \frac{Z_E - 2,4}{2,8 \text{ mmol L}^{-1} - C_B^{\text{Me}} (Z_E - 6)} \cdot 0,1 \text{ mmolm}^{-2} \cdot \sum_i^n (x_i^{Zn} + x_i^{Fe}) \cdot A_i - VW_a^n \quad (3')$$

30

besonders bevorzugt zumindest:

35

$$VW_d = \frac{Z_E - 2,4}{2,8 \text{ mmol L}^{-1} - C_B^{\text{Me}} (Z_E - 6)} \cdot 0,3 \text{ mmolm}^{-2} \cdot \sum_i^n (x_i^{Zn} + x_i^{Fe}) \cdot A_i - VW_a^n \quad (3'')$$

40

insbesondere bevorzugt zumindest:

$$VW_d = \frac{Z_E - 2,4}{2,8 \text{ mmol L}^{-1} - C_B^{\text{Me}} (Z_E - 6)} \cdot 0,7 \text{ mmolm}^{-2} \cdot \sum_i^n (x_i^{Zn} + x_i^{Fe}) \cdot A_i - VW_a^n \quad (3''')$$

45

bzw. zumindest:

50

$$VW_C = \frac{Z_E - 2,4}{2,8 \text{ mmol L}^{-1} - C_B^{\text{Me}} (Z_E - 6)} \cdot 0,1 \text{ mmolm}^{-2} \cdot \bar{A} - \bar{VW}_a \quad (5)$$

55

[0042] besonders bevorzugt zumindest:

$$VW_C = \frac{z_E - 2,4}{2,8 \text{ mmol L}^{-1} - c_B^{\text{Me}} (z_E - 6)} \cdot 0,3 \text{ mmolm}^{-2} \cdot \bar{A} - \overline{VW}_a \quad (5'')$$

insbesondere bevorzugt zumindest:

$$VW_C = \frac{z_E - 2,4}{2,8 \text{ mmol L}^{-1} - c_B^{\text{Me}} (z_E - 6)} \cdot 0,7 \text{ mmolm}^{-2} \cdot \bar{A} - \overline{VW}_a \quad (5''')$$

[0043] Die Vereinfachung bei der Einstellung des zumindest erforderlichen diskontinuierlichen oder kontinuierlichen Verwurfes (VW_C , VW_d) besteht darin, dass die Einstellung unabhängig von der Schichtauflage erfolgt, wobei jedoch in Kauf genommen wird, dass der Anteil an freiem Fluorid in den jeweiligen Grenzbereichen liegt, die gerade noch eine hinreichende Konversionsschichtbildung oder eine noch nicht nachteilige Verschlechterung derselben gewährleisten.

[0044] In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden zumindest 80% der Oberflächen des Bauteils von Oberflächen der Substrate Eisen, Zink und Aluminium gebildet werden, wobei besonders bevorzugt zumindest 50% der Oberflächen des Bauteils metallische Oberflächen der Substrate Eisen und/oder Zink darstellen, wobei wiederum vorzugsweise zumindest 10%, besonders bevorzugt zumindest 20%, der metallischen Oberflächen des Bauteils ausgewählt sind aus Oberflächen des Substrats Eisen. Als Oberflächen der Substrate Eisen, Zink und Aluminium gelten auch deren Legierungen sofern deren Hauptlegierungsbestandteil durch das jeweilige Substratelement gebildet wird.

[0045] Dem erfindungsgemäßen Verfahren können sich weitere Verfahrensschritte zur Oberflächenbehandlung anschließen. In einem bevorzugten Verfahren folgt nach dem In-Kontakt-Bringen mit der passivierenden wässrigen Vorbehandlungslösung mit oder ohne dazwischenliegenden Spülschritten eine Beschichtung mit einem organischen Bindemittelsystem, vorzugsweise eine Pulverlackbeschichtung oder Tauchlackierung, besonders bevorzugt eine Elektrotauchlackierung, insbesondere bevorzugt eine kathodische Elektrotauchlackierung. Im Fall der nachträglichen Tauchlackierung, insbesondere einer nachträglichen Elektrotauchlackierung, erfolgt nach dem In-Kontakt-Bringen mit der passivierenden wässrigen Vorbehandlungslösung und vor der Tauchlackierung vorzugsweise kein Trocknungsschritt, wobei ein Trocknungsschritt gekennzeichnet ist durch die Durchführung technischer Maßnahmen zum Trocknen der Oberflächen des Bauteils, beispielsweise durch Zuführung thermischer Energie oder durch Zuführung eines trockenen Luftstroms.

[0046] Nach der erfindungsgemäßen Behandlung der Bauteile in Serie, also nach dem In-Kontakt-Bringen mittels der passivierenden wässrigen Vorbehandlungslösung, und vor einer möglichen Beschichtung mit einem organischen Bindemittelsystem folgt in einer bevorzugten Ausführungsform kein weiterer Behandlungsschritt mit einer wässrigen Lösung, bei dem die Lösung mehr als 10 % des Anteils der passivierenden wässrigen Vorbehandlungslösung an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zirkonium und/oder Titan enthält, insbesondere kein weiterer solcher Behandlungsschritt, der dazu dient auf zumindest einer Metalloberfläche des Bauteils eine Beschichtung enthaltend substratfremde metallische oder halbmimetallische Elemente mit einer Schichtauflage von mehr als 0,1 mmol/m² bezogen auf diese substratfremden Elemente auszubilden. Wie bereits erwähnt ist eine solche Nachbehandlung häufig schädlich für die zuvor erzeugte Passivierung mittels der Vorbehandlungslösung. "Substratfremd" in diesem Zusammenhang ist jedes Element, das nicht Hauptlegierungselement des betreffenden Substrates ist.

[0047] In einem weiteren bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt unmittelbar nach dem In-Kontakt-Bringen mit der passivierenden wässrigen Vorbehandlungslösung ein Spülschritt durch In-Kontakt-Bringen der Bauteile mit einer in einem Systemtank befindlichen Spüllösung, wobei während der Korrosionsschutzbehandlung der Bauteile in Serie ein Teil der Spüllösung verworfen und durch einen zumindest gleich großen Volumenteil einer ergänzenden Spüllösung ersetzt wird, die insgesamt weniger als 10⁻⁵ mol/L an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zirkonium und/oder Titan und vorzugsweise weniger als 10⁻⁴ mol/L an wasserlöslichen Verbindungen, die eine Quelle für Fluorid Ionen darstellen, bezogen auf das Element Fluor enthält. Auch in diesem Fall soll sichergestellt sein, dass eine Anreicherung von Aktivkomponenten aus der passivierenden wässrigen Vorbehandlungslösung in der Spüllösung nur bis zu einem gewissen Grad toleriert wird, da ansonsten eine Schädigung der Passivschicht nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann.

[0048] Aus wirtschaftlichen Gründen ist jedoch bevorzugt, dass im Spülschritt der Verwurf an Spüllösung pro in Serie behandelter Gesamtoberfläche der Bauteile weniger als 2 Liter/m² beträgt. Aufgrund der vergleichsweise niedrigen Badkonzentration an Zirkonium und/oder Titan in der passivierenden wässrigen Vorbehandlungslösung kann diese Obergrenze jedoch stets eingehalten werden, ohne dass zusätzlich Maßnahmen zur Aufarbeitung der Spüllösung notwendig sind.

wendig wären.

[0049] Es ist weiterhin bevorzugt, wenn zumindest ein Teil der verworfenen Spüllösung als Ergänzungslösung in den Systemtank der passierenden wässrigen Vorbehandlung eingespeist wird, wobei regelmäßig zusätzlich die Dosierung einer konzentrierteren Ergänzungslösung zur Aufrechterhaltung der Badkonzentration an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zirkonium und/oder Titan in der passivierenden wässrigen Vorbehandlungslösung notwendig sein wird.

[0050] Die wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zirkonium und/oder Titan sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung also sowohl zur Bereitstellung in der Vorbehandlungslösung als auch in den Ergänzungslösungen auf keine bestimmte Verbindungsklasse beschränkt, bevorzugt sind jedoch Oxyfluoride der jeweiligen Elemente, besonders bevorzugt die Fluorosäuren sowie deren Salze. Es kann aber auch basisches Zirkoniumcarbonat oder Titanylsulfat eingesetzt werden, wobei diese Verbindungen dann allerdings aufgrund des erfindungsgemäß vorgegebenen Verhältnisses von in Wasser gelösten Fluoriden zu in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zirkonium und/oder Titan mit einer entsprechenden Menge an Fluorid-freisetzenden Verbindungen umgesetzt werden müssen, um eine adäquate Ergänzungslösung bilden zu können.

[0051] Wasserlösliche Verbindungen, die eine Quelle für Fluorid-Ionen darstellen, und insoweit dem erfindungsgemäßen Verfahren zugrunde gelegt werden können, sind beispielsweise Flußsäure, Ammoniumbifluorid und Natriumfluorid oder eben zuvor genannte Oxyfluoride und Fluorosäuren der Elemente Zirkonium und/oder Titan.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Korrosionsschutzbehandlung einer Vielzahl von metallischen Oberflächen von Zink und/oder Eisen aufweisenden Bauteilen in Serie, bei dem jedes dieser Bauteile mit einer in einem Systemtank befindlichen passivierenden wässrigen Vorbehandlungslösung bei einer Temperatur von weniger als 50 °C in Kontakt gebracht wird, wobei die passivierende wässrige Vorbehandlungslösung ein oder mehrere wasserlösliche Verbindungen der Elemente Zirkonium und/oder Titan und ein oder mehrere wasserlösliche Verbindungen, die eine Quelle für Fluorid-Ionen darstellen, enthält und das In-Kontakt-Bringen für eine solche Zeit erfolgt, dass auf den metallischen Oberflächen von Zink und/oder Eisen eine Schichtauflage von zumindest 0,1 mmol/m² bezogen auf die Elemente Zirkonium und/oder Titan resultiert, jedoch keine dieser metallischen Oberflächen eine Schichtauflage von mehr als 0,7 mmol/m² bezogen auf die Elemente Zirkonium und/oder Titan aufweist, und wobei während der Korrosionsschutzbehandlung der Bauteile in Serie ein Teil der passivierenden wässrigen Vorbehandlungslösung des Systemtanks verworfen und durch einen in der Summe zumindest gleich großen Volumenteil einer oder mehrerer Ergänzungslösungen durch Zudosierung in den Systemtank auf eine Weise ersetzt wird, dass eine Aufrechterhaltung der Konzentration der Elemente Zirkonium und/oder Titan in der passivierenden wässrigen Vorbehandlungslösung in Form wasserlöslicher Verbindungen resultiert, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Konzentration der Elemente Zirkonium und/oder Titan in der passivierenden wässrigen Vorbehandlungslösung in Form wasserlöslicher Verbindungen von zumindest 0,05 mmol/L, aber von insgesamt weniger als 0,8 mmol/L im Systemtank aufrechterhalten wird, und das molare Verhältnis der Gesamtmenge an Fluor in Form wasserlöslicher Verbindungen, die eine Quelle für Fluorid-Ionen darstellen, zur Gesamtmenge der Elemente Zirkonium und/oder Titan in Form wasserlöslicher Verbindungen im hinzudosierten Gesamtvolumen der Ergänzungslösungen kleiner als das gleiche Verhältnis in der passivierenden wässrigen Vorbehandlungslösung, jedoch nicht kleiner als 4,5 ist, und der Verwurf an passivierender wässriger Vorbehandlungslösung in Liter pro in Serie behandeltem Quadratmeter an metallischen Oberflächen von Zink und Eisen zumindest folgenden Wert annimmt:

$$VW = \frac{z_E - 2,4}{2,8 \text{ mmol L}^{-1} - c_B^{\text{Me}} (z_E - 6)} \cdot 10^{-1} \text{ mmol m}^{-2} \quad (1)$$

VW: Verwurf an Vorbehandlungslösung in L/m²;

c_B^{Me} : Konzentration an Zirkonium und/oder Titan in der Vorbehandlungslösung in mmol/L;

z_E : molares Verhältnis der Gesamtmenge an Fluor in Form wasserlöslicher Verbindungen, die eine Quelle für Fluorid-Ionen darstellen, zur Gesamtmenge der Elemente Zirkonium und/oder Titan in Form wasserlöslicher Verbindungen im hinzudosierten Gesamtvolumen der Ergänzungslösungen mit der Maßgabe, dass folgendes gilt:

$$z_E < \frac{2,8 \text{ mmol L}^{-1}}{c_B^{\text{Me}}} + 6$$

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** für das molare Verhältnis der Gesamtmenge an Fluor in Form wasserlöslicher Verbindungen, die eine Quelle für Fluorid-Ionen darstellen, zur Gesamtmenge der Elemente Zirkonium und/oder Titan in Form wasserlöslicher Verbindungen im hinzudosierten Gesamtvolumen der Ergänzungslösungen folgende Bedingung erfüllt vorliegt:

$$z_E < \frac{0,4 \text{ mmol L}^{-1}}{c_B^{\text{Me}}} + 6$$

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Verwurf an passivierender wässriger Vorbehandlungslösung nicht größer als folgender Wert in Liter pro in Serie behandeltem Quadratmeter metallischen Bauteils ist:

$$VW = \frac{7(z_E - 2,4)}{0,4 \text{ mmol L}^{-1} - c_B^{\text{Me}}(z_E - 6)} \cdot 10^{-1} \text{ mmol m}^{-2} \quad (2)$$

VW: Verwurf an Vorbehandlungslösung in L/m²;

c_B^{Me} : Konzentration an Zirkonium und/oder Titan in der Vorbehandlungslösung in mmol/L;

z_E : molares Verhältnis der Gesamtmenge an Fluor in Form wasserlöslicher Verbindungen, die eine Quelle für Fluorid-Ionen darstellen, zur Gesamtmenge der Elemente Zirkonium und/oder Titan in Form wasserlöslicher Verbindungen im hinzudosierten Gesamtvolumen der Ergänzungslösungen

4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das molare Verhältnis der Gesamtmenge an Fluor in Form wasserlöslicher Verbindungen, die eine Quelle für Fluorid-Ionen darstellen, zur Gesamtmenge der Elemente Zirkonium und/oder Titan in Form wasserlöslicher Verbindungen im hinzudosierten Gesamtvolumen der Ergänzungslösungen nicht kleiner als 5,0, vorzugsweise nicht kleiner als 5,5 ist.
5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das molare Verhältnis der Gesamtmenge der Elemente Zirkonium und/oder Titan in Form wasserlöslicher Verbindungen jeweils zur Gesamtmenge eines der Elemente Kalzium, Magnesium, Aluminium, Bor, Eisen, Mangan oder Wolfram jeweils in Form wasserlöslicher Verbindungen im hinzudosierten Gesamtvolumen der Ergänzungslösungen größer als 5 : 1 ist.
6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die passivierende wässrige Vorbehandlungslösung im Systemtank insgesamt weniger als 0,55 mmol/L, vorzugsweise insgesamt weniger als 0,325 mmol/L an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zirkonium und/oder Titan enthält.
7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der pH-Wert der passivierenden wässrigen Vorbehandlungslösung nicht kleiner als 3,0, vorzugsweise nicht kleiner als 3,5, jedoch nicht größer als 5,0, vorzugsweise nicht größer als 4,5 ist.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Temperatur der passivierenden wässrigen Vorbehandlungslösung nicht größer als 45 °C, vorzugsweise nicht größer als 40 °C, besonders bevorzugt nicht größer als 35 °C ist.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Verwurf an passivierender wässriger Vorbehandlungslösung durch Ausschleppen von Vorbehandlungslösung mit jedem Bauteil

der Serie von zu behandelnden Bauteilen und durch aktives Ausspeisen von Vorbehandlungslösung jeweils aus dem Systemtank der Vorbehandlung erfolgt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Verwurf durch aktives Ausspeisen von passivierender wässriger Vorbehandlungslösung diskontinuierlich nach Vorbehandlung einer bestimmten Anzahl n von Bauteilen i erfolgt, wobei der diskontinuierliche Verwurf zumindest folgenden Wert in Liter für eine in Serie behandelte Anzahl n an Bauteilen i annimmt:

$$VW_d = \frac{z_E - 2,4}{2,8 \text{ mmol L}^{-1} - c_B^{\text{Me}}(z_E - 6)} \cdot \sum_i^n (x_i^{\text{Zn}} \cdot S_i^{\text{Zn}} + x_i^{\text{Fe}} \cdot S_i^{\text{Fe}}) \cdot A_i - VW_a^n$$

VW_d : diskontinuierlicher Verwurf in Liter;

VW_a^n : Verwurf durch Ausschleppung durch n Bauteile in Liter mit der Maßgabe das folgendes gilt:

$$VW_a^n \leq \frac{z_E - 2,4}{2,8 \text{ mmol L}^{-1} - c_B^{\text{Me}}(z_E - 6)} \cdot \sum_i^n (x_i^{\text{Zn}} \cdot S_i^{\text{Zn}} + x_i^{\text{Fe}} \cdot S_i^{\text{Fe}}) \cdot A_i ;$$

x_i^{Zn} : Anteil von Zinkoberflächen bezogen auf die Gesamtoberfläche von Zink und Eisen des i-ten in Serie behandelten Bauteils;

x_i^{Fe} : Anteil von Eisenoberflächen bezogen auf die Gesamtoberfläche von Zink und Eisen des i-ten in Serie behandelten Bauteils;

S_i^{Zn} : Schichtauflage in mmol/m² bezogen auf die Elemente Zirkonium und/oder Titan auf den korrosionsschützend vorbehandelten Zinkoberflächen des i-ten in Serie behandelten Bauteils; und

S_i^{Fe} : Schichtauflage in mmol/m² bezogen auf die Elemente Zirkonium und/oder Titan auf den korrosionsschützend vorbehandelten Eisenoberflächen des i-ten in Serie behandelten Bauteils;

A_i : Gesamtfläche der metallischen Oberflächen von Zink und Eisen des i-ten in Serie behandelten Bauteils; und
n: positive natürliche Zahl $\{n \in \mathbb{N} \mid n \geq 1\}$

11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** der diskontinuierliche Verwurf in Liter für eine in Serie behandelte Anzahl n an Bauteilen i den Wert

$$VW_d = \frac{z_E - 2,4}{0,4 \text{ mmol L}^{-1} - c_B^{\text{Me}}(z_E - 6)} \cdot \sum_i^n (x_i^{\text{Zn}} \cdot S_i^{\text{Zn}} + x_i^{\text{Fe}} \cdot S_i^{\text{Fe}}) \cdot A_i - VW_a^n$$

nicht überschreitet, und

für das molare Verhältnis der Gesamtmenge an Fluor in Form wasserlöslicher Verbindungen, die eine Quelle für Fluorid-Ionen darstellen, zur Gesamtmenge der Elemente Zirkonium und/oder Titan in Form wasserlöslicher Verbindungen im hinzudosierten Gesamtvolumen der Ergänzungslösungen folgende Bedingung erfüllt vorliegt:

$$z_E < \frac{0,4 \text{ mmol L}^{-1}}{c_B^{\text{Me}}} + 6$$

12. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Verwurf durch aktives Ausspeisen von passivierender wässriger Vorbehandlungslösung und das Ersetzen verworfener Vorbehandlungslösung mit einer oder mehreren Ergänzungslösungen kontinuierlich während der Vorbehandlung der Bauteile in Serie erfolgt, vorzugsweise durch Einspeisen eines konstanten Volumenstroms von ersetzender Ergänzungslösung in den Systemtank der Vorbehandlung, wobei der kontinuierliche Verwurf an passivierender wässriger Vorbehandlungslösung vorzugsweise überwiegend durch ein Überlaufen eines offenen Systemtanks realisiert wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** der kontinuierliche Verwurf zumindest folgenden Wert in Liter pro in Serie behandeltem Quadratmeter an metallischen Oberflächen von Zink und Eisen annimmt:

$$VW_C = \frac{z_E - 2,4}{2,8 \text{ mmol L}^{-1} - c_B^{\text{Me}}(z_E - 6)} \cdot (\bar{x}^{\text{Zn}} \cdot \bar{S}^{\text{Zn}} + \bar{x}^{\text{Fe}} \cdot \bar{S}^{\text{Fe}}) \cdot \bar{A} - \overline{VW}_a$$

VW_C : kontinuierlicher Verwurf in Liter;

$\overline{VW}_a$: gemittelter Verwurf durch Ausschleppung in Liter mit der Maßgabe das folgendes gilt:

$$\overline{VW}_a \leq \frac{z_E - 2,4}{2,8 \text{ mmol L}^{-1} - c_B^{\text{Me}}(z_E - 6)} \cdot (\bar{x}^{\text{Zn}} \cdot \bar{S}^{\text{Zn}} + \bar{x}^{\text{Fe}} \cdot \bar{S}^{\text{Fe}}) \cdot \bar{A};$$

$\bar{x}^{\text{Zn}}$: gemittelter Anteil von Zinkoberflächen bezogen auf die Gesamtoberflächen von Zink und Eisen einer Serie von behandelten Bauteilen;

$\bar{x}^{\text{Fe}}$: gemittelter Anteil von Eisenoberflächen bezogen auf die Gesamtoberflächen von Zink und Eisen einer Serie von behandelten Bauteilen;

$\bar{S}^{\text{Zn}}$: gemittelte Schichtauflage in mmol/m² bezogen auf die Elemente Zirkonium und/oder Titan auf den korrosionsschützend vorbehandelten Zinkoberflächen der in Serie behandelten Bauteile; und

$\bar{S}^{\text{Fe}}$: gemittelte Schichtauflage in mmol/m² bezogen auf die Elemente Zirkonium und/oder Titan auf den korrosionsschützend vorbehandelten Eisenoberflächen der in Serie behandelten Bauteile

$\bar{A}$: gemittelte Fläche der Bauteile in m²

14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** der kontinuierliche Verwurf in Liter pro in Serie behandeltem Quadratmeter an metallischen Oberflächen von Zink und Eisen den Wert

$$VW_C = \frac{z_E - 2,4}{0,4 \text{ mmol L}^{-1} - c_B^{\text{Me}}(z_E - 6)} \cdot (\bar{x}^{\text{Zn}} \cdot \bar{S}^{\text{Zn}} + \bar{x}^{\text{Fe}} \cdot \bar{S}^{\text{Fe}}) \cdot \bar{A}$$

nicht überschreitet, und

für das molare Verhältnis der Gesamtmenge an Fluor in Form wasserlöslicher Verbindungen, die eine Quelle für Fluorid-Ionen darstellen, zur Gesamtmenge der Elemente Zirkonium und/oder Titan in Form wasserlöslicher Verbindungen im hinzudosierten Gesamtvolumen der Ergänzungslösungen folgende Bedingung erfüllt vorliegt:

$$z_E < \frac{0,4 \text{ mmol L}^{-1}}{c_B^{\text{Me}}} + 6$$

15. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach dem In-Kontakt-Bringen mit der passivierenden wässrigen Vorbehandlungslösung mit oder ohne dazwischenliegenden Spülschritten eine Tauchlackierung, vorzugsweise eine Elektrotauchlackierung, besonders bevorzugt eine kathodische Elektrotauchlackierung nachfolgt.

16. Verfahren gemäß Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach dem In-Kontakt-Bringen mit der passivierenden wässrigen Vorbehandlungslösung kein weiterer Behandlungsschritt mit einer wässrigen Lösung nachfolgt, bei dem die Lösung mehr als 10 % des Anteils der passivierenden wässrigen Vorbehandlungslösung an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zirkonium und/oder Titan enthält, insbesondere kein weiterer solcher Behandlungsschritt nachfolgt, der dazu dient auf zumindest einer Metalloberfläche des Bauteils eine Beschichtung enthaltend substratfremde metallische oder halbmimetallische Elemente mit einer Schichtauflage von mehr als 0,1 mmol/m² bezogen auf diese substratfremden Elemente auszubilden.
17. Verfahren gemäß Anspruch einem oder beiden der Ansprüche 15-16, **dadurch gekennzeichnet, dass** unmittelbar nach dem In-Kontakt-Bringen mit der passivierenden wässrigen Vorbehandlungslösung ein Spülschritt durch In-Kontakt-Bringen der Bauteile mit einer in einem Systemtank befindlichen Spüllösung erfolgt, wobei während der Korrosionsschutzbehandlung der Bauteile in Serie ein Teil der Spüllösung verworfen und durch einen zumindest gleich großen Volumenteil einer ergänzenden Spüllösung ersetzt wird, die insgesamt weniger als 10⁻⁵ mol/L an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zirkonium und/oder Titan und vorzugsweise weniger als 10⁻⁴ mol/L an wasserlöslichen Verbindungen, die eine Quelle für Fluorid Ionen darstellen, bezogen auf das Element Fluor enthält.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 14 19 7667

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	WO 2013/126632 A1 (PPG IND OHIO INC [US]) 29. August 2013 (2013-08-29) * Absätze [0053] - [0066]; Ansprüche; Beispiele * * Absatz [0039] *	1-17	INV. C23C22/34 C23C22/86
A	US 5 873 952 A (HALL JAMES R [US] ET AL) 23. Februar 1999 (1999-02-23) * Spalte 6, Zeile 4 - Spalte 8, Zeile 15; Beispiele * * Spalte 3, Zeile 56 - Spalte 4, Zeile 14 *	1-17	
A,D	EP 1 571 237 A1 (NIHON PARKERIZING [JP]; TOYOTA MOTOR CO LTD [JP]; DAIHATSU MOTOR CO LT) 7. September 2005 (2005-09-07) * das ganze Dokument *	1-17	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 18. Juni 2015	Prüfer Mauger, Jeremy
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 14 19 7667

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

18-06-2015

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2013126632 A1	29-08-2013	CA 2864754 A1	29-08-2013
		CN 104145045 A	12-11-2014
		EP 2817435 A1	31-12-2014
		HK 1198660 A1	22-05-2015
		KR 20140119762 A	10-10-2014
		WO 2013126632 A1	29-08-2013

US 5873952 A	23-02-1999	JP H1072680 A	17-03-1998
		US 5873952 A	23-02-1999

EP 1571237 A1	07-09-2005	AU 2003289323 A1	09-07-2004
		CA 2509772 A1	01-07-2004
		CN 1726304 A	25-01-2006
		CN 101487115 A	22-07-2009
		EP 1571237 A1	07-09-2005
		JP 4205939 B2	07-01-2009
		JP 2004190121 A	08-07-2004
		KR 20050097916 A	10-10-2005
		MX PA05006156 A	05-12-2005
		TW 200416300 A	01-09-2004
		US 2006185769 A1	24-08-2006
		WO 2004055237 A1	01-07-2004

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 1571237 A [0004]
- DE 102008038653 [0006]
- DE 102008014465 [0009]