

(19)



(11)

EP 3 456 864 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
20.03.2019 Patentblatt 2019/12

(51) Int Cl.:
C23C 22/34 ^(2006.01) **C23C 22/80** ^(2006.01)
C23G 1/12 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **17191578.8**

(22) Anmeldetag: **18.09.2017**

(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
Benannte Validierungsstaaten:
MA MD

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

(72) Erfinder:
• **GEICK, Volker**
41516 Grevenbroich (DE)
• **SCHÄUBLE, Kathrin**
40597 Düsseldorf (DE)

(54) **ZWEISTUFEN-VORBEHANDLUNG VON ALUMINIUM, INSBESONDERE
ALUMINIUMGUSSLEGIERUNGEN, UMFASSEND BEIZE UND KONVERSIONSBEHANDLUNG**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung von aus Aluminium gefertigten Bauteilen, insbesondere Gussteilen wie Automobilfelgen, umfassend eine Vorbehandlungsstufe und eine nachfolgende Lackierung. Die Vorbehandlungsstufe beinhaltet wiederum eine Beize auf Basis

schwefelsaurer wässriger Lösungen enthaltend wasserlösliche Verbindungen des Elements Ti sowie mindestens eine α -Hydroxycarbonsäure, die einer sauren Konversionsbehandlung auf Basis einer sauren wässrigen Lösung enthaltend wasserlösliche Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti vorgelagert ist.

EP 3 456 864 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung von aus Aluminium gefertigten Bauteilen, insbesondere Gussteilen wie Automobilfelgen, umfassend eine Vorbehandlungsstufe und eine nachfolgende Lackierung. Die Vorbehandlungsstufe beinhaltet wiederum eine Beize auf Basis schwefelsaurer und phosphatreier wässriger Lösungen enthaltend wasserlösliche Verbindungen des Elements Ti sowie mindestens eine mehrbasige α -Hydroxycarbonsäure und eine Quelle für Fluorid-Ionen, die einer Konversionsbehandlung auf Basis einer sauren wässrigen Lösung enthaltend wasserlösliche Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti vorgelagert ist.

[0002] Im Stand der Technik ist eine Vielzahl an Vorbehandlungsverfahren von aus Aluminium gefertigten Bauteilen, insbesondere von Aluminiumguss, zur Vermittlung eines Korrosionsschutzes und als Lackhaftgrund bekannt, die auf mehreren aufeinanderfolgenden nasschemischen Verfahrensschritten basieren. Üblicherweise wird das Bauteil dabei zunächst einer Reinigung unterzogen, die eine Kombination von oberflächenaktiven und beizenden Substanzen sowohl zur Entfernung von aus vorgelagerten Fabrikationsstufen stammenden oberflächlichen Verschmutzungen, beispielsweise Formtrennmitteln, als auch zur Erzeugung einer reproduzierbaren Bauteiloberfläche, die für die Aufbringung einer homogenen haftungsvermittelnden Konversionsschicht notwendig ist, enthält. Je nach Art der Reinigung können zwischengelagert weitere Verfahrensschritte erforderlich sein, um eine für die Konversionsschichtbildung optimal konditionierte Substratoberfläche zu erhalten. So wird in der die WO 2003/097899 A2 ein Verfahren für die Konversionsbehandlung von Aluminiumrädern offenbart, bei dem zwischen einer alkalischen Reinigung und Konversionsschichtbildung auf Basis einer sauren Zusammensetzung ein weiterer nasschemischer Schritt nach der Art einer Dekapierung durchgeführt wird, der der Entfernung alkalischer Rückstände und der nach der Reinigung verbleibenden Oxidschicht dient. Erst das auf diese Weise gereinigte und "dekapierte" Bauteil weist eine nahezu metallische Oberfläche und ist damit bestens konditioniert für die nachfolgende Konversionsschichtbildung.

[0003] Auch die internationale Offenlegungsschrift WO 00/68458 A1 stellt sich die Aufgabe einer möglichst effizienten Verfahrensabfolge zur korrosionsschützenden Vorbehandlung von aus Aluminium gefertigten Bauteilen. Hier offenbart ist ein dreistufiges Verfahren bestehend aus einer sauren Beize, einer Spüle und einer sauren Konversionsbehandlung auf Basis der Elemente Zr und/oder Ti, wobei die Spüle zwischen Beize und Konversionsbehandlung vorzugsweise aus mehreren Spülschritten besteht, innerhalb derer das Spülwasser kaskadenartig entgegen der Transportrichtung des Bauteils geführt wird.

[0004] Auch ist aus der WO 94/28193 A1 bekannt, dass eine Konservierung der nach der Reinigung und sauren Beize bzw. Dekapierung erzeugten Aluminiumoberfläche für eine nachfolgende permanente vor Korrosion schützende Vorbehandlung dann erzielt werden kann, wenn der Beize bereits passivierende Aktivkomponenten ausgewählt aus wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti beigelegt sind. Zusätzlich sind als Aktivkomponenten in der sauren Beize Polyhydroxycarbonsäuren, wie beispielsweise Gluconsäure, oder Polymere auf Basis von Acrylaten oder derivatisierten Vinylphenolen optional. Die nach der WO 94/28193 A1 erzielte Passivierung soll die Oberfläche bis zur Aufbringung der permanenten vor Korrosion schützenden Vorbehandlung vor partieller Oxidation schützen und eine Konservierung der weitestgehend homogenen chemischen Beschaffenheit der Aluminiumoberfläche leisten. Das auf diese Weise behandelte Halbzeug kann bis zur Aufbringung des permanenten Korrosionsschutzes der weiteren Bauteilfertigung wie dem spanlosen Bearbeiten, Schweißen oder dem Umformen unterworfen werden, ohne dass nachteilige Auswirkungen für den unmittelbar nachfolgenden aufgetragenen permanenten Korrosionsschutz zu befürchten sind.

[0005] Das Beizen umfasst nicht lediglich die Entfernung der Oxidschicht, sondern schließt üblicherweise auch das Beizen des aus Aluminium gefertigten Bauteils selbst ein. Dies ist regelmäßig erwünscht und notwendig, um eine homogene reproduzierbare metallische Oberfläche für die nachfolgende korrosionsschützende Konversionsbeschichtung bereitzustellen. Hier ergibt sich jedoch das Problem der Anreicherung von Aluminium-Salzen in der sauren Beize. Die hohe Aluminiumfracht ist ursächlich für die Ausfällung schwerlöslicher Salze insbesondere in Anwesenheit von in der sauren Beize enthaltenden passivierenden Aktivkomponenten auf Basis der Elemente Zr und/oder Ti. Die Ausfällungen führen im kontinuierlichen Betrieb einer Vorbehandlungsstufe zu Schlamm- und Verkrustungen, die an bewegten Teilen der Beschichtungsanlage wie Ventilen für den Sprühauftrag oder Transportgestellen häufiger entfernt werden müssen. Damit ist eine wiederkehrende Wartung der Anlage erforderlich, die nicht im laufenden Betrieb der Anlage durchgeführt werden kann und üblicherweise den Austausch des gesamten Badvolumens erfordert, so dass auch die Badstandzeit erheblich verkürzt ist.

[0006] Die vorliegende Erfindung stellt sich nun die Aufgabe den Betreibern von Beschichtungsanlage für aus Aluminium und seinen Legierungen gefertigten Bauteilen, insbesondere Formgussteilen, eine Vorbehandlungsstufe bereitzustellen, die auf der etablierten Prozessfolge einer sauren Beize gefolgt von einer chromfreien Konversionsbehandlung auf Basis der Elemente Zr und/oder Ti aufbaut, wobei im kontinuierlichen Betrieb einer solchen Anlage die Badstandzeiten und Wartungsintervalle gegenüber dem Stand der Technik verlängert sind und idealerweise keine durch Schlamm- und Verkrustungen verursachte Wartung der Vorbehandlungsstufe der Beschichtungsanlage erforderlich ist. Gleichzeitig ist jedoch unabdingbar, dass jede für die Vermeidung der Schlamm- und Verkrustungen geeignete Maßnahme gleichzeitig keinen negativen Einfluss auf den Korrosionsschutz und die Lackhaftung der in einer solchen Beschichtungsanlage vorbehandelten Bauteile

ausübt.

[0007] Diese Aufgabe wird in einem Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung von aus Aluminium gefertigten Bauteilen umfassend eine Vorbehandlungsstufe und eine nachfolgende Lackierung gelöst, wobei das Bauteil in der Vorbehandlungsstufe zunächst mit einer wässrigen schwefelsauren und phosphatfreien Beizlösung, die einen pH-Wert von 1 bis 2,5, einen freien Säuregehalt in Punkten von zumindest 5 aufweist und mindestens eine wasserlösliche Verbindung des Elements Ti; eine Quelle für Fluorid-Ionen sowie mindestens eine mehrbasige α -Hydroxycarbonsäure enthält, und anschließend mit einer wässrigen Konversionsbehandlungslösung, die einen pH-Wert von 1 bis 3,5 und mindestens eine wasserlösliche Verbindung der Elemente Zr und/oder Ti enthält, in Kontakt gebracht wird.

[0008] Der pH-Wert bezeichnet den negativen dekadischen Logarithmus der Aktivität der Hydronium-Ionen. Der pH-Wert wird erfindungsgemäß bei 20 °C unmittelbar in der Lösung mittels pH-sensitiver Elektroden nach Zwei-Punkt-Kalibrierung mit Pufferlösungen für die pH-Werte 4,01 und 7,01 potentiometrisch bestimmt.

[0009] Eine Verbindung ist wasserlöslich, wenn ihre Löslichkeit in entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) und bei einer Temperatur von 20 °C mindestens 1 g/kg beträgt. Alle Mengenangaben in "g/kg" beziehen sich auf den Anteil der jeweiligen Komponente pro Kilogramm der jeweils angezeigten Referenzlösung.

[0010] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird eine hervorragende Lackhaftung erzielt, die überraschenderweise auch in Abwesenheit von Phosphaten und bei hoher Toleranz gegenüber Aluminium-Ionen in der Beize auf die Kombination der im mehrstufigen Verfahren aufgetragenen Ti- und Zr-Auflage beruht. Die Abwesenheit von Phosphaten und hohe Toleranz gegenüber Aluminium-Ionen in der Beize ermöglichen, dass die Vorbehandlungsstufe im kontinuierlichen Betrieb keine Ausfällungen und damit keinen Schlamm produziert. Hierfür erforderlich ist die Anwesenheit der mehrbasigen α -Hydroxycarbonsäure.

[0011] Mehrbasige α -Hydroxycarbonsäuren im Sinne der vorliegenden Erfindung besitzen mindestens zwei Carbonsäuregruppen und zumindest eine Hydroxyl-Gruppe in α -Stellung zu einer der Carbonsäuregruppen. In einer bevorzugten Ausführung ist die zumindest eine mehrbasige α -Hydroxycarbonsäure ausgewählt aus solchen Verbindungen, in denen jede Carboxyl-Gruppe eine Hydroxyl-Gruppe in α - oder β -Stellung aufweist, und die weiterhin bevorzugt nicht mehr als 8 Kohlenstoffatome aufweisen. Besonders bevorzugte Vertreter der mehrbasigen α -Hydroxycarbonsäure sind Weinsäure und/oder Zitronensäure, insbesondere bevorzugt Zitronensäure. Für eine ausreichend hohe Toleranz gegenüber Aluminium-Ionen und weiterhin gute Ergebnisse in der Konditionierung der Aluminiumoberfläche für die Lackapplikation in der Vorbehandlungsstufe ist im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, dass der Anteil an mehrbasigen α -Hydroxycarbonsäuren in der Beizlösung mindestens 0,1 g/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,5 g/kg, ganz besonders

[0012] bevorzugt mindestens 1 g/kg beträgt. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit sind Anteile oberhalb von zehn Gramm pro Kilogramm der Beizlösung nicht sinnvoll und in der Beizlösung üblicherweise weder erforderlich für die Konditionierung der Aluminiumoberfläche in der Vorbehandlungsstufe noch für die Stabilisierung der gelösten Verbindungen des Elements Ti. Konsequenterweise ist der Anteil an mehrbasigen α -Hydroxycarbonsäuren in der Beizlösung daher in einem bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren nicht größer als 4 g/kg, besonders bevorzugt nicht größer als 2 g/kg.

[0013] Der positive Effekt der in der Beize enthaltenden wasserlöslichen Verbindungen des Elements Titan in Gegenwart der Quelle für Fluorid-Ionen auf die nachrangige Konversionsbehandlung wird üblicherweise bereits mit geringen Mengen im Bereich von wenigen Milligramm an Ti pro Kilogramm der Beize erzielt. Bevorzugt liegt der Anteil an wasserlöslichen Verbindungen des Elements Ti in der Beizlösung bei mindestens 0,04 g/kg, besonders bevorzugt bei mindestens 0,1 g/kg. Oberhalb von einem Gramm an Ti pro Kilogramm der Beizlösung wird keine signifikante Verbesserung der Lackhaftung nach der Konversionsbehandlung erzielt. Auch zur Vermeidung von Ausfällungen und zur Erhöhung der Toleranz gegenüber Aluminium-Ionen ist es daher bevorzugt, wenn die Beizlösung vorzugsweise nicht mehr als 0,6 g/kg, besonders bevorzugt nicht mehr als 0,3 g/kg jeweils bezogen auf das Element Ti an wasserlöslichen Verbindungen des Elements Ti enthält.

[0014] Als wasserlösliche Verbindungen des Elements Ti sind Titanylsulfat ($\text{TiO}(\text{SO}_4)$), Titanylnitrat ($\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$) und/oder Hexafluorotitansäure (H_2TiF_6) sowie ihre Salze gut geeignet und daher in der Beizlösung des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugte Vertreter, insbesondere bevorzugt ist Hexafluorotitansäure und ihre Salze.

[0015] Eine Quelle für Fluorid-Ionen ist erfindungsgemäß erforderlich für eine hinreichende Beize des aus Aluminium gefertigten Bauteils ohne die eine reproduzierbare weitestgehend oxidfreie Oberfläche nicht eingestellt werden kann und der positive Effekt der in der Beize enthaltenden wasserlöslichen Verbindungen des Elements Titan auf die Lackhaftung nicht zum Tragen kommen kann.

[0016] Eine Quelle für Fluorid-Ionen im Sinne der vorliegenden Erfindung ist jede wasserlösliche anorganische Verbindung enthaltend Fluor, die als 0,1 Gew.-%ige wässrige Lösung nach TISAB-Pufferung mit einer aliquoten Menge des Puffers mindestens 100 mg/kg Fluorid-Ionen, potentiometrisch bei 20 °C mittels einer Fluorid-Ionensensitiven Elektrode nach der DIN 38 405-D-4-1 bestimmt, freisetzt. Eine aliquote Menge des Puffers resultiert in einem volumenbezogenen Mischungsverhältnis von Puffer zur wässrigen Lösung enthaltend die Quelle an Fluorid von 1:1. Der TISAB Puffer ("Total Ionic Strength Adjustment Buffer") wird hergestellt durch Auflösung von 58 g NaCl, 1 g Natriumcitrat und 50 ml Eisessig in 500 ml entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) und Einstellen eines pH-Wertes von 5,3 mittels 5 N NaOH sowie Auffüllen auf ein Gesamtvolumen von 1000 ml wiederum mit entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$).

[0017] Vorliegend ist es bevorzugt, wenn der Gesamtfluorid-Gehalt in der Beizlösung mindestens 0,02 g/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,05 g/kg, ganz besonders bevorzugt mindestens bei 0,1 g/kg berechnet als F beträgt. Der Gesamtfluorid-Gehalt wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung mittels einer Fluorid-Ionensensitiven Elektrode nach der DIN 38 405-D-4-1 wie zuvor beschrieben bestimmt.

[0018] Der Anteil an freiem Fluorid ist in der Beizlösung ist für eine moderate Beizrate des Aluminiumwerkstoffes gering zu halten. In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Anteil an freiem Fluorid daher kleiner als 10 mg/kg, besonders bevorzugt kleiner als 5 mg/kg jeweils potentiostatisch unmittelbar in der Beizlösung bei 20 °C mittels kalibrierter Fluorid-sensitiver Elektrode bestimmt.

[0019] Geeignete Quellen für Fluorid-Ionen sind beispielsweise Ammoniumbifluorid, Natriumfluorid und/oder komplexe Fluoride, insbesondere Hexafluorotitansäure und ihre Salze. Jedoch sollten vorzugsweise keine komplexen Fluoride des Elements Zr in der Beizlösung enthalten sein, da diese ebenfalls geeignet sind eine Belegung der Oberflächen des aus Aluminium gefertigten Bauteils herbeizuführen und daher mit der durch die wasserlöslichen Verbindungen des Elements Ti erzielten Konditionierung der Aluminiumoberflächen konkurrieren.

[0020] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die Beizlösung daher insgesamt weniger als 0,02 g/kg, besonders bevorzugt weniger als 0,01 g/kg, ganz besonders bevorzugt weniger als 0,004 g/kg an wasserlöslichen Verbindungen des Elements Zr berechnet als Zr.

[0021] Die Beizlösung weist in einem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise einen pH-Wert unterhalb von 2,0 auf. Damit ist regelmäßig sichergestellt, dass eine hinreichende Beize in der Vorbehandlungsstufe erfolgen kann.

[0022] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens weist die Beizlösung einen freien Säuregehalt von zumindest 6 Punkten auf, so dass ein von der Art des zu behandelnden Aluminiummaterials weitestgehend unabhängiger und für die nachfolgende Konversionsbehandlung hinreichender Beizabtrag sichergestellt ist, beispielsweise in der Serienbehandlung von jeweils aus unterschiedlichen Aluminiummaterialien gefertigten Einzelbauteilen oder in der Serienbehandlung von aus einem Mix unterschiedlicher Aluminiummaterialien gefertigter Einzelbauteile. Umgekehrt sollte der freie Säuregehalt in Punkten vorzugsweise nicht größer als 10 sein, um eine ausreichende Konditionierung der Aluminiumoberflächen auf der Basis der in der Beizlösung enthaltenden wasserlöslichen Verbindungen des Elements Ti zu bewirken.

[0023] Der freie Säuregehalt in Punkten wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung bestimmt, indem man 10 ml der Beizlösung auf 50 ml verdünnt und mit 0,1 N Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 3,6 titriert. Der Verbrauch an Millilitern Natronlauge gibt die Punktzahl an.

[0024] Neben der Einstellung eines freien Säuregehalts in der Beizlösung als Regelungsparameter für die Bereitstellung von im erfindungsgemäßen Verfahren optimal gebeizten Oberflächen der aus Aluminium gefertigten Bauteile, hat sich das Vorliegen einer gewissen Pufferkapazität oder eines gewissen Säurevorrats für eine stabile Prozessführung bei einer Serienbehandlung herausgestellt. Hierfür ist der Gesamtsäuregehalt von Bedeutung und dieser liegt in der Beizlösung des erfindungsgemäßen Verfahrens vorzugsweise bei zumindest 12 Punkten, jedoch vorzugsweise bei nicht mehr als 18 Punkten. Der Gesamtsäuregehalt wird erfindungsgemäß analog zur freien Säure bestimmt mit dem Unterschied, dass bis zu einem pH-Wert von 8,5 titriert wird.

[0025] Bezüglich der in der Beizlösung der Vorbehandlungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens für die Einstellung des Säuregehaltes zu verwendenden Säure wurde festgestellt, dass diese schwefelsauer für eine gute Beizwirkung sein sollte. Eine wässrige Beizlösung ist schwefelsauer, wenn sie zur Einstellung des pH-Wertes Schwefelsäure enthält und der Anteil an anderen Säuren mit einem pK_{S_1} -Wert von weniger als 2,5 für den ersten Deprotonierungsschritt geringer als 1 g/kg, besonders bevorzugt geringer als 0,5 g/kg, insbesondere bevorzugt geringer als 0,1 g/kg ist.

[0026] Weiterhin ist die Beizlösung im erfindungsgemäßen Verfahren zur Vermeidung der Ausfällung schwerlöslicher Salze und der Schichtbildung auf den Oberflächen des aus Aluminium gefertigten Bauteils phosphatfrei. Eine wässrige Beizlösung ist phosphatfrei, wenn sie weniger als 0,5 g/kg, vorzugsweise weniger als 0,1 g/kg, besonders bevorzugt weniger als 0,05 g/kg an in Wasser gelösten Phosphaten berechnet als PO_4 enthält.

[0027] In einem bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren enthält die Beizlösung zusätzlich eine oberflächenaktive organische Verbindung, besonders bevorzugt ein Niotensid, wobei der Anteil an oberflächenaktiven organischen Substanzen in der Beizlösung vorzugsweise zumindest 0,1 mmol/L beträgt. In diesem Zusammenhang sind allgemein solche Niotenside bevorzugt, deren HLB-Wert (Hydrophilic-Lipophilic-Balance) zumindest 8, besonders bevorzugt zumindest 10, insbesondere bevorzugt zumindest 12 ist, jedoch besonders bevorzugt nicht mehr als 18, insbesondere bevorzugt nicht mehr als 16 beträgt. Der HLB-Wert dient zur quantitativen Klassifizierung von Niotensiden entsprechend ihrer inneren molekularen Struktur, wobei eine Aufgliederung des Niotensids in eine lipophile und eine hydrophile Gruppe vorgenommen wird. Der HLB Wert kann auf der willkürlichen Skala Werte von Null bis 20 annehmen und berechnet sich gemäß vorliegender Erfindung wie folgt:

$$HLB = 20 \cdot (1 - M_L/M)$$

mit M_L : Molmasse der lipophilen Gruppe des Niotensids

M: Molmasse des Niotensids

[0028] Insbesondere geeignete Niotenside sind ausgewählt aus alkoxylierten Alkylalkoholen, alkoxylierten Fettaminen und/oder Alkylpolyglycosiden, besonders bevorzugt aus alkoxylierten Alkylalkoholen und/oder alkoxylierten Fettaminen, insbesondere bevorzugt aus alkoxylierten Alkylalkoholen. Die

[0029] alkoxylierten Alkylalkohole und/oder alkoxylierten Fettamine sind dabei vorzugsweise endgruppenverschlossen, besonders bevorzugt mit einer Alkyl-Gruppe, die wiederum vorzugsweise nicht mehr als 8 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt nicht mehr als 4 Kohlenstoffatome aufweist.

[0030] Im erfindungsgemäßen Verfahren ist es von Vorteil für eine ausreichende Beize und Konditionierung der Aluminiumoberflächen und daher auch bevorzugt, dass das Bauteil für eine solche Dauer mit der Beizlösung in Kontakt gebracht wird, die ausreicht, um mindestens 2 mg Aluminium pro Quadratmeter der in Kontakt gebrachten Oberfläche des Bauteils zu beizen und besonders bevorzugt ebenso ausreicht um eine Schichtauflage von mindestens 4 mg Titan pro Quadratmeter auf der in Kontakt gebrachten Oberfläche des Bauteils zu erzeugen. In diesem Zusammenhang ist die Beizlösung auch für die Einhaltung vorbehandlungstypischer Behandlungszeiten vorzugsweise derart eingestellt, dass für eine für eine Legierung nach EN AW-6014 (AlMg0.6Si0.6V) bei 40 °C in einer ungerührten Beizlösung des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Beizrate von zumindest $15 \text{ mgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ bezogen auf das Element Aluminium resultiert.

[0031] In der der Beize unmittelbar nachfolgenden Konversionsbehandlung wird im erfindungsgemäßen Verfahren eine Konversionsschicht auf Basis der Elemente Zr und/oder Ti aufgebracht. Für eine hinreichende Lackhaftung ist bevorzugt, wenn nach der Konversionsbehandlung eine Schichtauflage von zumindest $50 \text{ } \mu\text{mol/m}^2$, vorzugsweise zumindest $100 \text{ } \mu\text{mol/m}^2$, besonders bevorzugt zumindest $200 \text{ } \mu\text{mol/m}^2$, jedoch vorzugsweise von nicht mehr als $500 \text{ } \mu\text{mol/m}^2$ bestimmt mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bezogen auf die Summe der Elemente Zr und Ti resultiert, und die aus Aluminium gefertigten Bauteile daher für eine solche Dauer mit der Konversionsbehandlungslösung in Kontakt gebracht werden, dass eine entsprechende Schichtauflage realisiert ist. Hierfür ist weiterhin bevorzugt, dass in der Konversionsbehandlungslösung des erfindungsgemäßen Verfahrens mindestens 0,1 mmol/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,5 mmol/kg an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti berechnet als entsprechende Menge der Elemente Zr und/oder Ti enthalten sind, jedoch aus wirtschaftlichen Gründen vorzugsweise nicht mehr als 5 mmol/kg, besonders bevorzugt nicht mehr als 3 mmol/kg. Geeignete Vertreter wasserlöslicher Verbindungen sind Ammoniumzirconiumcarbonat $((\text{NH}_4)_2\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2)$, Titanylsulfat $(\text{TiO}(\text{SO}_4))$, Zirconiumsulfat $(\text{Zr}(\text{SO}_4)_2)$, Titanitrat $(\text{Ti}(\text{NO}_3)_4)$, Zirconiumnitrat $(\text{Zr}(\text{NO}_3)_4)$, Zirconylnitrat $(\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2)$, Titanylnitrat $(\text{TiO}(\text{NO}_3)_2)$, Ammoniumzirconiumlactat $(\text{NH}_4\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_5)$, Zirconiumperchlorat $(\text{Zr}(\text{ClO}_4)_4)$, Titanperchlorat $(\text{Ti}(\text{ClO}_4)_4)$, und/oder Hexafluorotitansäure (H_2TiF_6) bzw. Hexafluorozirkonsäure (H_2ZrF_6) sowie ihre jeweiligen Salze.

[0032] In diesem Zusammenhang ist für eine effektive Schichtbildung auf Basis der Elemente Zr und/oder Ti in der Konversionsbehandlung weiterhin bevorzugt, wenn das molare Verhältnis des Gesamtanteils wasserlöslicher Verbindungen der Elemente Zr und Ti bezogen auf die jeweiligen Elemente zum Gesamtfluorid-Gehalt in der Konversionsbehandlungslösung mindestens 0,1, besonders bevorzugt mindestens 0,4 beträgt. Es hat sich überraschenderweise herausgestellt, dass die Verwendung wasserlöslicher Verbindungen des Elements Zr, insbesondere von Hexafluorozirkonsäure und ihren Salzen, in der Konversionsbehandlungslösung in Kombination mit der Ti-haltigen Beizlösung die besten Lackhaftungsergebnisse erzielt und daher im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt ist.

[0033] In einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt der pH-Wert der Konversionsbehandlungslösung in der Vorbehandlungsstufe bei zumindest 1,8, besonders bevorzugt bei zumindest 2,0.

[0034] Für eine hinreichende Konversionsbehandlung in der Vorbehandlungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens bedarf es nicht der Anwesenheit von wasserlöslichen Verbindungen des Elements Chrom. In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die Konversionsbehandlungslösung daher insgesamt weniger als 0,1 g/kg an wasserlöslichen Verbindungen des Elements Chroms berechnet als Cr. Auch ist der Zusatz von Phosphat-Ionen zur Konversionsbehandlungslösung nicht vorteilhaft, so dass selbige im erfindungsgemäßen Verfahren analog zur Beizlösung phosphatfrei ist und daher weniger als 0,5 g/kg, vorzugsweise weniger als 0,1 g/kg, besonders bevorzugt weniger als 0,05 g/kg an in Wasser gelösten Phosphaten berechnet als PO_4 enthält.

[0035] Aus Aluminium gefertigte Bauteile, die gemäß der vorliegenden Erfindung korrosionsschützend behandelt werden, sind solche, deren metallischer Bestandteil aus Aluminium und/oder Aluminiumlegierungen, insbesondere Aluminiumgusslegierungen, bestehen oder zusammengesetzt ist. Eine Legierung ist eine Aluminiumlegierung, insofern sie zu mindestens 50 At.-% aus dem Element Al besteht. Im erfindungsgemäßen Verfahren geeignete aus Aluminium gefertigte Bauteile sind beispielsweise ausgewählt aus Halbzeugen wie Blech, Band, Coil oder Draht oder aus komplexen dreidimensionalen Fertigungsobjekten wie Felgen für den automobilen Bereich. Die Bauteile wiederum können aus Bandmaterial oder Blechen geformt und/oder zusammengefügt oder im Gussverfahren hergestellt worden sein. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt ist die Behandlung von aus Aluminiumgusslegierungen, beispielsweise AA 6014, gefertigten Bauteilen, insbesondere Felgen für den automobilen Bereich.

[0036] Eine Vorbehandlungsstufe im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine von der Aufbringung der Lackierung getrennte Verfahrensstufe umfassend die voneinander zeitlich getrennten Verfahrensschritte Beize und Konversionsbehandlung unter Zuhilfenahme von jeweils unabhängig voneinander in Systemtanks bevorrateten flüssigen Zusammensetzungen in Form der Beiz- bzw. der Konversionsbehandlungslösung. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die aus Aluminium gefertigten Bauteile in der Vorbehandlungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens in Serie vorbehandelt. Als Vorbehandlung in Serie gilt erfindungsgemäß das In-Kontakt-Bringen einer Vielzahl von aus Aluminium gefertigten Bauteilen mit der jeweils in einem Systemtank bevorrateten Beiz- und Konversionsbehandlungslösung, ohne dass nach jeder Vorbehandlung eines einzelnen aus Aluminium gefertigten Bauteils ein vollständiger Austausch mit Neuansatz der in den Systemtanks der Vorbehandlungsstufe bevorrateten Beiz- und Konversionsbehandlungslösungen erfolgt.

[0037] Der Übergang des Bauteils von der Beize in die Konversionsbehandlung erfolgt "unmittelbar". Erfindungsgemäß bedeutet dies, dass die Konversionsbehandlung der Beize nachfolgt, ohne dass eine Benetzung des Bauteils mit einer anderen flüssigen Zusammensetzung, die weder eine Spül- noch Konversionsbehandlungslösung im Sinne der vorliegenden Erfindung darstellt, zwischengeschaltet ist, vorzugsweise ist jedoch mindestens ein Spülschritt auf Basis einer oder mehrerer Spüllösungen zwischengeschaltet. Ein "Spülschritt" im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet einen Vorgang, der allein dazu bestimmt ist, Aktivkomponenten aus einem unmittelbar vorausgegangenem nasschemischen Behandlungsschritt, die in einem dem Bauteil anhaftenden Nassfilm gelöst vorliegen, mittels einer Spüllösung von der Oberfläche des Bauteils möglichst weitgehend zu entfernen, ohne dass die zu entfernenden Aktivkomponenten durch andere ersetzt werden. Aktivkomponenten sind dabei in Wasser gelöste Verbindungen, die sich bereits durch das bloße In-Kontakt-Bringen der metallischen Oberflächen des Bauteils mit der Spülflüssigkeit verbrauchen. So kann die Spülflüssigkeit beispielsweise Stadtwasser sein.

[0038] Zudem findet in einem bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren in der Vorbehandlungsstufe zwischen Beize und Konversionsbehandlung kein solcher Verfahrensschritt statt, bei dem durch die Bereitstellung und Nutzung technischer Mittel eine Trocknung oder eine Entfernung des wässrigen, auf der Oberfläche des Bauteils anhaftenden Flüssigfilms beabsichtigt ist, insbesondere durch Zuführung thermischer Energie oder Aufträgen einer Luftströmung.

[0039] Die im erfindungsgemäßen Verfahren zu behandelnden Bauteile stammen aus einem vorgelagerten Fertigungsprozess deren Oberflächen daher zur Gewährleistung einer guten Beize zunächst von Verunreinigungen wie Formtrennhilfsmitteln befreit werden sollten. In einem bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren wird das Bauteil daher in der Vorbehandlungsstufe vor dem In-Kontakt-Bringen mit der Beizlösung einer alkalischen Entfettung zugeführt, besonders bevorzugt durch In-Kontakt-Bringen mit einer alkalischen wässrigen Zusammensetzung, die einen pH-Wert oberhalb von 9, jedoch vorzugsweise unterhalb von 12, und eine freie Alkalität von mindestens 3 Punkten, jedoch vorzugsweise weniger als 6 Punkten aufweist und optional oberflächenaktive Verbindungen, vorzugsweise ausgewählt aus nichtionischen Tensiden, enthält.

[0040] In diesem Zusammenhang ist weiterhin bevorzugt, dass nach der alkalischen Entfettung und vor dem In-Kontakt-Bringen mit der Beizlösung ein Spülschritt, jedoch vorzugsweise kein Trocknungsschritt erfolgt.

[0041] Die Applikation der in den jeweiligen Systemtanks der Vorbehandlungsstufe bevorrateten Reinigungs-, Beiz- und Konversionsbehandlungslösung kann mit allen im Stand der Technik bekannten Verfahren erfolgen, wobei Tauch- und Sprühverfahren für das In-Kontakt-Bringen der aus Aluminium gefertigten

[0042] Bauteile mit diesen Lösungen bevorzugt sind, besonders bevorzugt ist das Sprühverfahren als Applikationsart.

[0043] Die der Vorbehandlungsstufe nachfolgende Lackierung beinhaltet erfindungsgemäß die Aufbringung einer Zusammensetzung enthaltend ein chemisch oder physikalisch aushärtendes Bindemittel zur Ausbildung einer Deckschicht auf dem vorbehandeltem und aus Aluminium gefertigtem Bauteil, wobei die aus der Lackierung resultierende Deckschicht im getrockneten oder ausgehärteten Zustand eine Schichtdicke von vorzugsweise zumindest einem Mikrometer, besonders bevorzugt von zumindest 10 µm, gemessen gemäß Keilschnittverfahren nach der DIN 50986:1979-03 aufweist.

Geeignete Lacke sind autophoretische Lacke, Elektrotauchlacke, Pulverlacke sowie mit konventionellen Mitteln applizierbare Flüssiglacke. Hinsichtlich der verwendeten Bindemittel können erfindungsgemäß sowohl Lacke, die auf anorganischen Bindemitteln wie beispielsweise Silkat oder Kalk basieren, als auch Lacke basierend auf organischen Bindemitteln eingesetzt werden. Besonders vorteilhaft ist erfindungsgemäß die nachfolgende Auftragung von auf organischen Bindemitteln basierten Lacken, insbesondere solchen, die weniger als 10 Gew.-% an organischen Lösemittelbestandteilen enthalten, die einem Siedepunkt unterhalb von 150 °C bei 1 bar aufweisen. In diesem Zusammenhang sind daher Pulverlacke bevorzugt, insbesondere solche mit Bindemitteln auf Basis von Epoxidharzen, carboxy- und hydroxygruppenhaltige Polyesterharzen und/oder Acrylatharzen, die jeweils eine hervorragende Lackhaftung auf den entsprechend der Erfindung vorbehandelten aus Aluminium gefertigten Bauteilen aufweisen.

[0044] Das aus Aluminium gefertigte Bauteil kann nach der Vorbehandlung und vor der Lackierung einer Spüle unterworfen werden, die dazu dient, einen auf der Oberfläche anhaftenden Nassfilm der Konversionslösung zu entfernen bevor der Lack aufgetragen wird. Ferner ist es üblich und kann daher bevorzugt sein, dass das Bauteil vor der Auftragung des Lackes getrocknet wird. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn ein Pulverlack aufzutragen ist, für die im erfin-

dungsgemäßen Verfahren ein besonders guter Lackhaftgrund bereitgestellt wird und daher eine Präferenz besteht.

Ausführungsbeispiele:

5 **[0045]** Im Folgenden wird die Korrosionsschutzwirkung einer erfindungsgemäßen Verfahrensabfolge anhand der Vorbehandlung von Aluminiumblechen (EN AW-6014) dargelegt und zudem die Neigung zur Schlamm Bildung in schwefelsauren Beizlösungen der Vorbehandlungsstufe enthaltend Fluorokomplexe des Elements Titan und 1 g/kg an gelösten Aluminium untersucht.

10 **[0046]** Die Verfahrensabfolge zur Behandlung der Aluminiumbleche (EN AW-6014) beinhaltet die aufeinanderfolgenden Verfahrensschritte I bis IV, wobei jedem der Verfahrensschritte I-III ein Spülschritt mit entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) folgte und die Bleche nach dem Spülschritt nach Verfahrensschritt III im Luftstrom getrocknet wurden, ehe die Lackierung im Schritt IV vorgenommen wurde:

I. Reinigung:

15 30 g/LBONDERITE C-AK G 414 (Henkel AG & Co. KGaA) in Stadtwasser

In-Kontakt-Bringen erfolgt durch Sprühen für 160 Sekunden bei 60 °C und 1 bar

20 II. Beize:

Schwefelsaure wässrige Lösung mit einem pH-Wert von 1,6 enthaltend 4,4 g/kg $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ und zusätzlich

a. 0,5 g/kg H_2TiF_6

25 b. 0,5 g/kg H_2TiF_6 / 1,3 g/kg Zitronensäure

In-Kontakt-Bringen erfolgt durch Sprühen für 160 Sekunden bei 50 °C und 1 bar

III. Konversionsbehandlung

30 30 g/L BONDERITE M-NT 4595 R5 MU (Henkel AG & Co. KGaA) in entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) ergebend eine Behandlungslösung enthaltend 100 mg/kg H_2ZrF_6 , wobei ein pH-Wert von 2,8 mittels NH_4CO_3 -Lösung eingestellt wurde.

35 IV. Lackierung

Pulverlack Freiotherm PO1857B plus Klarlack Freiotherm KO1853KRA999 (beide Emil Frei GmbH & Co. KG):

40 Auftragsmenge des Pulverlacks betrug ca. 90 g/m² und nach dem Einbrennen für 10 Minuten bei 180 °C ergab sich eine Trockenfilmdicke von ca. 60 µm.

Auftragsmenge des Klarlacks betrug ca. 50 g/m² und Einbrennen für 10 Minuten bei 150 °C ergab eine Trockenfilmdicke von ca. 20 µm

45 Tab. 1 Korrosionswerte auf Aluminiumblechen (EN AW-6014) nach Lackschichtaufbau

No.	Verfahrensabfolge	CASS-Test ¹		Schlamm ³
		Unterwanderung am Ritz ² / mm	Enthaftung am Ritz ² / mm	
1	I-IIa-III-IV	0,2	0,2	ja
2	I-IIb-III-IV	0,1	0,1	nein

¹ bestimmt nach 240 Stunden im CASS-Test gemäß DIN EN ISO 9227

² U/2 Wert

³ sichtbare Sedimentbildung in einem 3 l Becherglas mit Außendurchmesser von 150 mm enthaltend 2 Liter der Beizlösung 24 Stunden nach Ansatz der Beizlösung (ja/nein)

[0047] Die Ergebnisse der Tabelle 1 belegen anhand der insgesamt niedrigen Unterwanderungswerte den Vorteil einer Verfahrensführung, bei der der Beizlösung Fluorokomplexe des Elements Ti hinzugesetzt sind. Zusätzlich zu den sehr guten Korrosionsschutzergebnissen im CASS-Test, insbesondere in Gegenwart der Zitronensäure, wird in derartigen Beizlösungen die Schlamm Bildung durch die Zugabe von Zitronensäure effektiv verhindert.

Tab. 2

Schlamm Bildung in der Beizlösung in Gegenwart unterschiedlicher Inhibitoren

Inhibitor	Schlamm Bildung ¹
Polyacrylsäure	ja
Xanthan	ja
Maleinsäure	ja
Malonsäure	ja
Bernsteinsäure	ja
Mandelsäure	ja
Milchsäure	ja
Zitronensäure	nein
Weinsäure	nein
Glukonsäure	ja
Methansulfonsäure	ja
Amidosulfonsäure	ja

¹ Bildung eines Sediments in einem 3 l Becherglas mit Außendurchmesser von 150 mm enthaltend 2 Liter der Beizlösung nach 24 Stunden sichtbar (ja/nein)

[0048] Die schlamm-inhibierende Wirkung der mehrbasigen α -Hydroxycarbonsäuren ist in der Tabelle 2 veranschaulicht, die die Schlamm Bildung in einer Beizlösung gemäß obigen Verfahrensschritt II, der jedoch insgesamt 1 g/kg Aluminium-Ionen in Form von Aluminiumsulfat hinzugesetzt sind, beurteilt. Aus dieser Tabelle geht hervor, dass eine Inhibierung der Schlamm Bildung, also der Ausfällung von Aluminium- und Titan-Salzen, in Gegenwart von Zitronensäure oder Weinsäure gelingt.

Patentansprüche

- Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung von aus Aluminium gefertigten Bauteilen umfassend eine Vorbehandlungsstufe und eine nachfolgende Lackierung, bei dem das Bauteil in der Vorbehandlungsstufe zunächst mit einer wässrigen schwefelsauren und phosphatfreien Beizlösung, die einen pH-Wert von 1 bis 2,5, einen freien Säuregehalt in Punkten von zumindest 5 aufweist und mindestens eine wasserlösliche Verbindung des Elements Ti; eine Quelle für Fluorid-Ionen sowie mindestens eine mehrbasige α -Hydroxycarbonsäure enthält, und anschließend mit einer wässrigen Konversionsbehandlungslösung, die einen pH-Wert von 1 bis 3,5 und mindestens eine wasserlösliche Verbindung der Elemente Zr und/oder Ti enthält, in Kontakt gebracht wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an α -Hydroxycarbonsäuren in der Beizlösung mindestens 0,1 g/kg, vorzugsweise mindestens 0,5 g/kg, besonders bevorzugt mindestens 1 g/kg beträgt, jedoch vorzugsweise nicht 4 g/kg, besonders bevorzugt nicht 2 g/kg übersteigt.
- Verfahren nach einem oder beiden der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die α -Hydroxycarbonsäuren in der Beizlösung ausgewählt sind aus Zitronensäure und/oder Weinsäure, vorzugsweise aus Zitronensäure.
- Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an

wasserlöslichen Verbindungen des Elements Ti in der Beizlösung mindestens 0,04 g/kg, vorzugsweise mindestens 0,1 g/kg beträgt, jedoch vorzugsweise 0,6 g/kg, besonders bevorzugt 0,3 g/kg jeweils bezogen auf das Element Ti nicht übersteigt.

- 5 **5.** Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beizlösung einen pH-Wert unterhalb von 2 aufweist.
- 6 **6.** Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beizlösung einen freien Säuregehalt in Punkten von zumindest 6, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 10 aufweist.
- 10 **7.** Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beizlösung einen Gesamtsäuregehalt in Punkten von zumindest 12, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 18 aufweist.
- 15 **8.** Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti in der Konversionsbehandlungslösung mindestens 0,1 mmol/kg, vorzugsweise mindestens 0,5 mmol/kg beträgt, jedoch vorzugsweise 5 mmol/kg, besonders bevorzugt 3 mmol/kg jeweils berechnet als entsprechende Menge der Elemente Zr und/oder Ti nicht übersteigt.
- 20 **9.** Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti ausgewählt sind aus wasserlöslichen Verbindungen des Elements Zr, die wiederum vorzugsweise ausgewählt sind aus Hexafluorozirkonsäure und ihren Salzen.
- 25 **10.** Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bauteil für eine solche Dauer mit der Beizlösung in Kontakt gebracht wird, die ausreicht, um mindestens 2 mg Aluminium pro Quadratmeter der in Kontakt gebrachten Oberfläche des Bauteils zu beizen und vorzugsweise auch mindestens um eine Schichtauflage von mindestens 4 mg Titan pro Quadratmeter auf der in Kontakt gebrachten Oberfläche des Bauteils zu erzeugen.
- 30 **11.** Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bauteil vor dem In-Kontakt-Bringen mit der Beizlösung einer alkalischen Entfettung zugeführt wird, vorzugsweise durch In-Kontakt-Bringen mit einer alkalischen wässrigen Zusammensetzung, die einen pH-Wert oberhalb von 9, jedoch vorzugsweise unterhalb von 12, und eine freie Alkalität von mindestens 3 Punkten, jedoch vorzugsweise weniger als 6 Punkten aufweist und optional oberflächenaktive Verbindungen vorzugsweise ausgewählt aus nichtionischen Tensiden enthält.
- 35 **12.** Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach der alkalischen Entfettung und vor dem In-Kontakt-Bringen mit der Beizlösung ein Spülschritt, jedoch vorzugsweise kein Trocknungsschritt erfolgt.
- 40 **13.** Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach dem In-Kontakt-Bringen mit der Beizlösung vor dem In-Kontakt-Bringen mit der Konversionsbehandlungslösung ein Spülschritt, jedoch vorzugsweise kein Trocknungsschritt erfolgt.
- 45 **14.** Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach dem In-Kontakt-Bringen mit der Konversionsbehandlungslösung und vor dem Lackieren ein Spülschritt und unmittelbar vor dem Lackieren vorzugsweise auch ein Trocknungsschritt erfolgt.
- 50 **15.** Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bauteil in der nachfolgenden Lackierung mit einem Pulverlack beschichtet wird.

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 17 19 1578

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,D	WO 94/28193 A1 (HENKEL KGAA [DE]; KARMASCHKE UWE [DE]; ROLAND ACHIM [DE]; VENNSCHOTT H) 8. Dezember 1994 (1994-12-08) * Seite 8, Zeile 4 - Seite 9, Zeile 11; Ansprüche 1-4; Tabelle 1 *	1-15	INV. C23C22/34 C23C22/80 C23G1/12
A,D	WO 00/68458 A1 (CHEMETALL GMBH [DE]; BAYERISCHE MOTOREN WERKE AG [DE]; WENDEL THOMAS []) 16. November 2000 (2000-11-16) * Ansprüche 1-6 *	1	
A	WO 2006/072780 A1 (HOUGHTON AUSTRALIA PTY LTD [AU]; MCKENZIE CHRISTOPHER [AU]; WILLIAMS C) 13. Juli 2006 (2006-07-13) * Ansprüche 1, 7, 8 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C23C C23G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 9. Februar 2018	Prüfer Ruiz Martinez, Maria
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 03.92 (P04C03)

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

EP 17 19 1578

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.

09-02-2018

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9428193 A1	08-12-1994	AU 675328 B2	30-01-1997
		CA 2163621 A1	08-12-1994
		DE 4317217 A1	01-12-1994
		EP 0700452 A1	13-03-1996
		ES 2104390 T3	01-10-1997
		JP 3476824 B2	10-12-2003
		JP H08510505 A	05-11-1996
		US 5584946 A	17-12-1996
		WO 9428193 A1	08-12-1994
-----	-----	-----	-----
WO 0068458 A1	16-11-2000	AR 023943 A1	04-09-2002
		AT 256765 T	15-01-2004
		AU 4403400 A	21-11-2000
		CA 2373089 A1	16-11-2000
		DE 19921842 A1	16-11-2000
		EP 1200641 A1	02-05-2002
		ES 2213012 T3	16-08-2004
		NO 20015445 A	07-11-2001
		US 6562148 B1	13-05-2003
		WO 0068458 A1	16-11-2000
-----	-----	-----	-----
WO 2006072780 A1	13-07-2006	KEINE	
-----	-----	-----	-----

EPO FORM P0461

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

- WO 2003097899 A2 [0002]
- WO 0068458 A1 [0003]
- WO 9428193 A1 [0004]