

(19)



(11)

EP 4 570 947 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
18.06.2025 Patentblatt 2025/25

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C23C 22/34 ^(2006.01) **C23C 22/83** ^(2006.01)
C25D 13/20 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **23217033.2**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C23C 22/83; C23C 22/34; C25D 13/20

(22) Anmeldetag: **15.12.2023**

(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 ME MK MT NL
NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

- **Pilarek, Frank-Oliver**
50127 Bergheim (DE)
- **Wapner, Kristof**
40589 Düsseldorf (DE)
- **Stromberg, Christian**
40589 Düsseldorf (DE)
- **Resano Artalejo, Fernando Jose**
40599 Düsseldorf (DE)
- **Angenendt, Christina**
47638 Straelen (DE)
- **Arnold, Andreas**
40723 Hilden (DE)

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

(72) Erfinder:
• **Brouwer, Jan-Willem**
47877 Willich (DE)

(54) **MEHRSTUFIGES VERFAHREN FÜR DIE KORROSIONSSCHÜTZENDE BEHANDLUNG VON BAUTEILEN MIT STAHLÖBERFLÄCHEN**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft eine mehrstufiges Verfahren, bei dem eine Serie von Bauteilen, die jeweils Oberflächen von Stahl aufweisen, zunächst eine Konversionsschicht auf Basis der Elemente Zr und/oder Ti erhält und anschließend tauchlackiert wird, wobei der Konversionsbehandlungsstufe eine Konditionierungsstufe nachfolgt, in der ein In-Kontakt-Bringen zumindest der Oberflächen von Stahl eines jeden Bauteils mit einer alkalischen wässrigen Zusammensetzung enthaltend

Kalzium- und/oder Magnesium-Ionen vorgenommen wird. Im erfindungsgemäßen Verfahren wird auch bei solchen Verfahrensbedingungen, die üblicherweise Korrosionsdefekte auf den Stahloberflächen begünstigen, ein dennoch hervorragender Korrosionsschutz auf den Oberflächen von Stahl erzielt, so dass auf einem der Konversionsstufe nachfolgenden Trocknungsschritt verzichtet werden kann.

EP 4 570 947 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine mehrstufiges Verfahren, bei dem eine Serie von Bauteilen, die jeweils Oberflächen von Stahl aufweisen, zunächst eine Konversionsschicht auf Basis der Elemente Zr und/oder Ti erhält und anschließend tauchlackiert wird, wobei der Konversionsbehandlungsstufe eine Konditionierungsstufe nachfolgt, in der ein In-Kontakt-Bringen zumindest der Oberflächen von Stahl eines jeden Bauteils mit einer alkalischen wässrigen Zusammensetzung enthaltend Kalzium- und/oder Magnesium-Ionen vorgenommen wird. Im erfindungsgemäßen Verfahren wird auch bei solchen Verfahrensbedingungen, die üblicherweise Korrosionsdefekte auf den Stahloberflächen begünstigen, ein dennoch hervorragender Korrosionsschutz auf den Oberflächen von Stahl erzielt, so dass auf einem der Konversionsstufe nachfolgenden Trocknungsschritt verzichtet werden kann.

[0002] In der korrosionsschützenden Vorbehandlung von Bauteilen die Oberflächen der Werkstoffe Stahl, verzinkter Stahl und/oder Aluminium aufweisen hat sich als Alternative zur Phosphatierung, in deren Zuge kristalline Überzüge ausgebildet werden, die Dünnschichtpassivierung auf Basis amorpher Konversionsschichten basierend auf Oxiden und Hydroxiden der Elemente Zr und/oder Ti weitestgehend etabliert. Die Bemühungen zur Weiterentwicklung dieser Art von Konversionsbeschichtung zielen im Wesentlichen darauf ab ressourcenschonende und chromfreie Passivierungen zu etablieren, die einen hervorragenden Haftgrund für nachfolgend aufgebraachte Lacksysteme, insbesondere Tauchlackierungen, bereitstellen, wobei ein mit der Triktion-Zinkphosphatierung vergleichbarer Korrosionsschutz angestrebt wird. Gerade bei amorphen Dünnschichten wie sie aus der Konversionsbehandlung aus sauren wässrigen Lösungen enthaltend wasserlösliche Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti hervorgehen, ist ein kontrollierte Schichtbildung und das Aufwachsen möglichst defektfreier Überzüge von großer Bedeutung. Hierfür wird im Stand der Technik zum einen Einfluss auf die Kinetik der Schichtausbildung, wie in der WO 2023/275270 dargelegt, abgestellt und dort beispielsweise eine sequentielle Ausbildung der Konversionsschicht in mehreren nasschemischen Verfahrensschritten vorgeschlagen, um die Schichtauflagen auf Basis der Hydroxide und Oxide der Elemente Zr und/oder Ti zu erzeugen, die eine möglichst vollständige Konversion der auf Fluorokomplexen der Elemente Zr und/oder Ti beruhenden Konversionsbehandlung herbeizuführen. Auf diese Weise soll verhindert werden, dass Fluoride in der Dünnschicht verbleiben, die lokale Schichtdefekte bei Kontakt mit korrosiven Medien verursachen können. Eine andere Verfahrensführung bei der Konversionsschichtbildung, die exemplarisch in der EP 1 455 002 A1 beschrieben wird, zielt hingegen auf die Reduktion des Anteils der Fluoride in der Konversionsbeschichtung und die damit einhergehende Verbesserung im Korrosionsverhalten und der

Lackhaftung zu einer nachfolgend aufgebrauchten Tauchlackierung. Die EP 1 455 002 A1 schlägt hierfür die Additivierung der Konversionslösung mit Magnesium, Kalzium, einer Si-haltigen Verbindung, Zink, oder Kupfer vor und alternativ, oder in Kombination, die Trocknung der Konversionsbeschichtung oder eine Nachspüle mit einer alkalischen wässrigen Zusammensetzung vor.

[0003] Speziell auf den Oberflächen von Stahl kann bei der seriellen Vorbehandlung von Bauteilen mittels Konversionsschichtbildung auf Basis komplexer Fluoride der Elemente Zr und/oder Ti die Bildung von Flugrost beobachtet werden, wenn der aus der Konversionsstufe stammende und auf den Oberflächen der Bauteile beim Transport in die Lackierstufe noch unmittelbar anhaftende Nassfilm nicht vollständig entfernt wird, bspw. durch Abblasen im Luftstrom, oder eine vollständige Trocknung der Konversionsbeschichtung mittels thermischer Nachbehandlung erfolgt. Letzterer Verfahrensschritt wird wiederum auch von der EP 1 455 002 A1 zur Verbesserung des Korrosionsschutzes der Konversionsbeschichtung vorgeschlagen. Derartige Prozessschritte sind aber verfahrenstechnisch aufwändig und mit einem hohen Energieverbrauch verbunden. Daher ist der Konversionsstufe im Stand der Technik häufig eine intensive Spülstufe mit Frischwasser nachgeschaltet, in der der aus der Konversionsstufe stammende und auf den Oberflächen der Bauteile noch unmittelbar anhaftende Nassfilm vollständig entfernt wird, ehe das Bauteil in die Lackierstufe überführt wird. Auch die Nachspüle mit alkalischen wässrigen Spüllösungen wird in der EP 1 455 002 A1 zur Verbesserung des Korrosionsschutzes der Konversionsbeschichtung vorgeschlagen. Aber auch bei derartiger die Flugrostbildung minimierender Verfahrensweise mittels intensiver Spülstufe kann eine im Vergleich zu Verfahren mit thermischer Trocknung der Konversionsbeschichtung abfallender Korrosionsschutz nach der Tauchlackierung auf den Stahloberflächen bisher nicht vermieden werden, wobei zudem in Anwesenheit der Spülstufe häufig Unregelmäßigkeiten im Erscheinungsbild der Tauchlackierung, das sogenannte "Mapping", auftreten und dies auch auf den übrigen metallischen Oberflächen der Bauteile, bspw. auf verzinkten Stahloberflächen.

[0004] Die vorliegende Erfindung stellt sich demnach die Aufgabe, ein Verfahren für die Bereitstellung möglichst defektfreier Konversionsbeschichtungen auf Metalloberflächen, insbesondere Oberflächen von Stahl, zu etablieren, das bei industrieller Vorbehandlung und Tauchlackierung einer Vielzahl von Bauteilen eine hohe Robustheit gegenüber korrosiver Beeinträchtigung in der Phase der Überführung der Bauteile von der Konversionsbehandlungsstufe in die Stufe der Tauchlackierung vermittelt und zudem qualitative hochwertige tauchlackierte Bauteile mit verbesserten Korrosionsschutzeigenschaften liefert. Im Verfahren soll speziell auf Stahl die Qualität der Konversionsbeschichtung nicht durch nachgelagerte Spülschritte negativ beeinflusst werden und dennoch ein Verfahren etabliert werden, bei dem die

Bauteile nach einer Spüle direkt, d.h. ohne thermische Nachbehandlungen, in die Lackierstraße überführt und ohne Verlust an Korrosionsschutz tauchlackiert werden können. Idealerweise werden zudem Schwankungen in der Performanz, vor Korrosion zu schützen, und Unregelmäßigkeiten im Erscheinungsbild der tauchlackierten Bauteile, das sogenannte "Mapping", verhindert. Das Verfahren muss geeignet sein, auch Bauteile bestehend aus einem Materialmix verschiedener Metalle, insbesondere der Metalle Stahl, Zink und Aluminium, effektiv vor Korrosion zu schützen.

[0005] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung von Bauteilen in Serie umfassend Oberflächen von Stahl, bei dem jedes Bauteil die aufeinander folgenden Behandlungsstufen i) - iii) durchläuft:

i) Konversionsbehandlungsstufe umfassend das In-Kontakt-Bringen mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung (I) enthaltend

- a) mindestens 0,05 mmol/kg an Fluorokomplexen der Elemente Zr und/oder Ti berechnet als Menge der Elemente Zr und/oder Ti, sowie
- b) eine Menge an freiem Fluorid;

ii) Konditionierungsstufe umfassend das In-Kontakt-Bringen mit einer alkalischen wässrigen Zusammensetzung (II) mit einem pH-Wert von mindestens 7,50, aber vorzugsweise unterhalb von 12,00, enthaltend in Wasser gelöste Magnesium-Ionen und/oder Kalzium-Ionen in einer solchen Menge, dass zumindest eine der beiden folgenden Bedingungen erfüllt vorliegt:

- (1) Menge an gelösten Magnesium-Ionen berechnet als mg/kg ist größer als 20 dividiert durch den um den Wert 7 erniedrigten pH-Wert der Zusammensetzung (II), und/oder
- (2) Menge an gelösten Kalzium-Ionen berechnet als mg/kg ist größer als 50 dividiert durch den um den Wert 7 erniedrigten pH-Wert der Zusammensetzung (II);

iii) Beschichtungsstufe umfassend eine Tauchlackierung durch In-Kontakt-Bringen mit einer wässrigen Dispersion (III) eines organischen Bindemittels,

wobei der Verfahrensschritt ii) dem Verfahrensschritt i) unmittelbar nachfolgt.

[0006] Eine korrosionsschützende Behandlung der Bauteile in Serie liegt vor, wenn eine Vielzahl von Bauteilen mit in der in den jeweiligen Behandlungsstufen i)-iii) des erfindungsgemäßen Verfahrens bereitgestellten und üblicherweise in Systemtanks vorgehaltenen Behandlungslösung in Kontakt gebracht wird, wobei das In-Kontakt-Bringen der einzelnen Bauteile nacheinander und damit zeitlich voneinander getrennt erfolgt. Der System-

tank ist dabei das Behältnis, in dem sich die jeweilige Behandlungslösung, sprich die saure wässrige Zusammensetzung (I) der Konversionsbehandlungsstufe, die alkalische wässrige Zusammensetzung (II) der Konditionierung und die wässrige Dispersion (III) enthaltend das organische Bindemittel der Beschichtungsstufe, zum Zwecke der korrosionsschützenden Behandlung in Serie gemäß der vorliegenden Erfindung befindet.

[0007] Wenn im Rahmen der vorliegenden Erfindung auf die Behandlung eines Bauteils zusammengesetzt aus einem metallischen Material, insbesondere auf die im erfindungsgemäßen Verfahren zu behandelnden Oberflächen des Materials Stahl abgestellt wird, so sind damit alle Werkstoffe umfasst, die das jeweilige Element, also Eisen im Falle des Stahls, zu mehr als 50 At.-%, vorzugsweise zu mehr als 80 At.-%, besonders bevorzugt zu mehr als 90 At.-% enthalten. Eine korrosionsschützende Behandlung betrifft stets die Oberflächen des Bauteils, die von metallischen Materialien gebildet werden. Das Material kann dabei ein einheitlicher Werkstoff oder ein Überzug sein. So bestehen verzinkte Stahlsorten erfindungsgemäß sowohl aus dem Material Stahl als auch aus dem Material Zink, wobei an den Schnittkanten und Durchschliffstellen beispielsweise einer Automobilkarosserie, die aus verzinktem Stahl gefertigt ist, Oberflächen von Stahl freigelegt sein können und erfindungsgemäß dann eine Vorbehandlung des Materials Stahl vorliegt.

[0008] Das erfindungsgemäße Verfahren ist nicht auf die Anwendung auf den Stahloberflächen der Bauteile der Serie beschränkt, so dass neben Stahl, insbesondere kaltgewalztem Stahl (CRS), auch die gängigen von der Stahlindustrie bereitgestellten Substrate wie elektrolytisch verzinkter (ZE) oder feuerverzinkter (Z), legierungsverzinkter, insbesondere (ZM), (ZF), (ZA), oder mit Aluminium überzogener (AZ), (AS) Stahl als weitere Bestandteile der Bauteile in Frage kommen. Auch Leichtmetalle wie Aluminium und Magnesium sowie deren Legierungen können im erfindungsgemäßen Verfahren zusammen mit dem Oberflächen von Stahl korrosionsschützend vorbehandelt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich gerade dadurch aus, dass es geeignet ist, die gängigen metallischen Materialien zusammengesetzt aus Eisen, Zink, Aluminium und Magnesium korrosionsschützend vorzubehandeln, also mit einer guten Lackhaftgrund vermittelnden Konversionsbeschichtung zu versehen.

[0009] Insbesondere bevorzugt ist eine Ausführungsform, bei der die Bauteile der Serie nicht nur aus Stahl, sondern auch aus schmelztauchverzinktem Stahl und/oder Aluminium zusammengesetzt sind. Die Eignung des erfindungsgemäßen Verfahrens für diesen Materialmix eine gute korrosionsschützende Vorbehandlung bestehend aus Konversionsschichtbildung und Lackierung bereitzustellen ist insbesondere für solche Bauteile vorteilhaft, die in Verbundkonstruktion gefertigt und aus unterschiedlichen Halbzeugen zusammengefügt sind. Erfindungsgemäß bevorzugt ist also ein Verfahren bei

dem die Bauteile der Serie Verbundkonstruktionen, vorzugsweise Automobilkarosserien, darstellen, die aus Halbzeugen von Stahl sowie aus Halbzeugen von verzinktem Stahl und Aluminium zusammengesetzt sind, besonders bevorzugt aus Halbzeugen von Stahl sowie aus Halbzeugen von verzinktem Stahl und Aluminium zusammengefügt sind.

[0010] Die gemäß der vorliegenden Erfindung vorbehandelten Bauteile können alle beliebig geformten und gestalteten räumlichen Gebilde sein, die einem Fabrikationsprozess entstammen, insbesondere auch Halbzeuge wie Bänder, Bleche, Stangen, Rohre, etc. und Verbundkonstruktionen zusammengefügt aus vorgenannten Halbzeugen. Die aus unterschiedlichen Werkstoffen zusammengeführten Verbundkonstruktionen liegen regelmäßig in Form zugeschnittener, umgeformter und durch Schweißen, Kleben und Bördeln zusammengeführter Flacherzeugnisse vor. Die Bauteile, die gemäß der vorliegenden Erfindung in Serie vorzubehandeln sind, sind vorzugsweise ausgewählt ist aus Automobilkarosserien oder Teilen davon, Wärmetauschern, Profilen, Rohren, Tanks oder Wannen.

[0011] Insoweit im Kontext der vorliegenden Erfindung die Konzentration einer Aktivkomponente oder Verbindung angegeben wird als Stoffmenge pro Kilogramm, so handelt es sich um die Stoffmenge bezogen auf das Gewicht der jeweiligen Gesamtzusammensetzung.

[0012] Die erfindungsgemäße Implementierung einer Konditionierungsstufe auf Basis einer alkalischen, wässrigen Zusammensetzung enthaltend Kalzium- und/oder Magnesium-Ionen in der angegebenen Mindestmenge bringt eine deutliche Verbesserung sowohl des Korrosionsschutzes auf Stahl als auch des Beschichtungsergebnisses auf den metallischen Oberflächen der Bauteile in einem ansonsten konventionellen Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung umfassend eine Konversionsbehandlungsstufe auf Basis der Elemente Zr und/oder Ti und eine Beschichtungsstufe auf Basis einer Tauchlackierung. Zudem gelingen diese Verbesserungen ohne weitere prozesstechnisch und energetisch aufwändigen Verfahrensschritte, insbesondere ohne einen der Tauchlackierung vorgelagerten Trocknungsschritt.

[0013] Im Folgenden werden die einzelnen Verfahrensschritte i)-iii) des erfindungsgemäßen Verfahrens sowie bevorzugte Ausgestaltungen, auch hinsichtlich der Verfahrensführung, ausführlich dargelegt.

Konversionsbehandlungsstufe:

[0014] In der Konversionsbehandlungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens soll eine amorphe oxidische/hydroxidische Beschichtung auf Basis der Elemente Zr und/oder Ti, vorzugsweise des Elements Zr, herbeigeführt werden und entsprechend sind die in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti enthalten, wobei eine Mindestkonzentration von 0,05 mmol/kg an in Wasser gelösten Verbindungen der Ele-

mente Zr und/oder Ti erforderlich ist, um in verfahrensüblichen Kontaktzeiten von 10-300 Sekunden bei einer bevorzugten Temperatur der sauren wässrigen Zusammensetzung (I) im Bereich von 10-60 °C und verfahrensüblichen Applikationsarten wie Tauchen oder Spritzen eine ausreichende Konversionsschichtauflage erreichen zu können. Erfindungsgemäß bevorzugt ist zu diesem Zweck, wenn der Anteil an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti in der sauren wässrigen Zusammensetzung (I) im Verfahrensschritt i) vorzugsweise mindestens 0,10 mmol/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,30 mmol/kg, insbesondere bevorzugt mindestens 0,40 mmol/kg beträgt.

[0015] Aus prozessökonomischen Gründen sollten die Gehalte an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti vorzugsweise unterhalb von 5,0 mmol/kg, besonders bevorzugt unterhalb von 3,0 mmol/kg und ganz besonders bevorzugt unterhalb von 2,0 mmol/kg bezogen auf die Elemente Zr und/oder Ti liegen.

[0016] In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt das In-Kontakt-Bringen der Bauteile für eine möglichst ausreichende Konversion der metallischen Oberflächen, insbesondere der Stahloberflächen, mit der sauren wässrigen Zusammensetzung (I) mindestens für eine solche Dauer, für die auf den Oberflächen von Stahl eine Schichtauflage von mindestens 20 mg/m², besonders bevorzugt von mindestens 40 mg/m² herbeigeführt wird, jedoch das In-Kontakt-Bringen vorzugsweise nicht so lange fortwährt, dass eine Schichtauflage von mehr als 200 mg/m², besonders bevorzugt mehr als 150 mg/m², ganz besonders bevorzugt mehr als 100 mg/m², insbesondere bevorzugt mehr als 80 mg/m² jeweils bezogen auf die Elemente Zr und/oder Ti auf den Oberflächen von Stahl resultiert. Die Schichtauflagen lassen sich mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmen.

[0017] Wie bereits erwähnt soll in der Konversionsbehandlungsstufe eine amorphe oxidische/hydroxidische Beschichtung auf Basis der Elemente Zr und/oder Ti realisiert werden und entsprechend sind die in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti enthalten. Der Terminus "in Wasser gelöst" umfasst molekular gelöste Spezies und Verbindungen, die in wässriger Lösung dissoziieren und hydratisierte Ionen bilden. Typische für die Konversionsschichtbildung aus sauren wässrigen Lösungen geeignete Vertreter dieser Verbindungen sind Titanylsulfat (TiO(SO₄)), Titanylinitrat (TiO(NO₃)₂) und/oder Hexafluorotitansäure (H₂TiF₆) und ihre Salze bzw. Ammoniumzirkoniumcarbonat ((NH₄)₂ZrO(CO₃)₂) und/oder Hexafluorozirkonsäure (H₂ZrF₆) und ihre Salze. Bevorzugt sind die in Wasser gelösten Verbindungen in der sauren wässrigen Zusammensetzung (I) ausgewählt aus Fluorosäuren und/oder Fluorokomplexen der Elemente Zr und/oder Ti sowie deren wasserlöslichen Salze. Die Konversionsschichtbildung auf Basis der Fluorosäuren und/oder Fluorokomplexen des Elements Zr ist in besonderen Maße bevorzugt, da derartige Konversionsschichten eine verbesser-

te Lackhaftung vermitteln.

[0018] Die Konversionsbehandlung im Verfahrensschritt i) muss erfindungsgemäß mit sauren wässrigen Zusammensetzungen (I) erfolgen, die mindestens auch eine Menge an freiem Fluorid enthalten, da anderenfalls eine ausreichende Beize des Stahlsubstrates und darüber initiierte Schichtbildung regelmäßig nicht gewährleistet ist. Üblicherweise bevorzugt beträgt die Menge an freiem Fluorid in der sauren wässrigen Zusammensetzung (I) mindestens 1,00 mmol/kg. Für die Behandlung von Bauteilen, die aus einem Mix verschiedener metallischer Materialien gefertigt sind, und insbesondere verzinkte Stahloberflächen aufweisen, können höhere Gehalte an freiem Fluorid sinnvoll sein, um die Konversions-schichtbildungskinetik zu erhöhen und ausreichend Schichtauflage zu generieren, so dass für die Behandlung von Bauteilen, die auch Oberflächen von Zink, insbesondere verzinktem Stahl, ganz besonders bevorzugt schmelztauchverzinktem (ZM) Stahl, aufweisen ein Anteil von mindestens 2,00 mmol/kg, ganz besonders bevorzugt mindestens 3,00 mmol/kg an freiem Fluorid bevorzugt ist.

[0019] Es zeigt sich allerdings, dass hohe Anteile an freiem Fluorid wiederum nachteilig für die Lackhaftung auf Stahl sein können, so dass die saure wässrige Zusammensetzung (I) der Konversionsbehandlungsstufe im Verfahrensschritt i) daher vorzugsweise kleiner als 7,50 mmol/kg, besonders bevorzugt kleiner als 6,00 mmol/kg und ganz besonders bevorzugt kleiner als 5,00 mmol/kg ist.

[0020] Als Quelle für freies Fluorid für die saure wässrige Zusammensetzung (I) sind wasserlösliche Komplexfluoride der Elemente Zr, Ti und/oder Si, vorzugsweise der Elemente Zr und/oder Ti, besonders bevorzugt des Elements Zr, und/oder Flußsäure, Ammoniumbifluorid und/oder wasserlösliche Alkalimetallfluoride geeignet.

[0021] Die Menge an freiem Fluorid ist nach Kalibrierung mit Fluorid-haltigen Pufferlösungen ohne pH-Pufferung mittels einer fluoridsensitiven Messelektrode potentiometrisch bei 20°C in der jeweiligen bereitgestellten sauren wässrigen Zusammensetzung (I) zu bestimmen.

[0022] Beim pH-Wert der sauren wässrigen Zusammensetzung der Konversionsbehandlungsstufe ist zunächst zu beachten, dass die in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti aufgrund von Hydrolyse keine Sole bilden, die für die Konversions-schichtbildung nicht mehr zur Verfügung stehen. Gleichzeitig sollte Beizrate für die gängigen metallischen Werkstoffe hinreichend groß sein, um homogene geschlossene Konversionsschichten auszubilden, dies gilt insbesondere für das Substrat Stahl. Erfindungsgemäß bevorzugt ist hierfür, dass die sauren wässrigen Zusammensetzungen (I) keinen pH-Wert oberhalb von 5,20 aufweisen und der pH-Wert vorzugsweise kleiner als 5,10, besonders bevorzugt kleiner als 5,00, ganz besonders bevorzugt kleiner als 4,90 und insbesondere bevorzugt unterhalb von 4,80 liegt. Gleichzeitig kann eine

erhöhte Beize und schnelle Schichtbildungskinetik nachteilig für die Ausbildung geeigneter Konversionsbeschichtungen sein. Insbesondere auf schmelztauchverzinktem Stahl werden im stärker sauren Milieu recht hohe Schichtgewichte bezogen auf die Elemente Zr und/oder Ti erhalten, die aufgrund der höheren Schichtbildungskinetik defektreicher sind. Erfindungsgemäß bevorzugt ist es daher, insbesondere für die Vorbehandlung von Bauteilen, die neben Oberflächen von Stahl auch Oberflächen von Zink aufweisen, wenn der pH-Wert der sauren wässrigen Zusammensetzung (I) größer als 3,50, besonders bevorzugt größer als 4,00, insbesondere besonders bevorzugt größer als 4,20, und ganz besonders bevorzugt größer als 4,40 ist.

[0023] Der pH-Wert entspricht im Kontext der Konversionsbehandlungsstufe erfindungsgemäß dem negativen dekadischen Logarithmus der Hydronium-Ionen Aktivität gemessen in der sauren wässrigen Zusammensetzung (I) bei einer Temperatur von 20 °C mittels pH-sensitiver Glaselektrode nach Zweipunkt-Kalibrierung gegenüber technischer Pufferlösungen von Essigsäure/Acetat (pH = 4,00) und Phosphat (pH = 7,00).

[0024] Um Defekte in der im Verfahrensschritt i) auf den Oberflächen von Stahl, aber auch insbesondere auf den Oberflächen von schmelztauchverzinktem Stahl aufwachsenden Konversionsschicht auszuheilen, kann die Anwesenheit von Kupfer-Ionen vorteilhaft sein, deren lokale Zementation im Bereich der Schichtdefekte einen dann wiederum verbesserten Korrosionsschutz liefert. Bevorzugt ist in diesem Zusammenhang, dass die saure wässrige Zusammensetzung (I) der Konversionsbehandlungsstufe im Verfahrensschritt i) zusätzlich in Wasser gelöste Kupfer-Ionen enthält, vorzugsweise mindestens 0,05 mmol/kg, jedoch wiederum bevorzugt weniger als 4,0 mmol/kg, besonders bevorzugt weniger als 2,0 mmol/kg an in Wasser gelösten Kupfer-Ionen. Geeignete Quellen für in Wasser gelöste Kupfer-Ionen sind wasserlösliche Salze wie Kupfernitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), Kupfersulfat (CuSO_4) und Kupferacetat ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$).

[0025] Weitere dem Fachmann der Oberflächenbehandlung bekannte Additive wie Beschleuniger, wie Nitrat-Ionen, Nitrit-Ionen, Nitroguanidin, N-Methylmorpholin-N-oxid, Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form, Hydroxylamin in freier oder gebundener Form, reduzierenden Zuckern, und/oder Netzmittel, wie Niotenside, und/oder Polymere, wie Polyamidoamine, und/oder Kationen/Verbindungen der Elemente Mg, Ca, Al, Si, Sn, Bi und/oder Mo können zur Verbesserung des Schichtbildungskinetik, der Benetzbarkeit und der vor Korrosion schützenden Eigenschaften in der sauren wässrigen Zusammensetzung (I) enthalten sein. Für ein ressourcenschonendes Verfahren und aus Gründen der Wirtschaftlichkeit kann auf organische Siliziumverbindungen jedoch weitgehend verzichtet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die saure wässrige Zusammensetzung (I) in der Konversionsbehandlungsstufe daher im Wesentlichen frei von hydrolysierbaren organischen Silanen/Si-

loxanen und enthält vorzugsweise weniger als 10 mg/kg an hydrolysierbaren organischen Silanen/Siloxanen berechnet als $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$.

[0026] Die Applikation und damit das In-Kontakt-Bringen der sauren wässrigen Zusammensetzung (I) im Verfahrensschritt i) zur Konversionsschichtbildung erfolgt vorzugsweise bei mindestens 30 °C, besonders bevorzugt bei mindestens 40 °C, jedoch vorzugsweise unterhalb von 60 °C. Die saure wässrige Zusammensetzung (II) der Konversionsstufe kann mittels im Stand der Technik etablierter Applikationsarten mit den Bauteilen der Serie in Kontakt gebracht werden. Hierzu gehören insbesondere das Tauchen, Spülen, Spritzen und/oder Sprühen, wobei die Applikation im Tauch- und/oder Spritzverfahren und insbesondere das Eintauchen der Bauteile der Serie in ein Systembecken enthaltend die entsprechende saure wässrige Zusammensetzung (I) bevorzugt ist.

Konditionierungsstufe:

[0027] Maßgeblich für den Erfolg des erfindungsge-
mäßigen Verfahren ist zunächst, dass zumindest eine der
folgenden Bedingungen hinsichtlich der alkalischen
wässrigen Zusammensetzung (II) im Verfahrensschritt
erfüllt vorliegt:

- (1) Menge an gelösten Magnesium-Ionen berechnet
als mg/kg ist größer als 20 dividiert durch den um den
Wert 7 erniedrigten pH-Wert der Zusammensetzung
(II), und/oder
- (2) Menge an gelösten Kalzium-Ionen berechnet als
mg/kg ist größer als 50 dividiert durch den um den
Wert 7 erniedrigten pH-Wert der Zusammensetzung
(II).

[0028] Bedingung (1) ist gleichbedeutend mit der Aus-
sage, dass der zu überschreitende Schwellenwert an
Magnesium-Ionen in Milligramm pro Kilogramm, vor-
zugsweise auf die ganze Zahl gerundet, bezogen auf
die alkalisch wässrige Zusammensetzung (II) folgendem
Term entspricht:

$$\frac{20}{\text{pH} - 7}$$

[0029] Bedingung (2) ist gleichbedeutend mit der Aus-
sage, dass der zu überschreitende Schwellenwert an
Kalzium-Ionen in Milligramm pro Kilogramm, vorzugs-
weise auf die ganze Zahl gerundet, bezogen auf die
alkalisch wässrige Zusammensetzung (II) folgendem
Term entspricht:

$$\frac{50}{\text{pH} - 7}$$

wobei jeweils für die Variable "pH" der pH-Wert der

alkalisch wässrigen Zusammensetzung (II) einzusetzen
ist.

[0030] Sobald eine Menge an Kalzium- und/oder Mag-
nesium-Ionen oberhalb des Schwellenwertes eingestellt
ist, wird eine signifikante Verbesserung der Korrosions-
schutzeigenschaften der frisch abgeschiedenen amor-
phen Konversionsbeschichtung auf Basis der Elemente
Zr und/oder Ti für nach erfolgter Tauchlackierung erzielt.
In einer bevorzugten Ausgestaltung, für die oftmals eine
weitere Verbesserung der besagten Korrosionsschutz-
performanz eintritt, liegt für die alkalische wässrige Zu-
sammensetzung (II) zumindest eine der beiden folgen-
den Bedingungen im Verfahrensschritt erfüllt vor:

- (1) Menge an gelösten Magnesium-Ionen berechnet
als mg/kg ist größer als 40, besonders bevorzugt
größer als 50, ganz besonders bevorzugt größer als
60 dividiert durch den um den Wert 7 erniedrigten
pH-Wert der Zusammensetzung (II), und/oder
- (2) Menge an gelösten Kalzium-Ionen berechnet als
mg/kg ist größer als 70, besonders bevorzugt größer
als 90 und ganz besonders bevorzugt größer als 100
dividiert durch den um den Wert 7 erniedrigten pH-
Wert der Zusammensetzung (II).

[0031] Allerdings tritt hinsichtlich der Eigenschaft der
alkalischen wässrigen Zusammensetzung (II), die Korro-
sionsschutzperformanz frisch abgeschiedener amor-
pher Konversionsbeschichtungen auf Basis der Element-
e Zr und/oder Ti zu verbessern, oberhalb einer gewissen
Menge an Kalzium- und/oder Magnesium-Ionen eine
Sättigung ein. Insofern ist auch aus wirtschaftlichen
Gründen und für die Reduktion der Verschleppung dieser
Ionen in die nachfolgende Beschichtungsstufe des Ver-
fahrensschrittes (iii) sinnvoll und daher bevorzugt, wenn
die Menge an in Wasser gelösten Magnesium-Ionen und
an in Wasser gelösten Kalzium-Ionen in der alkalischen
wässrigen Zusammensetzung (II) jeweils 200 mg/kg
nicht überschreiten und besonders bevorzugt die Ge-
samtmenge an in Wasser gelösten Magnesium- und
Kalzium-Ionen den Wert 200 mg/kg nicht überschreitet.

[0032] Typische und geeignete Quellen für die in der
alkalischen wässrigen Zusammensetzung (II) enthalten-
den Magnesium- und Kalzium-Ionen sind die jeweiligen
Nitrate und Hydroxide, vorzugsweise Hydroxide, sowie
die entsprechenden Salze von α -Hydroxycarbonsäuren
wie Milchsäure, Zitronensäure, Weinsäure und Glucon-
säure.

[0033] Der pH-Wert der alkalischen wässrigen Zusam-
mensetzung liegt für eine ausreichende Konditionierung
der auf den Oberflächen von Stahl im Schritt i) erfolgten
Konversionsbeschichtung bei zumindest 7,50, jedoch
vorzugsweise unterhalb von 12,00. Bei einer höheren
Alkalität ist zwar die gewünschte Konditionierung der
Konversionsbeschichtung auf den Oberflächen von
Stahl möglich, jedoch eignet sich ein solches Verfahren
weniger gut für die Konditionierung der Konversionsbe-
schichtung auf den Substraten verzinkter Stahl und Alu-

minium, da bei Substrate an Defekten in der Konversionsbeschichtung stark gebeizt werden, was auf diesen Substraten häufig mit einer Verschlechterung des Korrosionsschutzes einhergeht. Daher ist besonderem Maße für die Vorbehandlung von Bauteilen umfassend neben den Oberflächen von Stahl auch solche von Zink und/oder Aluminium bevorzugt, wenn der pH-Wert unterhalb von 12,00 und besonders bevorzugt unterhalb von 11,50, ganz besonders bevorzugt unterhalb von 10,50 und insbesondere bevorzugt unterhalb von 10,00 liegt. Gleichzeitig können regelmäßig verbesserte Korrosionswerte erzielt werden, wenn der pH-Wert der alkalischen wässrigen Zusammensetzung (II) moderat über den Wert von 7,50 angehoben wird. Die dabei eintretende Verbesserung ist häufig signifikant, erfordert dennoch auch die Anwesenheit von Kalzium- und/oder Magnesium-Ionen wie erfindungsgemäß vorgegeben, jedoch sinken ebenso moderat wie der pH-Wert angehoben ist, die für die Konditionierung erforderlichen Mindestmengen. Als erfindungsgemäß für das Erzielen eines optimalen Korrosionsschutzes auf den Oberflächen von Stahl und ebenso für die Vermeidung von Mapping hat sich als bevorzugt herausgestellt, wenn der pH-Wert der alkalischen wässrigen Zusammensetzung (II) oberhalb von 8,00, besonders bevorzugt oberhalb von 8,50 und insbesondere bevorzugt oberhalb von 9,00 eingestellt ist.

[0034] Der pH-Wert entspricht im Kontext der Konditionierungsstufe erfindungsgemäß dem negativen dekadischen Logarithmus der Hydronium-Ionen Aktivität gemessen in der alkalischen wässrigen Zusammensetzung (II) bei einer Temperatur von 20 °C mittels pH-sensitiver Glaselektrode nach Zweipunkt-Kalibrierung gegenüber technischer Pufferlösungen von Essigsäure/Acetat (pH = 4,00) und Borsäure/Borat (pH = 9,00).

[0035] Gegenstand des Verfahrensschrittes ii) soll lediglich eine Konditionierung der frisch abgeschiedenen Konversionsbeschichtung sein und als solche Schichtdefekte in der amorphen Passivschicht bestehend aus Oxiden, Hydroxiden der Elemente Zr und/oder Ti sowie aus fluorid-haltigen Hydrolyseprodukten der die Konversion der Stahloberfläche herbeiführenden Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti vorbeugen oder ausheilen. Es ist nicht wünschenswert, dass eine weitere signifikante Abscheidung weiterer Aktivkomponenten in der Konditionierungsstufe stattfindet und zudem verfahrenstechnisch auch nachteilig, wenn signifikante Mengen anderer Aktivkomponenten als diejenigen, die dem Aufbau der Mindestmenge an Magnesium- und/oder Kalzium-Ionen dienen, enthalten sind, deren Verschleppung in die wässrige Dispersion (III) der nachfolgende Tauchlackierung zu unterbinden wäre. Insofern ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass die alkalische wässrige Zusammensetzung (II) in der Konditionierungsstufe

(a) jeweils weniger als 50 mg/kg, vorzugsweise insgesamt weniger als 100 mg/kg, besonders bevorzugt insgesamt weniger als 50 mg/kg an in Wasser gelösten Verbindungen von Metallelementen, deren

Standardreduktionspotential ($\text{Me}^0/\text{Me}^{n+}$) größer ist als dasjenige von Eisen ($\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$), berechnet als Menge des jeweiligen Elements in der Zusammensetzung (II),

(b) jeweils weniger als 50 $\mu\text{mol/kg}$, vorzugsweise jeweils weniger als 20 $\mu\text{mol/kg}$, besonders bevorzugt jeweils weniger als 10 $\mu\text{mol/kg}$ an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Cu, Ni, Co, Bi oder Ag berechnet als Menge des jeweiligen Elements in der Zusammensetzung (II),

(c) insgesamt jeweils weniger als 100 mg/kg, vorzugsweise jeweils weniger als 50 mg/kg, besonders bevorzugt jeweils weniger als 10 mg/kg an Tensiden oder vorzugsweise an oberflächenaktiven organischen Verbindungen oder besonders bevorzugt an organischen Verbindungen, die keine polymeren organischen Verbindungen mit einem Molekulargewicht oberhalb von 500 g/mol sind,

(d) insgesamt jeweils weniger als 50 mg/kg, vorzugsweise jeweils weniger als 10 mg/kg, besonders bevorzugt jeweils weniger als 5 mg/kg, insbesondere bevorzugt weniger als 1 mg/kg an organischen polymeren Verbindungen mit einem Molekulargewicht oberhalb von 500 g/mol oder vorzugsweise an organischen Verbindungen,

(e) insgesamt weniger als 100 mg/kg, vorzugsweise insgesamt weniger als 10 mg/kg, besonders bevorzugt weniger als 5 mg/kg, insbesondere bevorzugt weniger als 1 mg/kg an Organosilanen und/oder Siloxanen berechnet als $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ oder insgesamt weniger als 100 mg/kg, vorzugsweise insgesamt weniger als 10 mg/kg an in Wasser gelösten Verbindungen des Elements Silizium,

(f) insgesamt weniger als 50 $\mu\text{mol/kg}$, vorzugsweise weniger als 20 $\mu\text{mol/kg}$, insbesondere bevorzugt weniger als 10 $\mu\text{mol/kg}$ an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti,

(g) insgesamt weniger als 50 mg/kg, vorzugsweise weniger als 10 mg/kg, an Zink-Ionen, und/oder

(h) insgesamt jeweils weniger als 100 mg/kg, vorzugsweise jeweils weniger als 10 mg/kg an in Wasser gelösten Phosphaten oder vorzugsweise an in Wasser gelösten Phosphorenhaltenden Verbindungen,

enthält.

[0036] Das Standardreduktionspotential ist das gegen die Normal-Wasserstoffelektrode H_2/H^+ (pH=0) bestimmte Reduktionspotential der elektrochemischen Halbzelle Me/Me^{n+} bei einer Metallionenaktivität von 1 mol/l und einer Temperatur von 20 °C.

[0037] Die Applikation und damit das In-Kontakt-Bringen der alkalischen wässrigen Zusammensetzung (II) im Verfahrensschritt ii) der Konditionierungsstufe erfolgt vorzugsweise bei mindestens 20 °C, besonders bevorzugt bei mindestens 30 °C, jedoch vorzugsweise unterhalb von 60 °C. Die alkalische wässrige Zusammensetzung (II) der Konditionierungsstufe kann mittels im Stand

der Technik etablierter Applikationsarten mit den Bauteilen der Serie in Kontakt gebracht werden. Hierzu gehören insbesondere das Eintauchen, Besprühen, Abspülen durch Beschwallen oder Abspritzen der Bauteile, wobei die Applikation der entsprechenden sauren wässrigen Zusammensetzung (I) im Tauch-, Spritz-, und/oder Sprühverfahren bevorzugt ist.

Verfahrensführung:

[0038] Im Folgenden sind bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens bezüglich der einzelnen Behandlungsstufen und der Verfahrensführung ausgelobt und erläutert, die im Hinblick auf die der Erfindung zugrunde liegenden Aufgabe besonders vorteilhaft sind.

[0039] Die Behandlungsstufen i)-iii) des erfindungsgemäßen Verfahrens umfassen jeweils zumindest einen Behandlungsschritt, der das In-Kontakt-Bringen der Bauteile der Serie mit einer näher definierten für die Behandlungsstufe charakteristischen wässrigen Zusammensetzung vorsieht. Zu dem Zweck des In-Kontakt-Bringens werden diese charakteristischen Zusammensetzungen entweder in Systemtanks bevorratet oder vorgehalten wird, wobei das In-Kontakt-Bringen sowohl im Systemtank, beispielsweise durch Eintauchen in eine dort vorgehaltene Zusammensetzung, oder außerhalb des Systemtanks, beispielsweise durch Aufsprühen einer im Systemtank bevorrateten Zusammensetzung in einer Sprühkammer, je nach spezifischem Erfordernis oder Präferenz des jeweiligen Verfahrensschrittes erfolgen kann.

[0040] Die Verfahrensschritte i)-iii) folgen im erfindungsgemäßen Verfahren aufeinander, d.h. in der angegebenen Reihenfolge, und vorzugsweise derart, dass die Bauteile keinem anderen nasschemischen Behandlungsschritt, als einen solchen, der ein Spülschritt darstellt, zwischen zwei Verfahrensschritten i)-iii) unterworfen werden. Ein Spülschritt dient in diesem Zusammenhang vornehmlich, vorzugsweise ausschließlich, der Entfernung des den Bauteilen aus dem jeweils vorausgegangenem nasschemischen Verfahrensschritt anhaftenden Nassfilms und damit der vollständigen oder teilweisen Entfernung löslicher Rückstände, Partikel und Wirkkomponenten, die anderenfalls aus dem vorausgegangenem nasschemischen Verfahrensschritt auf dem Bauteil anhaftend in die nächste Behandlungsstufe überschleppt werden würden.

[0041] Der Verfahrensschritt ii), also die Konditionierungsstufe, folgt dem Verfahrensschritt i) der Konversionsstufe erfindungsgemäß unmittelbar. Dies bedeutet, dass die Verfahrensschritte derart aufeinanderfolgen, dass die Bauteile mit dem aus dem Verfahrensschritt i) der Konversionsstufe anhaftenden Nassfilm der sauren wässrigen Zusammensetzung (I) in die Konditionierungsstufe zum In-Kontakt-Bringen mit der alkalischen wässrigen Zusammensetzung (II) überführt werden, also ohne dazwischenliegendem nasschemischen Behand-

lungs- oder Spülschritt und ohne dazwischenliegendem Trocknungsschritt. Ein Trocknungsschritt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahrensschritt, der auf eine Trocknung der Bauteiloberflächen durch Zuführung thermischer Energie und/oder eines Luftstromes unter Bereitstellung und Anwendung technischer Mittel abzielt, bspw. mittels eines Gebläses oder eines Heißluftofens.

[0042] In einem bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren ist der Konditionierungsstufe eine sogenannte Spülstufe umfassend zumindest einen Spülschritt oder eine Kaskade von Spülschritten nachgelagert. Innerhalb der Spülstufe werden die Bauteile der Serie von dem aus der Konditionierungsstufe anhaftenden Nassfilm der alkalischen wässrigen Zusammensetzung (II) befreit, um die Überschleppung von Alkalität in die Lackierstufe zu unterbinden. Die Spülstufe besteht zu diesem Zweck aus einem oder mehreren unmittelbar aufeinanderfolgenden Spülschritten, einer sogenannten Kaskade von Spülschritten. Innerhalb der Kaskade sind die Spülschritte dann unmittelbar aufeinanderfolgend, wenn die Bauteile zwischenzeitlich nicht einem anderen nasschemischen Behandlungsschritt, der kein Spülschritt ist, oder einem Trocknungsschritt unterworfen werden. Für die eigentliche Funktion einer Spülstufe, die darin besteht, Überschleppung von Alkalität in die nachfolgende Lackierstufe zu unterbinden, ist es förderlich und daher auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn die Spülstufe, wie bereits geschildert, mehrere unmittelbar aufeinanderfolgende Spülschritte, also eine Kaskade von Spülschritten, zum In-Kontakt-Bringen der Bauteile der Serie mit jeweils einer im Systemtank des jeweiligen Spülschrittes bevorrateten Spüllösung umfasst.

[0043] Innerhalb der auf die Konditionierungsstufe folgenden Spülstufe soll der Nassfilm der alkalischen wässrigen Zusammensetzung (II) weitestgehend entfernt werden. Die Spülschritte innerhalb der Spülstufe erfolgen daher mit einem Frischwasser-basiertem Spülmedium, das vorzugsweise selbst keine Aktivkomponenten nach Art und Menge enthält, deren Verschleppung ihrerseits in die nachfolgende Lackierstufe problematisch und zu unterbinden wäre. Im Bedarfsfall kann das Spülmedium jedoch geringe Mengen an redoxaktiven Verbindungen ("Depolarisatoren"), wie Wasserstoffperoxid, oder zur Verbesserung der Benetzbarkeit der Oberflächen für die Tauchlackierung zusätzlich oberflächenaktive Verbindungen wie Niotenside enthalten. Jedoch sollte eine Additivierung nicht dazu führen, dass die bevorzugte maximale spezifische Leitfähigkeit von $40 \mu\text{Scm}^{-1}$ im einzigen oder letzten Spülschritt der Spülstufe überschritten wird. Insbesondere ist zu vermeiden, dass solche Elemente und Verbindungen im Spülmedium enthalten sind, die sich nachteilig auf die Korrosionsschutzleistung auswirken können. Daher ist bevorzugt, wenn das Spülmedium des einzigen oder letzten Spülschrittes einer Spülstufe in einem erfindungsgemäßen Verfahren, vorzugsweise jedes Spülmedium aller Spülschritte einer Spülstufe

- (a) jeweils weniger als 50 mg/kg, vorzugsweise insgesamt weniger als 100 mg/kg, besonders bevorzugt insgesamt weniger als 50 mg/kg an in Wasser gelösten Verbindungen von Metallelementen, deren Standardreduktionspotential ($\text{Me}^0/\text{Me}^{n+}$) größer ist als dasjenige von Eisen ($\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$), berechnet als Menge des jeweiligen Elements im Spülmedium,
- (b) jeweils weniger als 50 $\mu\text{mol/kg}$, vorzugsweise jeweils weniger als 20 $\mu\text{mol/kg}$, besonders bevorzugt jeweils weniger als 10 $\mu\text{mol/kg}$ an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Cu, Ni, Co, Bi oder Ag berechnet als Menge des jeweiligen Elements im Spülmedium,
- (c) insgesamt jeweils weniger als 100 mg/kg, vorzugsweise jeweils weniger als 50 mg/kg, besonders bevorzugt jeweils weniger als 10 mg/kg an Tensiden oder vorzugsweise an oberflächenaktiven organischen Verbindungen oder besonders bevorzugt an organischen Verbindungen, die keine polymeren organischen Verbindungen mit einem Molekulargewicht oberhalb von 500 g/mol sind,
- (d) insgesamt jeweils weniger als 50 mg/kg, vorzugsweise jeweils weniger als 10 mg/kg, besonders bevorzugt jeweils weniger als 5 mg/kg, insbesondere bevorzugt weniger als 1 mg/kg an organischen polymeren Verbindungen mit einem Molekulargewicht oberhalb von 500 g/mol oder vorzugsweise an organischen Verbindungen,
- (e) insgesamt weniger als 100 mg/kg, vorzugsweise insgesamt weniger als 10 mg/kg, besonders bevorzugt weniger als 5 mg/kg, insbesondere bevorzugt weniger als 1 mg/kg an Organosilanen und/oder Siloxanen berechnet als $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ oder insgesamt weniger als 100 mg/kg, vorzugsweise insgesamt weniger als 10 mg/kg an in Wasser gelösten Verbindungen des Elements Silizium,
- (f) insgesamt weniger als 20 $\mu\text{mol/kg}$, vorzugsweise weniger als 10 $\mu\text{mol/kg}$, insbesondere bevorzugt weniger als 5 $\mu\text{mol/kg}$ an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti,
- (g) insgesamt weniger als 50 mg/kg, vorzugsweise jeweils weniger als 10 mg/kg, an Natrium- und/oder Kalium-Ionen,
- (h) insgesamt weniger als 50 mg/kg, vorzugsweise weniger als 10 mg/kg, an Zink-Ionen, und/oder
- (i) insgesamt jeweils weniger als 100 mg/kg, vorzugsweise jeweils weniger als 10 mg/kg an in Wasser gelösten Phosphaten oder vorzugsweise an in Wasser gelösten Phosphorenthaltenden Verbindungen, enthält,

wobei der pH-Wert des Spülmediums vorzugsweise im Bereich von 5,0 bis 8,5 liegt.

[0044] Das Standardreduktionspotential ist das gegen die Normal-Wasserstoffelektrode H_2/H^+ ($\text{pH}=0$) bestimmte Reduktionspotential der elektrochemischen Halbzelle Me/Me^{n+} bei einer Metallionenaktivität von 1 mol/l und einer Temperatur von 20 °C.

[0045] Für eine Spülstufe, die der Konditionierungsstufe nachfolgt und der Beschichtungsstufe vorgelagert ist, ist bevorzugt, wenn die spezifische Leitfähigkeit des Spülmediums im Systemtank des einzigen Spülschrittes oder im Systemtank des letzten Spülschrittes der Kaskade, also des Spülmediums im Systemtank des dem Verfahrensschritt iii) unmittelbar vorausgehenden Spülschrittes, nicht oberhalb von 40 μScm^{-1} liegt.

[0046] Zu Erfüllung dieses Zweckes kann die Spülstufe bzw. der Systemtank des einzigen Spülschrittes oder zumindest ein Systemtank der Kaskade von Spülschritten mit Frischwasser einer spezifischen Leitfähigkeit von vorzugsweise weniger als 10 μScm^{-1} gespeist werden, wobei der Volumenstrom an eingespeisten Frischwasser groß genug sein sollte, um die für die Spülstufe bevorzugte maximale spezifische Leitfähigkeit von 40 μScm^{-1} während der Behandlung der Serie an Bauteilen nicht zu überschreiten.

[0047] Weiterhin ist aus verfahrenswirtschaftlichen Gründen bevorzugt, wenn sich der der Konditionierungsstufe gemäß Verfahrensschritt ii) und ggf. der dem Verfahrensschritt ii) unmittelbar nachfolgenden Spülstufe, die wie bereits dargelegt vorzugsweise zumindest einen Spülschritt oder eine Kaskade von Spülschritten jeweils mit einem Frischwasser-basiertem Spülmedium umfasst, wiederum unmittelbar der Verfahrensschritt iii) anschließt, und zwar vorzugsweise derart, dass die Bauteile mit dem aus der Konditionierungsstufe oder ggf. mit dem aus dem einzigen oder letzten Spülschritt der Spülstufe anhaftenden Nassfilm in die Beschichtungsstufe zum In-Kontakt-Bringen mit der wässrigen Dispersion (III) überführt werden, also ohne dazwischenliegenden Trocknungsschritt, und auf diese Weise für die Bauteile der Serie über alle Verfahrensschritte i)-iii) des erfindungsgemäßen Verfahrens eine "Nass-in-Nass" Fahrweise etabliert ist.

[0048] Weiterhin sei angemerkt, dass die Bauteile im erfindungsgemäßen Verfahren vor dem Verfahrensschritt i) und damit vor der Konversionsschichtbildung zunächst in einer Entfettungsstufe gereinigt und entfettet werden.

[0049] In der Entfettungsstufe kann eine alkalische wässrige Zusammensetzung mit einem pH-Wert oberhalb von 9,00 und vorzugsweise enthaltend mindestens eine oberflächenaktive Verbindung ausgewählt aus Aniontensiden, Kationtensiden, zwitterionischen Tensiden und/oder Niotensiden, zur Reinigung und Entfettung der Bauteile der Serie bereitgestellt werden. Ziel der Entfettungsstufe ist es, dass für die nachfolgende Konversionsbehandlungsstufe eine weitgehend von anorganischen Salzen und organischen Ansammlungen, insbesondere Zieh-, Umform-, Walz- und Korrosionsschutzölen, befreite Bauteiloberfläche vorliegt und die amorphe oxidische/hydroxidische Beschichtung auf Basis der Elemente Zr und/oder Ti möglichst homogen erzeugt werden kann. In einer bevorzugten Ausführungsform verbleibt unmittelbar nach dem Durchlaufen der Entfettungsstufe, also vor der Konversionsbehandlungsstufe,

aber nach einem Spülschritt mit entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$), auf den von den metallischen Materialien gebildeten Oberflächen der Bauteile der Serie eine Kohlenstoff-Auflage von weniger als $0,20 \text{ g/m}^2$, besonders bevorzugt von weniger als $0,10 \text{ g/m}^2$. Die auf den von den metallischen Materialien gebildeten Oberfläche der Bauteile verbleibende Schichtauflage an Kohlenstoff kann mittels pyrolytischer Zersetzung bestimmt werden. Hierfür wird ein repräsentativer Bauteilabschnitt definierter Fläche in einer Sauerstoffatmosphäre auf 550°C Substrattemperatur (PMT) gebracht und die Menge des freigesetzten Kohlendioxids mittels Infrarot-Sensor quantitativ als Menge an Kohlenstoff erfasst, beispielsweise mittels des Analysegerätes LECO® RC-412 Multiphase Carbon Determinator (Leco Corp.).

[0050] Der pH-Wert einer optionalen Entfettungsstufe entspricht erfindungsgemäß dem negativen dekadischen Logarithmus der Hydronium-Ionen Aktivität gemessen in der alkalischen wässrigen Zusammensetzung (I) bei einer Temperatur von 20°C mittels pH-sensitiver Glaselektrode nach Zweipunkt-Kalibrierung gegenüber technischer Pufferlösungen von Essigsäure/Acetat (pH = 4,00) und Borsäure/Borat (pH = 9,00).

[0051] Zur Verfahrensführung im Kontext der vorliegenden Erfindung gehört auch, dass Bauteile korrosionsschützend beschichtet, also konversionsbehandelt und tauchlackiert werden können, die neben den Stahl auch weitere metallische Materialien umfassen, bevorzugt Bauteile, die insbesondere in Verbundkonstruktion zusammengefügt sind, beispielsweise Automobilkarosserien, und die neben den genannten Oberflächen von Stahl auch Oberflächen von Zink, besonders bevorzugt von Zink und Aluminium aufweisen. Geeignete metallische Materialien, deren Oberflächen im erfindungsgemäßen Verfahren korrosionsschützende vorbehandelt werden können, sind neben Stahl: Zink, elektrolytischer (ZE), feuerverzinkter (Z) sowie legierungsverzinkter (ZA), (ZF) und (ZM) und mit Aluminium überzogener (AZ), (AS) Bandstahl, ebenso die Leichtmetalle Aluminium und Magnesium sowie deren Legierungen.

Beschichtungsstufe:

[0052] In der Beschichtungsstufe werden zumindest die von den Stahl gebildeten und im Verfahrensschritt ii) konversionsbeschichteten Oberflächen der Bauteile, vorzugsweise sämtliche von metallischen Materialien gebildeten Oberflächen mit einem ersten Lacksystem durch In-Kontakt-Bringen des Bauteils oder zumindest der besagten konversionsbeschichteten Stahloberflächen mit der wässrigen Dispersion (III) enthaltend das organische Bindemittel. Die Abscheidung des Lacksystems erfolgt demnach unmittelbar aus der wässrigen Phase als auf den besagten Oberflächen präzipitierte Beschichtung des organischen Bindemittels der wässrigen Dispersion (III), die üblicherweise zur Verfilmung und Aushärtung einer thermischen Nachbehandlung unterzogen wird. Die Beschichtung in der Beschichtungsstufe erfolgt als

Tauchlackierung, vorzugsweise als Elektrotauchlackierung, wiederum bevorzugt als kathodische Elektrotauchlackierung. Zu diesem Zweck basiert das organische Bindemittel der wässrigen Dispersion (III) vorzugsweise auf Amin-modifizierten filmbildenden Polyepoxiden, die vorzugsweise zusätzlich blockierte und/oder unblockierte Isocyanat-Gruppen enthaltende organische Verbindungen als Härter umfasst. Auch anorganische Pigmente sind oftmals Bestandteil der wässrigen Dispersion und ein bevorzugtes Additiv zur Verbesserung des Korrosionsschutzes. In der wässrigen Phase sind zudem vorzugsweise geringe Mengen an in Wasser gelösten oder dispergierten Verbindungen der Elemente Yttrium und/oder Bismut enthalten, die sich positiv auf die Vernetzung und Filmbildung auswirken.

[0053] Der bevorzugte pH-Wert der wässrigen Dispersion (III) der Beschichtungsstufe liegt im Bereich von 5,0 bis 6,0, besonders bevorzugt im Bereich von 5,4 bis 5,8. Der pH-Wert entspricht im Kontext der Beschichtungsstufe erfindungsgemäß dem negativen dekadischen Logarithmus der Hydronium-Ionen Aktivität gemessen in einer im den Faktor 10 mit entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) verdünnten wässrigen Dispersion (III) bei einer Temperatur von 20°C mittels pH-sensitiver Glaselektrode nach Zweipunkt-Kalibrierung gegenüber technischer Pufferlösungen von Essigsäure/Acetat (pH = 4,0) und Borsäure/Borat (pH = 9,0).

[0054] Die Applikation und damit das In-Kontakt-Bringen der Bauteile oder zumindest der besagten konversionsbeschichteten Stahloberflächen mit der wässrigen Dispersion (III) erfolgt vorzugsweise bei mindestens 30°C , besonders bevorzugt bei mindestens 40°C , jedoch vorzugsweise unterhalb von 60°C . Die wässrige Dispersion (III) der Beschichtungsstufe kann mittels im Stand der Technik etablierter Tauchapplikationsarten mit den Bauteilen der Serie in Kontakt gebracht werden, wobei insbesondere das Eintauchen der Bauteile der Serie in ein Systembecken enthaltend die entsprechende wässrige Dispersion (III) bevorzugt ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung von Bauteilen in Serie umfassend Oberflächen von Stahl, bei dem jedes Bauteil die aufeinander folgenden Behandlungsstufen i) - iii) durchläuft:

i) Konversionsbehandlungsstufe umfassend das In-Kontakt-Bringen mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung (I) enthaltend

a) mindestens $0,05 \text{ mmol/kg}$ an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti berechnet als Menge der Elemente Zr und/oder Ti, sowie

b) eine Menge an freiem Fluorid;

ii) Konditionierungsstufe umfassend das In-Kontakt-Bringen mit einer alkalischen wässrigen Zusammensetzung (II) mit einem pH-Wert von mindestens 7,50 enthaltend in Wasser gelöste Magnesium-Ionen und/oder Kalzium-Ionen in einer solchen Menge, dass zumindest eine der beiden folgenden Bedingungen erfüllt vorliegt:

- (1) Menge an gelösten Magnesium-Ionen berechnet als mg/kg ist größer als 20 dividiert durch den um den Wert 7 erniedrigten pH-Wert der Zusammensetzung (II), und/oder
- (2) Menge an gelösten Kalzium-Ionen berechnet als mg/kg ist größer als 50 dividiert durch den um den Wert 7 erniedrigten pH-Wert der Zusammensetzung (II);

iii) Beschichtungsstufe umfassend eine Tauchlackierung durch In-Kontakt-Bringen mit einer wässrigen Dispersion (III) eines organischen Bindemittels,

wobei der Verfahrensschritt ii) dem Verfahrensschritt i) unmittelbar nachfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** dem Verfahrensschritt ii) eine Spülstufe umfassend zumindest einen Spülschritt oder eine Kaskade von Spülschritten, vorzugsweise mit einem Frischwasser-basiertem Spülmedium, unmittelbar nachfolgt und bevorzugt diesem Spülschritt bzw. dieser Kaskade von Spülschritten der Verfahrensschritt iii) unmittelbar nachfolgt, wobei die spezifische Leitfähigkeit des Spülmediums im Systemtank des dem Verfahrensschritt iii) unmittelbar vorausgehenden Spülschrittes vorzugsweise kleiner als $40 \mu\text{Scm}^{-1}$, besonders bevorzugt kleiner als $10 \mu\text{Scm}^{-1}$, ganz besonders bevorzugt kleiner als $10 \mu\text{Scm}^{-1}$ ist.
3. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Verfahrensschritt iii) dem Verfahrensschritt ii) ohne dazwischenliegendem Trocknungsschritt nachfolgt.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bauteile der Serie vor der Konversionsbehandlungsstufe im Verfahrensschritt i) zunächst gereinigt und/oder entfettet werden.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die alkalische wässrige Zusammensetzung (II) der Konditionierung im Verfahrensschritt ii) einen pH-

Wert oberhalb von 8,00, vorzugsweise oberhalb von 8,50, besonders bevorzugt oberhalb von 9,00, jedoch vorzugsweise unterhalb von 12,00 und besonders bevorzugt unterhalb von 11,50, ganz besonders bevorzugt unterhalb von 10,50 und insbesondere bevorzugt unterhalb von 10,00 aufweist.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge an in Wasser gelösten Magnesium-Ionen und an in Wasser gelösten Kalzium-Ionen in der alkalischen wässrigen Zusammensetzung (II) der Konditionierung im Verfahrensschritt ii) jeweils 200 mg/kg nicht überschreiten und vorzugsweise die Gesamtmenge an in Wasser gelösten Magnesium- und Kalzium-Ionen den Wert 200 mg/kg nicht überschreitet.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge an in Wasser gelösten Verbindungen der Element Zr und/oder Ti in der alkalischen wässrigen Zusammensetzung (II) der Konditionierung im Verfahrensschritt ii) berechnet als Zr und/oder Ti jeweils unterhalb von $50 \mu\text{mol/kg}$, vorzugsweise unterhalb von $20 \mu\text{mol/kg}$, besonders bevorzugt unterhalb von $10 \mu\text{mol/kg}$ liegt.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der alkalischen wässrigen Zusammensetzung (II) der Konditionierung im Verfahrensschritt ii) insgesamt weniger als 10 mg/kg, vorzugsweise weniger als 5 mg/kg, besonders bevorzugt weniger als 1 mg/kg an polymeren organischen Verbindungen mit einem Molekulargewicht oberhalb von 500 g/mol enthalten ist.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der alkalischen wässrigen Zusammensetzung (II) der Konditionierung im Verfahrensschritt ii) insgesamt weniger als 10 mg/kg, vorzugsweise weniger als 5 mg/kg, besonders bevorzugt weniger als 1 mg/kg an Organosilanen und/oder Siloxanen berechnet als $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ enthalten sind.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der alkalischen wässrigen Zusammensetzung (II) der Konditionierung im Verfahrensschritt ii) jeweils weniger als 50 mg/kg, vorzugsweise insgesamt weniger als 100 mg/kg, besonders bevorzugt insgesamt weniger als 50 mg/kg an in Wasser gelösten Verbindungen von Metallelementen, deren Standardreduktionspotential ($\text{Me}^0/\text{Me}^{n+}$) größer ist als dasjenige von Eisen ($\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$) berechnet als Menge des jeweiligen Elements enthalten sind.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der alkalischen wässrigen Zusammensetzung (II) der Konditionierung im Verfahrensschritt ii) jeweils weniger als 50 $\mu\text{mol/kg}$, vorzugsweise jeweils weniger als 20 $\mu\text{mol/kg}$, besonders bevorzugt jeweils weniger als 10 $\mu\text{mol/kg}$ an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Cu, Ni, Co, Bi oder Ag berechnet als Menge des jeweiligen Elements enthalten sind. 5 10
12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die saure wässrige Zusammensetzung (I) im Verfahrensschritt i) der Konversionsbehandlungsstufe mindestens 0,10 mmol/kg, vorzugsweise mindestens 0,30 mmol/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,40 mmol/kg, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 5,0 mmol/kg, besonders bevorzugt nicht mehr als 3,0 mmol/kg, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 2,0 mmol/kg an Fluorokomplexen der Elemente Zr und/oder Ti berechnet als Menge der Elemente Zr und/oder Ti enthält. 15 20
13. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die saure wässrige Zusammensetzung (I) im Verfahrensschritt i) der Konversionsbehandlungsstufe zusätzlich in Wasser gelöste Kupfer-Ionen enthält, vorzugsweise in einer Menge von mindestens 0,05 mmol/kg, jedoch bevorzugt weniger als 4,0 mmol/kg, besonders bevorzugt weniger als 2,0 mmol/kg an in Wasser gelösten Kupfer-Ionen. 25 30
14. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konversionsbehandlungsstufe (I) im Verfahrensschritt i) für eine solche Dauer vorgenommen wird, die ausreicht um eine Schichtauflage an Zr und/oder Ti von mindestens 20 mg/m^2 , vorzugsweise mindestens 40 mg/m^2 , jedoch vorzugsweise nicht mehr als 200 mg/m^2 auf den Oberflächen von Stahl der Bauteile der Serie herbeizuführen. 35 40
15. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche 2 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bauteile der Serie zusätzlich Oberflächen von Zink, vorzugsweise zusätzlich Oberflächen von Zink und Aluminium aufweisen. 45 50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 23 21 7033

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	EP 1 455 002 A1 (NIPPON PAINT CO LTD [JP]) 8. September 2004 (2004-09-08) * Zusammenfassung * * Beispiel 1 *	1-15	INV. C23C22/34 C23C22/83 C25D13/20
A	US 2016/160355 A1 (LI LIANGLIANG [US]) 9. Juni 2016 (2016-06-09) * Zusammenfassung * * Beispiele 1-3 * * Absätze [0023], [0027] *	1-15	
A	US 5 294 265 A (GRAY RALPH C [US] ET AL) 15. März 1994 (1994-03-15) * Zusammenfassung * * Beispiel 1 *	1-15	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C23C C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		28. Mai 2024	Lange, Ronny
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	

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

EP 23 21 7033

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.

28-05-2024

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EPO FORM P0461

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1455002	A1	08-09-2004	AT	E435932	T1	15-07-2009
			CA	2454201	A1	24-06-2004
			CN	1510164	A	07-07-2004
			EP	1455002	A1	08-09-2004
			ES	2329777	T3	01-12-2009
			JP	4526807	B2	18-08-2010
			JP	2004218072	A	05-08-2004
			KR	20040058041	A	03-07-2004
			PT	1455002	E	12-10-2009
			SI	1455002	T1	29-01-2010
			TW	200414937	A	16-08-2004
			US	2004144451	A1	29-07-2004

US 2016160355	A1	09-06-2016	US	2016160355	A1	09-06-2016
			WO	2016094380	A1	16-06-2016

US 5294265	A	15-03-1994	AT	E155535	T1	15-08-1997
			AU	676030	B2	27-02-1997
			BR	9405948	A	06-02-1996
			CA	2156501	A1	29-09-1994
			CZ	286708	B6	14-06-2000
			DE	69404288	T2	22-01-1998
			EP	0689620	A1	03-01-1996
			ES	2105669	T3	16-10-1997
			FI	954323	A	14-09-1995
			HU	214282	B	02-03-1998
			JP	2768556	B2	25-06-1998
			JP	H08506622	A	16-07-1996
			KR	960701239	A	24-02-1996
			NZ	263013	A	25-09-1996
			PL	310631	A1	27-12-1995
			RU	2114933	C1	10-07-1998
			TR	27790	A	29-08-1995
			TW	276273	B	21-05-1996
			US	5294265	A	15-03-1994
			WO	9421842	A1	29-09-1994

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 2023275270 A [0002]
- EP 1455002 A1 [0002] [0003]