

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-501173
(P2005-501173A)

(43) 公表日 平成17年1月13日(2005.1.13)

(51) Int.C1.⁷

C23C 22/18
B05D 3/10
C23C 22/12
C23C 22/20
C23C 22/22

F 1

C 23 C 22/18
B 05 D 3/10
C 23 C 22/12
C 23 C 22/20
C 23 C 22/22

テーマコード(参考)

4 D 075
4 K 026

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 76 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-569483 (P2002-569483)	(71) 出願人	500399116 ヒエメタル ゲゼルシャフト ミット ベ シュレンクテル ハフツング ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム マイン トライケーナーシュトラーセ 3
(86) (22) 出願日	平成14年3月2日 (2002.3.2)	(74) 代理人	100061815 弁理士 矢野 敏雄
(85) 翻訳文提出日	平成15年9月5日 (2003.9.5)	(74) 代理人	100094798 弁理士 山崎 利臣
(86) 國際出願番号	PCT/EP2002/002270	(74) 代理人	100099483 弁理士 久野 琢也
(87) 國際公開番号	W02002/070781	(74) 代理人	100114890 弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ ンハルト
(87) 國際公開日	平成14年9月12日 (2002.9.12)		
(31) 優先権主張番号	101 10 833.8		
(32) 優先日	平成13年3月6日 (2001.3.6)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リン酸塩被覆の適用方法および該方法によりリン酸塩被覆した金属部材の使用

(57) 【要約】

本発明は、水性の酸性リン酸塩処理液で金属表面を濡らすことによってリン酸塩被覆を金属表面上に施与する方法において、リン酸塩処理液が亜鉛イオン 0.2 ~ 1.0 g / L 以下まで、マンガンイオン 0.5 ~ 2.5 g / L および P₂O₅ として計算してホスフェートイオン 2 ~ 3.0 g / L を含有し、かつリン酸塩処理液に銅およびニッケルが添加されておらず、その際、この方法で前リン酸塩処理した金属部材を引き続き変形、その他の金属部材と接着、その他の金属部材と溶接および / または後リン酸塩処理し、かつ場合により後からさらに少なくとも 1 種のポリマーを含有する被覆により、もしくは少なくとも 1 種の塗膜で被覆することを特徴とする、金属表面上にリン酸塩被覆を施与する方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水性の酸性リン酸塩処理液で金属表面を濡らすことによってリン酸塩被覆を金属表面上に施与する方法において、リン酸塩処理液が

- 亜鉛イオン 0.2 ~ 1.0 g / L、
- マンガンイオン 0.5 ~ 2.5 g / L 以下、および
- P_2O_5 として計算してホスフェートイオン 2 ~ 3.00 g / L を含有し、かつ
- リン酸塩処理液に銅およびニッケルが添加されておらず、

その際、この方法で前リン酸塩処理した金属部材を引き続き変形、その他の金属部材と接着、その他の金属部材と溶接および/または後リン酸塩処理し、かつ場合により後からさらに少なくとも 1 種のポリマー、コポリマー、クロスポリマー、オリゴマー、ホスホネット、シランおよび/またはシロキサンを含有する被覆により、もしくは場合により少なくとも 1 種の塗膜で被覆することを特徴とする、金属表面上にリン酸塩被覆を施与する方法。

【請求項 2】

第一または場合により第二のリン酸塩処理液を用いてベルト装置中のストリップを被覆し、その際、リン酸塩被覆はストリップを濡らすときに形成され、かつ引き続き前リン酸塩処理または後リン酸塩処理も行ったストリップを水洗するか、あるいは第一または第二のリン酸塩処理液をストリップ上で乾燥させる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

第一または場合により第二のリン酸塩溶液を用いて金属部材を、たとえばナイフ塗布、噴霧、散布および/または浸漬により第一または第二のリン酸塩処理液で濡らし、このことによってリン酸塩被覆を形成し、かつ場合により引き続き水洗する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

第一または場合により第二のリン酸塩処理液はニッケル不含であるか、またはニッケルをほぼ含有おらず、かつ銅不含であるか、または銅をほぼ含有していない、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

第一または場合により第二のリン酸塩処理液のカチオンの合計対ホスフェートイオンの比率は、 P_2O_5 として計算して 1 : 0.7 ~ 1 : 2.3 の範囲である、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

第一または場合により第二のリン酸塩処理液の亜鉛 : ホスフェートの質量比は、0.00 2 : 1 ~ 5 : 1 の範囲に維持され、その際、ホスフェートは P_2O_5 として計算される、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

第一または場合により第二のリン酸塩処理液の亜鉛 : マンガンの質量比は、0.05 : 1 ~ 1 : 1 の範囲に維持される、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

第一または場合により第二のリン酸塩処理液が、特に鉄表面の場合に、5 g / L までの範囲で Fe^{2+} イオンを含有する、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

第一または場合により第二のリン酸塩処理液が、それぞれ 0.01 ~ 2.0 g / L の範囲のナトリウム、カリウム、カルシウムおよび/またはアンモニウムを含有する、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 10】

第一または場合により第二のリン酸塩処理液が、0.01 ~ 1.0 g / L の範囲の塩化物を含有し、かつ/または 0.01 ~ 5 g / L の範囲の塩素酸塩を含有する、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 1 1】

第一または場合により第二のリン酸塩処理液が、アルミニウム、ホウ素、鉄、ハフニウム、モリブデン、ケイ素、チタン、ジルコニウム、フッ化物および／または錯体のフッ化物、特に遊離および／または結合した形のフッ化物 0.01 ~ 5 g / L を含有する、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 2】

第一または場合により第二のリン酸塩処理液が、ポリマー、コポリマーおよび／またはクロスポリマーを、特に N - 含有のヘテロ環、有利にはビニルピロリドンを含有する、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 3】

第一または場合により第二のリン酸塩処理容器が、少なくとも 1 種の促進剤、たとえば過酸化物、ニトログアニジンをベースにする物質、ニトロベンゼンスルホン酸をベースにする物質またはヒドロキシルアミンをベースにする物質、塩素酸塩、硝酸塩、過ホウ酸塩または有機ニトロ化合物、たとえばパラニトロトルエンスルホン酸を含有する、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 4】

第一または場合により第二のリン酸塩処理液が、H₂O₂ として計算して 0.001 ~ 120 g / L の範囲の過酸化物添加剤、有利には H₂O₂ を含有する、請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 5】

第一または場合により第二のリン酸塩処理液が、少なくとも 1 種のギ酸、コハク酸、マレイン酸、マロン酸、乳酸、過ホウ酸、酒石酸、クエン酸および／または化学的に使用されるヒドロキシカルボン酸をベースとする化合物を含有する、請求項 1 から 14 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 6】

フィッシャーによる全酸価に対する遊離酸の比率としての S 値が 0.01 ~ 0.9 の範囲である第一または場合により第二のリン酸塩処理液を使用する、請求項 1 から 15 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 7】

1 ~ 12 m¹ / m² の範囲の第一または場合により第二のリン酸塩処理液の量を、乾燥のために金属部材上に施与する、請求項 1 から 16 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 8】

第一または場合により第二のリン酸塩処理液を噴霧により、ロール塗布により、流し塗りおよび引き続きスクリーズにより、噴霧および引き続きスクリーズにより、または浸漬および引き続きスクリーズにより金属部材上に施与する、請求項 1 から 17 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 9】

第一または場合により第二のリン酸塩処理液が施与の際に 10 ~ 80 の範囲の温度を有する、請求項 1 から 18 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 2 0】

第一または場合により第二のリン酸塩処理液を、金属部材の表面上の金属部材上で形成された液膜の上で、PMT 温度に対して 20 ~ 120 の範囲の温度で乾燥させる、請求項 1 から 19 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 2 1】

第一または場合により第二のリン酸塩処理液を金属部材上に施与し、かつ後から水洗し、その際、施与した前リン酸塩層は乾燥後に 0.5 ~ 12 g / m² の範囲の皮膜量を有する、請求項 1 から 20 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 2 2】

第一または場合により第二のリン酸塩処理液を用いて、堆積させ、かつ乾燥させたリン酸塩層が 0.2 ~ 5 g / m² の範囲の皮膜量を有するリン酸塩被覆を形成する、請求項 1 か

10

20

40

50

ら 21までのいずれか1項記載の方法。

【請求項23】

金属部材を第一または場合により第二のリン酸塩処理液で濡らす前に活性化溶液または活性化懸濁液で濡らす、請求項1から22までのいずれか1項記載の方法。

【請求項24】

第一または場合により第二のリン酸塩層上に直接、特に噴霧、浸漬またはロール塗布により不動態化溶液を施与する、請求項1から23までのいずれか1項記載の方法。

【請求項25】

金属部材上で乾燥させた、第一または場合により第二のリン酸塩層を、油、分散液または懸濁液で、特に変形加工油または防錆油および/または潤滑剤で濡らす、請求項1から24までのいずれか1項記載の方法。 10

【請求項26】

第一または場合により第二のリン酸塩層から、場合により存在する油の被覆または潤滑剤の被覆を除去する、請求項1から25までのいずれか1項記載の方法。

【請求項27】

金属部材を、第一のリン酸塩処理液の乾燥後に、第二の、水性の酸性リン酸塩処理液で濡らし、その際、第二の溶液は

- リン酸塩処理液中でニッケル不含であるか、またはニッケルをほぼ含有していないか、または8g/Lまでのニッケルイオンを含有し、かつ
- 亜鉛イオン 0~20g/L、
- マンガンイオン 0~12g/Lおよび
- P₂O₅として計算してホスフェートイオン 5~50g/L

を含有する、請求項1から26までのいずれか1項記載の方法。 20

【請求項28】

第一または場合により第二のリン酸塩層を有する金属部材を、変形および/または取り付けの前またはその後に初めて、請求項27に相応する被覆で被覆する、請求項1から27までのいずれか1項記載の方法。 30

【請求項29】

第二のリン酸塩処理液を用いて次の組成：

- ニッケル不含であるか、またはニッケルをほぼ含有していないか、または5質量%までNiを含有し、
- Zn 5~40質量%、
- Mn 1.5~14質量%および
- P₂O₅として計算してホスフェート 20~70質量%

を含有するリン酸塩層を形成する、請求項1から28までのいずれか1項記載の方法。 30

【請求項30】

第一または場合により第二のリン酸塩層を有する金属部材を、塗料、その他の、ポリマー含有被覆および/または接着剤層で被覆し、かつ場合により変形し、その際、このようにして被覆した金属部材をさらに他の金属部材と接着、溶接および/または他の方法で相互に結合することができる、請求項1から29までのいずれか1項記載の方法。 40

【請求項31】

請求項1から30までのいずれか1項記載の方法により被覆した金属部材の、特に塗装前の新たな化成処理のため、または新たな化成前処理のための前リン酸塩処理した金属部材として、あるいは特の塗装の前の、特に自動車産業のための前処理した金属部材として、あるいは場合によりさらに後から塗装、他の有機被覆で被覆、接着剤層で被覆、変形、取り付けおよび/または溶接を行う、最終的なリン酸塩処理した金属部材としての使用。

【請求項32】

請求項1から30までのいずれか1項記載の方法により被覆した金属部材の、自動車産業または航空機産業における、建築産業における、家具産業における部材または車体部材ま

10

20

30

40

50

たは予め取り付けた部材を製造するため、機器および装置、特に家庭用機器、測定装置、制御装置、試験装置、建築部材、被服ならびに小部品を製造するための使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、前リン酸塩処理のために使用される水性のリン酸塩処理液で濡らすことにより金属表面上にリン酸塩被覆を施与するための方法、ならびに本発明により被覆される金属部材の使用に関する。

【0002】

リン酸塩被覆は防錆層として、変形助剤として、ならびに塗料およびその他の被覆のための下塗りとして広い範囲で使用される。特に該被覆をとりわけ限定された貯蔵時間のための保護として使用し、かつ次いでたとえば塗装する場合、該被覆は塗装前の前処理層とよばれる。しかしリン酸塩被覆上に塗膜およびその他の有機被覆を施与しない場合、前処理ではなく処理といわれる。この被覆は金属表面、つまり金属部材の表面の少なくとも1種のカチオンが溶出し、かつ層構造のために共に使用される場合、化成層ともよばれる。

【0003】

前リン酸塩処理は従来、亜鉛めっきした鋼板のために使用されている。前リン酸塩処理とは今日では通常、金属の支持体を予め清浄化することなく、亜鉛めっきの後に直接、または亜鉛めっきをしないことを選択するか、もしくは場合により油を塗った支持体を貯蔵することを選択し、かつ引き続きもう一度リン酸塩処理する場合に、予め清浄化するリン酸塩処理法であると理解される。このような前リン酸塩処理および後リン酸塩処理は自動車産業において広い範囲で使用される。リン酸塩処理液および第二のリン酸塩処理(=後リン酸塩処理、第二のリン酸塩処理液を用いる)との間に、支持体の切断または加工、変形、その他の、場合により前リン酸塩処理した部材との接着、および/または支持体の溶接を行うことができる。しかし出願人の認識によれば、従来、明らかに品質を損なうことなくほぼ、または完全にニッケルを用いて作業することができる前リン酸塩処理法は知られていない。

【0004】

被覆方法の中でいわゆる乾燥法(乾式法(no rinse process))が、特に連続的に走行する、少なくとも1つの金属加工材料からなるストリップの迅速な被覆のために極めて重要である。これらのストリップは幅の狭い、または極めて広い薄板であってもよい。これらのストリップ上で通常、亜鉛めっきの直後に、しかしながらにより適切な清浄化もしくは脱脂処理および水またはその他の水性媒体による洗浄ならびに場合により金属表面の活性化の後に、リン酸塩処理液で濡らすことによってリン酸塩被覆を施与し、かつ乾燥させる。リン酸塩被覆を乾燥させた後の水洗は、特にリン酸塩被覆が結晶質でないか、または部分的に結晶質であるにすぎない場合には、該被覆を損なう可能性がある。こうして被覆した支持体を塗装することができる。

【0005】

いわゆる乾燥法の代わりに、金属の加工材料からなる個々の部材、ワイヤまたはストリップの上に特に金属支持体からのカチオンと反応し、かつリン酸塩被覆を形成するリン酸塩処理液を噴霧、吹き付け、浸漬することによりリン酸塩層を施与する。これらの支持体は通常、水洗され、場合により後洗浄され、かつ場合により乾燥後に注油される。油を塗った支持体もしくは油膜を除去し、リン酸塩処理した支持体を塗装することができる。

【0006】

亜鉛めっきした支持体上でのリン酸亜鉛めっきおよびその後の塗装、特にカソード電着塗料による塗装の際に、塗膜の密着性の問題が繰り返し現れ、この場合、全ての塗膜構造が多数の小さな、またはそれどころか、比較的大きな部分となって剥離し、かつ塗料は容易にはがれる場合がある。碁盤目試験(cross-hatch adhesion test)において、試験体の一部では完全な剥離を見ることができる。

【0007】

10

20

30

40

50

過去には大工業的に、リン酸塩処理液が多くの場合、0.5~1.5 g/Lの範囲のニッケル含有率を有するように該溶液にニッケルを添加することによりこれらの問題を回避していた。その際、亜鉛-マンガン-ニッケル-リン酸塩処理の場合、たいていは0.6~2 g/Lの範囲の亜鉛含有率および0.4~1 g/Lの範囲のマンガン含有率を選択し、その際、亜鉛含有率は通常、マンガン含有率よりも高い。

【0008】

廃水、リン酸塩スラリーおよび研磨ダスト中で避けることができない高い重金属含有率を生じる、リン酸塩処理液中の高いニッケル含有率は、毒性および環境との不相容性に基づいてますます認容しがたい。従ってニッケル不含の、または少なくとも低いニッケル含有率のリン酸塩処理液を用いて作業するための若干の試みが存在する。しかしこれらのリン酸塩処理液は従来、広い範囲で使用されているのではなく、これまで常に、ニッケル含有率の高いリン酸塩処理法と比較して明らかな欠点を示している。これまで低いニッケル含有率で自動車産業においてリン酸塩処理した場合、塗膜の密着性が変動するという問題が生じ、従ってこの試験はそれ以上実施されなかった。さらに、少量であっても、毒性の重金属、たとえばコバルトおよび銅を回避することが望まれる。

【0009】

D E - A 1 - 4 0 1 3 4 8 3 は、金属表面を、亜鉛、マンガン、銅、ホスフェートおよび酸化剤ならびに痕跡量のニッケルを含有する酸性リン酸塩処理液でリン酸塩処理する方法を記載しており、この場合、 Fe^{2+} イオンの濃度は、0.1 g/Lより低く抑えるべきである。実施例では、3~5 mg/Lの範囲の銅含有率が挙げられている。しかしここに記載されたリン酸塩処理液を亜鉛めっきした表面上で使用すると、ニッケル分の多いZn-Mn-Ni-リン酸塩処理に基づいたトリカチオニン法(tri-cation process)の品質が達成される一方で、深刻な問題が生じる。

【0010】

D E - A 1 - 4 2 1 0 5 1 3 は、亜鉛0.2~2 g/L、 P_2O_5 5~30 g/L、銅0.005~0.025 g/LおよびHAとよばれるヒドロキシルアミンをベースとする化合物0.5~5 g/Lを含有するリン酸塩処理液で噴霧および/または浸漬することにより、銅含有でニッケル不含のリン酸塩層を生じるための方法を記載しており、該溶液によって0.5~10 μm の範囲のエッジ長さを有するリン酸塩の結晶が生じる。このことにより、面積単位あたりの重量が小さく、優れた耐食性および極めて良好な塗膜の密着性を有する、細孔の少ない、緻密なリン酸塩層が得られる。銅を含有する全ての実施例は1より大きいZn:Mn比または高いニッケル含有率を有する。

【0011】

E P - A - 0 6 7 5 9 7 2 は、水性組成物を用いて銅を含有し、ほぼニッケル不含のリン酸亜鉛層を得るための方法、ならびに銅0.026~0.074 g/L、亜鉛0.45~2 g/L、HAとよばれるヒドロキシルアミンをベースとする化合物0.1~10 g/L、5~40点の範囲の全酸価ならびに-0.5~+0.8点の範囲の遊離酸を有し、かつ有利にはマンガンおよびコバルト2 g/Lまでの全含有率を有していてもよい水性組成物を記載している。このことにより通例のニッケル含有リン酸塩処理法よりも環境に優しく、かつ安価な方法が利用され、かつ通例のZnMnNi-リン酸塩処理により得られる被覆と同等の品質の被覆が得られる。全ての銅含有の実施例は1より大きいZn:Mn比を有するか、またはマンガンを含有していない。

【0012】

D E - A 1 - 1 9 6 0 6 0 1 7 は、一定の亜鉛含有率を有するが、しかしリン酸塩以外に痕跡量のみのマンガンおよび銅を含有するのみで、少なくとも1種の促進剤ならびにできる限り痕跡量のニッケルを含有する、水性の酸性リン酸塩処理液により金属表面をリン酸塩処理するための方法を提案している。この方法によって1未満のZn:Mn比を有する水性組成物を使用することはできない。

【0013】

D E - A 1 - 1 9 6 3 4 6 8 5 は、リン酸塩層を生じるための水溶液ならびに促進剤とし

10

20

30

40

50

ての亜鉛、リン酸塩、ニトログアニジンおよびその他の添加剤により、比較的低い温度で最大のエッジ長さ < 15 μm を有するリン酸塩結晶が生じ、かつ低い皮膜量および良好な塗膜の密着性が得られるように、リン酸塩処理液を調整する、リン酸塩処理のための方法を教示している。全ての銅含有の実施例は > 1 の Zn : Mn 比を有するか、または Zn : Mn 比 < 1 の場合に銅含有率のみが 0.005 g / L である。しかしニトログアニジンは、促進剤としてしばしば欠点がある。というのも、リン酸塩処理浴を比較的長く使用する場合、場合により 1 日後にすでに、銅含分の存在下で浴毒 (bath poison) が形成され、これによりスチール表面上での層の形成が著しく損なわれるからである。必要であれば浴の中身を捨てて新たに調製しなくてはならない。

【0014】

10

本発明の課題は、従来技術のこれらの欠点を克服し、かつ特に金属表面上にリン酸塩被覆を施与するための方法を提案することであり、この場合、後から水性の液体または水分と接触しても損傷が起こらず、かつ形成されたリン酸塩層は少なくとも従来技術による層と同等の品質を有する。他方で、できる限り明るいリン酸塩被覆を提供することが有利である。

【0015】

上記課題は、金属表面を水性の酸性リン酸塩処理液で濡らすことによりリン酸塩被覆を金属表面上に施与する方法において、該リン酸塩処理液が

- 亜鉛イオン 0.2 ~ 1.0 g / L 未満、
- マンガンイオン 0.5 ~ 2.5 g / L および
- P₂O₅ として計算してホスフェトイオン 2 ~ 3.00 g / L

を含有し、かつ

- リン酸塩処理液に銅およびニッケルが添加されていない

ことを特徴とする方法により解決され、その際、この方法で前リン酸塩処理した金属部材を引き続き変形するか、その他の金属部材と接着するか、その他の金属部材と溶接するか、および / または後リン酸塩処理し、かつ場合により後からさらに少なくとも 1 種のポリマー、コポリマー、クロスポリマー、オリゴマー、ホスホネート、シランおよび / またはシロキサンを含有する被覆もしくは場合により少なくとも 1 種の塗料層により被覆する。

【0016】

ポリマー、コポリマー、クロスポリマー、オリゴマー、シランおよび / またはシロキサンを含有する被覆は、水以外に、5 ~ 200 の範囲の酸価を有する、少なくとも 1 種の水溶性もしくは水に分散するポリマーを含有する有機塗膜形成剤少なくとも 1 種、および場合により電子走査顕微鏡を用いて測定して直径 0.005 ~ 0.3 μm の範囲の平均粒径を有する粒子の形の無機化合物少なくとも 1 種、

場合により有機溶剤少なくとも 1 種および / または

場合によりシランとして計算して、シランおよび / またはシロキサン少なくとも 1 種を含有する。

【0017】

この場合、有機塗膜形成剤は、少なくとも 1 種のプラスチック樹脂、特にアクリレート、エチレン、ポリエステル、ポリウレタン、シリコーンポリエステル、エポキシド、フェノール、スチレン、尿素 - ホルムアルデヒド、これらの誘導体、コポリマー、クロスポリマー、ポリマー、混合物および / または混合ポリマーをベースとするプラスチック樹脂であってもよい。

【0018】

有利には有機塗膜形成剤は、アクリレート、エポキシド、フェノール、ポリエチレンイミン、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、ポリビニルフェノール、ポリビニルピロリドンおよび / またはポリアスパラギン酸をベースとするプラスチック樹脂および / またはポリマーもしくは誘導体、コポリマー、クロスポリマー、ポリマー、混合物および / または混合ポリマー、特にリンを含有するビニル化合物とのコポリマーを含有する。

【0019】

50

シラン / シロキサンを含有する被覆は、実質的にシランからなるか、またはシラン以外にさらにその他の成分、たとえばフッ化物錯体を含有していてもよい溶液または懸濁液から堆積させることができる。

【0020】

ホスホネートの中で特に、 $X Y Z$ 、 $X^* Y^* Z^*$ および / または $X^* Y^* Z^* Y^* X^*$ のタイプの化合物を少なくとも 1 種含有するものが有利であり、その際、Y は 2 ~ 50 個の炭素原子を有する有機基であり、

その際、X および Z は同じか、または異なる $O H^-$ 、 $S H^-$ 、 $N H_2^-$ 、 $N H R^-$ 、 $C N^-$ 、 $C H = C H_2^-$ 、 $O C N^-$ 、 $C O N H O H^-$ 、 $C O O R^-$ 、アクリル酸アミド - 、エポキシ - 、 $C H_2 = C H^-$ 、 $C O O^-$ 、 $C O O H^-$ 、 $H S O_3^-$ 、 $H S O_4^-$ 、 $(O H)_2 P O^-$ 、 $(O H)_2 P O_2^-$ 、 $(O H)(O R)P O^-$ 、 $(O H)(O R)P O_2^-$ 、 $S i H_3^-$ および / または $S i(O H)_3^-$ 基であり、
10

その際、R は 1 ~ 4 個の C 原子を有するアルキル基であり、

その際、R は H 原子または 1 ~ 4 個の C 原子を有するアルキル基であり、かつその際、基 X および Z はそのつど、その末端位で基 Y に結合しており、

その際、 Y^* は、1 ~ 30 個の炭素原子を有する有機基であり、

その際 X^* および Z^* は、同じか、または異なる $O H^-$ 、 $S H^-$ 、 $N H_2^-$ 、 $N H R^-$ 、 $C N^-$ 、 $C H = C H_2^-$ 、 $O C N^-$ 、 $C O N H O H^-$ 、 $C O O R^-$ 、アクリル酸アミド - 、エポキシ - 、 $C H_2 = C H^-$ 、 $C O O^-$ 、 $C O O H^-$ 、 $H S O_3^-$ 、 $H S O_4^-$ 、 $(O H)_2 P O^-$ 、 $(O H)_2 P O_2^-$ 、 $(O H)(O R)P O^-$ 、 $(O H)(O R)P O_2^-$ 、 $S i H_3^-$ 、 $S i(O H)_3^-$ 、 $> N - C H_2 - P O(O H)_2^-$ および / または $- N - [C H_2 P O(O H)_2]_2^-$ 基であり、
20

その際、R は、1 ~ 4 個の C 原子を有するアルキル基であり、かつ

その際、R は、H 原子または 1 ~ 4 個の C 原子を有するアルキル基である。

【0021】

「塗料」という概念は、プライマーを含む全ての種類の塗料を含む。

【0022】

ポリマーを含有する被覆もしくは塗料層は 1 つ、または複数の層として、および特に塗料層は 2 つ、3 つもしくは 4 つの層として施与されていてもよい。

【0023】

ここで「前リン酸塩処理」という概念は以下の定義の通りに使用する：第一のリン酸塩処理液によるリン酸塩処理として、前リン酸塩処理した金属部材を引き続き変形、その他の金属部材と接着、その他の金属部材と溶接および / または第二のリン酸塩処理液で後リン酸塩処理し、かつ場合により後からさらに塗装する。この場合、第二のリン酸塩処理液は同種であるか、わずかに異なっているか、または極めて異なった組成を有していてもよく、かつ基本的に同じか、またはその他の方法で施与することができる。
30

【0024】

この場合、金属部材という概念は、たとえば金属ストリップの切断片、薄板、成形体および被覆していないか、または被覆した、特に前リン酸塩処理、変形および / または塗装した部材のような部材以外に、金属ストリップでもある。この場合、たとえばまず金属ストリップおよびその後の工程でストリップの切断後に金属部材は、厳密な意味では、まずストリップ切断片およびその後は部材である。基本的に金属ストリップはまず前処理し、かつ塗装し、かつその後、切断するか、またはまず第一の前処理被覆を施与し、次いで切断し、引き続き、第二の前処理層を施与し、かつその後、塗装してもよい。その他に、一連の別の変法が存在するが、しかしこれらを使用するのは希である。
40

【0025】

本発明による方法には、一方ではストリップをストリップ装置中で被覆するワンハンドストリップ法(one hand strip process)が挙げられ、かつ他方では、本発明によりたとえば、前リン酸塩処理液もしくは後リン酸塩処理液を用いて噴霧、散布または浸漬により濡らされ、このことによりリン酸塩被覆が形成される金属部材をリン酸塩処理する方法が挙げ
50

られる。このように被覆した部材は通常、前リン酸塩処理後に洗浄する（水洗法）。第一または第二のリン酸塩処理液を用いてストリップを該装置中で被覆することができ、その際、リン酸塩被覆は、ストリップを濡らす際に形成され、かつ引き続き前リン酸塩処理した、または後リン酸塩処理したストリップを洗浄する（水洗法）か；または第一もしくは第二のリン酸塩処理液をベルト上で乾燥させ、その際、通常は引き続き洗浄しない（乾式法；乾燥法）。

【0026】

第一または場合により第二のリン酸塩処理液のZn : Mnの質量比はこの場合、広い範囲で変化することができる。有利にはリン酸塩処理液の亜鉛 : マンガンの質量比は水洗法の場合、0.05 : 1 ~ 1 : 1の範囲で維持し、特に有利には0.1 : 1 ~ 0.7 : 1の範囲、殊に有利には0.15 : 1 ~ 0.4 : 1の範囲、乾式法の場合、0.05 : 1 ~ 1 : 1の範囲に維持し、特に有利には0.08 : 1 ~ 0.7 : 1の範囲、殊に有利には0.1 : 1 ~ 0.4 : 1の範囲に維持する。

【0027】

第一および場合により第二のリン酸塩処理液中の亜鉛イオンの高い含有率は、特に乾燥法で製造したリン酸塩層における遊離のリン酸の含有率の回避を促進し、かつリン酸塩層の結晶度も促進する。亜鉛イオンの含有率は乾式法の場合、有利には亜鉛イオン2 ~ 8 g / L、特に有利には2.5 ~ 6 g / L、殊に有利には3 ~ 5 g / Lである。水洗法の場合、亜鉛イオンの含有率は有利には0.5 ~ 8 g / L、特に有利には1 ~ 6 g / Lである。

【0028】

第一または場合により第二のリン酸塩処理液中のマンガンイオンの高い含有率は、特に乾燥法で、得られたリン酸塩層中の遊離のリン酸の含有率の回避を促進し、かつリン酸塩層の結晶度も促進する。マンガンイオンの含有率は有利にはマンガンイオン1 ~ 1.5 g / L、乾式法の場合、有利には1.5 ~ 1.2 g / L、殊に有利には2 ~ 1.0 g / Lである。水洗法の場合、マンガンイオンの含有率は、有利には1.5 ~ 5.5 g / L、特に有利には2 ~ 4 g / Lである。マンガンイオンの高い含有率は、リン酸塩被覆の品質、特に塗膜の密着性および引き続き塗装される金属部材の耐食性に肯定的な影響を与える。

【0029】

P₂O₅として計算される第一または場合により第二の処理液のホスフェートイオンの含有率は水洗法の場合、有利には3 ~ 1.20 g / L、特に有利には3.5 ~ 8.0 g / L、殊に有利には4 ~ 6.0 g / Lであり、乾式法の場合、有利には2.0 ~ 2.80 g / L、特に有利には4.0 ~ 2.40 g / L、殊に有利には8.0 ~ 1.80 g / Lである。

【0030】

第一および/または第二のリン酸塩処理液は特に、カチオンの合計対ホスフェートイオンの比はP₂O₅として計算して、1 : 0.7 ~ 1 : 2.3の範囲であるように調整することができる。有利にはこの比率は1 : 2 ~ 1 : 2.7 ~ 5の範囲、および特に有利には1 : 4 ~ 1 : 2.5の範囲である。多くの場合、リン酸塩処理液中で遊離のリン酸の割合を用いて作業し、このことにより金属表面との反応を行うことは有利である。このことにより金属イオンが金属表面から溶出し、これはふたたび結合していないホスフェートイオンと反応して不溶性のリン酸塩を形成する。

【0031】

本発明による被覆方法の場合、リン酸塩処理液の亜鉛 : リン酸塩の質量比は0.002 : 1 ~ 5 : 1の範囲に維持することができ、その際、ホスフェートはP₂O₅として計算される。有利にはこの比率は0.005 : 1 ~ 2 : 1の範囲、特に有利には0.01 : 1 ~ 0.5 : 1の範囲に維持される。

【0032】

(亜鉛 + マンガン) : リン酸塩の質量比は第一または場合により第二のリン酸塩処理液中で高すぎる場合、遊離酸が上昇していないと浴は不安定になる傾向があり、かつその場合、著しいリン酸塩の沈澱が生じる可能性がある。この質量比が低すぎる場合、耐食性および塗膜の密着性が悪化する。

10

20

30

40

50

【0033】

第一および場合により第二のリン酸塩処理液は、ニッケル不含であるか、またはほぼ含有していない。ニッケルを意図的にリン酸塩処理液に添加しない場合でも、被覆すべき支持体の金属表面のニッケル含分に基づいて、場合によりニッケルを含有する容器および導管材料に基づいて、および副次的に添加剤中の痕跡量の不純物に基づいて、リン酸塩処理液の浴中のニッケル含有率は0.001~0.1g/L、極端な場合には極めてニッケル分の多い金属表面に基づいて、0.25g/Lまでが生じうる。

【0034】

同じことが銅の含有率にも該当する：第一および場合により第二のリン酸塩処理液は銅不含であるか、またはほぼ含有しない。同じ理由から銅の含有率は0.001~4mg/L 10 の範囲となりうる。

【0035】

本発明による方法の第一および/または第二のリン酸塩処理液は有利には鉛、カドミウム、クロム、塩化物および/またはシアン化物のイオンを含有していないか、またはほとんど含有していない。というのも、これらの物質は環境とほとんど相容性がなく、かつ/またはリン酸塩処理工程を損ない、ならびにリン酸塩層の質を低下させうるからである。

【0036】

金属部材上に施与して乾燥させる第一または場合により第二のリン酸塩処理液の量は、1~12ml/m²、有利には1.5~10ml/m²、殊に有利には2~8ml/m²の範囲であってもよい。 20

【0037】

第一または場合により第二のリン酸塩処理液は堆積させ、かつ乾燥させたリン酸塩層に基づいて測定して、0.2~5g/m²の範囲、有利には0.3~4g/m²、殊に有利には0.4g/m²または3g/m²まで、さらに有利には少なくとも0.5g/m²または2.5g/m²まで、特に少なくとも0.6または2g/m²までの皮膜量を有する層を形成することができる。

【0038】

さらに第一または場合により第二のリン酸塩処理液は、特に鉄表面の場合、Fe²⁺イオンを5g/Lまでの範囲で含有していてもよい。リン酸塩処理浴中でこれよりも低いか、または高いFe²⁺含有率は通常、種々の金属表面を損なうことはない。 30

【0039】

本発明による被覆方法の場合、第一または場合により第二のリン酸塩処理液は、そのつど0.01~20g/Lの範囲のナトリウム、カリウム、カルシウムおよび/またはアンモニウムの含有率、有利にはそのつど1~8g/Lの範囲の含有率、殊に有利にはそのつど2.5~4g/Lの範囲の含有率を有していてもよい。通常、ナトリウム化合物またはアンモニウム化合物の添加は、遊離酸の含有率を低下させるために有利である。さらにナトリウムの添加は、たとえばリン酸塩処理液中の連行される、場合によりスチール上の層の形成または場合により塗膜の密着性を妨げうるアルミニウム含有率の一部をたとえば氷晶石として沈澱させることを補助することができる。ナトリウムと比較してカリウムはコストが若干高いのみではなく、場合により劣った被覆特性のためにあまり推奨できない。 40

【0040】

本発明による被覆方法の場合、リン酸塩処理液は0.01~10g/Lの範囲の塩化物含有率および/または0.01~5g/Lの範囲の塩素酸塩含有率、有利には0.1~6/Lの範囲の塩化物、有利には0.1~3g/Lの範囲の塩素酸塩を含有していてもよい。一定量の塩化物および場合により塩素酸塩の添加または塩素酸塩のみの添加は、亜鉛表面のリン酸塩処理の場合、硝酸塩および/または亜硝酸塩が存在すると、白点(斑点)を形成する危険があるために回避すべきである。

【0041】

アルミニウム表面またはアルミニウム-亜鉛表面からのアルミニウム含分はフッ化物含分の存在がなくては問題となりうるので、この場合には遊離フッ化物を、たとえばHFもし 50

くは二フッ化ナトリウムとして、および／または六フッ化ケイ素として添加することが有利である。六フッ化ケイ素はリン酸塩処理液を安定化することができる、つまりリン酸塩の沈澱を低減し、かつさらに亜鉛表面での斑点の形成を低減することができる。

【0042】

第一および／または第二のリン酸塩処理液は有利にはアルミニウム、ホウ素、鉄、ハフニウム、モリブデン、ケイ素、チタン、ジルコニウム、フッ化物および／または錯体のフッ化物、少なくとも水溶性のアルカリ土類金属化合物および／または有機錯化剤、たとえばクエン酸のイオンを含有していてもよい。フッ化物は特に0.01～5g/Lの範囲の含有率で遊離および／または結合した形で存在していてもよく、特に0.02～3g/Lの範囲、特に有利には0.05～2g/Lの範囲であってもよい。

10

【0043】

有利にはリン酸塩処理液はポリマー、コポリマーおよび／またはクロスポリマーを含有していてもよい。この種のポリマー、コポリマーおよび／またはクロスポリマーは、前リン酸塩処理として変形のために使用されるリン酸塩層の場合、特にいわゆる「パウダリング」、つまり変形の際のリン酸塩層の剥離を著しく低減するために役立つ。有利には特にN-含有のヘテロ環、有利にはビニルピロリドンである。この種のポリマー化合物の含有率は、第一または場合により第二のリン酸塩処理液中でも0.05～10g/Lであってもよく、有利には0.1～4g/Lである。

【0044】

他方で、第一または場合により第二のリン酸塩処理液への高分子アルコールの添加もまた、このアルコールにより特に乾燥の際に、変形の際の潤滑剤として有利に作用するリン酸エステルを形成するために有利でありうる。同時に高分子アルコールの添加は、リン酸塩処理液中に場合により存在する過剰の遊離リン酸との反応に作用してリン酸塩被覆の結晶度および耐水性を改善する。

20

【0045】

第一および／または第二のリン酸塩処理液は少なくとも1種の促進剤を含有していてもよい。基本的に全ての促進剤が使用可能である。該溶液は過酸化物をベースとする少なくとも1種の化合物の可能な（附加的な）含分なしで、0～40g/Lの範囲、有利には0.02～30g/Lの範囲、特に有利には0.1～20g/Lの範囲の促進剤の含有率を有していてもよい。促進剤は表面における水素の気泡の形成を抑制する助けになりうる。被覆すべき表面が水素の気泡により部分的に覆われることがないために該表面との接觸が改善されることにより、この場合にはより多くの種結晶が形成されうる。特に亜鉛表面の場合、促進剤の存在は必須ではない。しかし促進剤は多くの場合、アルミニウム、鉄およびスチールの表面において明らかに有利である。というのも、このことにより、リン酸塩層をより迅速かつ容易に封止することができ、かつ腐食防止および塗膜の密着性を改善することができるために、リン酸塩層は微晶質で形成されるからである。

30

【0046】

この場合、特に有利であるのは、H₂O₂の含有率である。というのも、これにより、水および酸素のみが残留するにすぎないために、残留物を含まない促進が可能だからである。第一および／または第二のリン酸塩処理液は有利には過酸化物添加剤、有利にはH₂O₂を、H₂O₂として計算して1～100g/Lの範囲、有利には5～90g/L、特に10～80g/Lの濃度で含有していてもよい。特にH₂O₂の高い含有率により、通常は浴装置中での高い速度において、その際に生じる全ての化学反応が数秒以内に達成され、かつ乾式法の場合、相応する完全な反応をもたらすことが可能である。これは特に高亜鉛-乾式法の場合、極めて有利に層の質に作用する。

40

【0047】

本発明による被覆法の場合、リン酸塩処理液は0.01～0.3g/Lの範囲の亜硝酸塩含有率、1～30g/Lの範囲の硝酸塩含有率、H₂O₂として計算して0.001～120g/Lの範囲、有利には0.01～80g/Lの範囲および特に有利には1～60g/Lの範囲の過酸化物ベースの化合物の含有率、NO₂として計算して0.1～3g/L

50

の範囲の全含有率で、ニトロベンゼンスルホネート(NBS)、ニトロプロパン、パラニトロトルエンスルホン酸、ニトロエタンおよび / または酸化特性を有するその他の有機ニトロ化合物(ただしニトログアニジンをベースとする化合物を除外する)の含有率、NO₂として計算して 0 . 1 ~ 3 g / L の範囲の全含有率、0 . 1 ~ 6 g / L の範囲のニトログアニジンベースの化合物の含有率、0 . 05 ~ 4 g / L の範囲の塩素酸塩含有率、0 . 1 ~ 10 g / L の範囲の還元糖化合物含有率および / または HA として計算して 0 . 1 ~ 8 g / L の範囲のヒドロキシルアミン(HA)ベースの化合物の含有率を有していてよい。塩素酸塩の添加は通常、亜鉛表面を被覆すべき場合には、亜硝酸塩および硝酸塩不含の浴中で使用する。前リン酸塩処理のために硝酸塩含有率は有利には 10 ~ 20 g / L の範囲である。低い硝酸塩含有率を有するか、または硝酸塩を含有しない前リン酸塩処理で作業する場合、過酸化物を H₂O₂ として計算して 0 . 5 ~ 120 g / L 添加することが有利である。 10

【 0048 】

亜硝酸塩は該塩から生じる窒素含有ガスと同様に毒性が高いという欠点を有する一方で、亜硝酸塩は安価であり、かつその作用において周知であり、かつ制御可能に作用するという利点を有する。有利にはリン酸塩処理液は 5 ~ 25 g / L の範囲の硝酸塩を含有する。この促進剤の弱い作用に基づいて、しばしばさらに高い含有率の硝酸塩が使用される。有利にはリン酸塩処理液は 0 . 01 ~ 5 g / L の範囲の過ホウ酸塩ベースの化合物の含有率を有する。有利にはリン酸塩処理液はニトロベンゼンスルホネートおよび / またはその他の酸化特性を有する有機ニトロ化合物の含有率を合計して 0 . 5 ~ 2 g / L の範囲で有する。有利にはリン酸塩処理液は 0 . 5 ~ 4 g / L の範囲でヒドロキシルアミンをベースとする化合物の含有率を有する。有利には HA として計算してヒドロキシルアミンをベースとする化合物の含有率はリン酸塩処理液中の亜鉛およびマンガンの合計に対して 1 : 2 ~ 1 : 4 の範囲である。 20

【 0049 】

有利には、浴もしくは濃縮液もしくは補充溶液を安定化するために、特に該溶液からの析出を回避するもしくは低減するために、ならびに乾式法の場合、リン酸塩層の結晶度を向上するためにギ酸、コハク酸、マレイン酸、マロン酸、乳酸、過ホウ酸、酒石酸、クエン酸および / または化学的に使用されるヒドロキシカルボン酸をベースとする化合物を少なくとも 1 種添加することができ、このことによりリン酸塩層の耐水性は明らかに改善される。この種の化合物の該溶液への全添加は 0 . 01 ~ 5 g / L の範囲であってもよい。これらの化合物の少なくとも 1 種の含有率は有利には 0 . 1 ~ 3 g / L の範囲である。この場合、0 . 2 ~ 3 . 5 g / L の過ホウ酸ナトリウムの含有率、0 . 2 ~ 0 . 8 g / L の範囲の酒石酸の含有率または 0 . 12 ~ 0 . 5 g / L の範囲のクエン酸の含有率が特に有利であることが証明された。より良好な結果は過ホウ酸ナトリウム 0 . 2 ~ 0 . 8 g / L と酒石酸 0 . 2 ~ 0 . 8 g / L の組合せにより達成された。 30

【 0050 】

他方では高分子アルコールにより特にリン酸エステルを乾燥する際に、変形の際の潤滑剤として促進作用を有するリン酸エステルを形成するために該アルコールを添加することが有利でありうる。同時に高分子アルコールの添加はリン酸塩処理液中に場合により存在する過剰の遊離リン酸との反応に作用してリン酸塩被覆の結晶度および耐水性を改善することができる。 40

【 0051 】

本発明による被覆方法の場合、a) 水洗法のためには遊離酸は 0 . 1 ~ 10 点であってもよく、全酸価は 5 ~ 50 点であってもよく、フィッシャーによる全酸価は 3 ~ 35 点であってもよく、かつ遊離酸対フィッシャーによる全酸価(S 値)の比率は 0 . 01 ~ 0 . 9 の範囲であってもよい。b) 乾式法の場合およびそのつど処理浴 60 g を 11 に希釀した後に、遊離酸は 0 . 1 ~ 10 点であってもよく、全酸価は 5 ~ 50 点であってもよく、フィッシャーによる全酸価は 3 ~ 25 点であってもよく、かつ遊離酸対フィッシャーによる全酸価(S 値)の比率は 0 . 01 ~ 0 . 9 の範囲であってもよい。遊離酸の値は有利には 50

0.15 ~ 7点であり、フィッシャーによる全酸価は水洗法の場合、5 ~ 30点であり、かつ乾式法の場合、5 ~ 20点であり、かつ遊離酸対フィッシャーによる全酸価(S値)は、有利には0.03 ~ 0.7である。特に有利には遊離酸の値は3 ~ 5.5点の範囲であり、ならびにフィッシャーによる全酸価は水洗法の場合、10 ~ 20点の範囲であり、かつ乾式法の場合、8 ~ 18点の範囲であり、ひいてはS値は0.1 ~ 0.5の範囲である。

【0052】

遊離酸の測定のためにリン酸塩処理液1mlを蒸留水で約50mlに希釈した後に、妨げとなる金属カチオンを除去するために場合により $K_3(Co(CN)_6)$ または $K_4(Fe(CN)_6)$ を添加して、指示薬としてのジメチルイエローの使用下にピンク色から黄色に変化するまで0.1MのNaOHを用いて滴定する。0.1MのNaOHの消費量(ml)は遊離酸(FS)の値(評点)である。

10

【0053】

リン酸塩イオンの全含有率は、遊離酸の測定後に滴定溶液を30%濃度の中性のシュウ酸カリウム溶液20mlの添加後に指示薬としてのフェノールフタレンに對して無色から赤色に変化するまで0.1MのNaOHを用いて滴定することによって測定する。ジメチルイエローによる変化およびフェノールフタレンによる変化との間での0.1MのNaOHの消費量(ml)は、フィッシャーによる全酸価(GSF)に相応する。この値を0.71で乗じるとホスフェートイオンの全含有率が生じる(W. Rausch: "Die Phosphatierung von Metallen". Eugen G. Leuze-Verlag 1988、第300頁以降を参照のこと)。

20

【0054】

いわゆるS値は遊離酸の値をフィッシャーによる全酸価の値で除することにより得られる。

【0055】

全酸価(GS)は含有される二価のカチオンならびに遊離および結合したリン酸(後者はリン酸塩)からの合計である。これは指示薬としてのフェノールフタレンの使用下に0.1モルの水酸化ナトリウム溶液の消費量により測定される。この消費量(ml)は、全酸価の点数に相応する。

【0056】

本発明による被覆方法の場合、リン酸塩処理液のpH値は、1 ~ 4の範囲であり、有利には1.5 ~ 3.6の範囲である。

30

【0057】

本発明による被覆方法の場合、第一または第二のリン酸塩処理液をナイフ塗布、流し塗り、噴霧、散布、刷毛塗り、浸漬、霧化、ロール塗布により支持体の表面上に施与することができ、その際、個々の方法工程を相互に組み合わせることができ、特に噴霧および浸漬、噴霧およびスクイズ、ならびに浸漬およびスクイズ、および場合によりその後のスクイズにより施与することができる。

【0058】

第一または場合により第二のリン酸塩処理液は噴霧により、ロール塗布により、流し塗りおよび引き続きスクイズにより、噴霧および引き続きスクイズにより、または浸漬および引き続きスクイズにより金属部材上に施与することができる。施与の技術は基本的に公知である。基本的に全ての種類のリン酸塩処理液の塗布が可能である。しかし前記の塗布の変法が有利である。スクイズは定義された液体体積をそれぞれの金属部材の表面に施与するために使用され、かつ代替的な方法と交換することもできる。たとえば「ケモコーティング(Chemcoater)」または「ロールコーティング(Roll-Coater)」によるロール塗布が特に有利である。

40

【0059】

第二のリン酸塩処理液は基本的に全ての方法で施与することができる。噴霧、流し塗りまたは浸漬により該溶液を金属部材上に施与することができる。施与の技術は基本的に公知である。

50

【0060】

本発明による被覆方法の場合、第一または場合により第二のリン酸塩処理液は被覆の際に10～80の範囲の温度を有していてもよく、ベルト乾燥法の場合、有利には40～70の範囲の温度、引き続き水洗を行うベルト法の場合、有利には40～70および部材の場合、有利には20～60の範囲の温度および特に有利には32～58の範囲の温度を有する。特別な場合にのみ金属部材および/または場合によりリン酸塩処理液は、施与した溶液の乾燥を促進するために若干高い温度に加熱する。

【0061】

第一または場合により第二のリン酸塩処理液により金属部材上に形成された液膜は、PMT温度に対して20～120の範囲、特に40から、特に50～100で乾燥することができる。乾燥はたとえば熱風を吹き付けるか、または赤外線を用いて加熱することにより行うことができ、その際、特にPMT法(PMT = peak-metal-temperature; 金属部材の表面の温度の測定により確認する)を用いて制御することができる。

【0062】

本発明による被覆方法の場合、リン酸塩処理液で、アルミニウム、鉄、銅、マグネシウム、スズまたは亜鉛を含有する金属表面、特に少なくとも1種のアルミニウム、鉄、スチール、亜鉛および/またはアルミニウム、鉄、銅、マグネシウム、スズもしくは亜鉛の含有を有する合金をベースとする材料の表面を有する支持体を被覆することができる。

【0063】

こうして形成した第一または第二のリン酸塩層は次の組成を有していてもよい：

- 該層はニッケル不含であるか、またはほぼ不含であってもよく、またはNiを0.5質量%まで含有しており、かつ付加的に次のものを含有していてもよい：
- Zn 1.5～50質量%
- Mn 1.5～50質量%および
- リン酸塩、P₂O₅として計算して20～70質量%。

【0064】

リン酸塩層中のニッケル含有率はリン酸塩処理液のマンガン含有率に依存する。これは有利には0.3質量%まで、特に有利には0.15質量%までである。

【0065】

該層は特にZnもしくはMnを6～45質量%、有利にはZnもしくはMnを12～42質量%、特に有利にはZnもしくはMnを16～38質量%含有していてもよく、その際、層の質は通常、マンガン含有率が高い場合により良好である。該層は有利にはリン酸塩25～60質量%、特に有利には28～50質量%、殊に有利には30～40質量%含有していてもよい。

【0066】

本発明による被覆方法の場合、リン酸塩処理液を用いて、0.2～6g/m²の範囲、有利には1～4g/m²の範囲の皮膜量を有するリン酸塩被覆を堆積させることができる。特にアルミニウム表面の場合、多くの場合、ごくわずかな皮膜量を施与することが所望されていた。アルミニウムもしくはアルミニウム合金の表面を前処理または処理する際に、リン酸塩処理の際の高い被覆度を達成することは必ずしも必要ではない。0.2g/m²～1g/m²の範囲のリン酸塩層の皮膜量で十分である。しかし6g/m²までの皮膜量ひいては完全な被覆は、高い化学薬品消費量を別とすれば不利ではない。しかし鉄、スチールおよび亜鉛の表面の場合、リン酸塩層によるほぼ完全な、または完全な被覆が必要である。これは1g/m²～6g/m²の範囲の皮膜量で達成される。ZnFe合金の表面の場合、被覆は比較的不完全であってもよい。前リン酸塩処理の場合、0.8～2.4g/m²の範囲の皮膜量、特にとりわけ前リン酸塩処理被覆を有する支持体を溶接のために使用すべき場合には、1～2g/m²が特に有利である。

【0067】

第一のリン酸塩処理層は第二のリン酸塩処理液により濡らす場合に変化しないか、または上部の領域でわずかに溶解し、かつその構造において変化し、かつ/または第二のリン酸

10

20

30

40

50

塩処理液により容易に剥離することができ、その一方で第二のリン酸塩処理液から付加的なリン酸塩層を堆積させることができると、しかし堆積させる必要はない。しかし液体、たとえば噴霧水または洗浄液に対する第一のリン酸塩層の安定性、特に耐アルカリ性は、層をより結晶質に形成させるほど高いことが判明した。

【0068】

本発明による被覆方法の場合、金属表面を第一もしくは第二のリン酸塩処理の前に洗浄し、酸洗い、水洗および／または活性化することができる。洗浄は有利にはアルカリ性で行い、かつ特に2秒～15分間の時間にわたって行い、その際、短時間、2～30秒、ストリップ装置に適用する。弱アルカリ性の洗浄剤は金属表面のために多くの場合、2～4分間、ストリップ装置の外部で使用することができる。強アルカリ性の洗浄剤に関して処理時間は相応して短い。洗浄剤にチタン含有の活性化剤を添加することが有利な場合がある。特にアルミニウムおよびアルミニウム合金に関しては酸性の洗浄を選択することもできる。

【0069】

金属部材は第一および／または第二のリン酸塩処理液で濡らす前に活性化溶液または活性化懸濁液で濡らすことができる。このような活性化により表面に種結晶が生じ、これはその後のリン酸塩処理および微晶質の緻密なリン酸塩層の形成を促進する。この場合、有利にはコロイド状に分散したリン酸チタンを含有する水性の活性化剤溶液／懸濁液を選択する。

【0070】

その後の洗浄（水洗）のためには基本的にそれぞれのより純粋な水質が適切である。水道水が推奨される。活性化を別々の浴または水洗工程で行うことができ、これは多くの場合、有利であり、完全脱塩水を溶剤として、先行する水洗の後に使用すべきである。水洗法の場合、通常、活性化を前に行わなくてはならない。乾式法の場合、活性化は有利であるが、しかし必要ではない。活性化はしばしば、種結晶を形成するために極めて有利である。活性化は特にチタンをベースとして行うことができる。部材のためには10～30秒にわたる活性化、ストリップの場合には0.5～5秒にわたる活性化は、通常は0.1秒～少なくとも5分にわたって行うことができる場合でも、しばしば十分である。活性化は5分よりも長く行うことができるが、しかしだからといってより効果的であるわけではない。銅および／または基本的に公知の添加剤を活性化に添加することが有利な場合がある。

【0071】

第一および／または第二のリン酸塩層上に直接、不動態化溶液を、特に噴霧、浸漬またはロール塗布により施与することが有利な場合がある。この場合、有利には耐食性および塗膜の密着性をさらに向上するために、Cr、Ti、Zr、Ceおよび／またはランタンもしくはイットリウムを含むその他の希土類元素、タンニン、シラン／シロキサン、リンを含有するセルフアセンブリング分子、ホスホネートもしくはポリマーをベースとする少なくとも1種の物質を含有していてもよい後洗浄液を使用する。

【0072】

本発明による被覆方法の場合、リン酸塩処理した支持体を少なくとも1回洗浄し、かつ場合により2回の洗浄工程の後、またはその間に後洗浄溶液でさらに不動態化処理をすることができる。リン酸塩処理後の洗浄のためには基本的により純粋な水質が適切である。水道水または完全脱塩水（たとえば冷たい水道水に10秒間浸漬）および引き続き次の洗浄工程で完全脱塩水（たとえば冷たい脱塩水で10秒間噴霧）が推奨される。後洗浄の際に、特に六フッ化ジルコニウムの添加剤または基本的に公知の有機物質を使用することができ、このことにより再度、耐食性および被覆の塗膜の密着性を改善することができる。

【0073】

支持体の前リン酸塩処理は、たとえば前リン酸塩処理したストリップを引き続き変形するか、または部材を防錆した状態で中間貯蔵、接着および／または溶接する場合に有利である。このようにして処理した支持体はこのことにより実質的により容易に変形し、かつ防食することができる。金属表面を前リン酸塩処理の後に溶接、接着および／または変形し

10

20

30

40

50

、かつ場合によりその後、改めてリン酸塩処理することは特に有利な変法である。

【0074】

多くの場合、自動車工業におけるリン酸塩処理装置は弱アルカリ性の洗浄剤にさらされるが、しかし多くの場合は強アルカリ性洗浄剤にもさらされる。本発明による第一の結晶質の前リン酸塩処理層が乾式法の場合に高めたカチオン含有率で強アルカリ性洗浄剤の影響に対して安定していることが意外であった。通常適用される、強アルカリ性洗浄剤による短い処理時間の場合、本発明による第一のリン酸塩層は損なわれないか、またはわずかに損なわれるにすぎない。

【0075】

特に有利な変法では、被覆すべき金属部材、有利には金属ストリップを、まず第一のリン酸塩処理液で本発明により被覆し、かつ引き続き有利には単独で、または相互にたとえば接着もしくは溶接して結合した部材として第二の水性の酸性リン酸塩処理液で濡らし、その際、この第二の溶液は、

- ニッケル不含であるか、またはほぼ含有していないか、またはニッケルイオンを8g/Lまで含有し、および
- 亜鉛イオン 0~20g/L、
- マンガンイオン 0~12g/L、
- P_2O_5 として計算してホスフェートイオン 5~50g/L

を含有する。

【0076】

第二のリン酸塩処理液の組成は多くの場合、基本的に公知のリン酸塩処理液に相応し、かつその施与のための方法もまた通常公知であり、その際、この第二の溶液は、通常乾燥させない。第一のリン酸塩層は有利にはストリップ装置中で施与される一方で、第二のリン酸塩層はたとえば自動車工場で、または装置製造業者で施与することができる。

【0077】

第二のリン酸塩処理液により有利には次の組成を有するリン酸塩層を形成することができる：

- ニッケル不含であるか、またはほぼ含有していないか、または5質量%までのNiを含有する、
- Zn 5~40質量%、
- Mn 1.5~14質量%および
- P_2O_5 として計算して20~70質量%。

【0078】

金属部材上に施与した第一および/または第二のリン酸塩層は、油、分散液または懸濁液により、特に変形加工油または防錆油および/または潤滑剤、たとえば乾性潤滑油、たとえばワックス含有の混合物により濡らすことができる。油または潤滑剤は、付加的な一時的防錆剤として作用し、かつ付加的に変形工程を容易にし、その際、変形した金属部材は高い耐食性を有する。油による被覆は、塗装すべき部材をさらに離れた塗装装置へと輸送すべき場合には、第二のリン酸塩層上でも興味深いものである。有利には前リン酸塩処理した後に初めて油を施与し、次いで金属支持体を変形する。

【0079】

場合により存在する油被覆または潤滑剤被覆は、塗装、変形、取り付け、接着または溶接のための被覆を準備するために第一もしくは第二のリン酸塩層から除去することができる。油はその後の塗装のために除去しなければならない一方で、その他の方法工程では除去してもよい。

【0080】

本発明によりリン酸塩被覆した金属部材はいわゆるベルト装置中で必要に応じて油を塗るか、または必要に応じて脱脂および/または洗浄し、次いで引き続き後リン酸塩処理、変形、溶接および/または接着し、次いで場合により塗装装置中で被覆することができる。

【0081】

10

20

30

40

50

第一および場合により第二のリン酸塩層を有する金属部材は塗料、その他の有機被覆および／または接着剤層により被覆し、かつ場合によりその後、変形することができ、その際、このようにして被覆した金属部材はさらにその他の部材と接着、機械的に結合、および／または溶接することができる。

【0082】

今日、種々の有機被覆が公知であるか、またはリン酸塩層上で使用可能である。この場合、全ての有機被覆が塗料の定義に該当するのではない。変形、接着もしくは溶接は、油の存在下でも行うことができる。油はしばしば洗浄剤により第二のリン酸塩処理の開始前に除去する。第一および／または第二のリン酸塩層を備えた金属部材は変形および／または取り付けの前またはその後で初めて被覆を施与することができる。

10

【0083】

本発明によりリン酸塩被覆した金属部材は、たとえば装置の被覆を製造するために必要に応じて注油するか、必要に応じて変形するか、必要に応じて脱脂するか、かつ／または洗浄し、次いで引き続き、所望の場合には、塗装装置中で被覆することができる。経済的な理由から有利には接着もしくは溶接の前の油の除去を省略する。

【0084】

本発明によりリン酸塩被覆した金属部材はたとえば自動車を製造するために注油し、かつ変形することができ、その際、次いで複数の金属部材と一緒に溶接、接着もしくはその他の方法で結合することができ、かつ引き続き取り付けた部材を脱脂し、かつ／または洗浄することができ、次いで引き続き塗装装置中で被覆することができる。

20

【0085】

本発明による方法により被覆した金属部材は前リン酸塩処理した金属部材として、改めて化成処理するために、または改めて化成前処理するために特に塗装前に、または前処理した金属部材として、特に自動車産業のために、特に塗装の前に、または場合によりさらに後から塗装されるか、他の有機被覆および／または有機シートで被覆される最終的なリン酸塩処理した金属部材として、接着層により被覆、変形、取り付けおよび／または溶接することができる。しかし溶接のためには通常、リン酸塩層が厚すぎず、かつ場合により被覆される有機被覆が導電性であることが前提である。

【0086】

本発明による被覆方法の場合、第一および／または第二のリン酸塩層を備えた金属部材を塗料、その他の有機被覆、シートおよび／または接着剤層で被覆し、かつ場合により変形することができ、その際、このようにして被覆した金属部材をさらにその他の部材と接着、溶接および／またはその他の方法で相互に結合することができる。

30

【0087】

この場合、得られたリン酸塩層が結晶質に形成されるほど、特に乾燥した層の場合に、水性の液体、湿度およびその他の妨げとなる、特に腐食性の媒体に対して不感受性になる。本発明によるリン酸塩層はその結晶度に基づいて著しく不感受性であることが判明した。結晶性は意外なことに特に比較的高い、および高い亜鉛含有率の場合に、高い過酸化物含有率と結びついて特に乾燥法の場合に優れた性質で形成される。リン酸塩層のさらに良好な結晶度ひいてはさらに良好な耐水性およびたとえば該層のアルカリ性洗浄剤に対する安定性は、リン酸塩処理の前にお付加的な活性化を実施する場合に生じる。

40

【0088】

種々の材料の混合物、たとえば被覆されていないスチールと前リン酸塩処理した金属部材からなる金属部材もまた本発明による方法により問題なく同時に並行して被覆することができる。

【0089】

予め取り付けた、または取り付けた金属部材の場合、中空における前リン酸塩処理により塗料の塗布を行わなくても引用した従来技術よりも改善された腐食防止を達成することができる。

【0090】

50

種々の金属表面、たとえばスチール、たとえば冷間圧延したスチール（C R S）および亜鉛めっきしたスチールと比較して、同じリン酸塩処理液は部分的に明らかに異なった作用を有する。溶融亜鉛めっきしたスチール（H D G）および電気亜鉛めっきしたスチール（E G、H D Gより高い反応性を有する）の表面の種々の反応性は、浴中での亜鉛含有率に明らかに影響を及ぼす。H D Gの場合、場合によりH D G表面上のアルミニウムの含有率は否定的な影響を与える：H D Gおよびアルミニウム表面におけるリン酸塩処理を最適化するために、フッ化物を遊離および/または結合した形で、たとえばフッ化水素酸もしくは六フッ化ケイ素として添加することが有利である。

【0091】

意外にも、Z n : M nの質量比が1:1より小さい銅不含のリン酸塩処理液の使用下で前リン酸塩処理を行うことは、前リン酸塩処理の後および塗装の前に、ニッケルを全く含有しないか、またはほぼ含有しないで後リン酸塩処理した場合に、塗膜付着性の結果が特に亜鉛めっきした表面上で極めて良好であることが確認された。さらに意外にも、ニッケル含有を十分に回避することによりニッケル含有の前リン酸塩処理層の、腐食防止、変形性、接着性および溶接性に関する良好な特性は維持されることが確認された。変形性の場合にはそれどころか、より良好な結果につながった。前リン酸塩処理のために特に噴霧および/または浸漬による水洗式のリン酸塩処理の施与のために、噴霧/浸漬時間は3~15秒の範囲であり、かつ有利には特に亜鉛めっきした表面では45~65の範囲の温度で行うことが適切である。

【0092】

さらにストリップ上で前リン酸塩処理液を乾燥させる際のストリップ速度は、十分な乾燥容量が得られる場合には、少なくとも200m/分までの値を上昇させることができる。乾燥法の場合、ストリップ上の液膜を正確に調整することにより、および場合により水洗の回避により、皮膜量の変動は明らかに低減することができる。

【0093】

前リン酸塩処理は特に、リン酸塩層を施与した後に洗浄する水洗法によるストリップ製造の際に適切である。この方法は特に自動車の製造のために適切である。

【0094】

意外なことに本発明による被覆は耐食性および塗膜の密着性に関して比較可能なニッケル分の多い被覆に匹敵するが、しかし明らかに安価であり、かつ明らかにニッケル分の多い被覆よりも環境に優しい。この場合、特に意外であるのは、高価な被覆の質が、選択された促進剤もしくは促進剤混合物とはほとんど無関係であることである。さらに本発明による被覆方法は意想外に耐久性がある。さらに、同じ高価な特性が0.5:1~0.3:1の広い範囲のZ n : M n比により達成することができたことが意外であった。さらに同じ高価な特性はこの範囲外でも、浴の組成を相応して適合させる場合には調整することができたことが意外であった。

【0095】

本発明による方法は従来記載され、かつ実用化された方法に対して、より少ない原料コストで優れた被覆が得られ、かつその際に特に環境に優しいという利点を有する。この方法の場合、ニッケルを添加しないことに基づいて、廃水、リン酸塩スラリーおよび研磨ダスト中へ到達する重金属はより少ない。類似の浴と比較して、リン酸塩処理の際の浴温度をさらに低下させる可能性が生じる。

【0096】

本発明による方法により質の高いリン酸塩層のために完全にニッケル不含のリン酸塩処理法を、たとえば塗装の前の前処理として使用することが可能である。

【0097】

リン酸塩処理液に添加するための濃縮液またはリン酸塩処理液の補充のための補充溶液は、特に、亜鉛、マンガンおよびリン酸を含有していてもよいが、しかし、しばしばアルカリおよび/または促進剤のみである。

【0098】

10

20

30

40

50

本発明により被覆した金属部材は前リン酸塩処理した金属部材として改めて化成処理のために、または改めて化成前処理のために、特に塗装前に、もしくは前処理した金属部材として、特に自動車産業において、特に塗装前に、または最終的にリン酸塩処理した金属部材として、場合により後から塗装、その他の有機材料による被覆、接着剤により被覆、変形、取り付けおよび／または溶接することができる。これらは自動車または航空機産業、建設産業、家具産業における部材または車体部材もしくは予め取り付けた部材の製造のために、機器および装置、特に家庭用機器、測定装置、制御装置、試験装置、建築部材、被服ならびに小部品の製造のために使用することができる。

【0099】

実施例

10

本発明の対象を実施例に基づいて以下に詳細に説明する。

【0100】

試験例 A :

電気メッキおよび部分的にこのために溶融亜鉛めっきした、もしくはGalvanneal (R) で被覆したスチール板からなる薄板を次のとおりに処理した：

薄板の寸法：300×200×0.7 mm。

【0101】

まずアルカリ性洗浄浴中で噴霧洗浄を行い、その後、水で短時間、3回洗浄した。水洗工程の後、薄板をリン酸チタン含有の活性化溶液中に浸漬し、かつ引き続き、液膜をスクイズしてリン酸塩処理液を本発明により適用するために準備した。リン酸塩処理液はロールコーラーで施与した。リン酸塩処理溶液の適用後に、該板を180で30秒、炉中で乾燥させた (PMT = 80)。乾燥させた液膜の得られる皮膜量は約1.5 g / m² であった。

【0102】

以下に乾燥法のための処理順序を簡略に記載する：

洗浄：Gardoclean (R) 338、8 g / L、60、10秒噴霧、

水洗：冷水、10秒浸漬、

水洗：冷水、4秒噴霧、

水洗：完全脱塩水 (= VEW)、5秒浸漬、

活性化：Gardolene (R) V6513、VEW中4 g / L、5秒浸漬、

スクイズ：スキージングローラ、

ロール塗布：ロールコーラーを用いて第一のリン酸塩処理液（第1表を参照のこと）、

乾燥：炉中で180、30秒、PMT = 80。

20

30

40

【0103】

以下に水洗法のための処理順序を簡略に記載する：

洗浄：Gardoclean (R) 338、8 g / L、60、10秒噴霧、

水洗：冷水、10秒浸漬、

水洗：冷水、4秒噴霧、

水洗：完全脱塩水 (= VEW)、5秒浸漬、

活性化：Gardolene (R) V6513、VEW中4 g / L、5秒浸漬、

噴霧：第一のリン酸塩処理液（第1表を参照のこと）、55、部材の場合：2分、ストリップの場合：2～8秒、

水洗：水道水の品質の冷水、15秒、

水洗：完全脱塩水、15秒、

乾燥：炉中、180、30秒、PMT = 80。

R B = 水洗ストリップ法、R T = 部分的な水洗法、N R = 乾式ストリップ法。

【0104】

【表1】

第1表 前リン酸塩処理液の組成 (g/L) および遊離酸 (FS) ならびに
フィッシャーによる全酸価 (GSF) の評点

	Zn	Mn	Ni	Cu	F _{トータル}	P ₂ O ₅	NO ₃ *	H ₂ O ₂	FS	GSF
B 1 RB/RT	1,5	3,0	-	-	-	15	15,5	-	2,6	19,2
B 2 RB/RT+	1,74	2,15	-	-	-	15	15,5	-	2,6	19,2
B 3 RB/RT	1,74	2,15	-	-	0,9	15	-	0,1	3,4	19,2
B 4 RB/RT	3,0	1,0	-	-	-	15	15,5	-	2,6	19,2
B 5 RB	6,0	2,0	-	-	0,9	15	15,5	-	2,8	19,2
B 6 RB/RT	2,0	5,0	-	-	0,9	15	15,5	-	2,8	19,2
B 7 RB/RT+	1,5	3,0	-	-	-	15	-	0,1	2,6	19,2
B 8 RB/RT	1,2	1,0	-	-	0,9	15	15,5	-	2,0	19,2
B 9 RB/RT	2,0	0,6	-	-	0,9	15	15,5	-	2,2	19,2
B 10 RB/RT	0,25	6,0	-	-	-	15	15,5	-	2,8	19,2
B 11 NR	3,0	1,5	-	-	-	112	-	-	8,6	9,4
B 12 NR	3,0	6,0	-	-	-	112	-	-	7,6	9,4
B 13 NR	3,0	1,5	-	-	-	112	-	15	8,6	9,4
B 14 NR	3,0	6,0	-	-	-	112	-	15	8,6	9,4
B 15 NR	6,0	3,0	-	-	-	112	-	-	7,7	9,4
B 16 NR	6,0	12,0	-	-	-	112	-	-	5,8	9,4
B 17 NR+	6,0	3,0	-	-	-	112	-	15	7,7	9,4
B 18 NR	6,0	12,0	-	-	-	112	-	15	5,8	9,4
B 19 NR	9,0	4,5	-	-	-	112	-	-	6,8	9,4
B 20 NR	9,0	18,0	-	-	-	112	-	-	3,9	9,4
B 21 NR	9,0	4,5	-	-	-	112	-	15	6,8	9,4
B 22 NR+	9,0	18,0	-	-	-	112	-	15	3,9	9,4
B 23 NR	3,0	18,0	-	-	-	112	-	-	5,0	9,4
B 24 NR	3,0	18,0	-	-	-	112	-	15	5,0	9,4
B 25 NR	9,0	1,5	-	-	-	112	-	-	7,5	9,4
B 26 NR	9,0	1,5	-	-	-	112	-	15	7,5	9,4

【0105】

【表2】

10

20

30

40

	Zn	Mn	Ni	Cu	F _{トータル}	P ₂ O ₅	NO ₃ *	H ₂ O ₂	FS	GSF
B 27 NR+ mit Polymer "	9,0	18,0	-	-	-	112	-	15	7,5	9,4
VB 1 RB/RT	1,74	2,15	-	0,020	-	15	15,5	-	2,6	19,2
VB 2 RB/RT	1,70	2,0	1,3	-	-	13,5	12,0	-	2,9	19,0
VB 3 RB/RT	2,0	0,3	-	-	-	15	15,5	-	2,2	19,2
VB 4 RB/RT	9,0	0,3	-	-	-	15	15,5	-	3,5	19,2
VB 5 RB/RT	2,0	5,0	-	0,050	0,9	15	15,5	-	2,8	19,2
VB 6 RB/RT	1,95	0,8	2,0	-	0,9	15	15,5	-	2,8	19,2
VB 7 RB/RT	1,95	0,8	-	0,050	0,9	15	15,5	-	2,8	19,2
VB 8 RB/RT	3,0	2,5	2,0	-	0,9	15	15,5	-	3,0	19,2
VB 9 RB/RT	1,95	0,8	2,0	-	0,9	15	-	0,1	2,8	19,2
VB 10 NR	20,0	15,0	-	-	-	112	-	35	2,5	9,4
VB 11 NR	20,0	15,0	8,0	-	-	112	-	35	0,9	9,4
VB 12 NR	20,0	15,0	-	0,050	-	112	-	-	2,5	9,4
VB 13 NR	37,1	21,8	-	-	-	197	-	60	5,1	16,7
VB 14 NR	37,1	21,8	7,9	-	-	197	-	60	3,5	16,7
VB 15 NR	-	18,0	-	-	-	112	-	30	5,5	9,4
VB 16 NR	-	18,0	7,9	-	-	112	-	30	3,9	9,4
VB 17 NR	9,0	-	-	-	-	112	-	30	7,6	9,4
VB 18 NR	18,0	-	7,9	-	-	135	-	45	6,5	11,4

* 添加量として

** SiF₆として * HA として "ビニルピロリドンベース

10

20

30

40

【0106】

乾式法 (N R) における遊離酸を測定するために、濃縮液 60 g を採取し、完全脱塩水で 1 l に希釈し、かつ次いで遊離酸の滴定のために使用した。遊離酸は水洗法の場合、NaOH または Na₂CO₃ の添加により調整した。

【0107】

意外にも乾式法の場合にはカチオン : P₂O₅ の比率のカチオン含有率が上昇すると共にリン酸塩層のより良好な結晶度の明らかな傾向が生じた。改善された結晶度によりこの層は水、液体の洗浄組成物およびその他の液体に対して安定するので、たとえば中間貯蔵した前リン酸塩処理ストリップまたはストリップ部分に到達する水しぶきによって斑点および極端な場合には引き継ぎ施与される後リン酸化処理により、および / またはその後の塗膜を通して見ることができるような他のマーキングは生じない。

【0108】

前リン酸塩処理した試験板を水洗法の試験列で直接、その後に自動車用カソード電着塗料のみにより、または自動車用塗料の全構成により塗装し、かつ通常の自動車用塗料試験、たとえば湿式被覆後の暮盤目試験、V D A - 気候変化試験などにおいて、ニッケル不含の促進剤の場合でも部分的に本発明により 2 回、リン酸塩処理し、かつ引き継ぎ塗装した試験板の場合と同様に良好な結果が得られた (第 3 表)。

【0109】

電気亜鉛めっき (E G) もしくは溶融亜鉛めっき (H D G) し、かつ溶融合金亜鉛めっきしたスチールからなり、ZnFe をベースとする被覆 (Galvanneal^(R)) を有する前

50

リン酸塩処理した板に様々な変形試験を行った。このために、全ての前リン酸塩処理した試験板、および前リン酸塩処理していない試験板上に、自動車産業で一般的に使用される変形加工油 Quaker^(R) N6130を約0.5 g / m²の量で施与した。

【0110】

試験列B：

試験列Bは、電気亜鉛めっきしたスチール板もしくは溶融亜鉛めっきした、またはGalvanneal^(R)で被覆したスチール板を用いて実施した。

【0111】

前リン酸塩処理の際にリン酸塩被覆の皮膜量はほぼ正確に1.5 g / m²に調整した。前リン酸塩処理層は優れた結晶度および乾式法の場合に水およびその他の液体に対する抵抗性を有していたので、リン酸塩層をぬらす噴霧水によって可溶性の成分を吸収し、かつ引き続き乾燥させることに基づいてまだらは生じない。

【0112】

その後、前リン酸塩処理した、もしくは前リン酸塩処理しなかったストリップを場合により切断した；次いで全てのストリップ部分をアルカリ性洗浄し、水洗し、かつチタン含有の活性化溶液で処理した。

【0113】

【表3】

B./VB.	N-Lsg. 番号*	DIN/EN 2409による 基板目試験		VW規格による ストーンチッピング 試験		VDA 621-415による 交互試験	
		Gt-Note		% Lackverlust		mm Unterwanderung	
		EG	HDG	EG	HDG	EG	HDG
B 1	-	1	1	3	5	< 1	< 1
B 4	-	5	5	80	100	4	5
B 12	-	1	1	5	1	1	< 1
B 14	-	0	1	1	1	< 1	< 1
B 19	-	2	3	5	10	< 1	1
B 20	-	1	1	1	1	< 1	< 1
VB 1	-	1	2	1	5	1	1
VB 2	-	2	2	5	5	< 1	1
VB 7	-	3	4	10	20	1	2,5
B 7	1	1	0	5	1	1	< 1
B 7	2	1	1	1	1	< 1	< 1
B 16	1	1	1	1	1	< 1	< 1
B 16	2	1	1	1	1	< 1	< 1
VB 12	1	1	3	1	10	< 1	1,5
VB 13	1	2	3	5	15	1	1 - 2

* N-Lsg. = 第2表による後リン酸塩処理液

【0114】

試験列AおよびBの試験の結果：

第3表：次の試験における亜鉛めっきした表面における付着性および腐食試験の結果：

1. DIN / EN ISO 2409により5%濃度のNaCl溶液中で40時間貯蔵した後の基盤目試験(BMW規格)、

2. VDA交互試験により12サイクルにわたるVW規格によるストーンチッピング試験

、

10

20

30

40

50

3. V D A 6 2 1 - 4 1 5 により 1 2 サイクルにわたる塩水噴霧 - 凝縮水 - 交互試験。

【0115】

B 1 ~ V B 7 は、試験列 A に関する。B 7 ~ V B 1 3 は付加的に後リン酸塩処理した試験列 B に関する。

【0116】

【表4】

第2表：後リン酸塩処理液1および2の組成（含有率はg/Lで記載）および酸価（評点で記載）

後リン酸塩処理液	1	2
Zn	1,40	1,40
Mn	1,00	1,00
Ni	0,00	1,00
P ₂ O ₅	14,0	14,0
NO ₃	5,00	5,00
NO ₂	0,0	0,1
ニトログアニジン	0,8	0,0
SiF ₆	1,30	1,30
遊離酸	2,1	2,1
全酸化	28,5	29,3
フィッシャーによる全酸化	18,4	18,4
S-値	0,11	0,11

【0117】

試験列 A の試験結果は、後リン酸塩処理なしでもすでに優れた塗膜の密着性および耐食性を示す。結果は部分的には、後リン酸塩処理液により 1 回もしくは 2 回、後リン酸塩処理した試験列 B の試験結果と比較して、良好な結果が付加的な後リン酸塩処理により改善することができないか、またはほぼ改善されないほど良好である。前リン酸塩処理の種類は塗膜の密着性および耐食性の結果をほとんど決定し、かつ後リン酸塩処理はこの場合、むしろわずかな役割を果たすのみであるか、または全くなんの役割も果たさないことが明らかである。本発明による前リン酸塩処理により本発明によらない前リン酸塩処理と比較して優れた結果が達成される。

10

20

30

【国際公開パンフレット】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. September 2002 (12.09.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/070781 A2

(51) Internationale Patentklassifikation*: C23C 22/18. (74) Anwalt: UPPENA, Franz, Patente, Marken und Lizenzen, 53839 Troisdorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/02270

(81) Bestimmungsstaaten (national): AL, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EL, ES, FI, GB, GD, GH, GI, GM, IR, IU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SI, SG, SI, SK, SI, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. März 2002 (02.03.2002)

Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 10 833.8 6. März 2001 (06.03.2001) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ohne internationale Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichten nach Erhalt des Berichts

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von (US)): CHEMETALL GMBH [DE/DE]; Trakehner Strasse 3, 60487 Frankfurt (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Angabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KOLBERG, Thomas [DE/DE]; Veilchenweg 7, 64646 Heppenheim (DE), WIETZRECK, Hardy [DE/DE]; Werner-Bockelmann-Strasse 86, 65934 Frankfurt (DE), BITTNER, Klaus [DE/DE]; Berger Strasse 329, 60385 Frankfurt (DE).

(54) Title: METHOD FOR APPLYING A PHOSPHATE COATING AND USE OF METAL PARTS COATED IN THIS MANNER

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM AUFBRINGEN EINES PHOSPHATÜBERZUGES UND VERWENDUNG DER DERN-ART PHOSPHATIERTEN METALLTEILE

(57) Abstract: The invention relates to a method for applying a phosphate coating to metallic surfaces by wetting said surfaces with an aqueous acidic phosphating solution. Said method is characterized in that the phosphating solution contains: from 0.2 up to less than 10 g/l zinc ions, 0.5 to 25 g/l manganese ions and 2 to 300 g/l phosphate ions, calculated as P_2O_5 . In said method, no copper or nickel is added to the phosphating solution. The metal parts that have been pre-phosphatized in this manner are then shaped, bonded to other metal parts, welded to other metal parts and/or phosphatized again and optionally are then coated with a coating containing at least one polymer, or with at least one paint layer.(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen eines Phosphatüberzuges auf metallische Oberflächen durch Benetzen dieser Oberflächen mit einer wässrigen sauren Phosphatierungslösung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Phosphatierungslösung - 0,2 bis kleiner 10 g/L Zinkionen, - 0,5 bis 25 g/L Manganiionen und - 2 bis 300 g/L Phosphationen, gerechnet als P_2O_5 , enthält und - bei dem der Phosphatierungslösung kein Kupfer und kein Nickel zugegeben wird, wobei die auf diese Weise vorphosphatierten Metallteile anschließend umgeformt, mit anderen Metallteilen verklebt, mit anderen Metallteilen verschweißt oder/und nachphosphatiert werden und ggf. nachträglich noch mit mindestens einer Polymeren enthaltenden Beschichtung bzw. mit mindestens einer Lackschicht beschichtet werden.

WO 02/070781 A2

**Verfahren zum Aufbringen eines Phosphatüberzuges und Verwendung der
derart phosphatierten Metallteile**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf metallischen Oberflächen durch Benetzen mit einer wässrigen 5 Phosphatierungslösung, die zum Vorphosphatieren verwendet wird, sowie die Verwendung der erfindungsgemäß beschichteten Metallteile.

Phosphatüberzüge werden in großem Umfang als Korrosionsschutzschichten, als Umformhilfe sowie als Haftgrund für Lacke und andere Beschichtungen eingesetzt. Vor allem wenn sie als Schutz für eine begrenzte Zeit insbesondere der Lagerung 10 verwendet und dann z.B. lackiert werden, werden sie als Vorbehandlungsschicht vor dem Lackieren bezeichnet. Wenn auf den Phosphatüberzug jedoch keine Lackschicht und keine andersartige organische Beschichtung folgt, wird von Behandlung anstelle von Vorbehandlung gesprochen. Diese Überzüge werden auch als Konversionsschichten bezeichnet, wenn mindestens ein Kation der metallischen 15 Oberfläche, also der Oberfläche des Metallteils, herausgelöst und zum Schichtaufbau mitverwendet wird.

Das Vorphosphatieren wird bisher für verzinktes Stahlband eingesetzt. Unter Vorphosphatieren wird heute üblicherweise ein Phosphatierverfahren verstanden, bei dem metallische Substrate entweder ohne vorhergehende Reinigung direkt nach der 20 Verzinkung oder mit einer vorhergehenden Reinigung, wenn keine Verzinkung oder eine Lagerung von ggf. beölten Substraten gewählt wird und anschließend noch einmal phosphatiert wird. Derartige vor- und nachphosphatierte werden in hohem Umfang in der Automobilindustrie eingesetzt. Zwischen dem Vorphosphatieren mit einer Phosphatierungslösung und dem zweiten Phosphatieren (= 25 Nachphosphatieren, mit einer zweiten Phosphatierungslösung) kann ein Schneiden bzw. Bearbeiten der Substrate, ein Umformen, ein Verkleben mit anderen Teilen, die ggf. auch vorphosphatiert wurden, oder/und ein Schweißen der Substrate erfolgen. Nach Kenntnis der Anmelderin sind jedoch bisher keine Vorphosphatierverfahren

bekannt, bei denen ohne deutliche Qualitätsverluste weitgehend oder gänzlich frei von Nickel gearbeitet werden kann.

Unter den Beschichtungsverfahren haben die sogenannten Aufrockenverfahren ("no-rinse processes") insbesondere für die schnelle Beschichtung von kontinuierlich laufenden Bändern aus mindestens einem metallischen Werkstoff eine hohe Bedeutung. Diese Bänder können Bleche von geringer oder sehr großer Breite sein. Auf diese Bänder wird üblicherweise direkt nach der Verzinkung, ggf. aber auch nach geeigneter Reinigung bzw. Entfettung und nach Spülung mit Wasser oder einem wässrigen Medium sowie ggf. nach einer Aktivierung der metallischen Oberfläche, 10 ein Phosphatüberzug durch Benetzung mit einer Phosphatierungslösung aufgebracht und aufgetrocknet. Ein Spülen nach dem Aufrocknen des Phosphatüberzugs könnte diesen beeinträchtigen, insbesondere wenn der Phosphatüberzug nicht oder nur teilweise kristallin ist. Die derart beschichteten Substrate können lackiert werden.

Alternativ zu den sogenannten Aufrockenverfahren werden Beschichtungsverfahren 15 eingesetzt, bei denen auf einzelne Teile, Drähte oder Bänder aus metallischen Werkstoffen Phosphatschichten insbesondere durch Spritzen, Sprühen, Tauchen der Phosphatierungslösung aufgebracht wird, die mit Kationen aus den metallischen Substraten reagieren und einen Phosphatüberzug ausbilden. Diese Substrate werden üblicherweise gespült, ggf. nachgespült und ggf. nach einem Trocknen beölt. 20 Unbeölte bzw. vom Ölfilm befreite phosphatierte Substrate können lackiert werden.

Bei der Zinkphosphatierung auf verzinkten Substraten und bei der anschließenden Lackierung, insbesondere mit kathodischem Tauchlack, treten immer wieder Lackhaftungsprobleme auf, bei denen der gesamte Lackaufbau in vielen kleinen oder sogar in größeren Partien enthaftet werden kann und der Lack mühe los abzogen 25 werden kann. Bei einem Gitterschnitt-Test kann die totale Enthaftung bei einem Teil der Testkörper nachgewiesen werden.

In der Vergangenheit wurden diese Probleme großtechnisch dadurch umgangen, daß der Phosphatierungslösung Nickel zugesetzt wurde, so daß diese meistens Nickel-Gehalte im Bereich von 0,5 bis 1,5 g/L aufwies. Bei der Zink-Mangan-Nickel-

Phosphatierung wurden dabei meist Zink-Gehalte im Bereich von 0,6 bis 2 g/L und Mangan-Gehalte im Bereich von 0,4 bis 1 g/L gewählt, wobei der Zink-Gehalt üblicherweise höher ist als der Mangan-Gehalt.

Aufgrund der Gifigkeit und der Unverträglichkeit mit der Umwelt sind erhöhte Nickel-Gehalte in der Phosphatierungslösung, die zu unvermeidbaren hohen Schwermetall-Gehalten im Abwasser, im Phosphatschlamm und im Schleifstaub führen, immer weniger vertretbar. Es gibt daher etliche Ansätze, mit Nickel-freien oder zumindest Nickel-ärmeren Phosphatierungslösungen zu arbeiten. Diese Phosphatierungslösungen haben sich bisher jedoch noch nicht in weitem Ausmaß durchgesetzt, sondern zeigen bisher immer noch deutliche Nachteile im Vergleich zu den Nickel-reichen Phosphatierverfahren. Wenn bisher mit geringen Gehalten an Nickel in der Automobilindustrie phosphatiert wurde, ergaben sich Probleme mit einer schwankenden Lackhaftung, so daß diese Versuche nicht weitergeführt wurden. Darüber hinaus ist es das Bestreben, auch giftige Schwermetalle wie Kobalt und Kupfer selbst in geringen Mengen zu vermeiden.

- DE-A1-40 13 483 beschreibt ein Verfahren zur Phosphatierung von Metaloberflächen mit wässrigen, sauren Phosphatierungslösungen, die Zink, Mangan, Kupfer, Phosphat und Oxidationsmittel sowie nur Spuren von Nickel enthalten, wobei die Konzentration an Fe^{2+} -Ionen unter 0,1 g/L gehalten werden soll.
- In den Beispielen werden Kupfer-Gehalte im Bereich von 3 bis 5 mg/L angeführt. Ernsthaftige Probleme können jedoch mit den dort genannten Phosphatierungslösungen auf verzinkten Oberflächen auftreten, während die Qualität der Trikation-Verfahren auf Basis Nickel-reicher Zn-Mn-Ni-Phosphatierung erreicht wird.
- DE-A1-42 10 513 behandelt ein Verfahren zur Erzeugung von kupferhaltigen,nickelfreien Phosphatschichten durch Spritzen oder/und Tauchen mit einer Phosphatierungslösung, die 0,2 bis 2 g/L Zink, 5 bis 30 g/L P_2O_5 , 0,005 bis 0,025 g/L Kupfer und 0,5 bis 5 g/L einer Verbindung auf Basis Hydroxylamin, berechnet als HA, aufweist, durch die Phosphatkristalle mit einer Kantenlänge im Bereich von 0,5 bis 10 μm erzeugt werden. Dadurch sollen porenarme, dichte Phosphatschichten mit einem

geringen Flächengewicht, hervorragender Korrosionsbeständigkeit und sehr guter Lackhaftung erzeugt werden. Alle kupferhaltigen Ausführungsbeispiele zeigen entweder ein Zn : Mn -Verhältnis > 1 oder einen hohen Nickel-Gehalt.

EP-A-0 675 972 beschreibt ein Verfahren zur Erzeugung von kupferhaltigen, 5 weitgehendnickelfreien Zinkphosphatschichten mit einer wässrigen Zusammensetzung sowie die wässrige Zusammensetzung, die 0,026 bis 0,074 g/L Kupfer, die 0,45 bis 2 g/L Zink, 0,1 bis 10 g/L von Verbindungen auf Basis Hydroxylamin, berechnet als HA, Werte der Gesamtsäure im Bereich von 5 bis 40 Punkten sowie der freien Säure im Bereich von - 0,5 bis + 0,8 Punkten aufweist und 10 die vorzugsweise Gesamtgehalte von bis zu 2 g/L von Mangan und Kobalt enthalten kann. Hierdurch sollen umweltfreundlichere und kostengünstigere als die konventionellen nickelhaltigen Phosphatierungsverfahren genutzt und Beschichtungen der gleichen Qualität wie die durch konventionelles ZnMnNi-Phosphatieren erzeugten Beschichtungen gewonnen werden. Alle kupferhaltigen 15 Ausführungsbeispiele zeigen entweder ein Zn : Mn -Verhältnis > 1 oder gar keinen Mangan-Gehalt.

DE-A1-196 06 017 regt ein Verfahren zur Phosphatierung von Metallocberflächen an mit wässrigen, sauren Phosphatierungslösungen, die gewisse Gehalte an Zink, aber nur Spuren von Mangan und Kupfer neben Phosphat und mindestens einem 20 Beschleuniger sowie möglichst nur Spuren von Nickel aufweisen. Mit diesem Verfahren können keine wässrigen Zusammensetzungen mit einem Zn : Mn - Verhältnis < 1 genutzt werden.

DE- A1-196 34 685 lehrt eine wässrige Lösung zur Erzeugung von Phosphatschichten sowie das zugehörige Verfahren zur Phosphatierung, bei dem die 25 Phosphatierungslösung mit Zink, mit Phosphat, mit Nitroguanidin als Beschleuniger und mit weiteren Zusätzen so eingestellt ist, daß Phosphatkristallite mit einer maximalen Kantenlänge < 15 µm bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen erzeugt werden sollen und daß ein niedriges Schichtgewicht und eine gute Lackhaftung erzielt werden sollen. Alle kupferhaltigen Ausführungsbeispiele zeigen 30 ein Zn : Mn -Verhältnis > 1 oder bei einem Zn : Mn -Verhältnis < 1 nur Kupfer-Gehalte

bis 0,005 g/L. Nitroguanidin ist jedoch als Beschleuniger oft nachteilig, weil beim längeren Gebrauch des Phosphatierungsbades - u.U. schon nach einem Tag - in Gegenwart von Kupfer-Gehalten ein Badgift gebildet wird, das die Schichtausbildung auf Stahl-Oberflächen stark beeinträchtigt: Notfalls ist das Bad dann abzulassen und 5 neu anzusetzen.

Aufgabe der Erfindung ist es, diese Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und insbesondere ein Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf metallischen Oberflächen vorzuschlagen, bei dem das nachträgliche Kontaktieren mit einer wässrigen Flüssigkeit oder mit Feuchtigkeit 10 keinen Schaden verursacht und bei dem die gebildete Phosphatschicht mindestens die gleiche Qualität wie nach dem Stand der Technik aufweist. Andererseits wäre es vorteilhaft, möglichst helle Phosphatüberzüge bereitzustellen.

Die Aufgabe wird gelöst mit einem Verfahren zum Aufbringen eines Phosphatüberzuges auf metallische Oberflächen durch Benetzen dieser Oberflächen 15 mit einer wässrigen sauren Phosphatierungslösung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Phosphatierungslösung

- 0,2 bis kleiner 10 g/L Zinkionen,
- 0,5 bis 25 g/L Manganionen und
- 2 bis 300 g/L Phosphationen, gerechnet als P_2O_5 , enthält und
- 20 - bei dem der Phosphatierungslösung kein Kupfer und kein Nickel zugegeben wird,

wobei die auf diese Weise vorphosphatierten Metallteile anschließend umgeformt, mit anderen Metallteilen verklebt, mit anderen Metallteilen verschweißt oder/und nachphosphatiert werden und ggf. nachträglich noch mit mindestens einer Polymere, 25 Copolymeren, Crosspolymeren, Oligomeren, Phosphonaten, Silane oder/und Siloxane enthaltenden Beschichtung bzw. ggf. mit mindestens einer Lackschicht beschichtet werden.

Die Polymere, Copolymeren, Crosspolymeren, Oligomeren, Silane oder/und Siloxane enthaltende Beschichtung kann neben Wasser

mindestens einen organischen Filmbildner, der mindestens ein wasserlösliches oder wasserdispersiertes Polymer mit einer Säurezahl im Bereich von 5 bis 200 enthalten und

5 ggf. mindestens eine anorganische Verbindung in Partikelform mit einem mittleren Partikeldurchmesser gemessen an einem Rasterelektronenmikroskop im Bereich von 0,005 bis zu 0,3 μm Durchmesser;

ggf. mindestens ein organisches Lösemittel oder/und

ggf. mindestens ein Silan oder/und Siloxan berechnet als Silan.

Der organische Filmbildner kann hierbei mindestens ein Kunstharz sein,
10 insbesondere ein Kunstharz auf Basis Acrylat, Ethylen, Polyester, Polyurethan, Siliconpolyester, Epoxid, Phenol, Styrol, Harnstoff-Formaldehyd, deren Derivate, Copolymeren, Crosspolymere, Polymere, Mischungen oder/und Mischpolymerisate.

Vorzugsweise enthält der organische Filmbildner Kunstharze oder/und Polymere bzw. Derivate, Copolymeren, Crosspolymere, Polymere, Mischungen oder/und
15 Mischpolymerisate auf der Basis von Acrylat, Epoxid, Phenol, Polyethylenimin, Polyurethan, Polyvinylalkohol, Polyvinylphenol, Polyvinylpyrrolidon oder/und Polyasparaginsäure, insbesondere Copolymeren mit einer Phosphor enthaltenden Vinylverbindung.

Die Silane/Siloxane enthaltende Beschichtung kann entweder aus einer Lösung oder
20 Suspension abgeschieden sein, die im wesentlichen aus Silanen besteht oder aus solchen, die neben Silanen noch andere Bestandteile wie z.B. Komplexfluorid enthalten kann.

Unter den Phosphonaten sind insbesondere solche bevorzugt, die mindestens eine Verbindung des Typs XYZ, $\text{X}^*\text{Y}^*\text{Z}^*$ oder/und $\text{X}^*\text{Y}^*\text{Z}^*\text{Y}^*\text{X}^*$ enthält,
25 wobei Y eine organische Gruppe mit 2 bis 50 C-Atomen ist,

- wobei X und Z gleich oder verschieden eine OH-, SH-, NH₂-, NHR'-, CN-, CH=CH₂-, OCN-, CONHOH-, COOR', Acrylsäureamid-, Epoxy-, CH₂=CR"-COO-, COOH-, HSO₃-, HSO₄-, (OH)₂PO-, (OH)₂PO₂-, (OH)(OR')PO-, (OH)(OR')PO₂-, SiH₃- oder/und eine Si(OH)₃-Gruppe sind,
- 5 wobei R' eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist,
- wobei R" ein H-Atom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist und wobei die Gruppen X und Z jeweils an die Gruppe Y in ihrer Endstellung gebunden sind,
- wobei Y* eine organische Gruppe mit 1 bis 30 C-Atomen ist,
- 10 wobei X* und Z* gleich oder verschieden eine OH-, SH-, NH₂-, NHR'-, CN-, CH=CH₂-, OCN-, CONHOH-, COOR'-, Acrylsäureamid-, Epoxy-, CH₂=CR"-COO-, COOH-, HSO₃-, HSO₄-, (OH)₂PO-, (OH)₂PO₂-, (OH)(OR')PO-, (OH)(OR')PO₂-, SiH₃-, Si(OH)₃, >N-CH₂-PO(OH)₂- oder/und eine -N-[CH₂-PO(OH)₂]-Gruppe sind,
- 15 wobei R' eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist und
- wobei R" ein H-Atom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist.

Der Begriff "Lack" schließt alle Arten Lack einschließlich Primern ein.

- Die Polymere enthaltende Beschichtung bzw. die Lackschicht kann in einer oder mehreren Schichten und insbesondere die Lackschicht in zwei, drei oder vier
- 20 Schichten aufgetragen sein:

- Im folgenden wird der Begriff "Vorphosphatieren" so wie eben definiert verwendet:
Als Phosphatieren mit einer ersten Phosphatierungslösung, bei dem die vorphosphatierten Metallteile anschließend umgeformt, mit anderen Metallteilen verklebt, mit anderen Metallteilen verschweißt oder/und mit einer zweiten
- 25 Phosphatierungslösung nachphosphatiert werden und ggf. nachträglich noch lackiert werden. Die zweite Phosphatierungslösung kann hierbei eine gleichartige, geringfügig unterschiedliche oder sehr unterschiedliche Zusammensetzung haben und kann grundsätzlich in gleichartiger oder andersartiger Weise aufgebracht werden.

- Hierbei umfaßt der Begriff Metallteile neben Teilen wie z.B. Metallbandabschnitten, Blechen, Formkörpern und unbeschichteten oder beschichteten, insbesondere vorphosphatierten, umgeformten oder/und lackierten Teilen auch Metallbänder. Hierbei können z.B. zuerst ein Metallband und im nachfolgenden Prozeßabschnitt
- 5 nach dem Zerschneiden des Bandes Metallteile im eigentlichen Sinn gemeint sein, zuerst Bandabschnitte und danach Teile. Grundsätzlich kann ein Metallband erst vorbehandelt und lackiert und danach geschnitten werden oder zuerst mit einer ersten Vorbehandlungsbeschichtung versehen werden, dann geschnitten werden, anschließend mit einer zweiten Vorbehandlungsschicht versehen und danach lackiert
 - 10 werden. Daneben gibt es eine Reihe weiterer Varianten, die jedoch seltener genutzt werden.

- Zu den erfindungsgemäßen Verfahren werden einerseits Bandverfahren gezählt, bei denen Bänder in einer Bandanlage beschichtet werden, und andererseits Verfahren zur Phosphatierung von metallischen Teilen, die erfindungsgemäß z.B. durch
- 15 Spritzen, Sprühen oder Tauchen mit einer Vor- bzw. Nachphosphatierungslösung benetzt werden, wodurch ein Phosphatüberzug ausgebildet wird; die derart beschichteten Teile werden üblicherweise nach dem Vorphosphatisieren gespült (rinse-Verfahren). Mit einer ersten oder zweiten Phosphatierungslösung kann ein Band in einer Bandanlage beschichtet werden, wobei der Phosphatüberzug entweder
 - 20 beim Benetzen des Bandes ausgebildet wird und anschließend das vorphosphatierte oder auch das nachphosphatierte Band gespült wird (rinse-Verfahren); oder die erste oder zweite Phosphatierungslösung kann auf dem Band aufgetrocknet werden, wobei normalerweise nicht anschließend gespült wird (no-rinse-Verfahren; Aufrockenverfahren).
- 25 Das Zn : Mn -Gewichtsverhältnis der ersten oder ggf. auch der zweiten Phosphatierungslösung kann hierbei in weiten Grenzen variieren. Vorzugsweise wird das Zink : Mangan - Gewichtsverhältnis der Phosphatierungslösung bei rinse-Verfahren im Bereich von 0,05 : 1 bis 1 : 1 gehalten, besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 : 1 bis 0,7 : 1, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,15 : 1 bis 0,4 : 1,
- 30 bei no-rinse-Verfahren im Bereich von 0,05 : 1 bis 1 : 1 gehalten, besonders

bevorzugt im Bereich von 0,08 : 1 bis 0,7 : 1, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 : 1 bis 0,4 : 1.

Ein hoher Gehalt an Zinkionen in der ersten oder ggf. auch in der zweiten Phosphatierungslösung fördert insbesondere die Vermeidung eines Gehalts an freier

- 5 Phosphorsäure in der insbesondere mit Aufrockenverfahren erzeugten Phosphatschicht und fördert auch die Kristallinität der Phosphatschicht. Der Gehalt an Zinkionen beträgt bei den no-rinse-Verfahren vorzugsweise 2 bis 8 g/L Zinkionen, besonders bevorzugt 2,5 bis 6 g/L, ganz besonders bevorzugt 3 bis 5 g/L. Bei den rinse-Verfahren beträgt der Gehalt an Zinkionen vorzugsweise 0,5 bis 8 g/L, besonders bevorzugt 1 bis 6 g/L.

Ein hoher Gehalt an Manganionen in der ersten oder ggf. auch in der zweiten Phosphatierungslösung fördert insbesondere die Vermeidung eines Gehalts an freier

- 15 Phosphorsäure in der - insbesondere mit einem Aufrockenverfahren - erzeugten Phosphatschicht und fördert auch die Kristallinität der Phosphatschicht. Der Gehalt an Manganionen beträgt vorzugsweise 1 bis 15 g/L Manganionen, bei den no-rinse-

- Verfahren vorzugsweise 1,5 bis 12 g/L, ganz besonders bevorzugt 2 bis 10 g/L. Bei den rinse-Verfahren beträgt der Gehalt an Manganionen vorzugsweise 1,5 bis 5,5 g/L, besonders bevorzugt 2 bis 4 g/L. Ein höherer Gehalt an Manganionen wirkt sich

- 20 auf die Qualität des Phosphatüberzuges positiv aus, vor allem auf die Lackhaftung und auf die Korrosionsbeständigkeit der anschließend lackierten Metallteile.

Der Gehalt an Phosphationen in der ersten oder ggf. auch in der zweiten, gerechnet als P_2O_5 , beträgt bei den rinse-Verfahren vorzugsweise 3 bis 120 g/L, besonders

- 25 bevorzugt 3,5 bis 80 g/L, ganz besonders bevorzugt 4 bis 60 g/L, bei den no-rinse-Verfahren vorzugsweise 20 bis 280 g/L, besonders bevorzugt 40 bis 240 g/L, ganz

- besonders bevorzugt 80 bis 180 g/L.

Die erste oder/und die zweite Phosphatierungslösung kann insbesondere so eingestellt werden, daß das Verhältnis der Summe der Kationen zu Phosphationen, gerechnet als P_2O_5 , im Bereich von 1 : 0,7 bis 1 : 23 liegt. Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis im Bereich von 1 : 2 bis 1 : 27,5 und besonders bevorzugt im Bereich von

- 1 : 4 bis 1 : 25. Es ist in vielen Fällen vorteilhaft, mit einem Anteil an freier Phosphorsäure in der Phosphatierungslösung zu arbeiten, damit eine Reaktion mit der metallischen Oberfläche erfolgen kann; dadurch werden Metallionen aus der metallischen Oberfläche herausgelöst, die wiederum mit den ungebundenen 5 Phosphationen reagieren, um unlösliches Phosphat zu bilden.

Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren kann das Zink : Phosphat - Gewichtsverhältnis der Phosphatierungslösung im Bereich von 0,002 : 1 bis 5 : 1 gehalten werden, wobei Phosphat als P_2O_5 berechnet wird. Vorzugsweise wird dieses Verhältnis im Bereich von 0,005 : 1 bis 2 : 1, besonders bevorzugt im Bereich 10 von 0,01 : 1 bis 0,5 : 1 gehalten.

Wenn das Gewichtsverhältnis (Zink + Mangan) : Phosphat in der ersten oder ggf. auch in der zweiten Phosphatierungslösung zu hoch ist, dann kann das Bad zur Instabilität neigen, wenn nicht die freie Säure angehoben ist, und es kann sonst eine 15 stärkere Ausfällung von Phosphaten auftreten. Wenn dieses Gewichtsverhältnis zu niedrig ist, dann können sich die Korrosionsbeständigkeit und die Lackhaftung verschlechtern.

Die erste und ggf. auch die zweite Phosphatierungslösung ist frei oder im wesentlichen frei von Nickel. Auch wenn kein Nickel der Phosphatierungslösung absichtlich zugegeben wird, kann aufgrund des Nickel-Gehalts der metallischen 20 Oberfläche des zu beschichtenden Substrats, aufgrund der evtl. Nickel enthaltenden Behälter- und Rohrleitungsmaterialien und untergeordnet aufgrund von Spurenverunreinigungen in den Zusätzen ein Nickel-Gehalt in der Phosphatierungslösung Bad von 0,001 bis 0,1 g/L, in extremen Fällen aufgrund sehr Nickel-reicher metallischer Oberflächen sogar von bis zu 0,25 g/L auftreten.

25 Gleiches gilt für den Kupfer-Gehalt: Die erste und ggf. auch die zweite Phosphatierungslösung ist frei oder im wesentlichen frei von Kupfer. Aus den gleichen Gründen kann der Kupfer-Gehalt im Bereich von 0,001 bis 4 mg/L liegen.

- Die erste oder/und zweite Phosphatierungslösung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist vorzugsweise frei oder im wesentlichen frei von Ionen von Blei, Cadmium, Chrom, Chlorid oder/und Cyanid, da diese Stoffe nicht ausreichend umweltverträglich sind oder/und den Phosphatierungsprozeß beeinträchtigen sowie 5 die Qualität der Phosphatschicht herabsetzen können.

Die Menge der ersten oder ggf. auch der zweiten Phosphatierungslösung, die auf die Metallteile zum Aufrocknen aufgebracht wird, kann im Bereich von 1 bis 12 ml/m², vorzugsweise im Bereich von 1,5 bis 10 ml/m², ganz besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 8 ml/m² liegen.

- 10 Mit der ersten oder ggf. zweiten Phosphatierungslösung kann eine Schicht mit einem Schichtgewicht - ermittelt an der abgeschiedenen und getrockneten Phosphatschicht - im Bereich von 0,2 bis 5 g/m² gebildet werden, vorzugsweise im Bereich von 0,3 bis 4 g/m², ganz besonders bevorzugt mindestens 0,4 g/m² oder bis 3 g/m², noch stärker bevorzugt mindestens 0,5 g/m² oder bis 2,5 g/m², insbesondere mindestens 0,6 oder 15 bis 2 g/m².

Darüber hinaus kann die erste oder ggf. zweite Phosphatierungslösung auch Gehalte an Fe²⁺-Ionen im Bereich von bis zu 5 g/L enthalten, insbesondere bei Eisenoberflächen. Weder geringe, noch erhöhte Fe²⁺-Gehalte im Phosphatierungsbad stören normalerweise bei den verschiedensten Metalloberflächen.

- 20 Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren kann die erste oder ggf. zweite Phosphatierungslösung einen Gehalt an Natrium, Kalium, Kalzium oder/und Ammonium im Bereich von jeweils 0,01 bis 20 g/L aufweisen, vorzugsweise einen Gehalt im Bereich von jeweils 1 bis 8 g/L, ganz besonders bevorzugt im Bereich von jeweils 2,5 bis 4 g/L. Üblicherweise ist die Zugabe einer Natrium- oder Ammonium-25 Verbindung vorteilhaft, um die Gehalte an freier Säure abzusenken. Außerdem kann die Natrium-Zugabe helfen, einen Teil - des z.B. eingeschleppten - Aluminium-Gehalts in der Phosphatierungslösung, die u.U. die Schichtausbildung auf Stahl bzw. u.U. auch die Lackhaftung beeinträchtigen kann, z.B. als Kryolith auszufällen. Im

Vergleich zu Natrium ist Kalium nicht nur wegen der etwas höheren Kosten, sondern auch wegen u.U. schlechterer Beschichtungseigenschaften weniger empfehlenswert.

Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren kann die Phosphatierungslösung einen Gehalt an Chlorid im Bereich von 0,01 bis 10 g/L 5 oder/und einen Gehalt an Chlorat im Bereich von 0,01 bis 5 g/L aufweisen, vorzugsweise von Chlorid im Bereich von 0,1 bis 6 g/L, vorzugsweise von Chlorat im Bereich von 0,1 bis 3 g/L. Eine Zugabe von Chlorid und ggfs. auch von Chlorat oder 10 nur von Chlorat in gewissen Mengen sollte bei der Phosphatierung von Zink-Oberflächen wegen der Gefahr der Bildung von weißen Flecken (Stippen) vermieden werden, wenn Nitrat oder/und Nitrit anwesend sind.

Da Aluminium-Gehalte aus Aluminium- bzw. Aluminium-Zink-Oberflächen ohne Gegenwart von Fluorid-Gehalten problematisch sein können, ist es vorteilhaft, dann freies Fluorid - z.B. als HF oder als Natriumbifluorid - oder/und Siliciumhexafluorid 15 zuzusetzen. Siliciumhexafluorid kann die Phosphatierungslösung stabilisieren, d.h. die Ausfällung von Phosphaten verringern, und kann außerdem bei Zink-Oberflächen die Stippenbildung vermindern.

Die erste oder/und zweite Phosphatierungslösung kann vorteilhafterweise Ionen von Aluminium, Bor, Eisen, Hafnium, Molybdän, Silicium, Titan, Zirkonium, Fluorid 20 oder/und komplexem Fluorid, mindestens eine wasserlösliche Erdalkaliverbindung, oder/und organische Komplexbildner wie z.B. Zitronensäure enthalten. Fluorid kann insbesondere mit einem Gehalt im Bereich von 0,01 bis 5 g/L in freier oder/und gebundener Form vorliegen, insbesondere im Bereich von 0,02 bis 3 g/L, besonders bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 2 g/L.

Vorzugsweise kann die Phosphatierungslösung auch Polymere, Copolymere 25 oder/und Crosspolymere enthalten. Derartige Polymere, Copolymere oder/und Crosspolymere können bei Phosphatschichten, die als Vorphosphatierungen zum Umformen dienen, besonders hilfreich sein, um das sog. "powdering", nämlich das Abreiben der Phosphatschicht beim Umformen, stark zu verringern. Bevorzugt sind insbesondere N-haltige Heterocyclen, vorzugsweise der Vinylpyrrolidone. Der Gehalt

an derartigen polymeren Verbindungen kann 0,05 bis 10 g/L in der ersten oder ggf. auch in der zweiten Phosphatierungslösung betragen, vorzugsweise 0,1 bis 4 g/L.

Andererseits kann auch ein Zusatz eines polymeren Alkohols zur ersten oder ggf. auch zur zweiten Phosphatierungslösung vorteilhaft sein, um mit diesem Alkohol

- 5 Phosphorsäureester insbesondere bei der Trocknung auszubilden, die sich als Schmierstoffe beim Umformen förderlich auswirken. Gleichzeitig kann sich der Zusatz eines polymeren Alkohols auf die Reaktion mit der ggf. vorhandenen überschüssigen freien Phosphorsäure in der Phosphatierungslösung auswirken, um die Kristallinität und die Wasserfestigkeit der Phosphatbeschichtung zu verbessern.
- 10 Die erste oder/und die zweite Phosphatierungslösung kann mindestens einen Beschleuniger enthalten. Grundsätzlich sind alle Beschleuniger einsetzbar. Sie kann einen Gehalt an mindestens einem Beschleuniger im Bereich von 0 bis 40 g/L - ohne einen möglichen (zusätzlichen) Gehalt von mindestens einer Verbindung auf Basis Peroxid - aufweisen, vorzugsweise im Bereich von 0,02 bis 30 g/L, besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 20 g/L. Der Beschleuniger kann helfen, die Bildung von Wasserstoffbläschen an den Oberflächen zu unterbinden. Durch den besseren Kontakt zur zu beschichtenden Oberfläche - weil diese nicht durch Wasserstoffbläschen partiell abgedeckt ist - können dort mehr Kristallkeime ausgebildet werden. Insbesonders bei Zink-Oberflächen ist die Gegenwart eines
- 15 Beschleunigers nicht zwingend erforderlich. Ein Beschleuniger ist aber meistens bei Aluminium-, Eisen- und Stahl-Oberflächen von deutlichem Vorteil, weil dadurch die Phosphatschicht feinkristalliner ausgebildet werden kann, weil die Phosphatschicht dadurch schneller und leichter geschlossen werden kann und weil der Korrosionsschutz und die Lackhaftung dadurch verbessert werden können.
- 20 Besonders bevorzugt ist hierbei ein Gehalt an H₂O₂, da hiermit eine rückstandsfreie Beschleunigung möglich ist, da nur Wasser und Sauerstoff übrigbleiben. Die erste oder/und die zweite Phosphatierungslösung kann vorteilhafterweise einen Peroxid-Zusatz, vorzugsweise H₂O₂, in einer Konzentration im Bereich von 1 bis 100 g/L enthalten, vorzugsweise von 5 bis 90 g/L, insbesondere von 10 bis 80 g/L, gerechnet
- 25 als H₂O₂. Vor allem durch den hohen Gehalt an H₂O₂ ist es bei den üblicherweise

hohen Geschwindigkeiten in der Bandanlage möglich, eine Beschleunigung aller dabei auftretenden chemischen Reaktionen innerhalb weniger Sekunden zu erzielen und bei einer no-rinse-Verfahren eine entsprechende Durchreaktion zu bewirken. Dies wirkt sich insbesondere bei Hochzink-no-rinse-Verfahren sehr vorteilhaft auf die

5 Schichtqualität aus.

- Bei dem erfundungsgemäßen Beschichtungsverfahren kann die Phosphatierungslösung einen Gehalt an Nitrit im Bereich von 0,01 bis 0,3 g/L, einen Gehalt an Nitrat im Bereich von 1 bis 30 g/L, einen Gehalt an Verbindungen auf Basis Peroxid im Bereich von 0,001 bis 120 g/L, vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 80 g/L und besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 60 g/L, berechnet als H_2O_2 , einen Gehalt an Nitrobenzolsulfonat (NBS), Nitropropan, Parannitrotoluolsulfonsäure, Nitroethan oder/und anderen nitroorganischen Verbindungen mit oxidierenden Eigenschaften - mit Ausnahme von Verbindungen auf Basis Nitroguanidin - mit einem Gesamtgehalt im Bereich von 0,1 bis 3 g/L, berechnet als NO_2 , einen Gehalt an Verbindungen auf Basis Nitroguanidin im Bereich von 0,1 bis 6 g/L, einen Gehalt an Chlorat vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 4 g/L, einen Gehalt an reduzierenden Zuckerverbindungen im Bereich von 0,1 bis 10 g/L oder/und einen Gehalt an Verbindungen auf Basis Hydroxylamin (HA) im Bereich von 0,1 bis 8 g/L aufweist, berechnet als HA. Chlorat-Zusätze werden üblicherweise in Nitrit- und Nitrat-freien
- 10 Bädern verwendet, wenn Zink-Oberflächen beschichtet werden sollen. Für das Vorphosphatieren liegt der Nitrat-Gehalt vorzugsweise im Bereich von 10 bis 20 g/L. Wenn beim Vorphosphatieren mit geringen Nitrat-Gehalten oder sogar Nitrat-frei gearbeitet wird, ist ein Zusatz von 0,5 bis 120 g/L an Peroxid, berechnet als H_2O_2 , bevorzugt.
- 15
- 20
- 25 Während Nitrit den Nachteil hat, ebenso wie die evtl. daraus entstehenden nitrosen Gase recht giftig zu sein, hat Nitrit den Vorteil, preiswert und in seiner Wirkung sehr bekannt und kontrollierbar wirkend zu sein. Vorzugsweise hat die Phosphatierungslösung einen Gehalt an Nitrat im Bereich von 5 bis 25 g/L. Aufgrund der schwachen Wirkung dieses Beschleunigers werden oft höhere Gehalte an Nitrat
- 30 eingesetzt. Vorzugsweise hat die Phosphatierungslösung einen Gehalt an Verbindungen auf Basis Perborat im Bereich von 0,01 bis 5 g/L. Vorzugsweise hat

die Phosphatierungslösung einen Gehalt an Nitrobenzolsulfonat oder/und anderen nitroorganischen Verbindungen mit oxidierenden Eigenschaften insgesamt im Bereich von 0,5 bis 2 g/L. Vorzugsweise hat die Phosphatierungslösung einen Gehalt an Verbindungen auf Basis Hydroxylamin im Bereich von 0,5 bis 4 g/L. Vorzugsweise liegt der Gehalt an Verbindungen auf Basis Hydroxylamin, berechnet als HA, zur Summe an Zink und Mangan in der Phosphatierungslösung im Bereich von 1 : 2 bis 1 : 4.

Vorteilhafterweise kann mindestens eine Verbindung auf Basis von Ameisensäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Malonsäure, Milchsäure, Perborsäure, Weinsäure, Zitronensäure oder/und einer chemisch verwandten Hydroxycarbonsäure zugegeben werden, um das Bad bzw. das Konzentrat bzw. die Ergänzungslösung zu stabilisieren, insbesondere um Ausscheidungen aus einer dieser Lösungen zu vermeiden bzw. zu verringern sowie - bei no-rinse-Verfahren - um die Kristallinität der Phosphatschicht zu steigern, wodurch die Wasserfestigkeit der Phosphatschicht deutlich verbessert wird. Der gesamte Zusatz an derartigen Verbindungen zu einer derartigen Lösung kann im Bereich von 0,01 bis 5 g/L liegen. Der Gehalt an mindestens einer dieser Verbindungen liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 3 g/L. Hierbei hat sich ein Gehalt an Natriumperborat von 0,2 bis 3,5 g/L, an Weinsäure im Bereich von 0,2 bis 0,8 g/L oder an Zitronensäure im Bereich von 0,12 bis 0,5 g/L besonders bewährt. Noch bessere Ergebnisse wurden erzielt mit einer Kombination aus 0,2 bis 0,8 g/L an Natriumperborat und 0,2 bis 0,8 g/L Weinsäure.

Andererseits kann auch ein Zusatz eines polymeren Alkohols vorteilhaft sein, um mit diesem Alkohol Phosphorsäureester insbesondere bei der Trocknung Phosphorsäureester auszubilden, die sich als Schmierstoffe beim Umformen förderlich auswirken. Gleichzeitig kann sich der Zusatz eines polymeren Alkohols auf die Reaktion mit der ggfs. vorhandenen überschüssigen freien Phosphorsäure in der Phosphatierungslösung aus, um die Kristallinität und die Wasserfestigkeit der Phosphatbeschichtung zu verbessern.

Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren kann a) für rinse-Verfahren die freie Säure 0,1 bis 10 Punkte betragen, kann die Gesamtsäure 5 bis 50 Punkte

- betragen, kann die Gesamtsäure nach Fischer 3 bis 35 Punkte betragen und kann das Verhältnis der freien Säure zur Gesamtsäure nach Fischer (S-Wert) im Bereich von 0,01 bis 0,9 liegen. Bei b) no-rinse-Verfahren - und jeweils nach Verdünnung von 60 g des Behandlungsbades auf 1 l - kann die freie Säure 0,1 bis 10 Punkte
- 5 betragen, kann die Gesamtsäure 5 bis 50 Punkte betragen, kann die Gesamtsäure nach Fischer 3 bis 25 Punkte betragen und kann das Verhältnis der freien Säure zur Gesamtsäure nach Fischer (S-Wert) im Bereich von 0,01 bis 0,9 liegen. Die Werte der freien Säure bevorzugt sind Werte der freien Säure im Bereich von 0,15 bis 7 Punkte, die Gesamtsäure nach Fischer vorzugsweise bei rinse-Verfahren 5 bis 30 und bei no-rinse-Verfahren 5 bis
- 10 20 Punkte und das Verhältnis der freien Säure zur Gesamtsäure nach Fischer (S-Wert) vorzugsweise 0,03 bis 0,7. Besonders bevorzugt sind Werte der freien Säure im Bereich von 3 bis 5,5 Punkten sowie Werte der Gesamtsäure nach Fischer bei rinse-Verfahren im Bereich von 10 bis 20 Punkten und bei no-rinse-Verfahren im Bereich von 8 bis 18 Punkten und somit einen S-Wert im Bereich von 0,1 bis 0,5.
- 15 Zur Bestimmung der freien Säure wird 1 ml der Phosphatierungslösung nach Verdünnung auf ca. 50 ml mit destilliertem Wasser, ggf. unter Zusatz von $K_3(Co(CN)_6)$ oder von $K_4(Fe(CN)_6)$ zwecks Beseitigung störender Metallkationen, unter Verwendung von Dimethylgelb als Indikator mit 0,1 M NaOH bis zum Umschlag von rosa nach gelb titriert. Die verbrauchte Menge an 0,1 M NaOH in ml ergibt den Wert
- 20 der freien Säure (FS) in Punkten.
- Der Gesamtgehalt an Phosphationen wird dadurch bestimmt, daß im Anschluß an die Ermittlung der freien Säure die Titrationslösung nach Zugabe von 20 ml 30 %iger neutraler Kaliumoxalatlösung gegen Phenolphthalein als Indikator bis zum Umschlag von farblos nach rot mit 0,1 M NaOH titriert wird. Der Verbrauch an 0,1 M NaOH in ml
- 25 zwischen dem Umschlag mit Dimethylgelb und dem Umschlag mit Phenolphthalein entspricht der Gesamtsäure nach Fischer (GSF). Wenn dieser Wert mit 0,71 multipliziert wird, ergibt sich der Gesamtgehalt an Phosphationen (Siehe W. Rausch: "Die Phosphatierung von Metallen". Eugen G. Leuze-Verlag 1988, pp. 300 ff).
- Der sogenannte S-Wert ergibt sich durch Division des Wertes der freien Säure durch
- 30 den Wert der Gesamtsäure nach Fischer.

Die Gesamtsäure (GS) ist die Summe aus den enthaltenen zweiwertigen Kationen sowie freien und gebundenen Phosphorsäuren (letztere sind Phosphate). Sie wird durch den Verbrauch an 0,1 molarer Natronlauge unter Verwendung des Indikators Phenolphthalein bestimmt. Dieser Verbrauch in ml entspricht der Punktzahl der

5 Gesamtsäure.

Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren kann der pH-Wert der Phosphatierungslösung im Bereich von 1 bis 4 liegen, vorzugsweise im Bereich von 1,5 bis 3,6.

- Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren kann die erste oder zweite
- 10 Phosphatierungslösung auf die Oberfläche der Substrate durch Aufrakeln, Fluten, Spritzen, Sprühen, Streichen, Tauchen, Vernebeln, Walzen, wobei einzelne Prozeßschritte miteinander kombiniert sein können - insbesondere das Spritzen und Tauchen, das Spritzen und Abquetschen sowie das Tauchen und Abquetschen, und ggfs. nachträgliches Abquetschen aufgebracht werden.
- 15 Die erste oder ggf. zweite Phosphatierungslösung kann durch Aufsprühen, durch Aufwalzen, durch Fluten und anschließendes Abquetschen, durch Spritzen und anschließendes Abquetschen oder durch Tauchen und anschließendes Abquetschen auf dem Metallteil aufgebracht werden. Die Technik des Aufbringens ist grundsätzlich bekannt. Grundsätzlich ist jede Art des Aufbringens der Phosphatierungslösung
- 20 möglich; bevorzugt sind jedoch die genannten Varianten des Applizierens. Das Abquetschen dient dem Aufbringen eines definierten Flüssigkeitsvolumens je Oberfläche des Metallteils und kann auch durch alternative Verfahren ersetzt sein; besonders bevorzugt ist das Aufwalzen z.B. mit einem "Chemcoater" oder einem "Roll-Coater".
- 25 Die zweite Phosphatierungslösung kann grundsätzlich auf jede Art und Weise aufgebracht werden; bevorzugt ist ihr Aufbringen durch Spritzen, Fluten oder Tauchen auf dem Metallteil. Die Technik des Aufbringens ist grundsätzlich bekannt.

Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren kann die erste oder ggf. zweite Phosphatierungslösung bei der Beschichtung eine Temperatur im Bereich von 10 bis 80 °C aufweisen, bei Bandaufrockenverfahren eine Temperatur vorzugsweise im Bereich von 40 bis 70 °C, bei Bandverfahren mit nachfolgender Spülung vorzugsweise bei 40 bis 70 °C und bei Teilen eine Temperatur vorzugsweise im Bereich von 20 bis 60 °C und besonders bevorzugt im Bereich von 32 bis 58 °C. Nur in Sonderfällen werden die Metallteile oder/und ggf. auch die Phosphatierungslösung auf eine etwas erhöhte Temperatur erhitzt, beispielsweise, um das Aufrocknen der aufgebrachten Lösung zu beschleunigen.

- 10 Der mit der ersten oder ggf. zweiten Phosphatierungslösung auf dem Metallteil gebildete Flüssigkeitsfilm kann auf der Oberfläche des Metallteils im Bereich von 20 und 120 °C, insbesondere ab 40 °C, bezogen auf PMT-Temperaturen aufgetrocknet werden, insbesondere bei 50 bis 100 °C. Das Aufrocknen kann z.B. durch Blasen von heißer Luft oder durch Erwärmung mit Infrarotstrahlung erfolgen, wobei 15 insbesondere mit der PMT-Methode (PMT = peak-metal-temperature; durch Messung der Temperatur der Oberfläche des Metallteils ermittelt) geregelt werden kann.

Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren können mit der Phosphatierungslösung Substrate mit einer vorwiegend Aluminium, Eisen, Kupfer, Magnesium, Zinn oder Zink enthaltenden metallischen Oberfläche beschichtet 20 werden, insbesondere Oberflächen von mindestens einem der Werkstoffe auf Basis Aluminium, Eisen, Stahl, Zink oder/und Legierungen mit einem Gehalt an Aluminium, Eisen, Kupfer, Magnesium, Zinn bzw. Zink.

Die so ausgebildete erste oder zweite Phosphatschicht kann folgende Zusammensetzung aufweisen:

- 25 - sie kann frei oder im wesentlichen frei von Nickel sein oder einen Gehalt von bis zu 0,5 Gew.-% Ni aufweisen und kann zusätzlich enthalten:
- 1,5 bis 50 Gew.-% Zn,
- 1,5 bis 50 Gew.-% Mn und
- 20 bis 70 Gew.-% Phosphat, gerechnet als P₂O₅.

Der Nickelgehalt in der Phosphatschicht ist auch abhängig vom Mangangehalt der Phosphatierungslösung. Er beträgt vorzugsweise bis zu 0,3 Gew.-%, besonders bevorzugt nur bis zu 0,15 Gew.-%.

Sie kann insbesondere 6 bis 45 Gew.-% Zn bzw. Mn, vorzugsweise 12 bis 42 Gew.-% Zn bzw. Mn, besonders bevorzugt 16 bis 38 Gew.-% Zn bzw. Mn enthalten, wobei die Schichtqualität bei einem höheren Mangangehalt in der Regel besser wird. Sie kann vorzugsweise 25 bis 60 Gew.-% Phosphat, besonders bevorzugt 28 bis 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 30 bis 40 Gew.-% enthalten.

Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren kann mit der Phosphatierungslösung eine Phosphatbeschichtung abgeschieden werden, die ein Schichtgewicht im Bereich von 0,2 bis 6 g/m² aufweist, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 4 g/m². Insbesondere bei Aluminium-Oberflächen kann es in manchen Fällen gewünscht sein, nur sehr geringe Schichtgewichte aufzubringen. Bei der Vorbehandlung bzw. Behandlung von Oberflächen von Aluminium bzw. Aluminiumlegierungen ist es nicht unbedingt erforderlich, einen hohen Bedeckungsgrad beim Phosphatieren zu erzielen: Es genügt ein Schichtgewicht der Phosphatschicht im Bereich von 0,2 g/m² bis 1 g/m². Ein Schichtgewicht von bis zu 6 g/m² und somit eine vollständige Bedeckung ist jedoch nicht nachteilig, wenn von einem erhöhten Chemikalienverbrauch abgesehen wird. Bei Oberflächen von Eisen, Stahl und Zink ist jedoch eine nahezu vollständige oder vollständige Bedeckung mit der Phosphatschicht erforderlich. Dies wird mit einem Schichtgewicht im Bereich von 1 g/m² bis 6 g/m² erreicht. Bei Oberflächen von ZnFe-Legierungen kann die Bedeckung auch relativ unvollständig sein. Beim Vorphosphatieren wird ein Schichtgewicht im Bereich von 0,8 bis 2,4 g/m² besonders bevorzugt, insbesondere von 1 bis 2 g/m², vor allem, wenn die Substrate mit der Vorphosphatbeschichtung zum Schweißen verwendet werden sollen.

Die erste Phosphatierungsschicht kann bei der Benetzung mit der zweiten Phosphatierungslösung unverändert bleiben oder im oberen Bereich leicht angelöst und in ihrer Struktur verändert werden oder/und durch die zweite Phosphatierungslösung leicht abgetragen werden, während aus der zweiten

Phosphatierungslösung eine zusätzliche Phosphatschicht abgeschieden werden kann, aber nicht abgeschieden werden muß. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Beständigkeit der ersten Phosphatschicht gegen Flüssigkeiten wie z.B. Spritzwasser oder Reinigungsflüssigkeit, insbesondere die Alkalibeständigkeit, umso höher ist, je 5 kristalliner die Schicht ausgebildet ist.

Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren können die metallischen Oberflächen vor dem ersten bzw. zweiten Phosphatieren gereinigt, gebeizt, gespült oder/und aktiviert werden. Die Reinigung erfolgt vorzugsweise alkalisch und findet insbesondere über einen Zeitraum von 2 Sekunden bis 15 Minuten statt, wobei kurze 10 Zeiten - 2 bis 30 Sekunden - für Bandanlagen gelten. Ein schwacher alkalischer Reiniger kann für metallische Oberflächen meist über 2 bis 4 Minuten außerhalb der Bandanlage eingesetzt werden. Für starke alkalische Reiniger sind die Behandlungszeiten entsprechend kürzer. Es kann vorteilhaft sein, dem Reiniger einen Titan-haltigen Aktivator zuzusetzen. Insbesonders für Aluminium und 15 Aluminiumlegierungen kann auch eine saure Reinigung gewählt werden.

Die Metallteile können vor der Benetzung mit der ersten oder/und mit der zweiten Phosphatierungslösung mit einer Aktivierungslösung oder einer Aktivierungssuspension benetzt werden. Durch eine derartige Aktivierung wird die Oberfläche mit Kristallkeimen versehen, die die nachfolgende Phosphatierung und 20 die Ausbildung feinkristalliner dichter Phosphatschichten begünstigt. Hierbei kann vorteilhaft eine wässrige Aktivierungslösung/-suspension mit einem Gehalt an kolloidal verteilt Titanphosphat gewählt werden.

Für das anschließende Spülen (rinse) ist grundsätzlich jede reinere Wasserqualität geeignet. Es empfiehlt sich Leitungswasser. Falls die Aktivierung in einem getrennten 25 Bad oder Spülschritt erfolgen kann, was meist vorteilhaft ist, sollte vollentsalztes Wasser als Lösemittel nach vorhergehendem Spülen eingesetzt werden. Bei rinse-Prozessen muß üblicherweise eine Aktivierung vorgeschaltet werden. Bei no-rinse-Prozessen ist eine Aktivierung förderlich, aber nicht erforderlich. Eine Aktivierung ist oft sehr vorteilhaft, um Kristallkeime auszubilden. Die Aktivierung kann insbesondere 30 auf Basis Titan erfolgen. Eine Aktivierung über 10 bis 30 Sekunden ist für Teile und

über 0,5 bis 5 Sekunden am Band oft ausreichend, auch wenn sie grundsätzlich über 0,1 Sekunden bis zu mindestens 5 Minuten dauern kann. Die Aktivierung kann auch länger als 5 Minuten genutzt werden, ist deswegen aber nicht wirkungsvoller. Es kann vorteilhaft sein, Kupfer oder/und einen der grundsätzlich bekannten Zusätze der 5 Aktivierung zuzugeben.

Es kann vorteilhaft sein, direkt auf die erste oder/und zweite Phosphatschicht eine Passivierungslösung aufzubringen, insbesondere durch Spritzen, Tauchen oder Walzen. Hierbei wird vorzugsweise eine Nachspülösung zur weiteren Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit und der Lackhaftung eingesetzt, die mindestens eine 10 Substanz auf Basis Cr, Ti, Zr, Ce oder/und anderer Seltenerdelemente einschließlich 15 Lanthan bzw. Yttrium, Tannin, Silan/Siloxan, Phosphor enthaltende self-assembling molecules, Phosphonate bzw. Polymere enthalten kann.

Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren können die phosphatierten Substrate mindestens einmal gespült und ggfs. nach einer oder zwischen zwei 15 Spülvorgängen mit einer Nachspülösung zur zusätzlichen Passivierung behandelt werden. Für das Spülen nach dem Phosphatisieren ist grundsätzlich jede reinere Wasserqualität geeignet. Es empfiehlt sich Leitungswasser oder vollentsalztes Wasser - z.B. ein Tauchen in kaltes Stadtwasser über 10 Sekunden - und anschließend im nächsten Spülschritt vollentsalztes Wasser - z.B. ein Sprühen von 20 kaltem VE-Wasser über 10 Sekunden. Beim Nachspülen kann insbesondere ein Zusatz z.B. von Zirkonhexafluorid oder von einer der grundsätzlich bekannten organischen Substanzen verwendet werden, wodurch eine nochmalige Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit und der Lackhaftung der Beschichtung erzielt werden kann.

25 Die Vorphosphatierung von Substraten ist vorteilhaft, wenn z.B. das vorphosphatierte Band anschließend umgeformt wird oder wenn Teile im korrosionsgeschützten Zustand zwischengelagert, verklebt oder/und verschweißt werden. Die derart vorbehandelten Substrate lassen sich dadurch wesentlich leichter umformen und sind korrosionsgeschützt. Es ist eine besonders vorteilhafte Verfahrensvariante, daß die

metallischen Oberflächen nach dem Vorphosphatieren geschweißt, verklebt oder/und umgeformt werden und ggf. danach erneut phosphatiert werden.

In den meisten Fällen sind die Phosphatieranlagen in der Automobilindustrie mit schwach alkalischen Reinigern ausgerüstet, in manchen Fällen jedoch auch mit stark 5 alkalischen Reinigern. Es war überraschend, daß die erfindungsgemäße erste kristalline Vorphosphatierungsschicht bei no-rinse-Verfahren mit erhöhtem Kationen-Gehalt gegen den Einfluß starker alkalischer Reiniger resisterter ist. Bei den üblicherweise angewandten kurzen Behandlungszeiten mit einem starken alkalischen Reiniger wurde die erfindungsgemäße erste Phosphatschicht nicht oder nur 10 geringfügig beeinträchtigt.

In einer besonders vorteilhaften Verfahrensvariante werden die zu beschichtenden Metallteile, vorzugsweise Metallbänder, erst mit einer ersten Phosphatierungslösung erfindungsgemäß beschichtet und anschließend werden sie, vorzugsweise als einzelne oder miteinander durch Fügen wie z.B. Kleben bzw. Schweißen verbundene 15 Teile, mit einer zweiten wässrigen, sauren Phosphatierungslösung benetzt, wobei diese zweite Lösung

- frei oder im wesentlichen frei ist von Nickel oder bis zu 8 g/L Nickelionen und
- 0 bis 20 g/L Zinkionen,
- 0 bis 12 g/L Manganionen,
- 5 bis 50 g/L Phosphationen, gerechnet als P_2O_5 .

Die Zusammensetzung der zweiten Phosphatierungslösung entspricht in den meisten Fällen einer grundsätzlich bekannten Phosphatierungslösung und auch das Verfahren zu ihrer Aufbringung ist üblicherweise bekannt, wobei diese zweite Lösung 25 in der Regel nicht aufgetrocknet wird. Während die erste Phosphatschicht vorzugsweise in einer Bandanlage aufgebracht wird, kann die zweite Phosphatschicht z.B. im Automobilwerk oder bei einem Gerätehersteller aufgebracht werden.

Mit der zweiten Phosphatierungslösung wird vorzugsweise eine Phosphatschicht mit folgender Zusammensetzung ausgebildet:

- 5 - frei oder im wesentlichen frei von Nickel oder mit einem Gehalt von bis zu 5 Gew.-% Ni,
- 5 bis 40 Gew.-% Zn,
- 1,5 bis 14 Gew.-% Mn und
- 20 bis 70 Gew.-% Phosphat, gerechnet als P_2O_5 .

Die auf dem Metallteil aufgebrachte erste oder/und zweite Phosphatschicht kann mit einem Öl, einer Dispersion oder einer Suspension, insbesondere mit einem Umformöl 10 oder Korrosionsschutzöl oder/und einem Schmierstoff wie einem Trockenschmierstoff z.B. mit einem Wachs-haltigen Gemisch, benetzt werden. Das Öl oder der Schmierstoff dient als zusätzlicher temporärer Korrosionsschutz und kann zusätzlich auch einen Umformvorgang erleichtern, wobei auch das umgeformte Metallteil eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit aufweist. Eine Beschichtung mit einem Öl kann 15 auch auf der zweiten Phosphatschicht von Interesse sein, wenn die zu lackierenden Teile zu einer weiter entfernten Lackieranlage transportiert werden sollen. Vorzugsweise wird nach dem Vorphosphatieren erst Öl aufgebracht, bevor das metallische Substrat verformt wird.

20 Eine ggf. vorhandene Öl-Auflage oder Schmierstoff-Auflage kann von bzw. aus der ersten oder zweiten Phosphatschicht entfernt werden, um die Beschichtung für die Lackierung, Umformung, Montage, zum Kleben oder zum Schweißen vorzubereiten. Das Öl muß für eine nachfolgende Lackierung entfernt werden, während es bei anderen Verfahrensgängen entfernt werden kann.

25 Die erfindungsgemäß phosphatbeschichteten Metallteile können in einer sogenannten Band-Anlage bei Bedarf beölt bzw. bei Bedarf entfettet oder/und gereinigt werden, bevor sie anschließend nachphosphatiert, umgeformt, geschweißt oder/und verklebt werden, bevor sie ggf. in einer Lackieranlage beschichtet werden.

Die mit einer ersten und ggf. auch zweiten Phosphatschicht versehenen Metallteile können mit einem Lack, mit einer andersartigen organischen Beschichtung oder/und

mit einer Klebstoffsicht beschichtet und ggf. danach umgeformt werden, wobei die derart beschichteten Metallteile zusätzlich mit anderen Teilen zusammengeklebt, mechanisch verbunden oder/und geschweißt werden können.

Es sind heute die unterschiedlichsten organischen Beschichtungen bekannt bzw. auf 5 einer Phosphatschicht einsetzbar. Hierbei fallen nicht alle organischen Beschichtungen unter die Definition von Lacken. Das Umformen, Verkleben bzw. Verschweißen kann auch in Gegenwart eines Öles erfolgen. Das Öl wird oft mit dem Reiniger vor Beginn des zweiten Phosphatierens entfernt. Die mit einer ersten oder/und zweiten Phosphatschicht versehenen Metallteile können entweder vor oder 10 erst nach dem Umformen oder/und Montieren mit einer Beschichtung versehen werden.

Die erfindungsgemäß phosphatbeschichteten Metallteile können für die Herstellung z.B. von Geräteverkleidungen bei Bedarf beölt, bei Bedarf umgeformt bzw. bei Bedarf entfettet oder/und gereinigt werden, bevor sie anschließend - falls gewünscht - in 15 einer Lackieranlage beschichtet werden. Aus ökonomischen Gründen wird vorzugsweise auf das Entölen vor dem Verkleben bzw. Verschweißen verzichtet.

Die erfindungsgemäß phosphatbeschichteten Metallteile können für die Herstellung z.B. von Automobilen beölt und umgeformt werden, wobei dann mehrere Metallteile 20 zusammengeschweißt, zusammengeklebt bzw. anderweitig verbunden werden und anschließend die montierten Teile entfettet oder/und gereinigt werden können, bevor sie anschließend in einer Lackieranlage beschichtet werden können.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichteten Metallteile können als 25 vorphosphatierte Metallteile für eine erneute Konversionsbehandlung oder für eine erneute Konversionsvorbehandlung insbesondere vor der Lackierung bzw. als vorbehandelte Metallteile - insbesondere für die Automobilindustrie - vor allem vor der Lackierung oder als endphosphatierte Metallteile, die ggf. noch nachträglich lackiert, andersartig organisch oder/und mit einer Folie beschichtet, mit einer Klebstoffsicht beschichtet, umgeformt, montiert oder/und zusammengeschweißt werden. Für das

Schweißen ist jedoch üblicherweise Voraussetzung, daß die Phosphatschicht nicht zu dick und eine ggf. auflagernde organische Beschichtung elektrisch leitfähig ist.

Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren können die mit einer ersten oder/und zweiten Phosphatschicht versehenen Metallteile mit einem Lack, mit einer 5 andersartigen organischen Beschichtung, mit einer Folie oder/und mit einer Klebstoffschicht beschichtet und ggf. umgeformt werden, wobei die derart beschichteten Metallteile zusätzlich mit anderen Teilen zusammengeklebt, zusammengeschweißt oder/und anderweitig miteinander verbunden werden können.

Es hat sich hierbei gezeigt, daß die erzeugte Phosphatschicht um so unempfindlicher 10 gegen wässrige Flüssigkeiten, Feuchtigkeit und andere beeinträchtigende, vor allem korrosive Medien ist, je kristalliner sie ausgebildet ist, insbesondere bei aufgetrockneten Schichten. Die erfindungsgemäße Phosphatschicht hat sich auch aufgrund ihrer Kristallinität als hervorragend unempfindlich erwiesen. Die Kristallinität hat sich überraschenderweise vor allem bei höheren und hohen Zink-Gehalten in 15 Verbindung mit einem hohen Peroxid-Gehalt insbesondere bei Aufrockenverfahren hervorragend ausgebildet. Noch bessere Kristallinität der Phosphatschicht und somit eine noch bessere Wasserfestigkeit und Beständigkeit dieser Schicht gegen z.B. alkalische Reiniger hat sich ergeben, wenn vor der Phosphatierung noch eine zusätzliche Aktivierung durchgeführt wird.

20 Auch ein Mix aus verschiedenen Materialien wie z.B. Metallteilen aus einem unbeschichteten Stahl und vorphosphatierten Metallteilen kann mit einem erfindungsgemäßen Verfahren problemlos gleichzeitig nebeneinander beschichtet werden.

Bei vormontierten oder montierten Metallteilen kann mit der Vorphosphatierung in 25 Hohlräumen auch ohne Auftrag eines Lackes ein besserer Korrosionsschutz als nach dem zitierten Stand der Technik erzielt werden.

Beim Vergleich von verschiedenartigen metallischen Oberflächen wie z.B. solchen von Stahl wie kaltgewalztem Stahl (CRS) und verzinkten Stählen wirkt sich die

- gleiche Phosphatierungslösung teilweise deutlich unterschiedlich aus. Die unterschiedliche Reaktivität der Oberflächen von schmelztauchverzinkten Stählen (HDG) und von elektrolytisch verzinkten Stählen (EG, mit höherer Reaktivität als HDG) wirkt sich auf den Zink-Gehalt im Bad deutlich aus. Bei HDG wirkt sich u.U. der
- 5 Gehalt an Aluminium in der HDG-Oberfläche negativ aus: Zur Optimierung der Phosphatierung bei HDG und bei Aluminium-Oberflächen ist dann ein Zusatz von Fluoriden in freier oder/und gebundener Form z.B. als Flußsäure bzw. Siliciumhexafluorid günstig.

Überraschend wurde festgestellt, daß das Vorphosphatieren unter Verwendung von

10 kupferfreien Phosphatierungslösungen mit einem Zn : Mn - Gewichtsverhältnis von kleiner 1 : 1 dazu führt, daß die Lackhaftungsergebnisse insbesondere auf verzinkter Oberfläche außergewöhnlich gut sind, wenn nach dem Vorphosphatieren und vor dem Lackieren gänzlich oder weitgehend Nickel-frei nachphosphatiert wurde. Außerdem wurde überraschend festgestellt, daß durch die weitgehende Vermeidung

15 des Nickel-Gehaltes die guten Eigenschaften einer Nickel-haltigen Vorphosphatierungsschicht bezüglich Korrosionsschutz, Umformbarkeit, Verklebbarkeit und Schweißbarkeit erhalten bleiben, im Falle der Verformbarkeit jedoch sogar zu noch besseren Ergebnissen führen. Für eine Vorphosphatierung eignet sich insbesonders zum Aufbringen einer rinse-Phosphatierung durch Spritzen

20 oder/und Tauchen bei Spritz-/Tauchzeiten etwa im Bereich von 3 bis 15 Sekunden und bei einer Temperatur vorzugsweise im Bereich von 45 bis 65 °C, vor allem bei verzinkten Oberflächen.

Außerdem ist es besonders vorteilhaft, daß die Bandgeschwindigkeit beim Auftrocknen einer Vorphosphatierungslösung auf das Band Werte bis zu mindestens

25 200 m/min gesteigert werden kann, wenn ausreichende Trocknungskapazität zur Verfügung gestellt wird. Bei den Auftrockenverfahren kann die Schwankung des Schichtgewicht deutlich verringert werden durch exaktes Einstellen des Flüssigkeitsfilms auf dem Band und ggf. auch durch das Vermeiden des Spülens.

Das Vorphosphatieren eignet sich insbesonders bei der Bandherstellung durch rinse-Verfahren, bei denen nach dem Aufbringen der Phosphatschicht gespült wird. Dieses Verfahren eignet sich vor allem für die Automobilproduktion.

Überraschenderweise ist die erfindungsgemäße Beschichtung bezüglich der 5 Korrosionsbeständigkeit und der Lackhaftung einer vergleichbaren Nickel-reichen Beschichtung gleichwertig, jedoch deutlich kostengünstiger und deutlich umweltverträglicher als die Nickel-reiche Beschichtung. Dabei ist es besonders überraschend, daß die hochwertige Beschichtungsqualität weitgehend unabhängig von dem gewählten Beschleuniger bzw. Beschleunigergemisch ist. Das 10 erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren ist außerdem unerwartet robust. Außerdem war es erstaunlich, daß die gleichen hochwertigen Eigenschaften über das Zn : Mn - Verhältnis in dem weiten Bereich von 0,5 : 1 bis 0,3 : 1 erzielt werden konnten. Darüber hinaus konnten die gleichen hochwertigen Eigenschaften auch außerhalb dieses Bereiches eingestellt werden, wenn die Zusammensetzung des 15 Bades entsprechend angepaßt wurde.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat gegenüber den bisher beschriebenen und praktizierten Verfahren den Vorteil, daß es bei geringeren Rohstoffkosten hervorragende Beschichtungen liefert und hierbei besonders umweltfreundlich ist. Aufgrund dessen, daß kein Nickel bei diesem Verfahren zugesetzt wird, gelangen 20 weniger Schwermetalle in das Abwasser, in den Phosphatschlamm und in den Schleifstaub. Im Vergleich zu ähnlichen Bädern besteht die Möglichkeit, die Badtemperatur beim Phosphatieren noch weiter abzusenken.

Mit den erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, einen komplettnickelfreien 25 Phosphatierungsprozeß für hohe Phosphatschichtqualitäten einzusetzen, beispielsweise als Vorbehandlung vor dem Lackieren.

Ein Konzentrat zum Ansetzen der Phosphatierungslösung oder eine Ergänzungslösung zum Ergänzen der Phosphatierungslösung kann insbesondere Zink, Mangan und Phosphorsäure enthalten, aber nur manchmal Alkalien oder/und Beschleuniger.

- Die erfindungsgemäß beschichteten Metallteile können als vorphosphatierte Metallteile für eine erneute Konversionsbehandlung oder für eine erneute Konversionsvorbehandlung - insbesondere vor der Lackierung - bzw. als vorbehandelte Metallteile - insbesondere für die Automobilindustrie - vor allem vor der
- 5 Lackierung oder als endphosphatierte Metallteile, die ggf. noch nachträglich lackiert, andersartig organisch beschichtet, mit einer Klebstoffsschicht beschichtet, umgeformt, montiert oder/und geschweißt werden. Sie können für die Herstellung von Komponenten oder Karosserieteilen bzw. vormontierten Elementen in der Automobil- oder Luftfahrtindustrie, in der Bauindustrie, in der Möbelindustrie, für die Herstellung
- 10 von Geräten und Anlagen, insbesondere Haushaltsgeräten, Meßgeräten, Kontrolleinrichtungen, Prüfeinrichtungen, Konstruktionselementen, Verkleidungen sowie von Kleinteilen verwendet werden.

Beispiele

- Der Gegenstand der Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen
- 15 näher erläutert.

Versuchsserie A:

Blechtafel aus elektrolytisch und parallel hierzu aus schmelztauchverzinktem bzw. mit Galvanneal® beschichtetem Stahlband wurden wie folgt behandelt:

Blechabmessungen: 300 x 200 x 0,7 mm.

- 20 Zunächst erfolgte eine Spritzreinigung in einem alkalischen Reinigerbad, danach ein kurzes dreimaliges Spülen mit Wasser. Nach dem Spülvorgang wurden die Blechtafeln durch Tauchen in eine Titanphosphat-haltige Aktivierungslösung mit anschließendem Abquetschen des Flüssigkeitsfilms für die erfindungsgemäße Applikation der Phosphatierungslösung vorbereitet. Die Phosphatierungslösung
- 25 wurde mittels eines Rollcoaters aufgetragen. Nach der Applikation der Phosphatierungslösung wurden die Bleche 30 sec bei 180 °C in einem Ofen

getrocknet (PMT = 80 °C). Das resultierende Schichtgewicht des eingetrockneten Flüssigkeitsfilms betrug etwa 1,5 g/m².

Im folgenden wird die Behandlungsfolge für das Aufrockenverfahren kurz dargestellt:

- Reinigen : Mit Gardoclean® 338, 8 g/L, 60 °C, 10 sec Spritzen
5 Spülen : Mit Kaltwasser, 10 sec Tauchen
Spülen : Mit Kaltwasser, 4 sec Spritzen
Spülen : Mit voll-entsalztem Wasser (= VEW), 5 sec Tauchen
Aktivieren : Mit Gardolene® V6513, 4 g/L in VEW, 5 sec Tauchen
Abquetschen: Mittels Abquetschwalze
10 Aufwalzen : Erste Phosphatierungslösung (siehe Tabelle 1) mit einem Rollcoater
Trocknen : Im Ofen bei 180 °C, 30 sec, PMT = 80 °C.

Im folgenden wird die Behandlungsfolge für die rinse-Verfahren kurz dargestellt:

- Reinigen : Mit Gardoclean® 338, 8 g/L, 60 °C, 10 sec Spritzen
Spülen : Mit Kaltwasser, 10 sec Tauchen
15 Spülen : Mit Kaltwasser, 4 sec Spritzen
Spülen : Mit voll-entsalztem Wasser (= VEW), 5 sec Tauchen
Aktivieren : Mit Gardolene® V6513, 4 g/L in VEW, 5 sec Tauchen
Aufsprühen : Erste Phosphatierungslösung (siehe Tabelle 1) 55 °C, bei Teilen:
2 min, bei Band: 2 bis 8 sec
20 Spülen : Mit Kaltwasser in Stadtwasserqualität, 15 sec
Spülen : In voll-entsalztem Wasser, 15 sec
Trocknen : Im Ofen bei 180 °C, 30 sec, PMT = 80 °C.

RB = rinse-Bandverfahren, RT = Teile-rinse-Verfahren, NR = no-rinse-Bandverfahren.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Vorphosphatierungslösungen in g/L bzw. Punkten der freien Säure (FS) bzw. Gesamtsäure nach Fischer (GSF).

	Zn	Mn	Ni	Cu	F _{gesamt}	P ₂ O ₆	NO ₃ *	H ₂ O ₂	FS	GSF
B 1 RB/RT	1,5	3,0	-	-	-	15	15,5	-	2,6	19,2
B 2 RB/RT+	1,74	2,15	-	-	-	15	15,5	-	2,6	19,2
B 3 RB/RT	1,74	2,15	-	-	0,9	15	-	0,1	3,4	19,2
B 4 RB/RT	3,0	1,0	-	-	-	15	15,5	-	2,6	19,2
B 5 RB	6,0	2,0	-	-	0,9	15	15,5	-	2,8	19,2
B 6 RB/RT	2,0	5,0	-	-	0,9	15	15,5	-	2,8	19,2
B 7 RB/RT+	1,5	3,0	-	-	-	15	-	0,1	2,6	19,2
B 8 RB/RT	1,2	1,0	-	-	0,9	15	15,5	-	2,0	19,2
B 9 RB/RT	2,0	0,6	-	-	0,9	15	15,5	-	2,2	19,2
B 10 RB/RT	0,25	6,0	-	-	-	15	15,5	-	2,8	19,2
B 11 NR	3,0	1,5	-	-	-	112	-	-	8,6	9,4
B 12 NR	3,0	6,0	-	-	-	112	-	-	7,6	9,4
B 13 NR	3,0	1,5	-	-	-	112	-	15	8,6	9,4
B 14 NR	3,0	6,0	-	-	-	112	-	15	8,6	9,4
B 15 NR	6,0	3,0	-	-	-	112	-	-	7,7	9,4
B 16 NR	6,0	12,0	-	-	-	112	-	-	5,8	9,4
B 17 NR+	6,0	3,0	-	-	-	112	-	15	7,7	9,4
B 18 NR	6,0	12,0	-	-	-	112	-	15	5,8	9,4
B 19 NR	9,0	4,5	-	-	-	112	-	-	6,8	9,4
B 20 NR	9,0	18,0	-	-	-	112	-	-	3,9	9,4
B 21 NR	9,0	4,5	-	-	-	112	-	15	6,8	9,4
B 22 NR+	9,0	18,0	-	-	-	112	-	15	3,9	9,4
B 23 NR	3,0	18,0	-	-	-	112	-	-	5,0	9,4
B 24 NR	3,0	18,0	-	-	-	112	-	15	5,0	9,4
B 25 NR	9,0	1,5	-	-	-	112	-	-	7,5	9,4
B 26 NR	9,0	1,5	-	-	-	112	-	15	7,5	9,4

	Zn	Mn	Ni	Cu	F _{gesamt}	P ₂ O ₅	NO ₃ *	H ₂ O ₂	FS	GSF
B 27 NR+ mit "Polymer"	9,0	18,0	-	-	-	112	-	15	7,5	9,4
VB 1 RB/RT	1,74	2,15	-	0,020	-	15	15,5	-	2,6	19,2
VB 2 RB/RT	1,70	2,0	1,3	-	-	13,5	12,0	-	2,9	19,0
VB 3 RB/RT	2,0	0,3	-	-	-	15	15,5	-	2,2	19,2
VB 4 RB/RT	9,0	0,3	-	-	-	15	15,5	-	3,5	19,2
VB 5 RB/RT	2,0	5,0	-	0,050	0,9	15	15,5	-	2,8	19,2
VB 6 RB/RT	1,95	0,8	2,0	-	0,9	15	15,5	-	2,8	19,2
VB 7 RB/RT	1,95	0,8	-	0,050	0,9	15	15,5	-	2,8	19,2
VB 8 RB/RT	3,0	2,5	2,0	-	0,9	15	15,5	-	3,0	19,2
VB 9 RB/RT	1,95	0,8	2,0	-	0,9	15	-	0,1	2,8	19,2
VB 10 NR	20,0	15,0	-	-	-	112	-	35	2,5	9,4
VB 11 NR	20,0	15,0	8,0	-	-	112	-	35	0,9	9,4
VB 12 NR	20,0	15,0	-	0,050	-	112	-	-	2,5	9,4
VB 13 NR	37,1	21,8	-	-	-	197	-	60	5,1	16,7
VB 14 NR	37,1	21,8	7,9	-	-	197	-	60	3,5	16,7
VB 15 NR	-	18,0	-	-	-	112	-	30	5,5	9,4
VB 16 NR	-	18,0	7,9	-	-	112	-	30	3,9	9,4
VB 17 NR	9,0	-	-	-	-	112	-	30	7,6	9,4
VB 18 NR	18,0	-	7,9	-	-	135	-	45	6,5	11,4

*als Zugabemenge

**als SiF₆

als HA

"auf Basis Vinylpyrrolidon

Für die Bestimmung der freien Säure bei no-rinse-Verfahren (NR) wurden 60 g des

- 5 Konzentrats genommen, aufgefüllt mit voll-entsalztem Wasser auf 1 l und dann für die Titration der freien Säure verwendet. Die freie Säure wurde im Falle der rinse-Verfahren eingestellt durch Zusatz von NaOH oder Na₂CO₃.

- Es ergab sich erstaunlicherweise bei den no-rinse-Verfahren eine klare Tendenz zu einer besseren Kristallinität der Phosphatschichten mit einem steigenden Kationen-
10 Gehalt des Verhältnisses Kationen : P₂O₅. Mit einer verbesserten Kristallinität sind diese Schichten auch beständiger gegen Wasser, flüssige Reinigungszusammensetzungen und andere Flüssigkeiten, so daß z.B.

Wasserspritzer, die auf die zwischengelagerten vorphosphatierten Bänder oder Bandabschnitte gelangen, nicht zu Flecken und anderen Markierungen führen, die in krassen Fällen durch die anschließend aufgebrachte Nachphosphatierungs- oder/und durch nachfolgende Lackschichten hindurch sichtbar bleiben können.

- 5 Die vorphosphatierten Probebleche wurden in einer Versuchsreihe bei den rinse-Verfahren unmittelbar danach entweder nur mit einem kathodischen Automobillauchlack oder mit einem Automobil-Lackgesamtaufbau lackiert und ergaben bei den üblichen Automobil-Lackprüfungen wie z.B. Gitterschnittprüfung nach Naßlagerung, VDA-Klima-Wechseltest usw. auch beinickelfreien Beschichtungen 10 teilweise ebenso gute Ergebnisse wie bei den Probeblechen, die zweimal erfindungsgemäß phosphatiert und anschließend lackiert wurden (Tabelle 3).

Die vorphosphatierten Bleche aus elektrolytisch verzinktem (EG) bzw. schmelztauchverzinktem Stahl (HDG) und schmelztauchlegierungsverzinktem Stahl mit einer Beschichtung auf Basis ZnFe (Galvanneal®) wurden verschiedenen 15 Umformversuchen unterworfen. Hierzu wurde auf allen vorphosphatierten und den nicht vorphosphatierten Probeblechen ein in der Automobilindustrie typischerweise verwendetes Umformöl Quaker® N6130 in einer Menge von ca. 0,5 g/m² aufgebracht

Versuchsserie B:

Die Versuchsserie B wurde an elektrolytisch verzinkten Stahlbändern bzw. an 20 schmelztauchverzinkten oder mit Galvanneal® beschichteten Stahlblechen durchgeführt.

Beim Vorphosphatisieren wurde ein Schichtgewicht des Phosphatüberzugs von ziemlich genau 1,5 g/m² erzielt. Die Vorphosphatierungsschicht hatte eine hervorragende Kristallinität und Beständigkeit gegen Wasser und andere 25 Flüssigkeiten bei den no-rinse-Verfahren, so daß keine Fleckenbildung auftrat z.B. aufgrund von Spritzwasser, das die Phosphatschicht benetzte, lösliche Bestandteile aufnahm und anschließend eintrocknete.

Danach wurden die vorphosphatierten bzw. nicht vorphosphatierten Bänder ggf. zerschnitten; alle Bandabschnitte wurden dann mild alkalisch gereinigt, gespült und mit einer Titan-haltigen Aktivierungslösung behandelt.

Tabelle 2: Zusammensetzungen der Nachphosphatierungslösungen 1 und 2 mit
5 Gehaltsangaben in g/L und Säure-Angaben in Punkten:

Nachphosphatierungslösung	1	2
Zn	1,40	1,40
Mn	1,00	1,00
Ni	0,00	1,00
P ₂ O ₅	14,0	14,0
NO ₃	5,00	5,00
NO ₂	0,0	0,1
Nitroguanidin	0,8	0,0
SiF ₆	1,30	1,30
Freie Säure	2,1	2,1
Gesamtsäure	28,5	29,3
Gesamtsäure nach Fischer	18,4	18,4
S-Wert	0,11	0,11

Ergebnisse der Prüfungen zu den Versuchsserien A und B:

Tabelle 3: Ergebnisse der Haftfestigkeits- und Korrosionsprüfungen an verzinkten
Oberflächen bei

- 10 1. Gitterschnitt-Prüfung nach DIN/EN ISO 2409 nach Lagerung über 40 h in 5 %iger
NaCl-Lösung (BMW-Spezifikation),
2. Steinschlag-Test gemäß VW-Spezifikation durchgeführt nach dem VDA-
Wechselfest über 12 Runden bzw.
3. Salzsprüh-Kondenswasser-Wechselfest über 12 Runden nach VDA 621-415.

B 1 bis VB 7 beziehen sich auf die Versuchsserie A. B 7 bis VB 13 beziehen sich auf die Versuchsserie B, bei der zusätzlich nachphosphatiert wurde.

B./VB.	N-Lsg. Nr. *	Gitterschnitt-Prüfung nach DIN/EN 2409		Steinschlag-Test nach VW-Sp.		Wechseltest nach VDA 621-415	
		Gt-Note		% Lackverlust		mm Unterwanderung	
		EG	HDG	EG	HDG	EG	HDG
B 1	-	1	1	3	5	< 1	< 1
B 4	-	5	5	80	100	4	5
B 12	-	1	1	5	1	1	< 1
B 14	-	0	1	1	1	< 1	< 1
B 19	-	2	3	5	10	< 1	1
B 20	-	1	1	1	1	< 1	< 1
VB 1	-	1	2	1	5	1	1
VB 2	-	2	2	5	5	< 1	1
VB 7	-	3	4	10	20	1	2,5
B 7	1	1	0	5	1	1	< 1
B 7	2	1	1	1	1	< 1	< 1
B 16	1	1	1	1	1	< 1	< 1
B 16	2	1	1	1	1	< 1	< 1
VB 12	1	1	3	1	10	< 1	1,5
VB 13	1	2	3	5	15	1	1 - 2

- N-Lsg. = Nachphosphatierungslösung gemäß Tabelle 2

Die Prüfungsergebnisse der Versuchsserie A zeigen auch ohne Nachphosphatierung bereits eine ausgezeichnete Lackhaftung und Korrosionsbeständigkeit. Die Ergebnisse sind teilweise so gut, daß die guten Ergebnisse wohl nicht oder nur wenig durch eine zusätzliche Nachphosphatierung verbessert werden können, wie der Vergleich mit den Prüfungsergebnissen der Versuchsserie B, bei der mit der Nachphosphatierungslösung 1 oder 2 nachphosphatiert wurde, andeutet. Es ergibt sich hieraus, daß die Art der Vorphosphatierung weitgehend über die Lackhaftungs- und Korrosionsbeständigkeitsergebnisse entscheidet und daß die Nachphosphatierung vielfach nur eine geringe oder sogar keine Rolle hierbei spielt. Mit der erfundungsgemäßen Vorphosphatierung werden im Vergleich zu der nicht-erfindungsgemäßen Vorphosphatierung hervorragende Ergebnisse erzielt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufbringen eines Phosphatüberzuges auf metallische Oberflächen durch Benetzen dieser Oberflächen mit einer wässrigen sauren Phosphatierungslösung, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierungslösung
 - 5 - 0,2 bis kleiner 10 g/L Zinkionen,
 - 0,5 bis 25 g/L Manganionen und
 - 2 bis 300 g/L Phosphationen, gerechnet als P_2O_5 , enthält und
 - bei dem der Phosphatierungslösung kein Kupfer und kein Nickelzugegeben wird,
10 wobei die auf diese Weise vorphosphatierten Metallteile anschließend umgeformt, mit anderen Metallteilen verklebt, mit anderen Metallteilen verschweißt oder/und nachphosphatiert werden und ggf. nachträglich noch mit mindestens einer Polymere, Copolymere, Crosspolymere, Oligomere,
15 Phosphonate, Silane oder/und Siloxane enthaltenden Beschichtung bzw. ggf. mit mindestens einer Lackschicht beschichtet werden.
2. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mit einer ersten oder ggf. zweiten Phosphatierungslösung ein Band in einer Bandanlage beschichtet wird, wobei der Phosphatüberzug entweder beim Benetzen des Bandes ausgebildet wird und anschließend das vorphosphatierte
20 oder auch nachphosphatierte Band gespült wird oder die erste oder zweite Phosphatierungslösung auf dem Band aufirocknet.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mit einer ersten oder ggf. zweiten Phosphatierungslösung metallische Teile z.B. durch Aufrakeln,
25 Spritzen, Sprühen oder/und Tauchen mit einer ersten oder zweiten Phosphatierungslösung benetzt werden, wodurch ein Phosphatüberzug ausgebildet wird, und ggf. anschließend gespült wird.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste oder ggf. zweite Phosphatierungslösung frei oder im wesentlichen frei ist von Nickel und frei oder im wesentlichen frei ist von Kupfer.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Summe der Kationen zu Phosphat-Ionen der ersten oder ggf. zweiten Phosphatierungslösung, gerechnet als P_2O_5 , im Bereich von 1 : 0,7 bis 1 : 23 liegt.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Zink : Phosphat - Gewichtsverhältnis der ersten oder ggf. zweiten Phosphatierungslösung im Bereich von 0,002 : 1 bis 5 : 1 gehalten wird, wobei Phosphat als P_2O_5 berechnet wird.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Zink : Mangan - Gewichtsverhältnis der ersten oder ggf. zweiten Phosphatierungslösung im Bereich von 0,05 : 1 bis 1 : 1 gehalten wird.
- 15 8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste oder ggf. zweite Phosphatierungslösung Gehalte an Fe^{2+} -Ionen im Bereich von bis zu 5 g/L enthält, insbesondere bei Eisen-Oberflächen.
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste oder ggf. zweite Phosphatierungslösung einen Gehalt an Natrium, Kalium, Kalzium oder/und Ammonium im Bereich von jeweils 0,01 bis 20 g/L aufweist.
- 20 10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste oder ggf. zweite Phosphatierungslösung einen Gehalt an Chlorid im Bereich von 0,01 bis 10 g/L oder/und einen Gehalt an Chlorat im Bereich von 0,01 bis 5 g/L aufweist.

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste oder ggf. zweite Phosphatierungslösung einen Gehalt an Ionen von Aluminium, Bor, Eisen, Hafnium, Molybdän, Silicium, Titan, Zirkonium, Fluorid oder/und komplexem Fluorid, insbesondere 0,01 bis 5 g/L Fluorid in freier oder/und gebundener Form, enthält.
5
12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste oder ggf. zweite Phosphatierungslösung Polymere, Copolymere oder/und Crosspolymere enthält, insbesondere solche von N-haltigen Heterocyclen, vorzugsweise der Vinylpyrrolidone.
- 10 13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste oder ggf. zweite Phosphatierungslösung mindestens einen Beschleuniger wie ein Peroxid, eine Substanz auf Basis Nitroguanidin, auf Basis Nitrobenzolsulfonsäure oder auf Basis Hydroxylamin, ein Chlorat, ein Nitrat, ein Perborat oder eine organische Nitroverbindung wie z.B. 15 Paranitrotoluolsulfonsäure enthält.
14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste oder ggf. zweite Phosphatierungslösung einen Peroxid-Zusatz, vorzugsweise H_2O_2 , in einer Konzentration im Bereich von 0,001 bis 120 g/L enthält, gerechnet als H_2O_2 .
- 20 15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste oder ggf. zweite Phosphatierungslösung einen Gehalt an mindestens einer Verbindung auf Basis von Ameisensäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Malonsäure, Milchsäure, Perborsäure, Weinsäure, Zitronensäure oder/und einer chemisch verwandten Hydroxycarbonsäure enthält.
- 25 16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine erste oder ggf. zweite Phosphatierungslösung eingesetzt wird, bei der der S-Wert als Verhältnis der freien Säure zur Gesamtsäure nach Fischer im Bereich von 0,01 und 0,9 liegt.

17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Menge der ersten oder ggf. zweiten Phosphatierungslösung im Bereich von 1 bis 12 ml/m² auf die Metallteile zum Auftröcknen aufgebracht wird.
- 5 18. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste oder ggf. zweite Phosphatierungslösung durch Aufsprühen, durch Aufwalzen, durch Fluten und anschließendes Abquetschen, durch Spritzen und anschließendes Abquetschen oder durch Tauchen und anschließendes Abquetschen auf dem Metallteil aufgebracht wird.
- 10 19. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste oder ggf. zweite Phosphatierungslösung beim Aufbringen eine Temperatur im Bereich von 10 bis 80 °C aufweist.
- 15 20. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der mit der ersten oder ggf. zweiten Phosphatierungslösung auf dem Metallteil gebildete Flüssigkeitsfilm auf der Oberfläche des Metallteils bei Temperaturen im Bereich von 20 und 120 °C bezogen auf PMT-Temperaturen aufgetrocknet wird.
- 20 21. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine erste oder ggf. zweite Phosphatierungslösung auf die Metallteile aufgebracht wird und hinterher gespült wird, wobei die aufgebrachte Vorphosphatschicht nach dem Trocknen ein Schichtgewicht im Bereich von 0,5 bis 12 g/m² aufweist.
- 25 22. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mit der ersten oder ggf. zweiten Phosphatierungslösung ein Phosphatüberzug mit einem Schichtgewicht der abgeschiedenen und getrockneten Phosphatschicht im Bereich von 0,2 bis 5 g/m² gebildet wird.

23. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallteile vor der Benetzung mit der ersten oder ggf. zweiten Phosphatierungslösung mit einer Aktivierungslösung oder Aktivierungssuspension benetzt werden.
- 5 24. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß direkt auf eine erste oder ggf. zweite Phosphatschicht eine Passivierungslösung aufgebracht wird, insbesondere durch Spritzen, Tauchen oder Walzen.
- 10 25. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die auf dem Metallteil aufgetrocknete erste oder ggf. zweite Phosphatschicht mit einem Öl, einer Dispersion oder einer Suspension, insbesondere einem Umformöl oder Korrosionsschutzöl oder/und einem Schmierstoff, benetzt wird.
- 15 26. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine evtl. vorhandene Öl-Auflage oder Schmierstoff-Auflage von bzw. aus der ersten oder ggf. zweiten Phosphatschicht entfernt wird.
- 20 27. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallteile nach dem Aufrocknen einer ersten Phosphatierungslösung mit einer zweiten wässrigen, sauren Phosphatierungslösung benetzt werden, wobei diese zweite Lösung
 - frei oder im wesentlichen frei ist von Nickel oder bis zu 8 g/L Nickelionen in der Phosphatierungslösung und
 - 0 bis 20 g/L Zinkionen,
 - 0 bis 12 g/L Manganionen und
 - 5 bis 50 g/L Phosphationen, gerechnet als P_2O_5 , enthält.
- 25 28. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mit einer ersten oder ggf. zweiten Phosphatschicht versehenen

Metalteile entweder vor oder erst nach dem Umformen oder/und Montieren mit einer Beschichtung entsprechend Anspruch 27 beschichtet werden.

29. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mit der zweiten Phosphatierungslösung eine Phosphatschicht mit folgender Zusammensetzung ausgebildet wird:
 - frei oder im wesentlichen frei von Nickel oder mit einem Gehalt von bis zu 5 Gew.-% Ni,
 - 5 bis 40 Gew.-% Zn,
 - 1,5 bis 14 Gew.-% Mn und
 - 20 bis 70 Gew.-% Phosphat, gerechnet als P_2O_5 .
- 10 30. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mit einer ersten oder ggf. zweiten Phosphatschicht versehenen Metalteile mit einem Lack, mit einer andersartigen, Polymere enthaltenden Beschichtung oder/und mit einer Klebstoffschicht beschichtet und ggf. umgeformt werden, wobei die derart beschichteten Metalteile zusätzlich mit anderen Metalteilen zusammengeklebt, zusammengeschweißt oder/und anderweitig miteinander verbunden werden können.
- 15 31. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 30 beschichteten Metalteile als vorphosphatierte Metalteile für eine erneute Konversionsbehandlung oder für eine erneute Konversionsvorbehandlung insbesondere vor der Lackierung bzw. als vorbehandelte Metalteile insbesondere für die Automobilindustrie vor allem vor der Lackierung oder als endphosphatierte Metalteile, die ggf. noch nachträglich lackiert, andersartig organisch beschichtet, mit einer Klebstoffschicht beschichtet, umgeformt, montiert oder/und zusammengeschweißt werden.
- 20 32. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 30 beschichteten Metalteile für die Herstellung von Komponenten oder Karosserieteilen bzw. vormontierten Elementen in der Automobil- oder Luftfahrtindustrie, in der Bauindustrie, in der Möbelindustrie, für die Herstellung
- 25

WO 02/070781

PCT/EP02/02270

- 41 -

von Geräten und Anlagen, insbesondere Haushaltsgeräten, Meßgeräten, Kontrollenrichtungen, Prüfseinrichtungen, Konstruktionselementen, Verkleidungen sowie von Kleinteilen.

WO 02/070781

1/1

PCT/EP02/02270

Page of drawing not submitted at the time of filing

Am4

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. September 2002 (12.09.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/070781 A3

(51) Internationale Patentklassifikation*: C23C 22/18, 22/36, 22/73

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, IIR, IIU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/02270

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AL, BE, CT, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BH, BJ, CI, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Internationales Anmeldedatum: 2. März 2002 (02.03.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 10 833.8 6. März 2001 (06.03.2001) DE

(27) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CHEMETALL GMBH [DE/DE]; Trakchner Straße 3, 60487 Frankfurt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KOLBERG, Thomas [DE/DE]; Veilchenweg 7, 64646 Heppenheim (DE). WETZRECK, Hardy [DE/DE]; Werner-Hockelmann-Straße 86, 65934 Frankfurt (DE). BITTNER, Klaus [DE/DE]; Berger Straße 329, 60385 Frankfurt (DE).

(28) Veröffentlichungsdatum des internationales Recherchenberichts: 13. November 2003

(74) Anwalt: UPPENA, Franz; Patente, Marken und Lizenzen, 53839 Troisdorf (DE).

Zur Erklärung der Zwei-buchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR APPLYING A PHOSPHATE COATING AND USE OF METAL PARTS COATED IN THIS MANNER

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM AUFBRINGEN EINES PHOSPHATÜBERZUGES UND VERWENDUNG DER DERART PHOSPHATIERTEN METALLTEILE

WO 02/070781 A3

(57) Abstract: The invention relates to a method for applying a phosphate coating to metallic surfaces by wetting said surfaces with an aqueous acidic phosphatizing solution. Said method is characterized in that the phosphatizing solution contains: from 0.2 up to less than 10 g/l zinc ions, 0.5 to 25 g/l manganese ions and 2 to 300 g/l phosphate ions, calculated as P_2O_5 . In said method, no copper or nickel is added to the phosphatizing solution. The metal parts that have been pre-phosphatized in this manner are then shaped, bonded to other metal parts, welded to other metal parts and/or phosphatized again and optionally are then coated with a coating containing at least one polymer, or with at least one paint layer.(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen eines Phosphatüberzuges auf metallische Oberflächen durch Benetzen dieser Oberflächen mit einer wässrigen sauren Phosphatierungslösung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Phosphatierungslösung - 0,2 bis kleiner 10 g/l Zinkionen, - 0,5 bis 25 g/l Manganionen und - 2 bis 300 g/l Phosphationen, gerechnet als P_2O_5 , enthält und - bei dem der Phosphatierungslösung kein Kupfer und kein Nickel zugegeben wird, wobei die auf diese Weise vorphosphatierten Metallteile anschließend umgeformt, mit anderen Metallteilen verklebt, mit anderen Metallteilen verschweißt oder/und nachphosphatiert werden und ggf. nachträglich noch mit mindestens einer Polymeren enthaltenden Beschichtung bzw. mit mindestens einer Lackschicht beschichtet werden.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int'l Application No PCT/EP 02/02270
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7 C23C22/18 C23C22/36 C23C22/73		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 7 C23C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 197 40 953 A (HENKEL KGAA) 18 March 1999 (1999-03-18) page 4, line 23-29; claims 1-6; examples A, B	1-7, 13, 16, 18, 19, 22-25, 27, 28, 30-32
X	DE 44 33 946 A (HENKEL KGAA) 28 March 1996 (1996-03-28) page 49-56; claims 1-15; examples 2, 11, 12, 26-30 ----	1-8, 13, 16, 18-22 -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents:		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
E earlier document but published on or after the international filing date		
L document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
12 September 2003		19/09/2003
Name and mailing address of the ISA		Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5018 Patenttaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3015		Torfs, F

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Inte rnal Application No PCT/EP 02/02270
C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 197 49 508 A (HENKEL KGAA) 12 May 1999 (1999-05-12) page 1, line 1-30; claims 1-6; examples 3,4 ----	1-4,6, 11,12, 17-20, 27,32
X	WO 95 07370 A (HENKEL KGAA ;ROLAND WOLF ACHIM (DE); GOTZWALD KARL HEINZ (DE); BRA) 16 March 1995 (1995-03-16) page 9, paragraph 4; claims 1-8,12-16; table 1 ----	1,4,6, 11,13, 18,19,23
X	DE 42 10 513 A (HENKEL KGAA) 7 October 1993 (1993-10-07) cited in the application page 5, line 20-35 ----	1,6,7,13
A	WO 94 28193 A (VENNSCHOTT HUBERT ;HENKEL KGAA (DE); KARMASCHEK UWE (DE); ROLAND A) 8 December 1994 (1994-12-08) claims 1,8,9 ----	1
P,X	WO 01 40546 A (BASTIAN MARCO ;HENKEL KGAA (DE); KUHM PETER (DE); BROUWER JAN WILL) 7 June 2001 (2001-06-07) page 18, line 1 -page 19, line 15; claims 1-3 ----	1,4-6, 11,13
P,X	DE 100 10 355 A (CHEMETALL GMBH) 13 September 2001 (2001-09-13) page 4, line 63 -page 5, line 50; claims 1-24; examples 2,4-7 ----	1-32

Form PCT/ISA/2/0 (continuation of record sheet) (MAY 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Appl. No.
PCT/EP 02/02270

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members(s)	Publication date
DE 19740953	A 18-03-1999	DE 19740953 A1 CA 2303877 A1 WO 9914397 A1 EP 1019564 A1	18-03-1999 25-03-1999 25-03-1999 19-07-2000
DE 4433946	A 28-03-1996	DE 4433946 A1 AT 182632 T CA 2200893 A1 DE 59506484 D1 WO 9609422 A1 EP 0774016 A1 ES 2135090 T3 JP 10505881 T US 5976272 A	28-03-1996 15-08-1999 28-03-1996 02-09-1999 28-03-1996 21-05-1997 16-10-1999 09-06-1998 02-11-1999
DE 19749508	A 12-05-1999	DE 19749508 A1 AT 221144 T AU 735849 B2 AU 1555399 A BR 9813180 A CA 2309581 A1 DE 59804925 D1 WO 9924638 A1 EP 1029111 A1 ES 2180217 T3 HU 0100106 A2 JP 2001522941 T US 6537387 B1 ZA 9810120 A	12-05-1999 15-08-2002 19-07-2001 31-05-1999 22-08-2000 20-05-1999 29-08-2002 20-05-1999 23-08-2000 01-02-2003 28-05-2001 20-11-2001 25-03-2003 10-05-1999
WO 9507370	A 16-03-1995	DE 4330104 A1 DE 4341041 A1 AT 162233 T AU 678284 B2 AU 7537394 A BR 9407485 A CN 1129961 A, B CZ 9600673 A3 DE 59405046 D1 WO 9507370 A1 EP 0717787 A1 ES 2111949 T3 JP 3348856 B2 JP 9502224 T TR 28017 A US 5792283 A ZA 9406813 A	09-03-1995 08-06-1995 15-01-1998 22-05-1997 27-03-1995 25-06-1996 28-08-1996 11-12-1996 19-02-1998 16-03-1995 26-06-1996 16-03-1998 20-11-2002 04-03-1997 27-12-1995 11-08-1998 08-03-1995
DE 4210513	A 07-10-1993	DE 4210513 A1 AT 138112 T CA 2133455 A1 DE 59206327 D1 WO 9320259 A1 EP 0633950 A1 ES 2086782 T3 JP 7505445 T US 6197126 B1	07-10-1993 15-06-1996 14-10-1993 20-06-1996 14-10-1993 18-01-1995 01-07-1996 15-06-1995 06-03-2001

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

page 1 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 02/02270

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9428193	A 08-12-1994	DE 4317217 A1 01-12-1994 AU 675328 B2 30-01-1997 AU 6844294 A 20-12-1994 CA 2163621 A1 08-12-1994 DE 59403473 D1 28-08-1997 WO 9428193 A1 08-12-1994 EP 0700452 A1 13-03-1996 ES 2104390 T3 01-10-1997 JP 8510505 T 05-11-1996 US 5584946 A 17-12-1996	
WO 0140546	A 07-06-2001	DE 19958192 A1 07-06-2001 AU 2508301 A 12-06-2001 WO 0140546 A1 07-06-2001 TW 500828 B 01-09-2002	
DE 10010355	A 13-09-2001	DE 10010355 A1 13-09-2001 AU 4067901 A 17-09-2001 CA 2373145 A1 13-09-2001 CN 1372602 T 02-10-2002 WO 0166826 A1 13-09-2001 EP 1235949 A1 04-09-2002	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1996)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Int. nationale Aktenzeichen PCT/EP 02/02270
A. KLASSERFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C23C22/18 C23C22/36 C23C22/73		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole) IPK 7 C23C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGEBEHRENE UNTERLAGEN		
Kategorie ¹	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 197 40 953 A (HENKEL KGAA) 18. März 1999 (1999-03-18) Seite 4, Zeile 23-29; Ansprüche 1-6; Beispiele A,B	1-7,13, 16,18, 19, 22-25, 27,28, 30-32
X	DE 44 33 946 A (HENKEL KGAA) 28. März 1996 (1996-03-28) Seite 49-56; Ansprüche 1-15; Beispiele 2,11,12,26-30 ---	1-8,13, 16,18-22 -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>“A” Veröffentlichung, die die im einzelnen Stand der Technik definiert, aber nicht zum Mindestprästoff gehörend ist.</p> <p>“E” älteres Dokument, das jedoch erst am späteren Tag vom Internationalen Anmelddatum veröffentlicht worden ist.</p> <p>“L” Veröffentlichung, die gleichzeitig mit einem Patentanspruch zweckmäßig oder schriftlich angeführt, damit durch die Veröffentlichungssachen die Veröffentlichung nicht verhindert werden kann. In Rechtsprechung genannte Veröffentlichungen kann bei Bedarf soll diese aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wurde ausgerufen).</p> <p>“O” Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht.</p> <p>“P” Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmelddatum, aber nach dem Anmelddatum veröffentlicht worden ist.</p>		
<p>** Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmelddatum oder dem Patentfamilienanmeldatum veröffentlicht worden ist, was mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie dient.</p> <p>*** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beantragte Erfüllung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderliche Täglichkeit beurteilt werden.</p> <p>**** Veröffentlichung, die sich auf eine Veröffentlichung bezieht, die die beantragte Erfüllung kann nicht als zu veröffentlichter Tag/Ort beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Veröffentlichungen einen anderen Tag/Ort als die beantragte Erfüllung.</p> <p>** Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist.</p>		
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche 12. September 2003		Abschlussdatum des internationalen Recherchenberichts 19/09/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentstra 2 NL - 2203 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-0040 Tx. 51 651 epo nl Fax. (+31-70) 340-3016		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Int. nationales Aktenzeichen PCT/EP 02/02270
C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGEGEHENDE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 197 49 508 A (HENKEL KGAA) 12. Mai 1999 (1999-05-12) Seite 1, Zeile 1-30; Ansprüche 1-6; Beispiele 3,4 ---	1-4,6, 11,12, 17-20, 27,32
X	WO 95 02370 A (HENKEL KGAA ;ROLAND WOLF ACHIM (DE); GOTZWALD KARL HEINZ (DE); BRA) 16. März 1995 (1995-03-16) Seite 9, Absatz 4; Ansprüche 1-8,12-16; Tabelle 1 ---	1,4,6, 11,13, 18,19,23
X	DE 42 10 513 A (HENKEL KGAA) 7. Oktober 1993 (1993-10-07) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 20-35 ---	1,6,7,13
A	WO 94 28193 A (VENNSCHOTT HUBERT ;HENKEL KGAA (DE); KARNASCHEK UWE (DE); ROLAND A) 8. Dezember 1994 (1994-12-08) Ansprüche 1,8,9 ---	1
P,X	WO 01 40546 A (BASTIAN MARCO ;HENKEL KGAA (DE); KUHM PETER (DE); BROUWER JAN WILL) 7. Juni 2001 (2001-06-07) Seite 18, Zeile 1 -Seite 19, Zeile 15; Ansprüche 1-3 ---	1,4-6, 11,13
P,X	DE 100 10 355 A (CHEMETALL GMBH) 13. September 2001 (2001-09-13) Seite 4, Zeile 63 -Seite 5, Zeile 50; Ansprüche 1-24; Beispiele 2,4-7 ---	1-32

Formblatt PCT/ISA219 (Fortschreibung von Blatt 2) (Auli 1/2003)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT				Inte	seine Aktenzeichen
				PCT/EP 02/02270	
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglieder der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
DE 19740953	A 18-03-1999	DE 19740953 A1 CA 2303877 A1 WO 9914397 A1 EP 1019564 A1		18-03-1999 25-03-1999 25-03-1999 19-07-2000	
DE 4433946	A 28-03-1996	DE 4433946 A1 AT 182632 T CA 2200893 A1 DE 59506484 D1 WO 9609422 A1 EP 0774016 A1 ES 2135090 T3 JP 10505881 T US 5976272 A		28-03-1996 15-08-1999 28-03-1996 02-09-1999 28-03-1996 21-05-1997 16-10-1999 09-06-1998 02-11-1999	
DE 19749508	A 12-05-1999	DE 19749508 A1 AT 221144 T AU 735849 B2 AU 1558399 A BR 9813180 A CA 2309581 A1 DE 59804925 D1 WO 9924638 A1 EP 1029111 A1 ES 2180217 T3 HU 0100106 A2 JP 2001522941 T US 6537387 B1 ZA 9810120 A		12-05-1999 15-08-2002 19-07-2001 31-05-1999 22-08-2000 20-05-1999 29-08-2002 20-05-1999 23-08-2000 01-02-2003 28-05-2001 20-11-2001 25-03-2003 10-05-1999	
WO 9507370	A 16-03-1995	DE 4330104 A1 DE 4341041 A1 AT 162233 T AU 678284 B2 AU 7537394 A BR 9407485 A CN 112961 A ,B CZ 9600673 A3 DE 59405046 D1 WO 9507370 A1 EP 0717787 A1 ES 2111949 T3 JP 3348856 B2 JP 9502224 T TR 28017 A US 5792283 A ZA 9406813 A		09-03-1995 08-06-1995 15-01-1998 22-05-1997 27-03-1995 25-06-1996 28-08-1996 11-12-1996 19-02-1998 16-03-1995 26-06-1996 16-03-1998 20-11-2002 04-03-1997 27-12-1995 11-08-1998 08-03-1995	
DE 4210513	A 07-10-1993	DE 4210513 A1 AT 138112 T CA 2133455 A1 DE 59206327 D1 WO 9320259 A1 EP 0633950 A1 ES 2086782 T3 JP 7505445 T US 6197126 B1		07-10-1993 15-06-1996 14-10-1993 20-06-1996 14-10-1993 18-01-1995 01-07-1996 15-06-1995 06-03-2001	

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie), (d) 1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In
nationale Adresszeichen
PCT/EP 02/02270

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9428193	A	08-12-1994	DE 4317217 A1 AU 675328 B2 AU 6844294 A CA 2163621 A1 DE 59403473 D1 WO 9428193 A1 EP 0700452 A1 ES 2104390 T3 JP 8510505 T US 5584946 A	01-12-1994 30-01-1997 20-12-1994 08-12-1994 28-08-1997 08-12-1994 13-03-1996 01-10-1997 05-11-1996 17-12-1996
WO 0140546	A	07-06-2001	DE 19958192 A1 AU 2508301 A WO 0140546 A1 TW 500828 B	07-06-2001 12-06-2001 07-06-2001 01-09-2002
DE 10010355	A	13-09-2001	DE 10010355 A1 AU 4067901 A CA 2373145 A1 CN 1372602 T WO 0168826 A1 EP 1235949 A1	13-09-2001 17-09-2001 13-09-2001 02-10-2002 13-09-2001 04-09-2002

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie), Juli 1992

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 23 C 22/36	C 23 C 22/36	
C 23 C 22/42	C 23 C 22/42	

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU, ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・AINZEL

(72)発明者 トーマス コールベルク

ドイツ連邦共和国 ヘッペンハイム ファイルヒエンヴェーク 7

(72)発明者 ハーディ ヴィーツオレック

ドイツ連邦共和国 フランクフルト ヴェルナー - ボッケルマン - シュトラーセ 8 6

(72)発明者 クラウス ピットナー

ドイツ連邦共和国 フランクフルト ベルガー シュトラーセ 3 2 9

F ターム(参考) 4D075 AA02 AA04 AB01 AC12 AC19 AC22 AC23 AC49 AC57 BB24Z
 BB65Z BB75Y BB92Y BB93Z CA13 CA33 DA01 DA03 DA06 DA11
 DB01 DB02 DB05 DB06 DB07 DC01 DC05 DC08 DC10 DC12
 DC13 DC15 DC18 DC21 DC38 EA06 EA07 EB13 EB14 EB19
 EB22 EB32 EB33 EB35 EB38 EB43 EC01 EC07 EC54
 4K026 AA02 AA12 AA13 AA22 BA03 BB06 BB08 CA13 CA23 CA28
 CA29 CA32 CA34 CA35 CA38 CA39 DA02 DA03 DA11 EA06