

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0 361 375
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 89117708.1

51 Int. Cl.⁵: **C23C 22/17**

22 Anmeldetag: 26.09.89

30 Priorität: 27.09.88 JP 241577/88

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.04.90 Patentblatt 90/1464 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL SE71 Anmelder: **NIHON PARKERIZING CO., LTD.**
15-1, 1-Chome, Nihonbashi
Chuo-ku Tokyo 103(JP)72 Erfinder: **Kano, Seishi**
35-13-404, Daikan-Cho
Hiratsuka-Shi Kanagawa-Ken(JP)
Erfinder: **Takagi, Shinji**
1399-18, Fukaya
Ayase-Shi Kanagawa-Ken(JP)
Erfinder: **Miyawaki, Toshi**
12-12-1-313, Sumiredaira
Hiratsuka-Shi Kanagawa-Ken(JP)74 Vertreter: **Rieger, Harald, Dr.**
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt a.M.(DE)

64 Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen.

57 Bei einem Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf Metalloberflächen mit Hilfe von Phosphatierungslösungen auf Basis Zinkphosphat, die zusätzlich Nickel enthalten, arbeitet man mit einer Phosphatierungslösung, die 0,3 bis 5 g/l, vorzugsweise 1 bis 3 g/l, Ameisensäure (ber. als HCOO) enthält.

Vorzugsweise enthalten die Phosphatierungslösungen 0,5 bis 2 g/l, insbesondere 0,7 bis 1,5 g/l Zink, 10 bis 25 g/l Phosphat (ber. als PO₄) und zusätzlich 0,5 bis 3 g/l Nickel, 0,3 bis 1,5 g/l Mangan und 0,5 bis 2,0 g/l einfaches und/oder komplexes Fluorid (ber. als F).

Das Verfahren dient insbesondere der Erzeugung von Phosphatüberzügen auf Stahl, verzinktem Stahl und/oder legierungsverzinktem Stahl sowie der Vorbereitung von Metalloberflächen für die Elektrotauchlackierung, insbesondere die kathodische Elektrotauchlackierung.

EP 0 361 375 A1

Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf Metalloberflächen mit Hilfe von Phosphatierungslösungen auf Basis Zinkphosphat, die zusätzlich Nickel und Ameisensäure enthalten, sowie dessen Anwendung im Tauchen zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf Stahl, verzinktem Stahl und/oder legierungsverzinktem Stahl, insbesondere als Vorbereitung der Metalloberflächen für die Elektrotauchlackierung.

Es ist bekannt, Phosphatüberzüge auf Oberflächen von Stahl, verzinktem Stahl oder legierungsverzinktem Stahl mit Hilfe von Phosphatierungslösungen zu erzeugen, die dem Zink/Nickel-Phosphat-System angehören. Sofern die zu behandelnden Oberflächen aus sogenannten Verbundmetallen, wie Stahl und verzinktem Stahl und/oder legierungsverzinktem Stahl bestehen, hat sich der Einsatz von Phosphatierungs-
 10 lösungen des Zink/Nickel/Mangan-Phosphat-Systems eingeführt. Die nach diesen Verfahren erzeugten Phosphatüberzüge erhöhen die Korrosionsbeständigkeit der behandelten Metalloberflächen und die Haftung eines nachträglich aufgetragenen Anstriches, insbesondere wenn der Lack durch Elektrotauchlackierung aufgebracht wird.

Die Wirkung des Nickels in den vorgenannten Phosphatierungssystemen besteht insbesondere darin, die Korrosionsbeständigkeit nach einer anschließenden Lackierung zu steigern, die des Mangans, die zur Verbesserung für die kationische Elektrotauchlackierung erforderliche Alkalibeständigkeit zu erhöhen. Die Gegenwart von Mangan trägt darüber hinaus zur Verbesserung der sogenannten Naßhaftung bei.

Die vorgenannten Phosphatierungssysteme enthalten neben Zink und Nickel bzw. Zink, Nickel und Mangan, Beschleuniger, die insbesondere Nitrationen, Chlorationen, Nitritationen und/oder Nitrobenzolsulfonsäure sein können. Die Anwendung der Phosphatierungslösungen erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von 30 bis 60 °C, wobei Tauchverfahren, Spritzverfahren oder kombinierte Tauch-Spritzverfahren üblich sind.

Aufgrund der Erkenntnis, daß ein erhöhter Nickelgehalt im Phosphatüberzug die Korrosionsbeständigkeit insbesondere der phosphatierten und lackierten Metalloberflächen erhöht, hat man versucht, durch Erhöhung des Nickelgehaltes in der Phosphatierungslösung den Nickelgehalt in der Schicht zu erhöhen. Hohe Konzentrationen an Nickelionen in der Phosphatierungslösung sind jedoch mit hohen Kosten verbunden. Weiterhin hat sich gezeigt, daß bei gleichzeitiger Gegenwart von Manganionen der Nickelgehalt im Phosphatüberzug nicht in dem erwarteten Ausmaß gesteigert werden kann. Auf einen gewissen Anteil von Manganionen in der Phosphatierungslösung wird jedoch ungerne verzichtet, da ansonsten die Alkalibeständigkeit und die Naßhaftung des erzeugten Phosphatüberzuges absinken.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Phosphatierverfahren zur Behandlung von Metalloberflächen bereitzustellen, das zu Phosphatüberzügen hoher Qualität, insbesondere hoher Korrosionsbeständigkeit führt, und für eine ausgezeichnete Naßhaftung des anschließend aufgetragenen Lackfilmes verantwortlich ist, und das dennoch in einfacher Weise durchführbar ist.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung bringt, die 0,3 bis 5 g/l Ameisensäure (ber. als HCOO) enthält.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß durch den vorgenannten Gehalt der Phosphatierungslösung an Ameisensäure selbst bei vergleichsweise niedrigen Nickelkonzentrationen Phosphatüberzüge mit relativ hohen Nickelanteilen erhalten werden können.

Der Gehalt an Ameisensäure bzw. an Formiat kann herbeigeführt werden, indem man der Phosphatierungslösung Ameisensäure als solche oder aber Salze der Ameisensäure, wie Alkaliformiat, Erdalkaliformiat, Ammoniumformiat oder Schwermetallformiate zusetzt. Besonders geeignete Verbindungen sind Natriumformiat, Kaliumformiat, Kalziumformiat, Bariumformiat, Ammoniumformiat, Nickelformiat, Kobaltformiat, Eisen-
 45 (III)-formiat und Manganformiat. Die Konzentrationen im Bereich von 0,3 bis 5 g/l sind insofern von Bedeutung, als bei einer Zugabe entsprechend einer Konzentration < 0,3 g/l die Wirkung hinsichtlich der Abscheidung von Nickelionen auf der zu behandelnden Metalloberfläche unzureichend ist, wohingegen bei Zusätzen von mehr als 5 g/l eine Steigerung des Effektes praktisch nicht mehr zu erreichen ist. Besonders vorteilhaft ist es, die Zugabe an Ameisensäure bzw. Formiat derart zu bemessen, daß eine Konzentration
 50 von 1,0 bis 3,0 g/l resultiert.

Eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung zu bringen, die 0,5 bis 2 g/l Zink enthält. Bei Zinkkonzentrationen von weniger als 0,5 g/l ist ein einheitlicher Phosphatüberzug praktisch nicht mehr zu erzielen, wohingegen bei Konzentrationen von oberhalb 2 g/l der Anteil an Hopeit ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O$) im Phosphatüberzug steigt und damit dessen Eignung als Haftgrund für eine anschließende Elektrotauchlackierung abnimmt. Besonders

günstige Ergebnisse werden erzielt, wenn der Zinkgehalt in der Phosphatierlösung 0,7 bis 1,5 g/l beträgt.

Gemäß einer weiteren zweckmäßigen Ausführungsform der Erfindung sollten die Metalloberflächen mit Phosphatierlösung in Berührung gebracht werden, die 0,5 bis 3,0 g/l Nickel enthalten. Bei einer Konzentration von weniger als 0,5 g/l besteht die Gefahr, daß trotz Gegenwart der reduzierend wirkenden Ameisensäure bzw. des reduzierend wirkenden Formiats die abgeschiedene Nickelmenge unzureichend ist, so daß der erzielte Korrosionswiderstand des Phosphatüberzuges und dessen Haftvermittlung gegenüber einem anschließend aufgetragenen Lackfilm nicht das Optimum erreichen. Bei Überschreiten einer Konzentration von 3 g/l ist eine zusätzliche Steigerung der Qualität des erzeugten Phosphatüberzuges nicht mehr zu erreichen. In der Regel ist bereits eine Konzentration von 2 g/l Nickel vollkommen ausreichend.

Der Zusatz an Manganionen, der insbesondere bei teilweise verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl für eine Erhöhung der Alkalibeständigkeit des Phosphatüberzuges und der Naßhaftung des anschließend aufgetragenen Lackes verantwortlich ist, sollte entsprechend einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung im Bereich von 0,3 bis 1,5 g/l liegen. Sofern die Konzentration höher als 1,5 g/l beträgt, können sich die Eigenschaften des Phosphatüberzuges insbesondere hinsichtlich des Korrosionswiderstandes verschlechtern. In der Regel ist es ausreichend, wenn der Mangangehalt der Phosphatierlösung 1 g/l beträgt. Bei Konzentrationen der Manganionen unterhalb 0,3 g/l ist der angestrebte Effekt in dem erforderlichen Ausmaß nicht mehr zu erreichen.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung bestehen darin, die Metalloberflächen mit einer Phosphatierlösung in Berührung zu bringen, die 10 bis 25 g/l Phosphat (ber. als PO_4) bzw. 0,5 bis 2,0 g/l einfaches und/oder komplexes Fluorid (ber. als F) enthält. Die Fluoridionen können als Fluorwasserstoffsäure oder als komplexe Fluoride, beispielsweise in Form von Fluorosilikat oder Fluorborat, in die Lösung eingebracht werden. Der Zusatz von Fluoriden dient insbesondere der schnellen Ausbildung des Phosphatüberzuges bereits bei niedrigen Temperaturen, der Verfeinerung der Phosphatkristalle und der Erhöhung des Phosphophyllitanteils ($\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) im Phosphatüberzug bei Behandlung von Stahloberflächen. Sofern der Fluoridgehalt weniger als 0,5 g/l beträgt, ist die erzielte Wirkung gegebenenfalls zu gering, während bei Konzentrationen oberhalb von 2,0 g/l eine zusätzliche Verbesserung der Wirkung nicht mehr erzielt wird.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommende Phosphatierlösung enthält in aller Regel Oxidationsmittel, die die Überzugsbildung beschleunigen. Entsprechend einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung werden als Beschleuniger Nitrat-, Chlorat-, Nitrit- und/oder Nitrobenzolsulfonationen einzeln oder in beliebiger Kombination eingesetzt. Die Konzentrationen sollten hinsichtlich der Nitrationen 2 bis 15 g/l, hinsichtlich der Chlorationen 0,1 bis 1 g/l, hinsichtlich der Nitritationen 0,01 bis 0,2 g/l und hinsichtlich der Nitrobenzolsulfonationen 0,3 bis 2,0 g/l betragen. Bei Konzentrationen der Beschleuniger unterhalb der angegebenen Untergrenzen ist die erzielte Beschleunigungswirkung üblicherweise nicht ausreichend, während bei Konzentrationen oberhalb der Obergrenze eine zusätzliche beschleunigende Wirkung nicht mehr zu erreichen ist oder aber infolge des Eintrags in die Phosphatschicht anderweitig nachteilige Wirkungen auftreten können.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in den üblichen Verfahrensgang der Erzeugung von Phosphatüberzügen integriert, indem die zu behandelnden Metalloberflächen zunächst einer gründlichen Reinigung, dann einer Aktivierung, beispielsweise mit kolloidalem Titanphosphat, und anschließend der Phosphatierbehandlung unterworfen werden. Die Phosphatierbehandlung erfolgt zweckmäßigerweise bei einer Temperatur im Bereich von 20 und 55 °C für die Dauer von 30 bis 180 sec.

Entsprechend einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung geschieht die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens im Tauchen.

Das Verfahren ist mit besonderem Vorteil auf die Erzeugung von Phosphatüberzügen auf Stahl, verzinktem Stahl und/oder legierungsverzinktem Stahl anwendbar. Die Verzinkung kann sowohl auf elektrolytischem Wege als auch durch Feuerverzinken erfolgen. Besonders geeignete Zinklegierungen sind Zink-Nickel- und Zink-Eisen-Legierungen. Die zu behandelnden Metalloberflächen können in Form von Blech oder Band, aber auch als bereits verformte Werkstücke, beispielsweise als Automobilkarosserien, vorliegen. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere für die Vorbereitung von Metalloberflächen für die anschließende Lackierung, wobei die Elektrotauchlackierung und hierbei die kathodische Elektrotauchlackierung eine besondere Rolle spielen.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß in der Phosphatierlösung befindliches Nickel in erheblichen Mengen auf der Oberfläche des zu behandelnden Werkstückes abgeschieden wird und dieses Nickel als Kristallisationskeim für die Phosphatausbildung wirkt. Die Folge ist, daß sehr feinkörnige Phosphatüberzüge entstehen, die zudem einen beträchtlichen Anteil an Nickel in der Phosphatschicht selbst enthalten. Weiterhin ist die Geschwindigkeit der Oxidation der bei der Behandlung

von eisernen Oberflächen herausgelösten Eisen(II)-ionen zu Eisen(III)-ionen reduziert mit der Folge, daß ein erheblicher Phosphophyllitanteil in den Phosphatüberzug eingebaut wird.

Die erzeugten Phosphatüberzüge weisen

(a) bei Behandlung von Stahloberflächen $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O$ als Hauptbestandteil und als Nebenbestandteile $Zn_2Ni(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O$, ggf. außerdem $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O$ und geringe Mengen $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O$ sowie Mikromengen an Ni,

(b) bei Behandlung von Zinkoberflächen $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O$ als Hauptbestandteil und als Nebenbestandteile $Zn_2Ni(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O$, ggf. außerdem $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O$, wenn in der Behandlungslösung Fe^{2+} vorhanden sind: $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O$, sowie Ni auf.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher und beispielsweise erläutert.

Beispiele

Es wurden drei unterschiedliche Metalloberflächen behandelt. Hierbei handelte es sich

- um Stahlblechproben gemäß SPCC nach JIS-G-3141 (nachstehend SPC genannt),
- um elektrolytisch verzinktes Stahlblech (nachstehend EG genannt),
- feuerverzinktes Stahlblech (nachstehend GA genannt).

Die Behandlung der jeweiligen Metalloberflächen erfolgte nach folgendem Verfahrensgang

- a) Entfetten mit einem stark alkalischen Reiniger bei $40 \pm 2^\circ C$ im Tauchen, während 180 sec.
- b) Wasserspülen durch 20 sec langes Spritzen mit Leitungswasser von Raumtemperatur
- c) Konditionieren der Oberfläche durch Behandeln mit einem titanhaltigen Aktivierungsmittel (Preparaten ZN) im Tauchen während 30 sec bei Raumtemperatur und einer Konzentration der Aktivierungsmittels von 1 g/l
- d) Phosphatieren durch Tauchen für die Dauer von 120 sec.; die jeweils zur Anwendung gebrachten Phosphatierungslösungen sind in der nachfolgenden Tabelle näher definiert.
- e) Wasserspülen 20 sec, Spritzen mit Leitungswasser von Raumtemperatur
- f) Spülen mit vollentsalztem Wasser im Spritzen für die Dauer von 20 sec
- g) Trocknen bei $110^\circ C$ für die Dauer von 180 sec.

Die Bestimmung der in der Tabelle angegebenen Freien Säure (F.A.) erfolgte durch Titration einer 10 ml-Badlösung mit 0,1 n-NaOH gegen Bromphenolblau als Indikator. Die hierbei benötigte Anzahl an ml 0,1 n-NaOH entspricht der Punktezahl Freie Säure.

Die Bestimmung der Gesamtsäure (T.A.) geschah durch Titration einer 10 ml-Badprobe mit 0,1 n-NaOH gegen Phenolphthalein als Indikator bis zur Verfärbung von farblos nach rosa. Auch hier ist der Verbrauch an ml 0,1 n-NaOH gleich der Punktezahl.

Im Anschluß an die Phosphatierung wurden die einzelnen Proben mit einem kathodischen Elektrotauchlack (Elecron 9400, Hersteller Kansai Paint Co. Ltd.) bei einer Badtemperatur von $28^\circ C$ und unter Anlegung einer Spannung von 250 V für die Dauer von 180 sec versehen. Die Dicke der Lackschicht betrug $20 \mu m$.

Im Anschluß an die Elektrotauchlackierung wurde zunächst 20 sec mit Leitungswasser und anschließend 5 sec mit vollentsalztem Wasser jeweils bei Raumtemperatur gespült. Dann erfolgte das Einbrennen der Lackschicht bei $175^\circ C$ während 30 min.

Nach der Aufbringung des Grundlackes wurde ein Melaminalkydharz-Lack (Amilacque N-2 der Firma Kansai Paint Co. Ltd.) im Spritzen als Füller aufgebracht. Nach einem 10 bis 20-minütigem Antrocknen erfolgte das Einbrennen bei $140^\circ C$ während 30 min. Die Dicke der erzeugten Lackschicht betrug $30 \mu m$.

Abschließend wurde mittels eines Melaminalkydharz-Lackes (Amilacque WHITE M-3 der Firma Kansai Paint Co. Ltd.) im Spritzen der Decklack aufgebracht. Auch hier erfolgte nach 10 bis 20-minütigem Antrocknen das Einbrennen für die Dauer von 30 min bei $140^\circ C$. Die Schichtdicke im trockenen Zustand betrug $40 \mu m$.

Durch die Lackierbehandlung resultierte eine Gesamtschichtdicke von $90 \mu m$.

Die auf diese Weise behandelten Bleche wurde anschließend verschiedenen Tests unterworfen. Zunächst erfolgte die Bewertung der Qualität des Phosphatüberzuges.

(a) Aussehen des Überzuges:

- o - feiner und gleichmäßiger Phosphatüberzug
- x - schlechte Überzugausbildung, insbesondere inhomogener Überzug

(b) Überzugsgewicht:

(ba) Von SPC löste man mit einer wäßrigen Lösung von 50 g/l Chromsäureanhydrid den Überzug ab und rechnete das Überzugsgewicht aus den Gewichten vor und nach dem Ablösen aus.

Einheit: g/m^2

(bb) beschichtetes Stahlblech (elektrolytisch oder feuerverzinkt):

Mit einer wäßrigen Lösung, die 20 g/l Ammoniumbichromat und 480 g/l 29-%ige Ammoniak enthält, wurde der Überzug abgelöst und aus den Gewichten der Proben vor und nach dem Ablösen das Schichtgewicht ermittelt.

5 Einheit: g/m²

(c) Alkalibeständigkeit des Überzuges:

Das phosphatierte Stahlblech wurde 5 min in 0,1 n-NaOH bei 30 ° C getaucht. Die Phosphormengen vor und nach dem Tauchen wurden mit einem Röntgenfluoreszenzanalysegeräte gemessen und verglichen. Bewertet wurde die Alkalibeständigkeit jeweils von drei Probestücken nach der Formel

10

$$\frac{\text{ausgezählte P-Menge nach Tauchen}}{\text{ausgezählte P-Menge vor Tauchen}} \times 100 = \text{Restquote (\%)}$$

15

Weitere Tests wurden durchgeführt

a) zur Ermittlung der auf der behandelten Metalloberfläche anhaftenden Menge von Nickel und ggf. Mangan mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzmethode. Als Meßwert sind in der Tabelle mg/m² angegeben.

b) Zur Ermittlung der Haftfestigkeit des nach der Phosphatierbehandlung aufgetragenen Lackes.

20

Zur Ermittlung der Beständigkeit gegenüber heißer Salzlösung wurden die lackierten Blechproben zunächst bis auf den metallischen Untergrund geritzt und anschließend 240 h in eine 5-%ige Kochsalzlösung von 55 ° C getaucht. Anschließend wurde auf die Ritzstelle ein Klebestreifen aufgebracht und abgerissen und die Breite der Lackentfernung von der Ritzstelle ermittelt.

Einheit: mm

25

In einem weiteren Test wurden die lackierten Bleche 240 h in vollentsalztes Wasser von 40 ° C getaucht. Das Blech wurde dann mit einem Gitterschnitt in der Weise versehen, daß 100 Felder mit einer Feldgröße von jeweils 1 x 1 mm entstanden. Durch Aufdrücken und Abziehen eines Klebestreifens wurde die Anzahl der auf der Metalloberfläche verbliebenen Felder ermittelt.

30

Die nachfolgende Tabelle zeigt, daß mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens Phosphatüberzüge von feiner gleichmäßiger Qualität erzeugt werden, die eine hervorragende Alkalibeständigkeit aufweisen und daher bei der kathodischen Elektrotauchlackierung nur eine äußerst geringfügige Beeinträchtigung erfahren. Weiterhin ist erkennbar, daß die Korrosionsbeständigkeit nach dem Lackieren und die Haftung der Lackschicht hervorragend sind.

35

40

45

50

55

Tabelle

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

	Ausführungsbeispiele										Vergleichsbeispiele				
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	EG	SPC	GA		
Phosphatbehandlung															
- Badzusammensetzung:															
Zn ²⁺ g/l	0.8	1.0	0.8	1.0	1.3	1.5	1.0	0.8	1.3	1.5					
Ni ²⁺ g/l	1.0	1.5	1.0	1.5	2.0	1.5	2.0	1.0	2.0	1.5					
Mn ²⁺ g/l	0	0	0.5	0.5	1.0	0.5	0.5	0	1.5	0.5					
PO ₄ ³⁻ g/l	15.0	15.0	15.0	15.0	17.0	16.0	15.0	15.0	17.0	16.0					
Gesamtfluor g/l	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0					
NO ₃ ⁻ g/l	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	5.0	7.0	7.0	7.0					
NO ₂ ⁻ g/l	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.24	0.1	0.12	0.12	0.24					
NBS g/l	-	-	-	-	-	-	0.4	-	-	-					
ILCOO ⁻ g/l	1.0	1.0	1.0	2.5	2.0	2.0	0.5	0	0	0					
- F.A. Punkte	0.8	0.8	0.8	0.8	1.1	0.1	0.9	0.8	1.1	0.1					
- T.A. Punkte	21.8	22.6	22.4	23.2	22.2	24.1	23.9	21.8	27.7	24.0					
- Temperatur °C	40	40	40	40	40	30	40	40	40	30					
Probe-Material	EG	SPC	GA	EG	SPC	GA	EG	SPC	GA	EG	SPC	GA	EG	SPC	GA
Phosphatüberzug:															
- Aussehen	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
- Schichtgewicht g/m ²	1.2	2.2	1.4	1.3	2.3	1.1	2.2	1.1	3.1	2.2	3.0	2.2	3.4	3.0	2.3
- Haftmenge Ni mg/m ²	94	27	120	116	31	76	22	101	25	93	26	88	21	113	123
- Haftmenge Mn mg/m ²	-	-	-	-	-	90	45	88	47	169	72	76	36	137	89
- Alkalibeständigkeit (%)	66	58	70	72	63	73	65	76	67	76	66	71	65	77	75
Bewertung Anstrich:															
- Beständigkeit	4.0	1.5	1.0	1.0	1.5	4.0	1.0	3.5	1.5	4.0	1.5	4.0	1.0	3.0	3.0
- heißes Salzwasser															
- wasserbeständige	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
- Sekund.-haftung	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Ansprüche

5

1. Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf Metalloberflächen mit Hilfe von Phosphatierungs-
lösungen auf Basis Zinkphosphat, die zusätzlich Nickel und Ameisensäure enthalten, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung bringt, die 0,3 bis 5
g/l, vorzugsweise 1 bis 3 g/l, Ameisensäure (ber. als HCOO) enthält.

10

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer
Phosphatierungslösung in Berührung bringt, die 0,5 bis 2 g/l, vorzugsweise 0,7 bis 1,5 g/l, Zink enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit
einer Phosphatierungslösung in Berührung bringt, die 0,5 bis 3 g/l Nickel enthält.

15

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit
einer Phosphatierungslösung in Berührung bringt, die 0,3 bis 1,5 g/l, vorzugsweise 0,3 bis 1,0 g/l, Mangan
enthält.

5. Verfahren nach einen oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die
Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung bringt, die 10 bis 25 g/l Phosphat (ber. als
PO₄) enthält.

20

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die
Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung bringt, die 0,5 bis 2,0 g/l einfaches
und/oder komplexes Fluorid (ber. als F) enthält.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die
Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung bringt, die

25

2 bis 15 g/l NO₃-Ionen

0,1 bis 1,0 g/l ClO₃-Ionen

0,01 bis 0,2 g/l NO₂-Ionen

0,3 bis 2,0 g/l Nitrobenzolsulfonationen

einzelnen oder in beliebiger Kombination enthält.

30

8. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 im Tauchen.

9. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 auf die Erzeugung von
Phosphatüberzügen auf Stahl, verzinktem Stahl und/oder legierungsverzinktem Stahl.

10. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 auf die Vorbereitung
von Metalloberflächen für die Elektrotauchlackierung, insbesondere die kathodische Elektrotauchlackierung.

35

40

45

50

55



EP 89117708.1

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 89117708.1
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	<u>EP - A2/A3 - 0 154 367</u> (METALLGESELLSCHAFT AG) * Ansprüche *	1, 2, 3, 6-10	C 23 C 22/17
A	<u>EP - A1 - 0 089 456</u> (CHEMISCHE WERKE HÜLS AG) * Ansprüche 1, 2; Seiten 9-13 *	1, 8, 9	
A	<u>GB - A - 2 196 024</u> (PYRENE) * Ansprüche 1-3; Seite 1, Zeile 53 - Seite 3, Zeile 35 *	1-4, 7- 10	
A	<u>DE - A1 - 3 734 596</u> (NIHON) * Ansprüche *	1-8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 23 C 22/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 21-12-1989	Prüfer DUNGLER
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überein- stimmendes Dokument</p>			