

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 889 977 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

23.08.2000 Patentblatt 2000/34

(51) Int Cl.7: **C23C 22/18, C23C 22/36**

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/EP97/00603

(21) Anmeldenummer: **97902356.1**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 97/30190 (21.08.1997 Gazette 1997/36)

(22) Anmeldetag: **10.02.1997**

(54) **ZINKPHOSPHATIERUNG MIT GERINGEN GEHALTEN AN KUPFER UND MANGAN**

ZINC PHOSPHATIZING WITH LOW QUANTITY OF COPPER AND MANGANESE

PHOSPHATATION DU ZINC AVEC FAIBLE QUANTITE DE CUIVRE ET DE MANGANESE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE DE ES FR GB IT PT SE

(30) Priorität: **19.02.1996 DE 19606017**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

13.01.1999 Patentblatt 1999/02

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**

40589 Düsseldorf-Holthausen (DE)

(72) Erfinder:

- **BRANDS, Karl-Dieter**
verstorben (DE)
- **GEKE, Jürgen**
D-40225 Düsseldorf (DE)

• **KUHM, Peter**

D-40724 Hilden (DE)

• **MAYER, Bernd**

D-40597 Düsseldorf (DE)

• **GOTTWALD, Karl-Heinz**

D-50374 Erftstadt (DE)

• **BROUWER, Jan-Willem**

D-47877 Willich (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 459 541

EP-A- 0 564 286

WO-A-93/20259

WO-A-93/22474

WO-A-94/08074

WO-A-94/14999

WO-A-95/27809

WO-A-95/33083

FR-A- 2 203 893

FR-A- 2 232 615

US-A- 3 090 709

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 889 977 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen mit wäßrigen, sauren Phosphatlösungen, die Zink- und Phosphationen sowie maximal 70 ppm Mangan- und 30 ppm Kupferionen enthalten. Weiterhin betrifft die Erfindung die Anwendung derartiger Verfahren als Vorbehandlung der Metalloberflächen für eine anschließende Lackierung, insbesondere eine Elektrotauchlackierung oder eine Pulverlackierung. Das Verfahren ist anwendbar zur Behandlung von Oberflächen aus Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl, Aluminium, aluminiumiertem oder legierungsaluminiumiertem Stahl.

[0002] Die Phosphatierung von Metallen verfolgt das Ziel, auf der Metalloberfläche festverwachsene Metallphosphatschichten zu erzeugen, die für sich bereits die Korrosionsbeständigkeit verbessern und in Verbindung mit Lacken oder anderen organischen Beschichtungen zu einer wesentlichen Erhöhung der Lackhaftung und der Resistenz gegen Unterwanderung bei Korrosionsbeanspruchung beitragen. Solche Phosphatierv Verfahren sind seit langem bekannt. Für die Vorbehandlung vor der Lackierung, insbesondere der Elektrotauchlackierung, eignen sich insbesondere die Niedrig-Zink-Phosphatierv Verfahren, bei denen die Phosphatlösungen vergleichsweise geringe Gehalte an Zinkionen von z.B. 0,5 bis 2 g/l aufweisen. Ein wesentlicher Parameter in diesen Niedrig-Zink-Phosphatierbädern ist das Gewichtsverhältnis Phosphationen zu Zinkionen, das üblicherweise im Bereich größer 8 liegt und Werte bis zu 30 annehmen kann.

[0003] Es hat sich gezeigt, daß durch die Mitverwendung anderer mehrwertiger Kationen in den Zink-Phosphatierbädern Phosphatschichten mit deutlich verbesserten Korrosionsschutz- und Lackhaftungseigenschaften ausgebildet werden können. Beispielsweise finden Niedrig-Zink-Verfahren mit Zusatz von z.B. 0,5 bis 1,5 g/l Manganionen und z. B. 0,3 bis 2,0 g/l Nickelionen als sogenannte Triktion-Verfahren zur Vorbereitung von Metalloberflächen für die Lackierung, beispielsweise für die kathodische Elektrotauchlackierung von Autokarosserien, weite Anwendung.

[0004] Da Nickel und das alternativ einzusetzende Cobalt auch aus toxikologischer und abwassertechnischer Sicht als kritisch eingestuft werden, besteht ein Bedarf nach Phosphatierv Verfahren, die ein ähnliches Leistungsniveau wie die Triktion-Verfahren aufweisen, jedoch mit wesentlich geringeren Badkonzentrationen von Nickel- und/oder Cobalt und vorzugsweise ohne diese beiden Metalle auskommen.

[0005] Aus der DE-A-20 49 350 ist eine Phosphatlösung bekannt, die als essentielle Bestandteile 3 bis 20 g/l Phosphationen, 0,5 bis 3 g/l Zinkionen, 0,003 bis 0,7 g/l Cobaltionen oder 0,003 bis 0,04 g/l Kupferionen oder vorzugsweise 0,05 bis 3 g/l Nickelionen, 1 bis 8 g/l Magnesiumionen, 0,01 bis 0,25 g/l Nitritionen und 0,1 bis 3 g/l Fluorionen und/oder 2 bis 30 g/l Chlorionen enthält. Dieses Verfahren beschreibt demnach eine Zink-Magnesium-Phosphatierung, wobei die Phosphatlösung zusätzlich eines der Ionen Cobalt, Kupfer oder vorzugsweise Nickel enthält. Eine derartige Zink-Magnesium-Phosphatierung konnte sich in der Technik nicht durchsetzen.

[0006] Die EP-B-18 841 beschreibt eine Chlorat-Nitrit-beschleunigte Zinkphosphatlösung, enthaltend unter anderem 0,4 bis 1 g/l Zinkionen, 5 bis 40 g/l Phosphationen sowie fakultativ mindestens 0,2 g/l vorzugsweise 0,2 bis 2 g/l eines oder mehrere Ionen, ausgewählt aus Nickel, Cobalt, Calcium und Mangan. Demnach beträgt der fakultative Mangan-, Nickel- oder Cobalt-Gehalt mindestens 0,2 g/l. In den Ausführungsbeispielen werden Nickelgehalte von 0,53 und 1,33 g/l angegeben.

[0007] Die EP-A-459 541 beschreibt Phosphatlösungen, die im wesentlichen frei von Nickel sind und die neben Zink und Phosphat 0,2 bis 4 g/l Mangan und 1 bis 30 mg/l Kupfer enthalten.

[0008] Aus der DE-A-42 10 513 (= WO-A-93/20259) sind nickelfreie Phosphatlösungen bekannt, die 0,2 bis 2 g/l Zink-Ionen, 0,5 bis 25 mg/l Kupfer-Ionen, 0,5 bis 30 g/l Phosphat-Ionen (berechnet als P_2O_5) sowie Hydroxylaminsalze, Hydroxylaminkomplexe und/oder Hydroxylamin in einer Menge von 500 bis 5000 ppm Hydroxylamin, bezogen auf die Phosphatlösung, enthalten. Derartige Phosphatlösungen dienen zur Behandlung von Metalloberflächen, ausgewählt aus Stahl verzinktem Stahl, legierungsverzinktem Stahl sowie Aluminium und dessen Legierungen. Die Phosphatlösungen können zusätzlich 0,1 bis 5 g/l, insbesondere 0,5 bis 1,5 g/l, Mangan(II)-Ionen enthalten. Weitere bevorzugte Bestandteile dieser Phosphatlösung sind Erdalkalimetallkationen, insbesondere Magnesium und/oder Calciumionen, in einer Menge von bis zu 2,5 g/l. Die Phosphatlösungen sind im wesentlichen frei von Nitrationen.

[0009] Die in den beiden letztgenannten Dokumenten beschriebenen Phosphatierv Verfahren erfüllen durchaus die Ansprüche an den Korrosionsschutz. Dabei werden in der Praxis jedoch Phosphatierbäder eingesetzt, die einen relativ hohen Gehalt an Mangan von etwa 1 g/l aufweisen. Diese Phosphatierbäder erfüllen daher nicht die modernen ökologischen Anforderungen, mit möglichst geringen Gehalten an Schwermetallionen zu arbeiten, so daß bei der Behandlung der Spül- und Abwässer möglichst wenig metallhaltiger Schlamm anfällt.

[0010] Die WO-A-94/08074 beschreibt ein Verfahren zum Phosphatieren von verzinkten Stahloberflächen durch Behandeln derselben mit Phosphatlösungen, die die folgenden Komponenten enthalten: 0,1 bis 5 g/l Zn^{2+} -Kationen, 5 bis 50 g/l PO_4^{3-} -Anionen, 0,1 bis 50 g/l NO_3^- -Anionen sowie 0,1 bis 5 g/l Mn^{2+} -Kationen und 0,001 bis 1 g/l Cu^{2+} -Kationen. Hierbei werden die folgenden Bedingungen eingehalten: pH-Wert der Phosphatlösungen im Bereich von 1,5 bis 4,5, Temperatur der Phosphatlösungen im Bereich von 10 bis 80 °C, Behandlungsdauer im Bereich von 1 bis 300 sec. Während der Phosphatierung werden die Werkstücke kathodisch mit einem Gleichstrom einer Dichte im

Bereich von 0,01 bis 100 mA/cm² behandelt.

[0011] Gegenstand der EP-A-0 564 286 ist ein Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen, ausgewählt aus Eisen- oder Zinkoberflächen, mit sauren Phosphatierlösungen, die 0,1 bis 2,0 g/l Zinkionen, 5 bis 40 g/l Phosphationen, 0,001 bis 3 g/l einer Lanthanverbindung (bezogen auf Lanthan-Metall), 0,1 bis 3 g/l Manganionen und einen

[0012] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein schwermetall-armes Phosphatierverfahren zur Verfügung zu stellen, das die Leistungsfähigkeit der Triktion-Phosphatierverfahren auf den unterschiedlichen im Automobilbau verwendeten Materialien erreicht. Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen aus Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl und/oder aus Aluminium, bei dem man die Metalloberflächen durch Spritzen oder Tauchen für eine Zeit zwischen 3 Sekunden und 8 Minuten mit einer zinkhaltigen Phosphatierlösung mit einer Temperatur zwischen 30 und 70 °C in Berührung bringt, die ein Gewichtsverhältnis Phosphationen zu Zinkionen zwischen 3,7 und 30 aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung frei ist von Lanthanverbindungen und daß sie

0,2 bis 2 g/l Zinkionen
3 bis 50 g/l Phosphationen, berechnet als PO₄,
1 bis 70 mg/l Manganionen,
1 bis 30 mg/l Kupferionen und

einen oder mehrere Beschleuniger ausgewählt aus

0,3 bis 4 g/l Chlorationen,
0,01 bis 0,2 g/l Nitritionen,
0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzolsulfonationen,
0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzoationen,
0,05 bis 2 g/l p-Nitrophenol,
0,005 bis 0,15 g/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,
0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,
0,1 bis 10 g/l eines reduzierenden Zuckers

enthält.

[0013] Die Zink-Konzentration liegt vorzugsweise im Bereich zwischen etwa 0,3 und etwa 2 g/l und insbesondere zwischen etwa 0,8 und etwa 1,6 g/l. Zinkgehalte oberhalb 1,6 g/l, beispielsweise zwischen 2 und 3 g/l bringen für das Verfahren nur noch geringe Vorteile, können aber andererseits den Schlammanfall im Phosphatierbad erhöhen. Derartige Zinkgehalte können sich in einem arbeitenden Phosphatierbad einstellen, wenn bei der Phosphatierung verzinkter Oberflächen durch den Beizabtrag zusätzliches Zink in das Phosphatierbad gelangt. Nickel- und/oder Cobaltionen im Konzentrationsbereich von jeweils etwa 1 bis etwa 50 mg/l für Nickel und etwa 5 bis etwa 100 mg/l für Cobalt verbessern in Verbindung mit einem möglichst geringem Nitratgehalt von nicht mehr als etwa 0,5 g/l Korrosionsschutz und Lackhaftung gegenüber Phosphatierbädern, die kein Nickel oder Cobalt enthalten oder die einen Nitratgehalt von mehr als 0,5 g/l aufweisen. Hierdurch wird ein günstiger Kompromiß zwischen der Leistung der Phosphatierbäder einerseits und den Anforderungen an die abwassertechnische Behandlung der Spülwässer andererseits erreicht.

[0014] Aus der deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 195 00 927.4 ist bekannt, daß Lithiumionen im Mengenbereich von etwa 0,2 bis etwa 1,5 g/l den mit Zinkphosphatierbädern erreichbaren Korrosionsschutz verbessern. Lithiumgehalte im Mengenbereich von 0,2 bis etwa 1,5 g/l und insbesondere von etwa 0,4 bis etwa 1 g/l wirken sich auch bei dem erfindungsgemäßen schwermetall-armen Phosphatierverfahren günstig auf den erreichten Korrosionsschutz aus.

[0015] Soll das erfindungsgemäße Verfahren als Spritzverfahren eingesetzt werden, sind Kupfergehalte im Bereich von etwa 0,002 bis etwa 0,01 g/l besonders günstig. Bei der Anwendung als Tauchverfahren sind Kupfergehalte im Bereich von 0,005 bis 0,02 g/l bevorzugt.

[0016] Außer den vorstehend genannten Kationen, die in die Phosphatschicht mit eingebaut werden oder die zumindest das Kristallwachstum der Phosphatschicht positiv beeinflussen, enthalten die Phosphatierbäder in der Regel Natrium-, Kalium- und/oder Ammoniumionen zur Einstellung der freien Säure. Der Begriff der freien Säure ist dem Fachmann auf dem Phosphatiergebiet geläufig. Die in dieser Schrift gewählte Bestimmungsmethode der freien Säure sowie der Gesamtsäure wird im Beispielteil angegeben. Freie Säure und Gesamtsäure stellen einen wichtigen Regelungsparameter für Phosphatierbäder dar, da sie einen großen Einfluß auf das Schichtgewicht haben. Werte der freien Säure zwischen 0 und 1,5 Punkten bei Teilephosphatierung, bei Bandphosphatierung bis zu 2,5 Punkten und der

Gesamtsäure zwischen etwa 15 und etwa 30 Punkten liegen im technisch üblichen Bereich und sind im Rahmen dieser Erfindung geeignet.

[0017] Bei Phosphatierbädern, die für unterschiedliche Substrate geeignet sein sollen, ist es üblich geworden, freies und/oder komplexgebundenes Fluorid in Mengen bis zu 2,5 g/l Gesamtfluorid, davon bis zu 1 g/l freies Fluorid zuzusetzen. Die Anwesenheit solcher Fluoridmengen ist auch für die erfindungsgemäßen Phosphatierbäder von Vorteil. Bei Abwesenheit von Fluorid soll der Aluminiumgehalt des Bades 3 mg/l nicht überschreiten. Bei Gegenwart von Fluorid werden infolge der Komplexbildung höhere Al-Gehalte toleriert, sofern die Konzentration des nicht komplexierten Al 3 mg/l nicht übersteigt. Die Verwendung fluoridhaltiger Bäder ist daher vorteilhaft, wenn die zu phosphatierenden Oberflächen zumindest teilweise aus Aluminium bestehen oder Aluminium enthalten. In diesen Fällen ist es günstig, kein komplexgebundenes, sondern nur freies Fluorid, vorzugsweise in Konzentrationen im Bereich 0,5 bis 1,0 g/l, einzusetzen.

[0018] Für die Phosphatierung von Zinkoberflächen wäre es nicht zwingend erforderlich, daß die Phosphatierbäder sogenannte Beschleuniger enthalten. Für die Phosphatierung von Stahloberflächen ist es jedoch erforderlich, daß die Phosphatierlösung einen oder mehrere Beschleuniger enthält. Solche Beschleuniger sind im Stand der Technik als Komponenten von Zinkphosphatierbädern geläufig. Hierunter werden Substanzen verstanden, die den durch den Beizangriff der Säure an der Metalloberfläche entstehenden Wasserstoff dadurch chemisch binden, daß sie selbst reduziert werden. Oxidierend wirkende Beschleuniger haben weiterhin den Effekt, durch den Beizangriff auf Stahloberflächen freigesetzte Eisen(II)-Ionen zur dreiwertigen Stufe zu oxidieren, so daß sie als Eisen(III)-Phosphat ausfallen können.

[0019] Die erfindungsgemäßen Phosphatierbäder können als Beschleuniger eine oder mehrere der folgenden Komponenten enthalten:

- 0,3 bis 4 g/l Chlorationen,
- 0,01 bis 0,2 g/l Nitriten,
- 0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzolsulfonationen,
- 0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzoationen,
- 0,05 bis 2 g/l p-Nitrophenol,
- 0,005 bis 0,15 g/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,
- 0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,
- 0,1 bis 10 g/l eines reduzierenden Zuckers

[0020] Bei der Phosphatierung von verzinktem Stahl ist es erforderlich, daß die Phosphatierlösung möglichst wenig Nitrat enthält. Nitratkonzentrationen von 0,5 g/l sollten nicht überschritten werden, da bei höheren Nitratkonzentrationen die Gefahr einer sogenannten "Stippenbildung" besteht. Hiermit sind weiße, kraterartige Fehlstellen in der Phosphatschicht gemeint. Außerdem wird die Lackhaftung auf verzinkten Oberflächen beeinträchtigt.

[0021] Die Verwendung von Nitrit als Beschleuniger führt insbesondere auf Stahloberflächen zu technisch befriedigenden Ergebnissen. Aus Gründen der Arbeitssicherheit (Gefahr der Entwicklung nitroser Gase) ist es jedoch empfehlenswert, auf Nitrit als Beschleuniger zu verzichten. Für die Phosphatierung verzinkter Oberflächen ist dies auch aus technischen Gründen ratsam, da sich aus Nitrit Nitrat bilden kann, was, wie vorstehend erläutert, zum Problem der Stippenbildung und zu verringerter Lackhaftung auf Zink führen kann.

[0022] Aus Gründen der Umweltfreundlichkeit ist Wasserstoffperoxid, aus den technischen Gründen der vereinfachten Formulierungsmöglichkeiten für Nachdosierlösungen ist Hydroxylamin als Beschleuniger besonders bevorzugt. Die gemeinsame Verwendung dieser beiden Beschleuniger ist jedoch nicht ratsam, da Hydroxylamin von Wasserstoffperoxid zersetzt wird. Setzt man Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form als Beschleuniger ein, so sind Konzentrationen von 0,005 bis 0,02 g/l Wasserstoffperoxid besonders bevorzugt. Dabei kann das Wasserstoffperoxid der Phosphatierlösung als solches zugegeben werden. Es ist jedoch auch möglich, Wasserstoffperoxid in gebundener Form als Verbindungen einzusetzen, die im Phosphatierbad durch Hydrolysereaktionen Wasserstoffperoxid liefern. Beispiele solcher Verbindungen sind Persalze wie Perborate, Percarbonate, Peroxosulfate oder Peroxodisulfate. Als weitere Quellen für Wasserstoffperoxid kommen ionische Peroxide wie beispielsweise Alkalimetallperoxide in Betracht. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß bei der Phosphatierung im Tauchverfahren eine Kombination aus Chlorationen und Wasserstoffperoxid eingesetzt wird. In dieser Ausführungsform kann die Konzentration an Chlorat beispielsweise im Bereich von 2 bis 4 g/l, die Konzentration von Wasserstoffperoxid im Bereich von 10 bis 50 ppm liegen.

[0023] Die Verwendung reduzierender Zucker als Beschleuniger ist aus der US-A-5 378 292 bekannt. Sie können im Rahmen der vorliegenden Erfindung in Mengen zwischen etwa 0,1 und etwa 10 g/l, bevorzugt in Mengen zwischen etwa 0,5 und etwa 2,5 g/l eingesetzt werden. Beispiele derartiger Zucker sind Galaktose, Mannose und insbesondere Glucose (Dextrose).

[0024] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, als Beschleuniger Hydroxylamin zu verwenden. Hydroxylamin kann als freie Base, als Hydroxylaminkomplex, als Oxim, das ein Kondensationsprodukt

von Hydroxylamin mit einem Keton darstellt, oder in Form von Hydroxylammoniumsalzen eingesetzt werden. Fügt man freies Hydroxylamin dem Phosphatierbad oder einem Phosphatierbad-Konzentrat zu, wird es aufgrund des sauren Charakters dieser Lösungen weitgehend als Hydroxylammonium-Kation vorliegen. Bei einer Verwendung als Hydroxylammonium-Salz sind die Sulfate sowie die Phosphate besonders geeignet. Im Falle der Phosphate sind aufgrund der besseren Löslichkeit die sauren Salze bevorzugt. Hydroxylamin oder seine Verbindungen werden dem Phosphatierbad in solchen Mengen zugesetzt, daß die rechnerische Konzentration des freien Hydroxylamins zwischen 0,1 und 10 g/l, vorzugsweise zwischen 0,3 und 5 g/l liegt. Dabei ist es bevorzugt, daß die Phosphatierbäder als einzigen Beschleuniger Hydroxylamin, allenfalls zusammen mit maximal 0,5 g/l Nitrat, enthalten. Demnach werden in einer bevorzugten Ausführungsform Phosphatierbäder eingesetzt, die keine der sonstigen bekannten Beschleuniger wie beispielsweise Nitrit, Oxoanionen von Halogenen, Peroxide oder Nitrobenzolsulfonat enthalten. Als positiver Nebeneffekt verringern Hydroxylamin-Konzentrationen oberhalb von etwa 1,5 g/l die Gefahr einer Rostbildung an ungenügend umflossenen Stellen der zu phosphatierenden Bauteile.

[0025] In der Praxis hat es sich gezeigt, daß der Beschleuniger Hydroxylamin auch dann langsam inaktiviert werden kann, wenn in das Phosphatierbad keine zu phosphatierenden Metallteile eingebracht werden. Es hat sich überraschend gezeigt, daß die Inaktivierung des Hydroxylamins deutlich verlangsamt werden kann, wenn man dem Phosphatierbad zusätzlich eine oder mehrere aliphatische Hydroxy- oder Aminocarbonsäuren mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 1,5 g/l zusetzt. Dabei sind die Carbonsäuren vorzugsweise ausgewählt aus Glycin, Milchsäure, Gluconsäure, Tartronsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Citronensäure, wobei Citronensäure, Milchsäure und Glycin besonders bevorzugt sind.

[0026] Bei der Anwendung des Phosphatierverfahrens auf Stahloberflächen geht Eisen in Form von Eisen(II)-Ionen in Lösung. Falls die erfindungsgemäßen Phosphatierbäder keine Substanzen enthalten, die gegenüber Eisen(II) oxidierend wirken, geht das zweiwertige Eisen lediglich in Folge von Luftoxidation in den dreiwertigen Zustand über, so daß es als Eisen(III)-Phosphat ausfallen kann. Dies ist beispielsweise bei der Verwendung von Hydroxylamin der Fall. Daher können sich in den Phosphatierbädern Eisen(II)-Gehalte aufbauen, die deutlich über den Gehalten liegen, die Oxidationsmittel-haltige Bäder enthalten. In diesem Sinne sind Eisen(II)-Konzentrationen bis zu 50 ppm normal, wobei kurzfristig im Produktionsablauf auch Werte bis zu 500 ppm auftreten können. Für das erfindungsgemäße Phosphatierverfahren sind solche Eisen(II)-Konzentrationen nicht schädlich. Bei Ansatz in hartem Wasser können die Phosphatierbäder weiterhin die Härtebildner-Kationen Mg(II) und Ca(II) in einer Gesamtkonzentration von bis zu 7 mmol/l enthalten. Mg(II) oder Ca(II) können dem Phosphatierbad auch in Mengen bis zu 2,5 g/l zugesetzt werden.

[0027] Das Gewichtsverhältnis Phosphationen zu Zinkionen in den Phosphatierbädern kann in weiten Grenzen schwanken, sofern es im Bereich zwischen 3,7 und 30 liegt. Ein Gewichtsverhältnis zwischen 10 und 20 ist besonders bevorzugt. Für die Angabe der Phosphatkonzentration wird der gesamte Phosphorgehalt des Phosphatierbades als in Form von Phosphationen PO_4^{3-} vorliegend angesehen. Demnach wird bei der Berechnung des Mengenverhältnisses die bekannte Tatsache außer acht gelassen, daß bei den pH-Werten der Phosphatierbäder, die üblicherweise im Bereich von etwa 3 bis etwa 3,6 liegen, nur ein sehr geringer Teil des Phosphats tatsächlich in Form der dreifach negativ geladenen Anionen vorliegt. Bei diesen pH-Werten ist vielmehr zu erwarten, daß das Phosphat vornehmlich als einfach negativ geladenes Dihydrogenphosphat-Anion vorliegt, zusammen mit geringeren Mengen an undissoziierter Phosphorsäure und an zweifach negativ geladenen Hydrogenphosphat-Anionen.

[0028] Phosphatierbäder werden üblicherweise in Form von wäßrigen Konzentraten vertrieben, die vor Ort durch Zugabe von Wasser auf die Anwendungskonzentrationen eingestellt werden. Aus Stabilitätsgründen können diese Konzentrate einen Überschuß an freier Phosphorsäure enthalten, so daß beim Verdünnen auf Badkonzentration der Wert der freien Säure zunächst zu hoch bzw. der pH-Wert zu niedrig liegt. Durch Zugabe von Alkalien wie Natriumhydroxid, Natriumcarbonat oder Ammoniak wird der Wert der freien Säure auf den erwünschten Bereich abgesenkt. Weiterhin ist es bekannt, daß der Gehalt an freier Säure während des Gebrauchs der Phosphatierbäder durch den Verbrauch der schichtbildenden Kationen und gegebenenfalls durch Zersetzungsreaktionen des Beschleunigers mit der Zeit ansteigen kann. In diesen Fällen ist es erforderlich, den Wert der freien Säure durch Alkalienzugabe von Zeit zu Zeit auf den erwünschten Bereich wieder einzustellen. Dies bedeutet, daß die Gehalte der Phosphatierbäder an Alkalimetall- oder Ammoniumionen in weiten Grenzen schwanken können und im Laufe der Gebrauchsdauer der Phosphatierbäder durch das Abstumpfen der freien Säure tendenziell ansteigen. Das Gewichtsverhältnis von Alkalimetall- und/oder Ammoniumionen zu beispielsweise Zinkionen kann demnach bei frisch angesetzten Phosphatierbädern sehr niedrig liegen, beispielsweise $< 0,5$ sein und im Extremfall sogar 0 betragen, während es mit der Zeit durch Badpflegemaßnahmen üblicherweise ansteigt, so daß das Verhältnis > 1 werden und Werte bis zu 10 und größer annehmen kann. Niedrigzink-Phosphatierbäder erfordern in der Regel Zusätze von Alkalimetall- oder Ammoniumionen, um bei dem erwünschten Gewichtsverhältnis $\text{PO}_4^{3-} : \text{Zn} > 8$ die freie Säure auf den Sollwert-Bereich einstellen zu können. Analoge Betrachtungen lassen sich auch über die Mengenverhältnisse von Alkalimetall- und/oder Ammoniumionen zu anderen Badbestandteilen, beispielsweise zu Phosphationen, anstellen.

[0029] Bei Lithium-haltigen Phosphatierbädern vermeidet man vorzugsweise die Verwendung von Natriumverbindungen zum Einstellen der freien Säure, da durch zu hohe Natriumkonzentrationen die günstige Wirkung von Lithium

auf den Korrosionsschutz unterdrückt wird. In diesem Falle verwendet man zur Einstellung der freien Säure vorzugsweise basische Lithiumverbindungen. Hilfsweise sind auch Kaliumverbindungen geeignet.

[0030] Prinzipiell ist es gleichgültig in welcher Form die schichtbildenden oder schichtbeeinflussenden Kationen in die Phosphatierbäder eingebracht werden. Nitrate sind jedoch zu vermeiden, um die bevorzugte Obergrenze des Nitratgehalts nicht zu überschreiten. Vorzugsweise setzt man die Metallionen in Form solcher Verbindungen ein, die keine Fremdionen in die Phosphatierlösung eintragen. Daher ist es am günstigsten, die Metalle in Form ihrer Oxide oder ihrer Carbonate einzusetzen. Lithium kann auch als Sulfat, Kupfer vorzugsweise als Acetat eingesetzt werden.

[0031] Erfindungsgemäße Phosphatierbäder sind geeignet zur Phosphatierung von Oberflächen aus Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl, Aluminium, aluminisiertem oder legierungsaluminisiertem Stahl. Der Begriff "Aluminium" schließt dabei die technisch üblichen Aluminiumlegierungen wie beispielsweise AlMg0,5Si1,4 mit ein. Die genannten Materialien können - wie es im Automobilbau zunehmend üblich wird - auch nebeneinander vorliegen.

[0032] Dabei können Teile der Karosserie auch aus bereits vorbehandeltem Material bestehen, wie es beispielsweise nach dem Bonazink^R-Verfahren entsteht. Hierbei wird das Grundmaterial zunächst chromatiert oder phosphatiert und anschließend mit einem organischen Harz beschichtet. Das erfindungsgemäße Phosphatierv Verfahren führt dann zu einer Phosphatierung an Schadstellen dieser Vorbehandlungsschicht oder an unbehandelten Rückseiten.

[0033] Das Verfahren ist für die Anwendung im Tauch-, Spritz- oder Spritz/Tauchverfahren geeignet. Es kann insbesondere im Automobilbau eingesetzt werden, wo Behandlungszeiten zwischen 1 und 8 Minuten, insbesondere 2 bis 5 Minuten, üblich sind. Der Einsatz bei der Bandphosphatierung im Stahlwerk, wobei die Behandlungszeiten zwischen 3 und 12 Sekunden liegen, ist jedoch ebenfalls möglich. Bei der Verwendung in Bandphosphatierv Verfahren ist es empfehlenswert, die Badkonzentrationen jeweils in der oberen Hälfte der erfindungsgemäß bevorzugten Bereiche einzustellen. Beispielsweise kann der Zinkgehalt im Bereich von 1,5 bis 2,0 g/l und der Gehalt von freier Säure im Bereich von 1,5 bis 2,5 Punkten liegen. Als Substrat für die Bandphosphatierung eignet sich besonders verzinkter Stahl, insbesondere elektrolytisch verzinkter Stahl.

[0034] Wie bei anderen Phosphatierbädern des Standes der Technik ebenfalls üblich, liegen die geeigneten Badtemperaturen unabhängig vom Anwendungsgebiet zwischen 30 und 70 °C, wobei der Temperaturbereich zwischen 45 und 60 °C bevorzugt wird.

[0035] Das erfindungsgemäße Phosphatierv Verfahren ist insbesondere zur Behandlung der genannten Metalloberflächen vor einer Lackierung, beispielsweise vor einer kathodischen Elektrotacklackierung gedacht, wie sie im Automobilbau üblich ist. Es eignet sich weiterhin als Vorbehandlung vor einer Pulverlackierung, wie sie beispielsweise für Haushaltsgeräte eingesetzt wird. Das Phosphatierv Verfahren ist als Teilschritt der technisch üblichen Vorbehandlungskette zu sehen. In dieser Kette sind der Phosphatierung üblicherweise die Schritte Reinigen/Entfetten, Zwischenspülen und Aktivieren vorgeschaltet, wobei die Aktivierung üblicherweise mit Titanphosphat-haltigen Aktivierungsmitteln erfolgt. Der erfindungsgemäßen Phosphatierung kann, mit oder ohne Zwischenspülung, gegebenenfalls eine passivierende Nachbehandlung folgen. Für eine solche passivierende Nachbehandlung sind chromsäure-haltige Behandlungsbäder weit verbreitet. Aus Gründen des Arbeits- und Umweltschutzes sowie aus Entsorgungsgründen besteht jedoch die Tendenz, diese chromhaltigen Passivierbäder durch chromfreie Behandlungsbäder zu ersetzen. Hierfür sind rein anorganische Badlösungen, insbesondere auf der Basis von Zirkonverbindungen, oder auch organisch-reaktive Badlösungen, beispielsweise auf Basis von Poly(vinylphenolen), bekannt. Aus der deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 195 11 573.2 ist bekannt, bestimmten Phosphatierv Verfahren eine passivierende Nachspülung mit einer wäßrigen Lösung mit einem pH-Wert im Bereich von etwa 3 bis etwa 7 nachfolgen zu lassen, die 0,001 bis 10 g/l eines oder mehrerer der folgenden Kationen enthält: Lithiumionen, Kupferionen und/oder Silberionen. Eine derartige Nachspülung eignet sich auch zur Verbesserung des Korrosionsschutzes des erfindungsgemäßen Phosphatierv Verfahrens. Vorzugsweise setzt man hierfür eine wäßrige Lösung ein, die 0,002 bis 1 g/l Kupferionen enthält. Dabei wird das Kupfer vorzugsweise als Acetat eingesetzt. Besonders bevorzugt ist eine derartige Nachspüllösung, die einen pH-Wert im Bereich von 3,4 bis 6 und eine Temperatur im Bereich von 20 bis 50 °C aufweist.

[0036] Zwischen dieser Nachpassivierung und der sich üblicherweise anschließenden Lackierung wird in der Regel eine Zwischenspülung mit vollentsalztem Wasser durchgeführt.

Ausführungsbeispiele

[0037] Die erfindungsgemäßen Phosphatierv Verfahren sowie Vergleichsverfahren wurden an Stahlblechen ST 1405 sowie an elektrolytisch verzinkten Stahlblechen, wie sie im Automobilbau Verwendung finden, überprüft. Dabei wurde folgender, in der Karosseriefertigung üblicher, Verfahrensgang als Tauchverfahren ausgeführt:

1. Reinigen mit einem alkalischen Reiniger (Ridoline^R 1501, Henkel KGaA), Ansatz 2 % in Stadtwasser, 55 °C, 4 Minuten.

2. Spülen mit Stadtwasser, Raumtemperatur, 1 Minute.

EP 0 889 977 B1

3. Aktivieren mit einem Titanphosphat-haltigen Aktiviermittel (Fixodine^R 950, Henkel KGaA), Ansatz 0,1 % in vollentsalztem Wasser, Raumtemperatur, 1 Minute.

4. Phosphatieren mit Phosphatierbädern gemäß Tabelle 1, 4 Minuten, Temperatur 55 °C. Außer den in Tabelle 1 genannten Kationen enthielten die nitratfreien Phosphatierbäder 0,1 g/l Eisen (II) und erforderlichenfalls Natriumionen zum Einstellen der freien Säure. Li-haltige Phosphatierbäder enthielten kein Natrium. Alle Bäder enthielten 0,95 g/l SiF₆⁻ und 0,2 g/l F⁻ sowie als Beschleuniger 1,7 g/l Hydroxylammoniumsulfat.

Die Punktzahl der freien Säure betrug 1,0 - 1,1, der Gesamtsäure 23-25. Unter Punktzahl der freien Säure wird der Verbrauch in ml an 0,1-normaler Natronlauge verstanden, um 10 ml Badlösung bis zu einem pH-Wert von 3,6 zu titrieren. Analog gibt die Punktzahl der Gesamtsäure den Verbrauch in ml bis zu einem pH-Wert von 8,2 an.

5. Spülen mit Stadtwasser, Raumtemperatur, 1 Minute.

6. Nachpassivieren mit einem chromfreien Nachpassivierungsmittel auf Basis komplexer Zirkonfluoride (Deoxylyte^R 54 NC, Henkel KGaA) 0,25 %-ig in vollentsalztem Wasser, pH 4.0. Temperatur 40 °C, 1 Minute.

7. Spülen mit vollentsalztem Wasser.

8. Trockenblasen mit Preßluft

[0038] Die flächenbezogene Masse ("Schichtgewicht") wurde durch Ablösen in 5 %-iger Chromsäurelösung bestimmt gemäß DIN 50942. Sie lag im Bereich 2,5 - 4,5 g/m²

[0039] Die phosphatierten Prüfbleche wurden mit einem kathodischen Tauchlack der Firma BASF (FT 85-7042) beschichtet. Die Korrosionsschutzwirkung für elektrolytisch verzinkten Stahl wurde in einem Wechselklimatest nach VDA 621-415 über 5 Runden getestet. Als Ergebnis ist die Lackunterwanderung am Ritz (halbe Ritzbreite) in Tabelle 1 aufgenommen. Tabelle 1 enthält ebenfalls als "K-Werte" die Ergebnisse eines Steinschlagtests nach VW-Norm (je kleiner K, desto besser die Lackhaftung).

[0040] Der Korrosionsschutz für Stahlbleche wurden mit einem Salzsprühtest nach DIN 50021 (1008 Stunden) geprüft. Tabelle 1 enthält die Lackunterwanderung am Ritz (halbe Ritzbreite).

Tabelle 1: Phosphatierbäder, Nachpassivierung und Korrosionsschutzergebnisse
(Stahl: Salzsprühtest; verzinkter Stahl: Wechselklimatest)

Badkomponente (g/l)	Vergl. 1	Vergl. 2	Beisp. 1	Beisp. 2	Beisp. 3
Zn(II)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
PO ₄ ³⁻	14	14	14	14	14
Mn(II)	1,0	0,1	0,04	0,07	0,05
Cu(II)	0,007	-	0,007	0,007	0,007
Ni(II)	-	-	-	-	-
Co(II)	-	-	-	-	-
Li(I)	-	-	-	-	0,5
Lackunterwanderung Stahl (mm)	0,8	1,3	0,9	0,8	0,7
Lackunterwanderung verzinkter Stahl (mm)	1,4	2,2	1,6	1,6	1,4
K-Wert	5	8	6	5	5

Patentansprüche

- Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen aus Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl und/oder aus Aluminium, bei dem man die Metalloberflächen durch Spritzen oder Tauchen für eine Zeit zwischen 3 Sekunden und 8 Minuten mit einer zinkhaltigen Phosphatierlösung mit einer Temperatur zwischen 30 und 70 °C in Berührung bringt, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung

0,2 bis 2 g/l Zinkionen
3 bis 50 g/l Phosphationen, berechnet als PO₄,
1 bis 70 mg/l Manganionen,
1 bis 30 mg/l Kupferionen und
einen oder mehrere Beschleuniger ausgewählt aus

0,3 bis 4 g/l Chlorationen,
0,01 bis 0,2 g/l Nitritionen,
0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzolsulfonationen,
0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzoationen,
0,05 bis 2 g/l p-Nitrophenol,
0,005 bis 0,15 g/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,
0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,
0,1 bis 10 g/l eines reduzierenden Zuckers

enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung zusätzlich 1 bis 50 mg/l Nickel-
ionen und/oder 5 bis 100 mg/l Cobaltionen enthält.
3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung
zusätzlich 0,2 bis 1,5 g/l Lithiumionen enthält.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung
bei Anwendung im Tauchverfahren 5 bis 20 mg/l Kupferionen, bei Anwendung im Spritzverfahren 2 bis 10 mg/l
Kupferionen enthält.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung
zusätzlich Fluorid in Mengen von bis zu 2,5 g/l Gesamtfluorid, davon bis zu 1 g/l freies Fluorid, jeweils gerechnet
als F^- , enthält.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung
als Beschleuniger 5 bis 150 mg/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form enthält.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung
als Beschleuniger 0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form enthält.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung zusätzlich insgesamt 0,01 bis
1,5 g/l einer oder mehrerer aliphatischer Hydroxy- oder Aminocarbonsäuren mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen enthält.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Behandlung
der Metalloberflächen mit der Phosphatierlösung und vor der Lackierung eine passivierende Nachspülung mit
einer wäßrigen Lösung mit einem pH-Wert im Bereich von 3 bis 7 erfolgt, die insgesamt 0,001 bis 10 g/l eines
oder mehrerer der folgenden Kationen enthält: Lithiumionen, Kupferionen und/oder Silberionen.

Claims

1. A process for phosphating metal surfaces of steel, galvanized or alloy-galvanized steel and/or of aluminium in
which the metal surfaces are contacted by spraying or dipping for 3 seconds to 8 minutes with a zinc-containing
phosphating solution having a temperature of 30 to 70°C, characterized in that the phosphating solution contains
0.2 to 2 g/l zinc ions, 3 to 50 g/l phosphate ions expressed as PO_4 , 1 to 70 mg/l manganese ions, 1 to 30 mg/l
copper ions and one or more accelerators selected from 0.3 to 4 g/l chlorate ions, 0.01 to 0.2 g/l nitrite ions, 0.05
to 2 g/l m-nitrobenzenesulfonate ions, 0.05 to 2 g/l m-nitrobenzoate ions, 0.05 to 2 g/l p-nitrophenol, 0.005 to 0.15
g/l hydrogen peroxide in free or bound form, 0.1 to 10 g/l hydroxylamine in free or bound form and 0.1 to 10 g/l of
a reducing sugar.
2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the phosphating solution additionally contains 1 to 50 mg/l
nickel ions and/or 5 to 100 mg/l cobalt ions.
3. A process as claimed in one or both of claims 1 and 2, characterized in that the phosphating solution additionally
contains 0.2 to 1.5 g/l lithium ions.
4. A process as claimed in one or more claims 1 to 3, characterized in that the phosphating solution contains 5 to 20
mg/l copper ions where it is applied by dipping and 2 to 10 mg/l copper ions where it is applied by spraying.
5. A process as claimed in one or more of claims 1 to 4, characterized in that the phosphating solution additionally
contains fluoride in quantities of up to 2.5 g/l total fluoride, of which up to 1 g/l is free fluoride, expressed as F^- .
6. A process as claimed in one or more of claims 1 to 5, characterized in that the phosphating solution contains 5 to
150 mg/l hydrogen peroxide in free or bound form as accelerator.
7. A process as claimed in one or more of claims 1 to 5, characterized in that the phosphating solution contains 0.1

to 10 g/l hydroxylamine in free or bound form as accelerator.

8. A process as claimed in claim 7, characterized in that the phosphating solution additionally contains a total of 0.01 to 1.5 g/l of one or more aliphatic hydroxycarboxylic or aminocarboxylic acids containing 2 to 6 carbon atoms.

9. A process as claimed in one or more of claims 1 to 8, characterized in that, after their treatment with the phosphating solution and before painting, the metal surfaces are subjected to a passivating post-rinse with an aqueous solution with a pH of 3 to 7 containing a total of 0.001 to 10 g/l of one or more of the following cations: lithium ions, copper ions and/or silver ions.

Revendications

1. Procédé de phosphatation des surfaces métalliques en acier, en acier revêtu de zinc ou d'un alliage de zinc et/ou en aluminium, dans lequel on met en contact les surfaces métalliques par pulvérisation ou immersion pendant une période comprise entre 3 secondes et 8 minutes avec une solution de phosphatation zincifère, à une température comprise entre 30 et 70 °C, caractérisé en ce que la solution renferme

0,2 à 2 g/l d'ions de zinc,
3 à 50 g/l d'ions de phosphate, calculés comme PO_4 ,
1 à 70 mg/l d'ions de manganèse,
1 à 30 mg/l d'ions de cuivre et
un ou plusieurs accélérateurs, sélectionnés parmi

0,3 à 4 g/l d'ions de chlorate,
0,01 à 0,2 g/l d'ions de nitrite,
0,05 à 2 g/l d'ions de m-nitrobenzènesulfonate,
0,05 à 2 g/l d'ions de m-nitrobenzoate,
0,05 à 2 g/l de p-nitrophénol,
0,005 à 0,15 g/l d'eau oxygénée sous forme libre ou fixée,
0,1 à 10 g/l d'hydroxylamine sous forme libre ou fixée,
0,1 à 10 g/l d'un sucre réducteur.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution de phosphatation renferme en plus 1 à 50 mg/l d'ions de nickel et/ou 5 à 100 mg/l d'ions de cobalt.

3. Procédé- selon une des Revendications 1 à 2 ou selon les deux, caractérisé en ce que la solution de phosphatation renferme en plus 0,2 à 1,5 g/l d'ions de lithium.

4. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la solution de phosphatation renferme 5 à 20 mg/l d'ions de cuivre en cas d'application comme procédé par immersion, et 2 à 10 mg/l d'ions de cuivre en cas d'application comme procédé par pulvérisation.

5. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la solution de phosphatation renferme, en plus, du fluorure en concentrations allant jusqu'à 2,5 g/l de fluorure total, dont jusqu'à 1 g/l de fluorure libre, calculées dans chaque cas comme F^- .

6. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la solution de phosphatation renferme comme accélérateur, 5 à 150 mg/l d'eau oxygénée sous forme libre ou liée.

7. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la solution de phosphatation renferme comme accélérateur, 0,1 à 10 g/l d'hydroxylamine sous forme libre ou liée.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la solution de phosphatation renferme en plus au total 0,01 à 1,5 g/l d'un ou de plusieurs acides hydroxy- ou aminocarboxyliques comportant 2 à 6 atomes de carbone.

9. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le traitement des surfaces métalliques par la solution de phosphatation est suivi, avant l'application de la peinture, d'un postrinçage passivant par

EP 0 889 977 B1

une solution aqueuse dont le pH est compris dans la plage de 3 à 7, qui renferme au total 0,001 à 10 g/l d'un ou de plusieurs des cations suivants: ions de lithium, ions de cuivre et/ou ions d'argent.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55