

(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  
2. Dezember 2004 (02.12.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/104266 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C23C 22/16**,  
22/18, 22/36, 22/73

(74) **Anwalt: HÜBNER, Günter**; c/o Dynamit Nobel Ak-  
tiengesellschaft, Patente, Marken & Lizenzen, 53839  
Troisdorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/005282

(22) Internationales Anmeldedatum:  
17. Mai 2004 (17.05.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 23 305.9 23. Mai 2003 (23.05.2003) DE

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

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **NITSCHKE, Thomas**  
[DE/DE]; Tulpenweg 4, 61381 Friedrichsdorf (DE).  
**REIN, Rüdiger** [DE/DE]; Lahn-Dill-Strasse 20, 35236  
Breidenbach (DE). **SCHÖNFELDER, Eckart** [DE/DE];  
In der Ritzbach 38, 65510 Idstein (DE). **SCHUBACH,**  
**Peter** [DE/DE]; Dr.-Carl-Henss-Strasse 15, 61130 Nid-  
derau/Windecken (DE). **SPECHT, Jürgen** [DE/DE];  
Albert-Schweitzer-Strasse 11, 63110 Rodgau (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, 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, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,  
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) **Title:** METHOD AND SOLUTION FOR COATING METAL SURFACES WITH A PHOSPHATING SOLUTION CONTAIN-  
ING WATER PEROXIDE, PRODUCED METAL OBJECT AND USE OF SAID OBJECT

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN UND LÖSUNG ZUR BESCHICHTUNG VON METALLISCHEN OBERFLÄCHEN MIT EI-  
NER WASSERSTOFFPEROXID ENTHALTENDEN PHOSPHATIERUNGSLÖSUNG, HERGESTELLTE METALLGENSTAND  
UND VERWENDUNG DES GEGENSTANDES

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for the treatment or pre-treatment of surfaces of metal objects by means of an acidic,  
aqueous solution containing zinc and phosphate. Said invention is characterised in that the phosphating solution contains between  
0.1 - 10 g/L zinc, 4 - 50 g/L phosphate calculated as PO<sub>4</sub>, between 0.03 - 3 g/L of at least one guanidine compound comprising at  
least one nitro group calculated as nitroguanidine, and between 0.001 - 0,9 g/L hydrogen peroxide and has a temperature of less than  
80 °C. The invention also relates to a corresponding acidic, aqueous composition.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung oder Vorbehandlung von Oberflächen metallischer  
Gegenstände mit einer Zink und Phosphat enthaltenden, sauren, wässrigen Lösung, bei dem die Phosphatierungslösung 0,1 bis  
10 g/L Zink, 4 bis 50 g/L Phosphat, berechnet als PO<sub>4</sub>, 0,03 bis 3 g/L an mindestens einer Guanidin-Verbindung, die mindestens  
eine Nitrogruppe aufweist, berechnet als Nitroguanidin, und 0,001 bis 0,9 g/L Wasserstoffperoxid enthält und eine Temperatur von  
weniger als 80 °C aufweist. Die Erfindung betrifft auch eine entsprechende saure wässrige Zusammensetzung.

WO 2004/104266 A1

VERFAHREN UND LÖSUNG ZUR BESCHICHTUNG VON METALLISCHEN OBERFLÄCHEN MIT EINER WASSERSTOFFPEROXID ENTHALTENDEN PHOSPHATIERUNGSLÖSUNG, HERGESTELLTE METALLGENSTAND UND VERWENDUNG DES GEGENSTANDES.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung, die sowohl Wasserstoffperoxid, als auch mindestens eine Guanidin-Verbindung wie Nitroguanidin ent-  
5 hält, die entsprechende Phosphatierungslösung sowie die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichteten Gegenstände.

Die Ausbildung von Phosphatschichten auf metallischen Gegenständen wird seit Jahrzehnten mit recht unterschiedlichen Zusammensetzungen genutzt.  
10 In erster Linie dienen diese Beschichtungen als Schutz vor Korrosion und zur Erhöhung der Haftfestigkeit einer nachfolgenden Schicht wie z.B. einer Lackschicht. Die Phosphatschicht hat dabei oft eine Schichtdicke im Bereich von 1 bis 30 µm.

Phosphatüberzüge werden in großem Umfang als Korrosionsschutzschichten, als Haftgrund für Lacke und andere Beschichtungen sowie gegebenenfalls als Umformhilfe unter einer nachfolgend aufgetragenen Gleitmittelschicht zum Kaltumformen oder auch als Beschichtung zum Einstellen der Drehmomente von Spezialschrauben für das automatische Schrauben eingesetzt. Vor allem wenn die Phosphatüberzüge als Schutz für eine kurze  
15 Zeit insbesondere der Lagerung 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 Konversions-  
20 schichten bezeichnet, wenn mindestens ein Kation aus der metallischen Oberfläche, also der Oberfläche des metallischen Gegenstands, herausgelöst und zum Schichtaufbau mitverwendet wird.

Die Beschichtung von metallischen Oberflächen mit Phosphatschichten kann in vielfältiger Weise erfolgen. Oft werden hierbei Zink-, Mangan- oder/und Nickel-haltige Phosphatierungslösungen eingesetzt. Ein Teil der in den Bädern bzw. Anlagen auf ihrer Oberfläche zu beschichtenden metallischen Substrate kann auch einen Anteil an Aluminium bzw. Aluminiumlegierungen aufweisen, der gegebenenfalls zu Problemen führen kann. Die Phosphatschicht(en) soll(en) meistens zusammen mit mindestens einer nachfolgend aufgetragenen Lackschicht bzw. lackähnlichen Beschichtung einen guten Korrosionsschutz und eine gute Lackhaftung aufweisen. Wenn mehr als eine Phosphatschicht aufgebracht wird, wird meistens von Vor- und Nachphosphatieren gesprochen. Die gleichzeitige Phosphatierung von Substraten mit unterschiedlicher metallischer Oberfläche hat an Bedeutung zugenommen. Insbesondere wächst der Anteil an Aluminium-haltigen Oberflächen in solchen Systemen, so dass es leichter und öfter als früher zu Problemen bei der Phosphatierung in solchen Systemen kommt.

Aufgrund der Giftigkeit und der Unverträglichkeit mit der Umwelt sind erhöhte Schwermetall-Gehalte wie z.B. von Nickel in der Phosphatierungslösung, die zu unvermeidbaren hohen Schwermetall-Gehalten im Abwasser, im Phosphatschlamm und im Schleifstaub führen, 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 oft noch deutliche Nachteile im Vergleich zu den Nickel-reichen Phosphatierv Verfahren. Wenn bisher mit geringen Gehalten an Nickel in der Automobilindustrie phosphatiert wurde, ergaben sich gelegentlich Probleme mit einer schwankenden Lackhaftung, so dass diese Versuche nicht weitergeführt wurden. Darüber hinaus ist es das Bestreben, auch giftige Schwermetalle wie z.B. Cadmium und Chrom selbst in geringen Mengen zu vermeiden.

Beim Zink-Phosphatieren wird häufig eine Beschleunigung durch Nitrat und Nitrit gewählt. Hierbei braucht teilweise nur Nitrat zugesetzt zu werden, da sich hieraus auch selbständig über eine Redoxreaktion ein geringer Nitrit-Gehalt bildet. Solche Phosphatiersysteme sind häufig gut und kostengünstig. Die Phosphatiersysteme mit Nitrat- oder/und Nitrit-Zusatz sind insbesondere für Aluminium-reiche Oberflächen besonders bevorzugt. Derartige Phosphatiersysteme haben jedoch den Nachteil, dass die hierbei genutzten hohen Gehalte an Nitrat meistens in Höhe von etwa 3 bis 15 g/L Nitrat gehalten werden und dadurch das Abwasser sehr stark belasten. Aufgrund der verschärften Umweltauflagen besteht die Notwendigkeit, störende Abwasserinhalte soweit wie möglich zu verringern oder aufwendig chemisch zu behandeln.

Andererseits sind Zink-reiche Phosphatierungslösungen bekannt, die als Beschleuniger nur Wasserstoffperoxid enthalten. Aus Gründen der Umweltfreundlichkeit allein ist der Beschleuniger Wasserstoffperoxid ideal, da sich aus Wasserstoffperoxid nur Wasser bildet. Es ist aber auch bekannt, dass das Zink-Phosphatieren bei Tauchverfahren auf den Oberflächen von Stahl und anderen Eisenwerkstoffen häufig zu sehr dünnen Phosphatschichten führt, wenn als Beschleuniger allein Wasserstoffperoxid eingesetzt wird, wobei sich dabei vielfach eine blaue Interferenzfarbe zeigt. Anstelle der sogenannten schichtbildenden Phosphatierung, die etwas dickere Phosphatschichten als die sogenannte nicht-schichtbildende Phosphatierung ausbildet und die üblicherweise beim Zink-Phosphatieren angewandt wird, stellen sich dann die Verhältnisse der nicht-schichtbildenden Phosphatierung ein. Einzelheiten hierzu können Werner Rausch: Die Phosphatierung von Metallen, Saulgau 1988 (siehe insbesondere die Seiten 109 - 118), entnommen werden. Derartige Schichten weisen meistens Schichtdicken bis etwa 0,5 µm bzw. Schichtgewichte bis etwa 1 g/m<sup>2</sup> auf. Derartige Phosphatschichten sind für viele Einsatzzwecke von unzureichender Qualität, insbesondere bezüglich ihrer Korrosionsbeständigkeit. Die Phosphatschichten, die allein mit dem

Beschleuniger Wasserstoffperoxid hergestellt wurden, zeigen relativ große Phosphatkristalle, so dass vergleichsweise rauhe, ungleichmäßige und unebene Phosphatschichten entstehen. Hierbei treten oft tafelige Phosphatkristalle auf. Selbst in den besten Wasserstoffperoxid-beschleunigten Phosphatiersystemen konnte eine durchschnittliche Kantenlänge der Phosphatkristalle von weniger als 10 µm nicht sicher eingehalten werden. Daher sind kleinere Phosphatkristalle als bei diesen Phosphatierungssystemen in den Phosphatschichten bevorzugt.

Andererseits beschreiben mehrere Publikationen das Zink-Phosphatieren allein mit Nitroguanidin. Hierbei entstehen keine zu dünnen Phosphatschichten auf Stahl. Die durchschnittliche Kantenlänge der Phosphatkristalle liegt oft im Bereich von etwa 5 bis 20 µm und ermöglicht dabei feinkörnige, gleichmäßige, ebene Phosphatschichten und einen weichen, gut entfernbaren Schlamm. Aber das Zink-Phosphatieren allein mit diesem Beschleuniger hat den Nachteil, dass vergleichsweise hohe Konzentrationen an Nitroguanidin – teilweise sogar im Bereich von 0,5 bis 3 g/L – einzusetzen sind, dass Nitroguanidin in der Phosphatierungslösung nur mit aufwendiger Analytik wie z.B. HPLC ausreichend genau zu bestimmen ist, dass bei einem Gehalt von mindestens etwa 2,8 g/L in der Phosphatierungslösung beim Abkühlen auf weniger als etwa 30 °C Nitroguanidin auskristallisieren kann und sich dann ungenutzt im Schlamm anreichert und gegebenenfalls auch auf den zu phosphatierenden metallischen Oberflächen ablagert und zu Lackfehlern führen kann und dass die hierbei erhöhten Gehalte an diesem vergleichsweise teuren Beschleuniger zu deutlich höheren Rohstoffkosten führen, da Nitroguanidin die weitaus teuerste Komponente beim Phosphatieren ist.

Bei diesen zuvor genannten Phosphatierungssystemen ist üblicherweise eine Phosphatierungstemperatur im Bereich von etwa 48 bis 60 °C erforderlich.

DE-C3 23 27 304 benennt als Beschleuniger zum Aufbringen von Zink-Phosphatüberzügen auf metallischen Oberflächen Wasserstoffperoxid, insbesondere mit einem Gehalt von 0,03 bis 0,12 g/L in der Phosphatierungs-  
lösung.

- 5 DE-C2 27 39 006 beschreibt ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Zink oder Zinklegierungen mit einer wässrigen, sauren, nitrat- und ammoniumfreien Phosphatierungs-  
lösung, die einen hohen Gehalt an Nickel oder/und an Kobalt sowie 0,5 bis 5 g/L Wasserstoffperoxid und gegebenenfalls auch Borfluorid oder freies Fluorid enthält. Die Beispiele führen Zink-  
10 phosphatierungs-  
lösungen an, die neben einem Gehalt an 2 bis 6,2 g/L Nickel oder/und an 1 bis 6,2 g/L Kobalt 1,1 oder 2 g/L Wasserstoffperoxid und teilweise zusätzlich auch einen Gehalt an 4,5 g/L Borfluorid aufweisen.

- EP-B1 0 922 123 schützt wässrige phosphathaltige Lösungen zur Erzeugung von Phosphatschichten auf metallischen Oberflächen, die Phosphat,  
15 0,3 bis 5 g/L Zink und 0,1 bis 3 g/L Nitroguanidin enthalten. Die Beispiele weisen einen Nitroguanidin-Gehalt von 0,5 bzw. 0,9 g/L aus.

- DE-A1 101 18 552 lehrt ein Zink-Phosphatiervorgang, bei dem ein oder mehrere Beschleuniger eingesetzt werden können, die ausgewählt werden  
aus Chlorat, Nitrit, Nitrobenzolsulfonat, Nitrobenzoat, Nitrophenol bzw. Ver-  
20 bindungen auf Basis von Wasserstoffperoxid, Hydroxylamin, reduzierendem Zucker, organischem N-Oxid wie z.B. N-Methylmorpholin und organischer Nitroverbindung wie z.B. Nitroguanidin, Nitroarginin und Nitrofurfurylidendi-  
acetat. Der Gehalt der Phosphatierungs-  
lösung an derartigen organischen Nitroverbindungen kann, soweit nicht nur andere Beschleuniger eingesetzt  
25 werden, im Bereich von 0,5 bis 5 g/L liegen.

Bei diesen oben genannten und bei ähnlichen Publikationen wurde gefunden, dass zum Zinkphosphatieren entweder Wasserstoffperoxid oder Nitroguanidin verwendet wird oder eine Auswahl aus sehr vielen Beschleunigern

angesprochen wird. Aber dennoch hat keine der geprüften Publikationen dabei ein Beispiel angeführt, bei dem gleichzeitig Wasserstoffperoxid und Nitroguanidin als Beschleuniger eingesetzt werden.

DE-C 977 633 beschreibt in den Ausführungsbeispielen Zink-  
5 Phosphatlösungen, die ausgehend von primärem Zinkphosphat,  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , gleichzeitig einerseits Nitroguanidin oder mindestens einen anderen Stickstoff-haltigen Beschleuniger und andererseits Wasserstoffperoxid enthalten. Die Konzentration des oder der organischen Beschleuniger soll im Phosphatierbad ständig über 1 g/L gehalten werden. Die Beispiele gehen offen-  
10 sichtlich von einer anfänglichen Zusammensetzung von etwa 13,5 g/L Zink, 38 g/L  $\text{PO}_4$  und beim Beispiel 1 von 2 g/L Nitroguanidin und 2 g/L Wasserstoffperoxid, beim Beispiel 2 von 1 g/L Nitroguanidin und 2 g/L  $\text{H}_2\text{O}_2$ , beim Beispiel 3 von 3 g/L Nitroguanidin und 1 g/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  bzw. beim Beispiel 4 von 2,3 g/L Nitroguanidin und einem nicht näher genannten hohen Wasserstoff-  
15 peroxid-Gehalt aus. Hierbei wird bei ungewöhnlich hohen Temperaturen, 85 bzw. 95 °C, gearbeitet. Wenn jedoch die Arbeitstemperatur auf 60 °C gesenkt wurde, wurde für das Phosphatieren bereits die für heutige Verhältnisse unakzeptable Zeit von 10 Minuten benötigt. Der Mittelwert des in dieser Patentschrift genannten Verbrauchs ist bezüglich Wasserstoffperoxid etwa  
20 viermal so hoch wie bei dem erfindungsgemäßen Verfahren dieser Anmeldung, bezüglich Nitroguanidin etwa sechsendreißigmal so hoch wie bei dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Der Gegenstand der Patentanmeldung DE 103 20 313 wird, insbesondere bezüglich der Zusammensetzungen, Verfahrensschritte, Ausführungs-  
25 beispiele und Anwendungen ausdrücklich in diese Anmeldung einbezogen.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zum Phosphatieren von metallischen Oberflächen bereitzustellen, bei dem die Stickstofffracht von Abwässern des Phosphatierens besonders gering gehalten werden kann und das auch zur Beschichtung von geringen und hohen Anteilen an Aluminium-

haltigen Oberflächen geeignet ist. Die hierbei gebildete Phosphatschicht soll geschlossen, von feinkörniger Kristallinität (durchschnittliche Kantenlänge kleiner 20  $\mu\text{m}$ ), und bei zumindest einem Teil der Zusammensetzungen von ausreichend hoher Korrosionsbeständigkeit und von ausreichend guter  
5 Lackhaftung sein. Das Verfahren sollte möglichst einfach und sicher eingesetzt werden können.

Es wurde überraschend gefunden, dass durch den Zusatz von Nitroguanidin zu einer Wasserstoffperoxid enthaltenden Phosphatierungslösung die Phosphatschichtdicken deutlich dicker und korrosionsbeständiger ausgebildet  
10 werden. Hierbei werden auf Oberflächen von Eisenwerkstoffen Schichtgewichte insbesondere im Bereich von 1,5 bis 3  $\text{g/m}^2$  ausgebildet, auf Oberflächen von Aluminium-reichen Werkstoffen Schichtgewichte insbesondere im Bereich von 1 bis 6  $\text{g/m}^2$  und auf Oberflächen von Zink-reichen Werkstoffen Schichtgewichte insbesondere im Bereich von 2 bis 6  $\text{g/m}^2$ . Beim Kontaktie-  
15 ren der Phosphatierungslösung durch Spritzen oder/und Tauchen werden dabei meistens 0,8 bis 8  $\text{g/m}^2$  erzielt. Durch Aufwalzen und Auftrocknen – in sogenannten no-rinse-Verfahren - wie z.B. bei Bandverfahren können noch weit dickere Phosphatschichten geschaffen werden.

Umgekehrt wurde ermittelt, dass durch den Zusatz von Wasserstoffperoxid zu einer Nitroguanidin enthaltenden Phosphatierungslösung die Phosphat-  
20 schichten deutlich kostengünstiger bei gleicher Qualität des Phosphatierverfahrens und der Phosphatschichten ausgebildet wurden. Hierbei ließen sich die Vorteile des Nitroguanidins und des Wasserstoffperoxids kombinieren.

25 Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Behandlung oder Vorbehandlung von Oberflächen metallischer Gegenstände - wie z.B. von Teilen, Profilen, Bändern oder/und Drähten mit metallischen Oberflächen, bei denen gegebenenfalls mindestens ein Anteil dieser Oberflächen aus Aluminium oder/und mindestens einer Aluminiumlegierung bestehen kann und gegebe-



nenfalls die weiteren metallischen Oberflächen vorwiegend aus Eisenlegierungen, Zink oder/und Zinklegierungen bestehen können -, mit einer Zink und Phosphat enthaltenden, sauren, wässrigen Lösung, bei dem die Phosphatierungs-  
lösung

- 5                   - 0,1 bis 10 g/L Zink,  
                  - 4 bis 50 g/L Phosphat, berechnet als  $\text{PO}_4$ ,  
                  - 0,03 bis 3 g/L an mindestens einer Guanidin-Verbindung, die  
                    mindestens eine Nitrogruppe aufweist, berechnet als Nitroguanidin, und
- 10                  - 0,001 bis 0,9 g/L Wasserstoffperoxid  
enthält und eine Temperatur von weniger als 80 °C aufweist.

Es wurde überraschend gefunden, dass die gleichzeitige Anwesenheit mindestens einer Guanidin-Verbindung, die mindestens eine Nitrogruppe aufweist wie z.B. Nitroguanidin, und von Wasserstoffperoxid in der Phosphatierungs-  
15                  lösung sich auf Rohstoffverbrauch, Rohstoffkosten, Schichtausbildung und Schlammausbildung besonders vorteilhaft auswirkt. Es war dabei ferner überraschend, dass es sogar möglich ist, mit vergleichsweise geringen Gehalten an Guanidin-Verbindung(en) und Wasserstoffperoxid hochwertige Beschichtungsergebnisse zu erzielen.

- 20                  Die saure, wässrige Zusammensetzung, die hier u.a. als Phosphatierungs-  
                  lösung bezeichnet wird, aber auch das zugehörige entsprechende Konzentrat bzw. die zugehörige Ergänzungslösung, kann eine Lösung oder eine Suspension sein, da die zwangsläufig entstehenden Fällungsprodukte aus der Lösung eine Suspension gestalten, soweit sich ein gewisser Anteil an  
25                  Fällungsprodukten in der Schwebung befindet.

Die Phosphatierungs-  
lösung enthält vorzugsweise mindestens 0,2 g/L oder 0,3 g/L Zink, besonders bevorzugt mindestens 0,4 g/L, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,5 g/L, insbesondere in manchen Situationen minde-

stens 0,8 g/L, in manchen Fällen mindestens 1,2 g/L, mindestens 1,7 g/L, mindestens 2,4 g/L oder sogar mindestens 4 g/L. Sie enthält vorzugsweise bis zu 8 g/L Zink, besonders bevorzugt bis zu 6,5 g/L, ganz besonders bevorzugt bis zu 5 g/L, insbesondere in manchen Situationen bis zu 4 g/L, vor allem bis zu 3 g/L oder bis zu 2 g/L.

Die Phosphatierungslösung enthält vorzugsweise mindestens 5 g/L Phosphat, besonders bevorzugt mindestens 7 g/L, ganz besonders bevorzugt mindestens 10 g/L, insbesondere in manchen Situationen mindestens 14 g/L, mindestens 18 g/L, mindestens 24 g/L oder sogar mindestens 30 g/L. Sie enthält vorzugsweise bis zu 40 g/L Phosphat, besonders bevorzugt bis zu 35 g/L, ganz besonders bevorzugt bis zu 30 g/L, insbesondere in manchen Situationen bis zu 25 g/L, vor allem bis zu 20 g/L oder bis zu 15 g/L. Das Verhältnis von Zink zu Phosphat kann vorzugsweise im Bereich von 1 : 40 bis 1 : 4, besonders bevorzugt im Bereich von 1 : 30 bis 1 : 5, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1 : 20 bis 1 : 6 gehalten werden.

Die Gehalte an Zink und Phosphat können hierbei sehr von dem gewünschten Konzentrationsniveau abhängen, aber teilweise auch vom Gehalt an anderen Kationen wie z.B. an Mn oder/und Ni. Insbesondere die Gehalte an Zink bzw. Zink und Mangan können mit den Gehalten an Phosphat korreliert sein. Das Verhältnis sowohl des Gesamtgehalts an Zink und Mangan zu Phosphat, als auch das Verhältnis des Gesamtgehalts an Zink, Mangan und Nickel zu Phosphat kann vorzugsweise im Bereich von 1 : 40 bis 1 : 3, besonders bevorzugt im Bereich von 1 : 30 bis 1 : 3,5, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1 : 20 bis 1 : 4 gehalten werden.

Die Phosphatierungslösung enthält vorzugsweise mindestens 0,03 g/L mindestens einer mindestens eine Nitrogruppe aufweisenden Guanidin-Verbindung wie z.B. Nitroguanidin oder/und mindestens ein Alkylnitroguanidin, besonders bevorzugt mindestens 0,05 g/L, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,07 g/L, insbesondere mindestens 0,09 g/L oder sogar minde-

stens 0,12 g/L. Sie enthält vorzugsweise bis zu 2,5 g/L, besonders bevorzugt bis zu 2 g/L, ganz besonders bevorzugt bis zu 1,5 g/L, insbesondere bis zu 1,2 g/L, vor allem bis zu 0,8 g/L oder bis zu 0,5 g/L mindestens einer mindestens eine Nitrogruppe aufweisenden Guanidin-Verbindung. Als Alkylnitroguanidine können z.B. Methylnitroguanidin, Ethylnitroguanidin, Butylnitroguanidin oder/und Propylnitroguanidin eingesetzt werden. Aus Nitroguanidin bildet sich hierbei bevorzugt Aminoguanidin. Die mindestens eine Nitrogruppe ( $\text{NO}_2$ ) der Guanidin-Verbindung(en) wird im Rahmen einer Redoxreaktion zu mindestens einer Aminogruppe ( $\text{NH}_2$ ) umgesetzt. Hierdurch wirkt der Beschleuniger als Oxidationsmittel. In der erfindungsgemäßen Phosphatierungslösung sollte aufgrund der starken Oxidationsmittel im wesentlichen kein Nitrit enthalten sein und sollten daher auch im wesentlichen keine nitrosen Gase ( $\text{NO}_x$ ) gebildet werden können.

Die Phosphatierungslösung enthält vorzugsweise mindestens 0,001 g/L Wasserstoffperoxid, besonders bevorzugt mindestens 0,003 g/L, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,005 g/L, insbesondere in manchen Situationen mindestens 0,01 g/L, mindestens 0,05 g/L, mindestens 0,1 g/L, mindestens 0,15 g/L oder sogar mindestens 0,2 g/L. Sie enthält vorzugsweise bis zu 0,9 g/L Wasserstoffperoxid, besonders bevorzugt bis zu 0,8 g/L, ganz besonders bevorzugt bis zu 0,7 g/L, insbesondere in manchen Situationen bis zu 0,5 g/L, vor allem bis zu 0,3 g/L oder bis zu 0,1 g/L. Bei den durchgeführten Versuchen hat sich ein Gehalt an Wasserstoffperoxid zum Beispiel in der Größenordnung von 0,006 g/L, 0,0075 g/L, 0,009 g/L oder 0,011 g/L besonders empfohlen. Ein statt dessen höherer Gehalt an diesem Beschleuniger hat dabei meistens keine besseren Ergebnisse gebracht. Vielmehr ist proportional zum Gehalt an Wasserstoffperoxid auch dessen Verbrauch angestiegen. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren gelang es, den Gehalt an diesem Beschleuniger signifikant abzusenken. Im Durchsatzversuch konnte der Wasserstoffperoxid-Gehalt auch über mehrere Tage im Be-

reich von 0,01 bis 0,4 oder sogar im Bereich von 0,02 bis 0,3 g/L trotz diskontinuierlicher Zugabe an Wasserstoffperoxid gehalten werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Phosphatierverfahren können die Gehalte der Phosphatierungslösung an Mangan 0,1 bis 10 g/L oder/und an Nickel 0,01 bis 1,8 g/L betragen.

Es ist besonders bevorzugt, dass die Phosphatierungslösung mindestens 0,2 g/L Mangan enthält, besonders bevorzugt mindestens 0,3 g/L, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,4 g/L, insbesondere in manchen Situationen mindestens 0,8 g/L, mindestens 1,5 g/L, mindestens 3 g/L oder sogar mindestens 6 g/L. Sie enthält vorzugsweise bis zu 8 g/L Mangan, besonders bevorzugt bis zu 6 g/L, ganz besonders bevorzugt bis zu 4 g/L, insbesondere in manchen Situationen bis zu 2,5 g/L, vor allem bis zu 1,5 g/L oder bis zu 1 g/L. Es ist meistens vorteilhaft, Mangan zuzusetzen.

Das Verhältnis von Zink zu Mangan kann in weiten Bereichen variiert werden. Es kann vorzugsweise auch im Verhältnis von Zink zu Mangan im Bereich von 1 : 20 bis 1 : 0,05 gehalten werden, besonders bevorzugt im Bereich von 1 : 10 bis 1 : 0,1, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1 : 4 bis 1 : 0,2.

Ein Gehalt an Nickel im Phosphatierbad kann insbesondere bei der Kontaktierung von Zink-haltigen Oberflächen vorteilhaft sein. Dagegen ist ein Nickelgehalt des Phosphatierbad bei Aluminium- oder/und Eisen-reichen Oberflächen üblicherweise nicht erforderlich. Es ist besonders bevorzugt, dass die Phosphatierungslösung mindestens 0,02 g/L Nickel enthält, besonders bevorzugt mindestens 0,04 g/L, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,08 g/L oder mindestens 0,15 g/L, insbesondere in manchen Situationen mindestens 0,2 g/L, mindestens 0,5 g/L, mindestens 1 g/L oder sogar mindestens 1,5 g/L. Sie enthält vorzugsweise bis zu 1,8 g/L Nickel, besonders bevorzugt bis zu 1,6 g/L, ganz besonders bevorzugt bis zu 1,3 g/L, insbesondere in

manchen Situationen bis zu 1 g/L, vor allem bis zu 0,75 g/L oder bis zu 0,5 g/L.

Bei dem erfindungsgemäßen Phosphatierverfahren können - in den meisten Fällen - die Gehalte der Phosphatierungslösung an  $\text{Fe}^{2+}$  0,005 bis 1 g/L  
5 oder/und an komplexiertem  $\text{Fe}^{3+}$  0,005 bis 0,5 g/L betragen.

In vielen Fällen wird die erfindungsgemäße Zusammensetzung aufgrund des Gehalts an Wasserstoffperoxid nicht mehr als 0,2 g/L  $\text{Fe}^{2+}$  aufweisen und daher z.B. 0,01, 0,03, 0,05, 0,08, 0,1, 0,14 oder 0,18 g/L enthalten. Die Phosphatierungslösung kann daneben u.U. mindestens 0,01 g/L komple-  
10 xiertes  $\text{Fe}^{3+}$  enthalten, besonders bevorzugt mindestens 0,02 g/L, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,03 g/L oder mindestens 0,05 g/L, insbesondere in manchen Situationen mindestens 0,08 g/L oder sogar mindestens 0,1 g/L. Sie enthält vorzugsweise bis zu 0,3 g/L komplexiertes  $\text{Fe}^{3+}$ , besonders bevorzugt bis zu 0,1 g/L, ganz besonders bevorzugt bis zu 0,06 g/L,  
15 insbesondere in manchen Situationen bis zu 0,04 g/L. Oft sind nennenswerte Gehalte an gelöstem Fe nur dann in der Phosphatierungslösung enthalten, wenn Eisenwerkstoffe kontaktiert werden oder wurden. Dennoch kann es vorteilhaft sein, gelöstes  $\text{Fe}^{3+}$  bei der Phosphatierung insbesondere von Nichteisenwerkstoffen der wässrigen Zusammensetzung zuzusetzen,  
20 weil dann ein Schlamm von besserer Konsistenz gebildet wird, der lockerer und leichter abspülbarer ist. Außerdem ist  $\text{Fe}^{2+}$  ein gutes Beizmittel. Üblicherweise wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht auf der Eisen-  
seite gearbeitet, weil die Fe-Gehalte hierfür nicht hoch genug sind.

Bei dem erfindungsgemäßen Phosphatierverfahren können die Gehalte der  
25 Phosphatierungslösung an Natrium 0,04 bis 20 g/L, an Kalium 0,025 bis 35 g/L oder/und an Ammonium 0,01 bis 50 g/L betragen, wobei die Summe an Natrium, Kalium und Ammonium vorzugsweise 0,025 bis 70 g/L beträgt.

Es ist besonders bevorzugt, dass die Phosphatierungslösung mindestens 0,05 g/L Natrium enthält, besonders bevorzugt mindestens 0,07 g/L, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,1 g/L oder mindestens 0,15 g/L, insbesondere in manchen Situationen mindestens 0,3 g/L, mindestens 0,5 g/L, mindestens 1 g/L, mindestens 2 g/L oder sogar mindestens 4 g/L. Sie enthält vorzugsweise bis zu 15 g/L Natrium, besonders bevorzugt bis zu 10 g/L, ganz besonders bevorzugt bis zu 6 g/L, insbesondere in manchen Situationen bis zu 4 g/L, vor allem bis zu 3 g/L oder bis zu 2 g/L.

Es ist besonders bevorzugt, dass die Phosphatierungslösung mindestens 0,05 g/L Kalium enthält, besonders bevorzugt mindestens 0,07 g/L, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,1 g/L oder mindestens 0,15 g/L, insbesondere in manchen Situationen mindestens 0,3 g/L, mindestens 0,5 g/L, mindestens 1 g/L, mindestens 2 g/L oder sogar mindestens 4 g/L. Sie enthält vorzugsweise bis zu 25 g/L Kalium, besonders bevorzugt bis zu 15 g/L, ganz besonders bevorzugt bis zu 8 g/L, insbesondere in manchen Situationen bis zu 5 g/L, vor allem bis zu 3 g/L oder bis zu 2 g/L.

Es ist besonders bevorzugt, dass die Phosphatierungslösung mindestens 0,03 g/L Ammonium enthält, besonders bevorzugt mindestens 0,06 g/L, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,1 g/L oder mindestens 0,15 g/L, insbesondere in manchen Situationen mindestens 0,3 g/L, mindestens 0,5 g/L, mindestens 1 g/L, mindestens 2 g/L oder sogar mindestens 4 g/L. Sie enthält vorzugsweise bis zu 35 g/L Ammonium, besonders bevorzugt bis zu 20 g/L, ganz besonders bevorzugt bis zu 10 g/L, insbesondere in manchen Situationen bis zu 6 g/L, vor allem bis zu 3 g/L oder bis zu 2 g/L.

Es ist besonders bevorzugt, dass die Phosphatierungslösung einen Gesamtgehalt an Natrium, Kalium und Ammonium von mindestens 0,05 g/L enthält, besonders bevorzugt von mindestens 0,1 g/L, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,2 g/L oder mindestens 0,3 g/L, insbesondere in manchen Situationen mindestens 0,5 g/L, mindestens 1 g/L, mindestens 2 g/L,

mindestens 4 g/L oder sogar mindestens 8 g/L. Sie enthält einen Gesamtgehalt an Natrium, Kalium und Ammonium vorzugsweise von bis zu 65 g/L, besonders bevorzugt bis zu 35 g/L, ganz besonders bevorzugt bis zu 20 g/L, insbesondere in manchen Situationen bis zu 10 g/L, vor allem bis zu 6 g/L oder bis zu 3 g/L. Vorteilhafterweise wird der erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzung Natrium, Kalium oder/und Ammonium zugesetzt, wenn erhöhte Aluminiumgehalte in der Zusammensetzung auftreten. Ein Zusatz von Natrium oder/und Kalium ist aus Gründen der Umweltverträglichkeit im Vergleich zu Ammonium bevorzugt.

- 10 Bei dem erfindungsgemäßen Phosphatierverfahren können die Gehalte der Phosphatierungslösung an Nitrat vorzugsweise 0,1 bis 30 g/L, an Chlorid vorzugsweise 0,01 bis 0,5 g/L oder/und an Sulfat vorzugsweise 0,005 bis 5 g/L betragen.

- 15 Einerseits kann das erfindungsgemäße Phosphatierungsverfahren weitgehend oder gänzlich frei von Nitrat betrieben werden. Andererseits kann es besonders bevorzugt sein, dass die Phosphatierungslösung mindestens 0,3 g/L Nitrat enthält, besonders bevorzugt mindestens 0,6 g/L, ganz besonders bevorzugt mindestens 1 g/L oder mindestens 1,5 g/L, insbesondere in manchen Situationen mindestens 2 g/L, mindestens 3 g/L, mindestens 4 g/L, 20 mindestens 6 g/L oder sogar mindestens 8 g/L. Sie enthält vorzugsweise bis zu 22 g/L Nitrat, besonders bevorzugt bis zu 15 g/L, ganz besonders bevorzugt bis zu 10 g/L, insbesondere in manchen Situationen bis zu 8 g/L, vor allem bis zu 6 g/L oder bis zu 4 g/L.

- 25 Es kann in manchen Situationen besonders bevorzugt sein, dass die Phosphatierungslösung mindestens 0,03 g/L Chlorid enthält, besonders bevorzugt mindestens 0,05 g/L, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,08 g/L oder mindestens 0,12 g/L, insbesondere in manchen Situationen mindestens 0,15 g/L, mindestens 0,2 g/L oder sogar mindestens 0,25 g/L. Sie enthält vorzugsweise bis zu 0,35 g/L Chlorid, besonders bevorzugt bis zu 0,25 g/L,

ganz besonders bevorzugt bis zu 0,2 g/L, insbesondere in manchen Situationen bis zu 0,15 g/L, vor allem bis zu 0,1 g/L oder bis zu 0,08 g/L.

Es ist besonders bevorzugt, dass die Phosphatierungslösung mindestens 0,01 g/L Sulfat enthält, besonders bevorzugt mindestens 0,05 g/L, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,1 g/L oder mindestens 0,15 g/L, insbesondere in manchen Situationen mindestens 0,3 g/L, mindestens 0,5 g/L, mindestens 0,7 g/L oder sogar mindestens 1 g/L. Sie enthält vorzugsweise bis zu 3,5 g/L Sulfat, besonders bevorzugt bis zu 2 g/L, ganz besonders bevorzugt bis zu 1,5 g/L, insbesondere in manchen Situationen bis zu 1 g/L oder bis zu 0,5 g/L.

Ein Zusatz von Nitrat kann hierbei vorteilhaft sein, um auch Aluminiumreiche Oberflächen schichtbildend, das heißt mit einer nicht zu dünnen Phosphatschicht, zu phosphatieren. Auch der Zusatz z.B. von Natrium, Eisen, Mangan, Nickel oder/und Zink erfolgt vorzugsweise zumindest teilweise über Nitrate wegen ihrer guten Wasserlöslichkeit. Andererseits ist es bevorzugt, dem Phosphatierbad kein Chlorid oder/und kein Sulfat zuzusetzen. Gewisse Gehalte an Chlorid oder/und Sulfat sind oft bereits im Wasser vorhanden und können leicht aus anderen Verfahrensabschnitten eingeschleppt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Phosphatiervorgang können die Gehalte der Phosphatierungslösung an gelöstem Aluminium einschließlich komplexiertem Aluminium vorzugsweise 0,002 bis 1 g/L betragen.

Da in vielen Fällen ein Gehalt an gelöstem Aluminium als Badgift wirkt, wird es in diesen Situationen bevorzugt sein, dass insbesondere im Tauchen nicht mehr als 0,03 g/L an gelöstem Aluminium in der Phosphatierungslösung vorhanden sind, wobei jedoch bei manchen Verfahren wie z.B. im Spritzen bis 0,1 g/L Aluminium gelöst sein können und in no-rinse-Verfahren wie z.B. beim Aufwalzen sogar bis zu etwa 1 g/L Aluminium gelöst sein können.



nen. Daher ist es oft vorteilhaft, wenn nicht mehr als 0,8 g/L, 0,5 g/L, 0,3 g/L, 0,1 g/L, 0,08 g/L, 0,06 g/L oder nicht mehr als 0,04 g/L Aluminium in der Phosphatierungslösung auftreten. Besonders bevorzugt ist es, wenn die Gehalte an gelöstem Aluminium nahezu Null oder Null sind oder nur geringe

5 Gehalte ausmachen. Es ist auch besonders bevorzugt, kein Aluminium absichtlich zuzusetzen. Beim Phosphatieren von Aluminium- oder Aluminium-enthaltenden metallischen Oberflächen wird jedoch aufgrund des Beizeffekts ein gewisser Aluminiumgehalt im Phosphatierbad kaum vermeidbar sein. Der Gehalt an gelöstem Aluminium wird jedoch vorteilhafterweise durch Zu-

10 satz z.B. von mindestens einer Alkali-Verbindung oder/und Ammonium sowie von einfachem Fluorid wie z.B. durch Flußsäure oder/und Ammoniumhydrogenfluorid begrenzt. Insbesondere ist es bevorzugt, hierbei Kryolith  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  und verwandte Aluminium-reiche Fluor-Verbindungen wie z.B. Elpasolith,  $\text{K}_2\text{NaAlF}_6$ , auszufällen, da sie eine sehr geringe Löslichkeit in Wasser auf-

15 weisen. Bereits etwas erhöhte Gehalte an gelöstem Aluminium können sich insbesondere auf Stahloberflächen störend auswirken z.B. durch Verhinderung der Schichtausbildung und sollten daher vermieden werden. Alternativ können auch Gemische von mindestens einem weiteren Ion ausgewählt aus mindestens einer weiteren Art Alkalimetallionen oder/und Ammoniumionen

20 neben Natriumionen gut eingesetzt werden.

Magnesium ist in der Phosphatierungslösung vorzugsweise mit einem Gehalt von nicht mehr als 1 g/L oder nicht mehr als 0,5 g/L enthalten, besonders bevorzugt von nicht mehr als 0,15 g/L. Vorzugsweise wird bei Fluoridhaltigen Phosphatiersystemen kein Kalzium zugesetzt.

25 Bei dem erfindungsgemäßen Phosphatiervorgang können die Gehalte der Phosphatierungslösung an Kupfer 0,002 bis 0,05 g/L betragen. Vorzugsweise beträgt der Kupfergehalt der Phosphatierungslösung nicht mehr als 0,03 g/L, besonders bevorzugt nicht mehr als 0,015 g/L, insbesondere nicht mehr als 0,01 g/L. Vorzugsweise wird Kupfer jedoch nur zugesetzt, wenn geringe

oder keine Gehalte an Nickel in der Phosphatierungslösung sind. Besonders bevorzugt wird jedoch kein Kupfer absichtlich zugesetzt. Kupfergehalte können in einzelnen Situationen insbesondere bei Eisenwerkstoffen vorteilhaft sein. Ein Teil oder der gesamte Gehalt an Kobalt bzw. Kupfer kann jedoch  
5 auch aus Verunreinigungen, Verschleppungen bzw. durch Anbeizen der metallischen Oberflächen von Aggregaten bzw. Rohrleitungen stammen. Auch die Gehalte an Kobalt liegen bevorzugt unter 0,05 g/L. Besonders bevorzugt ist es, kein Kobalt zuzusetzen.

Bei dem erfindungsgemäßen Phosphatiervorgang können die Gehalte der  
10 Phosphatierungslösung an freiem Fluorid vorzugsweise 0,005 bis 1 g/L oder/und an Gesamtfluorid vorzugsweise 0,005 bis 6 g/L betragen. Freies Fluorid tritt in der Badlösung als  $F^-$  auf, während Gesamtfluorid zusätzlich auch Gehalte an HF und allen Komplexfluoriden umfassen kann.

Es ist besonders bevorzugt, dass die Phosphatierungslösung mindestens  
15 0,01 g/L freies Fluorid enthält, besonders bevorzugt mindestens 0,05 g/L, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,01 g/L oder mindestens 0,03 g/L, insbesondere in manchen Situationen mindestens 0,05 g/L, mindestens 0,08 g/L, mindestens 0,1 g/L, mindestens 0,14 g/L oder sogar mindestens 0,18 g/L. Sie enthält vorzugsweise bis zu 0,8 g/L freies Fluorid, besonders bevor-  
20 zugt bis zu 0,6 g/L, ganz besonders bevorzugt bis zu 0,4 g/L, insbesondere in manchen Situationen bis zu 0,3 g/L oder bis zu 0,25 g/L.

Es ist besonders bevorzugt, dass die Phosphatierungslösung mindestens  
0,01 g/L Gesamtfluorid enthält, besonders bevorzugt mindestens 0,1 g/L, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,3 g/L oder mindestens 0,6 g/L, ins-  
25 besondere in manchen Situationen mindestens 0,9 g/L, mindestens 0,5 g/L, mindestens 0,8 g/L, mindestens 1 g/L oder sogar mindestens 1,2 g/L. Sie enthält vorzugsweise bis zu 5 g/L Gesamtfluorid, besonders bevorzugt bis zu 4 g/L, ganz besonders bevorzugt bis zu 3 g/L, insbesondere in manchen Situationen bis zu 2,5 g/L oder bis zu 2 g/L.

Bei dem erfindungsgemäßen Phosphatierverfahren können die Gehalte der Phosphatierungslösung an Komplexfluorid insgesamt 0,005 bis 5 g/L - insbesondere  $\text{MeF}_4$  oder/und  $\text{MeF}_6$ , wobei zu berücksichtigen ist, dass x bei  $\text{MeF}_x$  grundsätzlich alle Werte zwischen 1 und 6 annehmen kann, berechnet als  $\text{MeF}_6$  - von Me = B, Si, Ti, Hf oder/und Zr betragen. Komplexfluoride von Ti, Hf und Zr können bei höheren Gehalten als Badgifte wirken, da sie die Oberfläche vorzeitig passivieren können. Daher ist es bevorzugt, dass die Summe der Komplexfluoride von Ti, Hf und Zr nicht mehr als 0,8 g/L, besonders bevorzugt nicht mehr als 0,5 g/L, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 0,3 g/L, insbesondere nicht mehr als 0,15 g/L beträgt. Daher ist es bevorzugt, wenn nur Komplexfluoride von B oder/und Si in größerer Menge im Phosphatierbad vorhanden sind. Teilweise sind nur Komplexfluoride von B oder Si in größerer Menge im Phosphatierbad vorhanden, wobei es vorteilhaft sein kann, beide nebeneinander zu verwenden, weil sie sich geringfügig unterschiedlich verhalten. Der Zusatz von Komplexfluorid ist insbesondere bei der Beschichtung von Zink-haltigen Oberflächen vorteilhaft, weil die Neigung zur Ausbildung von Stippen (störenden weißen Flecken) damit erfolgreich unterdrückt werden kann, insbesondere wenn mindestens 0,5 g/L Komplexfluorid zugesetzt sind. Zur Verhinderung von Stippen ist insbesondere ein Zusatz von Silicofluorid förderlich. Komplexfluoride von Bor und Silicium haben darüber hinaus den Vorteil, dass sie eine Pufferwirkung im Verhältnis zu freiem Fluorid entfalten, so dass es mit geeignetem Gehalt an derartigen Komplexfluoriden möglich ist, eine kurzzeitige Erhöhung des Anteils Aluminium-haltiger Gegenstände wie z.B. einer Aluminium-reichen Karosserie zwischen verzinkten Karosserien durch verstärkte Ausbildung von freiem Fluorid aufzufangen, ohne dass das Bad auf diesen geänderten Verbrauch im Einzelfall angepasst werden muß.

Bei dem erfindungsgemäßen Phosphatierverfahren können die Gehalte der Phosphatierungslösung an Silicofluorid, berechnet als  $\text{SiF}_6$ , 0,005 bis 4,5 g/L oder/und an Borfluorid berechnet als  $\text{BF}_4$ , 0,005 bis 4,5 g/L betragen. Es ist

bevorzugt, dass die Gehalte der Phosphatierungslösung an Komplexfluorid von B und Si insgesamt, soweit Komplexfluorid zugesetzt wird, im Bereich von 0,005 bis 5 g/L liegen, besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 4,5 g/L, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 4 g/L, insbesondere  
5 im Bereich von 0,3 bis 3,5 g/L. Ein Gesamtgehalt an derartigen Komplexfluoriden kann dann beispielsweise bei 0,5, 0,8, 1,0, 1,2, 1,4, 1,6, 1,8, 2,0, 2,4, 2,8 oder 3,2 g/L liegen.

Soweit Komplexfluorid zugesetzt wird, ist es besonders bevorzugt, dass die Phosphatierungslösung mindestens 0,01 g/L Silicofluorid enthält, besonders  
10 bevorzugt mindestens 0,1 g/L, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,2 g/L oder mindestens 0,3 g/L, insbesondere in manchen Situationen mindestens 0,4 g/L, mindestens 0,6 g/L, mindestens 0,8 g/L, mindestens 1 g/L oder sogar mindestens 1,2 g/L. Sie enthält vorzugsweise bis zu 4 g/L Silicofluorid, besonders bevorzugt bis zu 3 g/L, ganz besonders bevorzugt bis  
15 zu 2,5 g/L, insbesondere in manchen Situationen bis zu 2,2 g/L oder bis zu 2 g/L, soweit Komplexfluorid zugesetzt wird.

Soweit Komplexfluorid zugesetzt wird, ist es besonders bevorzugt, dass die Phosphatierungslösung mindestens 0,01 g/L Borfluorid enthält, besonders bevorzugt mindestens 0,1 g/L, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,2  
20 g/L oder mindestens 0,3 g/L, insbesondere in manchen Situationen mindestens 0,4 g/L, mindestens 0,6 g/L, mindestens 0,8 g/L, mindestens 1 g/L oder sogar mindestens 1,2 g/L. Sie enthält vorzugsweise bis zu 4 g/L Borfluorid, besonders bevorzugt bis zu 3 g/L, ganz besonders bevorzugt bis zu 2,5 g/L, insbesondere in manchen Situationen bis zu 2,2 g/L oder bis zu 2 g/L,  
25 soweit Komplexfluorid zugesetzt wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Phosphatiervorgang können die Gehalte der Phosphatierungslösung an Titan 0,01 bis 2 g/L oder/und an Zirkonium 0,01 bis 2 g/L betragen. Besonders bevorzugt betragen die Gehalte der Phosphatierungslösung an Titan nicht mehr als 1,5 g/L, ganz besonders bevor-

- zugt nicht mehr als 1 g/L, vor allem nicht mehr als 0,5 g/L, nicht mehr als 0,3 g/L oder sogar nicht mehr als 0,1 g/L. Besonders bevorzugt betragen die Gehalte der Phosphatierungslösung an Zirkonium nicht mehr als 1,5 g/L, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 1 g/L, vor allem nicht mehr als 0,5 g/L, nicht mehr als 0,3 g/L oder sogar nicht mehr als 0,1 g/L. Gehalte an Titan oder/und Zirkonium können insbesondere bei Einsatz z.B. einer Titanhaltigen Aktivierung bzw. einer Zirkonium-haltigen Nachspüllösung über die Flüssigkeiten bzw. Gehänge und andere Vorrichtungen eingeschleppt werden.
- 5
- 10 Die erfindungsgemäßen Phosphatierungslösungen sind hierbei vorzugsweise weitgehend frei oder frei von Beizinhibitoren wie z.B. Di-n-Butyl-Thioharnstoff, weitgehend frei oder frei von Schmierstoffen oder/und zeigen einen Gesamt-Tensidgehalt von weniger als 1 g/L, da diese Stoffe die Ausbildung der Phosphatschicht beeinträchtigen können bzw. Schaum erzeugen
- 15 können. Sie sind in vielen Fällen weitgehend frei oder frei von Kationen wie z.B. Antimon, Arsen, Cadmium, Chrom oder/und Zinn. Es kann zwar Sonderfälle geben, in denen sich ein Zusatz von organischen Polymeren vorteilhaft anbietet, dennoch werden die erfindungsgemäßen Phosphatierungslösungen üblicherweise keinen Gehalt an organischen Polymeren von mehr
- 20 als 0,8 g/L einschließlich von eingeschleppten Gehalten an Tensid(en) oder/und Öl(en) aufweisen.

Bei dem erfindungsgemäßen Phosphatiervorgang kann die Phosphatierungslösung einen Gehalt an mindestens einer wasserlöslichen oder/und wasserdispergierbaren organischen polymeren Verbindung wie z.B. mindestens einen Polyelektrolyt oder/und mindestens einen Polyether wie beispielsweise mindestens ein Polysaccharid aufweisen. Diese Polymere können helfen, den Schlamm noch etwas weicher und leichter entfernbar zu gestalten. Ihr Gehalt beträgt vorzugsweise 0,001 bis 0,5 g/L, insbesondere 0,003 bis 0,2 g/L. Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Beschleuniger-

25

Kombination wird zwar die Schlamm-Menge üblicherweise nicht verringert, aber die Schlammkonsistenz und ihre Entfernbareit deutlich verbessert im Vergleich zu Phosphatiersystemen mit nur einem der Beschleuniger Nitroguanidin bzw. Wasserstoffperoxid. Außerdem verläuft das Phosphatieren bei  
5 dem erfindungsgemäßen Verfahren schneller als nur mit Wasserstoffperoxid-Beschleunigung.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist die Konsistenz des insbesondere im Phosphatierbad gefällten Schlammes günstiger als bei Verwendung allein von dem Beschleuniger Wasserstoffperoxid in der Phosphatierungslösung.  
10 Durch die Verwendung der Beschleuniger-Kombination Guanidin-Verbindung(en) – Wasserstoffperoxid bilden sich kleinere Phosphatkristalle als nur mit Wasserstoffperoxid aus, so dass die durchschnittliche Kantenlänge der Phosphatkristalle meistens kleiner 10 µm ist. Die Kristalle liegen in einem lockeren Haufwerk feiner Kriställchen vor und lassen sich daher leicht  
15 aus dem Badbehälter und den Leitungen entfernen. Offensichtlich wirkt sich hierbei außerdem ein Passivierungseffekt der Guanidin-Verbindung(en) positiv aus. Der Schlamm hatte bei den durchgeführten Versuchen etwa die gleiche Konsistenz wie bei der Kombination Guanidin-Verbindung(en) – Wasserstoffperoxid – Nitrat/Nitrit.

20 Bei dem erfindungsgemäßen Phosphatiervorgang kann die Phosphatierungslösung

- 0,1 bis 10 g/L Zink,
- gegebenenfalls 0,1 bis 10 g/L Mangan,
- gegebenenfalls 0,01 bis 1,8 g/L Nickel,
- 25 - 0,025 bis 70 g/L Natrium, Kalium und Ammonium zusammen,
- gegebenenfalls 0,01 bis 2 g/L Titan oder/und 0,01 bis 2 g/L Zirkonium,
- 4 bis 50 g/L Phosphat, berechnet als  $\text{PO}_4$ ,
- 0,005 bis 1 g/L freies Fluorid,

- 0,005 bis 6 g/L Gesamtfluorid,
- gegebenenfalls 0,005 bis 5 g/L der Summe der Komplexfluoride von B, Si, Ti, Hf oder/und Zr,
- gegebenenfalls 0,005 bis 4,5 g/L Silicofluorid oder/und 0,005 bis 4,5 g/L Borfluorid,
- 0,03 bis 3 g/L an mindestens einer Guanidin-Verbindung, die mindestens eine Nitrogruppe aufweist, berechnet als Nitroguanidin,
- 0,001 bis 0,9 g/L Wasserstoffperoxid,
- 0,1 bis 30 g/L Nitrat,
- gegebenenfalls 0,01 bis 0,5 g/L Chlorid,
- gegebenenfalls 0,005 bis 5 g/L Sulfat und
- gegebenenfalls 0,001 bis 0,5 g/L an mindestens einer wasserlöslichen oder/und wasserdispersierbaren organischen polymeren Verbindung

15    enthalten.

Bei dem erfindungsgemäßen Phosphatierverfahren kann die Phosphatierungslösung

- 0,2 bis 6 g/L Zink,
- gegebenenfalls 0,1 bis 5 g/L Mangan,
- gegebenenfalls 0,01 bis 1,6 g/L Nickel,
- 0,025 bis 40 g/L Natrium, Kalium und Ammonium zusammen,
- gegebenenfalls 0,01 bis 2 g/L Titan oder/und 0,01 bis 2 g/L Zirkonium,
- 5 bis 45 g/L Phosphat, berechnet als  $\text{PO}_4$ ,
- 0,005 bis 1 g/L freies Fluorid,
- 0,005 bis 5 g/L Gesamtfluorid,
- gegebenenfalls 0,005 bis 4 g/L der Summe der Komplexfluoride von B, Si, Ti, Hf oder/und Zr,
- gegebenenfalls 0,005 bis 3,6 g/L Silicofluorid oder/und 0,005 bis 3,6 g/L Borfluorid,

- 0,03 bis 2 g/L an mindestens einer Guanidin-Verbindung, die mindestens eine Nitrogruppe aufweist, berechnet als Nitroguanidin,
  - 0,001 bis 0,9 g/L Wasserstoffperoxid,
  - 0,1 bis 20 g/L Nitrat,
  - 5 - gegebenenfalls 0,01 bis 0,5 g/L Chlorid,
  - gegebenenfalls 0,005 bis 3 g/L Sulfat und
  - gegebenenfalls 0,002 bis 0,4 g/L an mindestens einer wasserlöslichen oder/und wasserdispergierbaren organischen polymeren Verbindung
- 10      enthalten.

- Zur Bestimmung der Freien Säure werden 10 ml der Phosphatierungslösung ohne Verdünnung zwecks Dissoziationsverschiebung des Komplexfluorids bis zur Sättigung mit KCl versetzt und unter Verwendung von Dimethylgelb als Indikator mit 0,1 M NaOH bis zum Umschlag von rot nach gelb titriert.
- 15 Die verbrauchte Menge an 0,1 M NaOH in ml ergibt den Wert der Freien Säure (FS-KCl) in Punkten. Wenn jedoch in der Phosphatierungslösung kein Komplexfluorid enthalten ist, wird die Freie Säure in 100 ml voll entsalztem Wasser gegen Dimethylgelb als Indikator mit NaOH von rot nach gelb titriert. Die verbrauchte Menge an 0,1 M NaOH in ml ergibt den Wert der Freien
- 20 Säure (FS) in Punkten.

- Zur Bestimmung des Gesamtgehalts an Phosphationen werden 10 ml der Phosphatierungslösung mit 200 ml vollentsalztem Wasser verdünnt und unter Verwendung von Bromkresolgrün als Indikator mit 0,1 M NaOH bis zum Umschlag von Gelb nach Türkies titriert. Im Anschluss an diese Titration
- 25 wird nach Zugabe von 20 ml 30 %-iger neutraler Kaliumoxalatlösung gegen Phenolphthalein als Indikator bis zum Umschlag von Blau nach Violett mit 0,1 M NaOH titriert. Der Verbrauch an 0,1 M NaOH in ml zwischen dem Umschlag mit Bromkresolgrün und dem Umschlag mit Phenolphthalein entspricht der Gesamtsäure nach Fischer (GSF) in Punkten. Wenn dieser Wert



mit 0,71 multipliziert wird, ergibt sich der Gesamtgehalt an Phosphationen in  $P_2O_5$  bzw. multipliziert mit 0,969 für  $PO_4$  (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 KCl - bzw. ohne Anwesenheit von Komplexfluorid in der Phosphatierungslösung - der Freien Säure durch den Wert der Gesamtsäure nach Fischer.

Die Gesamtsäure verdünnt ( $GS_{\text{verdünnt}}$ ) ist die Summe aus den enthaltenen zweiwertigen Kationen sowie freien und gebundenen Phosphorsäuren (letzte sind Phosphate). Sie wird durch den Verbrauch an 0,1 molarer Natronlauge unter Verwendung des Indikators Phenolphthalein an 10 ml Phosphatierungslösung verdünnt mit 200 ml vollentsalztem Wasser bestimmt. Dieser Verbrauch an 0,1 M NaOH in ml entspricht der Punktzahl der Gesamtsäure.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der Gehalt an Freier Säure KCl - bzw. ohne Anwesenheit von Komplexfluorid in der Phosphatierungslösung der Freien Säure - vorzugsweise im Bereich von 0,3 bis 6 Punkten, der Gehalt an Gesamtsäure verdünnt vorzugsweise im Bereich von 8 bis 70 Punkten oder/und der Gehalt an Gesamtsäure Fischer vorzugsweise im Bereich von 4 bis 50 Punkten liegen. Vorzugsweise liegt der Bereich der Freien Säure KCl bei 0,4 bis 5,5 Punkten, insbesondere bei 0,6 bis 5 Punkten. Vorzugsweise liegt der Bereich der Gesamtsäure verdünnt bei 12 bis 50 Punkten, insbesondere bei 18 bis 44 Punkten. Vorzugsweise liegt der Bereich der Gesamtsäure Fischer bei 7 bis 42 Punkten, insbesondere bei 10 bis 30 Punkten. Der S-Wert als Verhältnis der Zahl der Punkte der Freien Säure KCl - bzw. der Freien Säure - zu denen der Gesamtsäure Fischer liegt vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 0,40, insbesondere im Bereich von 0,03 bis 0,35, vor allem im Bereich von 0,05 bis 0,30.

Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren kann der pH-Wert der Phosphatierungslösung im Bereich von 1 bis 4 liegen, vorzugsweise im Bereich von 2,2 bis 3,6, besonders bevorzugt im Bereich von 2,8 bis 3,3.

Bei dem erfindungsgemäßen Phosphatierv Verfahren können die metallischen Oberflächen bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis 75 °C phosphatiert werden, insbesondere bei 35 bis 60 °C, besonders bevorzugt bei bis zu 55 °C oder bei bis zu 50 °C oder bei bis zu 48 °C.

Bei dem erfindungsgemäßen Phosphatierv Verfahren können die metallischen Oberflächen – insbesondere beim Tauchen oder/und Spritzen - über eine Zeit vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 8 Minuten mit der Phosphatierungslösung kontaktiert werden, insbesondere über 0,2 bis 5 Minuten. Beim Aufwalzen oder/und beim Aufsprühen am Band kann die Zeit des Kontaktierens bis zu Bruchteilen einer Sekunde verringert werden.

Die erfindungsgemäße Phosphatierungslösung eignet sich für die verschiedensten metallischen Oberflächen, insbesondere aber auch für Eisenwerkstoffe im Tauchen. Andererseits hat sich gezeigt, dass das erfindungsgemäße Verfahren auch besonders gut zum Phosphatieren geeignet ist für einen Mix von Gegenständen aus unterschiedlichen metallischen Materialien insbesondere ausgewählt aus Aluminium, Aluminiumlegierung(en), Stahl/Stählen, verzinktem Stahl/verzinkten Stählen und Zinklegierung(en). Dieses Verfahren ist auch für einen großen Durchsatz von Aluminiumreichen Oberflächen besonders gut geeignet.

Bei dem erfindungsgemäßen Phosphatierv Verfahren können die metallischen Oberflächen vor dem Phosphatieren gereinigt, gebeizt oder/und aktiviert werden, gegebenenfalls jeweils mit mindestens einem nachfolgenden Spülschritt. Vorzugsweise ist der allerletzte Spülschritt nach dem Phosphatieren und gegebenenfalls nach dem Nachspülen ein Spülgang mit voll entsalztem Wasser.

Bei dem erfindungsgemäßen Phosphatierverfahren können die phosphatierten metallischen Oberflächen anschließend gespült, mit einer Nachspüllösung nachgespült, getrocknet oder/und mit jeweils mindestens einem Lack, einer Lack-artigen Beschichtung, einem Klebstoff oder/und einer Folie beschichtet werden. Die Nachspüllösung kann je nach Anforderungsprofil recht unterschiedlich zusammengesetzt sein. Die Zusammensetzungen sind grundsätzlich dem Fachmann bekannt.

Die Erfindung betrifft auch eine saure, wässrige Lösung, die

- 0,1 bis 10 g/L Zink,
  - 10    - 4 bis 50 g/L Phosphat, berechnet als  $\text{PO}_4$ ,
  - 0,03 bis 3 g/L mindestens einer Guanidin-Verbindung, die mindestens eine Nitrogruppe aufweist, berechnet als Nitroguanidin, und
  - 0,001 bis 0,9 g/L Wasserstoffperoxid
- enthält.

- 15    Die erfindungsgemäße saure, wässrige Lösung kann zusätzlich auch
- 0,025 bis 70 g/L Natrium, Kalium und Ammonium zusammen,
  - 0,005 bis 1 g/L freies Fluorid,
  - 0,005 bis 6 g/L Gesamtfluorid oder/und
  - 0,1 bis 30 g/L Nitrat
- 20    enthalten.

Die erfindungsgemäße saure, wässrige Lösung kann zusätzlich auch

- 0,1 bis 10 g/L Mangan,
- 0,01 bis 1,8 g/L Nickel,
- 0,005 bis 5 g/L der Summe der Komplexfluoride von B, Si, Ti, Hf
- 25    oder/und Zr,
- 0,005 bis 4,5 g/L Silicofluorid,
- 0,005 bis 4,5 g/L Borfluorid,
- 0,01 bis 2 g/L Titan,
- 0,01 bis 2 g/L Zirkonium,

- 0,01 bis 0,5 g/L Chlorid,
- 0,005 bis 5 g/L Sulfat                      oder/und
- 0,001 bis 0,5 g/L an mindestens einer wasserlöslichen oder/und was-
- 5                      serdispergierbaren organischen polymeren Verbindung
- enthalten. Vorzugsweise beträgt der Nickel-Gehalt nicht mehr als 1,5 g/L.

Die erfindungsgemäße saure, wässrige Lösung kann einerseits eine Phosphatierungslösung sein, die als Phosphatierbad eingesetzt wird, andererseits gegebenenfalls auch das entsprechende Konzentrat bzw. die entsprechende Ergänzungslösung, um eine Phosphatierungslösung unter Verdün-

10                      nung anzusetzen bzw. mit der Ergänzungslösung bezüglich wesentlicher Bestandteile in dem gewünschten Konzentrationsniveau zu halten.

Die Erfindung betrifft darüber hinaus auch einen metallischen Gegenstand mit einer Phosphatschicht, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde.

15                      Die erfindungsgemäß beschichteten Gegenstände können beispielsweise im Fahrzeugbau, insbesondere in der Automobilserienfertigung, für die Herstellung von Komponenten oder Karosserieteilen bzw. vormontierten Elementen in der Fahrzeug- oder Luftfahrtindustrie, in der Bauindustrie, in der Möbelindustrie, für die Herstellung von Geräten und Anlagen, insbesondere

20                      Haushaltsgeräten, Messgeräten, Kontrolleinrichtungen, Prüfeinrichtungen, Konstruktionselementen, Verkleidungen sowie von Kleinteilen verwendet werden.

Es war überraschend, dass mit einer deutlich abgesenkten Konzentration an Zusätzen an mindestens einer Guanidin-Verbindung wie Nitroguanidin Ergebnisse in der gleichen Größenordnung wie mit allein mit Nitroguanidin

25                      beschleunigten Systemen erzielt wurden, aber den Verbrauch an Beschleunigern teilweise um bis zu 30 % gesenkt werden konnten und die Umweltverträglichkeit noch verbessert werden konnte, da die Gehalte an Ammoni-

um, Guanidinverbindungen, Nitrat und Nitrit und damit die Stickstofflast des Abwassers deutlich abgesenkt werden konnten.

Bei einem nur mit Nitroguanidin und gegebenenfalls Nitrat beschleunigten Phosphatiersystem wird bei geschlossenen Schichten und guter Schichtausbildung oft ein Schichtgewicht von 2,5 bis 3,5 g/m<sup>2</sup> ermittelt, wodurch ein vergleichsweise hoher Verbrauch auftritt. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es jedoch gelungen, Phosphatschichten auszubilden, die bei einer durchschnittlichen Kantenlänge der Phosphatkristalle in der Größenordnung von weniger als 10 µm meistens ein Schichtgewicht meistens in der Größenordnung von etwa 2 bis 2,5 g/m<sup>2</sup> aufweisen bzw. bei einer durchschnittlichen Kantenlänge der Phosphatkristalle in der Größenordnung von etwa 6 µm oft ein Schichtgewicht in der Größenordnung von etwa 1,5 bis 2 g/m<sup>2</sup> aufweisen, insbesondere auch auf Stahl. Hierbei ist die Qualität der Korrosionsbeständigkeit und der Lackhaftung nicht abgefallen. Je feinkörniger die Phosphatschicht ausgebildet wird, desto dünner kann die Phosphatschicht ausgebildet werden. Diese besonders dünne Phosphatschicht kann kostengünstiger ausgebildet werden, ist von erhöhter Lackhaftung und beim Umformen von erhöhter Flexibilität. Daher können Phosphatschichten mit einer durchschnittlichen Kantenlänge der Phosphatkristalle in der Größenordnung von etwa 5 µm bei einem Schichtgewicht in der Größenordnung von etwa 1,5 g/m<sup>2</sup> näherungsweise als Optimum angesehen werden.

Es war weiter überraschend, dass ohne Einbußen an Verfahrensqualität und Schichtqualität die Phosphatierung bei 3 bis 25 °C niedrigeren Temperaturen als üblich und deswegen kostengünstiger durchgeführt werden konnte. An Stelle der typischen Phosphatierungstemperatur im Bereich von etwa 48 bis 65 °C bei konventionellen Phosphatierungslösungen kann hier erfindungsgemäß im Bereich von 30 bis 65 °C, insbesondere im Bereich von 35 bis 55 °C, gut oder sogar sehr gut gearbeitet werden. Je niedriger die Temperatur liegt, desto geringer kann die Azidität des Bades gehalten werden,

insbesondere der S-Wert als Verhältnis der Freien Säure oder der Freien Säure KCl zur Gesamtsäure Fischer.

Beispiele und Vergleichsbeispiele:

Der Gegenstand der Erfindung wird anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert:

Den Beispielen liegen die im folgenden aufgeführten Substrate bzw. Verfahrensschritte zugrunde:

Die Prüfbleche bestanden aus einem Mix von Blechen jeweils im Verhältnis 1 : 1 : 1 : 1

- 10      A) aus einer Aluminiumlegierung  $AlMg_{0,4}Si_{1,2}$  entsprechend AA6016,
- B) aus einem kaltgewalzten durchlaufgeglühten Stahlblech aus unlegiertem Stahl DC04B,
- C) aus beidseitig elektrolytisch verzinktem Feinblech, Automobilqualität, Güte DX54 DZ100 und
- 15      D) aus feuerverzinktem nachgewalzten Blech aus weichem unlegiertem Stahl der Güte DX53 mit mindestens  $100 \text{ g/m}^2$  Zinkauflage, jeweils mit einer Dicke von ca. 0,75 mm. Die Oberfläche jedes einzelnen Bleches, von denen jeweils pro Zusammensetzung, Blechart und Versuch mindestens 3 je Bleche eingesetzt wurden, betrug  $400 \text{ cm}^2$ , gemessen über beide Flächen.
- 20

1. Die Substratoberflächen wurden in einer 2 %-igen wässrigen Lösung eines mildalkalischen Reinigers über 5 Minuten bei 58 bis 60 °C gereinigt und hierbei gründlich entfettet.
2. Es folgte eine Spülung mit Leitungswasser über 0,5 Minuten bei Raumtemperatur.

3. Dann wurden die Oberflächen durch Tauchen in einem titanphosphathaltigen Aktivierungsmittel über 0,5 Minuten bei Raumtemperatur aktiviert.
4. Danach wurden die Oberflächen über 3 Minuten bei 53 bzw. 45 °C durch Tauchen in die Phosphatierungslösung phosphatiert. Die Phosphatierungstemperatur war bereits in Vorversuchen ermittelt worden.
5. Anschließend wurde zuerst mit Leitungswasser gespült, dann mit einer Zirkonfluorid enthaltenden wässrigen Lösung nachgespült und schließlich mit vollentsalztem Wasser gespült.
6. Dann wurden die beschichteten Substrate im Trockenofen bei 80 °C über 10 Minuten getrocknet. In diesem Zustand wurde auch das Schichtgewicht ermittelt.
7. Schließlich wurden die trockenen Prüfbleche mit einem kathodischen Tauchlack versehen und mit den weiteren Schichten eines in der Automobilindustrie für Karossen üblichen Lackaufbaus beschichtet.
- 15 Die Zusammensetzungen der jeweiligen Phosphatierungslösungen werden in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Phosphatierungslösungen in g/L bzw. mit Angaben zur Azidität in Punkten

Dr. HB/Li  
OZ 03032

Chemetall GmbH  
17.05.04

Beispiele Gehalte in g/L	VB 1	VB 2	VB 3	VB 4	VB 5	B 6	B 7	B 8	B 9	B 10	B 11	B 12	B 13	B 14	B 15	B 16
Zn	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,0	1,0	1,0	1,0	1,3	1,3	1,3	1,3
Ni	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	-	-	0,8	0,8	-	-
Mn	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
PO <sub>4</sub>	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4
NO <sub>3</sub>	2	2	2	2	2	2	-	2	2	2	2	2	2	2	2	2
SiF <sub>6</sub>	-	-	-	-	-	-	-	1,5	1,5	-	1,5	-	1,5	-	1,5	-
F frei	-	-	-	-	-	-	-	0,045	0,2	-	0,2	-	0,2	-	0,2	-
F gesamt	-	-	-	-	-	-	-	1,3	1,8	-	1,8	-	1,8	-	1,8	-
Nitroganidin	0,8	0,2	-	-	-	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	-	0,025	0,008	-	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008
FS bzw. FS-KCl	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
GS <sub>verdünnt</sub>	22,3	22	22,5	22,4	22,8	22,5	22,5	27,5	27,8	21,8	27,6	21,5	27,9	21,3	27,4	21,8
GSF	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3
S-Wert	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Temperatur °C	53	53	53	53	53	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
Kantenlänge *)	6	15	12	20	35	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Schichtgewicht in g/m <sup>2</sup> auf:																
Stahl	2,8	*	1,7	*	*	1,8	2,3	2,0	1,9	2,2	2,0	1,9	2,1	2,2	2,0	2,1
el. verzinkt. Stahl	3	5	3,2	4,6	4,7	2,8	3,3	3,5	3,6	3,3	3,5	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4
feuerverz. Stahl	1,9	3	2,6	3,5	3,1	3,1	3,6	2,8	2,9	2,5	2,7	2,6	2,8	2,9	2,7	2,6
Aluminiumlegier.	-	-	-	-	-	-	-	0,5*	2,9	-	3,2	-	3,1	-	3,2	-



Chemetall GmbH  
17.05.04

Dr. HB/Li  
OZ 03032

\* keine geschlossene Phosphatschicht \*) durchschnittliche Kantenlänge der Phosphatkristalle unter dem REM in  $\mu\text{m}$

Beispiele Gehalte in g/L	B 17	B 18	B 19	B 20	B 21	B 22	B 23	B 24	B 25	B 26	B 27	B 28	B 29	B 30	B 31	B 32	B 33
Zn	1,8	2,5	4,5	9,0	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Ni	0,8	1,0	1,2	1,5	-	-	0,2	0,5	1,5	1,5	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Mn	0,8	1,0	1,2	1,5	0,8	2,5	0,8	0,8	0,8	2,5	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
PO <sub>4</sub>	17,4	17,4	25,0	40,0	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4
NO <sub>3</sub>	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
SiF <sub>6</sub>	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	0,5	-	1,0	1,5	1,5	1,5	1,5
BF <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	1,5	0,5	-	-	-	-
F frei	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
F gesamt	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,9	2,0	1,9	1,8	1,8	1,8	1,8
Nitroguanidin	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,1	0,25	0,4	0,25
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,025
Temperatur °C	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
Kantenlänge *)	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	10	6	4	6

Da die Vergleichsbeispiele bzw. Beispiele 1 bis 7 weder ein Gehalt an Fluorid, noch an Komplexfluorid enthielten, konnten auf Aluminiumlegierungen keine sichtbaren Phosphatschichten abgeschieden werden. Deshalb konnte auch kein Schichtgewicht bestimmt werden. Bei allen übrigen Versuchen wurden gut geschlossene Phosphatschichten ausgebildet. Die Mindestphosphatierzeit, die nötig ist, um gerade eine geschlossene Phosphatschicht auszubilden, betrug bei den Vergleichsbeispielen VB1 2 Minuten, VB2 und VB3 2,5 bis 3 Minuten, VB4 4 bis 5 Minuten und VB5 etwa 15 Minuten auf Stahloberflächen. Sie betrug jedoch bei allen erfindungsgemäßen Beispielen in der Regel 1,5 bis 2 Minuten auf Stahloberflächen. Sie konnte daher signifikant abgesenkt werden. Dagegen liegt die Mindestphosphatierzeit bei Aluminium generell etwas niedriger und bei Zink-reichen Oberflächen deutlich niedriger. Die durchschnittliche Kantenlänge der Phosphatkristalle auf Stahloberflächen wurde näherungsweise an 20 bis 50 Kristallen an REM-Aufnahmen abgeschätzt.

Bei den Vergleichsbeispielen 1 bis 5 wurde auf Stahloberflächen nur dann eine geschlossene Phosphatschicht ausgebildet, wenn eine ausreichende Menge an Beschleuniger vorhanden war. Der Gehalt an Nitroguanidin bzw. Wasserstoffperoxid hatte nur bei den Vergleichsbeispielen 1 und 3 zur Ausbildung einer geschlossenen Phosphatschicht ausgereicht.

Bei den Vergleichsbeispielen 1 bis 5 war es jedoch auf Eisen-reichen Oberflächen wie z.B. Stahloberflächen nur möglich, eine geschlossene Phosphatschicht auszubilden, wenn eine besonders hohe Konzentration eines Beschleunigers gewählt wurde. Wenn jedoch als Beschleuniger sowohl Nitroguanidin, als auch Wasserstoffperoxid anwesend waren, dann waren bereits deutlich geringere Beschleunigergehalte, auch in Summe dieser Beschleuniger, für eine gute Schichtbildung ausreichend. Die erfindungsgemäßen Beispiele 6ff belegen, dass dann bereits nur 0,008 g/L Wasserstoffperoxid in Kombination mit 0,25 g/L Nitroguanidin für gute Ergebnisse aus-

reichten. Daher konnte bei dieser Beschleuniger-Kombination der Zusatz an Beschleunigern gesenkt und das Verfahren kostengünstiger geführt werden, zumal Nitroguanidin die teuerste Rohstoffkomponente der Phosphatierungslösung ist.

- 5 Die Zusätze bzw. Gehalte an Natrium, Kalium und Ammonium ergaben sich einerseits aus den Verunreinigungen insbesondere des Wassers, andererseits aus der Einstellung der Freien Säure bzw. des S-Wertes, wobei im Bedarfsfall Natronlauge oder/und Ammoniaklösung verwendet wurde. Hierbei stellten sich Gehalte an Natrium bis zu 3,6 g/L, an Kalium bis zu 0,05 g/L  
10 bzw. an Ammonium bis zu 3,0 g/L ein.

- Es wurde auch kein Aluminium, kein Kalzium, kein Magnesium und kein Eisen absichtlich zugegeben. Derartige Gehalte in der Phosphatierungslösung ergaben sich aufgrund Spurenverunreinigungen des Wassers und der Zusätze sowie aufgrund des Beizeffektes auf den Blechoberflächen. Für gelöstes Aluminium in der Phosphatierungslösung ergab sich dabei je nach Pro-  
15 be ein Gehalt im Bereich von wenigen mg/L. Hierbei traten keine Phosphatierungsstörungen auf. Es ergab sich nur ein minimaler Gehalt der Phosphatierungslösung an gelösten Eisen-II-Ionen aufgrund der Zusammensetzung der Phosphatierungslösung, da Wasserstoffperoxid zu einer sofortigen  
20 Ausfällung des gelösten Eisens führte. Der Phosphatierungslösung wurde Nitroguanidin als Beschleuniger mit einem Gehalt im Bereich von 0,1 bis 0,5 g/L zugesetzt, Wasserstoffperoxid im Bereich von 0,005 bis 0,05 g/L. Da sich Wasserstoffperoxid schnell verbrauchte, wurde Wasserstoffperoxid diskontinuierlich ergänzt. Fluoride bzw. Phosphate von Al, Fe, Zn und ggf. an-  
25 deren Kationen fanden sich im sogenannten "Schlamm". Diese Fällungsprodukte setzten sich jedoch praktisch nicht auf den Blechoberflächen ab.

Bei den erfindungsgemäßen Phosphatierungsbädern ließ sich der Schlamm aufgrund seiner feinkristallinen lockeren Konsistenz ohne Druckstrahlen und

ohne mechanische Einwirkung leicht von der Wandung der Behälter und Leitungen entfernen.

Eine gute Qualität der Beschichtung blieb bei diesen Versuchen trotz deutlicher Variation der chemischen Zusammensetzung der Phosphatierungslösung in breiten Bereichen erhalten. Somit boten die erfindungsgemäßen Phosphatierungslösungen eine weitere Möglichkeit, mit einer einfachen, sicheren, robusten, guten, kostengünstigen und schnellen Weise auch einen Metall-Mix zu beschichten, der geringe oder auch hohe Anteile an Aluminium-haltigen Oberflächen aufweist.

- 10 Die Phosphatschichten der erfindungsgemäßen Beispiele waren feinkristallin und geschlossen. Ihre Korrosionsbeständigkeit und Haftfestigkeit entsprach typischen Qualitätsstandards von ähnlichen Zinkphosphatschichten.

Die an den lackierten Stahlblechen vorgenommenen Untersuchungen führten zu den folgenden Ergebnissen.

- 15 Tabelle 2: Ergebnisse der Korrosionsschutz- und Lackhaftungsuntersuchungen auf lackierten Stahlblechen (\* nach Schwitzwasser-Konstantklima-Test über 240 h nach DIN 50017 KK):

	Korrosion n. 12 Monaten Freibewitte- rung n. VDA 621-414	Korrosion n. 10 Runden Salzsprüh- Kon-denswas- ser- Wechseltest n. VDA 621-415	Lackhaftung n. 10 Runden Steinschlagtest n. DIN 55996- 1	Lackhaftung: Be- schädigung beim Gitterschnitt nach DIN EN ISO 2409	
	Unterwande- rung	Unterwande- rung	Lackabplat- zungen	Note der Abplatzun- gen	
	mm	mm	Note	Beginn	KK-Test*
VB 1	U < 1	U 1,5	1,0	Gt 0	Gt 1
VB 2	U 3	U 3,5	2,0	Gt 1	Gt 2
VB 3	U < 1	U 1,0	1,0	Gt 0	Gt 1
VB 4	U 3	U 2,5	2,0	Gt 1	Gt 2
VB 5	U 4	U 5,0	3,0	Gt 2	Gt 4
B 9	U < 1	U 1,0	0,5	Gt 0	Gt 1
B 10	U < 1	U 1,0	1,0	Gt 0	Gt 1
B 12	U 2	U 2,5	2,0	Gt 1	Gt 1
B 22	U 1	U 2,0	2,0	Gt 0	Gt 1

Hierbei können Werte der Unterwanderung bis U 2 mm bei der Freibewitte-  
 rung bzw. bis U 2,0 mm und bis Note 2 beim Steinschlagtest, der Lackab-  
 5 platzungen bis 10 % und der Gitterschnittbenotung bis Gt 1 als ausreichend  
 gut angesehen werden. Die Noten der Lackhaftung können zwischen 0 und  
 5 variieren, wobei 0 die beste Note ist.

Die erfindungsgemäß hergestellten Phosphatschichten sehen – insbesonde-  
 re auf Stahloberflächen - gleichmäßiger und schöner als die der Vergleichs-  
 10 beispiele aus. Rasterelektronische Aufnahmen belegten, dass die Phos-

phatkristalle durchschnittliche Kantenlängen im Bereich unter 15 µm und teilweise sogar nicht mehr als 8 µm aufweisen. Unter 8 µm lagen die Phosphatkristalle im wesentlichen isometrisch als im wesentlichen tafelig vor. Hierbei wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen bei senkrechter oder schräger Betrachtung der phosphatierten Stahloberflächen gewählt. Normalerweise machen insbesondere Stahloberflächen bei der Phosphatierqualität eher Probleme. Auch auf Stahloberflächen wurde aufgrund der Beschleuniger-Kombination Nitroguanidin-Wasserstoffperoxid trotz sparsameren Beschleuniger-Zusatzes eine weitere Verbesserung bezüglich der Gleichmäßigkeit und verbesserten Feinkörnigkeit der Phosphatschicht im Vergleich zu nur Wasserstoffperoxid- oder zu nur Nitroguanidinbeschleunigten Systemen gefunden, wobei die Vergleichssysteme auch Nitrat enthalten können. Es wurde gefunden, dass das System mit der erfindungsgemäßen Beschleuniger-Kombination erstaunlicherweise viel robuster zu fahren ist als die Phosphatiersysteme nur mit Wasserstoffperoxid oder nur mit Nitroguanidin.

In den Versuchen mit erfindungsgemäßen Wasserstoffperoxidbeschleunigten Phosphatiersystemen konnte eine durchschnittliche Kantenlänge der Phosphatkristalle von weniger als 10 µm sicher eingehalten werden.

Darüber hinaus war es erstaunlich, dass die optimierte Phosphatierungstemperatur beim Tauchen um etwa 8 bis 10 °C gegenüber den Phosphatiersystemen nur mit Wasserstoffperoxid oder nur mit Nitroguanidin abgesenkt werden konnte, ohne dass eine Qualitätseinbuße in der Handhabung des Systems und der Beschichtungen eintrat. Daher sollte es ohne Probleme möglich sein, diese Beschleuniger-Kombination bei Temperaturen im Bereich von 40 bis 60 °C im Tauchen oder/und Spritzen, aber auch im Aufwalzen anzuwenden. Üblicherweise werden für Phosphatiersysteme nur mit Wasserstoffperoxid oder nur mit Nitroguanidin Temperaturen im Bereich

oberhalb von 50 °C benötigt, da die Phosphatschichten sonst nicht ausreichend geschlossen ausgebildet werden. Auch die Temperaturabsenkung führte zu einer spürbaren Kostenersparnis.

- 5 Bei einer Tauchzeit von bis zu 3 Minuten konnten alle untersuchten Substrate gut mit einer feinkörnigen und geschlossenen Phosphatschicht beschichtet werden. Das Verfahren zeigte sich hierbei als außergewöhnlich robust, da stark schwankende Anteile an der einen oder der anderen Blechart keinerlei Probleme bereiteten. Außerdem konnte die Temperatur der Phosphatierungslösung gesenkt werden.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung oder Vorbehandlung von Oberflächen metallischer Gegenstände mit einer Zink und Phosphat enthaltenden, sauren, wässrigen Lösung, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphatierungs-  
5       lösung  
  - 0,1 bis 10 g/L Zink,
  - 4 bis 50 g/L Phosphat, berechnet als  $\text{PO}_4$ ,
  - 0,03 bis 3 g/L an mindestens einer Guanidin-Verbindung, die  
10       mindestens eine Nitrogruppe aufweist, berechnet als Nitroguanidin, und
  - 0,001 bis 0,9 g/L Wasserstoffperoxidenthält und eine Temperatur von weniger als 80 °C aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gehalte  
15       der Phosphatierungslösung an Mangan 0,1 bis 10 g/L oder/und an Nickel 0,01 bis 1,8 g/L betragen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die  
20       Gehalte der Phosphatierungslösung an  $\text{Fe}^{2+}$  0,005 bis 1 g/L oder/und an komplexiertem  $\text{Fe}^{3+}$  0,005 bis 0,5 g/L betragen.
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Gehalte der Phosphatierungslösung an Natrium 0,04  
25       bis 20 g/L, an Kalium 0,025 bis 35 g/L oder/und an Ammonium 0,01 bis 50 g/L betragen, wobei die Summe an Natrium, Kalium und Ammonium vorzugsweise 0,025 bis 70 g/L beträgt.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Gehalte der Phosphatierungslösung an Nitrat 0,1 bis



30 g/L, an Chlorid 0,01 bis 0,5 g/L oder/und an Sulfat 0,005 bis 5 g/L betragen.

- 5 6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Gehalte der Phosphatierungslösung an gelöstem Aluminium einschließlich komplexiertem Aluminium 0,002 bis 1 g/L betragen.
- 10 7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Gehalte der Phosphatierungslösung an Kupfer 0,002 bis 0,05 g/L betragen.
- 15 8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Gehalte der Phosphatierungslösung an freiem Fluorid 0,005 bis 1 g/L oder/und an Gesamtfluorid 0,005 bis 6 g/L betragen.
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphatierungslösung 0,005 bis 5 g/L Komplexfluorid enthält.
- 20 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Gehalte der Phosphatierungslösung an Silicofluorid, berechnet als  $\text{SiF}_6$ , 0,005 bis 4,5 g/L oder/und an Borfluorid berechnet als  $\text{BF}_4$ , 0,005 bis 4,5 g/L betragen.
- 25 11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Gehalte der Phosphatierungslösung an Titan 0,01 bis 2 g/L oder/und an Zirkonium 0,01 bis 2 g/L betragen.
- 30 12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphatierungslösung einen Gehalt an mindestens

0,001 g/L einer wasserlöslichen oder/und wasserdispergierbaren organischen polymeren Verbindung aufweist.

13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

- 5       zeichnet, dass die Phosphatierungslösung
- 0,1 bis 10 g/L Zink,
  - gegebenenfalls 0,1 bis 10 g/L Mangan,
  - gegebenenfalls 0,01 bis 1,8 g/L Nickel,
  - 0,025 bis 70 g/L Natrium, Kalium und Ammonium zusammen,
  - 10       - gegebenenfalls 0,01 bis 2 g/L Titan oder/und 0,01 bis 2 g/L Zirkonium,
  - 4 bis 50 g/L Phosphat, berechnet als  $\text{PO}_4$ ,
  - 0,005 bis 1 g/L freies Fluorid,
  - 0,005 bis 6 g/L Gesamtfluorid,
  - 15       - gegebenenfalls 0,005 bis 5 g/L der Summe der Komplexfluoride von B, Si, Ti, Hf oder/und Zr,
  - gegebenenfalls 0,005 bis 4,5 g/L Silicofluorid oder/und 0,005 bis 4,5 g/L Borfluorid,
  - 0,03 bis 3 g/L an mindestens einer Guanidin-Verbindung, die
  - 20       mindestens eine Nitrogruppe aufweist, berechnet als Nitroguanidin,
  - 0,001 bis 0,9 g/L Wasserstoffperoxid,
  - 0,1 bis 30 g/L Nitrat,
  - gegebenenfalls 0,01 bis 0,5 g/L Chlorid,
  - gegebenenfalls 0,005 bis 5 g/L Sulfat und
  - 25       - gegebenenfalls 0,001 bis 0,5 g/L an mindestens einer wasserlöslichen oder/und wasserdispergierbaren organischen polymeren Verbindung

enthält.

- 30       14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphatierungslösung

- 0,2 bis 6 g/L Zink,
  - gegebenenfalls 0,1 bis 5 g/L Mangan,
  - gegebenenfalls 0,01 bis 1,6 g/L Nickel,
  - 0,025 bis 40 g/L Natrium, Kalium und Ammonium zusammen,
  - 5 - gegebenenfalls 0,01 bis 2 g/L Titan oder/und 0,01 bis 2 g/L Zirkonium,
  - 5 bis 45 g/L Phosphat, berechnet als  $\text{PO}_4$ ,
  - 0,005 bis 1 g/L freies Fluorid,
  - 0,005 bis 5 g/L Gesamtfluorid,
  - 10 - gegebenenfalls 0,005 bis 4 g/L der Summe der Komplexfluoride von B, Si, Ti, Hf oder/und Zr,
  - gegebenenfalls 0,005 bis 3,6 g/L Silicofluorid oder/und 0,005 bis 3,6 g/L Borfluorid,
  - 0,03 bis 2 g/L an mindestens einer Guanidin-Verbindung, die
  - 15 mindestens eine Nitrogruppe aufweist, berechnet als Nitroguanidin,
  - 0,001 bis 0,9 g/L Wasserstoffperoxid,
  - 0,1 bis 20 g/L Nitrat,
  - gegebenenfalls 0,01 bis 0,5 g/L Chlorid,
  - gegebenenfalls 0,005 bis 3 g/L Sulfat und
  - 20 - gegebenenfalls 0,002 bis 0,4 g/L an mindestens einer wasserlöslichen oder/und wasserdispergierbaren organischen polymeren Verbindung
- enthält.
- 25 15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der S-Wert als Verhältnis der Zahl der Punkte der Freien Säure KCl - bzw. der Freien Säure - zu der Zahl der Punkte der Gesamtsäure Fischer im Bereich von 0,01 bis 0,40 liegt.
- 30 16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die metallischen Oberflächen bei einer Temperatur im Be-

reich von 30 bis 75 °C phosphatiert werden, insbesondere bei 35 bis 60 °C.

17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die metallischen Oberflächen – insbesondere beim Tauchen oder/und Spritzen - über eine Zeit im Bereich von 0,1 bis 8 Minuten mit der Phosphatierungslösung kontaktiert werden, beim Aufwalzen oder/und Aufsprühen am Band auch kürzere Kontaktierzeiten bis zu Bruchteilen einer Sekunde.
18. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die metallischen Oberflächen eines Mixes von Gegenständen aus unterschiedlichen metallischen Materialien ausgewählt aus Aluminium, Aluminiumlegierung, Stahl, verzinktem Stahl und Zinklegierung phosphatiert werden.
19. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die metallischen Oberflächen vor dem Phosphatieren gereinigt, gebeizt oder/und aktiviert werden, gegebenenfalls jeweils mit einem nachfolgenden Spülschritt.
20. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die phosphatierten metallischen Oberflächen anschließend gespült, mit einer Nachspüllösung nachgespült, getrocknet oder/und mit jeweils mindestens einem Lack, einer Lack-artigen Beschichtung, einem Klebstoff oder/und einer Folie beschichtet werden.
21. Saure, wässrige Phosphatierungslösung enthaltend
- 0,1 bis 10 g/L Zink,
  - 4 bis 50 g/L Phosphat, berechnet als  $\text{PO}_4$ ,
  - 0,03 bis 3 g/L mindestens einer Guanidin-Verbindung, die min-

- destens eine Nitrogruppe aufweist, berechnet als Nitroguanidin,  
- und 0,001 bis 0,9 g/L Wasserstoffperoxid.

22. Saure, wässrige Lösung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet,  
5 dass sie zusätzlich auch  
- 0,025 bis 70 g/L Natrium, Kalium und Ammonium zusammen,  
- 0,005 bis 1 g/L freies Fluorid,  
- 0,005 bis 6 g/L Gesamtfluorid oder/und  
- 0,1 bis 30 g/L Nitrat  
10 enthält.

23. Saure, wässrige Lösung nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich auch  
- 0,1 bis 10 g/L Mangan,  
15 - 0,01 bis 1,8 g/L Nickel,  
- 0,005 bis 5 g/L der Summe der Komplexfluoride von B, Si, Ti, Hf  
oder/und Zr,  
- 0,005 bis 4,5 g/L Silicofluorid,  
- 0,005 bis 4,5 g/L Borfluorid,  
20 - 0,01 bis 2 g/L Titan,  
- 0,01 bis 2 g/L Zirkonium,  
- 0,01 bis 0,5 g/L Chlorid,  
- 0,005 bis 5 g/L Sulfat oder/und  
- gegebenenfalls 0,001 bis 0,5 g/L an mindestens einer wasserlösli-  
25 chen oder/und wasserdispergierbaren organischen polymeren Verbindung  
enthält.

24. Metallischer Gegenstand mit einer Phosphatschicht, die nach dem Ver-  
30 fahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20 hergestellt wurde.

25. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20 hergestellten Gegenstände im Fahrzeugbau, insbesondere in der Automobilserienfertigung, für die Herstellung von Komponenten oder Karosserieteilen bzw. vormontierten Elementen in der Fahrzeug- oder Luftfahrtindustrie, in der Bauindustrie, in der Möbelindustrie, für die Herstellung von Geräten und Anlagen, insbesondere Haushaltsgeräten, Messgeräten, Kontrolleinrichtungen, Prüfeinrichtungen, Konstruktionselementen, Verkleidungen sowie von Kleinteilen.
- 10 26. Verwendung der mit der sauren wässrigen Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 21 bis 23 beschichteten metallischen Gegenstände im Fahrzeugbau, insbesondere in der Automobilserienfertigung, für die Herstellung von Komponenten oder Karosserieteilen bzw. vormontierten Elementen in der Fahrzeug- oder Luftfahrtindustrie, in der Bauindustrie, 15 in der Möbelindustrie, für die Herstellung von Geräten und Anlagen, insbesondere Haushaltsgeräten, Messgeräten, Kontrolleinrichtungen, Prüfeinrichtungen, Konstruktionselementen, Verkleidungen sowie von Kleinteilen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/005282

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C23C22/16 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, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 99/07916 A (HENKEL KGAA ; MAYER BERND (DE); SENNER MARKUS (DE); GEKE JUERGEN (DE);) 18 February 1999 (1999-02-18)  page 22; claims 1,6-13,15 page 16 page 4	1-3,5, 7-10,13, 14,16, 18,20, 21,24-26
Y	DE 977 633 C (GALVAPOL GES FUER GALVANOTECHN; MACHU WILLIBALD DIPL-ING DR TE; OBERFL) 2 November 1967 (1967-11-02) cited in the application page 2, lines 56-108; claim 1; example 1 page 4, lines 87-90  ----- -/--	1-5,7-26

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ 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 doubts 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

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 August 2004

Date of mailing of the international search report

01/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Torfs, F

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/005282

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 02/070781 A (BITTNER KLAUS ; CHEMETALL GMBH (DE); KOLBERG THOMAS (DE); WIETZORECK H) 12 September 2002 (2002-09-12) page 18, paragraphs 1,3; claims 1,8-14,16,19,31,32 page 28, line 20 - page 31, line 3	1,2,4,5, 8-17, 19-26
Y	WO 02/070782 A (RENGNET-FERRIER SEVERINE ; BITTNER KLAUS (DE); WENDEL THOMAS (DE); CHE) 12 September 2002 (2002-09-12) page 23, line 25 - page 26, line 8; claims 1,3,6-12,14-19,21,23,26-28,30,33	1,2,4,5, 7-11, 13-26
Y	DE 27 39 006 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 6 April 1978 (1978-04-06) cited in the application claim 1; examples 1-12	1,2, 8-10,16, 17,21,24
Y	DE 23 27 304 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 12 December 1974 (1974-12-12) cited in the application page 9, paragraph 1; claims 1,3	1,2, 15-17, 19,21,24
Y	DE 101 18 552 A (HENKEL KGAA) 17 October 2002 (2002-10-17) cited in the application claims 1-3	1,2,21, 24
A	EP 0 922 123 B (METALLGESELLSCHAFT AG) 26 July 2000 (2000-07-26) cited in the application	
A	EP 0 141 341 A (METALLGESELLSCHAFT AG ; PARKER STE CONTINENTALE (FR)) 15 May 1985 (1985-05-15)	



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/EP2004/005282

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9907916	A	18-02-1999	DE 19733978 A1 DE 19750301 A1 AU 9156398 A CA 2300276 A1 DE 59805918 D1 WO 9907916 A1 EP 1005578 A1 ES 2185213 T3 US 6379474 B1 ZA 9807034 A	11-02-1999 20-05-1999 01-03-1999 18-02-1999 14-11-2002 18-02-1999 07-06-2000 16-04-2003 30-04-2002 08-02-1999
DE 977633	C	02-11-1967	NONE	
WO 02070781	A	12-09-2002	DE 10110833 A1 CA 2440127 A1 WO 02070781 A2 EP 1386020 A2 US 2004065389 A1	19-09-2002 12-09-2002 12-09-2002 04-02-2004 08-04-2004
WO 02070782	A	12-09-2002	DE 10110834 A1 CA 2440151 A1 WO 02070782 A2 EP 1390564 A2 US 2004129346 A1	10-10-2002 12-09-2002 12-09-2002 25-02-2004 08-07-2004
DE 2739006	A	06-04-1978	JP 1086737 C JP 53039945 A JP 55040666 B AU 513916 B2 AU 2912477 A BE 858860 A1 CA 1090237 A1 DE 2739006 A1 ES 462580 A1 FR 2365642 A1 IT 1087456 B NZ 185216 A SE 424745 B SE 7710704 A US 4142917 A	26-02-1982 12-04-1978 20-10-1980 15-01-1981 05-04-1979 16-01-1978 25-11-1980 06-04-1978 16-03-1979 21-04-1978 04-06-1985 25-10-1979 09-08-1982 26-03-1978 06-03-1979
DE 2327304	A	12-12-1974	DE 2327304 A1 AT 328249 B AT 120974 A BE 811220 A1 CH 590340 A5 CS 192513 B2 DK 289374 A ES 423723 A1 FR 2231775 A1 GB 1415999 A IT 1012773 B JP 50062824 A NL 7402310 A ,B, PL 89974 B1	12-12-1974 10-03-1976 15-05-1975 17-06-1974 15-08-1977 31-08-1979 13-01-1975 16-04-1976 27-12-1974 03-12-1975 10-03-1977 29-05-1975 03-12-1974 31-12-1976
DE 10118552	A	17-10-2002	DE 10118552 A1 WO 02083983 A2	17-10-2002 24-10-2002

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/005282

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0922123	B	16-06-1999	DE 19634685 A1	05-03-1998
			AT 195005 T	15-08-2000
			AU 720551 B2	01-06-2000
			AU 4551697 A	19-03-1998
			BR 9713177 A	08-02-2000
			CA 2264568 A1	05-03-1998
			CN 1231705 A , B	13-10-1999
			CZ 9900680 A3	17-11-1999
			DE 59702088 D1	31-08-2000
			DK 922123 T3	20-11-2000
			WO 9808999 A1	05-03-1998
			EP 0922123 A1	16-06-1999
			ES 2150791 T3	01-12-2000
			GR 3034297 T3	29-12-2000
			HU 9903091 A2	28-05-2001
			JP 2000516999 T	19-12-2000
			KR 2000035825 A	26-06-2000
			PL 331883 A1	16-08-1999
			PT 922123 T	30-11-2000
			SI 922123 T1	31-12-2000
			SK 23299 A3	16-05-2000
			TR 9900426 T2	21-04-1999
			US 6261384 B1	17-07-2001
			ZA 9707706 A	01-03-1999
EP 0141341	A	15-05-1985	AU 3456284 A	02-05-1985
			DE 3437925 A1	09-05-1985
			DE 3465499 D1	24-09-1987
			EP 0141341 A1	15-05-1985
			GB 2148950 A , B	05-06-1985
			ZA 8408239 A	26-06-1985
			IN 159934 A1	13-06-1987

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005282

## A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C23C22/16 C23C22/18 C23C22/36 C23C22/73

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff 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, COMPENDEX

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 99/07916 A (HENKEL KGAA ; MAYER BERND (DE); SENNER MARKUS (DE); GEKE JUERGEN (DE);) 18. Februar 1999 (1999-02-18)  Seite 22; Ansprüche 1,6-13,15 Seite 16 Seite 4	1-3,5, 7-10,13, 14,16, 18,20, 21,24-26
Y	DE 977 633 C (GALVAPOL GES FUER GALVANOTECHN; MACHU WILLIBALD DIPL-ING DR TE; OBERFL) 2. November 1967 (1967-11-02) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeilen 56-108; Anspruch 1; Beispiel 1 Seite 4, Zeilen 87-90  ----- -/--	1-5,7-26

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. August 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

01/09/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Torfs, F

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005282

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 02/070781 A (BITTNER KLAUS ; CHEMETALL GMBH (DE); KOLBERG THOMAS (DE); WIETZORECK H) 12. September 2002 (2002-09-12) Seite 18, Absätze 1,3; Ansprüche 1,8-14,16,19,31,32 Seite 28, Zeile 20 - Seite 31, Zeile 3	1,2,4,5, 8-17, 19-26
Y	WO 02/070782 A (RENGNET-FERRIER SEVERINE ; BITTNER KLAUS (DE); WENDEL THOMAS (DE); CHE) 12. September 2002 (2002-09-12) Seite 23, Zeile 25 - Seite 26, Zeile 8; Ansprüche 1,3,6-12,14-19,21,23,26-28,30,33	1,2,4,5, 7-11, 13-26
Y	DE 27 39 006 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 6. April 1978 (1978-04-06) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiele 1-12	1,2, 8-10,16, 17,21,24
Y	DE 23 27 304 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 12. Dezember 1974 (1974-12-12) in der Anmeldung erwähnt Seite 9, Absatz 1; Ansprüche 1,3	1,2, 15-17, 19,21,24
Y	DE 101 18 552 A (HENKEL KGAA) 17. Oktober 2002 (2002-10-17) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-3	1,2,21, 24
A	EP 0 922 123 B (METALLGESELLSCHAFT AG) 26. Juli 2000 (2000-07-26) in der Anmeldung erwähnt	
A	EP 0 141 341 A (METALLGESELLSCHAFT AG ; PARKER STE CONTINENTALE (FR)) 15. Mai 1985 (1985-05-15)	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005282

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9907916	A	18-02-1999	DE 19733978 A1	11-02-1999
			DE 19750301 A1	20-05-1999
			AU 9156398 A	01-03-1999
			CA 2300276 A1	18-02-1999
			DE 59805918 D1	14-11-2002
			WO 9907916 A1	18-02-1999
			EP 1005578 A1	07-06-2000
			ES 2185213 T3	16-04-2003
			US 6379474 B1	30-04-2002
			ZA 9807034 A	08-02-1999
DE 977633	C	02-11-1967	KEINE	
WO 02070781	A	12-09-2002	DE 10110833 A1	19-09-2002
			CA 2440127 A1	12-09-2002
			WO 02070781 A2	12-09-2002
			EP 1386020 A2	04-02-2004
			US 2004065389 A1	08-04-2004
WO 02070782	A	12-09-2002	DE 10110834 A1	10-10-2002
			CA 2440151 A1	12-09-2002
			WO 02070782 A2	12-09-2002
			EP 1390564 A2	25-02-2004
			US 2004129346 A1	08-07-2004
DE 2739006	A	06-04-1978	JP 1086737 C	26-02-1982
			JP 53039945 A	12-04-1978
			JP 55040666 B	20-10-1980
			AU 513916 B2	15-01-1981
			AU 2912477 A	05-04-1979
			BE 858860 A1	16-01-1978
			CA 1090237 A1	25-11-1980
			DE 2739006 A1	06-04-1978
			ES 462580 A1	16-03-1979
			FR 2365642 A1	21-04-1978
			IT 1087456 B	04-06-1985
			NZ 185216 A	25-10-1979
			SE 424745 B	09-08-1982
			SE 7710704 A	26-03-1978
			US 4142917 A	06-03-1979
DE 2327304	A	12-12-1974	DE 2327304 A1	12-12-1974
			AT 328249 B	10-03-1976
			AT 120974 A	15-05-1975
			BE 811220 A1	17-06-1974
			CH 590340 A5	15-08-1977
			CS 192513 B2	31-08-1979
			DK 289374 A	13-01-1975
			ES 423723 A1	16-04-1976
			FR 2231775 A1	27-12-1974
			GB 1415999 A	03-12-1975
			IT 1012773 B	10-03-1977
			JP 50062824 A	29-05-1975
			NL 7402310 A ,B,	03-12-1974
			PL 89974 B1	31-12-1976
DE 10118552	A	17-10-2002	DE 10118552 A1	17-10-2002
			WO 02083983 A2	24-10-2002

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005282

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0922123	B	16-06-1999	DE 19634685 A1 05-03-1998
			AT 195005 T 15-08-2000
			AU 720551 B2 01-06-2000
			AU 4551697 A 19-03-1998
			BR 9713177 A 08-02-2000
			CA 2264568 A1 05-03-1998
			CN 1231705 A ,B 13-10-1999
			CZ 9900680 A3 17-11-1999
			DE 59702088 D1 31-08-2000
			DK 922123 T3 20-11-2000
			WO 9808999 A1 05-03-1998
			EP 0922123 A1 16-06-1999
			ES 2150791 T3 01-12-2000
			GR 3034297 T3 29-12-2000
			HU 9903091 A2 28-05-2001
			JP 2000516999 T 19-12-2000
			KR 2000035825 A 26-06-2000
			PL 331883 A1 16-08-1999
			PT 922123 T 30-11-2000
			SI 922123 T1 31-12-2000
			SK 23299 A3 16-05-2000
			TR 9900426 T2 21-04-1999
			US 6261384 B1 17-07-2001
			ZA 9707706 A 01-03-1999
EP 0141341	A	15-05-1985	AU 3456284 A 02-05-1985
			DE 3437925 A1 09-05-1985
			DE 3465499 D1 24-09-1987
			EP 0141341 A1 15-05-1985
			GB 2148950 A ,B 05-06-1985
			ZA 8408239 A 26-06-1985
			IN 159934 A1 13-06-1987