



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C23C 22/17, 22/18</b></p>	<b>A1</b>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 97/20085</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. Juni 1997 (05.06.97)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/04767</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 2. November 1996 (02.11.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 195 44 614.3      30. November 1995 (30.11.95)    DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MET-ALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Reuterweg 14, D-60323 Frankfurt am Main (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GEHMECKER, Horst [DE/DE]; Zaunkönigweg 31, D-65719 Hofheim (DE). KOLBERG, Thomas [DE/DE]; Friedrich-Ebert-Strasse 49, D-64646 Heppenheim (DE). REIN, Rüdiger [DE/DE]; Seckbacher Landstrasse 29, D-60389 Frankfurt am Main (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT; Reuterweg 14, D-60323 Frankfurt am Main (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Title: METHOD OF PHOSPHATING METAL SURFACES</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR PHOSPHATIERUNG VON METALLOBERFLÄCHEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a method of phosphating metal surfaces consisting at least partially of iron or steel using low-zinc technology, in which the metal surfaces are brought into contact with aqueous acidic phosphating solutions at between 30 and 65 °C for between 1 and 8 minutes. The phosphating solutions contain: between 0.4 and 2.0 g/l Zn; between 7 and 25 g/l P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; between 0.005 and 0.5 g/l peroxide (calculated as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>); and between 0.01 and 10 g/l formiate (calculated as formiate ion). The phosphating solutions are free from chlorate and added nitrite, the weight ratio of free P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> to total P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> therein is set at a value of between 0.03 and 0.20, and the amount of free acid is set at a value of between 0.5 and 2.5. Additionally, the phosphating solutions can contain up to 30 g/l nitrate and manganese, magnesium, calcium, lithium, tungstate, vanadate, molybdate or combinations thereof, optionally also nickel and/or cobalt each in amounts of up to 3 g/l, and optionally also up to 0.030 g/l copper. The weight ratios of Mn : Zn, Mg : Zn, Ca : Zn and optionally of Ni and/or Co : Zn should be at most 2 : 1 in each case. The method is suitable in particular for preparing metal surfaces for subsequent electrophoretic enamelling, in particular cathodic electrophoretic enamelling.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Bei einem Verfahren zur Phosphatierung von mindestens teilweise aus Eisen oder Stahl bestehenden Metalloberflächen gemäß der Niedrigzink-Technologie, bringt man die Metalloberflächen bei 30 bis 65 °C für die Dauer von 1 bis 8 min. mit wäßrigen sauren Phosphatierungslösungen in Berührung, die 0,4 bis 2,0 g/l Zn, 7 bis 25 g/l P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0,005 bis 0,5 g/l Peroxid (ber. als H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 0,01 bis 10 g/l Formiat (ber. als Formiation) enthalten, die frei von Chlorat und zugesetztem Nitrit sind, in denen das Gewichtsverhältnis von Freiem P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu Gesamt-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf einen Wert im Bereich von 0,03 bis 0,20 und der Gehalt an Freier Säure auf einen Wert im Bereich von 0,5 bis 2,5 eingestellt ist. Die Phosphatierungslösungen können zusätzlich bis 30 g/l Nitrat sowie Mangan, Magnesium, Calcium, Lithium, Wolframat, Vanadat, Molybdat oder Kombinationen hiervon, gegebenenfalls auch Nickel und/oder Cobalt in Mengen von jeweils bis zu 3 g/l, ggf. auch bis zu 0,030 g/l Kupfer enthalten. Dabei sollten die Gewichtsverhältnisse Mn : Zn, Mg : Zn, Ca : Zn und gegebenenfalls von (Ni und/oder Co) : Zn jeweils maximal 2 : 1 betragen.</p>		

### **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

<b>AM</b>	Armenien	<b>GB</b>	Vereinigtes Königreich	<b>MX</b>	Mexiko
<b>AT</b>	Österreich	<b>GE</b>	Georgien	<b>NE</b>	Niger
<b>AU</b>	Australien	<b>GN</b>	Guinea	<b>NL</b>	Niederlande
<b>BB</b>	Barbados	<b>GR</b>	Griechenland	<b>NO</b>	Norwegen
<b>BE</b>	Belgien	<b>HU</b>	Ungarn	<b>NZ</b>	Neuseeland
<b>BF</b>	Burkina Faso	<b>IE</b>	Irland	<b>PL</b>	Polen
<b>BG</b>	Bulgarien	<b>IT</b>	Italien	<b>PT</b>	Portugal
<b>BJ</b>	Benin	<b>JP</b>	Japan	<b>RO</b>	Rumänien
<b>BR</b>	Brasilien	<b>KE</b>	Kenya	<b>RU</b>	Russische Föderation
<b>BY</b>	Belarus	<b>KG</b>	Kirgisistan	<b>SD</b>	Sudan
<b>CA</b>	Kanada	<b>KP</b>	Demokratische Volksrepublik Korea	<b>SE</b>	Schweden
<b>CF</b>	Zentrale Afrikanische Republik	<b>KR</b>	Republik Korea	<b>SG</b>	Singapur
<b>CG</b>	Kongo	<b>KZ</b>	Kasachstan	<b>SI</b>	Slowenien
<b>CH</b>	Schweiz	<b>LI</b>	Liechtenstein	<b>SK</b>	Slowakei
<b>CI</b>	Côte d'Ivoire	<b>LK</b>	Sri Lanka	<b>SN</b>	Senegal
<b>CM</b>	Kamerun	<b>LR</b>	Liberia	<b>SZ</b>	Swasiland
<b>CN</b>	China	<b>LK</b>	Litauen	<b>TD</b>	Tschad
<b>CS</b>	Tschechoslowakei	<b>LU</b>	Luxemburg	<b>TG</b>	Togo
<b>CZ</b>	Tschechische Republik	<b>LV</b>	Lettland	<b>TJ</b>	Tadschikistan
<b>DE</b>	Deutschland	<b>MC</b>	Monaco	<b>TT</b>	Trinidad und Tobago
<b>DK</b>	Dänemark	<b>MD</b>	Republik Moldau	<b>UA</b>	Ukraine
<b>EE</b>	Estland	<b>MG</b>	Madagaskar	<b>UG</b>	Uganda
<b>ES</b>	Spanien	<b>ML</b>	Mali	<b>US</b>	Vereinigte Staaten von Amerika
<b>FI</b>	Finnland	<b>MN</b>	Mongolei	<b>UZ</b>	Usbekistan
<b>FR</b>	Frankreich	<b>MR</b>	Mauretanien	<b>VN</b>	Vietnam
<b>GA</b>	Gabon	<b>MW</b>	Malawi		

## Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Phosphatierung von mindestens teilweise aus Eisen oder Stahl bestehenden Metalloberflächen gemäß der Niedrigzink-Technologie sowie dessen Anwendung zur Vorbereitung der Metalloberflächen für die Elektrotauchlackierung, insbesondere für die kathodische Elektrotauchlackierung.

In der metallverarbeitenden Industrie wird in großem Umfang das Verfahren der Zinkphosphatierung angewendet. Als Vorbehandlung für die Lackierung bringen Phosphatierverfahren, die von der Niedrigzink-Technologie Gebrauch machen, besondere Vorteile. Die hierbei verwendeten Phosphatierungslösungen enthalten Zink in Konzentrationen von nur etwa 0,4 bis 2 g/l und erzeugen auf Stahl Phosphatschichten, die eine sehr gute Lackhaftung und hohe Beständigkeit gegen Lackunterwanderung bei Korrosionsbeanspruchung bieten.

Als Beschleuniger in Niedrigzink-Phosphatierbädern haben sich insbesondere Nitrit und Chlorat sowie organische

Nitroverbindungen bewährt. Diese Bäder liefern in kurzer Zeit qualitativ hochwertige, gleichmäßig deckende Phosphatschichten. Auch ist es bekannt, in Niedrigzink-Phosphatierbädern Peroxide als Beschleuniger einzusetzen. Diese wären aus Gründen der Arbeitsplatzhygiene und des Umweltschutzes dem Einsatz der vorgenannten Beschleuniger zwar vorzuziehen, doch ist ihre Oxydationswirkung hinsichtlich der Oxydation von Eisen(II) zu Eisen(III) sehr stark. Dies führt dazu, daß auch bei langer Behandlungszeit vergleichsweise dünne Phosphatschichten mit nur mäßigem Korrosionsschutz zu erzielen sind.

Um dieses Problem zu lösen, wird in EP-A-414296 ein Verfahren zur Phosphatierung von Eisen- und Stahloberflächen gemäß der Niedrigzink-Technologie mit nitritfreien, Zink, Phosphat und Nitrat enthaltenden Phosphatierungslösungen vorgeschlagen, in denen das Gewichtsverhältnis von freiem  $P_2O_5$  zu Gesamt- $P_2O_5$  auf einen Wert im Bereich von 0,04 bis 0,2 eingestellt ist. Der Phosphatierungslösung soll  $H_2O_2$  oder Alkaliperborat in einer solchen Menge zugegeben werden, daß -in eingearbeitetem Zustand- die maximale Peroxidkonzentration 17 mg/l (ber. als  $H_2O_2$ ) bzw. die maximale Fe(II)-Konzentration 60 mg/l (ber. als Fe) beträgt.

Bei dem vorgenannten Verfahren kann jedoch der Nachteil auftreten, daß die Phosphatierungsgeschwindigkeit für manche technische Anwendungsfälle nicht ausreicht. In der Praxis ist man deshalb dazu übergegangen, die Phosphatierungsgeschwindigkeit durch Zusatz von Chlorat zu erhöhen. Damit wird jedoch ein wesentlicher Vorteil des vorgenannten Verfahrens wieder

aufgegeben. Auch werden Phosphatschichten mit relativ niedrigem Schichtgewicht und grobkristalliner Struktur erhalten. Hinzu kommt, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zink insbesondere wegen des Gehaltes an Nitrat auf Zinkoberflächen Stippen gebildet werden. Bei Anwesenheit von Aluminium können zudem auf den Aluminiumoberflächen keine kristallinen Phosphatschichten erzeugt werden.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Phosphatierung von mindestens teilweise aus Eisen oder Stahl bestehenden Metalloberflächen bereitzustellen, das zu ausreichend dicken und feinkristallinen Phosphatschichten führt, bei eventueller gleichzeitiger Anwesenheit von Zink- und/oder Aluminiumoberflächen auch hierauf zu einwandfreien Phosphatschichten führt und den mit dem Zusatz von Chlorat verbundenen Nachteil nicht aufweist.

Die Aufgabe wird gelöst, indem entsprechend der Erfindung ein Verfahren der eingangs genannten Art zum Einsatz gelangt, bei dem man die Metalloberflächen bei 30 bis 65°C für die Dauer von 1 bis 8 min. mit wäßrigen sauren Phosphatierungslösungen in Berührung bringt, die

0,4	bis	2,0 g/l Zn
7	bis	25 g/l P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
0,005	bis	0,5 g/l Peroxid (ber. als H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
0,01	bis	10 g/l Formiat (ber. als Formiation)

enthalten, die frei von Chlorat und zugesetztem Nitrit sind, in denen das Gewichtsverhältnis von Freiem P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu Gesamt-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf einen Wert im Bereich von 0,03 bis 0,20 und der Gehalt an

Freier Säure auf einen Wert im Bereich von 0,5 bis 2,5 eingestellt ist.

Frei von zugesetztem Nitrit bedeutet, daß den Phosphatierungslösungen kein Nitrit zugegeben werden soll, sondern -bei Ausgestaltung des Verfahrens mit Nitratzugabe- allenfalls geringe Gehalte durch Bildung aus Nitrat vorliegen können.

Zur Bestimmung der Freien Säure, des Freien  $P_2O_5$ , sowie des Gesamt- $P_2O_5$ , wird auf Rausch, Die Phosphatierung von Metallen, Leuze-Verlag/Saalgau 1988, Seiten 300 bis 304 verwiesen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere für die Oberflächenbehandlung von Eisen und Stahl bestimmt. Gemeinsam mit Eisen und Stahl können jedoch auch verzinkter Stahl, legierungsverzinkter Stahl, d.h. z.B. mit ZnAl, ZnFe und ZnNi beschichteter Stahl, aluminierter Stahl, Aluminium, Zink und deren Legierungen behandelt werden.

Zwar ist es aus WO 94/13856 bekannt, zur Phosphatierung von Metalloberflächen, insbesondere von verzinkten oder legierungsverzinkten Stahlbändern, bei Behandlungszeiten von 2 bis 20 sec. Phosphatierungsbäder einzusetzen, die neben Zink, Phosphat und bestimmten Gehalten an Freier Säure und Gesamt-Säure wasserlösliche, organische Säuren enthalten, die einen zwischen den Dissoziationskonstanten der ersten und der zweiten Stufe der im Phosphatierbad enthaltenen Phosphorsäure liegenden pK-Wert für die erste Dissoziationskonstante aufweisen, wobei als ein Beispiel für geeignete organische Säuren Ameisensäure und als ein Beispiel ein zusätzliches

Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid oder Peroxidverbindungen genannt sind. Abgesehen davon, daß neben  $H_2O_2$ , oder Peroxidverbindungen diverse andere Oxidationsmittel als geeignet bezeichnet sind, wird als besonderer Vorteil des Verfahrens herausgestellt, daß es bei einseitig verzinkten Substraten metallisch blanke Stahlseiten hinterläßt. Aufgrund dessen war zu erwarten, daß Phosphatierungslösungen, die Peroxid und Ameisensäure enthalten und gemäß der Niedrigzink-Technologie arbeiten, nicht in der Lage sein würden, auch auf Oberflächen von Eisen und Stahl einwandfreie, qualitativ hochwertige Phosphatschichten zu erzeugen. Insbesondere war nicht anzunehmen, daß durch die Mitverwendung von Ameisensäure die Phosphatiergeschwindigkeit beträchtlich erhöht wird.

Auch das Phosphatierverfahren gemäß EP-A-361375 sieht vor, Phosphatierungslösungen, die vorzugsweise entsprechend der Niedrigzink-Technologie arbeiten, Ameisensäure, gegebenenfalls in Kombination mit Nitrat, Chlorat, Nitrit und Nitrobenzolsulfonat, zuzusetzen. Zweck des Zusatzes an Ameisensäure ist, bei Einsatz von nickelhaltigen Phosphatierungslösungen Phosphatüberzüge mit relativ hohen Nickelanteilen zu erzeugen, selbst wenn die Nickelkonzentration in der Phosphatierungslösung vergleichsweise niedrig ist. Auch aus diesem Stand der Technik war nicht herleitbar, daß die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Vorteile erzielbar sind.

Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung können die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten

Phosphatierungslösungen Nitrat bis zu einer Konzentration von 30 g/l enthalten.

Wie bei Verfahren der Niedrigzink-Technologie üblich, beträgt das Gewichtsverhältnis von Zn zu  $P_2O_5$  in der Phosphatierungslösung vorzugsweise (0,023 bis 0,14) : 1.

Bei der Abstimmung der Art und Menge von Kationen und Anionen der im erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommenden Phosphatierungslösungen gilt als Regel, daß für höhere Badtemperaturen und/oder Zinkkonzentrationen Verhältniszahlen im oberen genannten Bereich und für niedrigere Badtemperaturen und/oder Zinkkonzentrationen Verhältniszahlen im unteren Bereich zu wählen sind.

Eine bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, die Metalloberflächen mit Phosphatierungslösungen in Kontakt zu bringen, die 0,01 bis 0,1 g/l Peroxid (ber. als  $H_2O_2$ ) und 0,3 bis 2,5 g/l Formiat (ber. als Formiation) enthalten.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung bringt man die Oberflächen mit Phosphatierungslösungen in Berührung, die zusätzlich bis zu je 3 g/l Mangan, Magnesium, Calcium, Lithium, Wolframat, Vanadat, Molybdat, gegebenenfalls auch Nickel und/oder Cobalt oder Kombinationen hiervon enthalten. Aus Sicht der Arbeitsplatzhygiene und des Umweltschutzes sollte jedoch von einem Zusatz von Nickel und/oder Cobalt abgesehen werden. Auch ist es zweckmäßig, den Phosphatierungslösungen bis zu 0,030 g/l Kupfer zuzusetzen

wobei der Zusatz allein oder in Kombination mit den vorgenannten Kationen erfolgen kann.

Sofern die Phosphatierungslösungen zusätzlich Mangan und/oder Magnesium und/oder Calcium gegebenenfalls auch Nickel und/oder Cobalt enthalten, sollte das Gewichtsverhältnis von Mn : Zn, von Mg : Zn und Ca : Zn, ggf. von (Ni + Co) maximal 2 : 1 sein.

Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, die Metalloberflächen mit Phosphatierungslösungen in Berührung zu bringen, die Fluoborat in Mengen bis zu 3 g/l (ber. als  $\text{BF}_4$ ) und/oder Fluosilikat in Mengen bis zu 3 g/l (ber. als  $\text{SiF}_6$ ) und/oder einfaches Fluorid in Mengen bis zu 1,5 g/l (ber. als F) enthalten. Die Anionen Fluoborat, Fluosilikat und/oder Fluorid erhöhen allgemein die Phosphatiergeschwindigkeit und sind außerdem insbesondere dann von Vorteil, wenn die Behandlung von aluminiumhaltigen Zinkoberflächen beabsichtigt ist. Für die kristalline Phosphatierung von Aluminium und dessen Legierungen ist die Anwesenheit von freiem Fluorid unerlässlich.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Temperaturbereich von 30 bis 65°C durchgeführt. Unterhalb 30°C reicht die Phosphatiergeschwindigkeit für die moderne Serienfertigung im allgemeinen nicht mehr aus, während bei höheren Temperaturen Nachteile, z.B. durch verstärkte Anlagenverkrustung auftreten können.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann im Spritzen, Tauchen, Spritz-Tauchen oder Fluten durchgeführt werden. Sofern das

Verfahren als Spritzverfahren eingesetzt wird, sollte die Zinkkonzentration 0,4 bis 1,2 g/l betragen. Im Falle der Anwendung im Spritz-Tauch- oder Tauchverfahren ist eine Konzentration an Zink im Bereich von 1,0 bis 2,0 g/l vorteilhaft.

Es ist zweckmäßig, die Formationen als Alkaliformiat, Ammoniumformiat oder freie Ameisensäure in die Phosphatierungslösung einzubringen. Zur Einstellung des erfindungswesentlichen Gehaltes der Phosphatierungslösung hinsichtlich der Freien Säure und hinsichtlich des Verhältnisses von Freiem  $P_2O_5$  zu Gesamt  $P_2O_5$  dienen zweckmäßigerweise Zinkcarbonat, Zinkoxid und/oder Carbonate der anderen gegebenenfalls zugesetzten Kationen.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Phosphatierverfahrens ist es zweckmäßig, den Phosphatierungslösungen Wasser zu entziehen und durch Zugabe von Spülwasser der nachfolgenden Spülstufe oder der nachfolgenden Spülstufen auszugleichen. Der Wasserentzug erfolgt beispielsweise durch Verdampfung, Umkehrosmose und/oder Elektrodialyse. Insbesondere bei der Verwendung von Wasserstoffperoxid als Peroxid-Komponente gelingt es damit, das erfindungsgemäße Verfahren derart zu betreiben, daß keine mit Phosphat verunreinigten Abwässer aus dem Spülvorgang hinter der Phosphatierung anfallen. Die zweckmäßigerweise als Spülbadkaskade ausgebildeten Spülstufen arbeiten dabei im letzten Spülbad mit salzfreiem bzw. salzarmem Wasser, das dem Werkstückstrom entgegengerichtet von Spülstufe zu Spülstufe dem Phosphatierungsbad zugeführt wird. Im Phosphatierungsbad

ergänzt es den oben erwähnten Wasserentzug der Phosphatierungslösung. Das z.B. durch Umkehrosmose und Elektrodialyse dem Phosphatierungsbad entzogene Wasser kann in die Spülstufen zurückgeführt werden.

Die Vorbehandlung der Metalle vor der eigentlichen Phosphatierung geschieht in konventioneller Weise. Beispielsweise kann eine Entfettung mittels wässriger, alkalischer Reiniger, die zweckmäßigerweise Tensid enthalten, vorgenommen werden. Sofern vorhanden, sind Zunder oder Rost durch eine Beizbehandlung, z.B. mit Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Salzsäure, zu entfernen.

Obgleich nicht zwingend notwendig, können die Werkstücke vor der Phosphatierung zur Ausbildung feinkristalliner Phosphatüberzüge in an sich bekannterweise, z.B. mit einem Titanphosphat enthaltenden Aktivierungsbad, vorgespült werden.

Nach der Phosphatierbehandlung wird üblicherweise mit Wasser gespült. Zum Zweck der Verbesserung des Korrosionsschutzes kann z.B. mit Chromsäure enthaltenden oder chromsäurefreien Nachspüllösungen nachbehandelt werden. Besonders vorteilhaft ist es jedoch, wenn entsprechend einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung anstelle der vorgenannten Nachspülung eine solche mit vollentsalztem Wasser, das mit Mineralsäure auf einen pH-Wert im Bereich von 3,6 bis 5,0 eingestellt ist, vorgenommen wird.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Phosphatüberzüge sind auf allen Gebieten, auf denen Phosphatüberzüge Verwendung finden, einsetzbar. Es ist jedoch

von besonderem Vorteil bei der Phosphatierung von Metalloberflächen für die anschließende Lackierung, insbesondere die anschließende Elektrotauchlackierung. Dabei ist insbesondere das Verfahren zur Vorbereitung für die kathodische Elektrotauchlackierung von besonderer Bedeutung.

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

#### Beispiel 1

Für die Anwendung im Spritzverfahren wurden folgende Phosphatierungslösungen hergestellt:

Lösung A:	1,0 g/l Zn	0,7 Punkte Freie Säure
	1,0 g/l Mn	23 Punkte Gesamtsäure
	13,0 g/l P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
	0,05 g/l H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
	1,0 g/l Formiat	
	3,0 g/l NO <sub>3</sub>	
	Alkali zur Einstellung der Freien Säure	

Lösung B: Lösung A, jedoch ohne Formiat

In den Lösungen A und B wurden mit einem aktivierenden alkalischen Reiniger entfettete Stahlbleche im Spritzen 2 min bei 52°C behandelt. Gemessen wurde das Schichtgewicht, die Kristallgröße, die Mindestphosphatierzeit sowie -nach Lackierung mit einem kathodischen Elektrotauchlack, Füller und Decklack- die Haftung und Unterwanderungsbeständigkeit an

einem anschließend angebrachten Ritz. Folgende Werte wurden gemessen:

	Lösung A	Lösung B
Schichtgewicht	2,2 g/m <sup>2</sup>	2,2 g/m <sup>2</sup>
Kristallgröße	12 um	35 um
Mindestphosphatierzeit	1,2 min	1,4 min
Lackhaftung (Gitterschnitt-Note)	0	0-1
Unterwanderung im Freibewitterungstest, 12 Monate (mm)	1,5	1,5

### Beispiel 2

Für die Anwendung im Tauchverfahren wurden nachstehende Zusammensetzungen für die Phosphatierungslösungen gewählt.

Lösung C:            1,8 g/l Zn                    1,6 Punkte Freie Säure  
                       1,0 g/l Mn                    25 Punkte Gesamtsäure  
                       13,0 g/l P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
                       0,05 g/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
                       1,0 g/l Formiat  
                       3,0 g/l NO<sub>3</sub>  
                       Alkali zur Einstellung der Freien Säure

Lösung D:    wie Lösung C, jedoch mit 2,5 g/l ClO<sub>3</sub> anstelle von  
                       Formiat

Lösung E:    wie Lösung C, jedoch ohne Formiat

Mit einem alkalischen Reiniger entfettete Stahlbleche wurden in einer kolloidales Titanphosphat enthaltenden Lösung

aktiviert und bei 55°C in den Lösungen C bis E 3 min im Tauchen phosphatiert. Gemessen wurden das Schichtgewicht, die Kristallgröße, die Mindestphosphatierzeit sowie -nach Beschichtung mit kathodischem Elektrotauchlack, Füller und Decklack- die Haftung und Unterwanderungsbeständigkeit. Folgende Resultate wurden erhalten.

	Lösung C	Lösung D	Lösung E
Schichtgewicht (g/m <sup>2</sup> )	2,5	1,6	1,4
Kristallgröße (um)	10	22	35
Mindestphosphatierzeit (min)	2,0	2,0	3,0
Haftung (Gitterschnitt-Note)	0	0 - 1	1
Unterwanderung im Freibewitterungstest, 12 Monate (mm)	1,5	1,5	2,2

Patentansprüche

1. Verfahren zur Phosphatierung von mindestens teilweise aus Eisen oder Stahl bestehenden Metalloberflächen gemäß der Niedrigzink-Technologie, bei dem man die Metalloberflächen bei 30 bis 65°C für die Dauer von 1 bis 8 min. mit wäßrigen sauren Phosphatierungslösungen in Berührung bringt, die

0,4 bis 2,0 g/l Zn

7 bis 25 g/l P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

0,005 bis 0,5 g/l Peroxid (ber. als H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

0,01 bis 10 g/l Formiat (ber. als Formiation)

enthalten, die frei von Chlorat und zugesetztem Nitrit sind, in denen das Gewichtsverhältnis von Freiem P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu Gesamt-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf einen Wert im Bereich von 0,03 bis 0,20 und der Gehalt an Freier Säure auf einen Wert im Bereich von 0,5 bis 2,5 eingestellt ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit Phosphatierungslösungen in Berührung bringt, die zusätzlich bis 30 g/l Nitrat enthalten.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit Phosphatierungslösungen in Berührung bringt, die  
0,010 bis 0,1 g/l Peroxid (ber. als  $H_2O_2$ ) und  
0,3 bis 2,5 g/l Formiat (ber. als Formiation)  
enthalten.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit Phosphatierungslösungen in Berührung bringt, die zusätzlich Mangan, Magnesium, Calcium, Lithium, Wolframat, Vanadat, Molybdat oder Kombinationen hiervon, gegebenenfalls auch Nickel und/oder Cobalt in Mengen von jeweils bis zu 3 g/l enthalten.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit Phosphatierungslösungen in Kontakt bringt, in denen die Gewichtsverhältnisse Mn : Zn, Mg : Zn, Ca : Zn und gegebenenfalls von (Ni und/oder Co) : Zn jeweils maximal 2 : 1 betragen.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit Phosphatierungslösungen in Berührung bringt, die zusätzlich bis zu 0,030 g/l Cu enthalten.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit Phosphatierungslösungen in Berührung bringt, die zusätzlich komplexe und/oder einfache Fluoride enthalten.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die phosphatierten Metalloberflächen mit vollentsalztem Wasser, das mit Mineralsäure auf einen pH-Wert im Bereich von 3,6 bis 5,0 eingestellt ist, nachspült.
9. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 zur Vorbereitung von Metalloberflächen für die nachfolgende Elektrotauchlackierung, insbesondere die kathodische Elektrotauchlackierung.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: I Application No  
PCT/EP 96/04767

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C23C22/17 C23C22/18

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 6 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)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,A,42 41 134 (HENKEL KGAA) 9 June 1994 cited in the application see claims 1,5,7; examples 1,9-12 & WO,A,94 13856 (HENKEL) 23 June 1994 ---	1
A	EP,A,0 361 375 (NIHON PARKERIZING) 4 April 1990 cited in the application see claims 1,2,4 ---	1
A	EP,A,0 653 502 (NIHON PARKERIZING ;TOYOTA MOTOR CO LTD (JP)) 17 May 1995 see page 5, line 1-21; claim 10 ---	1
	-/--	

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

10 February 1997

Date of mailing of the international search report

21. 02. 97

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

Intern: 1 Application No  
PCT/EP 96/04767

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 414 296 (METALLGESELLSCHAFT AG ;PARKER STE CONTINENTALE (FR)) 27 February 1991 cited in the application see claim 1 ---	1
A	US,A,2 493 327 (VANCE D. W.) 3 January 1950 see claim 1 -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern: 1 Application No  
PCT/EP 96/04767

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-4241134	09-06-94	WO-A- 9413856	23-06-94
EP-A-0361375	04-04-90	JP-A- 2088777	28-03-90
		JP-B- 7030455	05-04-95
		AU-B- 617870	05-12-91
		AU-A- 4177089	05-04-90
		CA-A- 1322147	14-09-93
		DE-A- 3932006	29-03-90
		GB-A,B 2224516	09-05-90
US-A- 5000799	19-03-91		
EP-A-0653502	17-05-95	JP-A- 7138766	30-05-95
		JP-A- 7138764	30-05-95
		JP-A- 8013154	16-01-96
EP-A-0414296	27-02-91	DE-A- 3927614	28-02-91
		CA-A- 2022728	23-02-91
		JP-A- 3087374	12-04-91
US-A-2493327	03-01-50	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 96/04767

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C23C22/17 C23C22/18

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE,A,42 41 134 (HENKEL KGAA) 9.Juni 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,5,7; Beispiele 1,9-12 & WO,A,94 13856 (HENKEL) 23.Juni 1994 ---	1
A	EP,A,0 361 375 (NIHON PARKERIZING) 4.April 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,2,4 ---	1
A	EP,A,0 653 502 (NIHON PARKERIZING ;TOYOTA MOTOR CO LTD (JP)) 17.Mai 1995 siehe Seite 5, Zeile 1-21; Anspruch 10 ---	1
	-/--	

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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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 nahelegend ist

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

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Februar 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21. 02. 97

Name und Postanschrift der Internationale 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**

Intern: les Aktenzeichen  
PCT/EP 96/04767

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 414 296 (METALLGESELLSCHAFT AG ;PARKER STE CONTINENTALE (FR)) 27.Februar 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1 ---	1
A	US,A,2 493 327 (VANCE D. W.) 3.Januar 1950 siehe Anspruch 1 -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern: les Aktenzeichen

PCT/EP 96/04767

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-4241134	09-06-94	WO-A- 9413856	23-06-94
EP-A-0361375	04-04-90	JP-A- 2088777	28-03-90
		JP-B- 7030455	05-04-95
		AU-B- 617870	05-12-91
		AU-A- 4177089	05-04-90
		CA-A- 1322147	14-09-93
		DE-A- 3932006	29-03-90
		GB-A,B 2224516	09-05-90
		US-A- 5000799	19-03-91
EP-A-0653502	17-05-95	JP-A- 7138766	30-05-95
		JP-A- 7138764	30-05-95
		JP-A- 8013154	16-01-96
EP-A-0414296	27-02-91	DE-A- 3927614	28-02-91
		CA-A- 2022728	23-02-91
		JP-A- 3087374	12-04-91
US-A-2493327	03-01-50	KEINE	