

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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C23C 22/00	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/13534 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. April 1998 (02.04.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/05091 (22) Internationales Anmeldedatum: 17. September 1997 (17.09.97) (30) Prioritätsdaten: 196 39 596.8 26. September 1996 (26.09.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RIESOP, Jörg [DE/DE]; Brüsseler Strasse 19, D-50171 Kerpen (DE). SEIDEL, Reinhard [DE/DE]; Treptower Strasse 11, D-40789 Monheim (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, ID, JP, KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
(54) Title: METHOD FOR PHOSPHATING A STEEL BAND (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR PHOSPHATIERUNG VON STAHLBAND (57) Abstract The invention concerns a method for phosphating a steel band or a steel band galvanized or alloy-coated on one side or both sides by spraying or dipping for a period ranging from 2 to 15 seconds using an acid, zinc and manganese-containing phosphating solution at a temperature ranging from 40 to 70 °C. Said method is characterized by a phosphating solution containing 1 to 4 g/l zinc ions, 0.8 to 3.5 g/l manganese ions, 10 to 30 g/l phosphate ions, 0.1 to 3 g/l free, ionic or bound hydroxylamine, and no more than 1 g/l nitrate ions, a free acid content ranging from 0.4 to 4 points and a total acid content ranging from 12 to 50 points. The phosphating solution contains optionally 0.8 to 3.5 g/l nickel or 0.002 to 0.2 g/l copper. (57) Zusammenfassung Verfahren zum Phosphatieren von Stahlband oder von ein- oder beidseitig verzinktem oder legierungsverzinktem Stahlband durch Spritz- oder Tauchbehandlung für eine Zeitdauer im Bereich von 2 bis 15 Sekunden mit einer sauren, zink- und manganhaltigen Phosphatierlösung mit einer Temperatur im Bereich von 40 bis 70 °C, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung 1 bis 4 g/l Zinkionen, 0,8 bis 3,5 g/l Manganionen, 10 bis 30 g/l Phosphationen, 0,1 bis 3 g/l Hydroxylamin in freier, ionischer oder gebundener Form und nicht mehr als 1 g/l Nitrationen enthält, einen Gehalt an freier Säure im Bereich von 0,4 bis 4 Punkten und einen Gehalt an Gesamtsäure im Bereich von 12 bis 50 Punkten aufweist. Fakultativ enthält die Phosphatierlösung 0,8 bis 3,5 g/l Nickel oder 0,002 bis 0,2 g/l Kupfer.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

"Verfahren zur Phosphatierung von Stahlband"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Phosphatieren von Stahlband oder von ein- oder beidseitig verzinktem oder legierungsverzinktem Stahlband durch eine Spritz- oder Tauchbehandlung, die je nach Bandgeschwindigkeit für eine Zeitdauer im Bereich von etwa 2 bis etwa 15 Sekunden erfolgt.

Verfahren zum Phosphatieren von Oberflächen aus Eisen, Stahl, Zink und dessen Legierungen sowie Aluminium und dessen Legierungen sind seit langem Stand der Technik. Das Phosphatieren der genannten Oberflächen dient zur Erhöhung der Haftfestigkeit von Lackschichten und zur Verbesserung des Korrosionsschutzes. Die Phosphatierung erfolgt durch Eintauchen der Metalloberflächen in die Phosphatierlösungen oder durch Bespritzen der Metalloberflächen mit den Phosphatierungslösungen. Kombinierte Verfahren sind ebenfalls bekannt. Phosphatiert werden können geformte Metallteile wie beispielsweise Automobilkarossen, aber auch Metallbänder in schnellaufenden Bandanlagen. Die vorliegende Erfindung befaßt sich mit einer derartigen Bandphosphatierung. Bandphosphatierung unterscheidet sich von Teilephosphatierung dadurch, daß aufgrund der hohen Bandgeschwindigkeiten die Phosphatierung, d. h. das Aufwachsen einer geschlossenen Metallphosphatschicht, innerhalb einer kurzen Zeitspanne von beispielsweise etwa 2 bis etwa 15 Sekunden erfolgen muß.

Verfahren zur Phosphatierung von Metallbändern, insbesondere von elektrolytisch verzinkten oder schmelztauchverzinkten Stahlbändern, sind im Stand der Technik bekannt. Beispielsweise beschreibt die WO 91/02829 ein Verfahren zur Phosphatierung von elektrolytisch und/oder schmelztauchverzinktem Stahlband

durch kurzzeitige Behandlung mit sauren Phosphatierungslösungen, die neben Zink- und Phosphationen Mangan- und Nickelkationen sowie Anionen sauerstoffhaltiger Säuren mit Beschleunigerwirkung enthalten. Unter letzterem Begriff sind insbesondere Nitrationen zu verstehen. Die DE-A-35 37 108 beschreibt ebenfalls ein Verfahren zur Phosphatierung von elektrolytisch verzinkten Stahlbändern durch Behandlung mit sauren Phosphatierungslösungen, die neben Zink-, Mangan- und Phosphationen weitere Metallkationen wie beispielsweise Nickelionen und/oder Anionen sauerstoffhaltiger Säuren mit Beschleunigerwirkung, insbesondere Nitrationen, enthalten. Die Gehalte an Zink-Kationen liegen dabei in dem verhältnismäßig tiefen Bereich von 0,1 bis 0,8 g/l. Die DE-A-42 28 470 lehrt ein Verfahren zur Phosphatierung von einseitig elektrolytisch verzinktem Stahlband auf der verzinkten Fläche durch eine Behandlung mit sauren Phosphatierungslösungen, die 1,0 bis 6,0 g/l Zink-Kationen, 0,5 bis 5,0 g/l Nickel-Kationen und 14 bis 25 g/l Phosphat-Anionen enthalten. In der Beschreibung hierzu wird festgestellt, daß als Ausgangsprodukte zur Herstellung der Phosphatierungslösungen wasserlösliche Salze der genannten Kationen, beispielsweise die Nitrate, eingesetzt werden können. Im allgemeinen würden die genannten Kationen in Form ihrer Nitrate eingesetzt, wobei der Nitratgehalt keinen Einfluß auf das Phosphatierergebnis hätte.

Durch die im Stand der Technik bekannten Phosphatierv Verfahren werden auf der verzinkten Oberfläche von ein- oder beidseitig verzinkten Stahlbändern Phosphatschichten mit einer flächenbezogenen Masse bis zu etwa 2,0 g/m² ausgebildet. Unverzinkte Stahloberflächen waren bisher bei den kurzen Phosphatierzeiten im Bereich von etwa 2 bis etwa 15 Sekunden nicht phosphatierbar. Bei der Verwendung von einseitig verzinkten Bändern wurde auf der unverzinkten Seite keine Phosphatschicht ausgebildet. Dies konnte durchaus erwünscht sein. Wurden diese einseitig verzinkten und phosphatierten Stahlbänder später als Teile von Automobilkarossen eingebaut und nochmals phosphatiert,

erwies sich die Phosphatierung der Stahlseite wegen einer durch die Vorbehandlung bewirkten Passivierung oft als problematisch.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein Phosphatierv Verfahren für schnellaufende Bandanlagen zur Verfügung zu stellen, durch das nicht nur die verzinkte Seite von verzinktem oder legierungsverzinktem Stahlband phosphatiert werden kann, sondern auch unverzinkte Stahlbänder oder die unverzinkte Seite von einseitig verzinkten Stahlbändern. Hierdurch wird ein Material zur Verfügung gestellt, das vorteilhafterweise für den Bau von beispielsweise Fahrzeugkarosserien oder von Haushaltgeräten wie beispielsweise Kühlschränken und Waschmaschinen verwendet werden kann.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zum Phosphatieren von Stahlband oder von ein- oder beidseitig verzinktem oder legierungsverzinktem Stahlband durch Spritz- oder Tauchbehandlung für eine Zeitdauer im Bereich von 2 bis 15 Sekunden mit einer sauren, zink- und manganhaltigen Phosphatierlösung mit einer Temperatur im Bereich von 40 bis 70 °C, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung

1 bis 4 g/l	Zinkionen,
0,8 bis 3,5 g/l	Manganionen
10 bis 30 g/l	Phosphationen
0,1 bis 3 g/l	Hydroxylamin in freier, ionischer oder gebundener Form

und nicht mehr als 1 g/l Nitrationen enthält, einen Gehalt an freier Säure im Bereich von 0,4 bis 4 Punkten und einen Gehalt an Gesamtsäure im Bereich von 12 bis 50 Punkten aufweist.

Dabei können die Stahlbänder elektrolytisch verzinkt oder schmelztauchverzinkt bzw. legierungsverzinkt sein. Unter „legierungsverzinkt“ wird verstanden, daß die Stahloberfläche mit einer Legierung überzogen wurde, die neben Zink andere

Metalle wie beispielsweise Eisen, Nickel oder Aluminium enthält. Eine Legierungsverzinkung mit einer Zink-Eisen-Legierung kann beispielsweise dadurch erfolgen, daß man ein verzinktes Stahlband tempert, wodurch eine Diffusion von Eisenatomen in die Zinkschicht und umgekehrt erfolgt. Die Schichtdicken der Verzinkungsschichten liegen üblicherweise im Bereich von etwa 5 bis etwa 20 μm .

Die Begriffe „freie Säure“ und „Gesamtsäure“ sind auf dem Gebiet der Phosphatierung allgemein bekannt. Sie werden bestimmt, indem man die saure Badprobe mit 0,1-normaler Natronlauge titriert und deren Verbrauch mißt. Der Verbrauch in ml wird als Punktzahl angegeben. In dieser Schrift wird unter der Punktzahl der freien Säure der Verbrauch in ml an 0,1-normaler Natronlauge verstanden, um 10 ml Badlösung, die mit vollentsalztem Wasser auf 50 ml verdünnt wurde, bis zu einem ph-Wert von 3,6 zu titrieren. Analog gibt die Punktzahl der Gesamtsäure den Verbrauch in ml bis zu einem pH-Wert von 8,2 an.

Durch die erfindungsgemäße Kombination von sehr geringen Nitratgehalten bzw. der völligen Abwesenheit von Nitrat im Phosphatierbad und der gleichzeitigen Anwesenheit von Hydroxylamin oder Hydroxylamin-abspaltenden Verbindungen wird die erfindungsgemäße Aufgabe gelöst, auch auf unbeschichteten Stahloberflächen eine geschlossene Metallphosphatschicht aufwachsen zu lassen. Besonders bevorzugt sind für die Phosphatierung von verzinkten Stahlbändern Phosphatierlösungen mit einem Nitratgehalt von nicht mehr als 0,1 g/l und insbesondere völlig nitratfreie Phosphatierlösungen, während für die Phosphatierung von unverzinkten Stahlbändern geringe Nitratgehalte von bis zu 1 g/l tolerierbar oder sogar vorteilhaft sein können.

Durch die Verwendung von Hydroxylamin oder dessen Verbindungen in nitratarmen oder nitratfreien Phosphatierungs-lösungen für schnellaufende Bandanlagen ist es erstmals möglich, auch unverzinkte Stahloberflächen mit Spritz-

oder Tauchverfahren zu phosphatieren. Für die mit längeren Behandlungszeiten arbeitende Teilephosphatierung ist die Verwendung von Hydroxylamin als Beschleuniger demgegenüber seit längerem bekannt. Beispiele hierfür sind die EP-A-315 059 und die WO 93/03198. Hydroxylamin kann als freie Base, als Hydroxylamin-abspaltende Verbindung wie beispielsweise Hydroxylaminkomplexe sowie Ketoxime oder Aldoxime oder in Form von Hydroxylammoniumsalzen eingesetzt werden. Fügt man freies Hydroxylamin dem Phosphatierbad oder einem Phosphatierbad-Konzentrat zu, wird es aufgrund des sauren Charakters dieser Lösungen weitgehend als Hydroxylammonium-Kation vorliegen. Bei einer Verwendung als Hydroxylammonium-Salz sind die Sulfate sowie die Phosphate besonders geeignet. Im Falle der Phosphate sind aufgrund der besseren Löslichkeit die sauren Salze bevorzugt. Um einerseits ökonomischen Gesichtspunkten Rechnung zu tragen und andererseits die Phosphatierbäder mit nicht zu viel Sulfationen zu belasten, kann vorteilhafterweise eine Kombination von freiem Hydroxylamin und Hydroxylammoniumsulfat eingesetzt werden. Hydroxylamin oder seine Verbindungen werden der Phosphatierungslösung in solchen Mengen zugesetzt, daß die rechnerische Konzentration des freien Hydroxylamins zwischen etwa 0,1 bis etwa 3 g/l, vorzugsweise zwischen etwa 0,15 und etwa 0,8 g/l liegt.

Für die Angabe der Phosphatkonzentration wird der gesamte Phosphorgehalt des Phosphatierbades als in Form von Phosphationen PO_4^{3-} vorliegend angesehen. Demnach wird bei der Konzentrationsberechnung bzw. -bestimmung die bekannte Tatsache außer Acht gelassen, daß bei den im sauren Gebiet liegenden pH-Werten der Phosphatierbäder im Bereich von etwa 2,0 bis etwa 3,6 nur ein sehr geringer Teil des Phosphats tatsächlich in Form der 3-fach negativ geladenen Anionen vorliegt. Bei diesen pH-Werten ist vielmehr zu erwarten, daß das Phosphat vornehmlich als einfach negativ geladenes Dihydrogenphosphat-Anion vorliegt, zusammen mit undissoziierter Phosphorsäure und mit geringeren Mengen 2-fach negativ geladener Hydrogenphosphat-Anionen.

Die Korrosionsschutz- und Lackhaftungseigenschaften der Phosphatschichten lassen sich verbessern, wenn die Phosphatierlösungen weitere Kationen enthalten, die in die Phosphatschichten mit eingebaut werden. Beispielsweise wirkt sich die Anwesenheit von etwa 0,8 bis etwa 3,5 g/l Nickelionen in den erfindungsgemäßen Phosphatierbädern günstig auf die Lackhaftung aus. Anstelle des toxikologisch fragwürdigen Nickels kann mit ähnlicher Wirkung Kupfer eingesetzt werden. Hierfür setzt man vorzugsweise Phosphatierlösungen ein, die etwa 0,002 bis etwa 0,2 g/l Kupferionen, insbesondere etwa 0,003 bis etwa 0,06 g/l Kupferionen enthalten.

Außer den genannten schichtbildenden Kationen enthalten die Phosphatierlösungen Alkalimetall- und/oder Ammonium-Kationen, um den Wert der freien Säure auf den erwünschten Bereich einzustellen.

Für die Phosphatierung von unverzinktem Stahl ist die Anwesenheit von Fluoridionen in der Phosphatierlösung in der Regel nicht erforderlich. Die Phosphatierung schmelztauchverzinkter Stahlbänder wird durch Fluoridionen jedoch erleichtert und auch für die Phosphatierung von elektrolytisch verzinktem Stahlband kann die Anwesenheit von Fluoridionen für eine gleichmäßige Schichtausbildung vorteilhaft sein. Demnach besteht eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung darin, Phosphatierlösungen einzusetzen, die bis zu etwa 0,8 g/l Fluorid in freier oder komplex gebundener Form enthalten. Beispielsweise liegen für die Phosphatierung von elektrolytisch verzinktem Stahlband die bevorzugten Fluoridgehalte im Bereich von 0,0 bis etwa 0,5 g/l, insbesondere im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 0,2 g/l.

Die Herstellung der Phosphatierungslösungen erfolgt im allgemeinen in der dem Fachmann bekannten Art und Weise. Phosphat wird beispielsweise in Form von

Phosphorsäure in die Phosphatierungslösungen eingebracht. Die Kationen werden in Form säurelöslicher Verbindungen wie beispielsweise der Carbonate, der Oxide oder der Hydroxide der Phosphorsäure zugesetzt, so daß diese teilweise neutralisiert wird. Die weitere Neutralisation auf den erwünschten pH-Bereich erfolgt vorzugsweise durch Zugabe von Natriumhydroxid oder Natriumcarbonat. Die fakultativ einzusetzenden Kupferionen können bevorzugt auch als Sulfat oder als Acetat in die Phosphatierlösung eingebracht werden. Als Quelle freier Fluoridanionen eignen sich beispielsweise Natrium- oder Kaliumfluorid. Als komplexe Fluoride können beispielsweise Tetrafluoroborat oder Hexafluorosilicat eingesetzt werden.

In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung die Verwendung des vorstehend beschriebenen Phosphatiervorgangs zur beidseitigen Erzeugung von Phosphatschichten mit einer flächenbezogenen Masse im Bereich von etwa 0,4 bis etwa 2,0 g/m² auf Stahlband oder auf ein- oder beidseitig verzinktem oder legierungsverzinktem Stahlband. Vorzugsweise werden Phosphatschichten mit einer flächenbezogenen Masse im Bereich von etwa 0,9 bis etwa 1,8 g/m² erzeugt. Die flächenbezogene Masse („Schichtgewicht“) kann, wie dem Fachmann bekannt, durch Wägen eines phosphatierten Probeblechs, Ablösen der Phosphatschicht in 5 %iger Chromsäurelösung und Rückwägen des Probeblechs bestimmt werden. Diese Methode ist beispielsweise beschrieben in DIN 50942. Für die Erzeugung von Phosphatschichten mit der erwünschten flächenbezogenen Masse setzt man bevorzugt Phosphatierlösungen ein, deren Gehalt an freier Säure im Bereich von etwa 1,5 bis etwa 2,5 Punkten und an Gesamtsäure im Bereich von etwa 20 bis etwa 35 Punkten liegt. Die Temperatur der Behandlungslösung liegt vorzugsweise im Bereich von etwa 50 bis etwa 70 °C und insbesondere im Bereich von etwa 55 bis etwa 65 °C. Bevorzugte Behandlungszeiten liegen im Bereich von etwa 5 bis etwa 10 Sekunden.

Vor dem Aufbringen der Phosphatierungslösung muß die Metalloberfläche vollständig wasserbenetzbar sein. Dies ist in kontinuierlich arbeitenden Bandanlagen in der Regel gegeben. Falls die Bandoberfläche jedoch beölt sein sollte, ist dieses Öl vor der Phosphatierung durch einen geeigneten Reiniger zu entfernen. Die Verfahren hierfür sind in der Technik geläufig. Vor der Phosphatierung erfolgt üblicherweise eine Aktivierung mit im Stand der Technik bekannten Aktivierungsmitteln. Üblicherweise werden Lösungen bzw. Suspensionen eingesetzt, die Titanphosphate und Natriumphosphate enthalten. Auf die Aktivierung folgt die Anwendung des erfindungsgemäßen Phosphatiervorgangs, dem man vorteilhafterweise eine passivierende Nachspülung folgen läßt. Dabei erfolgt zwischen Phosphatierung und passivierender Nachspülung üblicherweise eine Zwischenspülung mit Wasser. Für eine passivierende Nachspülung sind chromsäurehaltige Behandlungsbäder weit verbreitet. Aus Gründen des Arbeits- und Umweltschutzes sowie aus Entsorgungsgründen besteht jedoch die Tendenz, diese chromhaltigen Passivierbäder durch chromfreie Behandlungsbäder zu ersetzen. Hierfür sind rein anorganische Badlösungen, insbesondere auf Basis von Hexafluorozirkonaten, oder auch organisch-reaktive Badlösungen, beispielsweise auf Basis von substituierten Poly(vinylphenolen) bekannt. Weiterhin können Nachspüllösungen eingesetzt werden, die 0,001 bis 10 g/l eines oder mehrerer der folgenden Kationen enthalten: Lithiumionen, Kupferionen, Silberionen und/oder Wismutionen.

Die erfindungsgemäß phosphatierten Metallbänder können direkt mit einer organischen Beschichtung versehen werden. Sie können jedoch auch im zunächst unlackierten Zustand nach Schneiden, Formen und Fügen zu Bauteilen wie Automobilkarosserien oder Haushaltsgeräten zusammengefügt werden. Die hiermit verbundenen Umformvorgänge werden durch die Phosphatschicht erleichtert. Ist die korrosive Beanspruchung der fertigen Bauteile gering, wie beispielsweise bei Haushaltsgeräten, können die aus dem vorphosphatierten Metall zusammengebauten

Geräte direkt lackiert werden. Für höhere Korrosionsschutzanforderungen, wie sie beispielsweise im Automobilbau gestellt werden, ist es vorteilhaft, nach dem Zusammenbau der Korosserien nochmals eine Phosphatierbehandlung folgen zu lassen.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Ausführungsbeispiele (Tabelle) näher erläutert.

Tabelle: Phosphatierverfahren und Schichtgewichte

Parameter	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Vergleich
Freie Säure in ml	1,7	2,1	2,1	2,4	2,5
Gesamtsäure in ml	25	33,0	33,0	35,0	35,0
Zink in g/l	1,8	1,9	2,2	2,1	2,0
Nickel in g/l	2,0	2,2	2,2	2,3	2,2
Mangan in g/l	2,0	2,2	2,2	2,3	2,2
Phosphat in g/l	11,0	16,0	16,0	17,0	17,0
Nitrat in g/l	--	--	0,3	--	15,0
Hydroxylaminsulfat in mg/l	300	400	400	600	--
Fluorid in mg/l	--	200	200	300	--
Temperatur in °C	55	64	65	65	60
Behandlungszeit in s	6	7	6	4	8
Schichtgewicht in g/m ² *	1,7 auf ZE 1,4 auf ZNE	1,4 auf CRS	1,6 auf CRS	1,0 auf CRS	1,5 auf ZE 0,2 auf CRS

* ZE: Elektrolytisch verzinkter Stahl; ZNE: elektrolytisch Zink/Nickel-beschichteter Stahl; CRS: kaltgewalzter Stahl St 1405. Bei den erfindungsgemäßen Beispielen ergaben Korrosionsschutzprüfungen (VDA Wechselklimatest 621-415 mit Steinschlag nach VW P 1210) keinen signifikanten Unterschied zwischen verzinkten und unverzinkten Oberflächen. In allen Fällen wurde der Automobilstandard erfüllt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Phosphatieren von Stahlband oder von ein- oder beidseitig verzinktem oder legierungsverzinktem Stahlband durch Spritz- oder Tauchbehandlung für eine Zeitdauer im Bereich von 2 bis 15 Sekunden mit einer sauren, zink- und manganhaltigen Phosphatierlösung mit einer Temperatur im Bereich von 40 bis 70 °C, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung

1 bis 4 g/l Zinkionen,

0,8 bis 3,5 g/l Manganionen

10 bis 30 g/l Phosphationen

0,1 bis 3 g/l Hydroxylamin in freier, ionischer oder gebundener Form

und nicht mehr als 1 g/l Nitrationen enthält, einen Gehalt an freier Säure im Bereich von 0,4 bis 4 Punkten und einen Gehalt an Gesamtsäure im Bereich von 12 bis zu 50 Punkten aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung zusätzlich 0,8 bis 3,5 g/l Nickelionen enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung zusätzlich 0,002 bis 0,2 g/l Kupferionen enthält.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung bis zu 0,8 g/l Fluorid in freier oder komplex gebundener Form enthält.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung bei der Phosphatierung von unverzinktem

- 12 -

Stahl bis zu 1 g/l Nitrationen, bei Phosphatierung von verzinktem Stahl nicht mehr als 0,1 g/l Nitrationen enthält.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung 0,15 bis 0,8 g/l Hydroxylamin in freier, ionischer oder gebundener Form enthält.
7. Verwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 zur beidseitigen Erzeugung von Phosphatschichten mit einer flächenbezogenen Masse im Bereich von 0,4 bis 2,0 g/m² auf Stahlband oder auf ein- oder beidseitig verzinktem oder legierungsverzinktem Stahlband.