



(11)

EP 1 521 863 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
25.06.2008 Patentblatt 2008/26

(51) Int Cl.:
C23C 22/36 *(2006.01)*

(21) Anmeldenummer: **03763755.0**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2003/007359

(22) Anmeldetag: **09.07.2003**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2004/007799 (22.01.2004 Gazette 2004/04)

(54) **VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG VON METALLISCHEN OBERFLÄCHEN**

METHOD FOR COATING METALLIC SURFACES

PROCEDE DE REVETEMENT DE SURFACES METALLIQUES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR

- **REIN, Rüdiger**
35236 Breidenbach (DE)
- **CLAUDE, Peter**
61118 Bad Vilbel (DE)

(30) Priorität: **10.07.2002 DE 10231279**
09.08.2002 DE 10236526

(74) Vertreter: **Hübner, Günter**
c/o Chemetall GmbH
Patente, Marken & Lizenzen
Trakehner Strasse 3
60487 Frankfurt (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.04.2005 Patentblatt 2005/15

(73) Patentinhaber: **Chemetall GmbH**
60487 Frankfurt (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 434 358 EP-A- 0 452 638
WO-A-96/01914 US-A- 3 619 300

(72) Erfinder:

- **SPECHT, Jürgen**
63110 Rodgau (DE)
- **SCHUBACH, Peter**
61130 Nidderau/Windecken (DE)

- **DONOFRIO J: "Zinc phosphating" METAL FINISHING, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, NY, US, Bd. 97, Nr. 5, 1999, Seiten 71-86, XP004166816 ISSN: 0026-0576**

EP 1 521 863 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen durch Zinkphosphatieren und die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichteten Substrate.

[0002] Die Beschichtung von metallischen Oberflächen mit Phosphatschichten kann in vielfältiger Weise erfolgen. Oft werden hierbei Zink-, Mangan- oder/und Nickel-Ionen haltige Phosphatierungslösungen eingesetzt. Ein Teil der in den Bädern bzw. Anlagen auf ihrer Oberfläche zu beschichtenden metallischen Substrate weist auch einen Anteil an Aluminium bzw. Aluminiumlegierungen auf, 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. 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.

[0003] Bei einem größeren Anteil von Aluminium-haltigen metallischen Oberflächen, die mit der Phosphatierungslösung in Kontakt kommen, wird ein höherer Anteil von Al aufgelöst. Hierbei kommt es in der Regel in der Gegenwart von Alkalimetallionen und Fluoridionen einerseits zur Ausfällung von Alkali- und Fluorid-haltigen Verbindungen wie Kryolith, wenn ein ausreichender Gehalt an Alkalimetall- bzw. Fluoridionen anwesend ist, und andererseits kann sich ein erhöhter Gehalt an gelöstem Aluminium als Badgift erweisen, das die Ausbildung der Phosphatschicht ernsthaft behindert, so daß dann eine dünne, undefinierte, evtl. kaum kristalline Phosphatschicht mit schlechterer Korrosionsbeständigkeit und geringer Lackhaftung gebildet wird. Mit Fluoridionen im Überschuß kann sich ein Al-F-Komplex bilden, der in der Lösung gelöst ist, der aber auch mit einwertigen Ionen wie z.B. Natrium oder/und Kalium zu einem Niederschlag führen kann. Der Niederschlag kann sich im Badbehälter als Schlamm sammeln und von dort entnommen werden, kann aber auch auf den Aluminium-haltigen metallischen Oberflächen störende Ausfällungen bewirken.

[0004] Bisher waren die Einflüsse, die zu einer schlechten Ausbildung der Phosphatschicht einerseits oder zur Ausfällung von Niederschlägen wie z.B. auf Basis von Kryolith führen und zu Fehlern in der nachfolgenden Lackierung führen, nur wenig bekannt. Es war unklar, unter welchen chemischen Bedingungen die Probleme auftreten, da sie nicht immer und nicht prognostizierbar auftraten. Und es war unbekannt, wie diesen Problemen entgegengesteuert werden kann. Es war bekannt, im Problemfall den Gehalt an freiem Fluorid stärker anzuheben, wobei dann aber teilweise auch ernsthafte Probleme mit Kryolith-haltigen Niederschlägen aufgetreten sind.

[0005] EP-A1-0 452 638 lehrt ein Verfahren zum Phosphatieren von Oberflächen aus Stahl, verzinktem Stahl zusammen mit Aluminium enthaltenden Oberflächenanteilen mit einer Phosphatierungslösung, die einen Gesamtgehalt an Natriumionen im Bereich von mindestens 2 g/L, einen Gehalt an Natrium- und Kaliumionen zusammen von 2 bis 15 g/L und einen Manganionengehalt von mindestens 1 g/L aufweist.

[0006] EP-A2-0 434 358 beschreibt ein Verfahren zum Phosphatieren von metallischen Oberflächen in Gegenwart von Aluminium, bei dem die Phosphatierungslösung neben Zink auch mindestens ein Komplexfluorid und ein sog. einfaches Fluorid enthält, bei dem das molare Verhältnis Komplexfluorid zu einfachem Fluorid im Bereich von 0,01 bis 0,5 liegt. Als einfaches Fluorid wird hierbei eine dissoziierte und undissoziierte Flußsäure bezeichnet. Bei diesem Verfahren wird mindestens ein separater Behandlungsbehälter bzw. ein separater Fällungsbehälter eingesetzt. Diese Publikation führt jedoch keine konkreten Maßnahmen an bezüglich einwertiger Kationen, die die Vermeidung der Kryolith-Niederschläge außer durch Verwendung zusätzlicher separater Behälter ermöglichen. Der Wert der freien Säure FA soll bei 0,5 bis 2 Punkten liegen, wurde aber ohne KCl-Zusatz bestimmt und würde in etwa 0,3 bis 1,5 Punkten FS-KCl entsprechen. Sehr ähnliches lehrt EP-A2-0 454 361.

[0007] DE-A1-100 26 850 schützt ein Phosphatierungsverfahren, bei dem die Ausfällung von störenden Kryolith-Niederschlägen im Bereich der zu beschichtenden metallischen Oberflächen durch eine Begrenzung des Aluminiumgehalts der Phosphatierungslösung und durch Verwendung eines zusätzlichen separaten Fällungsbehälters, durch den die Phosphatierungslösung zirkulieren muß, vermieden wird.

[0008] Es bestand daher die Aufgabe ein Phosphatierungsverfahren zur Beschichtung auch von Aluminium-haltigen Oberflächen vorzuschlagen, bei dem ein separater Fällungsbereich im Behälter der Phosphatierungslösung bzw. separate Behälter zum Füllen und somit zum Vermeiden von Niederschlägen auf den zu beschichtenden metallischen Oberflächen nicht erforderlich sind. Die Phosphatschicht sollte geschlossen, von einer guten, feinkörnigen Kristallinität, von ausreichend hoher Korrosionsbeständigkeit und von ausreichend guter Lackhaftung sein. Das Verfahren sollte möglichst einfach, sicher und kostengerecht eingesetzt werden können.

[0009] Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Behandlung oder Vorbehandlung von Teilen, Profilen, Bändern, Blechen oder/und Drähten mit metallischen Oberflächen, bei denen mindestens 5 % dieser Oberflächen aus Aluminium oder/und mindestens einer Aluminiumlegierung bestehen und gegebenenfalls die weiteren metallischen Oberflächen insbesondere aus Eisenlegierungen, Zink oder/und Zinklegierungen bestehen können, mit einer Zink, Fluorid und Phosphat enthaltenden, sauren, wässrigen Lösung, wobei die in der Phosphatierungslösung gelösten Gehalte

- an Natrium praktisch Null oder im Konzentrationsbereich von mindestens 0,04 g/L,
- an Kalium praktisch Null oder im Konzentrationsbereich von mindestens 0,025 g/L,
- an Natrium und Kalium zusammen im Konzentrationsbereich von 0,3 bis 1,8 g/L als Natrium, wobei der Kalium-Gehalt auf Mol-Basis auf Natrium umgerechnet wird,
- an Zink im Konzentrationsbereich von 0,2 bis 4 g/L,
- an Phosphat im Konzentrationsbereich von 4 bis 65 g/L berechnet als PO_4 ,
- an freiem Fluorid im Konzentrationsbereich von 0,03 bis 0,5 g/L,
- an gesamtem Fluorid im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 5 g/L und
- gegebenenfalls an Nitrat von mindestens 0,2 g/L,

wobei auf den derart phosphatierten Oberflächen von Aluminium oder/und mindestens einer Aluminiumlegierung kein oder nahezu kein Fällungsprodukt auf Basis von Aluminiumfluorokomplexen von Ammonium, Alkali- oder/und Erdalkalimetall auf der metallischen Oberfläche, unter der Phosphatschicht oder/und zwischen den Zinkphosphatkristallen in der Phosphatschicht abgeschieden wird und wobei eine Zink-haltige Phosphatschicht auf den metallischen Oberflächen mit einem Schichtgewicht im Bereich von 0,5 bis 10 g/m² abgeschieden wird.

[0010] Der Begriff "praktisch Null" soll für die verschiedensten Gehalte andeuten, daß hierbei untergeordnete Verunreinigungen, herausgelöste bzw. eingeschleppte Gehalte oder in einzelnen Fällen chemische Reaktionen geringe Gehalte bedingen können.

[0011] Der Begriff Vorbehandlung soll im Gegensatz zu dem Begriff Behandlung im Sinne dieser Anmeldung bedeuten, daß auf die Vorbehandlungsschicht noch mindestens eine wesentliche Beschichtung wie z.B. mindestens eine Schicht eines Lackes oder/und eines lackähnlichen Materials aufgebracht wird.

[0012] Vorzugsweise bestehen mindestens 8 % dieser Oberflächen aus Aluminium oder/und mindestens einer Aluminiumlegierung, besonders bevorzugt mindestens 12 %, mindestens 18 %, mindestens 24 %, mindestens 30 %, mindestens 40 %, mindestens 50 %, mindestens 60 %, mindestens 75% oder mindestens 90 %.

[0013] Die gelösten Gehalte können bei den meisten Ionenarten vielfach gleichzeitig in nicht-komplexiertem und komplexiertem Zustand nebeneinander vorliegen.

[0014] Besonders bevorzugt beträgt der Gehalt an Natrium und Kalium zusammen, berechnet als Natrium, 0,3 bis 1,8 g/L, insbesondere bis 1,6 g/L. Der Gehalt an Zink beträgt besonders bevorzugt 0,3 bis 3 g/L, an Phosphat 6 bis 40 g/L, an freiem Fluorid mindestens 0,08 g/L bzw. bis zu 0,3 g/L oder/und an gesamtem Fluorid 0,3 bis 3 g/L, vor allem mindestens 0,4 g/L bzw. bis zu 2,5 g/L an gesamtem Fluorid.

[0015] Es ist besonders vorteilhaft, wenn der Gehalt an Natrium, Kalium- und ggf. weiteren Alkalimetallionen, an Ammonium- und Nitrat-Ionen möglichst gering gehalten wird, insbesondere wenn nur eine Zugabe von jeweils bis zu 1 g/L bzw. praktisch Null verwendet wird, vorzugsweise von jeweils ggf. von bis zu 0,5 g/L oder von bis zu 0,2 g/L, wobei ein Zusatz an Nitrat vorteilhafterweise bei mindestens 0,4 g/L, aber bei nicht mehr als 6 g/L, besonders vorteilhaft nur bis zu 4 g/L, ganz besonders bevorzugt nur bis zu 3,5 oder 3 oder 2,5 oder 2 g/L gehalten wird.

[0016] Wenn der Gehalt an freiem Fluorid in der Phosphatierungslösung zu hoch ist, kommt es zu einer vermehrten Ausbildung von Kryolith oder/und verwandten Al-F-haltigen Verbindungen, die zu Lackfehlern der nachfolgenden Lackierung führen können. Vorzugsweise wird kein Bifluorid von Natrium oder/und Kalium zugesetzt.

[0017] Der Gehalt an gelöstem einschließlich komplexiertem Zink kann insbesondere bei 0,4 bis 2,5 g/L, besonders bevorzugt bei 0,5 bis 2,2 g/L liegen, wobei ein Gehalt bei der Applikation der Phosphatierungslösung im Tauchen bei 0,5 bis 2,5 g/L und insbesondere bei 0,7 bis 2,0 g/L bzw. bei Applikation im Spritzen bei 0,3 bis 2 g/L und insbesondere bei 0,5 bis 1,5 g/L bevorzugt ist.

[0018] Der Gehalt an Phosphat kann insbesondere 6 bis 40 g/L PO_4 betragen, vor allem mindestens 8 g/L bzw. bis zu 36 g/L.

[0019] Die mit der Phosphatierungslösung entsprechend dem Anspruch 1 aufgebrachte Phosphatschicht kann entweder direkt auf eine metallische Oberfläche, auf eine aktivierte metallische Oberfläche wie z.B. durch eine Aktivierung auf Basis von Titanphosphat oder auf mindestens eine zuvor aufgebrachte Vorbeschichtung wie z.B. auf eine erste Phosphatschicht, die nicht oder nicht allein der Aktivierung dient, oder/und auf mindestens eine andersartig chemisch zusammengesetzte Schicht wie z.B. auf eine Komplexfluorid-, Silan- oder/und Polymer-haltige Schicht aufgebracht werden.

[0020] Zur Beurteilung, ob störende Fällungsprodukte auf einer beschichteten Al-haltigen metallischen Oberfläche ausgeschieden wurden, wird eine Probe der Oberfläche einer Al-haltigen Oberfläche ggf. nach ihrer Zerkleinerung auf ein entsprechend geeignetes Probenformat in ein Rasterelektronenmikroskop gebracht und dort mittels energiedispersiver oder wellenlängendispersiver Analyse auf die Anwesenheit von Natrium oder Kalium, die üblicherweise nicht in die Kristallgitter der Zinkphosphate eingebaut werden, stellvertretend für die übrigen Alkali- bzw. Erdalkalimetalle bzw. Ammonium, die parallel hierzu mit dem Natrium und Kalium ausgefällt werden könnten, geprüft. Wenn Bereiche unter dem Rasterelektronenmikroskop insbesondere an kristallinen Fällungsprodukten mit würfelförmlichen Kristallen mittels EDX Natrium oder/und Kalium nachzuweisen gestatten, wird von einer Ausfällung einer Natrium oder/und Kalium ent-

haltenden Substanz wie z.B. Kryolith ausgegangen.

[0021] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die Gehalte an gelöstem Aluminium in der Phosphatierungslösung vorzugsweise im Konzentrationsbereich von 0,002 bis 1 g/L, insbesondere von mindestens 0,005 g/L, besonders bevorzugt bei 0,008 bis 0,7 g/L, vor allem bei 0,01 bis 0,4 g/L liegen. Ein höherer Aluminiumgehalt als 0,1 g/L ist hierbei für das erfindungsgemäße Verfahren nicht schädlich.

[0022] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der Gesamtgehalt an Siliciumkomplexfluorid und Borkomplexfluorid zusammen in der Phosphatierungslösung vorzugsweise 0,01 bis 8 g/L betragen - gegebenenfalls auf Mol-Basis umgerechnet zu SiF_6 , wobei nicht beide Gruppen an Fluoridkomplexen gleichzeitig auftreten müssen. Die Summe der Gehalte an komplex gebundenem Fluorid an Siliciumkomplexfluorid und an Borkomplexfluorid beträgt vorzugsweise 0,01 bis 8 g/L, besonders bevorzugt 0,02 bis 5,3 g/L, ganz besonders bevorzugt 0,02 bis 4 g/L, insbesondere weniger als 3 oder 2 g/L oder sogar nicht mehr als 1,8 g/L. Besonders bevorzugt ist es, wenn der Gehalt an Siliciumkomplexfluorid nicht mehr als 1,8 g/L beträgt.

[0023] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die Gehalte an komplex gebundenem Fluorid in der Phosphatierungslösung vorzugsweise 0,01 bis 8 g/L betragen, berechnet als SiF_6 , wobei auf Mol-Basis umgerechnet wird.

[0024] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung

an Nickel praktisch Null oder 0,001 bis 3 g/L oder/und

an Mangan praktisch Null oder 0,002 bis 5 g/L vorzugsweise betragen, insbesondere an Nickel 0,02 bis 2 g/L, besonders bevorzugt 0,1 bis 1,5 g/L bzw. insbesondere an Mangan 0,05 bis 4 g/L, besonders bevorzugt 0,1 bis 3 g/L. Der Mangangehalt liegt ganz besonders bevorzugt unter 1 g/L, da hiermit Chemikalien eingespart werden können.

[0025] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung

an gelösten Eisen²⁺-Ionen praktisch Null oder 0,005 bis 3 g/L oder/und an komplexierten Eisen³⁺-Ionen praktisch Null oder 0,005 bis 1 g/L vorzugsweise betragen, insbesondere an gelösten Eisen²⁺-Ionen 0,02 bis 2 g/L, besonders bevorzugt 0,1 bis 1,5 g/L bzw. insbesondere an komplexierten Eisen³⁺-Ionen 0,002 bis 0,5 g/L, besonders bevorzugt 0,005 bis 0,1 g/L. Solche Gehalte treten insbesondere bei Prozessen auf, die auf der Eisenseite laufen, d.h., daß die Phosphatierungslösung ggf. auch mit dem/den vorhandenen Beschleuniger(n) eine solche Zusammensetzung aufweist, daß sie gelöstes Fe²⁺ in etwas erhöhtem Gehalt in der Lösung zu halten vermag. Die komplexierten Eisen³⁺-Ionen liegen ganz besonders bevorzugt vorwiegend oder ausschließlich als Fluoridkomplex(e) vor.

[0026] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung

an Silber praktisch Null oder 0,001 bis 0,080 g/L oder/und

an Kupfer praktisch Null oder 0,001 bis 0,050 g/L vorzugsweise betragen,

insbesondere an Silber 0,002 bis 0,030 g/L, besonders bevorzugt bis 0,015 g/L bzw. insbesondere an Kupfer 0,002 bis 0,015 g/L, besonders bevorzugt bis 0,010 g/L.

[0027] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung

an Titan praktisch Null oder 0,001 bis 0,200 g/L oder/und

an Zirkonium praktisch Null oder 0,001 bis 0,200 g/L vorzugsweise betragen,

insbesondere an Titan im Bereich von 0,002 bis 0,150 g/L, besonders bevorzugt im Bereich bis 0,100 g/L bzw. insbesondere an Zirkonium im Bereich von 0,002 bis 0,150 g/L, besonders bevorzugt im Bereich bis 0,100 g/L. Vor allem ist es bevorzugt, weder eine Titan-, noch eine Zirkoniumverbindung der Phosphatierungslösung zuzusetzen. Darüber hinaus kann es vorteilhaft sein, Titan-haltige Legierungen als metallische Oberflächen, die phosphatiert werden sollen, zu vermeiden.

[0028] Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren kann die Phosphatierungslösung folgende Gehalte aufweisen:

Zink im Bereich von 0,4 bis 2,5 g/L,

Mangan im Bereich von 0,3 bis 2,0 g/L,

Gewichtsverhältnis Zink : Mangan im Bereich von 0,7 : 1 bis 1,8 : 1,

Phosphat berechnet als PO_4 im Bereich von 7 bis 35 g/L,

Gewichtsverhältnis Zink: Phosphat im Bereich von 0,01 bis 0,2,

Gehalt an freiem Fluorid 0,05 bis 0,6 g/L oder/und

Gehalt an Komplexfluorid im Bereich von 0,1 bis 4,5 g/L, als SiF_6 .

[0029] Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren kann die Phosphatierungslösung folgende Gehalte aufweisen:

Zink im Bereich von 0,5 bis 1,9 g/L,

Mangan im Bereich von 0,4 bis 0,95 g/L,

Gewichtsverhältnis Zink : Mangan im Bereich von 0,8 : 1 bis 1,6 : 1,

Phosphat berechnet als PO_4 im Bereich von 8 bis 30 g/L,

Gewichtsverhältnis Zink: Phosphat im Bereich von 0,012 bis 0,16,

Gehalt an freiem Fluorid 0,06 bis 0,4 g/L oder/und

Gehalt an Komplexfluorid im Bereich von 0,2 bis 4 g/L, als SiF_6 .

[0030] Besonders bevorzugt ist jedoch, daß der Zink-Gehalt der Phosphatierungslösung größer ist als ihr Mangan-Gehalt.

[0031] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung

an Ammonium praktisch Null oder 0,01 bis 50 g/L oder/und

an Nitrat praktisch Null oder 0,01 bis 30 g/L vorzugsweise betragen, insbesondere an Ammonium 0,012 bis 20 g/L, besonders bevorzugt 0,015 bis 5 g/L bzw. insbesondere an Nitrat 0,05 bis 20 g/L, besonders bevorzugt 0,1 bis 12 g/L. Ammoniumionen können eine Alternative zu anderen einwertigen Kationen sein, wobei aber geringe oder mittlere Gehalte an Ammoniumionen üblicherweise nicht oder kaum zu Fällungen führen. Ammonium kann beispielsweise als Bifluorid zugesetzt werden. Gleichzeitig kann der pH-Wert mit der Zugabe von Ammoniak beeinflusst werden, ohne den Natrium- und Kaliumgehalt anzuheben.

[0032] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung

an Sulfat praktisch Null oder 0,005 bis 5 g/L oder/und

an Chlorid praktisch Null oder 0,020 bis 0,5 g/L vorzugsweise betragen,

insbesondere an Sulfat 0,01 bis 4 g/L, besonders bevorzugt 0,02 bis 3 g/L bzw. insbesondere an Chlorid 0,050 bis 0,3 g/L, besonders bevorzugt mindestens 0,075 g/L bzw. bis 0,15 g/L.

[0033] Es ist üblicherweise vorteilhaft, der Phosphatierungslösung mindestens einen Beschleuniger zuzusetzen. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Phosphatierungslösung mindestens einen Beschleuniger enthalten ausgewählt aus der Gruppe von Verbindungen bzw. Ionen auf Basis von

mindestens einer Stickstoff-haltigen Verbindung im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 8 g/L,

Chlorat im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 6 g/L,

Hydroxylamin im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 3 g/L und

Peroxid einschließlich wasserlöslichem organischen Peroxid im Konzentrationsbereich von 0,001 bis 0,200 g/L, berechnet als H_2O_2 .

[0034] Besonders bevorzugt enthält die Phosphatierungslösung mindestens einen gewissen Nitratgehalt als Beschleuniger, wobei jedoch ein Zusatz von mindestens einem weiteren Beschleuniger vorteilhaft ist. Unter den Stickstoff-haltigen Verbindungen beträgt der Gehalt jeweils gegebenenfalls vorzugsweise bei m-Nitrobenzolsulfonat 0,01 bis 2 g/L, bei Nitrit 0,001 bis 0,400 g/L bzw. bei Nitroguanidin 0,01 bis 3,5 g/L. Der Gehalt auf Basis von Chlorat ist vorzugsweise praktisch Null oder im Bereich von 0,05 bis 4 g/L bzw. besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 3 g/L oder von 0,15 bis 1,8 g/L. Der Gehalt auf Basis von Hydroxylamin ist vorzugsweise praktisch Null oder im Bereich von 0,05 bis 2 g/L bzw. besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 1,5 g/L. Der Gehalt auf Basis von m-Nitrobenzolsulfonat ist vorzugsweise praktisch Null oder im Bereich von 0,05 bis 1,5 g/L bzw. besonders bevorzugt im Bereich von 0,15 bis 1 g/L. Der Gehalt auf Basis von Nitrit ist vorzugsweise praktisch Null oder im Bereich von 0,005 bis 0,350 g/L bzw. besonders bevorzugt im Bereich von 0,010 bis 0,300 g/L. Der Gehalt auf Basis von Nitroguanidin ist vorzugsweise praktisch Null oder im Bereich von 0,1 bis 3 g/L bzw. besonders bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 2,5 g/L. Der Gehalt auf Basis von Peroxid einschließlich wasserlöslichem organischen Peroxid ist vorzugsweise praktisch Null oder im Bereich von 0,003 bis 0,150 g/L bzw. besonders bevorzugt im Bereich von 0,005 bis 0,100 g/L. Vorzugsweise liegt der Gesamtgehalt aller Beschleuniger bei weniger als 5 g/L, besonders bevorzugt bei weniger als 4 g/L, insbesondere bei weniger als 3,5 g/L, weniger als 3 g/L oder weniger als 2,5 g/L.

[0035] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der Gesamtgehalt aller Kationen in der Phosphatierungslösung vorzugsweise im Konzentrationsbereich von 0,35 bis 80 g/L berechnet auf Mol-Basis als Zn liegen und kann der Gesamtgehalt aller Anionen ohne Beschleuniger, aber einschließlich Nitrat im Konzentrationsbereich von 4 bis 120 g/L, berechnet auf Mol-Basis als PO_4 vorzugsweise betragen. Alternativ oder zusätzlich kann auch mindestens ein anderer als die vorgenannten Beschleuniger, insbesondere auf der Basis einer Nitroverbindung wie z.B. auf Basis von Nitrobenzooat oder/und Nitrophenol, eingesetzt werden. Vorzugsweise enthält die Phosphatierungslösung keinen Beschleuniger auf Basis von Hydroxylamin.

[0036] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der Gehalt an Magnesium in der Phosphatierungslösung vorzugsweise nicht mehr als 1 g/L betragen, besonders bevorzugt weniger als 0,5 g/L, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 0,15 g/L.

[0037] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird auf den derart phosphatierten Oberflächen von Aluminium oder/und mindestens einer Aluminiumlegierung kein oder nahezu kein Fällungsprodukt auf Basis von Aluminiumfluorokomplexen von Ammonium, Alkali- oder/und Erdalkalimetall auf der metallischen Oberfläche, unter der Phosphatschicht oder/und zwischen den Zinkphosphatkristallen in der Phosphatschicht abgeschieden wird - zumindest sollten ihre Mengen so begrenzt sein, daß die Niederschläge nicht zu Lackfehlern bei der nachfolgenden Lackierung Anlaß geben.

[0038] Vorzugsweise wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren mit Lösungen gearbeitet, die im wesentlichen frei sind von Ionen bzw. Verbindungen oder/und deren Derivaten auf Basis von Barium, Blei, Cadmium, Chrom, Hafnium, Kobalt, Lithium, Molybdän, Niob, Tantal, Vanadium, Wolfram, Edelmetallen wie z.B. Silber, Brom, Jod, Phosphonsäuren, höherwertigen Alkoholen ab 8 C-Atomen, Carboxylsäuren oder/und anderen organischen Säuren wie Gluconsäure, Silanen, Siloxanen oder/und organischen Polymeren, Copolymeren und Homopolymeren wie z.B. Harzen sowie gegebenenfalls auch im wesentlichen frei sind von kolloidalen und sonstigen Partikeln. Im wesentlichen bedeutet hierbei insbesondere ohne absichtlichen Zusatz derartiger Ionen bzw. Verbindungen, so daß Verunreinigungen, Beizreaktionen und Verschleppungen am ehesten zu derartigen Gehalten in geringer Menge führen können. Vorzugsweise wird auch - in vielen Fällen - kein Kupfer zugesetzt. Vorzugsweise wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren stromlos gearbeitet; es ist jedoch grundsätzlich möglich, die Phosphatierungslösung elektrolytisch einzusetzen, wobei gegebenenfalls der Gehalt an Beschleunigern verringert oder sogar vermieden werden kann.

[0039] 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 lot nach gelb titriert. Die verbrauchte Menge an 0,1 M NaOH in ml ergibt den Wert der Freien Säure (FS-KCl) in Punkten.

[0040] 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 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).

[0041] Der sogenannte S-Wert ergibt sich durch Division des Wertes der Freien Säure KCl durch den Wert der Gesamtsäure nach Fischer.

[0042] Die Gesamtsäure verdünnt ($\text{GS}_{\text{verdünnt}}$) ist die Summe aus den enthaltenen zweiwertigen Kationen sowie freien und gebundenen Phosphorsäuren (letztere 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.

[0043] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der Gehalt an freier Säure KCl 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 zu denen der Gesamtsäure Fischer liegt vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 0,40 Punkten, insbesondere im Bereich von 0,03 bis 0,35 Punkten, vor allem im Bereich von 0,05 bis 0,30 Punkten.

[0044] 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.

[0045] Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren können mit der Phosphatierungslösung Substrate mit einer vorwiegend Aluminium, Eisen, Kupfer, Zinn oder Zink enthaltenden metallischen Oberfläche beschichtet werden, wobei immer ein Mindestgehalt an Aluminium oder/und an mindestens einer Aluminiumlegierung auftritt, insbesondere Oberflächen von mindestens einem der Werkstoffe auf Basis Aluminium, Eisen, Kupfer, Stahl, Zink oder/und Legierungen

mit einem Gehalt an Aluminium, Eisen, Kupfer, Magnesium, Zinn bzw. Zink. Bei der erfindungsgemäßen Beschichtung von Bändern handelt es sich hierbei meistens um Bänder aus Aluminium oder/und an mindestens einer Aluminiumlegierung.

[0046] Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren kann die Phosphatierungslösung auf die Oberfläche der Substrate gebracht werden durch Fluten, Lanzenapplikation, Rollcoating, Spritzen, Sprühen, Streichen, Tauchen, Vernebeln, Walzen, wobei einzelne Prozessschritte miteinander kombiniert sein können - insbesondere das Spritzen, Sprühen und Tauchen, wobei insbesondere das Sprühen und Abquetschen bzw. das Spritzen und Abquetschen am Band genutzt werden kann.

[0047] Ein langsam fahrendes Band mit einer Aluminium enthaltenden Oberfläche kann erfindungsgemäß beschichtet werden, z.B. auch im no-rinse-Verfahren. Bevorzugt wird die Phosphatierungslösung am Band durch Rollcoating, Sprühen, Spritzen, Tauchen oder/und Abquetschen aufgebracht.

[0048] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Phosphatbeschichtung vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 70 °C aufgebracht werden, insbesondere im Bereich von 32 bis 65 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 40 bis 60 °C.

[0049] Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren können die metallischen Substrate in einer Zeit bis zu 20 Minuten beschichtet werden, wobei Band vorzugsweise in einer Zeit von 0,1 bis 120 Sekunden und besonders bevorzugt in einer Zeit von 0,3 bis 60 Sekunden beschichtet wird und wobei Teile vorzugsweise in einer Zeit von 1 bis 12 Minuten und besonders bevorzugt in einer Zeit von 2 bis 8 Minuten beschichtet werden.

[0050] Vorzugsweise liegt das Schichtgewicht der erfindungsgemäßen Beschichtung im Bereich von 0,9 bis 9 g/m², besonders bevorzugt bei mindestens 1,2 g/m² oder bei mindestens 1,6 g/m² bzw. bei höchstens 8 g/m², bei höchstens 7,2 g/m², bei höchstens 6 g/m² oder bei höchstens 5 g/m². Es ist bevorzugt, daß auf sog. "schichtbildende" Weise phosphatiert wird (siehe Werner Rausch: Die Phosphatierung von Metallen, Saulgau 1988), weil dann eine geschlossene, mit bloßem Auge gut sichtbare Phosphatschicht gebildet wird.

[0051] Es war überraschend, daß es gelang, ein einfaches, sicheres, kostengünstiges Phosphatiervorverfahren zu entwickeln, das einerseits geschlossene gute Phosphatschichten ausreichend hoher Qualität, auch in Bezug auf Korrosionsbeständigkeit und Lackhaftung, auszubilden gestattete, bei dem auch gleichzeitig die bisher immer wieder auftretenden Probleme mit Al-F-haltigen Niederschlägen auf Aluminium-haltigen Oberflächen vermieden werden konnten. Dieses Verfahren bewährte sich auch bei erhöhten Anteilen an Aluminium-haltigen Oberflächen im Mix der zu phosphatierenden metallischen Oberflächen.

[0052] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichteten Substrate können verwendet werden bei der Band- bzw. bei der Teileherstellung, für die Herstellung von Komponenten oder Karosserieteilen bzw. vormontierten Elementen in der Automobil- 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; als Draht, Drahtwicklung, Drahtgeflecht, Blech, Verkleidung, Abschirmung, Karosserie oder Teil einer Karosserie, als Teil eines Fahrzeugs, Anhängers, Wohnmobils oder Flugkörpers, als elektronische oder mikroelektronische Komponente, als Abdeckung, Gehäuse, Lampe, Leuchte, Ampelement, Möbelstück oder Möbelement, Element eines Haushaltsgeräts, Gestell, Profil, Formteil komplizierter Geometrie, Leitplanken-, Heizkörper- oder Zaunelement, Stoßstange, Teil aus oder mit mindestens einem Rohr oder/und einem Profil, Fenster-, Tür- oder Fahrradrahmen oder als Kleinteil wie z.B. eine Schraube, Mutter, Flansch, Feder oder ein Brillengestell.

Beispiele und Vergleichsbeispiele:

[0053] 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 a) aus einer mit Schleifpapier 240 geschliffenen Aluminiumlegierung AA6016 mit einer Dicke von ca. 1,15 mm, b) aus einem kaltgewalzten durchlaufgeglühten Blech aus unlegiertem Stahl DC04B mit einer Dicke von ca. 0,8 mm und c) aus beidseitig elektrolytisch verzinktem Feinblech, Automobilqualität, Güte DC05, ZE75/75, Stahl, jeweils mit einer Dicke von ca. 0,85 mm. Die Oberfläche jedes einzelnen Bleches, von denen insgesamt mindestens 3 je Versuch eingesetzt wurden, betrug 400 cm² (über beide Flächen gemessen).

a) 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.

b) Es folgte eine Spülung mit Leitungswasser über 0,5 Minuten bei Raumtemperatur.

EP 1 521 863 B1

c) Dann wurden die Oberflächen durch Tauchen in einem titanphosphathaltigen Aktivierungsmittel über 0,5 Minuten bei Raumtemperatur aktiviert.

d) Danach wurden die Oberflächen über 3 Minuten bei 55°C durch Tauchen in die Phosphatierungslösung phosphatiert. Bei einem Teil der Ausführungsbeispiele wurde eine Technikumsanlage mit 220 l Badvolumen, bei den übrigen Ausführungsbeispielen ein Topf mit 10 l Badvolumen verwendet. Es wurde jeweils schnell gerührt und geheizt.

e) Anschließend wurde zuerst mit Leitungswasser gespült, dann mit einer Zirkonfluorid enthaltenden wässrigen Lösung nachgespült und schließlich mit vollentsalztem Wasser gespült.

f) Dann wurden die beschichteten Substrate im Trockenofen bei 80 °C über 10 Minuten getrocknet. Ein Teil der Prüfbleche wurde hiernach entnommen und auf Alkali- und Fluorid-haltige Niederschläge geprüft. In diesem Zustand wurde auch das Schichtgewicht ermittelt.

g) Schließlich wurden die trockenen Prüfbleche mit einem kathodischen Tauchlack versehen und mit den weiteren Schichten eines in der Automobilindustrie für Karossen üblichen Lackaufbaus beschichtet.

[0054] Die Zusammensetzung der jeweiligen Phosphatierungslösung wird in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Phosphatierungslösungen in g/L bzw. mit Angaben zur Freien Säure (FS-KCl), Gesamtsäure verdünnt ($GS_{\text{verdünnt}}$) und Gesamtsäure Fischer (GSF) in Punkten, zum S-Wert (Verhältnis FS-KCl : GSF), zu Kryolith-Niederschlägen auf den Blechen bzw. zum Schichtgewicht

Beispiel Gehalte in g/L	B 1	B 2	B 3	VB 4	B 5	B 6	VB 7	VB 8	B 9	B 10	VB 11	VB 12	B 13	B 14	VB 15
Zn	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
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	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
Na	0,1	1	1,8	5	0,1	1	2,5	5	0,1	1	3	5	-	-	-
K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	2,2	5
NH ₄	2	1,3	0,45	-	2,2	1,6	-	0,2	2,4	1,5	0,3	0,3	1,5	0,8	-
PO 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 ₃	1	1	2,5	7,8	1	1	2,1	7,5	1	1	2	7,4	1	1	1,8
SiF ₆	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	-	-	-
BF ₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	0,5	0,5
F frei	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,25	0,25	0,25	0,25	0,2	0,2	0,2
F gesamt	1,5	1,5	1,5	1,5	1,8	1,8	1,8	1,8	2,0	2,0	2,0	2,0	0,5	0,5	0,5
Ti oder Zr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FS-KCl	1,8	1,8	2	2,4	1,6	1,7	2,8	2,3	1,7	2,6	1,8	2,3	2,4	2,5	1,7
GS _{verdünnt}	28,5	28,5	28,8	29,2	28,3	28,4	29,6	29,1	28,4	29,4	28,6	29	25,2	25,3	24,4
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
S-Wert	0,1	0,1	0,11	0,13	0,09	0,09	0,15	0,13	0,09	0,14	0,1	0,13	0,13	0,14	0,09
Kryolith auf Blech	nein	nein	nein	ja	nein	nein	ja	ja	nein	nein	ja	ja	nein	nein	ja
Schichtgew. g/m ²	2,8	2,6	2,0	3,2	2,8	2,7	3,0	2,9	2,9	3,2	2,9	2,8	3,0	2,5	3,2

Beispiel	B 16	VB 17	B 18	VB 19	B 20	VB 21	B 22	VB 23	B 24	VB 25	B 26	VB 27	B 28	VB 29	VB 30
Gehalte in g/L															
Zn	2,0	1,0	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	2,0	2,0	0,7
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	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
Na	1,8	3	1	3	1	3	1	3	0,5	3	0,5	0,5	1,9	3,5	3
K	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	0,5	0,5	4,0	-	-	-
NH ₄	0,6	0,4	1,4	-	1,5	0,2	2	7,2	1,6	0,2	1,3	0,2	2,3	-	3,1
PO 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	26,8	10,7	26,8
NO ₃	3,0	1	1	1	1	2,1	1	26,1	1	2,9	1	2,7	1,0	6,9	4
SiF ₆	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	-	-	1,5	1,5	1,5
BF ₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,2	-	-	-
F frei	0,25	0,25	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,25	0,25	0,25
F gesamt	1,9	1,9	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	0,7	0,7	1,9	1,9	1,9
Ti oder Zr	-	-	Zr 0,005	Zr 0,005	Ti 0,005	Ti 0,005	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FS-KCl	2,0	1,7	2,5	1,5	2,0	2,3	0,8	2,1	2,3	2,3	2,2	2,1	1,9	0,9	2,4
GS _{verdünnt}	29,4	27,8	29,3	28,3	28,8	29,1	27,6	28,9	29,1	29,1	24,8	24,7	39,2	21,1	38,1
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	28,2	11,2	28,2
S-Wert	0,11	0,09	0,14	0,08	0,11	0,13	0,05	0,11	0,13	0,13	0,12	0,11	0,07	0,08	0,09
Kryolith auf Blech	nein	ja	nein	ja	nein	ja	nein	ja	nein	ja	nein	ja	nein	ja	ja
Schichtgew. g/m ²	2,6	2,7	2,6	3,3	2,9	2,7	4,0	2,9	3,1	2,9	3,2	3,0	2,2	4,2	2,3

Beispiel	B 31	B 32	B 33
Gehalte in g/L			
Zn	1,5	1,5	1,5
Ni	0,8	0,8	0,8
Mn	1,6	0,8	0,8
Na	1	1	1
K	-	-	-
NH ₄	1,1	1,1	1,1
PO ₄	17,4	17,4	17,4
NO ₃	1	1	1
SIF ₆	1,5	1,5	1,5
BF ₄	-	-	-
F frei	0,1	0,1	0,1
F gesamt	1,5	1,5	1,5
Ti oder Zr	-	Zr 0,020	Ti 0,020
FS-KCl	2,2	2,8	2,8
GS _{verdünnt}	29,2	29,5	29,5
GSF	18,3	18,3	18,3
S-Wert	0,12	0,15	0,15
Kryolith auf Blech	nein	nein	nein
Schichtgew. g/m ²	3,0	2,4	2,5

[0055] Es wurde kein Aluminium, kein Kalzium, kein Magnesium und kein Eisen absichtlich zugegeben. Derartige Gehalte in der Phosphatierungslösung ergaben sich aufgrund Spurenverunreinigungen des Wassers, der Zusätze und der Blechoberflächen. Für gelöstes Aluminium in der Phosphatierungslösung ergab sich dabei je nach Probe ein Gehalt im Bereich von wenigen mg/L. Ein geringer Gehalt der Phosphatierungslösung an gelösten Eisen-11-Ionen ergab sich aufgrund der Zusammensetzung der Phosphatierungslösung, wobei sich jedoch ein signifikanter Eisengehalt erst bei einem höheren Durchsatz an Blechen in der Phosphatierungslösung hätte einstellen können. Außerdem wurde der Phosphatierungslösung jeweils Nitroguanidin als Beschleuniger mit einem Gehalt im Bereich von 0,6 bis 0,8 g/L zugesetzt. Fluoride bzw. Phosphate von Al, Fe, Zn und ggf. anderen Kationen finden sich im sogenannten "Schlamm". Diese Fällungsprodukte setzten sich jedoch praktisch nicht auf den Blechoberflächen ab. Die Angabe "Kryolith auf Blech" bezieht sich auf Niederschläge auf phosphatierten Blechen mit überwiegend würfelförmlichen Kristallen, deren Morphologie im Rasterelektronenmikroskop deutlich erkennbar war und deren Zusammensetzung durch qualitativen Nachweis der Na- oder/und K-Gehalte durch EDX gelang. Außerdem konnten ergänzend F-Gehalte mit der Mikrosonde nachgewiesen werden. Die Fällungsprodukte zeigten sich als beginnende Niederschläge auf Oberflächen der Aluminiumlegierung.

[0056] Eine ausreichende Qualität der Beschichtung blieb trotz deutlicher Variation der chemischen Zusammensetzung der Phosphatierungslösung in breiten Bereichen erhalten.

[0057] Die Phosphatschichten der erfindungsgemäßen Beispiele waren ausreichend feinkristallin und ausreichend geschlossen. Ihre Korrosionsbeständigkeit und Haftfestigkeit entsprach typischen Qualitätsstandards von ähnlichen Zinkphosphatschichten. Alle erfindungsgemäßen Bleche zeigten anders als die Bleche der Vergleichsbeispiele keinen Niederschlag von Kryolith oder chemisch verwandten Phasen. Bei den Blechen der Vergleichsbeispiele ergab sich aufgrund dieser Niederschläge auf der Phosphatschicht bzw. zwischen den Zinkphosphatkristallen in der Phosphatschicht im Vergleich zu den erfindungsgemäß beschichteten Blechen eine unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit. Die Oberflächenbeschaffenheit der beschichteten Substrate der Vergleichsbeispiele kann durch das Lackieren zu Lackierfehlern wie unakzeptabel rauen Lackoberflächen bzw. Bläschen in der Lackschicht und somit zwangsweise zu Nacharbeit z.B. durch Schleifen der lackierten Oberfläche führen. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren war es nicht erforderlich, einen separaten Bereich im Behälter der Phosphatierungslösung für die Fällung zu nutzen bzw. sogar nicht nötig, einen getrennten, zusätzlichen Fällungsbehälter einzusetzen.

[0058] Ein Teil der derart vorbereiteten Bleche aus AA6016 wurden einem Freibewitterungstest nach VDA-Standard 621-414 unterzogen. Es wurden vorwiegend die Bleche ausgewählt, die chemisch an der Grenze zwischen Ausfällung und Nicht-Ausfällung des Kryoliths liegen. Diese Bleche wurden hierzu mit folgendem Lackaufbau für den Freibewitterungstest versehen: BASF-Cathoguard® 400 und dreischichtiger Lackaufbau wie bei DaimlerChrysler in Sindelfingen. Der gesamte vierschichtige Lackaufbau wies durchschnittlich eine Dicke von 110 µm auf. Tabelle 2 führt die Ergebnisse des Korrosionstests nach 6 bzw. 9 Monaten Freibewitterung in Frankfurt/Main an.

Tabelle 2: Ergebnisse des Freibewitterungstests nach VDA-Standard 621-414 an überlackierten Blechen aus AA6016 in Korrelation mit dem Na- und F_{frei}-Gehalt

Beispiele/ Vergleichsbeispiele	Na-Gehalt	K-Gehalt	F _{frei} -Gehalt	Unterwanderung in mm nach VDA- Standard 621-414	
				nach 6 Monaten	nach 9 Monaten
B 1	0,1	0	0,1	0	0
B 2	1,0	0	0,1	0	0
B 3	1,8	0	0,1	0	0
VB 4	5,0	0	0,1	1,5	2,5
B 9	0,1	0	0,1	0	0
B 10	1,0	0	1,0	0	0
VB 11	3,0	0	3,0	2,0	3,0
VB 12	5,0	0	5,0	2,5	3,5
B 16	1,8	0	0,25	0	0
VB 17	3,0	0	0,25	2,5	3,0
VB 27	0,5	4,0	0,2	2,5	3,5
B 28	1,9	0	0,25	0	0
VB 29	3,5	0	0,25	1,5	2,5
VB 30	3,0	0	0,25	2,5	3,5

[0059] Die Abgrenzung der Beispiele von den Vergleichsbeispielen hat sich an der Zusammensetzung des Hauptanspruchs orientiert. Diese Zuordnung hat sich jedoch auch strikt mit der Ausfällung bzw. Nicht-Ausfällung des Kryoliths ergeben. Alle Bleche, bei denen keine Kryolith-Ausfällung aufwies, zeigten eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit. Damit hat sich gezeigt, dass mit niedrigen und mit hohen Gehalten an Natrium bzw. der Summe von Natrium und Kalium oder/und an F_{frei} bis nahe an die Grenze der Kryolith-Ausfällung hervorragende Korrosionsschutzergebnisse erzielt werden, solange kein Kryolith ausgefällt wird. Sowie etwas Kryolith ausfällt, verschlechtert sich auch die Korrosionsbeständigkeit signifikant und wird mit steigender Kryolith-Ausfällung noch schlechter.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung oder Vorbehandlung von Teilen, Profilen, Bändern, Blechen oder/und Drähten mit metallischen Oberflächen, bei denen mindestens 5 % dieser Oberflächen aus Aluminium oder/und mindestens einer Aluminiumlegierung bestehen und gegebenenfalls die weiteren metallischen Oberflächen vorwiegend aus Eisenlegierungen, Zink oder/und Zinklegierungen bestehen können, mit einer Fluorid, Zink und Phosphat enthaltenden, sauren, wässrigen Lösung, **dadurch gekennzeichnet, daß** die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung

- an Natrium praktisch Null oder im Konzentrationsbereich von mindestens 0,04 g/L,
- an Kalium praktisch Null oder im Konzentrationsbereich von mindestens 0,025 g/L,
- an Natrium und Kalium zusammen im Konzentrationsbereich von 0,3 bis 1,8 g/L als Natrium, wobei der Kalium-Gehalt auf Mol-Basis auf Natrium umgerechnet wird,
- an Zink im Konzentrationsbereich von 0,2 bis 4 g/L,
- an Phosphat im Konzentrationsbereich von 4 bis 65 g/L berechnet als PO₄,
- an freiem Fluorid im Konzentrationsbereich von 0,03 bis 0,5 g/L,
- an gesamtem Fluorid im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 5 g/L und
- gegebenenfalls an Nitrat von mindestens 0,2 g/L,

wobei auf den derart phosphatierten Oberflächen von Aluminium oder/und mindestens einer Aluminiumlegierung kein oder nahezu kein Fällungsprodukt auf Basis von Aluminiumfluorokomplexen von Ammonium, Alkali- oder/und Erdalkalimetall auf der metallischen Oberfläche, unter der Phosphatschicht oder/und zwischen den Zinkphosphat-

kristallen in der Phosphatschicht abgeschieden wird und wobei eine Zink-haltige Phosphatschicht auf den metallischen Oberflächen mit einem Schichtgewicht im Bereich von 0,5 bis 10 g/m² abgeschieden wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Gehalte in der Phosphatierungslösung an gelöstem Aluminium im Konzentrationsbereich von 0,002 bis 1 g/L liegen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Gesamtgehalt an Siliciumkomplexfluorid und Borkomplexfluorid zusammen in der Phosphatierungslösung 0,01 bis 8 g/L beträgt - gegebenenfalls auf Mol-Basis umgerechnet als SiF₆, wobei nicht beide Gruppen an Fluoridkomplexen gleichzeitig auftreten müssen.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Gehalte an komplex gebundenem Fluorid in der Phosphatierungslösung 0,01 bis 8 g/L betragen, auf Mol-Basis berechnet als SiF₆.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung

an Nickel praktisch Null sind oder im Bereich von 0,001 bis 3 g/L liegen oder/und
an Mangan praktisch Null sind oder im Bereich von 0,002 bis 5 g/L liegen.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung

an gelösten Eisen²⁺-Ionen praktisch Null sind oder im Konzentrationsbereich von 0,005 bis 3 g/L liegen oder/und
an komplexierten Eisen³⁺-Ionen praktisch Null sind oder im Konzentrationsbereich von 0,005 bis 1 g/L liegen.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung

an Silber praktisch Null sind oder im Konzentrationsbereich von 0,001 bis 0,080 g/L liegen oder/und an Kupfer praktisch Null sind oder im Konzentrationsbereich von 0,001 bis 0,050 g/L liegen.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung an Titan praktisch Null sind oder im Konzentrationsbereich von 0,001 bis 0,200 g/L liegen oder/und an Zirkonium praktisch Null sind oder im Konzentrationsbereich von 0,001 bis 0,200 g/L liegen.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung

an Ammonium praktisch Null sind oder im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 50 g/L liegen oder/und
an Nitrat praktisch Null sind oder im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 30 g/L liegen.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung

an Sulfat praktisch Null sind oder im Konzentrationsbereich von 0,005 bis 5 g/L liegen oder/und
an Chlorid praktisch Null sind oder im Konzentrationsbereich von 0,020 bis 0,5 g/L liegen.

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Phosphatierungslösung mindestens einen Beschleuniger enthält ausgewählt aus der Gruppe von Verbindungen bzw. Ionen auf Basis von

Stickstoff-haltigen Verbindungen im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 8 g/L,
Chlorat im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 6 g/L,
Hydroxylamin im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 3 g/L und
Peroxid einschließlich wasserlöslichem organischen Peroxid im Konzentrationsbereich von 0,001 bis 0,200 g/L
berechnet als H₂O₂,
mit Gehalten im angegebenen Konzentrationsbereich.

12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Gehalt an Magnesium in

der Phosphatierungslösung nicht mehr als 1 g/L beträgt, vorzugsweise nicht mehr als 0,15 g/L.

13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** der pH-Wert im Bereich von 2 bis 4 gehalten wird.

14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Gehalt an freier Säure-KCl im Bereich von 0,3 bis 6 Punkten, der Gehalt an Gesamtsäure verdünnt im Bereich von 8 bis 70 Punkten oder/und der Gehalt an Gesamtsäure Fischer im Bereich von 4 bis 50 Punkten liegt.

15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** Phosphatbeschichtung bei 20 bis 70 °C aufgebracht wird.

Claims

1. Process for the treatment or pre-treatment of parts, profiles, strips, sheets and/or wires with metallic surfaces, in which at least 5% of these surfaces consist of aluminium and/or at least one aluminium alloy, and the other metallic surfaces can optionally consist predominantly of iron alloys, zinc and/or zinc alloys, with an acidic, aqueous solution containing fluoride, zinc and phosphate, **characterised in that** the dissolved contents in the phosphating solution are as follows:

- sodium: virtually none or in the concentration range of at least 0.04 g/l,
- potassium: virtually none or in the concentration range of at least 0.025 g/l,
- sodium and potassium together: in the concentration range of 0.3 to 1.8 g/l as sodium, the potassium content being converted to sodium on a molar basis,
- zinc: in the concentration range of 0.2 to 4 g/l,
- phosphate: in the concentration range of 4 to 65 g/l, calculated as PO_4 ,
- free fluoride: in the concentration range of 0.03 to 0.5 g/l,
- total fluoride: in the concentration range of 0.1 to 5 g/l and
- optionally nitrate: at least 0.2 g/l,

wherein no or almost no precipitation product based on aluminium fluorocomplexes of ammonium, alkali and/or alkaline-earth metal is deposited on the metallic surface, below the phosphate film and/or between the zinc phosphate crystals in the phosphate film on the surfaces of aluminium and/or at least one aluminium alloy phosphated in this way and wherein a zinc-containing phosphate film is deposited on the metallic surfaces with a coating weight in the range of 0.5 to 10 g/m².

2. Process according to claim 1, **characterised in that** the contents of dissolved aluminium in the phosphating solution are in the concentration range of 0.002 to 1 g/l.

3. Process according to claim 1 or 2, **characterised in that** the total content of silicon complex fluoride and boron complex fluoride together in the phosphating solution is 0.01 to 8 g/l - converted as appropriate on a molar basis as SiF_6 , it being unnecessary for the two groups of fluoride complexes to occur at the same time.

4. Process according to one of the above claims, **characterised in that** the contents of complex bound fluoride in the phosphating solution are 0.01 to 8 g/l, calculated on a molar basis as SiF_6 .

5. Process according to one of the above claims, **characterised in that** the dissolved contents in the phosphating solution are as follows:

- nickel: virtually none or in the range of 0.001 to 3 g/l and/or
- manganese: virtually none or in the range of 0.002 to 5 g/l.

6. Process according to one of the above claims, **characterised in that** the dissolved contents in the phosphating solution are as follows:

- dissolved iron²⁺ ions: virtually none or in the concentration range of 0.005 to 3 g/l and/or
- complexed iron³⁺ ions: virtually none or in the concentration range of 0.005 to 1 g/l.

7. Process according to one of the above claims, **characterised in that** the dissolved contents in the phosphating solution are as follows:

silver: virtually none or in the concentration range of 0.001 to 0.080 g/l and/or
copper: virtually none or in the concentration range of 0.001 to 0.050 g/l.

8. Process according to one of the above claims, **characterised in that** the dissolved contents in the phosphating solution are as follows:

titanium: virtually none or in the concentration range of 0.001 to 0.200 g/l and/or
zirconium: virtually none or in the concentration range of 0.001 to 0.200 g/l.

9. Process according to one of the above claims, **characterised in that** the dissolved contents in the phosphating solution are as follows:

ammonium: virtually none or in the concentration range of 0.01 to 50 g/l and/or
nitrate: virtually none or in the concentration range of 0.01 to 30 g/l.

10. Process according to one of the above claims, **characterised in that** the dissolved contents in the phosphating solution are as follows:

sulfate: virtually none or in the concentration range of 0.005 to 5 g/l and/or
chloride: virtually none or in the concentration range of 0.020 to 0.5 g/l.

11. Process according to one of the above claims, **characterised in that** the phosphating solution contains at least one accelerator selected from the group of compounds or ions based on

nitrogen-containing compounds in the concentration range of 0.01 to 8 g/l,
chlorate in the concentration range of 0.01 to 6 g/l,
hydroxylamine in the concentration range of 0.01 to 3 g/l and
peroxide, including water-soluble organic peroxide, in the concentration range of 0.001 to 0.200 g/l, calculated as H₂O₂,
with contents in the concentration range given.

12. Process according to one of the above claims, **characterised in that** the content of magnesium in the phosphating solution is no more than 1 g/l, preferably no more than 0.15 g/l.

13. Process according to one of the above claims, **characterised in that** the pH value is maintained in the range of 2 to 4.

14. Process according to one of the above claims, **characterised in that** the content of free acid determined with KC1 is in the range of 0.3 to 6 points, the content of dilute total acid is in the range of 8 to 70 points and/or the content of total acid according to Fischer is in the range of 4 to 50 points.

15. Process according to one of the above claims, **characterised in that** the phosphate coating is applied at 20 to 70°C.

Revendications

1. Procédé de traitement ou de prétraitement de pièces, profilés, rubans, tôles et/ou fils, dotés de surfaces métalliques qui, pour au moins 5 % de ces surfaces, sont en aluminium et/ou en au moins un alliage d'aluminium, les autres surfaces métalliques pouvant, le cas échéant, être principalement en alliages de fer, en zinc et/ou en alliages de zinc, avec une solution aqueuse acide contenant des espèces fluorure, zinc et phosphate, lequel procédé est **caractérisé en ce que** les teneurs de la solution de phosphatation en espèces dissoutes sont comme suit :

- la teneur en sodium est pratiquement nulle ou équivaut à une concentration d'au moins 0,04 g/L ;
- la teneur en potassium est pratiquement nulle ou équivaut à une concentration d'au moins 0,025 g/L ;
- la teneur totale en sodium et potassium équivaut à une concentration de 0,3 à 1,8 g/L de sodium, la teneur en potassium étant calculée en équivalents de sodium, sur la base du nombre de moles ;

EP 1 521 863 B1

- la teneur en zinc équivaut à une concentration de 0,2 à 4 g/L ;
- la teneur en phosphate, calculée en espèce PO_4 , équivaut à une concentration de 4 à 65 g/L ;
- la teneur en fluorure libre équivaut à une concentration de 0,03 à 0,5 g/L ;
- la teneur totale en fluorure équivaut à une concentration de 0,1 à 5 g/L ;
- et le cas échéant, la teneur en nitrate vaut au moins 0,2 g/L ;

et dans lequel procédé il n'y a, sur les surfaces en aluminium et/ou en au moins un alliage d'aluminium ainsi traitées par phosphatation, aucun ou presque aucun précipité à base de complexes de type aluminofluorure d'ammonium, de métal alcalin et/ou de métal alcalino-terreux qui se dépose, que ce soit sur la surface métallique, sous la couche de phosphate et/ou entre les cristaux de phosphate de zinc au sein de la couche de phosphate, mais il se dépose sur les surfaces métalliques une couche de phosphate contenant du zinc dont le poids surfacique vaut de 0,5 à 10 g/m².

2. Procédé conforme à la revendication 1, **caractérisé en ce que** la teneur de la solution de phosphatation en aluminium dissous équivaut à une concentration de 0,002 à 1 g/L.

3. Procédé conforme à la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la teneur totale de la solution de phosphatation en complexes de types silicofluorure et borofluorure, considérés ensemble, vaut de 0,01 à 8 g/L, teneur calculée, le cas échéant, en équivalents de l'espèce SiF_6 sur la base du nombre de moles, étant entendu que ces deux types de fluorures complexes ne sont pas obligatoirement présents simultanément.

4. Procédé conforme à l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la teneur de la solution de phosphatation en espèces de type fluorure lié à l'état de complexe vaut de 0,01 à 8 g/L, teneur calculée en équivalents de l'espèce SiF_6 sur la base du nombre de moles.

5. Procédé conforme à l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la solution de phosphatation contient à l'état dissous :

- du nickel en une teneur pratiquement nulle ou équivalant à une concentration de 0,001 à 3 g/L,
- et/ou du manganèse en une teneur pratiquement nulle ou équivalant à une concentration de 0,002 à 5 g/L.

6. Procédé conforme à l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la solution de phosphatation contient à l'état dissous :

- des ions de fer Fe^{2+} dissous en une teneur pratiquement nulle ou équivalant à une concentration de 0,005 à 3 g/L,
- et/ou des ions de fer Fe^{3+} complexés en une teneur pratiquement nulle ou équivalant à une concentration de 0,005 à 1 g/L.

7. Procédé conforme à l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la solution de phosphatation contient à l'état dissous :

- de l'argent en une teneur pratiquement nulle ou équivalant à une concentration de 0,001 à 0,080 g/L,
- et/ou du cuivre en une teneur pratiquement nulle ou équivalant à une concentration de 0,001 à 0,050 g/L.

8. Procédé conforme à l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la solution de phosphatation contient à l'état dissous :

- du titane en une teneur pratiquement nulle ou équivalant à une concentration de 0,001 à 0,200 g/L,
- et/ou du zirconium en une teneur pratiquement nulle ou équivalant à une concentration de 0,001 à 0,200 g/L.

9. Procédé conforme à l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la solution de phosphatation contient à l'état dissous :

- des ions ammonium en une teneur pratiquement nulle ou équivalant à une concentration de 0,01 à 50 g/L,
- et/ou des ions nitrate en une teneur pratiquement nulle ou équivalant à une concentration de 0,01 à 30 g/L.

10. Procédé conforme à l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la solution de phosphatation

contient à l'état dissous :

- des ions sulfate en une teneur pratiquement nulle ou équivalent à une concentration de 0,005 à 5 g/L,
- et/ou des ions chlorure en une teneur pratiquement nulle ou équivalent à une concentration de 0,020 à 0,5 g/L.

5

11. Procédé conforme à l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la solution de phosphatation contient au moins un accélérateur choisi dans l'ensemble formé par les composés ou ions à base :

10

- de composés azotés, en une concentration de 0,01 à 8 g/L,
- de chlorate, en une concentration de 0,01 à 6 g/L,
- d'hydroxylamine, en une concentration de 0,01 à 3 g/L,
- ou de peroxyde, y compris les peroxydes organiques hydrosolubles, en une concentration, calculée en équivalents de H_2O_2 , de 0,001 à 0,200 g/L,

15

et présent en une teneur équivalent à une concentration située dans l'intervalle indiqué.

12. Procédé conforme à l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la teneur de la solution de phosphatation en magnésium vaut au plus 1 g/L, et de préférence, au plus 0,15 g/L.

20

13. Procédé conforme à l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'on maintient le pH dans l'intervalle allant de 2 à 4.

25

14. Procédé conforme à l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la teneur en acide libre après saturation au chlorure de potassium vaut de 0,3 à 6 points, la teneur totale en acide après dilution vaut de 8 à 70 points, et/ou la teneur totale en acide selon Fischer vaut de 4 à 50 points.

30

15. Procédé conforme à l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le revêtement de phosphate est déposé à une température de 20 à 70 °C.

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0452638 A1 [0005]
- EP 0434358 A2 [0006]
- EP 0454361 A2 [0006]
- DE 10026850 A1 [0007]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **W. RAUSCH.** Die Phosphatierung von Metallen. Eugen G. Leuze-Verlag, 300 ff [0040]
- **WERNER RAUSCH.** Die Phosphatierung von Metallen, 1988 [0050]