

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4201600号
(P4201600)

(45) 発行日 平成20年12月24日(2008.12.24)

(24) 登録日 平成20年10月17日(2008.10.17)

(51) Int.Cl.

F 1

C 23 C 22/16	(2006.01)	C 23 C 22/16
B 05 D 3/10	(2006.01)	B 05 D 3/10
C 23 C 22/18	(2006.01)	C 23 C 22/18
C 23 C 22/36	(2006.01)	C 23 C 22/36

L

請求項の数 19 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2002-569484 (P2002-569484)
(86) (22) 出願日	平成14年3月1日(2002.3.1)
(65) 公表番号	特表2004-527654 (P2004-527654A)
(43) 公表日	平成16年9月9日(2004.9.9)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2002/002290
(87) 國際公開番号	W02002/070782
(87) 國際公開日	平成14年9月12日(2002.9.12)
審査請求日	平成17年1月17日(2005.1.17)
(31) 優先権主張番号	101 10 834.6
(32) 優先日	平成13年3月6日(2001.3.6)
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)

前置審査

(73) 特許権者	500399116 ヒエメタル ゲゼルシャフト ミット ベ シュレンクテル ハフツング C h e m e t a l l G m b H ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム マイン トライケーナーシュトラーセ 3 T r a i k e h n e r S t r . 3 , D - 6 0 4 8 7 F r a n k f u r t a m M a i n , G e r m a n y
(74) 代理人	100061815 弁理士 矢野 敏雄
(74) 代理人	100094798 弁理士 山崎 利臣
(74) 代理人	100099483 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】金属表面の被覆方法および該方法により被覆した支持体の使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第一のリン酸塩処理液に意図的にニッケルを添加しない水性のリン酸塩処理液でマンガン - 亜鉛 - リン酸塩処理(前リン酸塩処理)することにより金属表面を被覆する方法において、リン酸塩処理液が以下の含有率：

亜鉛 0.05 ~ 5 g / L の範囲、

マンガン 0.075 ~ 5.2 g / L の範囲、

亜鉛 : マンガンの質量比 0.05 : 1 ~ 0.65 : 1 の範囲、

ホスフェート PO₄として計算して 10 ~ 20 g / L の範囲、

銅 0.008 ~ 0.050 g / L の範囲、

フッ化物 F として計算し、遊離のフッ化物として、結合したフッ化物として、および / または少なくとも 1 のフッ化物錯体として 0 ~ 6 g / L の範囲、および

硝酸塩 0 ~ 30 g / L の範囲および / または

亜硝酸塩もしくはヒドロキシルアミンおよび / またはニトログアニジンをベースとする化合物の群から選択される少なくとも 1 の別の促進剤 そのつど 0.01 ~ 2 g / L、もしくは過酸化物をベースとする化合物 0.01 ~ 3 g / L の範囲

を有し、

前リン酸塩処理した支持体を、溶接、接着および / または変形し、かつ

該支持体をその後、改めてリン酸塩処理(後リン酸塩処理)し、その際、少なくとも部分的に前リン酸塩処理し、場合により少なくとも部分的に変形した、場合により数なくと

10

20

も部分的に溶接した金属支持体を、第二の水性リン酸塩処理溶液により被覆することにより後リン酸塩処理し、その際、第二のリン酸塩処理溶液は、意図的にニッケルが添加されないか、または0.3g/Lまでのニッケル含有率で作業し、その際、第二のリン酸塩処理液は、以下の含有率：

亜鉛 0.05~5g/Lの範囲および

マンガン 0.075~5.2g/L

を有することを特徴とする、金属表面の被覆方法。

【請求項2】

リン酸塩処理液が0.0001~0.05g/Lの範囲の銀の含有率を有する、請求項1記載の被覆方法。

10

【請求項3】

リン酸塩処理液が0.01~10g/Lのナトリウムの含有率および/または0.01~10g/Lの範囲のカリウムの含有率を有する、請求項1または2記載の被覆方法。

【請求項4】

リン酸塩処理液が、0.01~6g/Lの塩化物の含有率および/または0.01~5g/Lの範囲の塩素酸塩の含有率を有する、請求項1から3までのいずれか1項記載の被覆方法。

【請求項5】

リン酸塩処理液が、0.001~0.8g/Lの範囲の遊離フッ化物の含有率を有する、請求項1から4までのいずれか1項記載の被覆方法。

20

【請求項6】

リン酸塩処理液が、0.01~5g/Lの範囲の全フッ化物含有率を有する、請求項1から5までのいずれか1項記載の被覆方法。

【請求項7】

金属支持体を、20分までの時間、第一のリン酸塩処理液で被覆する、請求項1から6までのいずれか1項記載の被覆方法。

【請求項8】

第一のリン酸塩処理液の温度が被覆の際に10~72である、請求項1から7までのいずれか1項記載の被覆方法。

【請求項9】

第一のリン酸塩処理液において遊離酸が0.1~10点であり、フィッシャーによる全酸が5~50点であり、かつフィッシャーによる全酸対遊離酸の比が、0.01~0.7の範囲である、請求項1から8までのいずれか1項記載の被覆方法。

30

【請求項10】

第一のリン酸塩処理液のpH値が、1~4の範囲である、請求項1から9までのいずれか1項記載の被覆方法。

【請求項11】

第一のリン酸塩処理液を、ナイフ塗布、流し塗り、噴霧、散布、刷毛塗り、浸漬、霧化、ロール塗布により支持体の表面上に施与し、その際、個々の方法工程が相互に組み合わされていてもよく、かつ場合により後からスクイズを施す、請求項1から10までのいずれか1項記載の被覆方法。

40

【請求項12】

第一のリン酸塩処理液により、主としてアルミニウム、鉄、銅、マグネシウム、スズまたは亜鉛を含有する金属表面、特に少なくとも1のアルミニウム、鉄、銅、亜鉛をベースとする材料、および/またはアルミニウム、鉄、銅、マグネシウム、スズもしくは亜鉛を含有する合金の表面を有する支持体を被覆する、請求項1から11までのいずれか1項記載の被覆方法。

【請求項13】

第一のリン酸塩処理液により、0.2~6g/m²の範囲の層質量を有するリン酸塩被覆を析出させる、請求項1から12までのいずれか1項記載の被覆方法。

50

【請求項 1 4】

前リン酸塩処理の前に金属表面を清浄化、酸洗い、水洗および／または活性化する、請求項 1 から 1 3までのいずれか 1 項記載の被覆方法

【請求項 1 5】

前リン酸塩処理の前に直接、金属表面を亜鉛めっきする、請求項 1 から 1 4までのいずれか 1 項記載の被覆方法。

【請求項 1 6】

前リン酸塩処理した支持体を少なくとも 1 回水洗し、かつ場合により 2 回の水洗工程の間に後洗浄溶液でさらに不動態化のために処理する、請求項 1 から 1 5までのいずれか 1 項記載の被覆方法。

10

【請求項 1 7】

第一および／または第二のリン酸塩層を有する金属部材を塗料、その他の有機被覆、シートおよび／または接着剤層で被覆し、かつ場合により変形し、その際、このようにして被覆した金属部材を付加的にその他の部材と接着、溶接および／またはその他の方法で相互に結合することができる、請求項 1 から 1 6 までのいずれか 1 項記載の被覆方法。

【請求項 1 8】

請求項 1 から 1 7 までのいずれか 1 項に記載の方法により被覆した金属部材の、場合によりさらに後から塗装されるか、その他の有機被覆および／またはシートで被覆されるか、接着剤層により被覆されるか、変形されるか、取り付けられるか、および／または溶接される、最終的なリン酸塩処理した金属部材としての使用。

20

【請求項 1 9】

請求項 1 から 1 7 までのいずれか 1 項に記載の方法により被覆した支持体の、ストリップの製造の際に、自動車産業または航空機産業、建設産業、家具産業における部材または車体部材もしくは予め取り付けた部材の製造のために、機器および装置、特に家庭用機器、測定装置、制御装置、試験装置、建築部材、被覆ならびに小部品の製造のために；ワイヤ、ワイヤコイル、ワイヤメッシュ、板、被覆、遮蔽物、車体または車体の部材として、車両、フルトレーラー、移動住宅または飛翔体の部材として、電子部材またはマイクロエレクトロニクス部材として、カバー、ケーシング、ランプ、照明器具、吊りランプ部材、家具または家具部材として、家庭用器機の部材、ラック、異形材、複雑な形状の成形体、ガードレール、ラジエーターまたはフェンス部材、バンパーとして、少なくとも 1 つの管および／または異形材からなるか、またはこれらを有する部材、窓枠、ドア枠または自転車フレームとして、または小部品、たとえばネジ、ナット、フランジ、スプリングまたは眼鏡フレームとしての使用。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、金属表面を被覆する方法ならびに本発明による方法により被覆した、金属表面を有する支持体の使用に関する。この方法はさらなる被覆、特に塗装の前の前処理として、またはその後に被覆を行わない処理として使用すべきである。

【0 0 0 2】

40

亜鉛めっきした支持体上でリン酸亜鉛処理する場合、および引き続き塗装、特にカソード電着塗料で塗装する場合、常に塗膜の密着性の問題が生じ、この場合、全ての塗料構造が多数の小さい部分で、またはより大きな部分で剥離することがあり、かつ塗料は容易にはがれうる。碁盤目試験(Gitterschnitt-Test)では試験体の一部で完全な剥離が見られる。この場合、剥離は通常、亜鉛めっきした表面と、塗料構造を有するリン酸塩層との間で生じる。

【0 0 0 3】

過去には大工業的に、リン酸塩処理液が多くの場合、0.5～1.5 g/L の範囲のニッケル含有率を有するように該溶液にニッケルを添加することによりこれらの問題を回避していた。その際、亜鉛-マンガン-ニッケル-リン酸塩処理の場合、たいていは 0.6

50

~ 2 g / L の範囲の亜鉛含有率および 0.4 ~ 1 g / L の範囲のマンガン含有率を選択し、その際、亜鉛含有率は通常、マンガン含有率よりも高い。

【0004】

廃水、リン酸塩スラリーおよび研磨ダスト中で避けることができない高い重金属含有率を生じる、リン酸塩処理液中の高いニッケル含有率は、毒性および環境との不相容性に基づいてますます認容しがたい。従ってニッケル不含の、または少なくとも低いニッケル含有率のリン酸塩処理液を用いて作業するための若干の試みが存在する。しかしこれらのリン酸塩処理液は従来、広い範囲で使用されているのではなく、これまで常に、ニッケル含有率の高いリン酸塩処理法と比較して明らかな欠点を示している。これまでほぼニッケル不含で自動車産業においてリン酸塩処理した場合、塗膜の密着性が変動するという問題が生じ、従ってこの試験はそれ以上実施されなかった。

10

【0005】

従来は亜鉛めっきした支持体のために前リン酸塩処理が使用されている。前リン酸塩処理とは今日では通常、金属支持体を予め清浄化することなく亜鉛めっきの後に直接、あるいは亜鉛めっきを行わないことを選択するか、または油を塗った支持体を貯蔵することを選択し、かつ引き続きもう1回リン酸塩処理する場合には予め洗浄しないリン酸塩処理法と理解される。前リン酸塩処理と、第二のリン酸塩処理(=後リン酸塩処理)との間に、支持体の切断もしくは加工、変形、場合により前リン酸塩処理も行ったその他の部材との接着、および/または支持体の溶接を行うことができる。しかし出願人の認識ではこれまで、明らかに品質を損なうことなく、ニッケルをほぼ含有しないか、または完全に含有しないで作業することができる前リン酸塩処理法は知られていない。

20

【0006】

D E - A 1 - 4 0 1 3 4 8 3 は、金属表面を、亜鉛、マンガン、銅、ホスフェートおよび酸化剤ならびに痕跡量のニッケルを含有する酸性リン酸塩処理液でリン酸塩処理する方法を記載しており、この場合、 Fe^{2+} イオンの濃度は、0.1 g / L より低く抑えるべきである。実施例では、3 ~ 5 mg / L の範囲の銅含有率が挙げられている。しかしここに記載されたリン酸塩処理液を亜鉛めっきした表面上で使用すると、ニッケル分の多い Zn - Mn - Ni - リン酸塩処理に基づいたトリカチオン法(tri-cation process)の品質が達成される一方で、深刻な問題が生じる。

【0007】

30

D E - A 1 - 4 2 1 0 5 1 3 は、亜鉛 0.2 ~ 2 g / L、 P_2O_5 5 ~ 30 g / L、銅 0.005 ~ 0.025 g / L および HA とよばれるヒドロキシルアミンをベースとする化合物 0.5 ~ 5 g / L を含有するリン酸塩処理液で噴霧および/または浸漬することにより、銅含有でニッケル不含のリン酸塩層を生じるための方法を記載しており、該溶液によって 0.5 ~ 10 μm の範囲のエッジ長さを有するリン酸塩の結晶が生じる。このことにより、面積単位あたりの重量が小さく、優れた耐食性および極めて良好な塗膜の密着性を有する、細孔の少ない、緻密なリン酸塩層が得られる。銅を含有する全ての実施例は 1 より大きい Zn : Mn 比または高いニッケル含有率を有する。

【0008】

40

E P - A - 0 6 7 5 9 7 2 は、水性組成物を用いて銅を含有し、ほぼニッケル不含のリン酸亜鉛層を得るための方法、ならびに銅 0.026 ~ 0.074 g / L、亜鉛 0.45 ~ 2 g / L、HA とよばれるヒドロキシルアミンをベースとする化合物 0.1 ~ 10 g / L、5 ~ 40 点の範囲の全酸価ならびに -0.5 ~ +0.8 点の範囲の遊離酸を有し、かつ有利にはマンガンおよびコバルト 2 g / L までの全含有率を有していてもよい水性組成物を記載している。このことにより通例のニッケル含有リン酸塩処理法よりも環境に優しく、かつ安価な方法が利用され、かつ通例の Zn Mn Ni - リン酸塩処理により得られる被覆と同等の品質の被覆が得られる。全ての銅含有の実施例は 1 より大きい Zn : Mn 比を有するか、またはマンガンを含有していない。

【0009】

D E - A 1 - 1 9 6 0 6 0 1 7 は、一定の亜鉛含有率を有するが、しかしリン酸塩以外

50

に痕跡量のみのマンガンおよび銅を含有するのみで、少なくとも 1 種の促進剤ならびにできる限り痕跡量のみのニッケルを含有する、水性の酸性リン酸塩処理液により金属表面をリン酸塩処理するための方法を提案している。この方法によって 1 未満の $Zn : Mn$ 比を有する水性組成物を使用することはできない。

【0010】

D E - A 1 - 1 9 6 3 4 6 8 5 は、リン酸塩層を生じるための水溶液ならびに促進剤としての亜鉛、リン酸塩、ニトログアニジンおよびその他の添加剤により、比較的低い温度で最大のエッジ長さ $< 15 \mu m$ を有するリン酸塩結晶が生じ、かつ低い皮膜量および良好な塗膜の密着性が得られるように、リン酸塩処理液を調整する、リン酸塩処理のための方法を教示している。全ての銅含有の実施例は > 1 の $Zn : Mn$ 比を有するか、または $Zn : Mn$ 比 < 1 の場合に銅含有率のみが $0.005 g / L$ である。しかしながらニトログアニジンは、促進剤としてしばしば欠点がある。というのも、リン酸塩処理浴を比較的長く使用する場合、場合により 1 日後にすでに、銅含分の存在下で浴毒 (bath poison) が形成され、これによりスチール表面上での層の形成が著しく損なわれるからである。必要であれば浴の中身を捨てて新たに調製しなくてはならない。

【0011】

今日通例のマンガン - 亜鉛 - リン酸塩処理法の場合、通常、亜鉛対マンガンが約 $1.3 : 1 \sim 3 : 1$ の比率の含有率を使用している。ところで意外にも塗膜の密着性は亜鉛対マンガンの質量比が $1 : 1$ より小さい場合に明らかに改善されたことが確認された。

【0012】

従って本発明の課題は、ニッケルが添加されていないリン酸塩処理系における従来技術の欠点およびまた特に亜鉛めっきした、もしくは亜鉛表面上での塗膜の密着性の深刻な問題を克服することである。特に、できる限り個々の部材のためにも、高速でのストリップ被覆のために工業的に適切な、亜鉛めっきした表面の被覆方法を提供すべきである。該リン酸塩処理法は、耐食性に関して、前処理もしくは処理のために今日適用されるリン酸塩処理系に匹敵するが、しかし、安価であり、かつ環境に優しく、特にほぼニッケル不含で使用することができる。特に工業用に使用可能な、前リン酸塩処理のための、ほぼニッケル不含のリン酸塩処理法を提案するという課題が存在していた。

【0013】

上記課題は、リン酸塩処理液に意図的にニッケルを添加しない水性のリン酸塩処理液でマンガン - 亜鉛 - リン酸塩処理することにより金属表面を被覆する方法により解決され、この方法は、

リン酸塩処理溶液の亜鉛 : マンガンの質量比を $0.05 : 1 \sim 0.99 : 1$ に維持し、かつ該リン酸塩処理液が次のものを含有する：

亜鉛 $0.05 \sim 5 g / L$ の範囲、

マンガン $0.075 \sim 5.2 g / L$ の範囲ならびに

銅 $0.008 \sim 0.050 g / L$ の範囲および / または

合計して F_6 として計算して、ホウ素、アルミニウム、チタン、ハフニウムおよび / またはジルコニウムの六フッ化物錯体 $0.002 \sim 0.5 g / L$

ことを特徴とする。

【0014】

意外なことに、ニッケルが添加されていないリン酸塩処理液の場合、 $1 : 1$ より小さい $Zn : Mn$ 比で、前記の塗膜の密着性が不足するという問題が生じることなく、著しく良好な被覆結果を達成することができる事が確認された。有利にはリン酸塩処理液の亜鉛 : マンガンの質量比は $0.5 : 1 \sim 0.9 : 1$ の範囲、特に $0.65 : 1 \sim 0.8 : 1$ の範囲である。意外なことに該被覆はリン酸塩処理液の亜鉛 : マンガンの質量比の極めて広い範囲によって高価である。しかし強酸性の溶液中で亜鉛含有率は $0.2 g / L$ に低下する場合、鉄分の多い表面上で被覆の質もまた低下しうる。

【0015】

リン酸塩処理液は有利には $0.5 \sim 3.8 g / L$ の範囲の亜鉛含有率を有し、ストリッ

10

20

30

40

50

ブに関しては特に1.6~3.5g/Lの範囲、および部材の場合は特に0.6~2g/Lの範囲および特に有利には0.8~1.1g/Lの範囲である。部材の噴霧によるリン酸塩処理の場合、しばしば0.3~1.3g/Lの範囲の亜鉛含有率で十分であるが、その一方で浸漬の場合、しばしば0.7~1.9g/Lの範囲の亜鉛含有率が必要である。前リン酸塩処理のために、亜鉛含有率は有利には1.1~3.5g/Lの範囲である。リン酸塩処理液の亜鉛含有率が低すぎる場合、層の形成は特に鉄分の多い表面上では不完全である。亜鉛含有率が0.4g/Lより低い場合、場合により特に鉄分の多い表面上の部材ではもはや良好な被覆結果は期待できない。亜鉛含有率が2.5g/Lより高い場合、マンガン含有率が約2.55~2.8g/Lの範囲である場合には、塗膜の密着性はすでにわずかに低下する。亜鉛：マンガンの質量比が小さいほど、この効果は抑制されるので、亜鉛含有率が3.5g/Lより高い場合、塗膜の付着は約3.55~3.8g/Lの範囲のマンガン含有率の場合にのみわずかに低下する。

【0016】

本発明の範囲での「亜鉛表面」という概念は、亜鉛合金の表面のみを含むのではなく、亜鉛めっきした表面もまた、特に鉄合金もしくはスチールの亜鉛めっき表面も含む。相応して「アルミニウム表面」という概念は、アルミニウムおよびアルミニウム合金の表面を含み、「鉄表面」とは鉄分の多い合金の表面を含む。

【0017】

有利にはリン酸塩処理液のマンガン含有率は0.2~4g/Lの範囲であり、ストリップのためには特に1.7~3.0g/Lの範囲であり、部材のためには特に0.5~3.8g/Lの範囲であり、かつ特に有利には1~3g/Lの範囲である。高いマンガン含有率により、リン酸塩処理した表面上での塗膜の付着の明らかな改善が達成される。前リン酸塩処理のためにマンガン含有率は有利には1.9~2.4g/Lの範囲である。

【0018】

銅含有率は有利には0.009~0.045g/Lの範囲、特に有利には0.010~0.040g/Lの範囲であり、かつストリップのためには、特に0.012~0.25g/Lの範囲であり、部材のためには特に0.012~0.030g/Lの範囲である。前リン酸塩処理のために、銅含有率は有利には0.008~0.048g/Lの範囲、特に有利には0.017~0.043g/Lの範囲である。前リン酸塩処理のための試験の場合、BMW塗料構造では、防食および塗膜の付着に関して、銅不含のリン酸塩処理液から出発して、0.017g/Lから連続的に良好な結果まで向上したことが明らかであった。しかしこの結果は銅が約0.040~0.043g/Lを越えるとふたたび低下しうることも判明した。

【0019】

得られたリン酸塩被覆中で、銅含有率は多くの場合、5~35mg/m²の範囲であることが判明した。銅を少量添加することによって、銅を添加しないで、および極めて少量を添加して達成されるより良好な被覆結果および塗料の付着値を達成することができる。銅の添加により特に鉄表面の耐食性が改善される。0.020~0.050g/Lの範囲の銅含有率はより劣った層にはつながらない；しかし化合物中で比較的高い銅含有率の場合、浴中の支持体の過剰な滞留時間により、リン酸塩処理表面上で不均一な銅の析出が現れる。

【0020】

チタン、ハフニウムおよび/またはジルコニウムの六フッ化物を少量添加することにより塗膜付着性を著しく改善することができる。この含有率は有利には0.003~0.3g/Lの範囲、特に有利には0.004~0.1g/Lの範囲である。しかし、アルミニウム表面の場合、この六フッ化物は多くの場合、F₆として計算して0.05g/Lが上限である。というのも、さもないと著しく欠陥のある層構造が生じうるからである。さらに、リン酸塩層の均一性を特に亜鉛表面において改善するため、および浴を遊離フッ化物の存在下に亜鉛の沈澱に関して安定化するために、およびこのことにより浴中で亜鉛含分を溶解させておくために、特にSiF₆ 0.5~4g/Lの範囲、有利には1~3g/

10

20

30

40

50

Lの範囲の六フッ化ケイ素の含有率は有利でありうる。

【0021】

有利にはリン酸塩処理液はハロゲンのオキソ・アニオンが添加されず、特にニッケルおよびアルミニウムの含有率は0.05g/Lより高い。リン酸塩処理液に意図的にニッケルを添加しない場合でも、被覆すべき支持体の金属表面のニッケル含有率に基づいて、場合によりニッケルを含有する容器材料に基づいて、および副次的に添加剤中の痕跡量の不純物に基づいて、浴中のニッケル含有率は0.1g/Lまで、極端な場合には極めてニッケル含有率の多い金属表面に基づいて、0.25g/Lまでが生じうる。

【0022】

しばしば使用されるニッケル含有のリン酸塩処理の場合、リン酸塩処理液中でニッケルはしばしば1~2g/L使用される一方で、本発明による銅含有の、およびニッケルをほぼ含有しないか、または完全に含有しないリン酸塩処理液の場合、銅0.008~0.050g/Lで実施することが可能である。前記のニッケル含有率の場合、浴中でニッケル約10~20mg/m²およびリン酸塩被覆中でニッケル0.7~1.3質量%が含有されている一方で、リン酸塩処理液中ではるかに少ない銅含有率にもかかわらず、銅約5~35mg/m²および本発明によるリン酸塩被覆中で銅0.3~2質量%が存在する。

【0023】

本発明による被覆方法は、リン酸塩処理液が0.0001~0.005g/Lの範囲、有利には0.001~0.03g/Lの範囲の銀の含有率を有することにより優れている。

【0024】

さらにリン酸塩処理液は、特に鉄表面の場合、約1g/Lまでの範囲でFe²⁺イオンの含有率を有していてもよい。リン酸塩処理浴中でこれよりも少ないか、または多いFe²⁺含有率は通常、種々の金属表面で妨げにはならない。

【0025】

本発明による被覆方法の場合、リン酸塩処理液は、0.01~10g/Lの範囲のナトリウムの含有率および/または0.01~10g/Lの範囲のカリウムの含有率、有利には1~5g/Lの範囲、殊に有利には3~4g/Lの範囲のナトリウム含有率を有していてもよい。ナトリウムの添加は通常、遊離酸の含有率を低下させるために有利である。さらにナトリウムの添加は、場合によりスチール上の層の形成または場合により塗膜の密着性を妨げうるリン酸塩処理液中のアルミニウム含有率の一部をたとえば氷晶石として沈澱させることを補助することができる。ナトリウムと比較してカリウムはコストが若干高いのみではなく、場合により劣った被覆特性のためにあまり推奨できない。

【0026】

本発明による被覆方法の場合、リン酸塩処理液の亜鉛：ホスフェートの質量比は0.016:1~1.33:1の範囲に維持することができ、その際、ホスフェートはPO₄として計算される。有利にはこの比率を0.02:1~0.8:1の範囲、特に有利には0.025:1~0.25:1の範囲に維持する。

【0027】

本発明による被覆方法の場合、リン酸塩処理液は3~75g/Lの範囲のホスフェート含有率を有し、その際、ホスフェートはPO₄として計算され、有利には7.5~37g/Lの範囲、特に有利には10~30g/Lの範囲、殊に有利には12~26g/Lの範囲であり、ストリップの場合、特に17~21g/Lである。前リン酸塩処理のためにはホスフェート含有率は有利には12~18g/Lの範囲である。（亜鉛+マンガン）：ホスフェートの質量比が高すぎる場合、遊離酸が上昇していないと浴は不安定になる傾向があり、かつその場合、著しいリン酸塩の沈澱が生じる可能性がある。この質量比が低すぎる場合、耐食性および塗膜の密着性が低下する。

【0028】

本発明による被覆方法の場合、リン酸塩処理液は0.01~10g/Lの範囲の塩化物含有率および/または0.01~5g/Lの範囲の塩素酸塩含有率、有利には0.1~6g/Lの範囲の塩化物、有利には0.1~3g/Lの範囲の塩素酸塩を含有していてもよい。

10

20

30

40

50

。一定量の塩化物および場合により塩素酸塩の添加または塩素酸塩のみの添加は、亜鉛表面のリン酸塩処理の場合、硝酸塩および／または亜硝酸塩が存在すると、白点（斑点）を形成する危険があるために回避すべきである。

【0029】

アルミニウム表面またはアルミニウム・亜鉛表面からのアルミニウム含分はフッ化物含分の存在がなくては問題となりうるので、この場合には遊離フッ化物を、たとえばHFもしくは二フッ化ナトリウムとして、および／または六フッ化ケイ素として添加することが有利である。六フッ化ケイ素はリン酸塩処理液を安定化することができる、つまりリン酸塩の沈澱を低減し、かつさらに亜鉛表面での斑点の形成を低減することができる。

【0030】

本発明による被覆方法の場合、リン酸塩処理液は、Fとして計算して0.001～0.8g/Lの範囲で、有利には0.01～0.5g/Lの範囲で、特に有利には0.03～0.2g/Lの範囲での遊離フッ化物の含有率を有していてもよい。遊離フッ化物の含有率はアルミニウム表面のリン酸塩処理のために、およびアルミニウムの沈澱のために必要である。一般に全フッ素含有率の約1～60%が遊離のフッ化物として存在しており、かつ残りの割合はフッ化物錯体として、および解離していないフッ化水素酸として存在する。

【0031】

本発明による被覆方法の場合、リン酸塩処理液は、Fとして計算して0.01～5g/Lの範囲、有利には0.1～1g/Lの範囲の全フッ化物の含有率を有していてもよい。

【0032】

本発明による被覆方法の場合、リン酸塩処理液は、少なくとも1種の促進剤を0～40gの範囲で、有利には0.02～30g/Lの範囲、特に有利には0.1～20g/Lの範囲で含有していてもよい。促進剤は表面における水素の気泡の形成を抑制する助けにならう。被覆すべき表面が水素の気泡により部分的に覆われることがないために該表面との接触が改善されることにより、この場合にはより多くの種結晶が形成されうる。特に亜鉛表面の場合、促進剤の存在は必須ではない。しかし促進剤は多くの場合、アルミニウム、鉄およびスチールの表面において明らかに有利である。というのも、このことによりリン酸塩層は微晶質で形成され、これによってリン酸塩層をより迅速かつ容易に封止することができ、かつ腐食防止および塗膜の密着性を改善することができるからである。

【0033】

本発明による被覆法の場合、リン酸塩処理液は0.01～0.3g/Lの範囲の亜硝酸塩含有率、1～30g/Lの範囲の硝酸塩含有率、H₂O₂として計算して0.001～3g/Lの範囲、有利には0.01～0.15g/Lの範囲の過酸化物ベースの化合物の含有率、NO₂として計算して0.1～3g/Lの範囲の全含有率で、ニトロベンゼンスルホネート（NBS）、ニトロプロパン、ニトロエタンおよび／または酸化特性を有するその他の有機ニトロ化合物（ただしニトログアニジンをベースとする化合物を除外する）の含有率、0.1～5g/Lの範囲のニトログアニジンベースの化合物の含有率、有利に0.05～4g/Lの範囲の塩素酸塩含有率、0.1～10g/Lの範囲の還元糖化合物含有率および／またはHAとして計算して0.1～6g/Lの範囲のヒドロキシリアル（HA）ベースの化合物の含有率を有していてもよい。塩素酸塩の添加は通常、亜鉛表面を被覆すべき場合には、亜硝酸塩および硝酸塩不含の浴中で使用する。前リン酸塩処理のために硝酸塩含有率は有利には12～19g/Lの範囲である。

【0034】

低い硝酸塩含有率を有するか、または硝酸塩を含有しない前リン酸塩処理で作業する場合、過酸化物をH₂O₂として計算して0.5～3g/L添加することが有利である。

【0035】

有利にはリン酸塩処理液は0.05～0.2g/Lの範囲で亜硝酸塩を含有する。亜硝酸塩は該塩から生じる窒素含有ガスと同様に毒性が高いという欠点を有する一方で、安価であり、かつその作用において周知であり、かつ制御可能に作用するという利点を有する

10

20

30

40

50

。有利にはリン酸塩処理液は5～25g/Lの範囲の硝酸塩を含有する。この促進剤の弱い作用に基づいて、しばしばさらに高い含有率の硝酸塩が使用される。有利にはリン酸塩処理液は0.01～0.1g/Lの範囲の過酸化物ベースの化合物の含有率を有する。有利にはリン酸塩処理液はニトロベンゼンスルホネートおよび/またはその他の酸化特性を有する有機ニトロ化合物の含有率を合計して0.5～2g/Lの範囲で有する。有利にはリン酸塩処理液は0.5～2g/Lの範囲でヒドロキシルアミンをベースとする化合物の含有率を有する。有利にはHAとして計算してヒドロキシルアミンをベースとする化合物の含有率はリン酸塩処理液中の亜鉛およびマンガンの合計に対して1:2～1:4の範囲である。しかしひドロキシルアミンは場合により特定の銅含有率の存在下で触媒的に添加することができる。

10

【0036】

有利には、浴もしくは濃縮液もしくは補充液を安定化するために、特に該溶液からの析出を回避するもしくは低減するために、ならびにリン酸塩層の結晶度を向上するために過ホウ酸、乳酸、酒石酸、クエン酸および/または化学的に類似したヒドロキシカルボン酸をベースとする化合物を少なくとも1種添加することができ、このことによりリン酸塩層の耐水性は明らかに改善される。

【0037】

他方では高分子アルコールによりリン酸エステルを、特に乾燥の際に、変形の際の潤滑剤として有利に作用するリン酸エステルを形成するために該アルコールを添加することができる。同時に高分子アルコールの添加はリン酸塩処理液中に場合により存在する過剰の遊離リン酸との反応に作用してリン酸塩被覆の結晶度および耐水性を改善することができる。

20

【0038】

意外なことに、1:1より小さいZn: Mn質量比を有する銅含有のリン酸塩処理液の使用下での前リン酸塩処理により、前リン酸塩処理の後および塗装の前に、ニッケルをほぼ含有しないか、または完全に含有しないで後リン酸塩処理した場合に、塗膜付着性の結果が特に亜鉛めっきした表面上で極めて良好であることが確認された。さらに意外にも、ニッケル含分を十分に回避することによりニッケル含有の前リン酸塩処理層の、腐食防止、変形性、接着性および溶接性に関する良好な特性は維持されることが確認された。しかし変形性の場合にはそれどころか、より良好な結果につながった。前リン酸塩処理は特に噴霧および/または浸漬による水洗式のリン酸塩処理の施与のために、噴霧/浸漬時間は3～15秒の範囲で、および特に亜鉛めっきした表面では45～65の範囲の温度で行うことが適切である。

30

【0039】

前リン酸塩処理は特に、リン酸塩層を施与した後に洗浄する水洗法によるストリップ製造の際に適切である。この方法は特に自動車の生産のために適切である。

【0040】

本発明による被覆方法の場合、前リン酸塩処理のためのリン酸塩処理液は次のものを含有していくてもよい：

亜鉛 0.4～5g/Lの範囲、

40

マンガン 0.5～5.2g/Lの範囲、

銅 0.008～0.050g/Lの範囲。

【0041】

前リン酸塩処理する場合、特に本発明により前リン酸塩処理する場合、次の方法で本発明により後リン酸塩処理することもできる：まず少なくとも部分的に前リン酸塩処理し、場合により少なくとも部分的に変形し、場合により少なくとも部分的に溶接した金属支持体を水性のリン酸塩処理液を用いてマンガン-亜鉛-リン酸塩処理することによりリン酸塩処理し、その際、リン酸塩処理液には意図的にニッケルは添加されていないか、または0.3g/Lまでのリン酸塩処理液のニッケル含有率のみで作業し、その際、この方法はリン酸塩処理液が次のもの：

50

亜鉛 0.05 ~ 5 g / L の範囲および
マンガン 0.075 ~ 5.2 g / L の範囲
を含有することを特徴とする。

【0042】

確認された被覆 - および腐食防止の結果は特に亜鉛を含有する表面の場合に優れている。

【0043】

本発明による被覆方法の場合、特に部材のためにはリン酸塩処理液は次のもの：

亜鉛 0.6 ~ 1.4 g / L、

マンガン 0.7 ~ 2.0 g / L、

亜鉛 : マンガンの質量比 0.6 : 1 ~ 0.95 : 1、

PO_4 として計算したホスフェート 12 ~ 25 g / Lまでの範囲、

亜鉛 : ホスフェートの質量比 0.02 ~ 0.12 の範囲、

銅 0.008 ~ 0.025 g / L の範囲、

遊離のフッ化物として、結合したフッ化物として、および / または少なくとも 1 種のフッ化物錯体としてのフッ化物の全含有率 F として計算して 0 ~ 6 g / L の範囲、

その際、フッ化物錯体 SiF_6 は、 SiF_6 として計算して、0 ~ 4.5 g / L の範囲の含有率を有し、かつ

硝酸塩 0 ~ 22 g / L の範囲および / または亜硝酸塩もしくはヒドロキシルアミン、ニトログアニジンおよび / または過酸化物をベースとする化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種のその他の促進剤 そのつど 0.01 ~ 2 g / L の範囲を含有していてもよい。

【0044】

本発明による被覆方法の場合、リン酸塩処理液は特にストリップ、とりわけ有利には亜鉛めっきしたストリップ表面のために次のもの：

亜鉛 0.1 ~ 4 g / L の範囲、

マンガン 0.5 ~ 5 g / L の範囲、

亜鉛 : マンガンの質量比 0.02 : 1 ~ 0.9 : 1 の範囲、

PO_4 として計算したホスフェート 10 ~ 40 g / Lまでの範囲、

亜鉛 : ホスフェートの質量比 0.0025 ~ 0.4 の範囲、

銅 0.008 ~ 0.032 g / L の範囲、

遊離のフッ化物として、結合したフッ化物として、および / または少なくとも 1 種のフッ化物錯体としてのフッ化物の全含有率 F として計算して 0 ~ 6 g / L、

その際、フッ化物錯体 SiF_6 は、 SiF_6 として計算して、0 ~ 4.5 g / L の範囲の含有率を有し、かつ

硝酸塩 0 ~ 22 g / L の範囲および / または亜硝酸塩もしくはヒドロキシルアミン、ニトログアニジンおよび / または過酸化物をベースとする化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種のその他の促進剤 そのつど 0.01 ~ 2 g / L の範囲を含有していてもよい。

【0045】

本発明による被覆方法の場合、リン酸塩処理液は前リン酸塩処理のために有利には次のもの：

亜鉛 1.3 ~ 2.3 g / L の範囲、

マンガン 1.7 ~ 2.6 g / L の範囲、

亜鉛 : マンガンの質量比 0.5 : 1 ~ 0.95 : 1 の範囲、

PO_4 として計算したホスフェート 10 ~ 20 g / Lまでの範囲、

亜鉛 : ホスフェートの質量比 0.06 ~ 0.23 の範囲、

銅 0.008 ~ 0.048 g / L の範囲、

遊離のフッ化物として、結合したフッ化物として、および / または少なくとも 1 種のフッ化物錯体としてのフッ化物の全含有率 F として計算して 0 ~ 6 g / L、

10

20

30

40

50

その際、フッ化物錯体 SiF_6 は、 SiF_6 として計算して、 0 ~ 4 . 5 g / L の範囲の含有率を有し、かつ

硝酸塩 0 ~ 30 g / L の範囲および / または亜硝酸塩もしくはヒドロキシリルアミンおよび / またはニトログアニジンをベースとする化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種のその他の促進剤 そのつど 0 . 01 ~ 2 g / L の範囲もしくは過酸化物 0 . 01 ~ 3 g / L の範囲

を含有していてもよい。

【 0 0 4 6 】

この場合、硝酸塩含有率は、硝酸塩を促進剤として添加する場合には、有利には 3 ~ 22 g / L の範囲であり、または過酸化物をベースとする化合物少なくとも 1 種の含有率は 10 、特に硝酸塩不含で作業する場合には、 0 . 5 ~ 2 . 5 g / L の範囲である。

【 0 0 4 7 】

本発明による被覆方法の場合、リン酸塩処理液はさらに、有利には次のもの：

亜鉛 0 . 6 ~ 1 . 4 g / L の範囲、

マンガン 0 . 7 ~ 2 . 0 g / L の範囲、

亜鉛：マンガンの質量比 0 . 6 : 1 ~ 0 . 95 : 1 の範囲、

PO_4 として計算したホスフェート 12 ~ 25 g / Lまでの範囲、

亜鉛：ホスフェートの質量比 0 . 02 ~ 0 . 12 の範囲、

遊離のフッ化物として、結合したフッ化物として、および / または少なくとも 1 種のフッ化物錯体としてのフッ化物の全含有率 F として計算して 0 . 012 ~ 6 g / L の範囲 20

、
その際、チタン、ハフニウムおよび / またはジルコニウムのフッ化物錯体の全含有率は 、 F e として計算して、 0 . 002 ~ 0 . 5 g / L の範囲であり、かつ

その際、フッ化物錯体 SiF_6 は、 SiF_6 として計算して、 0 ~ 4 . 5 g / L の範囲の含有率を有し、かつ

硝酸塩 0 ~ 22 g / L の範囲および / または亜硝酸塩もしくはヒドロキシリルアミン、ニトログアニジンおよび / または過酸化物をベースとする化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種のその他の促進剤 そのつど 0 . 01 ~ 2 g / L の範囲を含有していてもよい。

【 0 0 4 8 】

本発明による被覆方法の場合、金属支持体を 20 分までの時間で被覆することができ、その際、ストリップは有利には 0 . 1 ~ 120 秒の時間で、および特に有利には 0 . 3 ~ 60 秒の時間で被覆し、かつその際、部材は有利には 1 ~ 12 分の時間で、および特に有利には 2 ~ 8 分の時間で被覆する。

【 0 0 4 9 】

本発明による被覆方法の場合、リン酸塩処理液の温度は被覆の際に 10 ~ 72 の範囲であり、ストリップの場合には有利には 40 ~ 70 の範囲であり、かつ部材の場合には有利には 20 ~ 60 の範囲であり、かつ特に有利には 32 ~ 58 の範囲である。

【 0 0 5 0 】

本発明による被覆方法の場合、遊離酸は 0 . 1 ~ 10 点であってもよく、全酸価は 5 ~ 50 点であってもよく、フィッシャーによる全酸価は 3 ~ 25 点であってもよく、かつ遊離酸対フィッシャーによる全酸価 (S 値) の比率は特に 0 . 01 ~ 0 . 7 の範囲であってもよく、その際、遊離酸は有利には 0 . 15 ~ 4 点であり、フィッシャーによる全酸価は有利には 12 ~ 35 点であり、かつ遊離酸対フィッシャーによる全酸価 (S 値) の比率は有利には 0 . 03 ~ 0 . 3 の範囲である。前リン酸塩処理のためには特に遊離酸の値が 3 ~ 4 . 4 点の範囲であり、かつフィッシャーによる全酸価の値が 18 . 5 ~ 21 点であり、ひいては S 値が 0 . 14 ~ 0 . 24 の範囲で使用することが有利である。 40

【 0 0 5 1 】

遊離酸の測定のためにリン酸塩処理液 1 m l を蒸留水で約 50 m l に希釈した後に、妨げとなる金属カチオンを除去するために場合により $\text{K}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)$ または $\text{K}_4($

$\text{Fe}(\text{CN})_6$ ）を添加して、指示薬としてのジメチルイエローの使用下にピンク色から黄色に変化するまで0.1MのNaOHを用いて滴定する。0.1MのNaOHの消費量（ml）は遊離酸（FS）の値（評点）である。

【0052】

ホスフェートイオンの全含有率は、遊離酸の測定に引き続き、滴定溶液を30%濃度の中性のシュウ酸カリウム溶液20mlの添加後に指示薬としてのフェノールフタレンに對して無色から赤色に変化するまで0.1MのNaOHを用いて滴定することによって測定する。ジメチルイエローによる変化およびフェノールフタレンによる変化との間での0.1MのNaOHの消費量（ml）は、フィッシャーによる全酸価（GSF）に相應する。この値を0.71で乗じるとホスフェートイオンの全含有率が生じる（W. Rausch: "Die Phosphatierung von Metallen". Eugen G. Leuze-Verlag 1988、第300頁以降を参考のこと）。

10

【0053】

いわゆるS値は遊離酸の値をフィッシャーによる全酸価の値で除することにより得られる。

【0054】

全酸価（GS）は含有される二価のカチオンならびに遊離および結合したリン酸（後者はリン酸塩）からの合計である。これは指示薬としてのフェノールフタレンの使用下に0.1モルの水酸化ナトリウム溶液の消費量により測定される。この消費量（ml）は、全酸価の点数に相應する。

20

【0055】

本発明による被覆方法の場合、リン酸塩処理液のpH値は、1～4の範囲であり、有利には2.2～3.6の範囲である。

【0056】

本発明による被覆方法の場合、リン酸塩処理液をナイフ塗布、流し塗り、噴霧、散布、刷毛塗り、浸漬、霧化、ロール塗布により支持体の表面上に施与することができ、その際、個々の方法工程を相互に組み合わせることができ、特に噴霧および浸漬、噴霧およびスクイズ、ならびに浸漬およびスクイズ、および場合によりその後のスクイズにより施与することができる。

【0057】

30

本発明による被覆方法の場合、主としてアルミニウム、鉄、銅、マグネシウム、スズまたは亜鉛を含有する金属表面、特にアルミニウム、鉄、スチール、亜鉛および/またはアルミニウム、鉄、銅、マグネシウム、スズもしくは亜鉛を含有する合金をベースとする少なくとも1種の材料からなる表面を有する支持体をリン酸塩処理液により被覆することができる。

【0058】

本発明による被覆方法の場合、リン酸塩処理液により0.2～6g/m²の範囲、有利には1～4g/m²の範囲の皮膜量を有するリン酸塩被覆を堆積させることができる。特にアルミニウム表面の場合、多くの場合には、ごく少量の皮膜量を施与するのみであることが所望される。アルミニウムもしくはアルミニウム合金の表面を前処理もしくは処理する際に、リン酸塩処理で高い被覆度を達成することは必ずしも必要ではない：0.2g/m²～1g/m²の範囲のリン酸塩層の皮膜量は十分である。しかし6g/m²までの皮膜量ひいては完全な被覆は、高い化学薬品消費量を別にすれば不利ではない。しかし鉄、スチールおよび亜鉛の表面の場合、リン酸塩層によるほぼ完全な、または完全な被覆が必要である。これは1g/m²～6g/m²の範囲の皮膜量により達成される。前リン酸塩処理の際に、皮膜量は特に前リン酸塩被覆を有する支持体を溶接のために使用すべき場合には、0.8～2.4g/m²、特に1～2g/m²の範囲が有利である。

40

【0059】

本発明による被覆方法の場合、金属表面をリン酸塩処理の前に洗浄し、酸洗い、水洗および/または活性化することができる。洗浄は有利にはアルカリ性で行い、かつ特に10

50

秒～15分間の時間にわたって行う。弱アルカリ性の洗浄剤は金属表面のために多くの場合、2～4分間使用することができる。強アルカリ性の洗浄剤に関して処理時間は相応して短い。洗浄剤にチタン含有の活性化剤を添加することが有利な場合がある。特にアルミニウムおよびアルミニウム合金に関しては酸性の洗浄を選択することもできる。

【0060】

その後の水洗のためには基本的にそれぞれのより純粋な水質が適切である。水道水が推奨される。活性化を別々の浴または水洗工程で行うことができ、これは多くの場合、有利であり、完全脱塩水を溶剤として、先行する水洗の後に使用すべきである。活性化はしばしば、種結晶を形成するために極めて有利である。活性化は特にチタンをベースとして行うことができる。10～30秒にわたる活性化は、通常は0.1秒～少なくとも5分にわたって行うことができる場合でも、しばしば十分である。活性化は5分よりも長く行うことができるが、しかしだからといってより効果的であるわけではない。銅および／または基本的に公知の添加剤を活性化に添加することが有利な場合がある。

【0061】

本発明による被覆方法の場合、リン酸塩処理した支持体を少なくとも1回洗浄し、かつ場合により2回の洗浄工程の後、またはその間に後洗浄溶液でさらに不動態化処理をすることができる。リン酸塩処理後の洗浄のためには基本的により純粋な水質が適切である。水道水または完全脱塩水（たとえば冷たい水道水に10秒間浸漬）および引き続き次の洗浄工程で完全脱塩水（たとえば冷たい脱塩水で10秒間噴霧）が推奨される。後洗浄の際に、たとえば六フッ化ジルコニウムの添加剤または基本的に公知の有機物質を使用することができ、このことにより再度、耐食性および被覆の塗膜の密着性を改善することができる。

【0062】

本発明による被覆方法の場合、金属表面をリン酸塩処理する前に前リン酸塩処理することができる。支持体の前リン酸塩処理は、たとえば前リン酸塩処理したストリップを引き続き変形するか、または部材を防錆した状態で中間貯蔵、接着および／または溶接する場合に有利である。このようにして前処理した支持体はこのことにより実質的に容易に変形し、かつ防食処理することができる。金属表面をリン酸塩処理（＝前リン酸塩処理）の後に溶接、接着および／または変形し、かつ場合によりその後、改めてリン酸塩処理することは特に有利な変法である。

【0063】

多くの場合、自動車産業におけるリン酸塩処理装置は弱アルカリ性の洗浄剤にさらされるが、しかし多くの場合は強アルカリ性洗浄剤にもさらされる。本発明による第一の結晶質の前リン酸塩処理層が強アルカリ性洗浄剤の影響に対して安定していることが意外であった。通常適用される、強アルカリ性洗浄剤による短い処理時間の場合、本発明による第一のリン酸塩層は損なわれないか、またはわずかに損なわれるにすぎない。

【0064】

金属部材上に施与した第一および／または第二のリン酸塩層は、油、分散液または懸濁液により、特に変形加工油または防錆油および／または潤滑剤、たとえば乾性潤滑油、たとえばワックス含有の混合物により濡らすことができる。油または潤滑剤は、付加的な一時的防錆剤として作用し、かつ付加的に変形工程を容易にし、その際、変形した金属部材は高い耐食性を有する。油による被覆は、塗装すべき部材をさらに離れた塗装装置へと輸送すべき場合には、第二のリン酸塩層上でも興味深いものである。

【0065】

場合により存在する油被覆または潤滑剤被覆は、塗装、変形、取り付け、接着または溶接のための被覆を準備するために第一もしくは第二のリン酸塩層から除去することができる。油はその後の塗装のために除去しなければならない一方で、その他の方法工程では除去してもよい。

【0066】

第一および場合により第二のリン酸塩層を有する金属部材は塗料、その他の有機被覆お

10

20

30

40

50

および／または接着剤層により被覆し、かつ場合によりその後、変形することができ、その際、このようにして被覆した金属部材はさらに他の部材と接着および／または溶接することができる。今日、種々の有機被覆が公知であるか、またはリン酸塩層上で使用可能である。この場合、全ての有機被覆が塗料の定義に該当するのではない。第一および／または第二のリン酸塩層を備えた金属部材は変形および／または取り付けの前またはその後で初めて被覆を施与することができる。

【0067】

本発明によりリン酸塩被覆した金属部材はいわゆるストリップ装置中で、必要に応じて注油するか、または必要に応じて脱脂および／または洗浄することができ、次いで引き続き塗装装置中で被覆することができる。

10

【0068】

本発明によりリン酸塩被覆した金属部材は、たとえば装置の被覆を製造するために必要に応じて注油するか、必要に応じて変形するか、必要に応じて脱脂するか、かつ／または洗浄し、次いで引き続き、所望の場合には、塗装装置中で被覆することができる。経済的な理由から有利には接着もしくは溶接の前の油の除去を省略する。

【0069】

本発明によりリン酸塩被覆した金属部材はたとえば自動車を製造するために注油し、かつ変形することができ、その際、次いで複数の金属部材と一緒に溶接、接着もしくは他の方法で結合することができ、かつ引き続き取り付けた部材を脱脂し、かつ／または洗浄することができ、次いで引き続き塗装装置中で被覆することができる。

20

【0070】

本発明による方法により被覆した金属部材は前リン酸塩処理した金属部材として、改めて化成処理するために、または改めて化成前処理するために特に塗装前に、または前処理した金属部材として、特に自動車産業のために、特に塗装の前に、または場合によりさらに後から塗装されるか、その他の有機被覆および／または有機シートで被覆される最終的なリン酸塩処理した金属部材として、接着層により被覆、変形、取り付けおよび／または溶接することができる。しかし溶接のためには通常、リン酸塩層が厚すぎず、かつ場合により被覆される有機被覆が導電性であることが前提である。

【0071】

本発明による被覆方法の場合、第一および／または第二のリン酸塩層を備えた金属部材を塗料、その他の有機被覆、シートおよび／または接着剤層で被覆し、かつ場合により変形することができ、その際、このようにして被覆した金属部材をさらに他の部材と接着、溶接および／または他の方法で相互に結合することができる。

30

【0072】

種々の材料の混合物、たとえば被覆されていないスチールと前リン酸塩処理した金属部材からなる金属部材もまた本発明による方法により問題なく同時に並行して被覆することができる。

【0073】

予め取り付けた、または取り付けた金属部材の場合、前リン酸塩処理により中空においても、塗料を塗布することなく、引用した従来技術によるよりも良好な腐食防止を達成することができる。

40

【0074】

第一および／または第二のリン酸塩層上に直接、不動態化溶液を、特に噴霧、浸漬またはロール塗布により施与することができる有利な場合がある。この場合、有利には耐食性および塗膜の密着性をさらに向上するために、Cr、Ti、Zr、Ceおよび／またはランタンもしくはイットリウムを含む他の希土類元素、タンニン、シラン／シロキサン、リンを含有するセルフアセンブリング分子、ホスホネートもしくはポリマーをベースとする少なくとも1種の物質を含有していてもよい後洗浄液を使用する。

【0075】

種々の金属表面、たとえばスチール、たとえば冷間圧延したスチール(CRS)および

50

亜鉛めっきしたスチールと比較して、同じリン酸塩処理液は部分的に明らかに異なった作用を有する。溶融亜鉛めっきしたスチール（H D G）および電気亜鉛めっきしたスチール（E G）の場合、亜鉛めっきから溶出した亜鉛が、浴の組成に明らかに影響を及ぼす。H D Gの場合、場合によりH D G表面上のアルミニウムの含有率は否定的な影響を与える：H D Gおよびアルミニウム表面におけるリン酸塩処理を最適化するために、フッ化物を遊離および／または結合した形で、たとえばフッ化水素酸もしくは六フッ化ケイ素として添加することが有利である。

【0076】

意外なことに本発明による被覆は耐食性および塗膜の密着性に関して比較可能なニッケル分の多い被覆に匹敵するが、しかし明らかに安価であり、かつ明らかにニッケル分の多い被覆よりも環境に優しい。この場合、特に意外であるのは、高価な被覆の質が、選択された促進剤もしくは促進剤混合物とはほとんど無関係であることである。さらに本発明による被覆方法は意想外に耐久性がある。さらに、同様の質の高い特性が0.9:1~0.3:1の広い範囲のZn:Mn比により達成することができたことが意外であった。さらに同じ高価な特性はこの範囲外でも、浴の組成を相応して適合させる場合には調整することができたことが意外であった。

【0077】

本発明による方法は従来記載され、かつ実用化された方法に対して、わずかな化学薬品使用量および比較的少ないコストで優れた被覆が、特にH D G上で得られ、かつその際に特に環境に優しいという利点を有する。この方法の場合、ニッケルを添加しないことに基づいて、廃水、リン酸塩スラリーおよび研磨ダスト中へ到達する重金属はより少ない。類似の浴と比較して、リン酸塩処理の際の浴温度をさらに低下させる可能性が生じる。わずかに高めた銅含有率に基づいて塗料の付着性をさらに改善することができる。

【0078】

リン酸塩処理液に添加するための濃縮液またはリン酸塩処理液の補充のための補充溶液は、特に、亜鉛、マンガン、銅およびリン酸を含有していてもよいが、しかし、しばしばアルカリおよび／または促進剤のみである。

【0079】

本発明による方法により被覆した支持体は、ストリップの製造の際に、自動車産業または航空機産業、建設産業、家具産業における部材または車体部材もしくは予め取り付けた部材の製造のために、機器および装置、特に家庭用機器、測定装置、制御装置、試験装置、建築部材、被覆ならびに小部品の製造のために；ワイヤ、ワイヤコイル、ワイヤメッシュ、板、被覆、遮閉物、車体または車体の部材として、車両、フルトレーラー、移動住宅または飛翔体の部材として、電子部材またはマイクロエレクトロニクス部材として、カバー、ケーシング、ランプ、照明器具、吊りランプ部材、家具または家具部材として、家庭用器機の部材、ラック、異形材、複雑な形状の成形体、ガードレール、ラジエーターまたはフェンス部材、バンパーとして、少なくとも1つの管および／または異形材からなるか、またはこれらを有する部材、窓枠、ドア枠または自転車フレームとして、または小部品、たとえばネジ、ナット、フランジ、スプリングまたは眼鏡フレームとして使用することができる。

【0080】

実施例：

本発明の対象を実施例に基づいて以下に詳細に説明する：

実施例は以下に記載する支持体および方法工程を使用して実施した：

試験板は厚さ1.2mmを有するアルミニウム合金A1MgSiからなるか、あるいは全厚さ0.7mmを有する、被覆していない、連続的に焼き鈍した車体鋼板（C R S）または両面を亜鉛めっきし、溶融亜鉛めっき（H D G）からなるか、もしくは電気亜鉛めっき（E G）からなる被覆を有する鋼板からなっていた。支持体の表面は400cm²であった（両面を測定）。

【0081】

10

20

30

40

50

a) 支持体表面をアルカリ性洗浄剤の 2 % 溶液中、 60 で 5 分間洗浄し、かつその際に完全に脱脂した。

【 0082 】

b) 水道水を用いて室温で 0 . 5 分、すすいだ。

【 0083 】

c) 次いで表面をチタン含有の活性化剤中に室温で 0 . 5 分浸漬することによって活性化した。

【 0084 】

d) その後、表面をリン酸塩処理液に 55 で 3 分間浸漬することによりリン酸塩処理した。 10

【 0085 】

e) 引き続きます水道水で、およびその後、完全脱塩水ですすいだ。

【 0086 】

f) 次いで被覆した支持体を乾燥器中 80 で 10 分間乾燥させた。

【 0087 】

g) 最後に乾燥した試験板にカソード電着塗料を施与し、かつ自動車において車体用に通常の塗料構造のさらなる層で被覆した（層構造および塗料はMondsilberのダイムラー・クライスラーに相応する）。

【 0088 】

そのつどのリン酸塩処理液の組成ならびに試験結果は第 1 表から第 3 表に記載されている。 20

【 0089 】

【表1】

第1表：リン酸塩処理液の組成 (g/L) および遊離酸 (FS) ならびに全酸化 (GS) の評点

	Zn	Mn	Ni	Cu	TiF ₆ + ZrF ₆ **	PO ₄	NO ₂	NO ₃	HA など	FS	GS
B 1	1.2	1.25	-	0.008	-	16.5	0.1	-	-	1.8	32
B 2	1.2	1.5	-	0.008	-	18	0.1	3	-	1.8	32
B 3	1.2	2.5	-	0.008	-	18	0.1	3	-	1.8	32
B 4	1.4	2.5	-	0.010	-	16.5	-	3	0.04 H ₂ O ₂	1.8	32
B 5	1.4	1.5	-	0.015	-	16.5	-	5	1.5 HA	1.8	32
B 6	1.4	2.5	-	0.015	-	16.5	-	5	1.5 HA	1.8	32
B 7	1.4	1.5	-	0.025	-	16.5	-	5	1.5 HA	1.8	32
B 8	1.4	2.5	-	0.025	-	16.5	-	5	1.5 HA	1.8	32
B 9	1.4	1.5	-	0.040	-	16.5	-	5	1.5 HA	1.8	32
B 10	1.4	2.5	-	0.040	-	16.5	-	5	1.5 HA	1.8	32
B 11	1.2	1.8	-	-	0.003+ 0.002	18	-	3	1.5 HA	1.8	32
B 12	1.2	1.8	-	-	0.006+ 0.005	18	-	3	1.5 HA	1.8	32
B 13	1.2	1.8	-	-	0.056+ 0.045	18	-	3	1.5 HA	1.8	32
B 14	1.2	1.8	-	-	0.011+ 0.008	18	-	3	1.5 HA	1.8	32
B 15	1.2	1.8	-	0.008	0.003+ 0.002	18	-	3	1.5 HA	1.8	32
B 16*	1.2	1.95	-	0.008	0.003 (Ti)	18.8	-	-	1.1 HA	3.4	32
B 17*	1.2	1.95	-	0.008	0.004 (Zr)	18.8	-	-	1.1 HA	3.4	32
B 18	1.4	3.5	-	0.015	-	16.5	-	5	1.5 HA	1.8	32
B 19	1.2	1.3	-	-	0.006+ 0.005	18	-	3	1.5 HA	1.8	32

10

20

30

40

【0090】

【表2】

B 20	1.2	2.5	-	-	0.006+ 0.005	18	-	3	1.5 HA	1.8	32
VB 1	1.2	0.5	-	0.005	-	18	0.1	3	-	1.8	32
VB 2	1.2	0.5	-	0.005	-	16.5	0.1	3	-	1.8	32
VB 3	1.2	0.8	-	0.005	-	18	0.1	3	-	1.8	32
VB 4	1.2	1.0	1.0	-	-	18	0.1	3	-	1.8	32
VB 5	2.5	2.0	-	0.008	-	18	-	3	1.5 HA	1.8	32
VB 6	1.2	1.0	-	-	-	18	0.1	3	-	1.8	32
VB 7	1.4	2.5	-	0.002	-	18	0.1	3	-	1.8	32
VB 8 ⁺	1.2	1.95	-	0.005	-	18.8	-	-	1.1 HA	3.4	32

“-” は添加剤を添加しないことを意味する

“**” は F_6 として計算したことを意味する

“+” は SiF_6 3g/L および SO_4 0.13g/L の含有率を意味する

【0091】

さらに該ストリップは少量ないし特定のナトリウム含有率を有し、ならびにアルミニウム表面の前処理のために二フッ化アンモニウムの添加により 80 ~ 250 mg / L の範囲の遊離フッ化物の含有率を有する。全酸価はおよその数値が記載されている。

【0092】

第2表：次の試験によりアルミニウム、スチールもしくは亜鉛めっきした表面における本発明により被覆した被覆 (B) または比較例で得られた被覆 (VB) の付着試験および腐食試験の結果：

1. DIN / EN ISO 2409 により 5 % 濃度の NaCl 溶液中で 40 時間貯蔵した後の碁盤目試験 (BMW 規格)、

VW 規格による 2.12 サイクルにわたるストーンチッピング試験、

3. VDA 621-415 により 12 サイクルにわたる塩水噴霧 - 凝縮水 - 交互試験。

A = 研磨した、B = 研磨しなかった。

【0093】

【表3】

	碁盤目試験				VWによるストーンチッピング試験			VDA 621-415による 交互試験			
	Gtの評点				塗料の損失 %			腐食の進行 mm			
	CRS	EG	HDG	AI	CRS	EG	HDG	CRS	EG	HDG	AI
				A/B							
B 1	1	1	1	1/1	-	-	-	-	-	-	-
B 2	1	1	1	1/1	-	-	-	-	-	-	-
B 3	1	1	1	1/1	-	-	-	-	-	-	-
B 4	1	1	1	1/1	2	5	8	0,5	2,0	1,8	-
B 5	1	1	2,5	1/1	3	10	10	0,5	2,5	2,0	-
B 6	1	1	1	1/1	3	6	12	0,5	2,0	1,5	-
B 7	1	1	2	1/1	5	10	15	0,5	2,0	1,7	-
B 8	1	1	0	1/1	4	5	6	0,5	2,0	1,5	-
B 9	1	1	1,5	1/1	5	8	10	0,5	2,5	2,0	-
B 10	0	0	0	1/1	3	4	5	0,5	2,0	1,3	-
B 11	1	1	1	1/1	-	-	-	-	-	-	-
B 12	1	0	1	1/1	-	-	-	-	-	-	-
B 13	0	0	1	2/1	-	-	-	-	-	-	-
B 14	0	1	1	1/1	-	-	-	-	-	-	-
B 15	1	1	1	1/0	-	-	-	-	-	-	-
B 16	-	-	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-
B 17	-	-	2,5	-	-	-	-	-	-	-	-
B 18	1	1	0	1/1	4	5	6	0,5	2,0	1,5	-
B 19	1	1	2	1/1	-	-	-	-	-	-	-
B 20	1	0	0	1/1	-	-	-	-	-	-	-
VB 1	1	4	3	1/1	4	80	100	0,5	2,5	3,0	-
VB 2	1	4	4	-	8	60	35	1,5	2,0	2,5	-
VB 3	1	3	4	1/1	3	80	25	0,5	2,5	2,4	-
VB 4	1	1	1	1/1	3	4	8	0,5	2,0	1,2	-
VB 5	1	3	4	1/1	10	80	50	2,0	3,5	4,0	-
VB 6	1	3	5	2/1	10	70	90	2,2	3,5	3,5	-
VB 7	1	2	2	1/1	4	8	18	1,0	2,5	2,0	-
VB 8	-	-	3,8	-	-	-	-	-	-	-	-

10

20

30

40

【0094】

碁盤目試験では最もよい結果から最も悪い結果のために0~5の範囲の評点を記載した。ストーンチッピング試験の場合、金属支持体表面までの層構造による塗料損失のパーセンテージを面積%で記載し、その一方で塩水噴霧・凝縮水・交互試験に関しては亀裂から出発する塗料の下の腐食の進行をmmで記載する。結果は全ての試験においてそのつど複数の試験板の平均値である。

【0095】

試験の際に第2表の全ての結果に関して、本発明による実施例の結果が、銅を含有する実施例の銅含有率が増大するか、または低いZn : Mn比の場合に良好であることが明らかである。同じことが銅を含有していない実施例でチタン/ジルコニウム/ハフニウムの

50

六フッ化物含有率が増大する場合または低いZn : Mn比の場合にも該当する。チタン/ジルコニウム/ハフニウムにおける銅含有率と六フッ化物含有率との組合せは、少なくとも六フッ化チタンの含有率に関して塗膜付着の結果の著しい改善を示しており、これは最も困難な状況の金属表面(HDG)に基づいて試験したものである。しかし結果は金属表面の種類に応じてわずかに変化する。

【0096】

第3表：次の試験による、アルミニウム合金AlMgSiまたは焼き鈍したスチール(CRS)上での本発明により被覆した被覆(B)および比較例により得られた被覆(VB)の結果：

1. DIN EN 3665による糸状腐食試験、10
2. VDA 621-415による12サイクルにわたる塩水噴霧-凝縮水-交互試験もしくは

3. スチール用のDIN 50021による塩水噴霧試験、
その際、以下の記号により加工状態を特徴付ける：

A = 研磨した、B = 研磨しなかった。

【0097】

【表4】

	糸状腐食試験		塩水噴霧-凝縮水- サイクル試験		塩水噴霧試験
	腐食の進行 mm		腐食の進行 mm		
	AlMgSi				CRS
	A	B	A	B	B
B 1	3.8	3.5	2.5	1.5	<1
B 2	5.0	3.1	1.8	1.2	<1
B 3	5.3	1.3	1.8	0.3	<1
B 5	6.5	3.0	3.5	0.75	<1
B 6	6.0	4.0	4.0	0.5	<1
B 7	6.5	3.0	3.5	1.0	<1
B 8	5.7	1.3	1.75	0.5	<1
VB 1	4.5	43.3	2.2	1.5	<1
VB 2	-	-	-	-	1.5
VB 3	6.1	5.2	3.3	1.0	<1
VB 4	4.0	2.5	2.0	1.0	<1

【0098】

糸状腐食試験では、糸状の腐食現象の大きさの平均値をmmで測定した。スチール上の塩水噴霧-凝縮水-交互試験の場合、およびDIN 50021による塩水噴霧試験の場合、亀裂から出発する塗料の下の腐食の進行をベースメタル上でのmmにより記載した。結果は全ての試験においてそのつど複数の試験板の平均値である。

【0099】

大工業的な被覆の場合、常にこのような板の個々の箇所を後研磨する、つまり個々の研

10

20

30

40

50

磨された部分が主として研磨されていない面の間に現れるので、この比較は実地で重要である。

【0100】

この場合、アルミニウム合金を糸状腐食試験により試験する際に、予測された信頼度は得られなかつたが、その一方で塩水噴霧・凝縮水・交互試験は本発明により被覆した試験体の場合、ニッケル含有のリン酸塩処理の場合よりも部分的に良好な結果が生じた。

【0101】

総じて第2表および第3表の試験によりニッケル分の多いリン酸塩処理の品質が達成された。

【0102】

さらに本発明により被覆したH D G板の皮膜量は、1~2.5 g / Lの範囲のマンガン含有率の場合2.0~2.1 g / cm²の範囲でほぼ一定した皮膜量であるか、または5~20 mg / Lの銅含有率の場合、ほぼ正確に1.0 g / cm²であることが判明した。

【0103】

前リン酸塩処理の場合、一方では硝酸塩促進剤を含有する組成(B21~B23)および他方では硝酸塩不含の過酸化物促進剤を含有する組成(B24~B26)で効果的に試験し、かつニッケル不含の前リン酸塩処理または極めて少量の銅を含有するか、もしくはニッケル分の多いリン酸塩処理(VB26もしくはVB27)と関連させた。さらに銅を含有しないリン酸塩処理液と、銅が富化されたリン酸塩処理液(VB21~VB24)を、一定の銅含有率を有する本発明によるリン酸塩処理液と比較して使用した。5つの試験でフッ化水素酸を添加した。試験板を例B1~B20による試験のためと同様に工程a)~c)に相応して処理したが、しかしチタンを含有する活性化剤を噴霧した。1.5~1.6 g / m²の範囲の皮膜量を調整した。

【0104】

【表5】

第4表：前リン酸塩処理液の組成(g/L)および遊離酸(FS)もしくは
フィッシャーによる全酸化(GSF)の評点

	Zn	Mn	Ni	Cu	F _{トータル}	PO ₄	NH ₄	NO ₃ *	H ₂ O ₂	FS	GSF
B 21	1.74	2.15	-	0.010	-	20	-	15.5	-	2.6	19.2
B 22	1.74	2.15	-	0.020	-	20	-	15.5	-	2.6	19.2
B 23	1.74	2.15	-	0.040	-	20	-	15.5	-	2.6	19.2
B 24	1.74	2.15	-	0.010	0.9	20	-	-	1.0	3.4	19.2
B 25	1.74	2.15	-	0.020	0.9	20	-	-	1.0	3.4	19.2
B 26	1.74	2.15	-	0.040	0.9	20	-	-	1.0	3.4	19.2
VB 21	1.74	2.15	-	-	-	20	-	15.5	-	2.6	19.2
VB 22	1.74	2.15	-	0.060	-	20	-	15.5	-	2.6	19.2
VB 23	1.74	2.15	-	-	0.9	20	-	-	1.0	3.4	19.2
VB 24	1.74	2.15	-	0.060	0.9	20	-	-	1.0	3.4	19.2
VB 25	1.70	2.0	1.3	-	-	18.0	-	12.0	-	2.9	19.0
VB 26	1.95	0.8	-	0.003	3.0**	18.5	0.9	3.2	1.2 [#]	3.0	19.4
VB 27	0.7	1.0	1.0	-	-	17.5	-	2.1	-	0.8	18.0

* 添加量として

** SIF₆として

HAとして

10

20

30

40

50

【0105】

比較例25ではニッケル含有の前リン酸塩処理を約1.5 g / m²の皮膜量で施与し、その一方で比較例26および27の場合、リン酸塩層を約3 g / m²の皮膜量で施与した。比較例は本発明による例B21～B26の本発明による前リン酸塩処理と同様に（後リン酸塩処理なし）、BMWによる自動車塗膜構造で塗装し、かつ試験した。さらに浴は少量ないし特定のナトリウム含有率を有していた。高い硝酸塩含有率により比較的わずかな亜硝酸塩含有率が生じ、これは著しい促進作用があった。

【0106】

第5表：次の試験による、本発明により被覆した被覆（B）および比較例で得られた被覆（VB）における電気亜鉛めっきしたスチール表面の腐食試験の結果：

10

1. BMW試験N600 87.0による、NaClの5%溶液中40度40時間後の碁盤目試験による塗膜付着試験、

2. DIN/EN ISO 2409による、凝縮水中240時間の貯蔵後の碁盤目-凝縮水試験による塗膜付着試験、

3. ジェネラル・モータースのGM-SCAB試験95-11により40サイクルにわたる腐食交互試験および

4. VDA 621-414によるNaCl促進による屋外曝露による腐食試験。

【0107】

【表6】

20

	BMWによる 碁盤目試験	DIN EN ISO 2409 による碁盤目 -凝縮水試験	GM-SCAB-試験 95-11	VDA 621-414 による屋外曝露 試験
	Gtの評点	Gtの評点	腐食の進行 mm	腐食の進行 mm
B 21	3.0	2.0	1	0.3
B 22	1.0	1.0	1	0.3
B 23	1.0	1.0	1	0.3
B 24	-	2.5	1.5	-
B 25	-	2.0	1	-
B 26	-	2.0	1	-
VB 21	5.0	5.0	3	0.8
VB 22	4.5	4.0	2	0.6
VB 23	-	4.5	2	-
VB 24	-	4.0	2	-
VB 25	2.0	1.5	1	0.3
VB 26	2.0	-	1	0.3
VB 27	1.5	1.0	1	0.3

30

【0108】

両方の碁盤目試験法で碁盤目試験の評点を0～5で記載することができ、その際、0は最もよい結果であり、腐食試験の場合、ベースメタル上で亀裂から出発する塗料の下の腐

40

50

食の進行をmmで記載する。結果は全ての試験においてそのつど複数の試験板からの平均値である。

【0109】

これらの試験において、本発明により被覆した板はニッケル分の多いリン酸塩被覆を有する板と同じ品質を有することが明らかである。

フロントページの続き

(74)代理人 100110593
弁理士 杉本 博司

(74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト

(72)発明者 トーマス コールベルク
ドイツ連邦共和国 ヘッセンハイム ファイルヒエンヴェーク 7

(72)発明者 セヴリン ラングネ-フェリエ
カナダ国 ケベック モントリオール リュ サン アンドレ 3994

(72)発明者 クラウス ビットナー
ドイツ連邦共和国 フランクフルト ベルガー シュトラーセ 329

(72)発明者 トーマス ヴェンデル
ドイツ連邦共和国 シュヴァルバッハ アヴリレ シュトラーセ 11

(72)発明者 ハーディ ヴィーツオレック
ドイツ連邦共和国 フランクフルト ヴェルナー-ボッケルマン-シュトラーセ 86

(72)発明者 ゲリット シュラーマン
ドイツ連邦共和国 マインタール アーダルベルト-シュティフター-シュトラーセ 25

(72)発明者 ユルゲン シュペヒト
ドイツ連邦共和国 ロートガウ アルベルト-シュヴァイツァー-シュトラーセ 11

審査官 濱良 聰機

(56)参考文献 特開平04-228579 (JP, A)
西獨国特許出願公開第19500562 (DE, A)
特表平11-502569 (JP, A)
特表平08-504890 (JP, A)
国際公開第99/043868 (WO, A1)
特表平09-502224 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 22/00-22/86