



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 042 631  
A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81200442.2

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: C 23 F 7/10

(22) Anmeldetag: 17.04.81

(30) Priorität: 24.06.80 DE 3023479

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
30.12.81 Patentblatt 81/52

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE FR NL SE

(71) Anmelder: METALLGESELLSCHAFT AG  
Reuterweg 14 Postfach 3724  
D-6000 Frankfurt/M.1(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
DE NL SE

(71) Anmelder: Société Continentale Parker  
51, Rue Pierre  
F-92111 Clichy(FR)

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE FR

(72) Erfinder: Oei, Han Yong, Dr. Dipl.-chem.  
Liebigstrasse 18  
D-6000 Frankfurt am Main(DE)

(72) Erfinder: Siemund, Günter, Ing. grad.  
Im Birkeneck 53  
D-6056 Heusenstamm(DE)

(72) Erfinder: Vey, Rudolf  
An der Gänseweide 14  
D-6369 Niederdorfelden(DE)

(74) Vertreter: Fischer, Ernst, Dr.  
Reuterweg 14  
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

(54) Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen.

(57) Das anmeldungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Phosphatüberzügen auf Eisen und Stahl sieht die Behandlung im Temperaturbereich von 50 bis 98 °C mit Lösungen vor, die Zink-, Mangan-, Phosphat- und Nitrationen enthalten, in denen das Gewichtsverhältnis von

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : NO<sub>3</sub> = 1 : (0,3 bis 3,0)  
Gesamt-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : freies-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 1 : (0,25 bis 0,70)  
Mn : Zn = 1 : (22 bis 0,2)

A1  
EP 0 042 631 A1

beträgt und die im eingearbeiteten Zustand eine Gesamtsäure-punktzahl von mindestens 20 Punkten aufweist.  
Die so erzeugten Phosphatschichten gewähren einen hohen Korrosionsschutz und sind auch für die Erleichterung der Kaltverformung geeignet.

METALLGESELLSCHAFT  
Aktiengesellschaft  
Reuterweg 14  
6000 Frankfurt/M.

Frankfurt/M., 18. Juni 0042631  
DrOz/HGa

Prov. Nr. 8576 M

Verfahren zur Phosphatierung von  
Metalloberflächen

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phosphatüberzügen auf Metalloberflächen von Eisen und Stahl unter Verwendung einer sauren nitratbeschleunigten Zink- und Manganionen enthaltenden Phosphatierungs-  
lösungen bei erhöhten Temperaturen im Tauchverfahren.

Es ist bekannt, Eisen und Stahl zwecks Ausbildung einer Phosphatschicht mit Phosphatierlösungen im Tauchen zu behandeln, die Zink-, Wasserstoff-, Nitrat- sowie Phosphationen enthalten. Die Phosphatschichten, die auf diese Weise erzeugt worden sind, eignen sich besonders als Schmiermittelträger bei der Kaltumformung. Mit einer Rostschutzölnachbehandlung führen sie zu Korrosionsbeständigkeiten, die galvanisch aufgebrachten Metallüberzügen aus Zink, Cadmium etc. entsprechen.

Insbesondere für den Korrosionsschutz mit Ölen und die Erleichterung der Kaltumformung, wie z. B. das Kaltfließpressen, werden Schichten mit höherem Auflagegewicht, z. B. im Bereich zwischen 8 bis  $30 \text{ g/m}^2$ , benötigt. In manchen Fällen werden besonders hohe Ansprüche an den Korrosionsschutz gestellt. Dies kann erreicht werden durch eine Erhöhung des Schichtgewichtes. Eine Erhöhung des Schichtgewichtes würde auch in der Kaltumformung höhere Umformgrade zulassen.

Die Abscheidung von dicken Zinkphosphatschichten kann gemäß DE-AS 12 87 412 sowie US-PS 32 68 367 durch in-Berührung-bringen von Eisen und Stahl mit einer nitratbeschleunigten sauren Zinkphosphatierlösung unter Zusatz von Polycarbonsäuren, in der das wenigstens einer Carboxylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom eine Hydroxy-, Amino- oder Carboxylgruppe trägt, erreicht werden. Diese Phosphatierlösung kann weiterhin Zusätze wie Nickel, Kobalt, Lithium, Wismut und Mangan in geringen Konzentrationen von kleiner als 0,5 g/l enthalten. Sie aktivieren die zu phosphatierende Metalloberfläche und begünstigen die Abscheidung von Zinkphosphatschichten.

Die Abscheidung derart dicker Phosphatschichten zur Lösung des geschilderten Problems hat den Nachteil, daß der Chemikalienverbrauch vergleichsweise hoch ist. Weiterhin kann in manchen Fällen, z. B. je nach Art der Legierung des zu phosphatierenden Werkstückes, der Erzeugung von dickeren Schichten Grenzen gesetzt sein.

Aufgabe der Erfindung ist, ein Phosphatierverfahren bereitzustellen, das die geschilderten Nachteile nicht aufweist, insbesondere universell anwendbar ist, mit einem geringen Chemikalienbedarf auskommt und zu hochwertigeren Phosphatschichten führt.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man die Metalloberflächen bei Behandlungstemperaturen von 50 bis 98 °C mit einer Phosphatierungslösung in Berührung bringt, die mindestens 0,6 g/l Manganionen enthält,

in der das Gewichtsverhältnis

$$P_2O_5 : NO_3 = 1 : (0,3 \text{ bis } 3,0)$$

$$\text{Gesamt-}P_2O_5 : \text{freies-}P_2O_5 = 1 : (0,25 \text{ bis } 0,70)$$

$$Mn : Zn = 1 : (22 \text{ bis } 0,2)$$

5 beträgt und  
die im eingearbeiteten Zustand eine Gesamtsäurepunktzahl von mindestens 20 Punkten aufweist.

10 Ein derartiges Verfahren führt zu Zink-Mangan-Phosphatschichten, die bei vergleichbaren Schichtdicken Zinkphosphatschichten bezüglich Korrosionsschutz und Kaltumformeigenschaften überlegen sind.

15 Vorzugsweise werden die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung gebracht, in der der Gehalt an Manganionen mindestens 1 g/l beträgt. Hierdurch wird ein höherer, die vorgenannten Eigenschaften noch verbessernder Manganphosphat-Anteil in der Schicht erzielt.

20 Optimale Ergebnisse hinsichtlich der Schichtqualität werden erzielt, wenn in einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung gebracht werden, in der das Gewichtsverhältnis von Mn : Zn gleich  
25 1 : (0,8 bis 12) beträgt.

30 Weiterhin wurde gefunden, daß mit steigendem Manganphosphat-Anteil in der Schicht sich deren Eignung speziell zur Vorbereitung für die Kaltumformung verbessert. Über dem Bereich von 1 : 0,2 liegende Manganionen-Gehalte in der Phosphatierungslösung führen zu nicht geschlossenen, löcherigen Schichten.

35 Innerhalb der geforderten Grenzen können Bäder mit z.B. 80 Gesamtsäurepunkten wie folgt zusammengesetzt sein:

		1	2	3	4
	Zn	g/l	11,7	6,08	33,3
	Mn	g/l	4,28	2,18	3,11
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	g/l	33,6	28,9	19,3
5	NO <sub>3</sub>	g/l	10,1	8,68	57,7
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :NO <sub>3</sub>		1:0,3	1:0,3	1:2,99
	Gesamt-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :				
	freies-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		1:0,26	1:0,69	1:0,26
10	Mn : Zn		1:2,7	1:2,8	1:10,7
					1:0,5

Die Gesamtsäurepunktzahl lässt sich durch Titration einer 10 ml Badprobe mit 0,1 n NaOH gegen Phenolphthalein als Indikator bis zum Umschlag von farblos nach rosa ermitteln.

15

Zur Aktivierung der zu phosphatierenden Stahl- oder Eisenoberflächen können dem Bad Nickel- und/oder Kobalt- und/oder Kupferionen und dergleichen zugesetzt werden.

20

Zweckmäßigerweise werden diese Metallionen in einer Konzentration von z. B. 0,02 bis 0,10 g/l dem Bad zugesetzt. Das zu den Metallionen gehörige Anion kann z. B. Nitrat oder Sulfat sein.

25

Falls eine weitere Erhöhung des Schichtgewichtes erwünscht ist, empfiehlt es sich, die Metallocberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung zu bringen, die einfache und/oder komplexe Fluoride, wie NaF, NaHF<sub>2</sub> und/oder Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, enthalten.

30

Falls erwünscht, kann eine gewisse Erniedrigung des Schichtgewichtes herbeigeführt werden, wenn dem Phosphatierungsbad kondensierte Phosphate zugesetzt werden.

35

Es liegt in der Natur eines nitratbeschleunigten Phosphatbades, daß sich infolge des Durchsatzes von Metallocberflächen Eisen-II-Ionen im Bad anreichern und die

Gesamtsäure-Punktzahl abnimmt. Um einer Verschlechterung des Phosphatierergebnisses zu begegnen, ist eine Ergänzung des Phosphatierungsbades erforderlich.

- 5 Besonders vorteilhafte Ergebnisse werden erzielt, wenn man das Phosphatierungsbade hinsichtlich der Komponenten Zink-, Mangan-, Phosphat- und Nitrationen im Gewichtsverhältnis

$$P_2O_5 : NO_3 = 1 : (0,3 \text{ bis } 2,0)$$

- 10 Gesamt- $P_2O_5$  : freies- $P_2O_5 = 1 : (0,3 \text{ bis } 0,8)$   
 $Mn : Zn = 1 : (2 \text{ bis } 80)$

ergänzt.

- 15 Die zu phosphatierenden Werkstücke sollen fett- und zunderbzw. rostfrei sein. Die Entfettung kann z. B. mittels wässriger, alkalischer, oberflächenaktiver Substanzen enthaltender Reiniger erfolgen.

- 20 Die Entzunderung erfolgt zweckmäßigerweise mittels Schwefelsäure oder Salzsäure.

Nach der Reinigung und/oder Beizung sollten die Werkstücke gut mit Wasser gespült werden.

- 25 Die Werkstücke können vor der Phosphatierung zur Ausbildung von feinkristallinen Schichten in an sich bekannter Weise, z. B. mit Titanorthophosphat- bzw. Manganorthophosphatsuspensionen in Wasser, vorgespült werden. Es hat sich in der Praxis erwiesen, daß in manchen Fällen auch  
30 schon eine Vorspülung mit 50 bis 98 °C heißem Wasser die Oberfläche aktiviert.

- 35 Das Phosphatierbad wird je nach Werkstückart, je nach Legierung und je nach Anwendungsart zwischen 50 und 98 °C betrieben. Es hat sich erwiesen, daß eine Tauchzeit von 5 bis 15 Minuten für die meisten Anwendungsfälle ausreichend ist.

Wie erwähnt, wird sich - bedingt durch die Nitratbeschleunigung - im Laufe des Durchsatzes Eisen-II im Phosphatierbad anreichern. Die Wirkungsweise des Bades wird hierdurch nicht beeinträchtigt. In Sonderfällen, z. B. bei hohen Nitratkonzentrationen oder bei hohen Badtemperaturen, kann es jedoch auch vorkommen, daß das Bad infolge der Oxidation von FeII zu FeIII Eisen-II-frei bleibt. Auch dies beeinträchtigt die Wirkungsweise des Bades nicht. Die Ergänzung des Bades erfolgt zweckmäßigerweise auf Konstanz der Gesamtsäurepunktzahl.

Das Schichtgewicht der erzielten Zink-Mangan-Phosphatschichten liegt je nach Phosphatierbadzusammensetzung und Legierung des zu behandelnden Werkstückes normalerweise zwischen ca. 5 und ca. 30 g/m<sup>2</sup>.

Nach der Phosphatierung wird mit Wasser gespült, gegebenenfalls nachbehandelt und bei Bedarf getrocknet.

Für den Korrosionsschutz kann z. B. nachbehandelt werden mit Chromsäurelösungen, gefolgt von einer Behandlung mit Korrosionsschutzölemulsionen. Für die Kaltumformung können die Werkstücke z. B. mit Seifenlösungen nachbehandelt werden.

Die auf diese Weise behandelten Werkstücke sind den mit üblichen nitratbeschleunigten Zinkphosphatiersystemen behandelten Werkstücken bezüglich Korrosionsschutz und Kaltumformeigenschaften überlegen.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele beispielweise und näher erläutert.

Beispiel 1

Stahlschrauben wurden wie folgt behandelt:

- 5      a) Beizen in 15 %iger Schwefelsäure mit einem Zusatz eines Beizinhibitors bei 60 °C und einer Tauchzeit von 10 Minuten  
       b) Spülen mit kaltem Wasser  
       c) Spülen mit 60 °C heißem Wasser  
 10     d) jeweils 10 Schrauben wurden 10 min im Tauchen im Phosphatierbad A, B und C phosphatiert.

		Bad A		Bad B	Bad C
		Zn-phosphat	Zn-phosphat	Zn-Mn-phosphat	
15	Zn	g/l	20,7	26,8	12,7
	Mn	g/l	-	-	10,8
	Ni	g/l	0,03	0,03	0,03
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	g/l	24,8	20,3	19,4
20	NO <sub>3</sub>	g/l	26,3	39,6	37,9
	Gesamtsäure-Punkte		75	75	70
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : NO <sub>3</sub>		1 : 1,06	1 : 1,95	1 : 1,95
	Gesamt-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :				
	freies-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		1 : 0,40	1 : 0,36	1 : 0,36
25	Mn : Zn		-	-	1 : 1,2
	Badtemperatur °C		98	75	75
	Schichtgewicht g/m <sup>2</sup>		24,9	18,6	15,1

- 30     e) Spülen mit kaltem Wasser  
       f) Nachspülen in vollentsalztem Wasser mit Zusatz von 0,5 g/l Natriumbichromat bei 80 °C  
       g) Behandeln mit einer 13 %igen Emulsion eines Korrosionsschutzöles bei 60 °C  
       h) Ofentrocknen bei 70 °C.

35

Die Schrauben wurden dann im Salzsprühtest nach DIN 50021 SS geprüft, für jedes der drei Verfahren A, B und C wurden

10 Schrauben geprüft. Nach 72 Stunden Prüfzeit waren bei den Verfahren A und B 50 % der Schrauben verrostet; bei Verfahren C waren alle 10 Schrauben noch nicht angegriffen, obwohl das Schichtgewicht geringer ist als bei den Verfahren A und B.

5

Beispiel 2

Kaltfließpressteile wurden wie folgt behandelt:

10

- a) Beizen in 15 %iger Salzsäure mit Zusatz eines Beizinhibitors bei Raumtemperatur und einer Behandlungszeit von 10 Minuten
- b) Spülen mit kaltem Wasser
- c) Spülen mit 75 °C heißem Wasser
- d) jeweils 100 Kaltfließpressteile wurden 10 min im Tauchen in Phosphatierbad D und E behandelt.

15

20

25

30

35

		Bad D Zn-phosphat	Bad E Zn-Mn-phosphat
Zn	g/l	20,5	18,7
Mn	g/l	-	5,8
Ni	g/l	0,2	0,03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	g/l	24,9	19,4
NO <sub>3</sub>	g/l	29,3	37,9
Gesamtsäure-Punkte		80	70
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : NO <sub>3</sub>		1 : 1,2	1 : 1,95
Gesamt-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :			
freies-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		1 : 0,53	1 : 0,36
Mn : Zn		-	1 : 3,2
Badtemperatur °C		98	75
Schichtgewicht g/m <sup>2</sup>		18,3	17,5
e) Spülen mit kaltem Wasser			
f) Behandeln in einer 5 %igen Natronseife bei 73 °C und einer Tauchzeit von 5 min			

g) Trocknen durch Eigenwärme an der Luft.

Die Teile wurden rückwärts fließgepreßt zu Hülsen. Bei den Teilen, die in Bad D behandelt worden sind, hatten die Hülsen zu etwa 80 % Riefen und die Oberfläche hatte ein metallisch blankes Aussehen. Bei den Teilen, die in Bad E behandelt worden sind, konnten keine Riefen festgestellt werden und die Oberfläche war grau, was auf eine erhebliche Restphosphatschicht deutet.

10

Beispiel 3

Stahlbleche der Qualität USt 1405 m wurden wie folgt behandelt:

15

- a) Reinigen in einem stark alkalischen wäßrigen Reiniger bei 95 °C und einer Tauchzeit von 15 min
- b) Spülen mit kaltem Wasser
- c) Beizen in  $H_2SO_4$ , 20 %ig mit Zusatz eines Beizinhibitors, bei 65 °C und einer Tauchzeit von 10 min
- d) Spülen mit kaltem Wasser
- e) Phosphatieren bei 75 °C und einer Tauchzeit von 10 min in Bad F und G
- f) Spülen mit kaltem Wasser.

25

Die Zusammensetzung der Bäder F und G ist in der folgenden Tabelle aufgeführt. Die Gesamtsäurepunktzahl der Bäder betrug jeweils 90 Punkte.

30

Nach einem Durchsatz von jeweils  $0,2 \text{ m}^2$  Blechoberfläche pro Liter Badlösung wurden die Bäder auf Punktkonstanz mit den in der Tabelle aufgeführten Ergänzungskonzentrationen ergänzt.

35

Bei Beginn des Durchsatzes und nach Durchsatz von  $4 \text{ m}^2$  Stahloberfläche pro Liter Badlösung wurden Musterbleche

abgezweigt zur Schichtgewichtsbestimmung und zur Korrosionsprüfung im Salzsprühtest nach DIN 50021 SS. Die Bleche für die Korrosionsprüfung wurden vorher behandelt mit einer 15 %igen Emulsion eines Korrosionsschutzöles und anschließend bei 70 °C im Ofen getrocknet.

5 Tabelle

			<u>Bad F</u>	<u>Bad G</u>
	Zn	g/l	22,3	22,6
	Mn	g/l	2,1	8,11
	Ni	g/l	0,04	0,03
10	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	g/l	29,8	24,3
	NO <sub>3</sub>	g/l	31,6	50,4
	Gesamtsäure-Punktzahl		90	90
	Gesamt-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :			
	freies-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		1 : 0,40	1 : 0,50
15	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : NO <sub>3</sub>		1 : 1,06	1 : 2,07
	Mn : Zn		1 : 10,6	1 : 2,79
			Ergänzungskonzentrat	Ergänzungskonzentrat
20			für Bad F	für Bad G
	Zn	%	12,6	11,8
	Mn	%	0,31	1,88
	Ni	%	0,03	0,03
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	25,8	22,9
25	NO <sub>3</sub>	%	11,4	17,7
	Gesamt-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :			
	freies-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		1 : 0,41	1 : 0,55
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : NO <sub>3</sub>		1 : 0,44	1 : 0,77
	Mn : Zn		1 : 40,6	1 : 6,3
30	Schichtgewicht Anfang	g/m <sup>2</sup>	15,6 g/m <sup>2</sup>	18,2 g/m <sup>2</sup>
	Schichtgewicht nach 4 m <sup>2</sup> /l	g/m <sup>2</sup>	16,2 g/m <sup>2</sup>	19,0 g/m <sup>2</sup>
	Rost nach 72 h Salzsprüh-			
	test nach DIN 50021 SS			
	am Anfang		0 %	0 %
35	nach 4 m <sup>2</sup> /l		0 %	0 %

Es ist deutlich erkennbar, daß durch die bevorzugte Ausgestaltung der Ergänzung die Phosphatier-Bäder auch nach Durchsatz von  $4 \text{ m}^2/\text{l}$  zu Schichten führen, die ihre guten Eigenschaften beibehalten haben.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Phosphatüberzügen auf  
Metalloberflächen von Eisen und Stahl unter Verwendung  
einer sauren nitratbeschleunigten Zink- und Mangan-  
ionen enthaltenden Phosphatierungslösung bei erhöhten  
Temperaturen im Tauchverfahren, dadurch gekennzeichnet,  
daß man die Metalloberflächen bei Behandlungstempera-  
turen von 50 bis 98 °C mit einer Phosphatierungslösung  
in Berührung bringt, die mindestens 0,6 g/l Mangan-  
ionen enthält,  
in der das Gewichtsverhältnis

$$P_2O_5 : NO_3 = 1 : (0,3 \text{ bis } 3,0)$$

$$\text{Gesamt-}P_2O_5 : \text{freies-}P_2O_5 = 1 : (0,25 \text{ bis } 0,70)$$

$$Mn : Zn = 1 : (22 \text{ bis } 0,2)$$

beträgt und

20 die im eingearbeiteten Zustand eine Gesamt-  
säurepunktzahl von mindestens 20 Punkten  
aufweist.

25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
man die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungs-  
lösung in Berührung bringt, in der der Gehalt an  
Manganionen mindestens 1 g/l beträgt.

30 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer  
Phosphatierungslösung in Berührung bringt, in der das  
Gewichtsverhältnis von Mn : Zn = 1 : (0,8 bis 12)  
beträgt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung bringt, die einfache und/oder komplexe Fluoride, wie NaF, NaHF<sub>2</sub> und/oder Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, enthalten.
- 5
- 10 5. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Phosphatierungsbad hinsichtlich der Komponenten Zink-, Mangan-, Phosphat- und Nitrationen im Gewichtsverhältnis

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : NO<sub>3</sub> = 1 : (0,3 bis 2,0)

Gesamt-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : freies-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 1 : (0,3 bis 0,8)

Mn : Zn = 1 : (2 bis 80)

15

ergänzt.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0042631

Nummer der Anmeldung

EP 81200442.2

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch
	DE - A1 - 2 818 426 (METALLGESELLSCHAFT) + Ansprüche + -- DE - A1 - 2 716 709 (NIPPON PAINT CO, LTD) + Beispiel 3; Tabelle 3 + -- US - A - 4 180 417 (OKA et al.) + Beispiel 3 + -- US - A - 4 086 103 (WOODS) + Beispiele 3, 10, 11; Ansprüche + -----	1-4 1-3 1-3 1-4
		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int Cl.)
		C 23 F
		KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
	X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument & Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
<input checked="" type="checkbox"/>	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.	
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
WIEN	17-08-1981	SLAMA