

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 089 456
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83100471.8

(51) Int. Cl.³: **C 23 F 7/08**
C 23 F 7/10

(22) Anmeldetag: 20.01.83

(30) Priorität: 18.03.82 DE 3209829

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.09.83 Patentblatt 83/39

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: **CHEMISCHE WERKE HÜLS AG**
- RSP Patente / PB 15 - Postfach 13 20
D-4370 Marl 1(DE)

(72) Erfinder: **Müller, Dieter Jürgen, Dr.**
Stargarder Strasse 7
D-4370 Marl(DE)

(54) Organische Phosphateirlösung zur Phosphatierung von Metalloberflächen.

(57) Homogene Phosphatierlösungen auf Basis niedrig siedender Halogenkohlenwasserstoffe enthalten wäßrige Phosphorsäure, Methanol oder ein überwiegend aus Methanol bestehendes Alkoholgemisch, Nitroaromaten, Harnstoffe und gegebenenfalls als Stabilisatoren, Inhibitoren oder Beschleuniger bekannte Verbindungen und zusätzlich 0, 01 bis 2, 0 Gewichtsprozent Ameisensäureester als aktivierenden Kristallkeimbildner.

EP 0 089 456 A1

Organische Phosphatierlösung zur Phosphatierung von Metallober-
flächen

- Die Erfindung betrifft homogene organische Phosphatierlösungen auf Basis niedrig siedender Halogenkohlenwasserstoffe als Basiskomponente, die außerdem noch wäßrige Phosphorsäure als phosphatierendes Agens, einen niedrig siedenden Alkohol, wie z. B. Methanol als
- 5 Lösevermittler, aromatische Nitroverbindungen als Wasserstoffakzeptoren bzw. Beschleuniger, Harnstoff und -derivate als HCl-Akzeptoren bzw. Stabilisatoren und zusätzlich einen aktivierenden Kristallkeimbildner enthalten.
- 10 Es ist bekannt, daß man Metalloberflächen, insbesondere von Eisen und unlegiertem Stahl, mittels wäßriger Phosphorsäure, die in einem Halogenkohlenwasserstoff homogen gelöst ist, phosphatieren kann, d. h. analog der konventionellen nichtschichtbildenden Fe-Phosphatierung (siehe W. Rausch, Die Phosphatierung von Metallen, Eugen
- 15 G. Leuze Verlag, Saulgau (1974), Seite 103) mit einer Oberflächenschicht aus Eisenphosphaten überziehen kann.

- Soll die Phosphatschicht als Korrosionsschutzschicht und/oder als anorganische Grundierschicht für eine nachfolgende Lackierung dienen, dann müssen bestimmte Anforderungen an die Eigenschaften der
- 20 Schicht gestellt werden. So soll die Schichtdicke wenigstens 0,3 µm betragen, außerdem soll die Schicht möglichst einheitlich, wenig wasserlöslich, fest haftend, nicht porös und mikrokristallin sein. Die Phosphatschicht soll gute Korrosionsschutzeigenschaften aufweisen und ein guter Haftgrund für nachfolgende Lackierungen sein.
- 25

Neben den notwendigen Basiskomponenten, nämlich Halogenkohlenwasserstoffen, Alkoholen als Lösevermittler und wäßriger Phosphorsäure, werden eine Reihe weiterer Komponenten empfohlen, die einerseits

als Stabilisatoren oder Inhibitoren auf die Phosphatierlösung einwirken sollen und andererseits als Beschleuniger oder Inhibitoren bestimmte Eigenschaften der Phosphatschichten fördern oder erzielen sollen.

5

So werden beispielsweise als Stabilisatoren in der US-PS 3 228 806 eine Reihe von Chinonen, in der US-PS 3 297 495 eine Reihe von Polyhydroxyaromaten und in der US-PS 3 338 754 neben Diisobutylen auch substituierte Phenole genannt.

10

Teilweise wird auch von Inhibitoren gesprochen, worunter beispielsweise nach der US-PS 3 338 754 so verschiedene Stoffklassen wie Nitrobenzol, Eisessig und substituierte Alkylthioharnstoffe fallen.

15

Ein Teil der genannten Verbindungen wird auch unter dem Oberbegriff Beschleuniger zusammengefaßt, wie z. B. in der DE-OS 26 11 790 Verbindungen wie Dimethylsulfoxid, Pyridin, Chinon oder Amylphenol. Diese Verbindungen sollen die Ausbildung der Phosphatschichten erheblich beschleunigen, ebenso wie nach der US-PS

20

3 306 785 die Anwesenheit geringer Mengen an Zinksalzen.

Nach der DE-OS 26 11 789 und der DE-OS 26 11 790 werden unerwünscht körnige Phosphatüberzüge durch die Anwesenheit einer aprotischen Verbindung, wie insbesondere N,N-Dimethylformamid, aber auch Dimethylsulfoxid, Acetonitril, Aceton, Tetramethylensulfon und deren Kombinationen vermieden.

25

Zur Verbesserung der Haftfestigkeit und Erzielung staubfreier Phosphatschichten werden in der DE-AS 12 22 351 Verbindungen vom Typ Dimethylglyoxim oder Indigo vorgeschlagen.

30

Zur Verbesserung der Struktur der Phosphatschichten werden nach EP-A 34 842 auch oberflächenaktive Substanzen mit anionischem

oder amphoterem Charakter, wie z. B. Salze des Ethanolamins von Fettalkoholpolyglykoethercarbonsäuren genannt.

Alle die nach dem Stand der Technik bekannten Zusatzkomponenten
5 in den Phosphatierlösungen haben die Aufgabe, entweder die Korrosivität und Stabilität der Phosphatierlösungen selbst oder die Bildung bzw. die Eigenschaften der Phosphatschichten günstig zu beeinflussen. Die bekannten Zusatzkomponenten mit dem letztgenannten Wirkungsfeld haben allerdings nicht zu übersehende Nachteile. Es
10 handelt sich bei den bekannten Zusatzkomponenten durchweg um Verbindungen, die entweder als Flüssigkeiten einen vergleichsweise niedrigen Dampfdruck aufweisen oder sogar als Festkörper erst in den Phosphatierlösungen gelöst werden müssen. Sowohl die Zusatzkomponenten selbst als auch ihre Abbauprodukte reichern sich infolge des
15 niedrigen Dampfdrucks daher in den gebrauchten Phosphatierlösungen an und stören im Laufe der Einsatzdauer die Phosphatierreaktion.

Es ist daher nach Phosphatierlösungen mit einer Zusatzkomponente gesucht worden, die diese Nachteile nicht aufweist. Einerseits soll
20 die gewünschte Zusatzkomponente den Primärschritt, nämlich die Aktivierung der metallischen Oberfläche unmittelbar vor der Phosphatierreaktion fördernd beeinflussen und gezielt auf die Bildung der Primärkristalle einwirken, andererseits soll sie auch einen vergleichsweise hohen Dampfdruck aufweisen und insbesondere beim Gebrauch der Phosphatierlösungen keine Folgeprodukte bilden können,
25 die sich durch Anreicherung störend bemerkbar machen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß durch homogene Phosphatierlösungen auf Basis niedrig siedender Halogenkohlenwasserstoffe, die wäßrige Phosphorsäure, Methanol oder ein überwiegend
30 aus Methanol bestehendes Alkoholgemisch, Nitroaromaten, Harnstoffe und gegebenenfalls als Stabilisatoren, Inhibitoren oder Be-

schleuniger bekannte Verbindungen enthalten, diese Aufgabenstellung gelöst wird, wenn sie zusätzlich 0,01 bis 2,0 Gewichtsprozent Ameisensäureester als aktivierenden Kristallkeimbildner enthalten.

- 5 Vorzugsweise enthalten die Phosphatierlösungen den Ameisensäureester in einer Konzentration von 0,1 bis 1,0 Gewichtsprozent.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Phosphatierlösungen als Ameisensäureester ausschließlich

- 10 Ameisensäuremethylester.

Der Ameisensäuremethylester wird nämlich den oben geschilderten Anforderungen in hervorragender Weise gerecht. Es läßt sich zeigen, daß dieser Ester eine dichtere Phosphatkristallkeimbildung an der

15 Oberfläche fördert. Man kann diesen Ester infolgedessen auch als aktivierenden Kristallkeimbildner bezeichnen.

- Ein weiterer Vorteil dieses Esters sind seine physikalischen und chemischen Eigenschaften, die sich harmonisch in die Eigenschaften niedrig siedender, organischer Phosphatierlösungen einfügen, beispielsweise der Phosphatierlösungen auf Basis Dichlormethan, Methanol und wäßriger Phosphorsäure. Bei einem Siedepunkt von $31,5^{\circ}\text{C}$ ist sichergestellt, daß sich der Ester nicht in unerwünschter Weise in der Phosphatierlösung mit einem Siedepunkt $> 35^{\circ}\text{C}$ anreichern kann.
- 20 Die chemischen Eigenschaften stellen darüber hinaus sicher, daß sich auch keine unerwünschten hochsiedenden Folgeprodukte in der Phosphatierlösung anreichern können.
- 25

- Der vergleichsweise hohe Dampfdruck dieses Esters zieht einen weiteren besonderen Vorteil nach sich. Die mit einer siedenden, Esterhaltigen Phosphatierlösung im Gleichgewicht stehende Gasphase weist nämlich stets merkliche Estergehalte auf, so daß der Ester bei einer Tauchphosphatierung bereits vor der eigentlichen Phosphatierung auf
- 30

die Oberfläche der Werkstücke einwirken kann. D. h. wenn die Werkstücke in üblicher Weise zur Vorwärmung zunächst solange in der Gasphase über dem Phosphatierbad gehalten werden, bis kein Kondensat mehr abläuft, so werden die Werkstücke bereits im Vorwärmintervall der Oberflächenaktivierung durch den Ester unterworfen, ohne daß schon phosphatiert wird. Diese zusätzliche Aktivierung in der Dampfphase kann auch bei einer Mehrfachtauchphosphatierung mit Hängeintervallen in der Gasphase zwischen den Tauchvorgängen in der Flüssigphase vorteilhaft genutzt werden.

10

Grundsätzlich kann die aktivierende Kristallkeimbildung auch durch den ebenfalls niedrig siedenden Ameisensäureethylester mit K_p 54 °C erreicht werden. Prinzipiell sind aber auch die höheren homologen Ameisensäureester geeignet, weil diese in Methanol enthaltenden Phosphatierbädern unter dem katalytischen Einfluß der Phosphorsäure ohnehin einer Umesterung in den Methylester unterliegen. Der Einsatz des Methylesters ist allerdings bevorzugt.

15

20

Die Phosphatierlösung enthält erfindungsgemäß zwischen 0,01 % und 2 %, vorzugsweise zwischen 0,1 und 1,0 %, Ameisensäureester. Geringere Gehalte als 0,01 % sind kaum wirksam, höhere Gehalte als 2 % führen zunehmend zu unerwünschtem Kristallaufbau, der durch Kristallausblühungen an der Metalloberfläche gekennzeichnet ist.

25

In der nachfolgenden Beschreibung der erfindungsgemäßen Phosphatierlösung werden die Gehalte der Einzelkomponenten in Gewichtsprozent angegeben. Bei der Phosphatierlösung handelt es sich um eine homogene Lösung, die aus folgenden Einzelkomponenten besteht bzw. wahlweise bestehen kann:

30

Als Hauptlösemittel geeignet sind niedrig siedende Halogenkohlenwasserstoffe wie: Dichlormethan, Chloroform, Trichlorfluormethan, Dichlorethan, Trichlorethylen, 1,1,1-Trichlorethan, 1,1,3-Tri-

chlortrifluorethan und deren Gemische.

Als niedrig siedende Alkohole, welche als Lösungsvermittler eingesetzt werden können, kommen infrage: Methanol, Ethanol, Isopropanol, Propanol, Butanol, sec. -Butanol, tert. -Butanol, n-Pentanol, sec. -Pentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol, 2-ethylhexanol, Nonanol, Decanol, Undecanol, Dodecanol und deren Gemische.

Als Harnstoffe sind einsetzbar: Harnstoff, Dimethylharnstoff, Diethylharnstoff und andere alkylierte Harnstoffe und deren Gemische.

Als Nitroaromaten können herangezogen werden: Nitrobenzol, Din Nitrobenzol, Nitrotoluol, Dinitrotoluol, Nitroethylbenzol und deren Gemische.

Als zusätzliche Stabilisatoren lassen sich gegebenenfalls einsetzen: Chinone, Phenole, Nitrophenole und Nitromethan.

Als zusätzliche Inhibitoren kommen gegebenenfalls folgende Verbindungen infrage: Nitroharnstoffe, Thioharnstoffe, Methylthioharnstoff, Ethylthioharnstoff, Dimethylthioharnstoff, Diethylthioharnstoff und alkylierte Thioharnstoffe.

Als zusätzliche Beschleuniger können gegebenenfalls folgende Verbindungen eingesetzt werden: Pyridin und Pikrinsäure.

Das Hauptlösemittel wird i. a. zu 60 bis 85 Gewichtsprozent, vorzugsweise 70 bis 80 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Phosphatierlösung, anwesend sein, während die wäßrige Phosphorsäure in solcher Menge eingesetzt werden sollte, daß eine H_3PO_4 -Konzentration von 0,1 bis 2,0 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,3 bis 1,0 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Phosphatierlösung, vorliegt. Die Konzentration des Wassers in der Phosphatierlösung sollte 0,5 bis 7 Gewichtsprozent, vorzugsweise 3,0 bis 6,0 Gewichtsprozent, betragen.

Als Lösevermittler dient Methanol oder eine Mischung von Alkoholen mit überwiegendem Anteil an Methanol. Die Konzentration des Methanols oder des Alkoholgemisches mit überwiegendem Methanolanteil

sollte 10 bis 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise 15 bis 25 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Phosphatierlösung, betragen.

Harnstoffe sollten in einer Konzentration von 0,01 bis 1,0 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 0,05 bis 0,5 Gewichtsprozent, bezogen

5 auf die gesamte Phosphatierlösung, eingesetzt werden.

Nitroaromaten können in einer Konzentration von 0,01 bis 1,0 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 0,05 bis 0,5 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Phosphatierlösung, angewandt werden.

10 Die zusätzlichen Beschleuniger, Stabilisatoren und Inhibitoren können jeweils in einer Konzentration von 0,01 bis 1,0 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Phosphatierlösung, vorliegen.

Der Ameisensäureester kann in einer Konzentration von 0,01 bis 2,0 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Phosphatierlösung, vorliegen. Als Ameisensäureester ist vorzugsweise Ameisensäuremethylester einsetzbar, aber auch der Einsatz von Ameisensäureethylester, -propylester, -isopropylester, -butylester, -sec.-butylester und -tert.-butylester oder deren Gemischen ist möglich. Als höhere homologe Ameisensäureester kommen z. B. auch infrage: Ameisensäure-n-pentylester, -sec.-pentylester, -n-hexylester, -sec.-hexylester, -heptyl-
20 ester, -n-octylester, -2-ethylhexylester, -nonylester, -decylester, -undecylester, -dodecylester. Bevorzugt enthalten die Ester 1 bis 4 Kohlenstoffatome im Alkoholteil.

25

Typische Rezepturen von erfindungsgemäßen Phosphatierbädern auf der Basis niedrig siedender Halogenkohlenwasserstoffe sind folgende (Prozente bedeuten stets Gewichtsprozente):

30 74 % CH_2Cl_2 , 20 % CH_3OH , 5 % H_2O , 0,7 % H_3PO_4 , 0,1 % 2,4-Dinitrotoluol, 0,1 % Harnstoff, 0,3 % HCOOCH_3

73 % CH_2Cl_2 , 21 % CH_3OH , 5 % H_2O , 0,7 % H_3PO_4 , 0,1 % 1,3-Dinitrobenzol, 0,1 % Harnstoff, 0,1 %, HCOOCH_3

72 % CCl_3CF , 22 % CH_3OH , 4,5 % H_2O , 0,8 % H_3PO_4 , 0,2 % Harnstoff, 0,1 % 1,3-Dinitrobenzol, 0,3 % HCOOCH_3

70 % CH_3CCl_3 , 24,5 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 4 % H_2O , 0,7 % H_3PO_4 , 0,1 % Dimethylharnstoff, 0,1 % 2,4-Dinitrotoluol, 0,6 % HCOOCH_3

35 % CH_2Cl_2 , 36 % CCl_3CF_3 , 20 % CH_3OH , 4 % $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, 4,0 % H_2O , 0,6 % H_3PO_4 , 0,1 % 2,4-Dinitrotoluol, 0,1 % Harnstoff, 0,2 % HCOOCH_3 .

Der überraschende Effekt der erfindungsgemäßen Phosphatierlösungen soll an folgenden Beispielen verdeutlicht werden.

Als Testwerkstücke werden kohlenstoffarme, kaltgewalzte Tiefziehbleche St 1405 mit den Abmessungen 10 x 20 cm verwendet, die mit handelsüblichen Metallentfettungsbädern dampf- bzw. tauchentfettet werden. Diese Testbleche werden nach der Entfettung in trockenem Zustand gewogen und danach der Tauchphosphatierung zugeführt.

Als Phosphatiergefäß dient ein beheizbares Mantelgefäß, das etwa zur Hälfte mit Phosphatierlösung gefüllt ist und das zur Vermeidung von Verdunstungsverlusten am oberen Rand mit Kühlschlangen und mit einem Deckel mit Durchführung für eine Tauchvorrichtung versehen ist.

Die Vergleichsversuche repräsentieren den Stand der Technik, wie er mit DE-AS 26 11 789 und DE-AS 26 11 790 gegeben ist.

Beispiel 1

Die beschriebenen Stahlbleche werden zunächst in der über der siedenden Phosphatierlösung befindlichen Gasphase vorgewärmt, bis
5 kein Kondensat mehr abläuft, und dann durch Tauchen in den in Tabelle 1 angegebenen Phosphatierlösungen phosphatiert. Als Tauchzeit sind 60 sec gewählt worden. Nach der Phosphatierung können die Bleche gegebenenfalls noch mit dem Kondensat der Gasphase abgesprüht werden, danach werden die Bleche durch die Kühlzone in die
10 Atmosphäre gehoben, wobei diese sofort abtrocknen. Die Bleche werden nach Feststellung der Massenzunahme einer rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung (REM) unterworfen, um die Mikrokristallinität und die gleichmäßige Verteilung der an der Metalloberfläche haftenden Kristalle zu prüfen.

15

Die Bleche sind außerdem Testlackierungen mit verschiedenen Lacksystemen auf Basis eines Alkydharzes (lufttrocknend), Alkydmelaminharzes (Einbrennlack) und Epoxidharzes (2-Komponentensystem) unterworfen worden. Die trockenen Lackschichten haben eine gleichmäßige Dicke von ca. 30 µm. Die lackierten Bleche werden nach Anritzen einer Salzsprühnebelprüfung nach DIN 50 021 und DIN 53 167
20 unterworfen, und anschließend wird die Unterrostungsbreite bestimmt.

25 Die Versuchsdurchführung und die Ergebnisse gehen aus Tabelle 1 hervor.

Als Beispiele werden in den Abbildungen 1 a, 1 b und 1 c REM-Aufnahmen gezeigt, die dokumentieren, daß durch die Anwesenheit des
30 Ameisensäuremethylesters eine deutliche Verbesserung des mikrokristallinen Aufbaus der Phosphatschicht erreicht wird und daß die Kristallite gleichmäßiger verteilt sind. Bei einem Estergehalt von 2 % bilden sich offensichtlich vereinzelt unerwünschte Kristallaus-

blühungen an der Oberfläche.

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß die Korrosionsschutzeigenschaften der Phosphatschichten durch Anwesenheit von Ameisensäureester im
5 Phosphatierbad ganz erheblich verbessert werden. (Die Korrosionsschutzeigenschaften wurden an ausgewählten Testblechen nach Lackierung durch Salzsprühnebelprüfung getestet.)

Beispiel 2

10 In den in Tabelle 2 angegebenen Phosphatierlösungen sind entsprechend Beispiel 1 Stahlbleche nach Vorwärmen durch Tauchen mit einer Tauchzeit von 60 sec phosphatiert worden, wobei die in Tabelle 2 aufgenommenen Ergebnisse erreicht worden sind.

15 Auch hier zeigt sich bei Anwesenheit von Ameisensäuremethylester in der Phosphatierlösung eine deutlich verbesserte Kristallinität (REM) und ein erheblich verbesserter Korrosionsschutz der resultierenden Phosphatschicht (DIN-Salzsprühnebeltest).

Beispiel 3

20 In den in Tabelle 3 angegebenen Phosphatierlösungen sind entsprechend Beispiel 1 Stahlbleche nach Vorwärmen durch Tauchen mit einer Tauchzeit von 60 sec phosphatiert worden, wobei die in Tabelle 3 angegebenen
25 Ergebnisse erreicht worden sind. Die Verbesserung der Phosphatschichtqualität durch Anwesenheit des Ameisensäuremethylesters wird auch hier deutlich sichtbar.

Tabelle 1

Phosphatierung von Stahlblechen in verschiedenen Phosphatierlösungen unter Zusatz von Ameisensäuremethylester

Phosphatier- und Prüfverfahren	Daten und Ergebnisse (Prozente = Gewichtsprozent)						
	20,0 % CH_3OH ; 0,1 % Dinitrotoluol; 5,0 % H_2O ; 0,70 % H_3PO_4 ; 0,1 % Harnstoff; 0 bis 2,0 % Ameisensäuremethylester; Rest CH_2Cl_2						
5	Phosphatierbad	Ameisensäureester (%)					
		0	0,05	0,3	0,5	1,0	2,0
		zum Vgl.					
		60	60	60	60	60	60
10	Tauchzeit [sec]	60	60	60	60	60	60
	ϕ Massenzunahme [mg/m^2]	1 630	1 630	1 750	1 730	1 700	1 600
	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (REM)	Abb. 1 a				Abb. 1 b	Abb. 1 c
	Lackaufbau für Testung	lufttrocknende Alkydharzgrundierung, einschichtig 30 μm					
15	DIN-Salzsprühnebelprüfung						
	Unterrostungsbreite ϕ [mm]	3,0	2,6	1,8	1,6	1,6	1,8
	nach 240 [h]						

0089456

Tabelle 2

Phosphatierung von Stahlblechen in verschiedenen Phosphatierlösungen unter Zusatz von Ameisensäuremethylester

5	Phosphatier- und Prüfverfahren	Daten und Ergebnisse (Prozente = Gewichtsprozente)		
10	Phosphatierbad	20,5 % CH_3OH ; 0,1 % Dinitrobenzol; 5,0 % H_2O ; 0,7 % H_3PO_4 ; 0 bis 0,5 % Ameisensäuremethylester		
		Ameisensäureester (%)		
		0 zum Vgl.	0,1 erfindungsgemäß	0,5
	Tauchzeit [sec]	60	60	60
	ϕ Massenzunahme [mg/m^2]	1 020	1 100	1 150
15	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (REM)	Abb. 2 a		Abb. 2 b
	Lackaufbau für Testung	Einbrennlack auf Alkylmelaminharzbasis, einschichtig 30 μm		
20	DIN-Salzsprühnebelprüfung Unterrostungsbreite ϕ [mm] nach 240 [h]	4,0	3,1	2,5

Tabelle 3

Phosphatierung von Stahlblechen in verschiedenen Phosphatierlösungen unter Zusatz von Ameisensäuremethylester

5	Phosphatier- und Prüfverfahren	Daten und Ergebnisse (Prozente = Gewichtsprozente)	
10	Phosphatierbad	20,0 % CH_3OH ; 0,1 % Nitrobenzol; 5,0 % H_2O ; 0,7 % H_3PO_4 ; 0,1 % Harnstoff; 0 bis 0,5 % Ameisen- säuremethylester; Rest CH_2Cl_2	
		Ameisensäureester (%)	
		0	0,5
		zum Vergleich	erfindungsgemäß
	Tauchzeit [sec]	60	60
15	Ø Massenzunahme $[\text{mg}/\text{m}^2]$	960	1 010
	Lackaufbau für Testung	2-Komponenten-Epoxidharz-Grün- dierung, einschichtig 30 μm	
20	DIN-Salzsprühnebelprüfung		
	Unterrostungsbreite Ø [mm]	3,0	2,1
	nach 240 [h]		

Patentansprüche:

1. Homogene Phosphatierlösungen auf Basis niedrig siedender Halogenkohlenwasserstoffe, die wäßrige Phosphorsäure, Methanol oder
5 ein überwiegend aus Methanol bestehendes Alkoholgemisch, Nitroaromaten, Harnstoffe und gegebenenfalls als Stabilisatoren, Inhibitoren oder Beschleuniger bekannte Verbindungen enthalten, dadurch gekennzeichnet,
daß sie zusätzlich 0,01 bis 2,0 Gewichtsprozent Ameisensäure-
10 ester mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkoholteil als aktivierenden Kristallkeimbildner enthalten.
2. Homogene Phosphatierlösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
15 daß sie den Ameisensäureester in einer Konzentration von 0,1 bis 1 Gewichtsprozent enthält.
3. Homogene Phosphatierlösungen nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet,
20 daß sie Ameisensäuremethylester enthalten.

h

5

10



10 µm

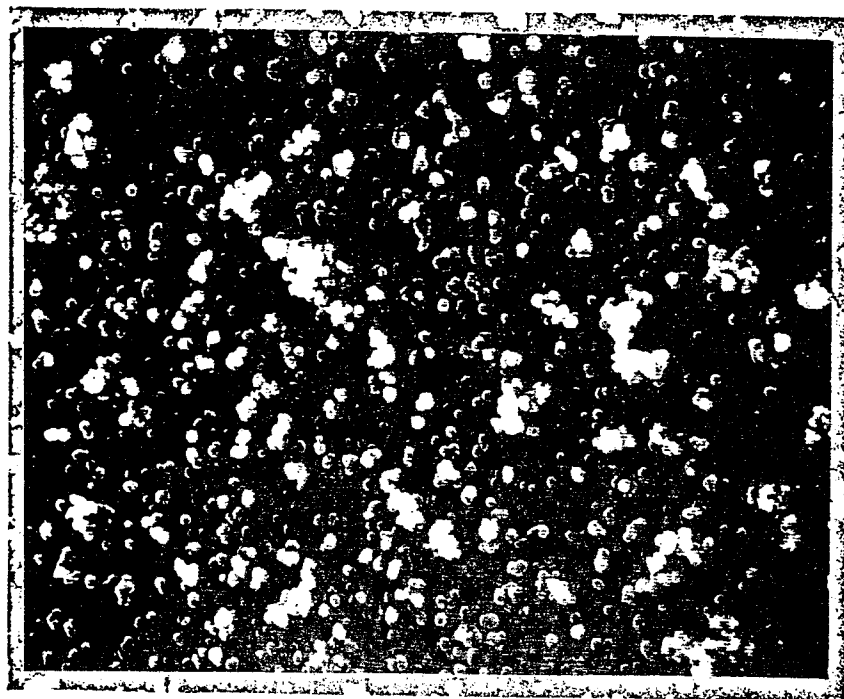
Abbildung 1 a:

- 15 REM-Aufnahme einer Phosphatschichtoberfläche (siehe Tabelle 1)
Maßstab 2 000 : 1

20

25

30



10 µm

Abbildung 1 b:

- REM-Aufnahme einer Phosphatschichtoberfläche (siehe Tabelle 1)
Maßstab 2 000 : 1

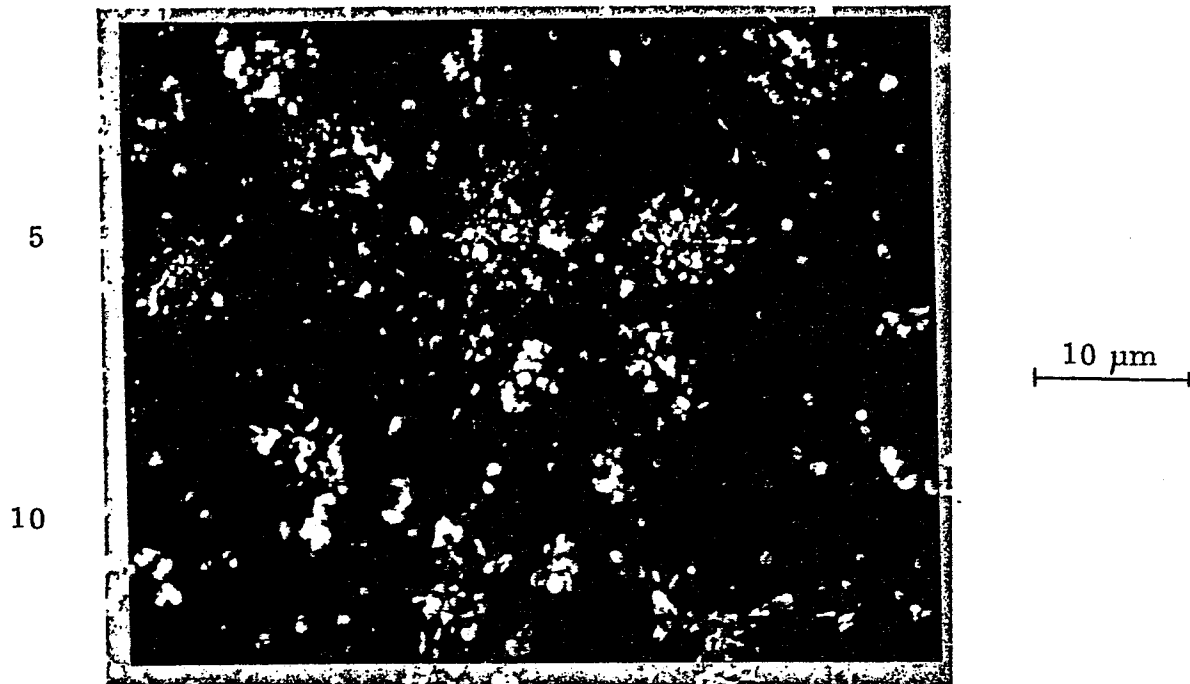


Abbildung 1 c:

- 15 REM-Aufnahme einer Phosphatschichtoberfläche (siehe Tabelle 1)
Maßstab 2 000 : 1

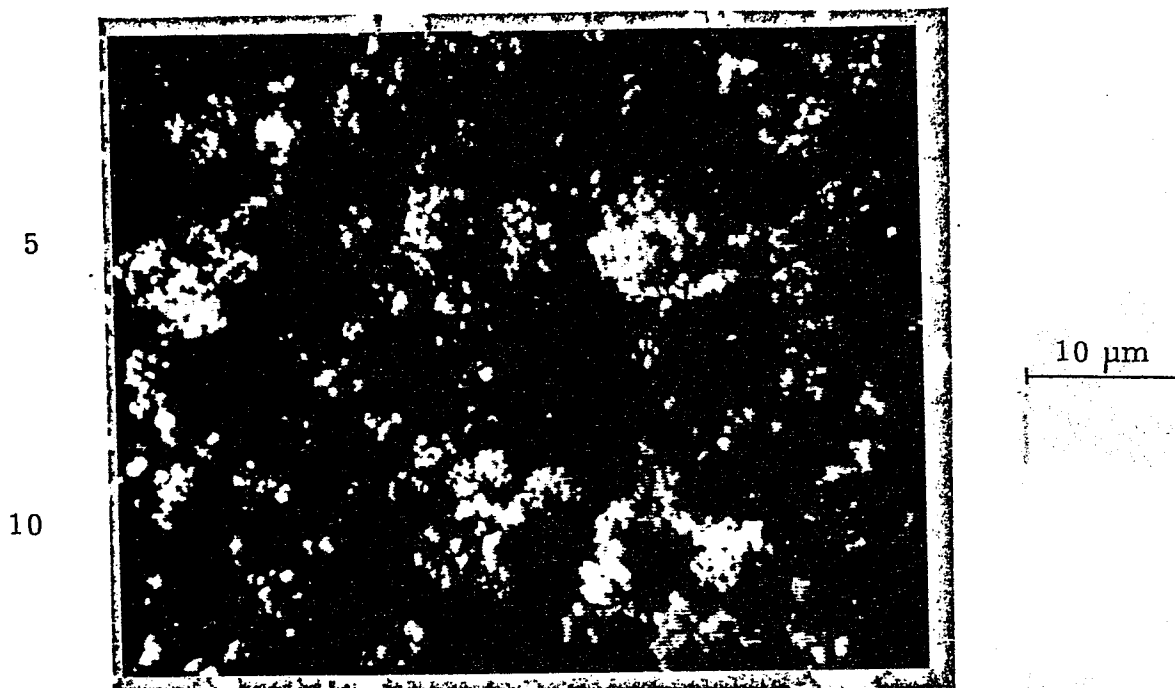


Abbildung 2 a:

15 REM-Aufnahme einer Phosphatschichtoberfläche (siehe Tabelle 2)
Maßstab 2 000 : 1

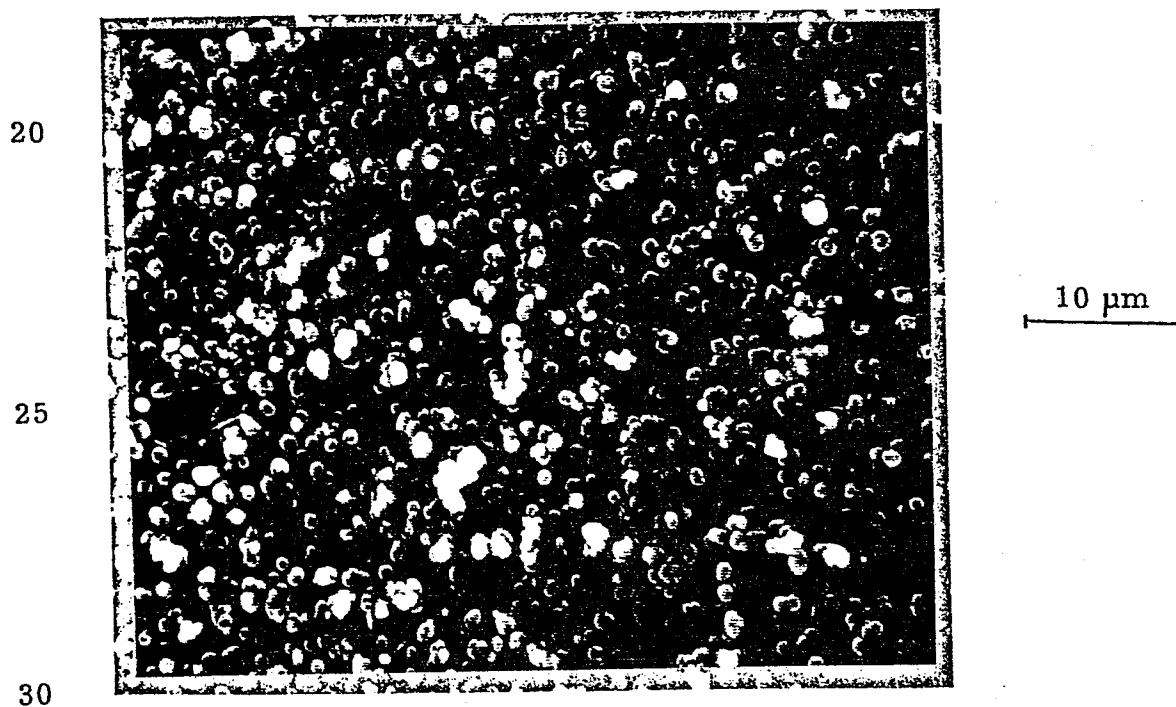


Abbildung 2 b:

REM-Aufnahme einer Phosphatschichtoberfläche (siehe Tabelle 2)
Maßstab 2 000 : 1



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 83100471.8
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
D, Y	DE - B2 - 2 611 789 (DIAMOND SHAMROCK CORPORATION) * Ansprüche *	1	C 23 F 7/08 C 23 F 7/10
D, Y	DE - B2 - 2 611 790 (DIAMOND SHAMROCK CORPORATION) * Ansprüche *	1	
Y	SOVIET INVENTIONS ILLUSTRATED, Sektion Ch, Woche D43, 2. Dezember 1981 DERWENT PUBLICATIONS LTD., London, M13 * SU-800-240 (SARAT UNIV CHEM RES) *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C 23 F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 13-05-1983	Prüfer SLAMA
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			