

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 111 223
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83111813.8

(51) Int. Cl.³: C 23 F 7/08

(22) Anmeldetag: 25.11.83

(30) Priorität: 03.12.82 DE 3244715

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.06.84 Patentblatt 84/25(64) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT SE(71) Anmelder: Gerhard Collardin GmbH
Widdersdorfer Strasse 215 Postfach 30 04 09
D-5000 Köln(DE)(72) Erfinder: Gottwald, Karl-Heinz
Auf dem Deuschen 10
D-5042 Erftstadt(DE)(72) Erfinder: Opitz, Reinhard
Wirtelstrasse 35
D-5160 Düren(DE)

(54) Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen sowie hierfür geeignete Badlösungen.

(57) Beschrieben wird ein Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen, insbesondere von Eisen, Stahl und verzinktem Stahl, durch deren Behandlung mit wäßrigen, sauren Zinkphosphat-Bädern bei nur mäßig erhöhten Temperaturen im Bereich von 22 - 38 °C. Man arbeitet hierbei mit Bädern, die folgenden Bedingungen entsprechen:

2 - 6 g/l Zn
4 - 23 g/l PO_4^{3-}
Gehalt an freier Säure 0,05 - 0,4 Punkte
pH 3,0 - 4,0

Vorzugsweise liegt das Verhältnis $\text{Zn}/\text{PO}_4^{3-}$ im Bereich von 1:2 - 1:11. Die Bäder können vorzugsweise Nickel (II)-Ionen enthalten, wobei der Nickelgehalt das Verhältnis Zn/Ni von 1/0,5 nicht überschreitet. Bei diesem Verfahren resultieren eisenhaltige Zinkphosphat-Schichten mit einem Eisengehalt von 5 - 20 Gew.-%. Das Verfahren dient insbesondere zur Vorbehandlung für eine nachfolgende katodische Elektrotauchlackierung.

EP 0 111 223 A1

Widdersdorfer Str. 215
5000 Köln, den 1.12.1982

GERHARD COLLARDIN
GMBH
HF/Se /KK

P a t e n t a n m e l d u n g

D 6635 EP

"Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen sowie hierfür geeignete Badlösungen"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Phosphatierung von Metallen, insbesondere Eisen, Stahl und verzinktem
5. Stahl mit wäßrigen, sauren Bädern, die Zinkphosphat und gewünschtenfalls übliche aktivierende und/oder die Schichtbildung verbessernde Zusatzstoffe enthalten. Das neue Verfahren eignet sich insbesondere als Vorbehandlung der Metalloberflächen für eine nachfolgende katoische Elektro-
10 tauchlackierung.

Zur Phosphatierung von Metalloberflächen sind heute eine Mehrzahl charakteristischer Badtypen und damit verbundener Verfahrensbedingungen bekannt. Die klassischen Zinkphosphatbäder arbeiten im vergleichsweise hohen Temperaturbereich von 50 - 60 °C und bilden auf der Metalloberfläche
15 im wesentlichen eisenfreie Zinkphosphatschichten aus. In einer späteren Entwicklung wird mit vergleichsweise zinkarmen und phosphatreichen Bädern - ebenfalls bei vergleichsweise höheren Temperaturen - der Einbau von Eisen in die abgeschiedenen Zinkphosphatschichten und damit die Ausbildung besonders erwünschter stabiler Zinkphosphatschichten ermöglicht. So schildert die DE-OS 22 32 067 wäßrige, saure
20 Phosphatierlösungen mit einem Gewichtsverhältnis von Zn : $PO_4 = 1 : (12 - 110)$ zur Oberflächenbehandlung von Metallen.
25 Die dünnen und gleichmäßigen Phosphatüberzüge sind insbesondere als Grundlage für die anschließende Elektrotauchlackierung besonders geeignet. Als Beschleuniger für sol-

...

che Phosphatierungsbäder sind beispielsweise Nitritionen und/oder aromatische Nitroverbindungen bekannt, - vergleiche DE-OS 30 04 927.

Demgegenüber will die offengelegte europäische Patentanmeldung 0056881 eine Verbesserung dadurch erreichen, daß
5 im Temperaturbereich von 30 - 60 °C mit chlorathaltigen Zinkphosphatlösungen gearbeitet wird, die 0,5 - 1,5 g/l Zn, 0,4 - 1,3 g/l Ni, 10 - 26 g/l P_2O_5 und 0,8 - 5 g/l ClO_3 enthalten, denen kein Nitrit zugesetzt wird und in
10 denen das Gewichtsverhältnis von Zn : Ni auf einen Wert zwischen 1 : (0,5 - 1,5), Zn : P_2O_5 auf einen Wert zwischen 1 : (8 - 85) und freiem P_2O_5 : Gesamt- P_2O_5 auf einen Wert zwischen (0,005 (bei ca. 30 °C) - 0,06 (bei ca. 60 °C)) : 1 eingestellt ist. Von ausschlaggebender Bedeutung für
15 die Qualität der nach diesem Verfahren erzeugten Phosphatschichten soll die Einhaltung des Konzentrationsverhältnisses zwischen Zn und P_2O_5 sein. Bei einem Umrechnungsfaktor $P_2O_5 \longrightarrow PO_4$ von 1,338 liegt die Untergrenze dieses Verhältnisses ($Zn/P_2O_5 = 1/8$) bei 10,7 Gewichtsteilen PO_4
20 je 1 Gewichtsteil Zn.

Alle diese Vorschläge des Standes der Technik arbeiten mit vergleichsweise hohen Gesamtsäuregehalten, oder mit anderen Worten: mit einem nicht unbeträchtlichen Chemikalienverbrauch je Volumeneinheit der wäßrigen Behandlungslösung.
25 Eine Verringerung dieses Chemikalienbedarfes könnte die Wirtschaftlichkeit solcher Phosphatierungsverfahren ganz erheblich verbessern. So kann beispielsweise der durch Ausschleppung bedingte Stoffverlust deutlich vermindert werden. Insgesamt wird damit der Chemikalienverbrauch ver-
30 ringert.

...

Die Erfindung geht von der Aufgabe aus, im Rahmen des an sich bekannten Wissens zur Phosphatierung von Metalloberflächen saure, wäßrige Zinkphosphat enthaltende Bäder vorzuschlagen, die insbesondere mit deutlich niedrigerem Gehalt an Gesamtsäure arbeiten. Gleichzeitig soll aber die Herstellung qualitativ hochwertiger Zinkphosphatschichten sichergestellt sein, die insbesondere durch vergleichsweise hohe Eisengehalte gekennzeichnet sind und sich dementsprechend ganz besonders für eine nachfolgende katodische Elektrotauchlackierung eignen. Gleichzeitig will die Erfindung einen Verfahrenstyp ermöglichen, der bei sehr niedrigen Temperaturen wirkungsvoll gefahren werden kann.

Die Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabenstellung geht von der Feststellung aus, daß durch die Kombination bestimmter Badparameter die wirkungsvolle Senkung des Gehaltes an Gesamtsäure und damit die gewünschte Verringerung des Chemikalienbedarfes möglich wird, daß aber gleichzeitig mit diesen Bädern bei Temperaturen unter 40 °C wirkungsvoll die gewünschten eisenhaltigen Zinkphosphatschichten abgeschieden werden können.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform ein Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen, insbesondere von Eisen, Stahl und verzinktem Stahl, durch deren Behandlung mit wäßrigen, sauren Zinkphosphatbädern bei nur mäßig erhöhten Temperaturen.

Das neue Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man im Temperaturbereich von 22 - 38 °C mit Phosphatierungsbädern arbeitet, die den folgenden Bedingungen entsprechen: 2 - 6 g/l Zink, 4 - 23 g/l PO_4^{3-} , Gehalt an freier Säure 0,05 - 0,4 Punkte und pH-Wert des Bades 3,0 - 4,0.

Die Bestimmung des Gehaltes an freier Säure nach der Punktzahl ebenso wie die später noch erörterte Punktzahl zur Gesamtsäure erfolgt dabei nach den hier einschlägigen anerkannten Methoden (vergleiche beispielsweise "Die Phosphatierung von Metallen", Leuze-Verlag/Saulgau, 1974, S. 274 - 277):

Die Punktzahl der freien Säure entspricht dem Verbrauch an ml an n/10 NaOH bei der Titration von 10 ml-Badlösung bis zum Umschlag der ersten H_3PO_4 -Stufe (Indikator Methylorange oder Bromphenolblau).

Punktzahl der Gesamtsäure entsprechend dem Verbrauch an ml von n/10 NaOH bei der Titration von 10 ml-Badlösung gegen Phenolphthalein als Indikator.

Das erfindungsgemäße Verfahren setzt damit also - insbesondere gegenüber den zitierten Druckschriften des Standes der Technik - vergleichsweise hohe Gehalte an Zink in der Badlösung ein, gleichzeitig werden jedoch nur beschränkte Mengen an Phosphationen - und letztlich damit nur beschränkte Mengen an Gesamtsäure - verwendet. Bevorzugt wird mit Bädern gearbeitet, in denen das Verhältnis $\text{Zn}/\text{PO}_4^{3-}$ im Bereich von 1 : 2 bis höchstens 1 : 11, vorzugsweise höchstens bis 1 : 10,5 oder 10 liegt. Die Erfindung erschließt die Möglichkeit, Bäder einzusetzen, in denen dieses Verhältnis von $\text{Zn}/\text{PO}_4^{3-}$ deutlich innerhalb der niedrigeren Werte des angegebenen maximalen Arbeitsbereiches liegt. So kann mit Verhältnissen $\text{Zn}/\text{PO}_4^{3-}$ im Bereich von 1 : 2 bis 1 : 8 und insbesondere im Bereich von 1 : 2 bis 1 : 4 gearbeitet werden.

Bezüglich des PO_4^{3-} -Gehaltes des Bades bedeutet das absolut gesehen, daß mit vergleichsweise geringen Konzentrationen des PO_4^{3-} -Werts gearbeitet werden kann. So liegt dieser PO_4^{3-} -Gehalt bevorzugt im Bereich von etwa 4 - 15 g/l Badlösung, vorzugsweise bis maximal 13 g/l Badlösung. Besonders zweckmäßig wird erfindungsgemäß mit einem PO_4^{3-} -Gehalt im Bereich von etwa 4 - 8 g/l Badlösung gearbeitet.

Es ist weiterhin bevorzugt, innerhalb des genannten Gesamtbereiches für Zink auch wiederum den niedrigeren Bereich auszuwählen, also daß in einer besonders zweckmäßigen Ausführungsform der Erfindung der Gehalt an Zink im Phosphatierungsbad im Bereich von 2 - 4 g/l Badlösung liegt. Der bevorzugte Gehalt an freier Säure liegt im Bereich von 0,1 - 0,2 Punkten. Der bevorzugte pH-Bereich für diese Phosphatierungsbäder der Erfindung liegt im Bereich von etwa 3,5 - 4,0. Mit Bädern dieser Art kann wirkungsvoll im Temperaturbereich von 28 - 38 °C gearbeitet werden.

Entscheidend für das erfindungsgemäße Verfahren und die damit erhaltenen Ergebnisse ist, daß durch die erfindungsgemäß bestimmt ausgewählte Parameter-Kombination die Ausbildung von Zinkphosphatschichten eines hohen Eisengehaltes möglich wird. In der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden solche Zinkphosphatschichten mit Eisengehalten im Bereich von etwa 5 - 20 Gew.-% geschaffen. Damit entstehen im erfindungsgemäßen Verfahren Phosphatierungsschichten, die - vermutlich auf Grund ihres hohen Gehaltes an Phosphophyllit - beim nachfolgenden Einsatz in der kathodischen Elektrotauchlackierung die erwünschte hohe Stabilität aufweisen.

Im Rahmen der erfindungsgemäßen Zielsetzung wird bevorzugt mit Phosphatierungsbädern gearbeitet, deren Gehalt an Gesamtsäure zahlenmäßig begrenzte Werte im Bereich von etwa 30 Punkten nicht überschreitet. Geeignet sind für das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere Phosphatierungsbäder mit einem Gehalt an Gesamtsäure im Bereich von 8 - 30 Punkten, bevorzugt im Bereich von etwa 9 - 15 Punkten.

Im übrigen können in den erfindungsgemäßen Phosphatierungslösungen die in Bädern dieser Art üblichen Hilfskomponenten bzw. -bestandteile mit verwendet werden. Von besonderer Bedeutung ist dabei allerdings, daß die bis heute übliche Mitverwendung von Mangan nicht erforderlich ist. Hier liegt ein wichtiger Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens gegen andere charakteristische Bäder des Standes der Technik, insbesondere gegenüber den sogenannten Niedrig-Zink-Bädern, die bei vergleichsweise höherer Temperatur arbeiten.

Übliche aktivierende Zusatzstoffe umfassen Komponenten wie Chlorat, Nitrat, Nitrit, Wasserstoffperoxid, aromatische Nitroverbindungen, einfache und/oder komplexe Fluoride und/oder organische und/oder anorganische Komplexbildner. Im einzelnen gilt hier das Folgende:

Die Mitverwendung von Chlorat empfiehlt sich in aller Regel. Der Chloratgehalt liegt zweckmäßig im Bereich von etwa 0,1 - 30 g/l Badlösung, vorzugsweise im Bereich von etwa 1,5 - 10 g/l Badlösung. Eventuell mitverwendete Nitrationen liegen zweckmäßigerweise im Konzentrationsbereich von 1 - 10 g/l Badlösung. Sollen Nitritationen im Bad zum Einsatz kommen, so eignet sich hier besonders der Bereich von 0,01 - 1 g/l Badlösung. Im gleichen Bereich kann Wasserstoffperoxid zum Einsatz kommen. Aromatische Nitrover-

bindungen, insbesondere 3-Nitrobenzolsulfonsäure oder ihre Salze, aber auch andere Vertreter dieser Stoffklasse, z. B. Nitroresorcin oder Nitrobenzoesäure sind bekannte Beschleuniger in Phosphatierungsbädern. Verbindungen dieser Art werden zweckmäßigerweise in Mengen von 0,01 - 2 g/l Badlösung mit verwendet.

In an sich bekannter Weise kann die Schichtbildung auf den Metalloberflächen durch Zusätze von einfachen und/oder komplexen Fluoriden verbessert werden. Der Gehalt an Fluoridionen liegt zweckmäßigerweise im Bereich von 0,01 - 2 g/l Badlösung. Daneben oder statt dessen kann als komplexes Fluorid beispielsweise das SiF_6^{2-} -Ion zum Einsatz kommen, wobei auch hier Konzentrationsbereiche von etwa 0,01 - 2 g/l Badlösung bevorzugt sind.

Die Lösungen können weiterhin an sich bekannte Komplexbildner organischen oder anorganischen Ursprungs enthalten. Geeignete organische Komplexbildner sind beispielsweise Weinsäure oder Tartrat, Hydroxy-ethylen-diamino-triessigsäure oder deren Salze, Gluconsäure oder deren Salze und/oder Zitronensäure bzw. ihre Salze. Anorganische Komplexbildner sind Polyphosphate, beispielsweise Tripolyphosphat oder Hexamethaphosphat. Komplexbildner dieser Art liegen üblicherweise im Bad in Mengen von 0,01 - 5 g/l vor.

Neben Zink kann das Behandlungsbad weitere Metallkationen, insbesondere zweiwertige Metallkationen, enthalten. Bevorzugt kann die Mitverwendung von Nickel (II)- im Phosphatierungsbad sein. Dabei ist jedoch in den bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung der Nickelgehalt im Verhältnis zum Zink beschränkt und erreicht höchstens diesen Zinkgehalt. Vorzugsweise wird jedoch das Verhältnis Zn/Ni von etwa 1/0,5 nicht überschritten. Bevorzugte Nickelgehalte können im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre im Bereich von etwa 0,01 - 1 g/l Badlösung liegen.

...

Es kann zweckmäßig sein - ist aber keineswegs erforderlich - vor der Anwendung der erfindungsgemäßen Phosphatierungsbänder die zu behandelnden Metalloberflächen einer an sich bekannten Aktivierung zu unterwerfen. Geeignet sind hier beispielsweise entsprechende Aktivierungsmittel auf Basis von Titanphosphat.

Erfindungsgemäß ausgebildete Zinkphosphatschichten mit hohem Eisengehalt eignen sich zwar für alle Anwendungsarten bis heute bekannter Phosphatschichten, sie weisen jedoch besondere Vorzüge für eine nachfolgende katodische Elektrotauchlackierung auf. Sie zeigen hier hohe Beständigkeit des Lackfilmes gegen Lackunterwanderung bei korrosiver Beanspruchung sowie hohe und zufriedenstellende Werte der Lackhaftung zum metallischen Untergrund. Praktische Anwendung findet das erfindungsgemäße Verfahren damit beispielsweise bei der Phosphatierung von Autokarosserien.

Bestimmte Ausführungsformen der Erfindung sind in den folgenden Beispielen geschildert.

Beispiel 1

Ein Konzentrat wurde hergestellt aus

- 5 58 g ZnO
 1 g NiCO_3
 125 g H_3PO_4
 46 g HNO_3
 1 g Weinsäure
 50 g NaClO_3
 und Wasser auf 1 000 g.

- 10 Dieses Konzentrat wurde verdünnt, um eine Lösung mit
 0,18 % Zn, 0,002 % Ni, 0,46 % PO_4 , 0,17 % NO_3 , 0,004 % Tar-
 trat und 0,15 % ClO_3 zu ergeben, die eine Gesamtsäure-
 Punktzahl von 9,8 aufweist. Die freie Säure wurde durch
 Zusatz von Natriumhydroxid auf einen pH im Bereich
15 3,5 - 4 reduziert.

 Stahlteile wurden 2 Minuten im Spritzen bei 40 °C mit
 einer alkalischen Reinigungslösung gereinigt und mit Wasser
 gespült. Die Teile wurden dann 2 Minuten im Spritzen bei
 35 °C mit der oben beschriebenen Arbeitslösung phosphatiert.

- 20 Die Teile wurden anschließend mit Wasser gespült, mit de-
 stilliertem Wasser nachgespült und durch Blasen mit Druck-
 luft getrocknet. Danach wurden die Teile mit einem kato-
 dischen Elektrotauchlack beschichtet und 20 Minuten durch
 Erwärmen bei 185 °C getrocknet. Die Trockenfilmdicke des
25 Anstrichs betrug 18 µm. Die Teile wurden dann mit Einzel-
 schnitten versehen und dem Salzsprühtest DIN 50021 für
 240 Stunden unterworfen. Die Auswertung nach DIN 53167 er-
 gab eine Unterwanderung von < 0,1 mm. Daraus ergibt sich,
 daß die vorgeschlagene Arbeitsweise trotz der niedrigen
30 Behandlungstemperatur einen guten Überzug ergibt.

Beispiel 2

Ein Konzentrat wurde hergestellt aus

5 100 g ZnO
 288 g H₃PO₄
 32 g HNO₃
 40 g Na ClO₃
 4 g Gluconsäure
 und Wasser auf 1 000 g.

10 Dieses Konzentrat wurde verdünnt, um eine Lösung mit 0,48 %
Zn, 1,68 % PO₄, 0,19 % NO₃, 0,19 % ClO₃ und 0,024 % Gluco-
nat zu ergeben, die eine Gesamtsäure-Punktzahl von 25,5
aufweist. Die freie Säure wurde durch Zusatz von Natrium-
hydroxid auf einen pH im Bereich 3,5 - 4 reduziert. An-
schließend wurden der Lösung 0,1 gl⁻¹ NaNO₂ zugesetzt.

15 Stahlteile wurden 5 Minuten im Tauchen bei 50 °C mit einer
alkalischen Reinigungslösung gereinigt und dann mit Wasser
gespült. Die Teile wurden dann 5 Minuten im Tauchen bei
32 °C mit der oben beschriebenen Arbeitslösung phosphatiert.
20 Danach wurden die Teile mit Wasser gespült, mit destillier-
tem Wasser nachgespült und dann durch Blasen mit Druckluft
getrocknet. Anschließend wurden die Teile mit einem kato-
dischen Elektrotacklack beschichtet und 20 Minuten durch
Erwärmen bei 185 °C getrocknet.

25 Die Trockenfilmdicke des Anstrichs betrug 18 µm. Die Teile
wurden dann mit Einzelschnitten versehen und dem Salzsprüh-
test DIN 50021 für 240 Stunden unterworfen. Die Auswertung
nach DIN 53167 ergab eine Unterwanderung von <0,1 mm.
Daraus ergibt sich, daß die vorgeschlagene Arbeitsweise
trotz der niedrigen Behandlungstemperatur einen guten
30 Überzug ergibt.

Beispiel 3

Ein Konzentrat wurde hergestellt aus

- 5 60 g ZnO
 125 g H_3PO_4
 50 g HNO_3
 50 g $NaClO_3$
 1 g H_2SiF_6
 1 g HF
 2 g 3-Nitrobenzolsulfosäure
10 und Wasser auf 1 000 g.

Dieses Konzentrat wurde verdünnt, um eine Lösung mit
0,34 % Zn, 0,85 % PO_4 , 0,34 % NO_3 , 0,27 % ClO_3 , 0,007 % Si
F₆, 0,007 % F und 0,014 % 3-Nitrobenzolsulfosäure zu erge-
ben, die eine Gesamtsäure-Punktzahl von 14,4 aufweist. Die
15 freie Säure wurde durch Zusatz von Natriumhydroxid auf
einen pH im Bereich 3,5 - 4 reduziert.

Stahlteile wurden 2 Minuten im Spritzen bei 40 °C mit
einer alkalischen Reinigungslösung gereinigt und dann mit
Wasser gespült. Die Teile wurden dann 1 Minute im Spritzen
20 und 2 Minuten im Tauchen bei 32 °C mit der oben beschrie-
benen Arbeitslösung phosphatiert. Danach wurden die Teile
mit Wasser gespült, mit destilliertem Wasser nachgespült
und durch Blasen mit Druckluft getrocknet. Anschließend
wurden die Teile mit einem katodischen Elektrotauchlack
25 beschichtet und 20 Minuten durch Erwärmen bei 185 °C ge-
trocknet.

Die Trockenfilmdicke des Anstrichs betrug 18 µm. Die Teile
wurden dann mit Einzelschnitten versehen und dem Salzsprüh-
test DIN 50021 für 240 Stunden unterworfen. Die Auswertung
30 nach DIN 53167 ergab eine Unterwanderung von < 0,1 mm.
Daraus ergibt sich, daß die vorgeschlagene Arbeitsweise
trotz der niedrigen Behandlungstemperatur einen guten
Überzug ergibt.

...

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen, insbesondere von Eisen, Stahl und verzinktem Stahl, durch deren Behandlung mit wäßrigen, sauren Zinkphosphat-Bädern
5 bei nur mäßig erhöhten Temperaturen, dadurch gekennzeichnet, daß man im Temperaturbereich von 22 - 38 °C mit Bädern arbeitet, die den folgenden Bedingungen entsprechen:
- 2 - 6 g/l Zn
4 - 23 g/l PO_4^{3-}
10 Gehalt an freier Säure 0,05 - 0,4 Punkte
pH 3,0 - 4,0
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Bäder einsetzt, in denen das Verhältnis $\text{Zn}/\text{PO}_4^{3-}$ im Bereich von 1 : 2 bis 1 : 11, vorzugsweise im Bereich von
15 1 : 2 bis 1 : 4 liegt.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Bäder einsetzt, deren PO_4^{3-} -Gehalt 4 - 15 g/l, insbesondere 4 - 8 g/l beträgt.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 3, dadurch gekennzeichnet,
20 daß man Bäder einsetzt, die den folgenden Bedingungen entsprechen:
- 2 - 4 g/l Zn
bevorzugter Gehalt an freier Säure 0,1 - 0,2 Punkte
pH 3,5 - 4,0.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung bei Temperaturen von 28 - 38 °C durchführt.
6. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß Bäder eingesetzt werden, die zusätzlich Nickel-(II)-Ionen enthalten, wobei bevorzugt der Nickelgehalt das Verhältnis Zn/Ni von 1/0,5 nicht überschreitet.
7. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß eisenhaltige Zinkphosphatschichten mit einem Eisengehalt von 5 - 20 Gew.-% ausgebildet werden.
8. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß mit Bädern gearbeitet wird, deren Gehalt an Gesamtsäure im Bereich von 8 - 30 Punkten, insbesondere im Bereich von 9 - 15 Punkten, liegt.
9. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß Bäder eingesetzt werden, die übliche aktivierende und/oder die Schichtbildung verbessernde Zusatzstoffe, wie Chlorat, Nitrat, Nitrit, Wasserstoffperoxid, aromatische Nitroverbindungen, einfache und/oder komplexe Fluoride und/oder Komplexbildner enthalten.
10. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, daß es als Vorbehandlung für eine nachfolgende kato-dische Elektrotauchlackierung eingesetzt wird.
11. Wäbrig saures Behandlungsbad für die Phosphatierung von Metalloberflächen, insbesondere von Eisen, Stahl und verzinktem Stahl, dadurch gekennzeichnet, daß seine Zusammensetzung den folgenden Bedingungen entspricht:
- 2 - 6 g/l Zn
4 - 23 g/l PO_4^{3-}
Gehalt an freier Säure 0,05 - 0,4 Punkte

Gehalt an Gesamtsäure 8 - 30 Punkte

Verhältnis $\text{Zn}/\text{PO}_4^{3-}$ 1 : 2 bis 1 : 11

pH 3,0 - 4,0

- 5 12. Wäßriges Behandlungsbad nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß seine Zusammensetzung den folgenden Bedingungen entspricht:

2 - 4 g/l Zn^{2+}

4 - 13 g/l PO_4^{3-}

Gehalt an freier Säure 0,1 - 0,2 Punkte

- 10 Gehalt an Gesamtsäure 9 - 15 Punkte

Verhältnis $\text{Zn}/\text{PO}_4^{3-}$ 1 : 2 bis 1 : 4

pH 3,5 - 4,0

sowie zusätzlich enthaltend übliche aktivierende und/oder die Schichtbildung verbessernde Zusatzstoffe.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0111223

Nummer der Anmeldung

EP 83 11 1813

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
X	FR-A-2 389 683 (SOC. CONT. PARKER) * Patentansprüche 1,4,5,10,11,14,15; Seite 4, Zeile 24 - Seite 5, Zeile 10 *	1-3,5,6,8,9-11	C 23 F 7/08
X,Y	FR-A-1 342 472 (FARBWERKE HOECHST) * Patentansprüche; Beispiel 3, Zeile 4 *	1,5,8,9,11,12	
Y	EP-A-0 036 689 (METALLGESELLSCHAFT A.G.) * Patentansprüche 3-8; Seite 4, Zeile 9 - Seite 5, Zeile 31 *	1-11	
A	DE-A-2 155 670 (AMCHEM) * Patentansprüche 1-5,13-16 *	1-11	
P,X	EP-A-0 069 950 (SOC. CONT. PARKER) * Patentansprüche 1,5,6-10; Beispiel 1; Seite 7 *	1-6,8-11	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 07-03-1984	Prüfer TORFS F.M.G.
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 : nichtschriftliche 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			