

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **84111060.4**

51 Int. Cl.⁴: **C 23 C 22/83**

22 Anmeldetag: **17.09.84**

30 Priorität: **07.01.84 DE 3400339**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.07.85 Patentblatt 85/31

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT NL SE

71 Anmelder: **Gerhard Collardin GmbH**
Widdersdorfer Strasse 215 Postfach 30 04 09
D-5000 Köln(DE)

72 Erfinder: **Opitz, Reinhard**
Wirtelstrasse 35
D-5160 Düren(DE)

72 Erfinder: **Hosemann, Kurt**
Mozartstrasse 9
D-5177 Titz-Rödingen(DE)

72 Erfinder: **Portz, Heinz**
An der grünen Furt 6
D-5064 Rösrath(DE)

54 **Verfahren zur Nachpassivierung von phosphatierten Metalloberflächen unter Verwendung von Titan- und/oder Mangan- und/oder Cobalt- und/oder Nickel- und/oder Kupfer-Kationen enthaltenden Lösungen.**

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Nachpassivierung von phosphatierten Metalloberflächen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man phosphatierte Oberflächen aus Eisen, Stahl, verzinktem Stahl oder Aluminium mit Wasser spült, mit Ti(IV)- und/oder Mn(II)- und/oder Co(II)- und/oder Ni(II)- und/oder Cu(II)-Kationen enthaltenden wässrigen Lösungen im Temperaturbereich von bis 120°C behandelt und anschließend mit Wasser spült und gegebenenfalls trocknet.

05

10 - Verfahren zur Nachpassivierung von phosphatierten
Metalloberflächen unter Verwendung von Titan-
und/oder Mangan- und/oder Cobalt- und/oder Nickel-
und/oder Kupfer-Kationen enthaltenden Lösungen

15

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Nachpassivierung von phosphatierten Metalloberflächen.

20

25

30

Der Schutz metallischer Oberflächen, insbesondere der Schutz von Eisen- und Stahloberflächen durch phosphathaltige Überzüge ist seit langer Zeit bekannt. Dabei werden die sog. "nicht-schichtbildende Phosphatierung", d.h. die Verwendung von Alkali- und/oder Ammoniumorthophosphatlösungen zur Erzeugung von Eisenphosphatschichten, in denen das Eisenion aus der zu überziehenden metallischen Oberfläche stammt, und die sog. "schichtbildende Phosphatierung" unterschieden, bei der auf Metalloberflächen unter Verwendung von Zink- oder Zink-/Calciumphosphat-Lösungen Zinkphosphatschichten bzw. Zink-Calciumphosphat-Schichten gebildet werden.

35

Derartige Phosphatschichten verbessern nicht nur den Korrosionsschutz der Metalloberflächen, sondern erhöhen auch die Haftung für auf die Oberfläche zu

- 05 applizierende Lacke. Zudem können sie in bestimmten Fällen dazu beitragen, die Eigenschaften von Metallblechen bei der Kaltumformung und bei der Anwendung von Tiefziehverfahren zu verbessern.
- 10 In Abhängigkeit von der Zusammensetzung der für die Phosphatierung verwendeten Lösung, dem für das Phosphatierverfahren verwendeten Beschleuniger, dem Verfahren der Aufbringung der Phosphatierlösung auf die Metalloberflächen und/oder auch weiteren Verfahrens-
- 15 parametern ist die Phosphatschicht auf den Metalloberflächen nicht vollständig geschlossen. Es verbleiben vielmehr mehr oder weniger große "Poren", die im Zuge einer sog. "Nachpassivierung" geschlossen werden müssen, um korrodierenden Einflüssen auf die Metallober-
- 20 flächen keinen Angriffspunkt zu lassen.
- Es ist seit langer Zeit bekannt, für diese Zwecke Chromsalze enthaltende Lösungen zu verwenden. Insbesondere wird die Korrosionsbeständigkeit der durch Phosphatierung erzeugten Überzüge durch eine Nachbe-
- 25 handlung der Oberflächen mit Lösungen, die Chrom(VI) enthalten, erheblich verbessert.
- Ein wesentlicher Nachteil der Verwendung von Chrom-
- 30 salze enthaltenden Lösungen besteht darin, daß derartige Lösungen hochtoxisch sind. Außerdem wird verstärkt eine unerwünschte Blasenbildung bei der nachfolgenden Applikation von Lacken oder anderen Überzugsmaterialien beobachtet.

Deswegen wurden zahlreiche weitere Möglichkeiten zur Nachpassivierung phosphatierter Metalloberflächen vorgeschlagen, wie z.B. die Verwendung von Zirkoniumsalzen (NL-PS 71 16 498), Cersalzen (DE-OS 23 34 342),
05 polymeren Aluminiumsalzen (DE-OS 23 25 974), Oligo- oder Polyphosphorsäureestern des Inosits in Verbindung mit einem wasserlöslichen Alkali- oder Erdalkalimetallsalz dieser Ester (DE-OS 24 03 022) oder auch Fluoriden verschiedener Metalle (DE-OS 24 28 065).

10 Abgesehen davon, daß Fluoride in für die Nachpassivierung geeigneten Lösungen nur in Ausnahmefällen verwendet werden, da F^- -Ionen, wie auch Sulfat-Ionen, nach allgemeiner Auffassung eher korrosionsfördernd
15 wirken, konnten sich derartige Verfahren in der Anwendung nicht durchsetzen. Vielmehr konnten die steigenden Anforderungen an Korrosionsschutz bisher nur durch versiegelnde Nachspülung mit chromathaltigen wässrigen Lösungen erfüllt werden (vgl. W. Rausch, Die
20 Phosphatierung von Metallen, E. Leuze Verlag, Saulgau (1974)).

Ein weiteres Verfahren zur Behandlung metallischer phosphatierter Oberflächen wird durch die EP-A-
25 0 085 626 offenbart. Nach dem Schritt des Phosphatierens und vor einer Applikation von Überzugsmaterialien werden gemäß der genannten Anmeldung metallische Oberflächen mit Titan(III)-Kationen enthaltenden wässrigen Lösungen behandelt, die einen sauren pH-Wert aufweisen. Das für die Nachpassivierungslösung benötigte Titan(III)-Kation muß dabei in einem vorgelagerten Reaktionsschritt aus Titan(IV) durch Reduktion hergestellt werden, was eine dem eigentlichen Nachpassivierungsschritt vorgelagerte Reduktionsreaktion mit
30
35

entsprechend aufwendigen Produktionsanlagen erfordert. Außerdem enthalten die in der genannten Anmeldung offenbarten Lösungen Anionen, die stark korrosiv auf Anlagenteile wirken (z.B. Cl^- , SO_4^{2-}) und/oder bekanntermaßen den Passivierungsvorgang stören (z.B. F^-).

Der Ersatz chromhaltiger Lösungen, die fast ausschließlich für die Nachpassivierung phosphatierter Metalloberflächen verwendet werden, durch nicht-toxische, keine Blasenbildung hervorrufende Lösungen ist aus den oben genannten Gründen dringend erwünscht. Die Entwicklung eines allgemein und im industriellen Maßstab anwendbaren Verfahrens für die effiziente Nachpassivierung phosphatierter Metalloberflächen ist jedoch eine bisher ungelöste Aufgabe.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist nun ein Verfahren zur Nachpassivierung phosphatierter Metalloberflächen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man diese Oberflächen mit sauren bis neutralen, wässrigen Lösungen im Temperaturbereich von 20 bis 120°C behandelt, die ein oder mehrere zweiwertige Kationen aus der Gruppe Mangan, Cobalt, Nickel und Kupfer und/oder Titan(IV)-Ionen enthalten.

Entsprechend dem vorliegenden Verfahren können Titan(IV) und/oder Mangan(II) und/oder Cobalt(II) und/oder Nickel(II) und/oder Kupfer(II) enthaltende Salze eingesetzt werden, die sich im Temperaturbereich des Verfahrens gut in Wasser lösen. Hierfür kommen insbesondere Salze schwacher organischer Säuren in Frage. Beispiele sind Methanate (Formiate), Ethanate (Acetate), Propanate (Propionate), Butanate (Butyrate) oder 2.4-Pentandionate (Acetylacetonate). Insbesondere

werden (2.4-Pentandionato)-titan(IV)oxid (Titanylacetylacetonat) und/oder Mangan(II)ethanat und/oder Cobalt(II)ethanat und/oder Nickel(II)ethanat und/oder Kupfer(II)ethanat eingesetzt.

05

Für das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung können Lösungen eingesetzt werden, die nur Mangan-Kationen oder nur Cobalt-Kationen oder nur Nickel-Kationen oder nur Kupfer-Kationen oder nur Titan-Kationen
10 - enthalten. Bevorzugt werden Lösungen eingesetzt, die sowohl Nickel(II)- als auch Kupfer(II)-Kationen oder sowohl Mangan(II)- als auch Cobalt(II)-Kationen oder sowohl Cobalt(II)- als auch Nickel(II)- als auch Titan(IV)-Kationen oder auch andere Kombinationen der
15 genannten Kationen enthalten.

Wässrige Lösungen, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Nachpassivierung phosphatierter Metalloberflächen eingesetzt werden, enthalten die genannten
20 Titan- und/oder Mangan- und/oder Cobalt- und/oder Nickel- und/oder Kupferionen in Mengen von jeweils 0,01 bis 10 g . l⁻¹ Anwendungslösung. Insbesondere werden Lösungen mit einem Titangehalt im Bereich von 0,1 bis 1 g . l⁻¹ Anwendungslösung und/oder einem Mangan-
25 gehalt im Bereich von 0,1 bis 1 g . l⁻¹ Anwendungslösung und/oder einem Cobaltgehalt im Bereich von 0,1 bis 1 g . l⁻¹ Anwendungslösung und/oder mit einem Nickelgehalt im Bereich von 0,1 bis 1 g . l⁻¹ Anwendungslösung und/oder einem Kupfergehalt von 0,03 bis
30 1 g . l⁻¹ Anwendungslösung eingesetzt. Der Gesamtgehalt der verwendeten Kationen darf jedoch den Wert von 10 g . l⁻¹ Anwendungslösung nicht überschreiten.

35

Der pH-Wert der Anwendungslösungen liegt im sauren bis neutralen Bereich, d.h. im Bereich von 3,0 bis 7,0. Vorzugsweise werden die Lösungen, beispielsweise unter Verwendung von Ethansäure (Essigsäure) oder Phosphorsäure einerseits oder Natronlauge andererseits so eingestellt, daß sie einen pH-Wert zwischen 4,0 und 5,0 aufweisen.

Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren angewendeten Titan- und/oder Mangan- und/oder Cobalt- und/oder Nickel- und/oder Kupfer-Ionen enthaltenden Lösungen sind im Temperaturbereich von ungefähr 20 bis ungefähr 120°C verwendbar, jedoch wird bevorzugt im Temperaturbereich von 30 bis 50°C gearbeitet. Behandlungszeiten von ungefähr 1 Minute sind ausreichend, um selbst bei diesen Temperaturen eine hervorragende Nachpassivierung der phosphatierten Metalloberflächen zu erreichen.

In der Praxis wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß gereinigte phosphatierte Metalloberflächen zuerst mit Wasser gespült und anschließend gemäß dem vorliegenden Verfahren mit einer sauren, Titan(IV)- und/oder Mangan(II)- und/oder Cobalt(II)- und/oder Nickel(II)- und/oder Kupfer(II)-Kationen enthaltenden Lösung im Temperaturbereich von bevorzugt 30 bis 50°C behandelt werden, die dadurch erhalten werden können, daß man die entsprechenden Kationen in geeigneter Menge enthaltende feste oder flüssige Konzentrate in an sich bekannter Weise in Wasser löst. Für die Behandlung der Metalloberflächen sind Spritzverfahren, Tauchverfahren oder andere, dem Fachmann bekannte Verfahren der Auftragung für die Nachpassivierung, wie

05 z.B. Spritztauchen oder Fluten, geeignet. Die Behandlungszeit beträgt im Regelfall 1 Minute. Die derart nachpassivierten Metalloberflächen werden mit vollentsalztem Wasser gespült und anschließend mit Druckluft getrocknet.

10 Die entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren nachpassivierten Metalloberflächen sind für eine anschließende Beschichtung mit Anstrichen, Lacken, Firnissen und dergleichen hervorragend geeignet. Insbesondere
15 bieten die derart nachpassivierten Metalloberflächen einen hervorragend geeigneten Grund für kathodische Elektrotauchlacke. Die phosphatierten und gemäß der Erfindung nachpassivierten Metalloberflächen sind jedoch auch für andere Nachbehandlungsverfahren geeignet.

20 Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

25 Zur Herstellung einer Nachpassivierungslösung wurde $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Wasser zu einer $0,3 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ enthaltenden Lösung gelöst, entsprechend $0,1 \text{ g}$ Cu pro Liter Lösung.

30 Stahlteile wurden mit einer alkalischen Reinigungslösung 2 min im Spritzen bei 50°C gereinigt und dann mit Wasser gespült. Anschließend wurden sie mit einer Zinkphosphatlösung 2 min im Spritzen bei 50°C phosphatiert und danach mit Wasser gespült.

35 Die Stahlteile wurden anschließend mit der $0,3 \text{ g}$ Kupfer(II)ethanat-Hydrat pro Liter enthaltenden Nach-

passivierungslösung bei 35°C 1 min im Spritzen nachpassiviert. Es wurde dann mit vollentsalztem Wasser gespült und mit Druckluft getrocknet.

- 05 Die getrockneten Teile wurden mit einem kathodischen Elektrotauchlack beschichtet und 20 min bei 185°C getrocknet. Die Trockenfilmdicke des Anstriches betrug 18 µm.
- 10 - Die Teile wurden mit Einzelschnitten versehen und dem Salzsprühtest (DIN 50 021) für 480 h unterworfen. Die Auswertung nach DIN 53 167 ergab eine Unterwanderung von 0,4 bis 0,6 mm.

15 Beispiel 2

Zur Herstellung einer Nachpassivierungslösung wurde $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zu einer $0,7 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ enthaltenden Lösung in Wasser gelöst, entsprechend 0,17 g Ni pro Liter Lösung. Stahlteile wurden im Tauchverfahren 10 min bei 80°C mit einer alkalischen Reinigungslösung gereinigt und dann mit Wasser gespült. Die Teile wurden anschließend 3 min im Tauchverfahren mit einer Zinkphosphatlösung bei 50°C phosphatiert und wiederum 25 gespült.

Zur Nachpassivierung wurde die 0,7 g Nickel(II)ethanat Tetrahydrat pro Liter enthaltende Lösung bei 35°C eingesetzt, die Behandlungszeit betrug dabei 1 min im Tauchen. Die nachpassivierten Teile wurden mit vollentsalztem Wasser gespült und mit Druckluft getrocknet.

Anschließend wurde kathodisch ein Elektrotauchlack aufgetragen, der 20 min durch Erwärmen auf 185°C ge-

trocknet wurde. Die Trockenfilmdicke des Lackes betrug 18µm.

05 Die lackierten Teile wurden dann mit Einzelschnitten versehen und dem Salzsprühtest (DIN 50 021) für 480 Stunden unterworfen. Die Auswertung nach DIN 53 167 ergab eine Unterwanderung von 0,4 bis 0,6 mm.

Beispiel 3

10 -

Zur Herstellung einer Nachpassivierungslösung wurden $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Wasser zu einer Lösung gelöst, die $0,5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Nickel(II)ethanat-Tetrahydrat und $0,1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Kupfer(II)ethanat-Hydrat
15 enthielt. Dies entspricht einem Gehalt von 0,12 g Ni und 0,03 g Cu pro Liter Lösung.

20 Stahlteile wurden im Tauchverfahren 10 min bei 80°C mit einer alkalischen Reinigungslösung gereinigt und dann mit Wasser gespült. Die Teile wurden daraufhin 3 min im Tauchverfahren mit einer Zinkphosphatlösung bei 50°C phosphatiert und wiederum gespült.

25 Zur Nachpassivierung wurden die Teile mit der wie oben beschrieben hergestellten Nickel- und Kupfer-Ionen enthaltenden Lösung 1 min bei 40°C im Tauchen behandelt, anschließend mit vollentsalztem Wasser gespült und mit Druckluft getrocknet.

30 Die derart nachpassivierten Teile wurden dann mit einem kathodischen Elektrotauchlack beschichtet und 20 min durch Erwärmen auf 185°C getrocknet. Die Trockenfilmdicke des Lackes betrug 18µm.

35 Die Teile wurden mit Einzelschnitten versehen und dem Salzsprühtest (DIN 50 021) für 480 h unterworfen. Die

Auswertung nach DIN 53 167 ergab eine Unterwanderung von 0,2 bis 0,4 mm.

Beispiele 4 - 14

05

Zur Herstellung der Nachspüllösungen wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Kationen in Wasser einzeln (Beispiele 4 bis 9) oder in Kombination (Beispiele 10 bis 14) zu jeweils $0,1 \text{ gl}^{-1}$ Gesamtkation(en) enthaltenden Lösungen gelöst. Dabei wurden als Salze die

10 -

Ethanate (Acetate) bzw. (im Falle von Ti(IV)) das 2.4-Pentandionat (Titanylacetylacetonat) eingesetzt.

15

Stahlteile wurden gemäß Tabelle 2 mit alkalischen Reinigungslösungen im Spritzen oder Tauchen gereinigt und dann mit Wasser gespült. Anschließend wurden sie mit einer Zinkphosphatlösung im Spritzen oder Tauchen phosphatiert und danach mit Wasser gespült.

20

Die Stahlteile wurden anschließend mit den die Kationen in der in Tabelle 1 genannten Menge enthaltenden Nachpassivierungslösungen nachpassiviert, mit vollentsalztem Wasser gespült und mit Druckluft getrocknet.

25

Die getrockneten Teile wurden mit einem kathodischen Elektrotauchlack beschichtet und 20 min bei 185°C getrocknet. Die Trockenfilmdicke des Anstriches betrug $18 \text{ }\mu\text{m}$.

30

Die Teile wurden mit Einzelschnitten versehen und dem Wechselklimatetest nach VW-Norm P 12 10 30 Tage unterzogen.

35

Die Auswertung nach DIN 53167 ergab die in der Tabelle 1 angegebenen Werte.

0149720

- 11 -

D6930/7085

GERHARD COLLARDIN GMBH

Tabelle 1

Bsp. Nachpassivieren

Unterwanderung Steinschlag

05		Kat.	Menge (gl ⁻¹)	Temp. (°C)	Zeit (min)	(mm)	(K)	
	4	Mn ²⁺	0,1	30	1	0,2 - 0,4	2 - 3	
	5	Co ²⁺	0,1	30	1	0,2 - 0,4	2 - 3	
	6	Ti ⁴⁺	0,1	30	1	0,2 - 0,4	2 - 3	
10	-	7	Mn ²⁺	0,1	30	1	0,2 - 0,4	2 - 3
	8	Co ²⁺	0,1	30	1	0,2 - 0,4	2 - 3	
	9	Ti ⁴⁺	0,1	30	1	0,2 - 0,4	2 - 3	
		Mn ²⁺	0,05					
10		{Co ²⁺	0,05	30	1	0,2 - 0,4	2 - 3	
		Mn ²⁺	0,05					
15		{Co ²⁺	0,05	30	1	0,2 - 0,4	2 - 3	
		Mn	0,02					
	12	{Cu	0,08	30	1	0,2 - 0,4	2 - 3	
		Co	0,02					
20		{Ni	0,08	30	1	0,2 - 0,4	2 - 3	
		Co	0,02					
	14	{Ni	0,07	30	1	0,2 - 0,4	2 - 3	
		Ti	0,01					

25

30

35

05

10

15

20

25

30

35

Tabelle 2

Bsp.	alk. Entfettung Zeit (min)	Temp. (°C)	Spülen	Aktivieren	Phosphatieren Zeit (min)	Temp. (°C)	Spritzen	Tauchen	Spülen
4	10	85	x	x	3	55		x	x
5	10	85	x	x	3	55		x	x
6	10	85	x	x	3	55		x	x
7	2	60	x	x	3	55	x		x
8	2	60	x	x	3	55	x		x
9	2	60	x	x	3	55	x		x
10	10	85	x	x	3	55		x	x
11	2	60	x	x	3	55	x		x
12	10	85	x	x	3	55		x	x
13	2	60	x	x	3	55	x		x
14	2	60	x	x	3	55	x		x

P a t e n t a n s p r ü c h e

05 1. Verfahren zur Nachpassivierung von phosphatierten Metalloberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß man phosphatierte Oberflächen aus Eisen, Stahl, verzinktem Stahl oder Aluminium

a) mit Wasser spült,

10 b) mit sauren bis neutralen, 0,01 bis 10 g . l⁻¹ Ti(IV)- und/oder 0,01 bis 10 g . l⁻¹ Mn(II)- und/oder 0,01 bis 10 g . l⁻¹ Co(II)- und/oder 0,01 bis 10 g . l⁻¹ Ni(II)- und/oder 0,01 bis 10 g . l⁻¹ Cu(II)-Kationen enthaltenden wässrigen Lösungen im Temperaturbereich von 20 bis
15 120°C behandelt, wobei die Verwendung mehrerer Kationen die Gesamtkonzentration der verwendeten Kationen auf einen Wert von höchstens 10 g . l⁻¹ eingestellt wird, und anschließend
c) mit Wasser spült und gegebenenfalls trocknet.

20

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man phosphatierte Oberflächen mit 0,1 bis 1 g . l⁻¹ Ti(IV)-Kationen enthaltenden wässrigen Lösungen behandelt.

25

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man phosphatierte Oberflächen mit 0,1 bis 1 g . l⁻¹ Mn(II)-Kationen enthaltenden wässrigen Lösungen behandelt.

30

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man phosphatierte Oberflächen mit 0,1 bis 1 g . l⁻¹ Co(II)-Kationen enthaltenden wässrigen Lösungen behandelt.

35

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man phosphatierte Oberflächen mit 0,1 bis $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Ni(II)-Kationen enthaltenden wässrigen Lösungen behandelt.
- 05
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man phosphatierte Oberflächen mit 0,03 bis $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Cu(II)-Kationen enthaltenden wässrigen Lösungen behandelt.
- 10
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man phosphatierte Oberflächen mit 0,05 bis $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Mn(II)-Kationen und 0,05 bis $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Co(II)-Kationen enthaltenden wässrigen Lösungen behandelt.
- 15
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man phosphatierte Oberflächen mit 0,1 bis $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Ni(II)-Kationen und 0,03 bis $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Cu(II)-Kationen enthaltenden wässrigen Lösungen behandelt.
- 20
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man phosphatierte Oberflächen mit 0,01 bis $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Ti(IV)-Kationen und 0,01 bis $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Co(II)-Kationen und 0,01 bis $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Ni(II)-Kationen enthaltenden wässrigen Lösungen behandelt.
- 25
10. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man (2.4-Pentandionato)-titan(IV)-oxid (Titanylacetylacetonat) und/oder Mangan(II)- und/oder Cobalt(II)- und/oder Nickel(II)- und/oder Kupfer(II)-ethanat(-acetat) einsetzt.
- 30
- 35

11. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man phosphatierte Metalloberflächen mit Lösungen von Titan(IV)- und/oder Mangan(II)- und/oder Co(II)- und/oder Nickel(II)- und/oder Kupfer(II)-Ionen behandelt, die einen pH-Wert von 3 bis 7, bevorzugt von 4 bis 5, aufweisen.

12. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die wässrigen Lösungen von Titan(IV)- und/oder Mangan(II)- und/oder Cobalt(II)- und/oder Nickel(II)- und/oder Kupfer(II)-Ionen in einem Temperaturbereich von 30 bis 50°C einsetzt.

13. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man phosphatierte Oberflächen

a) mit Wasser spült

b) mit Ti(IV)- und/oder Mn(II)- und/oder Co(II)- und/oder Ni(II)- und/oder Cu(II)-Ionen enthaltenden Lösungen bei 30 bis 50°C im Spritz- oder Tauchverfahren behandelt und anschliessend

c) mit vollentsalztem oder salzarmem Wasser spült und trocknet.

25

30

35