(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 213 567**
**A1**

(12) # EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86111618.4

(22) Anmeldetag: 22.08.86

(51) Int. Cl.⁴: C 23 C 22/12
C 23 C 22/18

(30) Priorität: 26.08.85 US 769433

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.03.87 Patentblatt 87/11

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR IT NL SE

(71) Anmelder: PARKER CHEMICAL COMPANY
32100 Stephenson Highway
Madison Heights Michigan 48071(US)

(72) Erfinder: Hacias, Kenneth J.
8914 Independence Dr.
Sterling Heights Michigan 48078(US)

(74) Vertreter: Rieger, Harald, Dr.
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt am Main(DE)

(54) **Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen.**

(57) Bei einem Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf ganz oder teilweise aus Zink oder Zinklegierungen bestehende Metalloberflächen arbeitet man zur Vermeidung der Stippenbildung mit sauren wäßrigen Phosphatierungslösungen, die

0,5 bis 4 Gew. -% Phosphationen,
Zink- und/oder Manganionen,
0,01 bis 1 Gew. -% Fluoridion (berechnet als F)

enthalten und

in denen – in Abhängigkeit vom ermittelten Chloridgehalt – das Gewichtsverhältnis von Fluorid zu Chlorid auf mindestens 8 : 1, insbesondere auf mindestens 10 : 1, vor allem auf mindestens 14 : 1,

eingestellt ist.

Vorzugsweise werden Phosphatierungslösungen eingesetzt, die Fluorid in Form von komplexem Fluorid, insbesondere von Fluorosilikat, und die als Beschleuniger Nitrat enthalten. Die Zink- und oder Manganionen sollten in einer Menge vorliegen, die in etwa zur Bildung von Dihydrogenphosphat ausreicht.

EP 0 213 567 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf ganz oder teilweise aus Zink oder Zinklegierungen bestehende Metalloberflächen mittels saurer wäßriger Phosphatierungslösungen, die Zink- und/oder Manganionen sowie Phosphationen und Fluoridionen enthalten.

Es ist bekannt, auf Metalloberflächen Phosphatüberzüge aufzubringen, indem man sie mit Phosphatierungslösungen in Kontakt bringt, die Phosphationen, Zink- und/oder Manganionen sowie gegebenenfalls zusätzlich Nickel-, Kobalt- und/oder Kupferionen, Nitrat und/oder Nitrit, Fluoroborat und/oder Fluorosilikat, enthält.

In jüngerer Zeit erlangt die Erzeugung von Phosphatüberzügen auf ganz oder teilweise verzinkten Stahloberflächen zunehmend an Bedeutung. Der dabei angewendete Verfahrensgang besteht üblicherweise aus den Stufen

1. Vorbehandlung, z.B. durch Reinigung, Spülung und Aktivierung,
2. die eigentliche Phosphatierung,
3. die Nachbehandlung, z.B. durch Wasserspülung und Applikation von Nachspüllösungen.

Die nach dem vorstehend genannten Verfahrensgang behandelten Metalloberflächen sind jedoch häufig nicht von

der erwünschten Qualität. Beispielsweise zeigen die Bleche nach ihrer Lackierung eine beträchtliche Rauhigkeit. Auch genügt mitunter der Glanz der Lackschicht und deren Haftung auf der Metalloberfläche nicht höchsten Ansprüchen. Ein anderes Problem, das besonders auf verzinkten Oberflächen oder Oberflächenbereichen auftritt, besteht in der sogenannten Stippenbildung. Hierbei handelt es sich um durch unkontrolliertes Kristallwachstum an kleinen bis stecknadelkopfgroßen Stellen entstehende weiße Gebilde, vornehmlich aus Zinkphosphat unterschiedlicher Größe mit einem Durchmesser von 50 bis 150 µm und einer Höhe von 100 bis 400 µm, die letztlich zu einer fehlerhaften rauhen Oberfläche führen.

Diese Stippen sind, sofern die Abmessungen im oberen Bereich liegen, bereits mit bloßem Auge wahrnehmbar, sofern die Abmessungen im unteren Bereich liegen, nur bei Vergrößerung sichtbar. Nach der Lackierbehandlung lassen sich jedoch in beiden Fällen Mängel beobachten, gleichgültig, ob der Lack durch Spritzverfahren oder eine Elektrotauchbehandlung aufgebracht worden ist.

Es sind bereits zahlreiche Versuche unternommen worden, dieses speziell bei der Phosphatierung von Zinkoberflächen, insbesondere verzinkten Oberflächen, auftretende Problem zu lösen. Hierbei richtete sich die Aufmerksamkeit auf die Phosphatierbehandlung selbst (US-PSs 2 835 617 und 3 240 633). In beiden Fällen wird vorgeschlagen, durch Verwendung von Fluorid in Phosphatierungsbädern die Stippenbildung zu vermeiden. Es wurde jedoch festgestellt, daß diese Vorschläge keineswegs immer zum Ziel führen, insbesondere wenn aus Gründen der

Wirtschaftlichkeit und des Umweltschutzes möglichst geringe Fluoridmengen eingesetzt werden.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf ganz oder teilweise aus Zink oder Zinklegierungen bestehende Metalloberflächen bereitzustellen, das die vorgenannten Probleme der Stippenbildung mit Sicherheit und regelmäßig beseitigt, dennoch einfach und wirtschaftlich in der Durchführung ist.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die

0,5 bis 4 Gew.-% Phosphationen,
0,01 bis 1 Gew.-% Fluoridion (berechnet als F)

enthält und

in der - in Abhängigkeit vom ermittelten Chloridgehalt - das Gewichtsverhältnis von Fluorid zu Chlorid auf mindestens 8 : 1

eingestellt ist.

Bei der Auseinandersetzung mit dem Problem wurde festgestellt, daß die Gegenwart von Chloridionen für die Stippenbildung verantwortlich ist. Sie läßt sich entsprechend den oben zitierten Vorschlägen so lange in Grenzen halten, wie die vorhandene Chloridkonzentration gering ist; mit steigender Konzentration tritt sie jedoch

wieder auf. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß der Eintrag von Chloridionen in die Phosphatierungslösung keineswegs beabsichtigt erfolgt, sich aber aus vielerlei Gründen häufig nicht oder nur schwer vermeiden läßt. Es ist nämlich in großtechnischem Einsatz praktisch unmöglich, sämtliches Chlorid zu entfernen bzw. fernzuhalten. Beispielsweise gelangt durch produktionsbedingte Verunreinigung stets Chlorid in das Phosphatierungsbad. Auch läßt sich bei Verwendung von Chlorat als Beschleuniger schon wegen des Chemismus die Entstehung von Chlorid nicht vermeiden.

Es ist unstrittig, daß der effektiven Chloridkonzentration in der Phosphatierungslösung jedenfalls keine besondere Beachtung geschenkt wurde. Erst im Zusammenhang mit der Konzeption der vorliegenden Erfindung wurde erkannt, daß hinsichtlich Chlorid- und Fluoridkonzentration gegenseitige Abhängigkeiten bestehen bzw. daß man den nachteiligen Effekt, der mit steigender Chloridkonzentration auftreten würde, vermeiden kann, wenn man gleichzeitig die Fluoridkonzentration entsprechend der vorstehend genannten Lehre anhebt.

Grundsätzlich kann die Einstellung des Gewichtsverhältnisses von Fluorid zu Chlorid mit Hilfe von einfachem Fluorid, insbesondere mit Flußsäure, vorgenommen werden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß der Effekt besonders groß ist, wenn das Fluorid in Form von komplexem Fluorid zugegeben wird. Demzufolge sieht eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung vor, die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt zu bringen, die Fluorid in Form von komplexem Fluorid, und zwar

insbesondere in Form von Fluorosilikat, enthält. Dies gilt in besonderem Maße, wenn die Zinkoberfläche durch Feuerverzinkung gebildet worden ist. Wenn auch mit verringerter Wirkung, sind neben Fluorosilikat auch andere komplexe Fluoride geeignet.

Bei der Bemessung des Fluorids ist weiterhin zu beachten, daß mit steigendem Anteil der Zinkoberfläche der Fluoridgehalt angehoben werden sollte. Beispielsweise sollte bei einem Zinkanteil von mehr als 50 % an der Gesamtoberfläche eine Konzentration von 0,05 bis 0,2 Gew.-%, insbesondere von 0,075 bis 0,2 Gew.-%, gewählt werden. Die Fluoridkonzentration kann unter Zuhilfenahme einer fluoridsensitiven Elektrode - gegebenenfalls nach Anfertigung von Eichkurven - eingestellt werden.

Besonders vorteilhaft ist es, den Gehalt der Phosphatierungslösung an Zink- und/oder Manganionen derart zu bemessen, daß etwa mit dem vorhandenen Phosphat Dihydrogenphosphat gebildet wird.

Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt zu bringen, die 0,5 bis 2,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2,0 Gew.-%, Phosphat enthält.

Zur Beschleunigung der Ausbildung des Phosphatüberzuges enthalten die Phosphatierungslösungen üblicherweise einen oder mehrere Beschleuniger. Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Metalloberfläche mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt gebracht wird, die zusätzlich Nitrat, vorzugsweise in Mengen von 0,025 bis 2,0 Gew.-%,

insbesondere von 0,05 bis 1,0 Gew.-%, enthält. Bei der Dosierung ist zu berücksichtigen, daß Nitrat bei der Überzugsbildung entstehen kann, z.B. wenn Nitrit als Beschleuniger verwendet wird. Der kontrollierten Nitratzugabe wird jedoch der Vorzug gegeben.

Die Einbringung von Zink und/oder Mangan sowie von Phosphat und gegebenenfalls Nitrat in die Phosphatierungslösung geschieht in an sich bekannter Weise.

Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt zu bringen, die zusätzlich Kobalt- und/oder Nickelionen, vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, enthält. Diese Ionen werden zweckmäßigerweise in Form ihrer Sulfate, Phosphate, Karbonate oder Nitrate, insbesondere aber in Form der Karbonate eingebracht.

Schließlich können die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Phosphatierungslösungen Eisen-III-Ionen enthalten. Die Eisen-Ionen können in die Phosphatierungslösung in Form von Salzen eingebracht werden; sie können, sofern die behandelte Metalloberfläche auch teilweise aus Stahl besteht, auch durch den Beizangriff von der Metalloberfläche in die Lösung gelangen. Sofern die Zugabe über ein Salz erfolgt, sollte dessen Anion die Wirksamkeit der Phosphatierungslösung nicht beeinträchtigen. Geeignete Salze sind saure Phosphate, Nitrat, Fluorid oder Fluoroborat. Wenn das Eisen ganz oder teilweise aus der Metalloberfläche stammt, sollte es durch geeignete Oxidationsmittel, wie

Wasserstoffperoxid, Permanganat oder Nitrit, in den dreiwertigen Zustand überführt werden. Die Konzentration an Eisen-III-Ionen sollte wenigstens 0,0015 Gew.-% betragen und kann bis zur Sättigungsgrenze reichen.

Der Vorzug des Gehaltes an Eisen-III-Ionen besteht insbesondere in einer Reduktion des Schichtgewichtes des Phosphatüberzuges über einen weiten pH-Bereich der Phosphatierungslösung hinweg. Bei Phosphatierungslösungen mit einer Gesamtsäurepunktzahl von 10 bis 110 zeichnet sich der Gehalt an Eisen-III-Ionen durch die Entstehung besonders haftfester Phosphatüberzüge aus.

Der Kontakt der Metalloberfläche mit der Phosphatierungslösung kann durch übliche Techniken, insbesondere durch Spritzen, Rollenauftrag, Sprühen auf zuvor erhitzte Oberflächen oder durch Tauchen des zu beschichtenden Teils der Metalloberfläche in die Phosphatierungslösung erfolgen. Die Temperatur der Phosphatierungslösung kann zwischen 43,3°C und dem Siedepunkt der Lösung liegen. Besonders zweckmäßig sind jedoch Temperaturen im Bereich von 54,4 bis 82,2°C, wobei die besten Ergebnisse beim Spritzen, Rollenauftrag und Sprühen auf vorerhitzte Metalloberflächen bei 65,5°C und beim Tauchen zwischen 43,3 und 54,4°C liegen.

Im Anschluß an die Erzeugung des Phosphatüberzuges ist es - insbesondere wenn eine anschließende Lackierung beabsichtigt ist - vorteilhaft, mit einer Nachspüllösung zu behandeln. Hierzu kann eine gegebenenfalls zusätzlich Chrom-III-Ionen enthaltende Chromsäurelösung verwendet werden. Eine andere Gruppe geeigneter Nachspüllösungen

enthält Poly-4-vinylphenol oder das Reaktionsprodukt von Poly-4-vinylphenol mit einem Aldehyd oder einem Keton (US-PSs 3 975 214, 4 376 000, 4 457 790, 4 039 353, 4 433 015).

Obgleich ein Gewichtsverhältnis von Fluorid zu Chlorid von 8 : 1 und geringfügig darüber meist von ausreichender Wirkung ist, sieht eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung vor, die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt zu bringen, in der das Gewichtsverhältnis von Fluorid zu Chlorid auf mindestens 10 : 1, vorzugsweise mindestens 14 : 1, eingestellt ist. Diese Arbeitsweise hat insbesondere den Vorzug, daß die Phosphatierungslösung eine gewisse Pufferwirkung gegenüber neuen und gegebenenfalls unerwarteten Chlorideinträgen besitzt.

Damit die einzustellende Fluoridkonzentration nicht übermäßig hoch gewählt werden muß, ist es zweckmäßig, darauf zu achten, daß ein unnötig hoher Chlorideintrag entweder beim Ansatz der Phosphatierungslösung selbst oder durch eingeschleppte Lösungsreste aus der Vorbehandlungsstufe vermieden wird. Das heißt, es sollte bereits darauf geachtet werden, daß die Chloridgehalte der Bäder der Vorbehandlungsstufe so niedrig wie möglich gehalten werden. Das gilt für die in zwei Stufen angewandte Reinigungs- und Aktivierungslösung und für eine kombinierte Reinigungs- und Aktivierungslösung. Der Chloridgehalt dieser Lösungen sollte möglichst unter 100 ppm liegen. Beispielsweise werden die in der aktivierenden Vorspülung eingesetzten Aktivierungsmittel in der Regel durch Neutralisation von Titanylsulfat mit

Natronlauge und anschließende Behandlung mit Phosphorsäure erhalten. Wegen des beträchtlichen Kochsalzgehaltes der Natronlauge enthalten dann die angesetzten aktivierenden Vorspüllösungen häufig mehr als 400 ppm Chlorid. Bereits in dieser Phase des Verfahrens sollte daher mit Ausgangsstoffen gearbeitet werden, die möglichst wenig Chlorid in das Endprodukt liefern.

In gleicher Weise sollte auch bei der Auswahl der Reiniger, die in der Regel mild oder stark alkalisch oder aber sauer sind, auf möglichst weitgehende Chloridfreiheit geachtet werden. Selbstverständlich leistet auch eine besonders gründliche Spülung einen wesentlichen Beitrag, den Eintrag von Chlorid in die Phosphatierungslösung zu unterdrücken.

Anhand der folgenden Beispiele wird die Erfindung beispielsweise und näher erläutert.

Beispiel

Feuerverzinkte Bleche wurden nach folgendem Verfahrensgang behandelt:

Stufe 1 - Alkalischer Reiniger:

| | |
|---|---|
| Konzentration | 3,75 g/l |
| Temperatur | 60°C |
| Behandlungsart | 120 sec. im Spritzen |

Stufe 2 - Wasserspülung:

| | |
|---|---|
| Temperatur | ca. 20°C |
| Behandlungsart | 100 sec. im Spritzen |

Stufe 3 - Titan enthaltende Aktivierungslösung:

| | |
|---|---|
| Konzentration | 1,5 g/l; pH 9,2; 15 ppm Ti |
| Temperatur | ca. 20°C |
| Behandlungsart | 100 sec. im Tauchen |
| Chloridkonzentration | $<$50 ppm |

Stufe 4 - Zinkphosphatlösung:

| | | |
|---|---|---|
| Konzentration | - freie Säure | 1,0 Punkte |
| | - Gesamtsäure | 20,0-22,0 Punkte |
| | - Beschleuniger | 3,0-3,5 Punkte |

| | |
|---|---|
| Temperatur | 54,4°C |
| Behandlungsart | 240 sec. im Tauchen |

Stufe 5 - Wasserspülung:

| | |
|---|---|
| Temperatur | ca. 20°C |
| Behandlungsart | 100 sec. im Tauchen |

Stufe 6 - Ofentrocknung

| | |
|---|---|
| Temperatur | 221°C |
| Zeit | 5 min. |

Zur Ermittlung der Wirkung verschiedener Fluoridzusätze (eingebracht über eine Lösung von Natriumhexafluorosilikat) wurden gezielt bestimmte Mengen Natriumchlorid der Phosphatierungslösung zugegeben. Dabei wurde die Chloridkonzentration bis zum Auftreten von Stippen erhöht, wonach Fluorid zugegeben wurde, bis die Stippenbildung unterblieb.

Zur Kontrolle wurde eine frisch angesetzte Phosphatierungslösung stark mit Natriumchlorid verunreinigt, so daß der Gehalt an Chlorid erheblich über dem lag, der zur Stippenbildung erforderlich ist. Danach wurde gestuft Fluorid zugesetzt, bis keine Stippen mehr auftraten.

Die Gehalte an Chlorid, Fluorid, das Gewichtsverhältnis Fluorid zu Chlorid und die Beschaffenheit der mit dem Phosphatüberzug versehenen Metalloberfläche sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

T a b e l l e

Badanalyse der Stufe 4

| Probe | Stippen-bildung | Chlorid | Fluorid | $F^-:Cl^-$-Verhältnis |
|---|---|---|---|---|
| frische Lösung | keine | 32 ppm | 1000 ppm | 31,3:1 |
| nach Zugabe von 0,34 g NaCl | gering | 80 ppm | 1100 ppm | 13,8:1 |
| nach Zugabe von 0,6 g $Na_2SiF_6$ | keine | 86 ppm | 1400 ppm | 16,3:1 |
| nach Zugabe von 0,2 g NaCl | gering | 108 ppm | 1200 ppm | 11,1:1 |
| nach Zugabe von 0,6 g $Na_2SiF_6$ | keine | 104 ppm | 1400 ppm | 13,5:1 |
| frische Lösung | keine | < 10 ppm | 900 ppm | --- |
| nach Zugabe von 0,8 g NaCl | stark | 104 ppm | 900 ppm | 8,6:1 |
| nach Zugabe von 0,6 g $Na_2SiF_6$ | gering | 104 ppm | 1000 ppm | 9,6:1 |
| nach Zugabe von 3,34 g $Na_2SiF_6$ | keine | 98 ppm | 1400 ppm | 14,3:1 |

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf ganz oder teilweise aus Zink oder Zinklegierungen bestehende Metalloberflächen mittels saurer wäßriger Phosphatierungslösungen, die Zink- und/oder Manganionen sowie Phosphationen und Fluoridionen enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die

   0,5 bis 4 Gew.-% Phosphationen,
   0,01 bis 1 Gew.-% Fluoridion (berechnet als F)

   enthält und

   in der - in Abhängigkeit vom ermittelten Chloridgehalt - das Gewichtsverhältnis von Fluorid zu Chlorid auf mindestens 8 : 1

   eingestellt ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die Fluorid in Form von komplexem Fluorid, vorzugsweise von Fluorosilikat, enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, deren Gehalt an Zink- und/oder Manganionen derart bemessen ist, daß mit dem vorhandenen Phosphat etwa Dihydrogenphosphat gebildet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die 0,5 bis 2,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2,0 Gew.-%, Phosphat enthält.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die zusätzlich Nitrat, vorzugsweise in Mengen von 0,025 bis 2,0 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 1,0 Gew.-%, enthält.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die zusätzlich Kobalt- und/oder Nickelionen, vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, enthält.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die Eisen-III-Ionen in Mengen von 0,0015 Gew.-% bis zur Sättigungskonzentration enthält.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, in der das Gewichtsverhältnis von Fluorid zu Chlorid auf mindestens 10 : 1 , vorzugsweise mindestens 14 : 1, eingestellt ist.

Europäisches Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0213567
Nummer der Anmeldung

## EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

EP 86111618.4

| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl 4) |
|---|---|---|---|
| A | EP - A1 - 0 060 716 (NIPPON PAINT COMPANY)<br>* Tabelle 1; Ansprüche *<br>-- | 1,4,5 | C 23 C 22/12<br>C 23 C 22/18 |
| A | EP - A1 - 0 019 430 (NIPPON PAINT COMPANY)<br>* Ansprüche *<br>-- | 1,2,4-6 | |
| A | DE - A1 - 2 818 426 (METALLGESELLSCHAFT AG)<br>* Ansprüche *<br>-- | 1,4-6 | |
| A | GB - A - 1 415 999 (PYRENE CHEMICAL SERVICES LIMITED)<br>* Seite 1, Zeilen 74-85 *<br>-- | 1,2,4-6 | |
| D,A | US - A - 3 240 633 (L.P. GOWMAN et al.)<br>* Ansprüche *<br>---- | 1,2,4-6 | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl 4)<br>C 23 C |

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

| Recherchenort | Abschlußdatum der Recherche | Prüfer |
|---|---|---|
| WIEN | 10-11-1986 | 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 : 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

EPA Form 1503 03 82