

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 261 519
A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: **87113304.7**

51

Int. Cl. 4: **C23C 22/44**

22

Anmeldetag: **11.09.87**

30

Priorität: **18.09.86 DE 3631667**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.03.88 Patentblatt 88/13

84

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL

71

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

72

Erfinder: **Portz, Heinz**
Hünenweg 2
D-6967 Buchen/Götzingen(DE)
Erfinder: **Geimer, Horst-Peter**
Bartmannstrasse 88
D-5020 Frechen(DE)

54

Schichtbildende Passivierung bei Multimetall-Verfahren.

57

Beschrieben wird ein Verfahren zur Ausbildung einer vor Korrosion schützenden und die Haftung für deckende Überzüge verbessernden Schutzschicht auf metallischen Verbundmaterialien unter Verwendung von Zink und Phosphat enthaltenden wässrigen Lösungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die metallischen Materialien gegebenenfalls auf an sich bekannte Weise alkalisch vorreinigt und mit Wasser kaltspült, mit einer wässrigen sauren Lösung behandelt, die Molybdat in Mengen von 0,01 bis 10,0 g/l, Chrom in Mengen von 0,01 bis 10,0 g/l, Fluorid in Mengen von 0,01 bis 10,0 g/l, Phosphat in Mengen von 0,01 bis 10,0 g/l, Zink in Mengen von 0,005 bis 1,0 g/l und Acetat in Mengen von 0,01 bis 10,0 g/l und gegebenenfalls weitere Bestandteile enthält und anschließend auf an sich bekannte Weise spült und trocknet.

EP 0 261 519 A1

Schichtbildende Passivierung bei Multimetall-Verfahren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Ausbildung einer vor Korrosion schützenden und die Haftung für deckende Überzüge verbessernden Schutzschicht bei Multimetall-Verfahren.

In der metallverarbeitenden Industrie, insbesondere der Geräteindustrie und der Kraftfahrzeugherstellung, kommen in zunehmendem Maße sogenannte metallische "Verbundmaterialien" zum Einsatz. Darunter werden hier wie in der folgenden Beschreibung und in den Patentansprüchen Metallkörper verstanden, deren Außenfläche nicht aus einem einheitlichen metallischen Material, beispielsweise Stahl(-blech), besteht, sondern aus einem engen Verbund zweier oder mehrerer unterschiedlicher metallischer Materialien. Diese werden nach aus dem Stand der Technik bekannten und erprobten Verfahren durch Schweißen, Nieten, Bördeln, Kleben etc. miteinander verbunden. Die Verwendung derartiger Verbundmaterialien in bestimmten Anwendungsbereichen ist mit zahlreichen Vorteilen verbunden, die auf verwendungstechnischem Gebiet (Verbesserung des Korrosionsschutzes, Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bei Formung oder Gebrauch, Erhöhung der Chemikalienbeständigkeit usw.) oder auf ästhetischem Sektor (Erzielung einer Oberfläche bestimmten Aussehens, Glanzeffekte usw.) liegen können. Derartige Verbundmaterialien können beispielsweise Materialkombinationen aus der Gruppe Stahl/Aluminium, Stahl/feuerverzinkter Stahl/Aluminium, Stahl/galvanisch verzinkter Stahl, Stahl/Aluminium/galvanisch verzinkter Stahl und Stahl/verbleiteter Stahl sein. Es sind jedoch auch andere Materialkombinationen denkbar, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt werden können.

Verbundmaterialien aus der oben genannten Gruppe müssen, in Analogie zu reinen Stahloberflächen, vor der Aufbringung deckender Überzüge vorbehandelt werden. Unter deckenden Überzügen werden hier wie in der nachfolgenden Beschreibung und den Patentansprüchen Überzüge verstanden, die meist aus organischen Materialien bestehen und einem Schutz der metallischen Oberfläche vor Beschädigungen, Korrosion, sowie auch der Verbesserung des optischen Erscheinungsbildes dienen. Unter derartige organische Überzüge fallen beispielsweise Lacksysteme, wie sie zum Auftrag auf metallische Oberflächen für die oben genannten Zwecke üblicherweise verwendet werden.

Die Vorbehandlung derartiger metallischer Oberflächen hat üblicherweise das Ziel, die jeweiligen Metallflächen für eine möglichst lange Zeit vor dem korrodierenden Angriff der umgebenden Atmosphäre zu bewahren und außerdem die Haftung später aufgebrachtener deckender Überzüge der oben genannten Art auf derartigen Metallflächen zu verbessern. Die in der Technik am weitesten verbreiteten Arten der Vorbehandlung sind die Phosphatierung und die Chromatierung, wobei die Auswahl des jeweiligen Vorbehandlungsverfahrens für eine bestimmte metallische Oberfläche danach erfolgt, welche der beiden Methoden die im jeweiligen Fall besseren Ergebnisse liefert. Weitere Kriterien für die Auswahl des jeweiligen Vorbehandlungsverfahrens sind die Arten der später aufgetragenen deckenden Überzüge, das Verfahren der Weiterbehandlung des jeweiligen Metallkörpers, seine Größe sowie die Anforderungen, die an die Qualität der nach dem jeweiligen Verfahren vorbehandelten Metalloberflächen gestellt werden; die Automobilindustrie hat für derartige Anforderungen ein standardisiertes Test- und Bewertungssystem vorgeschlagen, das allgemein anerkannt wird.

Bisher war es im Stand der Technik üblich, je nach Materialart getrennte Verfahren zur Vorbehandlung der metallischen Oberflächen anzuwenden. Daß unterschiedliche Verfahren zur Verfügung stehen hat zwar den Vorteil, daß auf die spezifischen Anforderungen bestimmter Verwender bzw. die jeweils zu behandelnden metallischen Körper spezifisch eingegangen werden kann und dadurch qualitativ hochwertige Materialien zur Verfügung gestellt werden; der gravierende Nachteil dieser Vorgehensweise ist jedoch darin zu sehen, daß für die einzelnen Materialarten getrennte Anlagen zur getrennten Vorbehandlung zur Verfügung gestellt werden müssen, was allein aus räumlichen Gründen in der Regel nicht möglich ist. Zudem erfordert die nach Materialart getrennte Vorbehandlung, beispielsweise das Phosphatieren oder das Chromatieren, das frische Ansetzen der jeweiligen Behandlungslösungen bzw. Behandlungsbäder mit der Folge, daß die jeweils nicht benutzten Lösungen bzw. Bäder entweder verworfen werden müssen oder sofern überhaupt möglich - gelagert und bei Neuverwendung unter Zusatz neuer Chemikalien nachge schärft werden müssen. Dies ist weder aus ökonomischer noch aus ökologischer Sicht vertretbar.

Es ist aus dem Stand der Technik bekannt, bestimmte Materialien, zu denen auch Verbundmaterialien gehören können, in gemeinsamen Vorbehandlungsverfahren mit einer korrosionsschützenden und die Haftung deckender Überzüge verbessernden Schutzschicht zu versehen. So ist es beispielsweise möglich, Stahl, verzinktes Material und Aluminium mit sogenannten schichtbildenden Vorbehandlungsverfahren, beispielsweise einer Zinkphosphatierung, vorzubehandeln. Je nachdem, wie die zu behandelnden metallischen Materialien zusammengesetzt sind, d.h. in Abhängigkeit vom prozentualen Anteil der Metalle an den jeweiligen Schichten, ist die Badführung sehr problematisch. Dies ist z.B. darin zu sehen, daß die

Ausbildung einer schützenden Deckschicht auf bestimmten Metallen den Einsatz bestimmter Badbestandteile erforderlich macht, die die Schichtausbildung auf den anderen Materialien erschweren, wenn nicht sogar unmöglich machen. So ist für die Ausbildung einer die Mindestanforderungen erfüllenden Schutzschicht auf Aluminium der Zusatz von Fluorid (beispielsweise in Form von sauren Bifluoriden, Fluoroborat oder Fluorosilicat) zwingend erforderlich, was jedoch die Schichtqualität auf den anderen Materialien, beispielsweise auf elektrolytisch verzinktem Stahl, negativ beeinflusst. Bei fluoridfreien Multimetall-Verfahren sind die erzielbaren Korrosionsschutzergebnisse auf Stahl gut, auf verzinktem Material meist gut, auf Aluminium jedoch nicht zufriedenstellend. Folglich werden auf Stahl und verzinktem Stahl die Forderungen der Automobilindustrie für die Qualitätsklasse I (480 h Salzsprühtest; Unterwanderung kleiner als 2 mm) im wesentlichen erfüllt, auf Aluminium jedoch nicht.

Die gemeinsame Vorbehandlung von Metallkörpern aus Stahl, verzinktem Material und Aluminium kann jedoch auch mit sogenannten "nicht schichtbildenden Verfahren" erfolgen. Dabei werden wässrige Lösungen auf der Basis Alkali- oder Ammoniumorthophosphat und Tensiden eingesetzt. Derartige Verfahren führen jedoch zu einer Schichtausbildung nur auf Stahloberflächen, wobei Eisenphosphate unterschiedlicher Zusammensetzung gebildet werden. Verzinkte Oberflächen oder Oberflächen aus Aluminium werden bei Behandlung mit derartigen Lösungen nur reinigend entfettet. Folglich ist der erzielbare Korrosionsschutz deutlich schlechter als der einer schichtbildenden Zinkphosphatierung. Er erfüllt regelmäßig nur die Forderungen der Automobilindustrie für die Qualitätsklasse II (240 h Salzsprühtest; Unterwanderung kleiner als 3 mm).

Zudem werden heute in allen industriellen Bereichen metallische Oberflächen zunehmend unter Anwendung sogenannter "Pulververfahren" lackiert und beschichtet. Diese Verfahren erfordern jedoch, daß die aus der Vorbehandlung resultierenden, vor Korrosion schützenden Schichten äußerst dünn sind. Diese Anforderung konnten die Vorbehandlungsverfahren des Standes der Technik bei Multimetall-Prozessen nicht für jedes Metall gleichermaßen erfüllen.

Die vorliegende Erfindung stellte sich nunmehr die Aufgabe, ein für die industrielle Anwendung geeignetes, d.h. also genügend schnelles und bei moderaten Reaktionsbedingungen durchführbares Verfahren zur Ausbildung korrosionsschützender und die Haftung verbessernder Schutzschichten auf metallischen Verbundmaterialien zur Verfügung zu stellen, das es gestattet, sowohl unterschiedliche Materialien nacheinander in Bädern gleicher Zusammensetzung vorzubehandeln als auch Verbundmaterialien in Bädern gleicher Zusammensetzung einer schichtbildenden Vorbehandlung zu unterwerfen. Die Bäder sollten dabei eine solche Zusammensetzung aufweisen, daß alle Badbestandteile in vorteilhafter Weise zur Schichtausbildung auf den jeweiligen Verbundmaterialien beitragen. Als Resultat sollten dünne Schichten auf den Metallkörpern gebildet werden, die hinsichtlich Korrosionsschutz und Haftung nachfolgend aufgebrachtener Überzüge die Anforderungen in jeder Hinsicht erfüllen. Besonderes Augenmerk sollte dabei auf die Vorbehandlung in Gegenwart von Aluminiumoberflächen gerichtet werden, was nach dem Stand der Technik als besonders schwierig gilt, da Stahloberflächen ausgesprochen empfindlich auf auch nur in kleinen Mengen in den Bädern vorhandene Badgifte wie Aluminium III-Ionen oder Abweichungen von der optimalen Badzusammensetzung reagieren. Außerdem werden durch die Unterschiede im elektrochemischen Potential bei Anwesenheit von Aluminium im Verbund negative Einflüsse bei Verwendung der Verfahren des Standes der Technik beobachtet.

Überraschend wurde nun gefunden, daß eine schichtbildende Passivierung von Verbundmaterialien unter Erfüllung der oben genannten Qualitätserfordernisse dann gelingt, wenn man zum Passivieren wässrige Lösungen verwendet, die als essentielle Bestandteile Molybdat, Chrom, Fluorid, Phosphat, Zink und Acetat, jeweils in bestimmten Konzentrationen, enthalten.

Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Ausbildung einer vor Korrosion schützenden und die Haftung für deckende Überzüge verbessernden Schutzschicht auf metallischen Verbundmaterialien unter Verwendung von Zink und Phosphat enthaltenden wässrigen Lösungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die metallischen Materialien

- (a) gegebenenfalls auf an sich bekannte Weise alkalisch vorreinigt und mit Wasser kaltspült,
- (b) mit einer wässrigen sauren Lösung behandelt, die
 - Molybdat in Mengen von 0,01 bis 10,0 g/l,
 - Chrom in Mengen von 0,01 bis 10,0 g/l,
 - Fluorid in Mengen von 0,01 bis 10,0 g/l,
 - Phosphat in Mengen von 0,01 bis 10,0 g/l,
 - Zink in Mengen von 0,005 bis 1,0 g/l und
 - Acetat in Mengen von 0,01 bis 10,0 g/l
 und gegebenenfalls weitere Bestandteile enthält und anschließend
- (c) auf an sich bekannte Weise spült und trocknet.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es überraschend in vorteilhafter Weise möglich, metallische Oberflächen in Anwesenheit von Aluminium oder Aluminium enthaltenden Materialien mit sehr guten Ergebnissen vorzubehandeln, d.h. schichtbildend zu passivieren. Das besondere Gewicht, nicht jedoch die alleinige Anwendungsmöglichkeit, liegt hierbei in der schichtbildenden Passivierung von Verbundmaterialien, und hierbei insbesondere von solchen, die die Materialkombinationen Stahl/Aluminium, Stahl/feuerverzinkter Stahl/Aluminium, Stahl/galvanisch verzinkter Stahl, Stahl/Aluminium/galvanisch verzinkter Stahl und Stahl/verbleiteter Stahl enthalten bzw. auf derartigen Materialien aufgebaut sind.

Im ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Ausbildung einer vor Korrosion schützenden und die Haftung für deckende Überzüge verbessernden Schutzschicht auf metallischen Verbundmaterialien werden die metallischen Körper üblicherweise auf an sich bekannte Weise alkalisch vorgereinigt. Dazu werden sie normalerweise mit einem stark alkalisch eingestellten, größere Mengen an Alkalimetallhydroxiden enthaltenden wässrigen Reiniger behandelt, der eine Entfettung der Metalloberfläche und Beseitigung auf der Oberfläche anhaftender Verunreinigungen bewirken soll. Es ist jedoch auch möglich, diesen ersten Schritt der Vorreinigung mit einem stark alkalisch eingestellten Reiniger dadurch zu ersetzen, daß man - bei metallischen Oberflächen bestimmter Zusammensetzung den Vorbehandlungslösungen der schichtbildenden Passivierung, die nachfolgend beschrieben werden, Tenside zusetzt und damit eine Entfettung und Vorreinigung bewirkt. In diesem Fall kann die Vorreinigung mit einem alkalischen Reiniger entfallen.

Die Zusammensetzung der wässrigen Lösungen, mit denen die metallischen Körper vorgereinigt werden, ist aus dem Stand der Technik bekannt und dem Fachmann geläufig.

Um zu verhindern, daß Bestandteile des alkalischen Vorreinigungsbades in die sauer eingestellte Passivierungslösung eingetragen werden, werden die metallischen Körper nach der alkalischen Vorreinigung mit kaltem Wasser gespült. Die Spülung erfolgt ebenfalls auf dem Fachmann bekannte Art und Weise, beispielsweise im Spritzen oder Tauchen oder in kombinierten Spritz-/Tauchverfahren und hinterläßt metallische Körper, auf deren Oberfläche keine Reste der alkalischen Vorreinigungslösung mehr vorhanden sind.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Ausbildung einer vor Korrosion schützenden und die Haftung für deckende Überzüge verbessernden Schutzschicht werden die metallischen Materialien, insbesondere die metallischen Verbundmaterialien, anschließend mit einer wässrigen, sauer eingestellten Lösung behandelt, die Molybdat in Mengen von 0,01 bis 10,0 g/l, Chrom in Mengen von 0,01 bis 10,0 g/l, Fluorid in Mengen von 0,01 bis 10,0 g/l, Phosphat in Mengen von 0,01 bis 10,0 g/l, Zink in Mengen von 0,005 bis 1,0 g/l und Acetat in Mengen von 0,01 bis 10,0 g/l und gegebenenfalls weitere Bestandteile enthält.

Der pH-Wert der wässrigen Passivierungslösungen liegt im Bereich von 2,8 bis 4,5, bevorzugt im Bereich von 3 bis 3,5. Bei diesen pH-Werten ist in vorteilhafter Weise eine günstige Konditionierung der Metall- bzw. Verbundmaterialoberflächen für den schichtbildenden Angriff der Lösungsbestandteile gewährleistet.

Die Zusammensetzung der in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Passivierungslösungen kann in gewissen Bereichen variiert werden, wobei die Konzentrationsangaben aller Parameter in der gleichen Richtung oder auch in unterschiedlicher Richtung variiert werden können. In jeweils bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, die metallischen Materialien mit einer wässrigen Passivierungslösung zu behandeln, die bevorzugterweise Molybdat (MoO_4^{2-}) in Mengen von 0,33 bis 0,35 g/l und/oder Chrom (Cr^{3+}) in Mengen von 0,76 bis 0,80 g/l und/oder Fluorid (F^-) in Mengen von 0,11 bis 0,15 g/l und/oder Phosphat (PO_4^{3-}) in Mengen von 0,59 bis 1,1 g/l und/oder Zink (Zn^{2+}) in Mengen von 0,094 bis 0,11 g/l und/oder Acetat (Ethanat; CH_3COO^-) in Mengen von 2,0 bis 2,5 g/l enthält. Bei Verwendungen dieser Zusammensetzungen, die als die bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens anzusehen sind, werden ausgesprochen dünne, feine Passivierungsschichten mit hervorragenden Eigenschaften erhalten, die allen Qualitätsanforderungen bestens genügen.

In weiteren bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, den Passivierungsbädern noch weitere Bestandteile zuzusetzen, die sich ebenfalls auf das Verfahrensergebnis in positiver Art und Weise auswirken. So ist es beispielsweise möglich, dem Passivierungsbad Natriumglycerophosphat und/oder N-Cyclohexansulfaminsäure zuzusetzen. Beide Verbindungen wirken als Beschleuniger bzw. Regulator und können allein oder in Kombination miteinander in Mengen von 0,1 bis 5 g/l, bevorzugt in Mengen von 0,5 bis 2,0 g/l, den Passivierungsbädern zugesetzt werden. Dadurch wird erreicht, daß die Behandlungszeiten noch mehr abgesenkt werden können.

In weiteren bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es auch möglich, den Anteil an Zink (Zn^{2+}) in dem Passivierungsbad zum Teil durch Calcium oder Mangan zu ersetzen oder zu ergänzen. Die Mengen an Calcium und/oder Mangan, die in diesen Fällen zugesetzt werden können, liegen im Bereich von 0,08 bis 0,33 g/l; entscheidend ist, daß sie, zusammen mit dem Zinkanteil, eine

5 Konzentration im Bereich von 0,090 bis 0,35 g/l ergeben. Durch die Verwendung von Calcium oder Mangan werden passivierende Schichten erhalten, die in einzelnen Fällen noch besseren Korrosionsschutz und noch bessere Lackhaftung ergeben können.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren liegen die Badtemperaturen im Bereich von 35 bis 40°C. Dieser Temperaturbereich liegt deutlich unter dem Bereich, der im Stand der Technik für schichtbildende bzw.

10 nicht schichtbildende Phosphatierungsverfahren anzusetzen ist (50 bis 60°C). Dies trägt zu einer energiesparenden und damit ökonomischen Verfahrensführung bei.

Die Behandlungszeiten des neuen Passivierungsverfahrens liegen in einem vergleichsweise großen Bereich. Das ausgesprochen schnelle und gegebenenfalls noch durch die Beschleuniger bzw. Regulatoren zur Erzielung dünner Schichten modifizierte Verfahren der schichtbildenden Passivierung läßt schon bei

15 einer Behandlungszeit von 3 s eine deutliche Ausbildung einer Passivierungsschicht erkennen. Erfindungsgemäß liegen die Behandlungszeiten im Bereich von 3 bis 180 s. Auch dies ist eine Zeit, die deutlich unter der Behandlungszeit der aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur schichtbildenden bzw. nicht-schichtbildenden Passivierung erforderlich ist (60 bis 180 s). Auch die kürzeren Behandlungszeiten tragen in vorteilhafter Weise zu einer ökonomischen Verfahrensführung bei, da sie den schnelleren Durchsatz von

20 Metallkörpern durch die jeweiligen Bäder ermöglichen.

Die Aufbringung der in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Passivierungslösungen auf die Metallkörper erfolgt nach aus dem Stand der Technik an sich bekannten Verfahren. Dies können in bevorzugter Weise Spritzverfahren, Tauchverfahren oder kombinierte Spritz-/Tauchverfahren sein, wobei alle Verfahrensweisen mit gleichem Erfolg angewendet werden können.

25 Zum Einsatz in dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die oben näher beschriebenen Komponenten in Konzentraten angesetzt, wobei der Ansatz üblicherweise in Behältern aus Kunststoff oder rostfreiem Stahl erfolgt. Der Vorteil derartiger Konzentrate ist darin zu sehen, daß sie leichter konfektioniert und versandt werden können. Derartige Konzentrate werden dann vom Anwender ohne weitere Zusätze mit Wasser so angesetzt, daß Anwendungskonzentrationen von ungefähr 2 % entstehen und die entstehenden

30 Passivierungslösungen Gehalte an den einzelnen Komponenten aufweisen, die in den oben angegebenen Bereichen liegen. Es kann von Vorteil sein, die benötigte Phosphorsäure nicht dem Konzentrat beizufügen, sondern diese vielmehr direkt der Anwendungslösung - beim Verdünnen des Konzentrates mit Wasser - zuzugeben; dies gilt insbesondere dann, wenn die Konzentrate für längere Zeit gelagert werden sollen.

Im Anschluß an die Behandlung der Metallteile mit den oben näher beschriebenen Passivierungslösungen werden diese Metallkörper mit Wasser, üblicherweise mit vollentsalztem Wasser, abgespült.

Daran anschließend werden die mit einer passivierenden Schutzschicht versehenen Metallkörper auf ebenfalls aus dem Stand der Technik bekannte Art und Weise getrocknet. Dieses Trocknen kann an der Luft erfolgen oder auch bei erhöhter Temperatur in einem Ofen vorgenommen werden. Zur Beschleunigung des Trocknungsvorganges kann dabei die Luft im Trockenofen umgepumpt oder ausgetauscht werden.

40 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es - wie oben schon angedeutet - möglich, den Schritt der Vorreinigung der zu passivierenden Metallteile mit einem alkalischen Reiniger auszulassen und statt dessen der in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Passivierungslösung Tenside zuzusetzen, die die Vorreinigung und Entfettung vornehmen. Dabei ist es natürlicherweise erforderlich, daß die angewendeten Tenside mit den sonstigen Bestandteilen der Passivierungslösungen verträglich sind, insbesondere im sauren pH-Wert-Bereich beständig sind. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden biologisch abbaubare Tenside in unterschiedlichen Mengenverhältnissen eingesetzt. Beispielsweise können zur Vorreinigung gleichzeitig mit der Passivierung Tenside folgender Zusammensetzung eingebracht werden: Fettalkohole (C_{12} - C_{14}) . 10 EO, Alkylglukoside und Alkalisalze von Phosphatestern. Mit derartigen Passivierungslösungen, die vorgenannte oder ähnliche

50 Tensidgemische enthalten, ist es in vorteilhafter Weise möglich, die Vorreinigung und Passivierung in einem Arbeitsgang vorzunehmen.

Gegenüber dem Stand der Technik weist das erfindungsgemäße Verfahren zur Ausbildung einer vor Korrosion schützenden und die Haftung für deckende Überzüge verbessernden Schutzschicht auf metallischen Materialien gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zahlreiche Vorteile auf.

55 So können in Bädern gleicher Zusammensetzung Verbundmaterialien bzw. unterschiedliche Materialien gemeinsam oder nacheinander vorbehandelt werden, ohne daß es eines Austausches der Bäder oder eines Wechsels der Anlagen bedarf. Außerdem ist es in vorteilhafter Weise möglich, sonst nur unter Problemen mögliche Vorbehandlungsprozesse bei Anwesenheit von aluminiumhaltigen Materialien, Verbundmaterialien

bzw. in Multimetall-Prozessen mit Bädern gleicher Zusammensetzung vorzunehmen. Das Vorbehandlungsverfahren kann in vorteilhafter Weise bei niedriger Temperatur und mit kurzen Behandlungszeiten durchgeführt werden und führt zu den für die modernen Beschichtungsverfahren erforderlichen dünnen Überzügen.

- 5 Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

- 10 Es wurde zunächst ein Konzentrat A durch Vermischen folgender Bestandteile in einem Behälter aus Kunststoff oder rostfreiem Stahl hergestellt:

Wasser	63,85 Gewichtsteile
Chrom(III)-ethanat	21,15 Gewichtsteile
Natriumglycerophosphat	5,0 Gewichtsteile
15 Chrom(III)-fluorid $\times 4 \text{ H}_2\text{O}$	2,0 Gewichtsteile
H_3PO_4 -75 %	4,87 Gewichtsteile
ZnO	0,13 Gewichtsteile
Natriummolybdat	3,0 Gewichtsteile

- 20 In einem Behälter wurde ein Tensidgemisch (Konzentrat B) durch Zusammenrühren folgender Bestandteile hergestellt:

Fettalkoholethoxylat	20 %
Alkylglucosid	20 %
Alkalisalz eines Phosphatesters	60 %

Die 1 %ige Lösung des oben beschriebenen Konzentrates A enthält:

25 Chrom	0,38 g/l
Glycerophosphat	0,39 g/l
Fluorid	0,06 g/l
Phosphat	0,36 g/l
Zink	0,01 g/l
30 Molybdat	0,20 g/l
Ethanat	1,11 g/l

- Aus beiden Konzentraten wurde eine für die Spritzbehandlung von Blechen bestimmte Passivierungslösung hergestellt, indem
10,0 g/l des Konzentrates A und
35 3,0 g/l des Konzentrates B

in Wasser gemischt wurden. Der pH-Wert einer so zusammengesetzten Lösung betrug 3,5.

Mit der auf diese Weise hergestellten Lösung wurden kaltgewalzte Stahlbleche, feuerverzinkte Bleche und Aluminiumbleche der Qualität 99,5 gemeinsam in einem Arbeitsgang gereinigt, entfettet und passiviert.

Die Arbeitstemperatur betrug 40°C und die Behandlungszeit 90 s.

- 40 Anschließend wurden die Bleche 30 s mit kaltem Wasser gespült, danach erfolgte 10 s lang eine Nachspülung mit vollentsalztem Wasser. Zum Schluß wurden die Bleche 5 min bei 85°C im Ofen getrocknet.

Die so passivierten Bleche wurden mit einem PUR Lack der Fa. Weilburger Lackfabrik beschichtet.

- 45 Nachfolgend wurde ein Lack in Form eines sogenannten "Bundeswehraufbaus" (TL 8010-0002) in einer Gesamtschichtstärke der Lackschicht von 85 bis 100 µm aufgetragen. Anschließend wurden die Bleche mit einem Einzelschnitt nach DIN 53167 versehen und einem Salzprühtest gemäß DIN 50021 während einer Zeitdauer von 480 h unterworfen.

Die Auswertung nach DIN 53167/DIN 53209

Unterwanderung:

50 Kaltgewalzter Stahl	≤3mm
Feuerverzinkter Stahl	≤3mm
Aluminium	0
Blasengrad:	
Kaltgewalzter Stahl	m0/g0
55 Feuerverzinkter Stahl	m0/g0
Aluminium	m0/g0

Vergleichsbeispiel 1

Kaltgewalzte Stahlbleche, feuerverzinkte Stahlbleche und Aluminiumbleche der Qualität 99,5 wurden in einer alkalischen Lösung im Spritzverfahren in 90 s bei 55°C gereinigt und entfettet.

- 5 Anschließend wurde 30 s mit kaltem Wasser gespült und 10 s mit vollentsalztem Wasser nachgespült. Die anschließende Trocknung erfolgte durch Abblasen mit Preßluft. Danach wurden die so vorbehandelten Bleche mit einem PUR Lack der Fa. Weilburger Lackfabrik beschichtet. Es erfolgte ein sogenannter "Bundeswehraufbau" der Lackschicht in einer Gesamtschichtstärke von 85 bis 100 µm.

- 10 Anschließend wurden die Bleche mit einem Einzelschnitt nach DIN 53167 versehen und einem Salzsprühtest nach DIN 50021 während einer Zeitdauer von 480 h unterworfen.

Die Auswertung nach DIN 53167/DIN53209

Unterwanderung:

- | | |
|-----------------------|---------|
| Kaltgewalzter Stahl | > 25 mm |
| Feuerverzinkter Stahl | > 15 mm |
| 15 Aluminium 99,5 | > 5 mm |

Blasengrad:

- | | |
|-----------------------|-------|
| Kaltgewalzter Stahl | m5/g1 |
| Feuerverzinkter Stahl | m2/g1 |
| 20 Aluminium 99,5 | m1/g1 |

Beispiel 2

- 25 Es wurde zunächst ein Konzentrat durch Vermischen folgender Bestandteile in einem Behälter aus Kunststoff oder rostfreiem Stahl hergestellt:

- | | |
|---|---------------------|
| Wasser | 63,85 Gewichtsteile |
| Chrom(III)-ethanat | 21,15 Gewichtsteile |
| Natriumglycerophosphat | 5,0 Gewichtsteile |
| Chrom(III)-fluorid × 4 H ₂ O | 2,0 Gewichtsteile |
| 30 H ₃ PO ₄ -75 %ig | 4,87 Gewichtsteile |
| ZnO | 0,13 Gewichtsteile |
| Natriummolybdat | 3,0 Gewichtsteile |

Aus dem Konzentrat wurde eine für die Spritzbehandlung bestimmte Passivierungslösung hergestellt, indem 10 g/l Konzentrat in Wasser gelöst wurden. Badzusammensetzung analog Beispiel 1.

- 35 Die Gesamtsäurepunktzahl, titriert an einer 100 ml Badprobe mit 0,1 N Natriumhydroxidlösung und pH-Meter bis 8,5, betrug 13.

Die Freie Säure, bestimmt durch Titration einer 100 ml Badprobe mit 0,1 N Natriumhydroxidlösung und pH-Meter bis 4,0, betrug 1,3.

- 40 Kaltgewalzte Stahlbleche, feuerverzinkte Stahlbleche und Aluminiumbleche der Qualität 99,5 wurden gemeinsam nachfolgenden Verfahrensgängen unterworfen:

- Zuerst wurden die Bleche mit einem alkalischen Reiniger im Spritzverfahren in 60 s bei 55°C gereinigt und entfettet. Dann wurde 30 s mit kaltem Wasser gespült. Danach erfolgte die Behandlung mit der vorher beschriebenen Passivierungslösung im Spritzverfahren bei 30, 35 oder 40°C und Behandlungszeiten von 30, 60 oder 90 s. Anschließend wurden die Bleche 30 s mit kaltem Wasser gespült, danach erfolgte 10 s Nachspülung mit vollentsalztem Wasser. Zum Schluß wurden die Bleche 5 min bei 85°C im Ofen getrocknet.

Die so passivierten Bleche wurden mit einem PUR Lack der Fa. Weilburger Lackfabrik beschichtet. Es erfolgte ein sogenannter "Bundeswehraufbau" in einer Gesamtschichtstärke von 85 bis 100 µm.

- 50 Anschließend wurden die Bleche mit einem Einzelschnitt nach DIN 53167 versehen und einem Salzsprühtest gemäß DIN 50021 während einer Zeitdauer von 480 h unterworfen. Die Auswertung erfolgte nach DIN 53167/DIN 53209; die Ergebnisse sind den nachfolgenden Tabellen 1 bis 3 zu entnehmen.

5

10

Tabelle 1

15	Materialart	Beh.temp. (°C)	Beh.zeit (s)	Unterwand. (mm)	Blasen- grad
20	kaltgewalzter Stahl	30	30	2,0-2,5	m0/g0
	feuerverz.				
25	Stahl	30	30	2,0-3,0	m0/g0
	Aluminium	30	30	0	m0/g0
30	kaltgewalzter Stahl	35	30	2,0-2,4	m0/g0
	feuerverz.				
	Stahl	35	30	2,2-2,8	m0/g0
35	Aluminium	35	30	0	m0/g0
40	kaltgewalzter Stahl	40	30	2,1-2,3	m0/g0
	feuerverz.				
	Stahl	40	30	2,3-2,7	m0/g0
45	Aluminium	40	30	0	m0/g0

50

55

5

10

Tabelle 2

15

Materialart	Beh.temp. (°C)	Beh.zeit (s)	Unterwand. (mm)	Blasen- grad
-------------	-------------------	-----------------	--------------------	-----------------

20

kaltgewalzter

Stahl	30	60	2,1-2,4	m0/g0
feuerverz.				

25

Stahl	30	60	2,2-2,8	m0/g0
-------	----	----	---------	-------

Aluminium	30	60	0	m0/g0
-----------	----	----	---	-------

30

kaltgewalzter

Stahl	35	60	1,8-2,4	m0/g0
-------	----	----	---------	-------

feuerverz.

Stahl	35	60	2,2-2,8	m0/g0
-------	----	----	---------	-------

35

Aluminium	35	60	0	m0/g0
-----------	----	----	---	-------

kaltgewalzter

40

Stahl	40	60	2,0-2,3	m0/g0
-------	----	----	---------	-------

feuerverz.

Stahl	40	60	2,1-2,4	m0/g0
-------	----	----	---------	-------

45

Aluminium	40	60	0	m0/g0
-----------	----	----	---	-------

50

55

Tabelle 3

	Materialart	Beh.temp. (°C)	Beh.zeit (s)	Unterwand. (mm)	Blasen- grad
5					
10	kaltgewalzter				
	Stahl	30	90	2,1-2,4	m0/g0
	feuerverz.				
15	Stahl	30	90	2,0-2,8	m0/g0
	Aluminium	30	90	0	m0/g0
20	kaltgewalzter				
	Stahl	35	90	2,0-2,4	m0/g0
	feuerverz.				
	Stahl	35	90	2,3-2,5	m0/g0
25	Aluminium	35	90	0	m0/g0
30	kaltgewalzter				
	Stahl	40	90	1,8-2,6	m0/g0
	feuerverz.				
	Stahl	40	90	2,1-2,4	m0/g0
35	Aluminium	40	90	0	m0/g0

Beispiel 3

40 Es wurde zunächst ein Konzentrat durch Vermischen folgender Bestandteile in einem Behälter aus Kunststoff oder rostfreiem Stahl hergestellt:

Wasser	63,85 Gewichtsteile
Chrom(III)-ethanat	21,15 Gewichtsteile
N-Cyclohexansulfaminsäure	5,0 Gewichtsteile
45 Chrom(III)-fluorid × 4 H ₂ O	2,0 Gewichtsteile
H ₃ PO ₄ -75 %ig	4,67 Gewichtsteile
ZnO	0,13 Gewichtsteile
CaCO ₃	0,195 Gewichtsteile
Natriummolybdat	3,0 Gewichtsteile

50 Aus dem Konzentrat wurde eine für die Spritzbehandlung bestimmte Passivierungslösung hergestellt, indem 10 g/l Konzentrat in Wasser gelöst wurden.

Die so hergestellte 1%ige Lösung des oben beschriebenen Konzentrats enthält:

Chrom	0,38 g/l
Ethanat	1,11 g/l
55 N-Cyclohexansulfaminsäure	0,50 g/l
Fluorid	0,06 g/l

Phosphat	0,34 g/l
Zink	0,06 g/l
Calcium	0,008 g/l
Molybdat	0,20 g/l

- 5 Die Gesamtsäurepunktzahl, titriert an einer 100 ml Badprobe mit 0,1 N Natriumhydroxidlösung und pH-Meter bis 8,5, betrug 13.

Die Freie Säure, bestimmt durch Titration einer 100 ml Badlösung und pH-Meter bis pH 4,0, betrug 1,3.

Kaltgewalzte Stahlbleche, galvanisch verzinkte Stahlbleche und Aluminiumbleche der Qualität 99,5 wurden gemeinsam folgenden Verfahrensgängen unterworfen:

- 10 Zuerst wurden die Bleche mit einem alkalischen Reiniger im Spritzverfahren in 60 s bei 55°C gereinigt und entfettet. Dann wurde 30 s mit kaltem Wasser gespült. Danach erfolgte die Behandlung mit der beschriebenen Passivierungslösung im Spritzverfahren bei 38°C und einer Behandlungszeit von 30 s. Anschließend wurden die Bleche 30 s mit kaltem Wasser gespült, danach erfolgte 10 s Nachspülung mit vollentsalztem Wasser. Zum Schluß wurden die Bleche 5 min bei 85°C im Ofen getrocknet.

- 15 Die so passivierten Bleche wurden mit einem Elektrotauchlack der Fa. Herberts kathodisch tauchlackiert. Anschließend wurden die Bleche mit einem Einzelschnitt nach DIN 53167 versehen und einem Salzprühtest gemäß DIN 50021 während einer Zeitdauer von 480 h unterworfen.

Die Auswertung nach DIN 53167/DIN 53209:

Unterwanderung:

- | | |
|--------------------------------|-------|
| 20 Kaltgewalzter Stahl | ≤3mm |
| galvanisch verzinkter Stahl | ≤3mm |
| Aluminium | 0 |
| Blasengrad: | |
| Kaltgewalzter Stahl | m0/g0 |
| 25 galvanisch verzinkter Stahl | m0/g0 |
| Aluminium | m0/g0 |

Beispiel 4

30

Es wurde das in Beispiel 3 beschriebene Konzentrat hergestellt. Aus diesem Konzentrat wurde eine für eine Tauchbehandlung bestimmte Lösung hergestellt, indem 20 g/l des Konzentrats in Wasser gelöst wurden.

- 35 Die Badzusammensetzung der Lösung ist aus Beispiel 3 abzuleiten. Hier sind doppelt so hohe Badkonzentrationen genannt.

Der pH-Wert einer solchen Lösung liegt bei 3,3. Die Gesamtpunktzahl, titriert an einer 100 ml Badprobe mit 0,1 N Natriumhydroxidlösung und pH-Meter bis 8,5, betrug 25. Die Freie Säure, bestimmt durch Titration einer 100 ml Badprobe mit 0,1 N Natriumhydroxidlösung und pH-Meter bis 4,0, betrug 2,5.

- 40 Kaltgewalzte Stahlbleche, Aluminiumbleche und feuerverzinkte Stahlbleche wurden gemeinsam folgenden Verfahrensgängen unterworfen:

Zuerst wurden die Bleche mit einem alkalischen Reiniger im Tauchverfahren 5 min bei 60°C gereinigt und entfettet. Dann wurde 2 min in kaltem Wasser gespült. Danach erfolgte die Tauchbehandlung mit der beschriebenen Passivierungslösung bei 38°C und einer Behandlungszeit von 2 min. Anschließend wurden die Bleche 2 min in kaltem Wasser gespült. Danach erfolgte 10 s Nachspülung in vollentsalztem Wasser. Zum

- 45 Schluß wurden die Bleche 5 min bei 85°C im Ofen getrocknet. Die so passivierten Bleche wurden mit einem Epoxidpulver der Fa. BASF beschichtet. Anschließend wurden die Bleche mit einem Einzelschnitt nach DIN 53167 versehen und dem Salzprühtest gemäß DIN 50021 während einer Zeitdauer von 480 h unterworfen.

Die Auswertung nach DIN 53167/DIN 53209:

50 Unterwanderung:

- | | |
|------------------------|-------|
| Kaltgewalzter Stahl | ≤3mm |
| feuerverzinkter Stahl | ≤3mm |
| Aluminium 99,5 | 0 |
| Blasengrad: | |
| 55 Kaltgewalzter Stahl | m0/g0 |
| feuerverzinkter Stahl | m0/g0 |
| Aluminium 99,5 | m0/g0 |

Beispiel 5

Es wurde das in Beispiel 3 beschriebene Konzentrat hergestellt. Aus diesem Konzentrat wurde eine für eine Spritzbehandlung bestimmte Lösung hergestellt, indem 15 g/l Konzentrat in Wasser gelöst wurden. Die Konzentration eines Badansatzes nach Beispiel 5 entspricht dem eineinhalbfachen der Konzentration nach Beispiel 3. Die Gesamtpunktzahl, titriert an einer 100 ml Badprobe mit 0,1 N Natriumhydroxidlösung und pH-Meter bis 8,5, betrug 19.

Die Freie Säure, bestimmt durch Titration einer 100 ml Badprobe mit 0,1 N Natriumhydroxidlösung und pH-Meter bis 4,0, betrug 1,9.

Verbleite Stahlbleche wurden folgenden Verfahrensgängen unterworfen:

Zuerst wurden die Bleche mit einem alkalischen Reiniger im Spritzverfahren in 60 s bei 55°C gereinigt und entfettet. Dann wurde 30 s mit kaltem Wasser gespült. Danach erfolgte die Behandlung mit der beschriebenen Passivierungslösung im Spritzverfahren bei 38°C und einer Behandlungszeit von 60 s. Anschließend wurde 30 s mit kaltem Wasser gespült, danach erfolgte 10 s Nachspülung mit vollentsalztem Wasser. Zum Schluß wurden die Bleche 5 min bei 85°C im Ofen getrocknet.

Die so passivierten Bleche wurden mit einem PUR Lack der Fa. Winkelmann beschichtet. Anschließend wurden die Bleche mit einem Einzelschnitt nach DIN 53167 versehen und einem Salzsprühtest während einer Zeitdauer von 480 h unterworfen.

Die Auswertung nach DIN 53167/DIN 53209:

Unterwanderung: < 2 mm
Blasengrad: m0/g0

Vergleichsbeispiel 2

Verbleite Stahlbleche wurden in einer alkalischen Lösung 60 s bei 55°C gereinigt und entfettet. Anschließend wurde 30 s mit kaltem Wasser gespült und 10 s mit vollentsalztem Wasser nachgespült. Die anschließende Trocknung erfolgte durch Abblasen mit Preßluft. Danach wurden die so vorbehandelten Bleche mit einem PUR Lack der Fa. Weilburger Lackfabrik beschichtet. Anschließend wurden die Bleche mit einem Einzelschnitt nach DIN 53167 versehen und einem Salzsprühtest nach DIN 50021 während einer Zeitdauer von 480 h unterworfen.

Die Auswertung nach DIN 53167/DIN 53209:

Unterwanderung: 22 mm
Blasengrad: m3/g5

Im Hinblick auf das vorstehend Gesagte ist es generell möglich, die in den Passivierungslösungen der erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 5 benötigte Phosphorsäure nicht den dort jeweils beschriebenen Konzentrationen sondern vielmehr direkt den mit Wasser verdünnten Anwendungslösungen zuzugeben.

40 Ansprüche

1. Verfahren zur Ausbildung einer vor Korrosion schützenden und die Haftung für deckende Überzüge verbessernden Schutzschicht auf metallischen Verbundmaterialien unter Verwendung von Zink und Phosphat enthaltenden wässrigen Lösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die metallischen Materialien

- (a) gegebenenfalls auf an sich bekannte Weise alkalisch vorreinigt und mit Wasser kaltspült,
(b) mit einer wässrigen sauren Lösung behandelt, die

Molybdat in Mengen von 0,01 bis 10,0 g/l,
Chrom in Mengen von 0,01 bis 10,0 g/l,
Fluorid in Mengen von 0,01 bis 10,0 g/l,
Phosphat in Mengen von 0,01 bis 10,0 g/l,
Zink in Mengen von 0,005 bis 1,0 g/l und
Acetat in Mengen von 0,01 bis 10,0 g/l

und gegebenenfalls weitere Bestandteile enthält und anschließend

- (c) auf an sich bekannte Weise spült und trocknet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die metallischen Materialien im Passivierungsschritt mit einer wässrigen Lösung behandelt, deren pH-Wert im Bereich von 2,8 bis 4,5, bevorzugt von 3,0 bis 3,5 liegt.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die metallischen Materialien im Passivierungsschritt mit einer wässrigen Lösung behandelt, die Molybdat in Mengen von 0,33 bis 0,35 g/l enthält.

5 4. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die metallischen Materialien im Passivierungsschritt mit einer wässrigen Lösung behandelt, die Chrom in Mengen von 0,76 bis 0,80 g/l enthält.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die metallischen Materialien im Passivierungsschritt mit einer wässrigen Lösung behandelt, die Fluorid in Mengen von 0,11 bis 0,15 g/l enthält.

10 6. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die metallischen Materialien im Passivierungsschritt mit einer wässrigen Lösung behandelt, die Phosphat in Mengen von 0,59 bis 1,1 g/l enthält.

15 7. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die metallischen Materialien im Passivierungsschritt mit einer wässrigen Lösung behandelt, die Zink in Mengen von 0,094 bis 0,11 g/l enthält.

8. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die metallischen Materialien im Passivierungsschritt mit einer wässrigen Lösung behandelt, die Acetat in Mengen von 2,0 bis 2,5 g/l enthält.

20 9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die metallischen Materialien im Passivierungsschritt mit einer wässrigen Lösung behandelt, die zusätzlich noch Natriumglycerophosphat und/ oder N-Cyclohexansulfaminsäuren in Mengen von 0,1 bis 5,0 g/l, bevorzugt in Mengen von 0,5 bis 2,0 g/l, enthält.

25 10. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die metallischen Materialien im Passivierungsschritt mit einer wässrigen Lösung behandelt, in der die Menge an Zink zum Teil durch Calcium oder Mangan ersetzt wird.

11. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die metallischen Materialien im Passivierungsschritt bei einer Temperatur von 35 bis 40°C mit einer wässrigen Passivierungslösung behandelt.

30 12. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die metallischen Materialien im Passivierungsschritt während einer Zeitdauer von 3 bis 180 s mit einer wässrigen Passivierungslösung behandelt.

13. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die metallischen Materialien im Passivierungsschritt mit einer wässrigen Lösung im Spritzen, Tauchen oder einem kombinierten Spritz-/Tauchverfahren behandelt.

35 14. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Nachspülung mit vollentsalztem Wasser vornimmt.

15. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man die Trocknung der metallischen Materialien an der Luft oder in einem Ofen bei erhöhter Temperatur unter Luftaustausch vornimmt.

40 16. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man die metallischen Materialien im Passivierungsschritt mit einer wässrigen Lösung behandelt, die zusätzlich mit den Elektrolytkomponenten verträgliche Tensidgemische zur gleichzeitigen Vorreinigung enthält.

45 17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man die metallischen Materialien im Passivierungsschritt mit einer wässrigen Lösung behandelt, die als reinigungsfähige Tenside biologisch abbaubare Tenside aus der Gruppe der ethoxylierten bzw. propoxylierten natürlichen Alkohole, der Alkylglucoside und Alkalisalze der Phosphatester enthält.

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 11 3304

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
Y	EP-A-0 015 020 (SOCIETE CONTINENTALE PARKER/METALLGESELLSCHAFT) * Ansprüche 1-3,7,10,11; Seite 9, Tabelle * ---	1-8,11-17	C 23 C 22/44
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 4, Nr. 46 (C-6) [528], Seite 60 C 6; & JP-A-55 18 532 (MITSUBISHI JIDOSHA KOGYO K.K.) 08-02-1980 * Insgesamt * ---	1-8,11-17	
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 6, Nr. 98 (C-106) [976], 8. Juni 1982; & JP-A-57 29 581 (SUMITOMO KINZOKU KOGYO K.K.) 17-02-1982 * Insgesamt * ---	1-8,11-17	
A	EP-A-0 134 895 (GERHARD COLLARDIN GmbH) * Ansprüche 1,2 * ---	1,9,10	
A	SOVIET INVENTIONS ILLUSTRATED, Woche E18 16. Juni 1982, Abteilung Chemie, Derwent Publications Ltd; & SU-A-840 104 (CIV AVIAT REPAIR) 26-06-1981 -----		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4) C 23 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 20-11-1987	Prüfer DE ANNA P.L.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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			