

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

Anmeldenummer: 89201935.7

Int. Cl.<sup>5</sup>: **C23C 22/12 , C23C 22/13 , C23C 22/36**

Anmeldetag: 22.07.89

Priorität: 24.08.88 DE 3828676

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
21.03.90 Patentblatt 90/12

Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE DE ES FR IT NL SE**

Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT  
AKTIENGESELLSCHAFT**  
Reuterweg 14 Postfach 10 15 01  
D-6000 Frankfurt 1(DE)  
**DE ES IT NL SE AT**

Anmelder: **SOCIETE CONTINENTALE PARKER**  
51, Rue Pierre B.P. 310  
F-92111 Clichy Cédex(FR)

**BE FR**

Erfinder: **Bittner, Klaus**  
**Berger Strasse 329**  
**D-6000 Frankfurt am Main 60(DE)**  
Erfinder: **Müller, Gerhard**  
**Hopfenstrasse 29**  
**D-6450 Hanau am Main(DE)**  
Erfinder: **Rausch, Werner, Dr.**  
**Ursemer Strasse 43**  
**D-6370 Oberursel(DE)**  
Erfinder: **Wittel, Klaus, Dr.**  
**Bernusstrasse 25**  
**D-6000 Frankfurt am Main 90(DE)**

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

**Phosphatierverfahren.**

Zur Phosphatierung von verzinkten Oberflächen, insbesondere von verzinktem Stahl, bringt man die Oberflächen für die Dauer von maximal 10 s mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt, die Beschleuniger, insbesondere Nitrat,

0,5 bis 5,0 g/l Zink

3 bis 20 g/l Phosphat (ber. als P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

0,3 bis 3 g/l Magnesium

bei einem Gewichtsverhältnis von Magnesium : Zink = (0,5 bis 10) : 1 enthält, einen S-Wert im Bereich von 0,1 bis 0,4, vorzugsweise von 0,2 bis 0,3, aufweist und mit einem Konzentrat, in dem das Gewichtsverhältnis von Zink zu Phosphat (ber. als P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) im Bereich von (0 bis 1) : 8 liegt, ergänzt wird.

Besonders vorteilhaft ist der Einsatz von Phosphatierungs Lösungen, die maximal 1,5 g/l Zink, vorzugsweise 0,5 bis 1 g/l Zink, bei einem Gewichtsverhältnis von Magnesium : Zink von (0,5 bis 3) : 1, Nickelionen in einer Menge von maximal 1,5 g/l, vorzugsweise in einer Menge von maximal 0,5 g/l sowie einfaches oder komplexes Fluorid in einer Menge von maximal 3 g/l, vorzugsweise von 0,1 bis 1,5 g/l, (jeweils ber. als F) enthält.

Von besonderem Vorteil ist die Anwendung des Verfahrens auf die Behandlung von verzinktem Stahlband mit anschließender Lackierung oder Beschichtung mit organischen Folien.

EP 0 359 296 A1

## Phosphatierv Verfahren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Phosphatierung von verzinkten Oberflächen, insbesondere von verzinktem Stahl, mittels wässriger Zinkionen, Phosphationen, weitere schichtbildende Kationen sowie Beschleuniger enthaltenden Phosphatierungslösungen sowie dessen Anwendung zur Behandlung von verzinktem Stahlband ggf. mit anschließender Aufbringung von Lack oder organischen Folien.

Es ist aus der DE-OS 21 00 021 bekannt, Metalloberflächen mit Phosphatierungslösungen zu behandeln, die als wesentliches Kation Nickel enthalten. Es bilden sich auf Zinkoberflächen Phosphatschichten, die neben Zink beträchtliche Mengen Nickel als Kation enthalten. Der Korrosionsschutz solcher Schichten ist sehr gut, vor allem, wenn sie mit den üblichen Cr(VI)-Cr(III)-haltigen Nachspülmitteln nachgespült werden. Die Schichten eignen sich auch in hervorragender Weise als Lackuntergrund bei der Bandbeschichtung. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist die relativ dunkle, bis ins Schwarze reichende Färbung der erzeugten Konversionsschicht, was optisch nicht anspricht und zudem zu Farbproblemen bei der Lackierung mit hellen und mit weißen Lacken führt.

Die DE-OS 32 45 411 beschreibt ein Verfahren zur Bildung von Zinkphosphat-Schichten auf elektrolytisch verzinktem Stahl. Vorteilhaft ist die innerhalb kurzer Zeit erreichbare flächenbezogene Masse von kleiner 2 g/m<sup>2</sup> Hopeit, die mit diesem Verfahren erzielt wird, da dies das spätere Schweißen des verzinkten und phosphatierten Bandes erlaubt. Nachteilig ist die Einschränkung auf elektrolytisch verzinkte Oberflächen. Im Schmelztauch-Verfahren verzinkte Bänder zeigen hingegen eine geringe Reaktivität gegenüber der Phosphatierungslösung, so daß die erwünschte Schichtausbildung in der angestrebten kurzen Behandlungsdauer meist nicht erreichbar ist.

Weiterhin ist es bekannt, daß Phosphatschichten, die vorwiegend aus Hopeit (Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O) bestehen, in ihren Anwendungseigenschaften solchen unterlegen sind, die überwiegend aus Phosphophyllit (Zn<sub>2</sub>Fe(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O) gebildet sind (K. Wittel: "Moderne Zinkphosphatier-Verfahren-Niedrig-Zink-Technik", Industrie-Lackierbetrieb, 5/83, Seite 169 und 6/83, Seite 210). Für Zinkoberflächen sind jedoch noch keine praktikablen Verfahren zur Erzeugung von Phosphophyllit-Schichten bekannt.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Phosphatierung verzinkter Oberflächen bereitzustellen, das für Zinküberzüge, die elektrolytisch oder im Schmelztauch-Verfahren aufgebracht worden sind, gleichermaßen geeignet ist, zu hellen, fast weißen Überzügen führt, Phosphat-Schichten mit weniger als 2 g/m<sup>2</sup> flächenbezogener Masse erzeugt, die sich zum Blankkorrosionsschutz und als Haftgrund für Lack und organische Folien eignen, und in kurzen Zeiten geschlossene Überzüge bildet.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man die Oberflächen für die Dauer von maximal 10 s mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die

0,5 bis 5,0 g/l Zink

3 bis 20 g/l Phosphat (ber. als P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

0,3 bis 3 g/l Magnesium

bei einem Gewichtsverhältnis von Magnesium : Zink = (0,5 bis 10) : 1 enthält, einen S-Wert im Bereich von 0,1 bis 0,4 aufweist und mit einem Konzentrat, in dem das Gewichtsverhältnis von Zink zu Phosphat (ber. als P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) im Bereich von (0 bis 1) : 8 liegt, ergänzt wird.

Unter Zinküberzügen sind solche aus reinem Zink, aber auch aus Zinklegierungen mit Zink als Hauptbestandteil verstanden. Hierzu zählen z.B. Galfan (ca. 5 % Al, weniger als 1 % Mischmetall, Rest Zink), Zink/Nickel-Legierungen (ca. 10 % Ni, Rest Zn) Zink/Eisen- und Zink/Kobalt-Legierungen.

Die in der vorgenannten Phosphatierungslösung verwendeten Beschleuniger sind allgemein üblich. Es kommen z.B. Nitrit, Chlorat, Peroxid, organische Nitro- oder Peroxidverbindungen, insbesondere aber Nitrat in Betracht.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Phosphatierungslösung arbeitet mit einem vergleichsweise hohen S-Wert, so daß sie von hoher Aggressivität gegenüber der Zinkoberfläche ist. Die erfindungswesentliche Ergänzung der Phosphatierungslösung erfolgt daher mit einem Konzentrat, das - gemessen an herkömmlichen Konzentraten - wenig bis kein Zink enthält. Ein S-Wert im Bereich von 0,2 bis 0,3 ist besonders vorteilhaft. Der S-Wert ist das Verhältnis aus "Freier Säure" - gerechnet als P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - und der sogenannten "Gesamtsäure Fischer", d.h. der Gesamtmenge P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ausgedrückt als Verbrauch an 0,1 n NaOH bei Titration einer 10 ml Badprobe (vgl. W. Rausch: "Die Phosphatierung von Metallen", Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau 1974, Seiten 274 bis 277).

Phosphatschichten mit besonders günstigen Eigenschaften werden erhalten, wenn man entsprechend einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die maximal 1,5 g/l Zink, vorzugsweise 0,5 bis 1 g/l Zink, bei einem Gewichtsverhältnis von

Magnesium : Zink von (0,5 bis 3) : 1 enthält.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung bringt man die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt, die zusätzlich Nickelionen in einer Menge von maximal 1,5 g/l, vorzugsweise in einer Menge von maximal 0,5 g/l enthält. Durch den dadurch erzielten partiellen Einbau von Nickel in die Phosphatschicht wird deren Qualität weiterhin verbessert. Bei höheren Nickelkonzentrationen besteht  
5 die Gefahr, daß der Nickelanteil zu hoch und damit der Magnesiumanteil zu niedrig wird.

Für besonders kurze Behandlungszeiten, sowie zur Behandlung von gealterten verzinkten Oberflächen oder von im Schmelztauch-Verfahren verzinkten Oberflächen, wird gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung die Oberfläche mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt gebracht, die zusätzlich einfaches  
10 oder komplexes Fluorid in einer Menge von maximal 3 g/l, vorzugsweise von 0,1 bis 1,5 g/l, (jeweils ber. als F) enthält. Es können dazu z.B. Flußsäure, Alkali-, Ammonium- oder Zinkfluorid oder die entsprechenden Bifluoride, sowie komplexe Fluoridverbindungen in Form der Säuren oder der Salze mit Alkali-, Ammonium- oder Zinkionen eingesetzt werden. Beispiele für komplexe Fluoridverbindungen sind  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SiF}_6^{--}$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{ZrF}_6^{--}$  oder  $\text{TiF}_6^{--}$ .

Dem bei der Behandlung der Oberflächen auftretenden Chemikalienverbrauch wird dadurch Rechnung getragen, daß man die Phosphatierungslösung mit einem Konzentrat ergänzt. Wegen der hohen Aggressivität der Phosphatierungslösung stammen die zur Schichtbildung benötigten Zinkionen überwiegend aus der behandelten Oberfläche, was zu günstigen Schichteigenschaften führt. Vorzugsweise wird die Phosphatierungslösung mit einem zinkfreien Konzentrat ergänzt.

Im Fall der Verwendung von Nitrat als Beschleuniger sollte zweckmäßigerweise mit einem Konzentrat ergänzt werden, in dem das Gewichtsverhältnis von  $\text{NO}_3$  :  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Bereich von (0,15 bis 0,7) : 1, vorzugsweise von (0,3 bis 0,5) : 1, liegt.

Die zu phosphatierende Oberfläche muß frei sein von organischen und anorganischen Verunreinigungen. Dies ist beim Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahren in einer elektrolytischen Bandverzinkungslinie gewährleistet. In anderen Fällen ist eine Reinigung mit Reinigungslösungen, die meist im alkalischen, aber  
25 auch im sauren Milieu arbeiten, üblich, gefolgt von einer ein- oder mehrstufigen Spülung mit Wasser.

Zur Erzeugung einer feinkristallinen, fest haftenden Phosphatschicht ist es zweckmäßig, die zu behandelnde Oberfläche anschließend mit einem sogenannten Aktivierungsmittel in Berührung zu bringen. Diese enthalten feingemahlenes Zinkphosphat oder aber speziell hergestellte Verbindungen aus Titan- und  
30 Phosphationen. Das Aktivierungsmittel wird im Tauchen oder Fluten, vorzugsweise im Spritzen, aufgebracht. Dient das erfindungsgemäße Verfahren zur Behandlung von Bandmaterial, erfolgt die Behandlung für 0,5 bis 3 s.

An die Aktivierung schließt sich die erfindungsgemäße Phosphatierung an. Diese erfolgt im Tauchen oder Fluten, vorzugsweise im Spritzen. Der Spritzdruck beträgt zweckmäßig 0,5 bis 2 bar, besonders  
35 günstig sind 0,5 bis 0,8 bar. Die Temperatur der Behandlungslösung liegt meist im Bereich von 40 bis 65 °C. Während dieser Behandlung bildet sich eine hellgraue Schicht aus Phosphaten des Zinks und Magnesiums. Die flächenbezogene Masse der Schicht liegt unter 2 g/m<sup>2</sup>, meist unter 1,5 g/m<sup>2</sup>.

Nach der Phosphatierungsbehandlung folgt ein Spülen mit Wasser, um nicht ausreagierte Behandlungslösung von der Oberfläche des behandelten Werkstücks zu entfernen. Bei besonders eingestellten Behandlungslösungen kann auf dieses Spülen verzichtet werden.  
40

Abschließend können die erzeugten Phosphatschichten vor dem Trocknen mit Nachspülmitteln nachgespült werden. Zum Einsatz gelangen meist schwach saure Lösungen, die Chrom(VI)- und/oder Chrom(III)-Ionen enthalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist im Prinzip für alle verzinkten Oberflächen unter Berücksichtigung der oben gegebenen Definition für "verzinkt" geeignet. Ein besonders vorteilhafter Anwendungsfall ist die  
45 Behandlung von verzinktem, insbesondere von elektrolytisch verzinktem Stahlband. Bei Anwendung auf elektrolytisch verzinktes Stahlband kann die Phosphatierung direkt nach der Verzinkung in der Verzinkungslinie erfolgen.

Soweit die Phosphatierung ggf. mit Nachspülung Endbehandlung ist, dient sie als Lagerschutz gegen  
50 die Bildung von Weißrost und zur Verbesserung der Umformeigenschaften des verzinkten Bandes, insbesondere zur Verminderung des Zinkabriebs beim Pressen und Tiefziehen sowie zur Verminderung des Werkzeugverschleißes.

Ein weiterer Anwendungsfall des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt in der Vorbehandlung von Stahlband, das elektrolytisch oder im Schmelztauch-Verfahren mit Zink beschichtet ist, vor der sich  
55 anschließenden Beschichtung mit Lack oder Folien aus organischen Polymeren. Die erfindungsgemäße Phosphatierung erfolgt hier zur Verbesserung der Haftung und des Korrosionsschutzes der anschließend aufgetragenen organischen Überzüge. In der Technik ist dieses Verfahren unter dem Begriff "coil-coating" bekannt. Als Lacke kommen solche hoher Flexibilität zum Einsatz. Hierzu zählen beispielsweise Alkyl-,

Acrylat-, Epoxid-, Polyester-, silikonmodifizierte Acrylate- und Polyester-Lacke sowie Polyvinylchlorid-Organosole und -Plastisole, Polyvinylfluorid- und Polyvinylidenfluorid-Systeme. Als Folien kommen insbesondere solche aus Polyvinylchlorid, Polyvinylfluorid oder thermoplastischen Acrylaten in Betracht.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele beispielsweise und näher erläutert:

5

Vergleichsbeispiel a, erfindungsgemäße Beispiele 1 und 2

Frisch elektrolytisch verzinkte Stahlbleche der Qualität RSt 1405 wurden wie folgt behandelt:

- 10 - Aktivierung mit einem handelsüblichen Aktivierungsmittel auf Basis Titanphosphat,  
1 g/l in vollentsalztem Wasser,  
3 s Spritzen bei 1,0 bar und 35 °C.  
- Phosphatierung mit Lösungen der in der Tabelle angegebenen Konzentrationen, Ansatz in vollentsalztem Wasser, 5 s Spritzen bei 0,8 bar und 55 °C. Die Ergänzung der Phosphatierungslösung erfolgte mit einem  
15 zinkfreien Konzentrat mit einem  $\text{NO}_3:\text{P}_2\text{O}_5$ -Verhältnis von 0,4:1 auf Gesamtsäurekonstanz.  $\text{NO}_2$  und - soweit vorhanden - Ni, Mg und F wurden auf Konstanz der Konzentration ergänzt.  
- Spülen mit Leitungswasser,  
2 s Spritzen bei 1,5 bar und 25 °C.  
- Nachspülen mit einem handelsüblichen Passivierungsmittel auf Basis Cr(VI)/Cr(III),  
20 Ansatz in vollentsalztem Wasser,  
2 s Spritzen bei 0,8 bar und 55 °C.  
- Trocknen im Umluftofen, 20 s bei 120 °C.

Anschließend wurde die Farbe im Vergleich beurteilt, die flächenbezogene Masse durch Ablösen nach DIN 50 942 und das Blankkorrosionsschutz-Vermögen im Kondenswasser-Feuchte-Wechselklima-Test nach  
25 DIN 50 017 bestimmt. Als Kriterium für ausreichend gutes Verhalten wurden 6 Runden ohne sichtbare Korrosion gewählt.

In allen Beispielen wurde eine geschlossene Schicht erzielt.

Die Tabelle zeigt, daß die erfindungsgemäßen Verfahren Vorteile in Bezug auf die flächenbezogene Masse und das Aussehen der Schicht bieten.

30

Vergleichsbeispiel b, erfindungsgemäße Beispiele 3 und 4

Verzinkte Stahlbleche wurden wie folgt behandelt:

- 35 - Reinigung mit einem starkalkalischen, handelsüblichen Reiniger, Ansatz 10 g/l in Leitungswasser,  
10 s Spritzen mit 1,2 bar für 10 s.  
- Spülen mit Leitungswasser,  
3 s Spritzen bei 1,5 bar und 25 °C.  
- Aktivierung mit dem oben genannten handelsüblichen Aktivierungsmittel, Ansatz 1,3 g/l in vollentsalztem  
40 Wasser, 3 s Spritzen mit 1,0 bar bei 35 °C.  
- Phosphatierung mit Lösungen der in der Tabelle angegebenen Konzentrationen, Ansatz in vollentsalztem Wasser, 8 s Spritzen mit 1,2 bar bei 55 °C. Die Ergänzung der Phosphatierungslösung erfolgte mit einem zinkfreien Konzentrat mit einem  $\text{NO}_3:\text{P}_2\text{O}_5$ -Verhältnis von 0,4:1 auf Gesamtsäurekonstanz.  $\text{NO}_2$  und - soweit vorhanden - Ni, Mg und F wurden auf Konstanz der Konzentrationen ergänzt.  
45 - Spülen mit Leitungswasser,  
2 s Spritzen mit 1,5 bar bei 25 °C.  
- Nachspülen mit dem oben genannten handelsüblichen Passivierungsmittel, Ansatz in vollentsalztem Wasser,  
2 s Spritzen mit 0,8 bar und 55 °C.  
50 - Trocknen im Umluftofen, 20 s bei 120 °C.

Farbe und flächenbezogene Masse wurden bestimmt (Tabelle). Ein Teil der Bleche wurden mit einem handelsüblichen coil-coating Lacksystem Epoxy-Primer + Acrylat-Deckschicht versehen. Je zwei Bleche wurden nach Anritzen im Salzsprühnebeltest, je zwei Bleche im T-Bend-Test auf Haftung geprüft. Die Tabelle zeigt die Haftungsverbesserung durch das erfindungsgemäße Verfahren, sowie den Vorteil der  
55 deutlich helleren Färbung, was erlaubt, auch helle Einschichtlacke, z.B. für die Hausgeräte-Industrie, einzusetzen.

Tabelle

|    | Beispiel                             | a          | 1        | 2        | b          | 3        | 4        |
|----|--------------------------------------|------------|----------|----------|------------|----------|----------|
| 5  | Material <sup>a)</sup>               | E-Zn       | E-Zn     | E-Zn     | F-Zn       | F-Zn     | E-Zn     |
|    | S-Wert                               | 0,20       | 0,20     | 0,25     | 0,13       | 0,20     | 0,24     |
|    | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g/l)  | 5,5        | 4,0      | 8,0      | 6,0        | 6,0      | 5,5      |
|    | Zn (g/l)                             | 2,0        | 1,0      | 0,8      | 3,0        | 1,0      | 0,9      |
|    | Ni (g/l)                             | 0,08       | 0,05     | -        | 0,8        | 0,02     | -        |
| 10 | Mg (g/l)                             | -          | 1,0      | 2,0      | -          | 1,0      | 1,5      |
|    | NO <sub>3</sub> (g/l)                | 2,5        | 2,5      | 4,0      | 6,0        | 3,0      | 2,9      |
|    | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/l)  | 50         | 50       | 50       | 80         | 80       | 60       |
|    | F <sup>-</sup> (g/l)                 | -          | -        | 0,01     | 0,08       | 0,08     | -        |
|    | Farbe                                | dunkelgrau | hellgrau | hellgrau | dunkelgrau | hellgrau | hellgrau |
| 15 | SG (g/m <sup>2</sup> ) <sup>b)</sup> | 1,8        | 1,4      | 1,5      | 3,1        | 1,3      | 1,2      |
|    | Korrosionsschutz c)                  | i.O.       | i.O.     | i.O.     | i.O.       | i.O.     | i.O.     |
|    | Haftung d)                           | -          | -        | -        | n.i.O.     | i.O.     | i.O.     |

a) E-Zn: Elektrolytisch verzinkter Stahl F-Zn: Schmelztauchverzinkter Stahl

b) Flächenbezogene Masse, vgl. DIN 50 941

20 c) für Beispiel a, 1 + 2: 6 Runden Kondenswasser-Feuchte-Wechselklima-Test gemäß DIN 50 017; i.O.: ohne Korrosion

für Beispiel b, 3 + 4: 480 h Salzsprühnebel gemäß DIN 50 021 mit Anritzen; i.O.: kleiner 3 mm Unterwanderung

25 d) für Beispiel b, 3 + 4: T-Bend-Test nach ECCA-T 7 (1985) i.O.: kein Abplatzen bei T 2-Test; n.i.O.: Abplatzen bei T 2-Test.

30

## Ansprüche

1. Verfahren zur Phosphatierung von verzinkten Oberflächen, insbesondere von verzinktem Stahl, mittels wäßriger Zinkionen, Phosphationen, weitere schichtbildende Kationen sowie Beschleuniger enthal-

35 den Phosphatierungslösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen für die Dauer von maximal 10 s mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die

0,5 bis 5,0 g/l Zink

3 bis 20 g/l Phosphat (ber. als P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

0,3 bis 3 g/l Magnesium

40 bei einem Gewichtsverhältnis von Magnesium : Zink = (0,5 bis 10) : 1 enthält, einen S-Wert im Bereich von 0,1 bis 0,4 aufweist und mit einem Konzentrat, in dem das Gewichtsverhältnis von Zink zu Phosphat (ber. als P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) im Bereich von (0 bis 1) : 8 liegt, ergänzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die als Beschleuniger Nitrat enthält.

45 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die einen S-Wert im Bereich von 0,2 bis 0,3 aufweist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die maximal 1,5 g/l Zink, vorzugsweise 0,5 bis 1 g/l Zink, bei einem Gewichtsverhältnis von Magnesium : Zink von (0,5 bis 3) : 1 enthält.

50 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die zusätzlich Nickelionen in einer Menge von maximal 1,5 g/l, vorzugsweise in einer Menge von maximal 0,5 g/l enthält.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die zusätzlich einfaches oder komplexes

55 Fluorid in einer Menge von maximal 3 g/l, vorzugsweise von 0,1 bis 1,5 g/l, (jeweils ber. als F) enthält.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die mit einem zinkfreien Konzentrat ergänzt wird.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die mit einem Konzentrat, in dem das Gewichtsverhältnis von  $\text{NO}_3:\text{P}_2\text{O}_5$  im Bereich von (0,15 bis 0,7):1, vorzugsweise im Bereich von (0,3 bis 0,5):1, liegt, ergänzt wird.

5 9. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 auf die Behandlung von verzinktem Stahlband, vorzugsweise elektrolytisch verzinktem Stahlband.

10. Anwendung gemäß Anspruch 9 mit der Maßgabe, daß anschließend eine Lackierung oder Beschichtung mit organischen Folien erfolgt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 20 1935

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                              |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                            | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                                             | Betrifft Anspruch                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)     |
| A                                                                                                                                                                                                                                                    | DE-A-2 049 350 (THE LUBRIZOL CORP.)<br>* Ansprüche 1-8; Seite 15, Tabelle I;<br>Seite 19, Tabelle II; Seite 8, Zeile 21<br>- Seite 9, Zeile 3 * | 1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | C 23 C 22/12<br>C 23 C 22/13<br>C 23 C 22/36 |
| A                                                                                                                                                                                                                                                    | FR-A-2 111 665 (THE LUBRIZOL CORP.)                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                              |
| A                                                                                                                                                                                                                                                    | US-A-4 717 431 (M.B. KNASTER)                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                              |
| A                                                                                                                                                                                                                                                    | WO-A-8 503 089 (FORD MOTOR CO.)                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                              |
| D,A                                                                                                                                                                                                                                                  | EP-A-0 111 246 (GERHARD COLLARDIN GmbH)<br>& DE-A-3 245 411                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                              |
|                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)        |
|                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | C 23 C 22/00                                 |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                              |
| Recherchenort<br>DEN HAAG                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                 | Abschlußdatum der Recherche<br>28-11-1989                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Prüfer<br>TORFS F.M.G.                       |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                              |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : nichtschriftliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |                                                                                                                                                 | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument<br>.....<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |                                              |