



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 414 296 A1**

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **90202104.7**

Int. Cl.⁵: **C23C 22/16, C23C 22/77**

Anmeldetag: **02.08.90**

Priorität: **22.08.89 DE 3927614**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.02.91 Patentblatt 91/09

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

Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT
Aktiengesellschaft
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt am Main(DE)**

DE

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

BE

Erfinder: **Gehmecker, Horst, Dr.**

**Zaunkönigweg 31
D-6238 Hofheim 3(DE)
Erfinder: Hauffe, Dieter
WWilhelm-Busch-Str. 60
D-6000 Frankfurt 50(DE)
Erfinder: Meyer, Dirk
Körnerstrasse 4
D-6000 Frankfurt(DE)
Erfinder: Müller, Gerhard
Hopfenstrasse 29
D-6450 Hanau am Main(DE)
Erfinder: Rausch, Werner, Dr.
Ursemerstrasse 43
D-6370 Oberursel 6(DE)**

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

Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf Metallen.

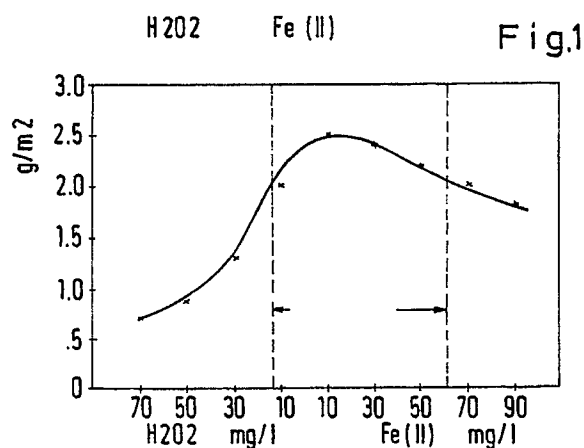
Bei einem Verfahren zur Phosphatierung von Eisen- und Stahloberflächen gemäß der Niedrigzink-Technologie arbeitet man mit einer nitritfreien wäßrigen sauren Phosphatierungslösung von 30 bis 65 °C, die 0,4 bis 1,7 g/l Zn 7 bis 25 g/l P₂O₅ 2 bis 30 g/l NO₃

enthält, und in der das Gewichtsverhältnis von Freiem P₂O₅ zu Gesamt-P₂O₅ auf einen Wert im Bereich von 0,04 bis 0,20 eingestellt ist. Man gibt der Phosphatierungslösung H₂O₂ oder Alkaliperborat in einer solchen Menge zu, daß - in eingearbeitetem Zustand - deren maximale Peroxidkonzentration 17 mg/l, vorzugsweise 8 mg/l, (ber. als H₂O₂) bzw. deren maximale Fe(II)-Konzentration 60 mg/l, vorzugsweise 30 mg/l, (ber. als Fe) beträgt.

Besonders zweckmäßig ist es, die Zugabe an H₂O₂ und/oder Alkaliperborat nach Maßgabe des mit einer Redox-Elektrode bestimmten elektrochemischen Potentials zu steuern.

Die Phosphatierungslösung kann zusätzlich Mn, Ni, Co, Mg und/oder Ca bzw. Fluoroborat, Fluorosilikat und/oder Fluorid enthalten.

Das Verfahren ist insbesondere für die Vorbereitung von Metalloberflächen für die Lackierung anwendbar.



EP 0 414 296 A1

VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG VON PHOSPHATÜBERZÜGEN AUF METALLEN

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Phosphatierung von Eisen- und Stahloberflächen gemäß der Niedrigzink-Technologie mit nitritfreien, Zink, Phosphat und Nitrat enthaltenden Phosphatierungslösungen sowie dessen Anwendung auf die Vorbereitung von Eisen- und Stahloberflächen für die Lackierung.

In der metallverarbeitenden Industrie wird in großem Umfang das Verfahren der Zinkphosphatierung angewendet. Die mit diesem Verfahren auf den behandelten Metalloberflächen erzeugten Phosphatschichten dienen insbesondere zur Erleichterung des Gleitens und der spanlosen Kaltumformung sowie zum Korrosionsschutz und als Lackhaftgrund.

Als Vorbehandlung für die Lackierung bringen Phosphatierv Verfahren, die von der Niedrigzink-Technologie Gebrauch machen, besondere Vorteile. Die hierbei verwendeten Badlösungen enthalten Zink in Konzentrationen von nur etwa 0,4 bis 1,7 g/l und erzeugen auf Stahl Phosphatschichten mit einem hohen Anteil an Phosphophyllit, der eine bessere Lackhaftung und eine höhere Beständigkeit gegen Lackunterwanderung bei Korrosionsbeanspruchung bietet als Hopeit aus Phosphatierbädern mit höherem Zink-Gehalt.

Als Beschleuniger in Niedrigzink-Phosphatierbädern haben sich insbesondere Nitrit und Chlorat und organische Nitroverbindung bewährt. Diese liefern in kurzer Zeit qualitativ hochwertige, gleichmäßig deckende Phosphatschichten. Auch ist es bekannt, in Niedrigzink-Phosphatierbädern Peroxide als Beschleuniger einzusetzen. Diese wären aus Gründen der Arbeitsplatzhygiene und des Umweltschutzes dem Einsatz der vorgenannten Beschleuniger zwar vorzuziehen, doch reicht ihre Beschleunigungswirkung unter den bisher angewandten Behandlungsbedingungen nicht aus. Ein weiterer Nachteil der Peroxideverbindungen besteht darin, daß auch bei langer Behandlungszeit vergleichsweise dünne Phosphatschichten mit nur mäßigem Korrosionsschutz zu erzielen sind.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Zinkphosphatierung von Eisen und Stahl, gegebenenfalls gemeinsam mit verzinktem, legierungsverzinktem sowie aluminisiertem Stahl und Aluminium mit Hilfe von nitritfreien Niedrigzink-Phosphatierungslösungen bereitzustellen, das die bekannten, insbesondere die vorgenannten Nachteile nicht aufweist.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man die Oberflächen bei 30 bis 65 °C mit einer wäßrigen sauren Phosphatierungslösung in Berührung bringt, die

0,4 bis 1,7 g/l Zn

7 bis 25 g/l P_2O_5

2 bis 30 g/l NO_3

enthält, und in der das Gewichtsverhältnis von Freiem P_2O_5 zu Gesamt- P_2O_5 auf einen Wert im Bereich von 0,04 bis 0,20 eingestellt ist, und daß man der Phosphatierungslösung H_2O_2 oder Alkaliperborat in einer solchen Menge zugibt, daß - in eingearbeitetem Zustand - deren maximale Peroxidkonzentration 17 mg/l (ber. als H_2O_2) bzw. deren maximale Fe(II)-Konzentration 60 mg/l (ber. als Fe) beträgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist für die Oberflächenbehandlung von Eisen und Stahl bestimmt. Gemeinsam mit Eisen und Stahl können jedoch auch niedriglegierter Stahl, verzinkter Stahl, legierungsverzinkter Stahl, d.h. z.B. mit ZnAl, ZnFe und ZnNi beschichteter Stahl, aluminierter Stahl, Aluminium und dessen Legierungen behandelt werden.

Die Phosphatierung wird im Temperaturbereich von 30 bis 65 °C durchgeführt. Unterhalb 30 °C reicht die Phosphatierungsgeschwindigkeit für die moderne Serienfertigung nicht mehr aus, während bei höheren Temperaturen als 65 °C Nachteile, z.B. durch verstärkte Anlagenverkrustung, auftreten.

Wie bei Verfahren der sogenannten Niedrigzink-Technologie üblich, beträgt das Gewichtsverhältnis von Zn zu P_2O_5 in der Phosphatierungslösung vorzugsweise (0,075 bis 0,015):1.

Die Ermittlung des in der Phosphatierungslösung vorliegenden Gehaltes an Peroxid oder Fe(II) geschieht in herkömmlicher Weise, zum Beispiel durch Titration mit Kaliumpermanganat. Entsprechend einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung bringt man die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung, in der die Zugabe an H_2O_2 und/oder Alkaliperborat nach Maßgabe des mit einer Redox-Elektrode bestimmten elektrochemischen Potentials gesteuert ist. Beispielsweise eignet sich hierfür eine Platinelektrode und eine geeignete Bezugslektrode, z.B. eine Kalomel- oder Silber/Silberchlorid-Elektrode. Mit Hilfe einer derartigen Elektrodenanordnung kann eine laufende Überwachung der Phosphatierungslösung erfolgen und die Zugabe an Peroxid in der Weise vorgenommen werden, daß sowohl die stationäre Fe(II)-Ionen-Konzentration als auch die stationäre Konzentration des Wasserstoffperoxids innerhalb der vorgenannten Grenzwerte bleibt.

Die Abstimmung der Art und Menge von Kationen und Anionen in der im erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommenden Phosphatierungslösung erfolgt derart, daß das Verhältnis von Freiem P_2O_5 zu Gesamt- P_2O_5 zwischen 0,04 und

0,20 liegt. Als Regel gilt, daß für höhere Badtemperaturen und/oder Zinkkonzentrationen Verhältniszahlen im oberen genannten Bereich und für niedrigere Badtemperaturen und/oder Zinkkonzentrationen Verhältniszahlen im unteren Bereich zu wählen sind.

Eine bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung zu bringen, der H_2O_2 und/oder Alkaliperborat in einer solchen Menge zugesetzt ist, daß deren maximale Peroxidkonzentration 8 mg/l bzw. deren maximale Fe(II) -Konzentration 30 mg/l beträgt.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung bringt man die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung, die zusätzlich Mangan in einer Menge bis zu 3 g/l, Nickel und/oder Kobalt in einer Menge bis zu 3 g/l, Magnesium in einer Menge bis zu 3 g/l und/oder Kalzium in Mengen bis zu 3 g/l enthält. Durch die Mitverwendung von Mangan und/oder Magnesium und/oder Kalzium gelangt man zu Phosphatüberzügen, die außer Zink und gegebenenfalls Eisen(II) auch diese Kationen enthalten. Derartige Mischphosphate zeichnen sich durch eine erhöhte Alkalibeständigkeit aus und eignen sich besonders gut als Haftgrund für Lacke. Nickel und/oder Kobalt werden bevorzugt eingesetzt, um die Aggressivität der Phosphatierungslösung auf Stahl zu erhöhen und - sofern Zinkoberflächen mit behandelt werden - die Phosphatierung von Zinkoberflächen zu verbessern. Ein eventueller Zusatz kleiner Mengen an Kupfer erhöht die beschleunigende Wirkung der Phosphatierungslösung. Alkali und/oder Ammonium dienen vornehmlich zur Einstellung des gewünschten Säureverhältnisses.

Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung zu bringen, die Fluoborat in Mengen bis zu 3 g/l (ber. als BF_4) und/oder Silicofluorid in Mengen bis zu 3 g/l (ber. als SiF_6) und/oder Fluorid in Mengen bis zu 1,5 g/l (ber. als F) enthält. Die Anionen Fluoborat, Silicofluorid und/oder Fluorid erhöhen allgemein die Phosphatiergeschwindigkeit und sind außerdem insbesondere dann von Vorteil, wenn die Behandlung von aluminiumhaltigen Zinkoberflächen beabsichtigt ist. Für die kristalline Phosphatierung von Aluminium und dessen Legierungen ist die Anwesenheit von freiem Fluorid (F^-) unerlässlich.

Chlorid und Sulfat können zur Einstellung der Elektroneutralität der Phosphatierungslösung und in Sonderfällen zur Erhöhung der Angriffsfreudigkeit Verwendung finden. Eine eventuelle Mitverwendung von zum Beispiel Polyhydroxikarbonsäuren, wie Weinsäure und/oder Zitronensäure, gibt die Möglichkeit, Dicke bzw. Flächengewicht der erzeugten Phosphatüberzüge zu beeinflussen.

Sofern die Phosphatierungslösung zusätzlich Mangan und/oder Nickel und/oder Kobalt und/oder Magnesium enthält, sollte das Gewichtsverhältnis von Mn:Zn , von $(\text{Ni und/oder Co}):Zn$, von Mg:Zn und/oder Ca:Zn maximal jeweils 2:1 sein.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung bringt man die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung, deren Freies P_2O_5 bzw. deren Verhältnis von Freiem P_2O_5 zu Gesamt- P_2O_5 während des Arbeitens durch Zugabe von Mangankarbonat, Zinkkarbonat und/oder Zinkoxid eingestellt ist. Hierbei empfiehlt es sich, die genannten Komponenten in Form einer wäßrigen Dispersion einzusetzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann im Spritzen, Tauchen, Spritz-Tauchen oder Fluten durchgeführt werden.

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung zu bringen, der Wasser entzogen und durch Zugabe von Spülwasser der nachfolgenden Spülstufe oder Spülstufen ausgeglichen wird. Der Wasserentzug des Phosphatierbades erfolgt beispielsweise durch Verdampfung, Umkehrosmose und/oder Elektrodialyse. Insbesondere bei Verwendung von H_2O_2 als Peroxid-Komponente gelingt es damit, das erfindungsgemäße Verfahren derart zu betreiben, daß keine mit Phosphat verunreinigten Abwässer aus dem Spülvorgang hinter der Phosphatierung anfallen. Die zweckmäßigerweise als Spülbadkaskade ausgebildeten Spülstufen arbeiten dabei im letzten Spülbad mit salzfreiem bzw. salzarmen Wasser, das dem Werkstückstrom entgegengerichtet von Spülstufe zu Spülstufe dem Phosphatierbad zugeführt wird. Im Phosphatierbad ergänzt es den oben erwähnten Wasserentzug der Phosphatierungslösung. Das zum Beispiel durch Umkehrosmose oder Elektrodialyse dem Phosphatierbad entzogene Wasser kann in die Spülstufen zurückgeführt werden.

Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung zu bringen, die durch Zugabe von Phosphat mit einem Verhältnis von Freiem P_2O_5 zu Gesamt- P_2O_5 bei der Ergänzung von (- 0,50 bis + 0,20):1 ergänzt wird. In der vorgenannten Definition des Verhältnisses von Freiem P_2O_5 zu Gesamt- P_2O_5 bedeutet das Minuszeichen, daß kein Freies P_2O_5 vorliegt, sondern sich vielmehr ein Teil des Phosphates in der Stufe des sekundären Phosphates befindet. Der Wert Minus 0,19 bedeutet zum Beispiel, daß 19 % des Gesamt- P_2O_5 als sekundäres Phosphat vorliegen.

Gemäß einer anderen Definition liegen die Phosphatkomponenten bei der Ergänzung in einem Bereich, der durch 50 % sekundäres und 50 %

primäres Phosphat (ber. als P_2O_5) auf der einen Seite und durch 80 % primäres Phosphat und 20 % freie Phosphorsäure (ber. als P_2O_5 auf der anderen Seite begrenzt ist.

Da flüssige Ergänzungskonzentrate im genannten Bereich von Freiem P_2O_5 zu Gesamt- P_2O_5 nicht stabil sind, erfolgt die Ergänzung beim erfindungsgemäßen Verfahren in der Regel mindestens mit zwei getrennten Konzentraten.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens, insbesondere in der bevorzugten Ausgestaltung mit Ergänzung der überzugsbildenden Phosphatierungslösung, gelingt es über lange Zeit hinweg, Phosphatüberzüge zu erzeugen, die gleichmäßig und geschlossen sind, und nicht nur auf Eisen und Stahl, sondern auch auf Begleitoberflächen, nämlich verzinktem, legierungsverzinktem sowie aluminisiertem Stahl und Aluminium, einwandfreie Überzüge zu erzeugen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist von besonderem Vorteil bei der Vorbereitung von Oberflächen für die Lackierung, insbesondere für die Elektrotauchlackierung. Dabei ist insbesondere die Vorbereitung für die kataphoretische Elektrotauchlackierung von besonderer Bedeutung.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele beispielsweise und näher erläutert.

Beispiel 1

In einer für die Spritzbehandlung bestimmten Phosphatierungslösung mit

0,8 g/l Zn

1,0 g/l Ni

1,0 g/l Mn

2,6 g/l Na

13,0 g/l P_2O_5

2,1 g/l NO_3

Freies P_2O_5 = 1,04 g/l

Gesamt P_2O_5 = 13 g/l

Freie Säure = 0,9 Punkte

Gesamtsäure = 23 Punkte

wurde die H_2O_2 -Konzentration durch Zugaben von H_2O_2 zwischen 10 und 70 mg/l H_2O_2 und bei Abwesenheit von H_2O_2 die Eisen(II)-Konzentration durch Einarbeiten mit Stahlblech zwischen 10 und 90 mg/l Fe(II) variiert.

In diesen Bädern wurden mit organischen Lösemitteln entfettete Stahlbleche im Spritzen bei 58 °C behandelt. Die Abb.1 zeigt das erhaltene Phosphatschichtgewicht bei 3 min Spritzzeit. Abb.2 enthält die bei diesen Versuchen gefundenen Mindestphosphatierzeiten, d.h. die Behandlungszeiten, die notwendig waren, um auf den Blechen gleichmäßig deckende Phosphatschichten abzuschneiden. Beide Abbildungen veranschaulichen das vorteilhafte Ergebnis, das mit dem erfindungsgemäßen Ver-

fahren erzielt wird.

Beispiel 2

In einer Phosphatierungsapparatur mit einem Fassungsvermögen von 5 l wurden alternierend zuvor entfettete Bleche aus Stahl (80 %) und elektrolytisch verzinktem Stahl (20 %) mit einer Phosphatierungslösung nachstehender Zusammensetzung phosphatiert:

0,8 g/l

1,0 g/l Ni

1,0 g/l Mn

2,6 g/l Na

13,0 g/l P_2O_5

2,1 g/l NO_3

Freie Säure: 0,9 Punkte

Gesamtsäure: 23 Punkte

Die Temperatur der Lösung betrug 55 bis 60 °C. Die Behandlung erfolgte im Spritzen für die Dauer von 3 min. Der Durchsatz betrug 3 m²/l Badvolumen bei einer Durchsatzdichte von 0,1 m²/h. Die Badzusammensetzung wurde durch Zusatz von Zinkkarbonat und einer entsprechend abgestimmten Ergänzungslösung über den Gesamtdurchsatz aufrechterhalten.

Von dem Ergänzungskonzentrat

23,4 % P_2O_5

1,89 % Na

1,74 % Mn

1,34 % Ni

3,39 % Zn

0,01 % Fe(III)

3,09 % NO_3

wurden zur Ergänzung auf Punkte-Konstanz 19 g/m² Oberfläche benötigt. Zur Einstellung des Verhältnisses von Freiem P_2O_5 zu Gesamt- P_2O_5 wurden dem Bad außerdem 1,8 g/m² basisches Zinkkarbonat (53,5 % Zn) zugesetzt. Diese Ergänzung entspricht einem Verhältnis von Freiem P_2O_5 zu Gesamt- P_2O_5 von (- 0,18):1.

Wasserstoffperoxid wurde gemäß dem gemessenen elektrochemischen Potential so dosiert, daß sowohl die stationäre Fe(II)-Ionen-Konzentration als auch die H_2O_2 -Konzentration im Bad maximal 10 mg/l betrug. Die erhaltenen Phosphatüberzüge waren durchweg gleichmäßig und geschlossen und besaßen Schichtgewichte von 2,0 ± 0,2 g/m² für Stahl und 2,5 ± 0,2 g/m² für elektrolytisch verzinkten Stahl.

Beispiel 3

In einer Phosphatierungsapparatur mit 5 l Fassungsvermögen wurden alternierend zuvor entfettete Bleche aus Stahl (60 %), elektrolytisch verzink-

tem Stahl (30 %) und Aluminium (10 %) der Qualität AlMgSi und AlMg3 mit einer Phosphatierungslösung behandelt, die

0,8 g/l Zn

1,0 g/l Ni

1,0 g/l Mn

3,2 g/l Na

13,0 g/l P_2O_5

2,1 g/l NO_3

0,5 g/l F

Freie Säure: 1,1

Gesamtsäure: 23

enthält.

Bei Einhaltung obenstehender Bedingungen und stationärer Konzentrationen für Fe(II) und H_2O_2 von maximal 6 mg/l wurden auf allen drei Materialien durchweg gleichmäßige und geschlossene Überzüge der Schichtgewichte

Stahl: $2,1 \pm 0,2 \text{ g/m}^2$

E-Zink: $2,6 \pm 0,2 \text{ g/m}^2$

AlMgSi: $2,9 \pm 0,3 \text{ g/m}^2$

AlMg3: $3,1 \pm 0,3 \text{ g/m}^2$

erhalten.

Ansprüche

1. Verfahren zur Phosphatierung von Eisen- und Stahloberflächen gemäß der Niedrigzink-Technologie mit nitritfreien, Zink, Phosphat und Nitrat enthaltenden Phosphatierungslösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen bei 30 bis 65°C mit einer wäßrigen sauren Phosphatierungslösung in Berührung bringt, die

0,4 bis 1,7 g/l Zn

7 bis 25 g/l P_2O_5

2 bis 30 g/l NO_3

enthält, und in der das Gewichtsverhältnis von Freiem P_2O_5 zu Gesamt- P_2O_5 auf einen Wert im Bereich von 0,04 bis 0,20 eingestellt ist, und daß man der Phosphatierungslösung H_2O_2 oder Alkaliperborat in einer solchen Menge zugibt, daß - in eingearbeitetem Zustand - deren maximale Peroxidkonzentration 17 mg/l (ber. als H_2O_2) bzw. deren maximale Fe(II)-Konzentration 60 mg/l (ber. als Fe) beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung bringt, in der die Zugabe an H_2O_2 und/oder Alkaliperborat nach Maßgabe des mit einer Redox-Elektrode bestimmten elektrochemischen Potentials gesteuert ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung bringt, der H_2O_2 und/oder Alkaliperborat in einer solchen Menge zugesetzt ist, daß deren maximale Peroxidkonzentration 8 mg/l bzw. deren maximale Fe(II)-Konzentration 30 mg/l beträgt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung bringt, die Mangan in Mengen bis zu 3 g/l, Nickel und/oder Kobalt in Mengen bis zu 3 g/l, Magnesium in Mengen bis zu 3 g/l und/oder Kalzium in Mengen bis zu 3 g/l enthält.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung bringt, die Fluoborat in Mengen bis zu 3 g/l (ber. als BF_4) und/oder Silicofluorid in Mengen bis zu 3 g/l (ber. als SiF_6) und/oder Fluorid in Mengen bis zu 1,5 g/l (ber. als F) enthält.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung bringt, deren Freies P_2O_5 im arbeitenden Bad durch Zugabe von Mangankarbonat, Zinkkarbonat und/oder Zinkoxid eingestellt ist.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung bringt, der Wasser entzogen und durch Zugabe von Spülwasser der nachfolgenden Spülstufe oder Spülstufen ausgeglichen wird.

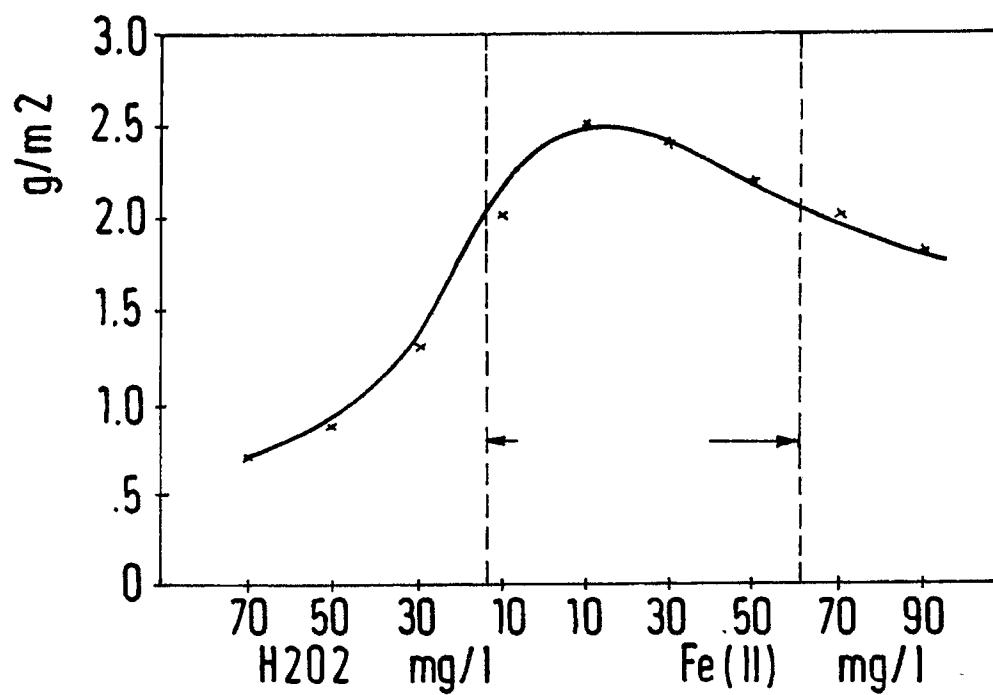
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung bringt, die durch Zugabe von Phosphat mit einem Verhältnis von Freiem P_2O_5 zu Gesamt- P_2O_5 bei der Ergänzung von (- 0,50 bis + 0,20):1 ergänzt wird.

9. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 auf die Vorbereitung von Oberflächen aus Eisen und Stahl für die Lackierung, insbesondere die Elektrotacklackierung, vorzugsweise die kataphoretische Elektrotacklackierung.

H2O2

Fe (II)

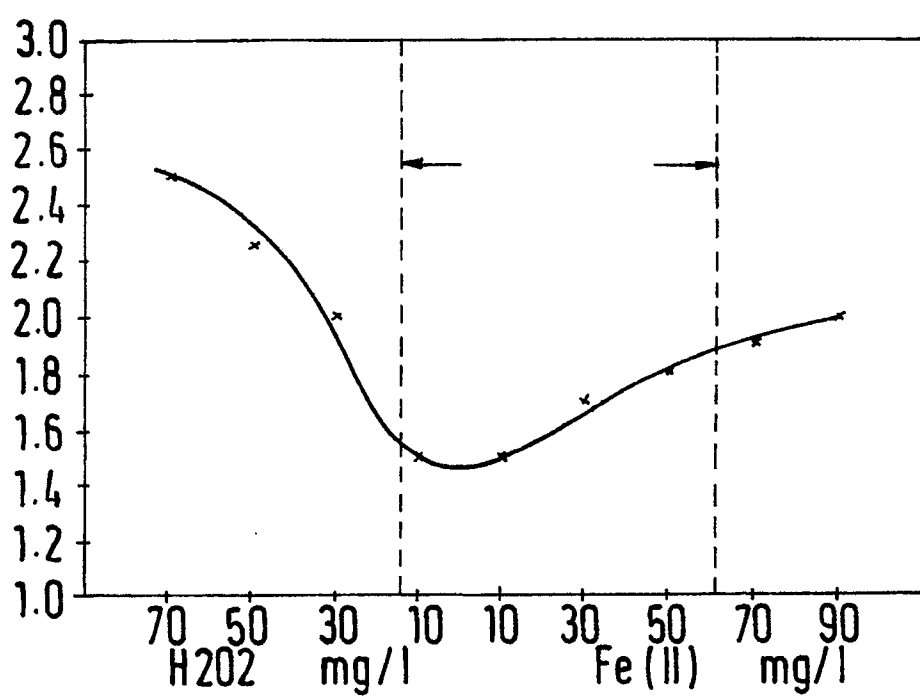
Fig.1



H2O2

Fe (II)

Fig.2





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 20 2104

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 271 069 (NIPPON DENSO CO., LTD) * Ansprüche 1,3,4,6,7,12,13; Seite 9, Zeilen 23-35; Seite 12, Zeilen 35-37; Seite 27, Zeilen 21-28 *	1,2,4,9	C 23 C 22/16 C 23 C 22/77
X	FR-A-2 449 135 (NIPPON PAINT CO., LTD) * Ansprüche 1,2,3; Seite 11, Zeilen 6-18 *	1,4	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 6, Nr. 78 (C-102)[956], 15. Mai 1982; & JP-A-57 013 181 (MITSUBISHI GAS KAGAKU K.K.) 23-01-1982 * Zusammenfassung *	7	
A	EP-A-0 287 133 (METALLGESELLSCHAFT AG) * Ansprüche 1-16 *		
A	DE-A-3 430 587 (NIPPON DENSO CO., LTD)		
A	FR-A-2 356 935 (I.C.I.)		
A	FR-A-2 018 619 (SOC. CONT. PARKER)		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 26-11-1990	Prüfer TORFS F.M.G.
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 : 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			