



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 459 549 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **91201020.4**

(51) Int. Cl.⁵: **C23C 22/60, C23C 22/83**

(22) Anmeldetag: **29.04.91**

(30) Priorität: **29.05.90 DE 4017186**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.12.91 Patentblatt 91/49

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

(71) Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT
Aktiengesellschaft
Reuterweg 14
W-6000 Frankfurt am Main(DE)
(84) DE ES GB IT NL SE**

Anmelder: **Société Continentale Parker
51, Rue Pierre
F-92111 Clichy(FR)
(84) BE FR**

(72) Erfinder: **Kolberg, Thomas
Friedrich-Ebert-Strasse 49
W-6148 Heppenheim(DE)
Erfinder: Rausch, Werner, Dr.
Ursemerstrasse 43
W-6370 Oberrursel 6(DE)
Erfinder: Schubach, Peter, Dr.
Im Gründchen 14
W-6369 Schöneck-Oberdorfelden(DE)
Erfinder: Wendel, Thomas
Emmerichshohl 18
W-6380 Bad Homburg 6(DE)**

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

(54) **Erzeugung von Konversionsüberzügen auf Zink- oder Zinklegierungsflächen.**

(57) Bei einem Verfahren zur Erzeugung von Konversionsüberzügen auf Oberflächen von Zink- oder Zinklegierungen, bei dem in einer ersten Stufe die Oberflächen mit einer Lösung in Kontakt gebracht werden, die einen Gehalt an mindestens zwei verschiedenen mehrwertigen Metallionen sowie an Komplexbildner in einer derartigen Menge, daß die mehrwertigen Metallionen in Lösung gehalten werden, aufweist und einen pH-Wert ≥ 11 besitzt, spült man in einer folgenden Stufe mit einer Nachspüllösung, die einen Gehalt an Aluminium, Zirkonium und Fluorid aufweist, sowie auf einen pH-Wert ≤ 5 eingestellt ist.

Vorzugsweise Ausgestaltungen des Verfahrens liegen darin, die Gesamtkonzentration an Al + Zr + F auf einen Wert zwischen 0,1 und 8,0 g/l, vorzugsweise zwischen 0,2 und 5,0 g/l, und das Molverhältnis Al : Zr : F auf (0,15 bis 8,0) : 1 : (5 bis 52), bzw. auf (0,15 bis 0,67) : 1 : (5 bis 7) einzustellen.

Behandlungsdauer bzw. -temperatur betragen zweckmäßigerweise 1 bis 120 Sekunden, vorzugsweise 1 bis 30 Sekunden bzw. 20 bis 80 °C, vorzugsweise 20 bis 50 °C. Das Verfahren ist mit Vorteil als Vorbehandlung für eine anschließende Lackierung, Folienbeschichtung oder Kleberbeschichtung anwendbar.

EP 0 459 549 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Konversionsüberzügen auf Oberflächen von Zink- oder Zinklegierungen, bei dem in einer ersten Stufe die Oberflächen mit einer Lösung in Kontakt gebracht werden, die einen Gehalt an mindestens zwei verschiedenen mehrwertigen Metallionen, sowie an Komplexbildner in einer derartigen Menge, daß die mehrwertigen Metallionen in Lösung gehalten werden, aufweist und einen pH-Wert ≥ 11 besitzt, und bei dem in einer folgenden Stufe mit einer Nachspüllösung gespült wird, sowie dessen Anwendung als Vorbehandlung für eine anschließende Lackierung, Folienbeschichtung oder Kleberbeschichtung.

Ein derartiges Verfahren zur Erzeugung einer Konversionsschicht ist insbesondere als Vorbehandlung vor einer Lackierung und Folienbeschichtung aus der DE-C-1 521 854 bekannt.

Zur Schichtbildung auf der Zink- oder Zinklegierungsoberfläche werden dabei wäßrige alkalische Lösungen eingesetzt, die als sogenannte Nichtalkalimetallionen Ionen eines oder mehrerer der Metalle Silber, Magnesium, Cadmium, Aluminium, Zinn, Titan, Antimon, Molybdän, Chrom, Cer, Wolfram, Mangan, Kobalt, Eisen und Nickel enthalten. Als besonders geeignete Lösungen werden solche hervorgehoben, die als Nichtalkalimetallionen Ionen des Eisens oder des Kobalts mit einem weiteren der genannten Metalle enthalten. Außerdem enthalten die Lösungen organische Komplexbildner in ausreichender Menge, um die Nichtalkalimetallionen in Lösung zu halten. Die mittels dieser Ionen erzeugten Konversionsüberzüge erhöhen die Korrosionsbeständigkeit und verbessern die Haftung nachfolgend aufgebracht organischer Beschichtungen.

Korrosionsbeständigkeit und Haftung werden weiterhin verbessert, wenn die Oberflächen nach Erzeugung der Konversionsschicht mit einer sauren, sechswertiges Chrom und ggf. zusätzlich dreiwertiges Chrom enthaltenden Lösung nachgespült werden.

Obgleich dieses bekannte Verfahren gute Ergebnisse hinsichtlich Korrosionsschutz und Lackhaftung zeigt, ist der Einsatz von drei- und insbesondere von sechswertigen Chromionen in der passivierenden Nachspüllösung wegen der Giftigkeit und der Notwendigkeit zur speziellen Entsorgung des sechswertigen Chroms (Chromat-Entgiftung) sehr nachteilig.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Erzeugung von Konversionsüberzügen auf Oberflächen aus Zink oder Zinklegierungen bereitzustellen, welches die Nachteile des bekannten Verfahrens vermeidet und insbesondere die Umwelt nicht bzw. nur in sehr geringem Maße belastet und sich bezüglich Korrosionsschutz und Lackhaftung wenigstens gleich gut verhält.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man mit einer Nachspüllösung spült, die einen Gehalt an Aluminium, Zirkonium und Fluorid aufweist sowie auf einen pH-Wert ≤ 5 eingestellt ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich für alle Oberflächen, die Zink oder Zinklegierungen enthalten, wie z.B. Werkstoffe aus massivem Zink oder massiven Zinklegierungen, aber auch für solche, deren Oberfläche elektrolytisch, durch Abscheidung aus der Gasphase oder im Schmelztauchverfahren verzinkt oder legierungsverzinkt worden ist. Als geeignete Legierungspartner von Zink kommen insbesondere Aluminium, Silizium, Blei, Eisen, Nickel, Kobalt und Mangan in Betracht. Bei flächigen Werkstücken kann sowohl eine einseitige als auch beidseitige Verzinkung oder Legierungsverzinkung vorliegen.

Die Oberflächen sollen blank und möglichst fettfrei sein. Gegebenenfalls werden sie vor der Konversionsbehandlung alkalisch, neutral oder sauer gereinigt und anschließend zweckmäßigerweise mit Wasser gespült.

Wenn die Zink- oder Zinklegierungsoberfläche nur relativ wenig befettet oder beschmutzt ist, kann ggf. eine vorangestellte Reinigung und Entfettung der Oberfläche entfallen. Stattdessen werden in diesen Fällen durch Zusatz von Tensiden zur Behandlung in der ersten Stufe die Reinigung und Entfettung mit derselben Behandlungslösung vorgenommen, mittels derer auch der Konversionsüberzug erzeugt wird. Diese Ausführungsform bietet vor allem den Vorteil, daß die gesamte Vorbehandlung der Oberfläche in weniger Stufen durchgeführt werden kann, da die separate Reinigung und die dazugehörige Wasserspülung entfallen.

Die Applikation der in der ersten Stufe eingesetzten alkalischen Lösung kann z.B. im Spritzen, Tauchen oder Fluten erfolgen.

Als besonders geeignete alkalische Lösungen haben sich solche mit einem Gehalt an Eisen(III)-Ionen und zusätzlich Kobalt- und/oder Nickel- und/oder Chrom(III)- und/oder Aluminium-Ionen erwiesen, deren Gesamtgehalt zwischen 0,3 und 3 g/l, vorzugsweise zwischen 0,4 und 1,2 g/l, liegt. Die mehrwertigen Metallionen können als Salze anorganischer Säuren, z.B. der Salpetersäure, oder als Salze organischer Säuren, z.B. der Ameisensäure, insbesondere auch der Essigsäure, eingesetzt werden. Auch sind Salze organischer Säuren, die gleichzeitig als Komplexbildner dienen können, geeignet. Amphotere Metalle, z.B. Aluminium, lassen sich auch ohne zusätzliches Anion bzw. Komplexbildner in Form des Hydroxikomplexes lösen.

Infolge eines Beizprozesses während der Behandlung in der ersten Stufe können weitere mehrwertige

Kationen, die in der zu behandelnden Oberfläche anwesend und in der frisch angesetzten Badlösung nicht enthalten sind, aus der Zink- oder Zinklegierungsoberfläche in die Behandlungslösung gelangen. Hierbei handelt es sich z.B. um Zink, Aluminium und Blei bei schmelztauchverzinkten Oberflächen. Die Gesamtkonzentration dieser Kationen kann bis zu einigen g/l ansteigen. Die Bildung des Konversionsüberzuges wird

hierdurch im allgemeinen nicht gestört.

Als Komplexbildner sind insbesondere organische Chelatbildner verschiedenster Art einsetzbar: z.B. Dicarbonsäuren (Malonsäure, Fumarsäure etc.); Aminosäuren (z.B. Glycin); Hydroxycarbonsäuren (z.B. Zitronensäure, Gluconsäure, Milchsäure); 1,3-Diketone (z.B. Acetylaceton); aliphatische Polyalkohole (z.B. Sorbit, 1,2-Ethan-diol); aromatische Carbonsäuren (z.B. Salicylsäure, Phthalsäure); Aminocarbonsäure (z.B. Ethylendiamintetraessigsäure). Auch andere Komplexbildner, wie z.B. Methanphosphonsäurediethanolamid, sind anwendbar. Es muß mindestens eine solche Menge Komplexbildner in der Lösung enthalten sein, daß die vorhandenen mehrwertigen Metallionen vollständig komplex gebunden werden können. Wenn somit der Gehalt an mehrwertigen Metallionen in der Lösung ansteigt, muß der Gehalt an Komplexbildnern ebenfalls erhöht werden. Da zunehmende Mengen bestimmter Komplexbildner, die ihrer Natur nach sauer sind, die

Alkalinität der Lösung herabsetzen können, werden vorzugsweise Komplexbildner in Form der Neutralsalze, insbesondere der Alkalimetallsalze, verwendet. Es wurde festgestellt, daß überschüssige Mengen an Komplexbildner keinen Vorteil erbringen.

Besonders günstige Ergebnisse werden erzielt, wenn als Komplexbildner Salze der Gluconsäure, insbesondere aber der Hexahydroxyheptansäure, eingesetzt werden. Der Gehalt an Komplexbildner in der Lösung sollte zwischen 0,05 und 10 g/l, in den meisten Anwendungsfällen zwischen 1,5 und 5,5 g/l, liegen (bezogen auf das Natriumsalz der Hexahydroxyheptansäure).

Die wäßrige Lösung muß einen pH-Wert ≥ 11 aufweisen. Die besten Ergebnisse werden im pH-Bereich von 12,2 bis 13,3 erzielt. Die Einstellung des pH-Wertes kann z.B. durch Triethanolamin, Alkalihydroxide, Alkalicarbonat, Alkaliphosphate, Alkalipolyphosphate, Alkalipyrophosphate, Alkaliborate, Alkalisilikate oder Mischungen hiervon erfolgen. Am vorteilhaftesten sind jedoch Alkalihydroxide, insbesondere Natriumhydroxid.

Die Temperatur der Lösung der ersten Stufe kann prinzipiell zwischen 20 °C und 90 °C betragen. Der bevorzugte Temperaturbereich liegt bei 45 bis 65 °C.

Die Behandlungsdauer liegt in der Regel bei 2 bis 60 Sekunden, vorzugsweise bei 5 bis 30 Sekunden. Sie ist u.a. abhängig von der Applikationstechnik. Beispielsweise ist die Behandlungsdauer im Spritzen unter sonst gleichen Umständen kürzer als im Tauchen.

Im allgemeinen gilt, daß Lösungen mit geringerer Metallionenkonzentration höhere Temperaturen und längere Behandlungszeiten verlangen als solche mit höherer Metallionenkonzentration.

Nach der Erzeugung eines Konversionsüberzuges sollte überschüssige Behandlungslösung möglichst weitgehend von der Zink- oder Zinklegierungsoberfläche entfernt werden. Dies kann z.B. durch Abtropfen, Abquetschen, Abblasen oder Spülen mit Wasser oder mit einer wäßrigen Lösung, die beispielsweise mit einer anorganischen oder organischen Säure (Flußsäure, Borsäure, Salpetersäure, Ameisensäure, Essigsäure etc.) sauer eingestellt ist, erfolgen.

Die Applikation der Nachspüllösung kann z.B. durch Tauchen, Fluten, Spritzen oder Aufwalzen erfolgen.

Eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, mit einer Lösung zu spülen, die Aluminium, Zirkonium und Fluorid in einer Gesamtkonzentration $Al + Zr + F$ zwischen 0,1 und 8 g/l, vorzugsweise zwischen 0,2 und 5 g/l enthält. Die Molverhältnisse $Al : Zr : F$ sollten vorteilhafterweise auf (0,15 bis 8) : 1 : (5 bis 52), insbesondere auf (0,15 bis 2,0) : 1 : (5 bis 16) eingestellt sein. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens beträgt das $Al : Zr : F$ -Verhältnis in der Nachspüllösung (0,15 bis 0,67) : 1 : (5 bis 7). Der pH-Wert ist entsprechend einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung auf 2 bis 5 eingestellt.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommenden Nachspüllösungen enthalten u.a. saure Aluminiumfluorozirkonate und bei einem Aluminiumüberschuß zusätzlich andere Salze des Aluminiums (z.B. Fluoride, Tetrafluoroborate, Nitrate). Ihre Herstellung kann z.B. so erfolgen, daß zunächst metallisches Zirkonium oder Zirkoniumcarbonat in wäßriger Flußsäure aufgelöst wird, wobei sich komplexe Fluorozirkonsäure bildet. Dann wird metallisches Aluminium oder Aluminiumhydroxid oder ein Aluminiumsalz, z.B. Nitrat, Fluorid, Tetrafluoroborat, Formiat, Acetat, vorzugsweise in gelöster Form, zugesetzt und ggfs. aufgelöst. Eine eventuelle leichte Trübung der Lösung beeinträchtigt die Wirksamkeit nicht. Obgleich der beschriebene Herstellweg bevorzugt wird, lassen sich die Lösungen auch auf andere Weise zubereiten.

Die Einstellung des pH-Wertes der Lösung erfolgt vorzugsweise mit Kationen flüchtiger Basen. Hierzu zählen insbesondere Ammonium, Ethanolammonium sowie Di- und Tri-Ethanolammonium. Bei der Einstellung insbesondere von höheren pH-Werten im angegebenen pH-Bereich und bei höheren Konzentrationen im angegebenen Bereich der Gesamtkonzentration $Al + Zr + F$ kann es zu einer Trübung der Lösung

kommen, die auf die Wirksamkeit des Verfahrens keinen negativen Einfluß hat.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung spült man die mit einem Konversionsüberzug versehenen Oberflächen mit einer wäßrigen Lösung, die zusätzlich mindestens eines der Anionen Benzoat, Caprylat, Ethylhexoat, Salicylat in einer Gesamtkonzentration von vorzugsweise 0,05 bis 0,5 g/l enthalten. Hierdurch wird besonders der Blankkorrosionsschutz weiter gesteigert. Das Einbringen der Anionen kann über die entsprechenden Säuren bzw. deren Salze erfolgen.

Die Dauer der Applikation der Nachspüllösung liegt gemäß einer weiteren zweckmäßigen Ausgestaltung der Erfindung zwischen etwa 1 und 120 Sekunden, insbesondere zwischen 1 und 30 Sekunden. Die Anwendungstemperatur kann zwischen 20 °C und etwa 80 °C liegen. Temperaturen zwischen 20 und 50 °C werden bevorzugt.

Für den Ansatz des Nachspülbades wird vorzugsweise vollentsalztes bzw. salzarmes Wasser verwendet. Wasser mit hohem Salzgehalt ist zum Badansatz weniger geeignet.

Nach der passivierenden Nachspülung kann die Oberfläche z.B. an der Luft oder im Ofen getrocknet, ggf. zuvor mit vollentsalztem Wasser nachgespült werden. Eine vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, die Oberfläche nach der passivierenden Nachspülung beschleunigt, z.B. durch Heißluft oder Infrarotstrahlung zu trocknen.

Das erfindungsgemäße Verfahren dient in erster Linie als Vorbereitung der Zink- oder Zinklegierungsoberflächen vor der Lackierung, Folienbeschichtung oder dem Auftrag von Klebern. Es erhöht die Haftung der organischen Filme auf dem metallischen Untergrund, verbessert ihre Beständigkeit gegen Blasenbildung bei Korrosionsbeanspruchung und hemmt die von Beschädigungsstellen im Film ausgehende Korrosionsunterwanderung.

Anhand des folgenden Beispiels wird das erfindungsgemäße Verfahren beispielhaft und näher erläutert.

Beispiel:

Gereinigte und entfettete Bleche aus feuerverzinktem Stahl wurden zur Erzeugung eines Konversionsüberzuges 30 Sekunden in eine Lösung getaucht, deren Temperatur 55 °C betrug und die folgende Zusammensetzung aufwies:

30	Co ²⁺	0,3 g/l
	Fe ³⁺	0,2 g/l
35	NO ₃ ⁻	1,3 g/l
	Natriumsalz der	
	Hexahydroxyheptansäure	2,2 g/l
40	NaOH	27,4 g/l

Die Bleche wurden anschließend mit Wasser gespült und passivierend nachgespült. Hierzu wurden die Bleche 5 Sekunden in die Nachspüllösung getaucht und anschließend von überschüssiger Lösung durch Abquetschen befreit. Nach einer Trocknungsdauer von 0,5 min im Umluftofen bei 75 °C wurden die vorbehandelten Bleche mit einem Epoxid-Primer und einem Acrylat-Decklack lackiert. Die Schichtdicke des Gesamtlacks betrug ca. 25 µm.

Anschließend wurden die behandelten Bleche folgenden Prüfungen unterzogen:

Die Lackhaftung wurde im T-Bend-Test ermittelt, wobei die Bleche um 180 ° gebogen wurden und die verschiedenen Krümmungsradien als n-faches der Blechdicke (n=0,1,2...) angegeben werden (Tn). Als geprüfte Größe wird der Anteil der abgeplatzten Lackfläche an der gesamten gekrümmten Fläche in % angegeben.

An weiteren behandelten Blechen wurden mit einer Blechnadel Ritze bis zum Metalluntergrund und mit einer Blechschere eine Schnittkante angebracht. Die Bleche wurden dann dem Salzsprühtest nach DIN 50021 SS für 1008 Stunden unterworfen. Als geprüfte Größe wird die Lackunterwanderung (mm) angegeben, die vom Ritz bzw. der Schnittkante ausgeht.

Die zum Einsatz kommenden Nachspüllösungen wurden durch Verdünnen von 1,6 g/l (Nachspüllösung A) bzw. 20 g/l (Nachspüllösung B) eines wäßrigen Konzentrates mit 0,855 Gew.-% Al und 8,62 Gew.-% Zr und 10,7 Gew.-% F unter Verwendung von vollentsalztem Wasser hergestellt. Der pH-Wert war in beiden

EP 0 459 549 A1

Lösungen mit Ammoniak auf ca. 3,6 eingestellt worden.

Zu Vergleichszwecken diente eine Cr(VI)/Cr(III)-haltige Nachspüllösung (Nachspüllösung C) mit einem pH-Wert von ca. 3,3.

Die Zusammensetzung der Nachspüllösungen war:

5

Nachspüllösung A:	
Al	0,014 g/l
Zr	0,14 g/l
F	0,17 g/l
NH ₄	0,016 g/l

10

Nachspüllösung B:	
Al	0,17 g/l
Zr	1,72 g/l
F	2,14 g/l
NH ₄	0,40 g/l

15

20

Nachspüllösung C:	
Cr ⁶⁺	2,0 g/l
Cr ³⁺	0,8 g/l
F	0,2 g/l
Zn	0,3 g/l

25

30

Die Prüfergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen angegeben.

35

40

45

50

55

Tabelle 1: Lackhaftung im T-Bend-Test

Nachspüllösung	abgeplatzte Fläche (%) bei Krümmungsradius Tn			
	T1	T2	T3	T4
A (Erfindung)	100	55	15	5
B (Erfindung)	100	65	25	5
C (Vergleich)	100	80	30	5

Tabelle 2: Korrosionsbeständigkeit im Salzsprühtest

Nachspüllösung	Unterwanderung (mm) nach 1008 h	
	am Ritz	an der Kante
A (Erfindung)	<1 - 1	8 - 9
B (Erfindung)	0 - 1	7
C (Vergleich)	1 - 3	9 - 10

Ein Vergleich der Tabellenwerte zeigt, daß das erfindungsgemäße Verfahren in jedem Fall mindestens so gute bzw. bessere Werte lieferte wie das mitgeprüfte Vergleichsverfahren mit einer Nachspüllösung auf Basis Cr(VI)/Cr(III).

Patentansprüche

- Verfahren zur Erzeugung von Konversionsüberzügen auf Oberflächen von Zink- oder Zinklegierungen, bei dem in einer ersten Stufe die Oberflächen mit einer Lösung in Kontakt gebracht werden, die einen Gehalt an mindestens zwei verschiedenen mehrwertigen Metallionen sowie an Komplexbildner in einer derartigen Menge, daß die mehrwertigen Metallionen in Lösung gehalten werden, aufweist und einen pH-Wert ≥ 11 besitzt, und bei dem in einer folgenden Stufe mit einer Nachspüllösung gespült wird, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer Nachspüllösung spült, die einen Gehalt an Aluminium, Zirkonium und Fluorid aufweist, sowie auf einen pH-Wert ≤ 5 eingestellt ist.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer Nachspüllösung spült, deren Gesamtkonzentration an Al + Zr + F zwischen 0,1 und 8,0 g/l, vorzugsweise zwischen 0,2 und 5,0 g/l, liegt.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer Nachspüllösung spült, in der die Molverhältnisse Al : Zr : F auf (0,15 bis 8,0) : 1 : (5 bis 52), vorzugsweise auf (0,15 bis 2,0) : 1 : (5 bis 16), eingestellt sind.
- Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer Nachspüllösung spült, in der die Molverhältnisse Al : Zr : F auf (0,15 bis 0,67) : 1 : (5 bis 7) eingestellt sind.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer Nachspüllösung spült, deren pH-Wert auf 2 bis 5 eingestellt ist.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer Nachspüllösung spült, deren pH-Wert mit Kationen flüchtiger Basen, vorzugsweise Ammonium, Ethanolammonium, Di- oder Tri-Ethanolammonium, eingestellt ist.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer Nachspüllösung spült, die zusätzlich mindestens eines der Anionen Benzoat, Caprylat, Ethylhexoat, Salicylat in einer Gesamtkonzentration von 0,05 bis 0,5 g/l enthält.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer Nachspüllösung 1 bis 120 Sekunden, vorzugsweise 1 bis 30 Sekunden, spült.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer Nachspüllösung spült, die eine Temperatur von 20 bis 80 °C, vorzugsweise 20 bis 50 °C, aufweist.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche nach der Nachspülung trocknet.
11. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 als Vorbehandlung für eine anschließende Lackierung, Folienbeschichtung oder Kleberbeschichtung.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 20 1020

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	EP-A-0 153 973 (NIHON PARKERIZING CO.) * Patentansprüche 1,4; Seite 1, Absatz 2 * -- --	1-5,8-10	C 23 C 22/60 C 23 C 22/83
Y	EP-A-0 161 667 (PARKER CHEMICAL CO.) * Patentansprüche 1-3,6,7,8 * -- --	1-5,8-10	
A	BE-A-6 849 54 (SOCIETE CONTINENTALE PARKER) -- --		
A	FR-A-2 117 256 (AMCHEM PRODUCTS) -- --		
A	FR-A-2 207 199 (PENNWALT CORP.) -- --		
A	US-A-4 650 526 (W.J. CLAFFEY) -- -- -- --		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) C 23 C
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 09 September 91	Prüfer TORFS F.M.G.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument 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			