

①⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: 79100638.0

⑤① Int. Cl.²: **C 23 F 3/02**

②② Anmeldetag: 05.03.79

C 09 K 13/04, C 01 B 21/38

③⑩ Priorität: 31.03.78 DE 2813870

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.10.79 Patentblatt 79/21

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB NL

⑦① Anmelder: **HOECHST Aktiengesellschaft**
WERK KNAPSACK
D-5030 Hürth(DE)

⑦② Erfinder: **Ahlgrim, Michael**
Kurt-Schumacher-Strasse 126
D-5042 Erftstadt(DE)

⑦② Erfinder: **Mietens, Gerhard, Dr.**
Schaesbergstrasse 5
D-5030 Hürth-Efferen(DE)

⑤④ **Verwendung von Ammoniumpolyphosphat.**

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betreffe die Verwendung von Ammoniumpolyphosphaten zur Verhinderung der Entwicklung nitroser Gase in Bädern, welche im wesentlichen aus Säuren bestehen und freie Salpetersäure enthalten sowie solche Bäder, die zur Oberflächenbehandlung von Metallen dienen.

EP 0 004 560 A1

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

HOE 78/H 006

5

Verwendung von Ammoniumpolyphosphat

10

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Ammoniumpolyphosphat - nachfolgend abgekürzt als APP bezeichnet - zur Verhinderung der Entwicklung nitroser Gase in Bädern, welche im wesentlichen aus Säuren bestehen, freie Salpetersäure enthalten, und zur Oberflächenbehandlung von Metallen, insbesondere Aluminium, dienen. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung für die Oberflächenbehandlung von Metallen geeignete Bäder.

- 20 Zur Oberflächenbehandlung von Metallen (chemische oder elektrolytische Verfahren) werden in erster Linie Bäder aus organischen und/oder anorganischen Säuren verwendet. Je nach Art der zu behandelnden Metalle wird hierbei Salpetersäure im Gemisch mit Phosphorsäure, anderen Säuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure, Flußsäure oder Essigsäure, eingesetzt.
- 30 Während bei salpetersäurefreien Bädern die Beseitigung ent-

stehender Säurenebel ausreichend ist, wird bei Verwendung von Bädern, die Salpetersäure enthalten, auch die Beseitigung von sich bildenden nitrosen Gasen erforderlich. Die stark giftigen nitrosen Gase entstehen sichtbar braun über
5 der Behandlungslösung.

Sowohl schon bei der Herstellung der salpetersauren Bäder als auch bei deren späteren Gebrauch sind gesundheits-schädliche Belästigungen des Betriebspersonals gegeben.

10

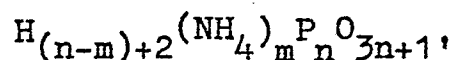
Es ist bereits bekannt, daß Nitrate mit Hilfe von Amidosulfonsäure bzw. Harnstoff und anderen organischen Aminen reduziert werden können. Außerdem ist bekannt, daß Schwermetallsalze die Bildung von nitrosen Gasen katalytisch verhindern. So befinden sich im Handel Mischungen aus Harnstoff, Melamin zuzüglich Kupfer-, Nickel- und Mangansalzen bzw. Kupfer-, Nickel-, Kobalt- und Eisensalzen, die man zur Verhinderung der Nitrosegasentwicklung eingesetzt hat.

20

Diese Chemikalienmischungen verhindern zwar die Nitrosegasentwicklung in einem gebrauchsfertigen Bad, sie reagieren jedoch mit der salpetersäurehaltigen Lösung permanent weiter, was zum erhöhten Salpetersäure-Verbrauch und zu einer unkontrollierbaren Überkonzentration von Fremdmetallen in
25 den Bädern führt. Dabei wird die Glänzwirkung der Bäder auf die Metalloberflächen negativ beeinflusst. Eine zu hohe, Konzentration an Katalysatormetallen führt zwangsläufig zum Neuansatz der Behandlungslösung. Der hohe Anteil an organischen Aminen in den bekannten Inhibitoren gestattet nicht
30 deren Zugabe zu den Bädern bei höheren Temperaturen, wie es z.B. beim chemischen Glänzen von Aluminium erforderlich ist. Die Behandlungslösung muß dann um ca. 30°C abgekühlt werden, weil die Zudosierung der Inhibitoren mit einer heftigen exothermen Reaktion verbunden ist. Nach der Zugabe
35

- muß dann das Bad wieder auf Behandlungstemperatur gebracht werden. Die bereits erwähnte Reaktion zwischen Salpetersäure und den zur Verhinderung der Nitrosegasentwicklung eingesetzten Verbindungen macht deren Einarbeiten bei der
- 5 Konfektionierung der Bäder unmöglich. Es wurde dann in den geschlossenen Versandgebinden ein nicht zulässiger Überdruck entstehen, hervorgerufen durch die bei der Reaktion der Amine mit Salpetersäure sich bildenden Gase.
- 10 Eine andere Möglichkeit, die Bildung nitroser Gase zu verhindern, besteht in der Zugabe von anorganischen Ammoniumverbindungen. Insbesondere für hoch P_2O_5 -haltige Glänzlösungen ist eine damit verbundene Reduzierung des P_2O_5 -Gehaltes für den Glanzprozeß von Nachteil. Werden einem
- 15 Glänzbad NH_4 -Ionen in Form von Ammoniumnitrat bzw. Ammoniumsulfat zugesetzt, so entsteht durch den Verbrauch von Ammonium für die Verhinderung der Nitrosegasbildung ein unkontrollierbares Verhältnis zwischen vorhandenen Ammoniumionen und der Konzentrationserhöhung von Anionen mit nach-
- 20 teiliger Wirkung auf die Glanzbildung, wie Nitrat und Sulfat. Die Handhabung von Ammoniumnitrat ist wegen seiner leichten Zersetzlichkeit zudem nicht unproblematisch. Ammoniumsulfat ist in hoch phosphorsauren Lösungen schwer löslich, führt zwangsweise zu höherem Sulfatgehalt in der Lö-
- 25 sung und mindert dadurch die Glanzwirkung. Die Zudosierung des Ammoniumsulfates erfolgt deshalb bei der technischen Durchführung des Glänzens in Form einer vorkonfektionierten schwefelsauren Lösung.
- 30 Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich diese Schwierigkeiten leicht überwinden lassen, wenn man zur Verhinderung der Entwicklung nitroser Gase in Bädern, welche im wesentlichen aus Säuren bestehen, freie Salpetersäure enthalten und zur Oberflächenbehandlung von Metallen
- 35 dienen, Ammoniumpolyphosphate verwendet.

Als Ammoniumpolyphosphate eignen sich insbesondere solche der allgemeinen Formel



5

in welcher n einen ganzzahligen Durchschnittswert von über 400 bis etwa 1000, vorzugsweise zwischen 600 auf 800, bedeutet und das Verhältnis von m zu n etwa 1 beträgt.

- 10 Es empfiehlt sich, die Ammoniumpolyphosphate in Mengen von 0,01 bis 10,0 Gewichts%, bezogen auf das gebrauchsfertige Bad, einzusetzen.

- 15 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Bäder zur Oberflächenbehandlung von Metallen, die im wesentlichen aus Säuren bestehen, freie Salpetersäure und ein Mittel zur Verhinderung der Entwicklung nitroser Gase enthalten, welche als Mittel zur Verhinderung der Entwicklung nitroser Gase Ammoniumpolyphosphat, vorzugsweise in
20 Mengen von 0,01 bis 10,0 Gewichts%, bezogen auf das gebrauchsfertige Bad, enthalten.

- Gegenüber bekannten Produkten hat APP den Vorteil, daß es sich schon bei der Herstellung des Glänzbades in dieses im
25 Unterschluß einarbeiten läßt, um die Nitrosegasbildung bereits im Versandgebinde zu verhindern. Eine Druckerhöhung tritt dann nicht auf. Das APP kann außerdem bei Arbeitstemperatur (mindestens 90°C) in das Glänzbad je nach Bedarf eingearbeitet werden. Es löst sich schnell unter Rühren und erhöht in der Glänzlösung den P_2O_5 -Gehalt, was sich
30 auf die Glanzbildung positiv auswirkt. Die Dosierung des APP kann also ohne störende Nebenwirkungen sofort beim Auftreten der nitrosen Gase erfolgen.

Die Verwendung anderer Ammoniumphosphate zeigt dagegen folgende Nachteile:

5 Um mit Ammoniumdihydrogenphosphat die gleiche Wirkung wie mit APP zu erreichen, ist eine größere Menge (ca. die doppelte Menge, bezogen auf den Stickstoffgehalt) erforderlich.

10 Die Löslichkeit von Diammoniumhydrogenphosphat gegenüber APP ist schlechter und um die gleiche Wirkung wie mit APP zu erreichen, ist ebenfalls etwa die doppelte Menge Diammoniumhydrogenphosphat notwendig.

15 Neben einer schlechteren Löslichkeit als bei APP tritt bei Zugabe von Triammoniumphosphat in die Glänzlösung eine heftige Reaktion auf, die vor der Zudosierung ein Abkühlen der Glänzlösung erforderlich machen würde. Außerdem wird, bezogen auf den Stickstoffgehalt, auch etwa die doppelte Menge als bei APP benötigt.

20 Das Ammoniumpolyphosphat besitzt die vorgenannten Nachteile nicht. Es ist gut löslich und zeigt keine spontane Reaktion bei Zugabe in das heiße Bad. Außerdem wird die geringste Menge gegenüber anderen Ammoniumphosphaten benötigt.

25

Beispiel 1

30 Zum Glänzen von Aluminium wird eine Lösung folgender Zusammensetzung eingesetzt:

90 Gew% Phosphorsäure (85 %)

4 Gew% Schwefelsäure (96 %)

6 Gew% Salpetersäure (63 %)

- 5 Die Bildung nitroser Gase soll bei der Herstellung des Glänzbades und beim Versand vermieden werden. Hierzu wurden insgesamt drei Lösungen hergestellt:

Lösung A = Al-Glänzbad ohne Zusätze

- 10 Lösung B = Al-Glänzbad mit einer handels-
üblichen Mischung, bestehend aus
Melamin, Harnstoff und Kupfer-,
Nickel- sowie Mangansalzen, in
einer Menge von 3 Gew%, bezogen
15 auf das fertige Bad

Lösung C = Al-Glänzbad mit 3 Gew% Ammonium-
polyphosphat, bezogen auf das
fertige Bad

T A B E L L E

Zusammen- setzung	Bildung nitroser Gase beim Her- stellen	Verhalten bei Herstellung	Druckerhöhung in geschl. Gefäßen nach Tagen in cm Wassersäule			
			1	3	5	
Lösung A	stark	gute Absaugung erforderlich	10,5	0,0	0,0	
Lösung B	keine	Löslichkeit schlecht heftige Nach- reaktion	75,0	5,7	0,0	
Lösung C	keine	keine zusätz- liche Reaktion	0,5	0,5	0,5	

Beispiel 2

Wirkungsweise des Ammoniumpolyphosphates während der Behandlung von Aluminium in der Glänzlösung. Formulierung
5 wie Beispiel 1.

	Zusammen- setzung	Bildung nitroser Gase	Farbe des Bades	Anwendungsweise der Zusätze
10	Lösung A	stark	grün	-
15	Lösung B	keine	violett	Abkühlen des Bades auf ca. 60°C, dann Zugabe, nachher wieder auf- heizen
20	Lösung C	keine	blau	kein Abkühlen erforder- lich, Zusatz kann bei Arbeitstemperatur nach- dosiert werden

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

HOE 78/H 006

5 Verwendung von Ammoniumpolyphosphat

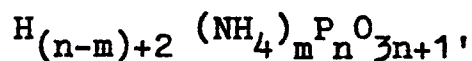
Patentansprüche

10

1. Verwendung von Ammoniumpolyphosphaten zur Verhinderung der Entwicklung nitroser Gase in Bädern, welche im wesentlichen aus Säuren bestehen, freie Salpetersäure enthalten und zur Oberflächenbehandlung von Metallen dienen.

15

2. Verwendung von Ammoniumpolyphosphaten der allgemeinen Formel



20

in welcher n einen ganzzahligen Durchschnittswert von über 400 bis etwa 1000 bedeutet und das Verhältnis von m zu n etwa 1 beträgt, nach Anspruch 1.

- 25 3. Verwendung von Ammoniumpolyphosphaten, in denen n eine ganze Zahl zwischen 600 und 800 bedeutet, nach Anspruch 2.

4. Verwendung von Ammoniumpolyphosphaten in Mengen von 0,01 bis 10,0 Gewichts%, bezogen auf das gebrauchsfertige Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 3.
- 5 5. Bäder zur Oberflächenbehandlung von Metallen, die im wesentlichen aus Säuren bestehen, freie Salpetersäure und ein Mittel zur Verhinderung der Entwicklung nitroser Gase enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Mittel zur Verhinderung der Entwicklung nitroser
10 Gase Ammoniumpolyphosphat enthalten.
6. Bäder nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,01 bis 10,0 Gewichts% Ammoniumpolyphosphat, bezogen auf das gebrauchsfertige Bad, enthalten.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0004560

Nummer der Anmeldung

EP 79 10 0638

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>US - A - 3 202 612</u> (G.D. NELSON) * Spalte 4, Zeilen 20-40 *	1,5	C 23 F 3/02 C 09 K 13/04 C 01 B 21/38
	--		
	<u>SU - A - 514 912</u> (BERSCHADSKAIA) * Spalte 2, Zeile 23 *	1	
A	--		
	<u>DE - A - 2 234 494</u> (HITACHI) * Seite 7, Zeilen 1-7; Seite 11; Beispiel 6 *		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)
	--		
A	<u>FR - A - 2 248 236</u> (VEBA-CHEMIE)		C 23 F 3/02 C 01 B 21/38 C 09 K 13/

			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	04-07-1979	VERHOEST	