



(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 802000097.6

(51) Int. Cl.³: C 23 F 7/08
C 23 F 7/10
//C25D13/00

(22) Anmeldetag: 05.02.80

(30) Priorität: 23.02.79 DE 2907094

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.09.80 Patentblatt 80/18

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR SE

(71) Anmelder: METALLGESELLSCHAFT AG
Reuterweg 14 Postfach 3724
D-6000 Frankfurt/M.1(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE SE

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

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE FR

(72) Erfinder: Rausch, Werner, Dr.
Ursemerstrasse 43
D-6370 Oberursel(DE)

(72) Erfinder: Müller, Gerhard
Hopfenstrasse 29
D-6450 Hanau(DE)

(74) Vertreter: Fischer, Ernst, Dr.
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

(54) Verfahren zur Vorbereitung von Metalloberflächen für die elektrophoretische Tauchlackierung.

(57) Bei einem Verfahren zur Vorbereitung von Metalloberflächen, insbesondere solchen aus Stahl, für die elektrophoretische Tauchlackierung ist es bekannt, mit Lösungen zu behandeln, die Zink und PO₄ im Gewichtsverhältnis von 1 : (12 bis 110) enthalten. Die dabei erzeugten Phosphatschichten bewirken einen hohen Korrosionsschutz und lösen sich während der elektrophoretischen Lackierung nur wenig ab.

Zwecks weiterer Steigerung des Korrosionsschutzes und Verbesserung des Ablöseverhaltens der Phosphatschicht erfolgt die Behandlung mit Phosphatierungslösungen, die zusätzlich einen Gehalt an Fluoborat, vorzugsweise in Mengen von 0,3 bis 2,0 g/l aufweisen und im wesentlichen ferri-
onenfrei sind. Bei der vorzugsweise Behandlung von Stahl werden zweckmäßigerweise Chlorat und/oder Nitrit
Beschleuniger eingesetzt.

EP 0 015 021 A1

METALLGESELLSCHAFT
Aktiengesellschaft
Reuterweg 14
6000 Frankfurt/M.

Frankfurt/M., 22. Januar 1980
DrOz/HGa

A 6624

P 29 07 094.8

Verfahren zur Vorbereitung von Metallocberflächen
für die elektrophoretische Tauchlackierung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vorbereitung von Metallocberflächen, insbesondere aus Stahl, für die elektrophoretische Tauchlackierung durch Aufbringen von Phosphatschichten mittels Zink- und Phosphationen enthaltender Lösungen, in denen das Gewichtsverhältnis von $Zn : PO_4 = 1 : (12 \text{ bis } 110)$, vorzugsweise $= 1 : (20 \text{ bis } 100)$ ist.

Es ist seit langem üblich, Metallocberflächen durch Aufbringung eines Phosphatüberzuges für die anschließende Lackierung vorzubereiten, um eine Verbesserung des Korrosionsschutzes und eine Erhöhung der Lackhaftung zu erreichen. Als Grundlage für die Elektrotauchlackierung dienen hauptsächlich Zinkphosphatüberzüge. Zu deren Erzeugung werden üblicherweise wäßrige saure Überzugslösungen auf Basis Monozinkphosphat verwendet, denen Chlorat, Nitrit, Nitrat, organische Nitroverbindungen oder Gemische hiervon als Beschleuniger zugesetzt werden. Die erhaltenen Überzüge sind jedoch häufig für die anschließende Lackierung wegen ihrer Dicke und Grobkristallinität unbefriedigend. Da zur Vorbehandlung vor der Elektrotauchlackierung dünne und feinkörnige Überzüge erwünscht sind, werden deshalb den Lösungen außerdem häufig verschiedene organische oder anorganische Chelatierungsmittel, wie Zitronensäure, Weinsäure, Malonsäure, Polyphosphorsäure, Glycerophosphorsäure, Äthylendiamintetraessigsäure,

Nitrilotriessigsäure oder deren Salze zugesetzt. Hierdurch ergeben sich jedoch häufig Schwierigkeiten, die Lösungen zu kontrollieren; auch genügt die Schichtausbildung oft nicht den gestellten Anforderungen.

5

Ein Nachteil der mit den bekannten Lösungen auf Basis Monozinkphosphat erzeugten Überzüge als Grundlage für die anschließende Elektrotauchlackierung besteht insbesondere darin, daß ein beachtlicher Teil des Phosphatüberzuges bei 10 der Lackierung abgetrennt wird, in den Lackfilm übergeht und diesen nachteilig beeinflußt,

Zwar ist es bekannt, diese Nachteile weitgehend zu vermeiden, indem man Behandlungslösungen zum Einsatz bringt, in 15 denen der Zinkanteil in Bezug auf die Phosphationen gegenüber den üblichen Lösungen auf Basis Monozinkphosphat erheblich erniedrigt ist (DE-OS 22 32 067). Die Behandlung führt zu verbesserten dünnen und gleichmäßigen Phosphatüberzügen auf Metalloberflächen, insbesondere Stahl, die 20 sehr haftfest und beständig und als Grundlage für die anschließende Elektrotauchlackierung geeignet sind. Die Phosphatschichten vermitteln einen hohen Korrosionsschutz und werden bei der Lackierung zu einem wesentlich geringeren Anteil abgetrennt als die bei Verwendung der bisher 25 üblichen Lösungen erzeugten Überzüge.

Es wurde nun gefunden, daß die mit dem Verfahren gemäß DE-OS 22 32 067 erzielten Vorteile noch vermehrt werden können, wenn man das eingangs genannte Verfahren entsprechend der Erfindung derart ausstattet, daß die Metalloberflächen mit Lösungen in Berührung gebracht werden, die zusätzlich einen Gehalt an Fluoborat, vorzugsweise in Mengen von 0,3 bis 2,0 g/l, aufweisen und im wesentlichen ferroionenfrei sind.

35

Im wesentlichen ferroionenfrei bedeutet, daß man bei

der Behandlung von Nichteisenmetallen von der Verwendung von Badlösungen absieht, die wesentliche Ferroionenmengen enthalten und bei der vorzugsweise vorgesehenen Behandlung von Stahloberflächen, diese mit Lösungen in Berührung bringt, die Ferro- zu Ferriionen oxydierende Beschleuniger enthalten.

Besonders geeignet sind Behandlungslösungen, die Chlorat und/oder Nitrit enthalten. Dabei ist es ausreichend, soviel Chlorat und/oder Nitrit zu verwenden, als zur Entfernung von überschüssigen Ferroionen durch Oxidation notwendig sind. Die Mengen sind also vom Durchsatz abhängig und brauchen nicht besonders auf die Menge an Zinkionen und Phosphorsäure oder auf Phosphorsäure abgestimmt zu werden, wie dies bei bekannten Verfahren vorgeschrieben ist. Es hat sich jedoch erwiesen, daß der Gehalt an Chlorat auf mindestens 0,1 g/l eingestellt werden sollte. Bei hohen Durchsätzen sind größere Mengen zweckmäßig.

Vorteilhafterweise gelangen Lösungen zum Einsatz, die Vanadin-Verbindungen, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 10 mg/l Vanadin, enthalten, was sich besonders bei hohen Durchsätzen als vorteilhaft erwiesen hat. Weitere mehrwertige Kationen, wie Ni-, Mn- oder Ca-Ionen, deren Menge jedoch höchstens 0,5 g/l betragen soll, bewirken eine weitere Verbesserung.

Um den Anteil an PO_4 , der den erforderlichen Grad freier Säure übersteigt, zu binden, ist ein Zusatz von Alkali-metallionen (Na, NH_4 usw.) erforderlich. Der Gehalt an PO_4 liegt im üblichen Bereich und beträgt etwa 5 bis 20 g/l.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielten Phosphatschichten vermitteln einen so hohen Korrosionsschutz (höherer Unterwanderungsschutz), daß eine Folgebehandlung

mit den bekannten Nachspülmitteln, z. B. Cr(VI)- oder Cr(III)-Ionen-haltig, praktisch keine zusätzliche Verbesserung bewirkt. Das heißt, die mit der Erfindung erzeugten Phosphatschichten sind von einer Qualität,
5 die sonst nur durch Verwendung zusätzlicher Nachspülmittel erzielt wird.

Ausführungsbeispiel

a) Entfettete Stahlbleche werden innerhalb von 2 Minuten
10 durch Spritzen mit einer Phosphatierungslösung von
58 °C behandelt, die

0,69	g/l Zn
0,38	g/l Ni
0,018	g/l Fe(III)
11,4	g/l PO ₄
1,6	g/l NO ₃
0,07	g/l NO ₂
1,49	g/l ClO ₃
2,8	g/l Na

15
20 enthielt. Der Wert für freie Säure lag bei 0,8, für Gesamtsäure bei 14,5.

Die Bleche wurden dann mit Wasser und mit vollent-salztem Wasser gespült und anschließend getrocknet.
25

Das erzielte Schichtgewicht betrug 1,8 g/m².

Anschließend wurde auf dem so vorbehandelten Stahl-blech ein modifizierter Epoxyharzlack kathodisch
30 abgeschieden. Das Bad für die Elektrotauchlackierung besaß Raumtemperatur, Abscheidespannung und -dauer lagen bei 180 Volt bzw. 2 Minuten. Danach wurde der Lack bei einer Objekttemperatur von 190 °C während
25 Minuten eingearbeitet. Die dabei erhaltene Lack-filmdicke war 15 µm, die Lackschicht gleichmäßig
35 und glänzend.

Der Korrosionsschutz der mit dem Lack versehenen und kreuzweise eingeritzten Blechs wurde im Salzsprühtest (1000 Std.) geprüft. Die danach ermittelte Lackunterwanderung betrug 1 bis 2 mm.

5

- b) Der vorstehend skizzierte Verfahrensgang wurde in allen Einzelheiten wiederholt. Es kam jedoch eine Phosphatierungslösung zur Anwendung, die neben den unter a) aufgeführten Bestandteilen zusätzlich

10

 $0,8 \text{ g/l } \text{BF}_4^-$

enthieilt.

Die nach dem Salzsprühtest ermittelte Lackunterwanderung lag nur bei kleiner 1 mm.

15

- c) Der Behandlungsgang gemäß b) wurde dahingehend variiert, daß anstelle der Spülung mit Wasser einmal mit Chrom(III)-acetat-Lösung (150 mg/l Cr(III)) und einmal mit Chromsäure/Chrom(III)-acetat-Lösung (150 mg/l Cr(VI), 40 mg/l Cr(III)) gespült wurde.

Der nach der Lackierung etc. vorgenommene Salzsprühtest brachte die gleichen Ergebnisse wie unter b).

25

Ein Vergleich der Ergebnisse zeigt, daß der Korrosionsschutz, speziell der Lackunterwanderungsschutz, der mit Fluoborat modifizierten Phosphatierungslösung erheblich besser ist als der, der bei Verwendung einer Fluoborat-freien Phosphatierungslösung erhalten wird. Außerdem ist erkennbar, daß auch ohne Nachspülung mit Cr(III)- bzw. Cr(VI)-Lösungen ein Korrosionsschutz erzielt wird, der dem mit Verwendung der genannten Lösung praktisch gleich ist.

30

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Vorbereitung von Metalloberflächen, insbesondere aus Stahl, für die elektrophoretische Tauchlackierung durch Aufbringen von Phosphatschichten mittels Zink- und Phosphationen enthaltender Lösungen, in denen das Gewichtsverhältnis von $Zn : PO_4 = 1 : (12 \text{ bis } 110)$, vorzugsweise $= 1 : (20 \text{ bis } 100)$ ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberflächen mit Lösungen in Berührung gebracht werden, die zusätzlich einen Gehalt an Fluoborat, vorzugsweise in Mengen von 0,3 bis 2,0 g/l aufweisen und im wesentlichen ferroionenfrei sind.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Behandlung von Stahloberflächen, diese mit Lösungen in Berührung bringt, die Ferroionen zu Ferrionen oxidierende Beschleuniger enthalten.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberflächen mit Lösungen in Berührung gebracht werden, die Chlorat und/oder Nitrit als Beschleuniger enthalten.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberflächen mit Lösungen in Berührung gebracht werden, die Vanadinverbindungen, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 10 mg/l Vanadin, enthalten.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 80200097.6

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>AT - B - 314 931</u> (METALLGESELL-SCHAFT) + Seiten 2,6 + -- <u>AT - B - 277 705</u> (METALLGESELL-SCHAFT) + Seiten 1,4 + -- <u>DE - A - 2 143 957</u> (METALLGESELL-SCHAFT) + Seite 8 + -- <u>DE - A - 2 049 350</u> (LUBRIZOL) + Seiten 21,22 + -- <u>GB - A - 1 353 339</u> (LUBRIZOL) + Seiten 3,4 + -- <u>US - A - 3 850 700</u> (HELLER) + Spalten 5,6 + -- <u>US - A - 3 819 385</u> (SCHUMICHEN) + Spalten 2,4,5,6 + -----	1-4 1-3 1-4 1-3 1-3	C 23 F 7/08 C 23 F 7/10// C 25 D 13/00 RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. 3) C 23 F
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		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
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
WIEN	21-04-1980	SLAMA	