

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 036 689****A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21)

Anmeldenummer: 81200285.5

(51)

Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 23 F 7/10, C 23 F 7/12,  
C 23 F 7/14**

(22)

Anmeldetag: 13.03.81

(30)

Priorität: 21.03.80 GB 8009621

(71)

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

(84)

Benannte Vertragsstaaten: **CH DE LI NL SE AT**

(71)

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

(84)

Benannte Vertragsstaaten: **BE CH FR LI**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung: **30.09.81  
Patentblatt 81/39**

(72)

Erfinder: **Brooks, Michael Ernest, 152 Midhurst Gardens,  
Hillingdon Middlesex UB10 9DP (GB)**  
Erfinder: **Beck, Richard Andrew, 20 Glenview Road,  
Hemel Hempstead Hertfordshire (GB)**

(74)

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

(84)

Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR LI NL SE**

(54)

**Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen.**

(57)

Beim Aufbringen von Phosphatüberzügen auf Eisen, Zink und/oder Aluminium mittels einer Zink, Mangan, Phosphat und Beschleuniger enthaltenden Phosphatierungslösung werden zur Phosphatierung mit hoher Schichtbildungsgeschwindigkeit die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung gebracht, deren Mangangehalt 5 bis 33 Gew.-% des Zinkgehaltes beträgt und die als Beschleuniger Chlorat und Nitrobenzolsulfonat enthält.

Vorzugsweise kommt eine Phosphatierungslösung zum Einsatz, die

0,15 bis 0,9 Gew.-% Zn

0,01 bis 0,18 „ Mn

0,4 bis 2,25 „ PO<sub>4</sub>

0,1 bis 0,5 „ ClO<sub>3</sub>

0,03 bis 0,2 „ Nitrobenzolsulfonat

enthält und gegebenenfalls weitere Zusätze, wie Ni-Ionen, aliphatische  $\alpha$ -Hydroxysäuren und einfache oder komplexe Fluoridionen aufweist.

Die Anwendungstemperatur der Phosphatierungslösung beträgt vorzugsweise 25 bis 50°C, insbesondere 25 bis 35°C.

**EP 0 036 689 A1**

METALLGESELLSCHAFT  
Aktiengesellschaft  
6000 Frankfurt/M.

0036689  
9. März 1981  
DROZ/LWÜ

Prov. Nr. 8568 M

### Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf Eisen, Zink und/oder Aluminium mittels einer Zink, Mangan, Phosphat und Beschleuniger enthaltenden PhosphatierungsLösung.

5

Aus der GB-PS 983 924 ist ein Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf Eisen- oder Zinkoberflächen durch Spritzbehandlung mit einer Lösung einer Temperatur von 38°C oder weniger bekannt, die Zink- und Manganphosphat  
10 sowie einen oxidierenden Beschleuniger enthält. Der Mangan-  
gehalt der Lösung liegt dabei zwischen 5 und 50 Gew.-% des  
Zinkgehaltes.

Weiterhin geht aus der DE-OS 28 18 426 hervor, daß der Ein-  
15 trag von Borfluorid Vorzüge mit sich bringt und insbesondere  
zur Bildung von befriedigenden Phosphatschichten auf Alumi-  
nium führt bzw. die Qualität der Phosphatschichten auf Eisen-  
oberflächen stark verbessert.

20 In den vergangenen Jahren ist eine große Zahl von oxidie-  
renden Beschleunigern für Zink und Phosphat enthaltende  
Phosphatierungslösungen vorgeschlagen worden. Hierzu zählen  
Chlorate, Nitrate, organische Nitroverbindungen, wie Natri-  
ummetanitrobenzolsulfonat und -dinitrobenzolsulfonat, Was-  
25 serstoffperoxid, Nitrite, Bromate und Jodate.

Die GB-PS 15 42 222 beschreibt die Verwendung von Chlorat  
und Nitrobenzolsulfonat als Beschleuniger bei einem mit  
Zink und Phosphat arbeitenden Phosphatierungsverfahren.

Trotz der zahlreichen Erwähnung unterschiedlicher oxidie-  
render Beschleuniger sind die bevorzugten Beschleuniger  
bei den Verfahren gemäß GB-PS 983 924 bzw. gemäß DE-OS  
28 18 426 Nitrat, gegebenenfalls mit Nitrit. Auch Chlorat  
5 ist als eventueller Zusatz bezeichnet.

Bei Mischungen, die sowohl Mangan als auch Chlorat enthal-  
ten, war zu befürchten, daß sie eine unbefriedigende  
Lagerstabilität aufweisen würden, die deren Herstellung am  
10 Ort und zur Zeit des Verbrauches erforderlich macht. Dies  
würde Mischungen mit Chlorat weit weniger attraktiv machen  
als solche, die frei von Chlorat sind.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Phosphatierverfahren  
15 bereitzustellen, das zu einwandfreien, mit dem Untergrund  
fest verwachsenen Phosphatschichten auf Eisen, Zink und/oder  
Aluminium führt und das - insbesondere auch bei niedrigen  
Temperaturen - mit hoher Schichtbildungsgeschwindigkeit ab-  
läuft.

20 Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs  
genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestal-  
tet wird, daß man die Metalloberflächen mit einer Phospha-  
tierungslösung in Berührung bringt, deren Mangangehalt 5  
25 bis 33 Gew.-% des Zinkgehaltes beträgt und die als Beschleu-  
niger Chlorat und Nitrobenzolsulfonat enthält.

Eine bevorzugte Ausgestaltung innerhalb des erfindungs-  
gemäßen Verfahrens besteht darin, eine Phosphatierungs-  
30 lösung einzusetzen, die

	0,15 bis 0,9 Gew.-% Zn	
	0,01 bis 0,18	" Mn
	0,4 bis 2,25	" $\text{PO}_4$
35	0,1 bis 0,5	" $\text{ClO}_3$
	0,03 bis 0,2	" Nitrobenzolsulfonat

enthält.

Besonders vorteilhaft ist der Einsatz einer Phosphatierungs-  
lösung mit einem Gehalt von

	0,2	bis 0,5	Gew.-%	Zn
5	0,02	bis 0,07	"	Mn
	0,5	bis 1,5	"	PO <sub>4</sub>
	0,2	bis 0,4	"	ClO <sub>3</sub>
	0,05	bis 0,15	"	Nitrobenzolsulfonat.

- 10 Der Mangengehalt sollte insbesondere 5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 9 bis 13 Gew.-%, des Zinkgehaltes ausmachen.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen bestehen darin, die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungs-  
lösung in Berührung zu bringen, die zusätzlich

- 15 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,03 Gew.-% Ni-Ionen,  
und/oder zusätzlich

- aliphatische  $\alpha$ -Hydroxysäuren bzw. deren wasserlösliche Salze,  
wie Weinsäure oder Tartrat, in Mengen bis 0,8 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 0,2 Gew.-% (berechnet als Tartrat),  
20 und/oder zusätzlich

einfaches, insbesondere aber komplexes Fluorid in Mengen  
bis 0,4 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,1 Gew.-% (berechnet  
als F)

- 25 enthält.

Für den Fall eines Fluoridzusatzes ist die Verwendung von Borfluorid - zweckmäßig als freie Säure eingebracht - besonders bevorzugt.

- 30 Neben dem zur Erzielung einer hohen Schichtbildungs-  
geschwindigkeit erforderlichen Beschleunigerpaar Chlorat  
und Nitrobenzolsulfonat können auch noch weitere Beschleuniger, insbesondere Nitrat, Verwendung finden. Falls Nitrat

eingesetzt wird, sollte dessen Menge unter 2,25 Gew.-% sein. Der bevorzugte Bereich liegt zwischen 0,4 und 1,0 Gew.-%. Nitrit sollte infolge der unvermeidlichen Bildung nitroser Gase möglichst nicht zugesetzt werden. Ansonsten  
5 können weitere, im Zusammenhang mit den Verfahren gemäß GB-PS 983 924 und DE-OS 28 18 426 beschriebene Zusätze vorgenommen werden.

Damit das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere bei  
10 den bevorzugt anzuwendenden Temperaturen von 25 bis 50 °C bzw. besonders vorteilhaft von 25 bis 35 °C in hinreichend kurzer Zeit zur erwünschten Phosphatschichtausbildung führt, sollte der pH-Wert der Phosphatierungslösung 3,4 bis 4,4 betragen.

15 Weiterhin betragen vorzugsweise die Gesamtsäure 20 und die freie Säure 0,8 bis 1,0 Punkte.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Anwendung kommende  
20 Phosphatierungslösung kann durch Auflösen der Komponenten in Wasser hergestellt werden. Vorzugsweise wird sie durch Verdünnen von Konzentraten, die die wirksamen Komponenten im gleichen Verhältnis wie in der arbeitenden Phosphatierungslösung enthalten, gewonnen.

25 Der Kontakt zwischen Metalloberfläche und Phosphatierungslösung erfolgt üblicherweise durch Spritzen und beträgt dabei etwa 50 bis 120, vorzugsweise 80 Sekunden. Zuvor sollten die Metalloberflächen in konventioneller Weise gerei-  
30 nigt und gespült werden. Nach der Phosphatierungsschichtausbildung kann z.B. mit einer verdünnten wäßrigen Lösung von Chromverbindungen gespült und dann getrocknet werden.

Die Erfindung wird anhand des Beispiels beispielsweise und  
35 näher erläutert.

Beispiel

Es wurde eine Phosphatierungslösung hergestellt, die

- |    |  |
|----|--|
| 5  | 0,33 Gew.-% Zn                           |
|    | 0,05 Gew.-% Mn                           |
|    | 0,02 Gew.-% Ni                           |
|    | 1,16 Gew.-% $\text{PO}_4$                |
|    | 0,35 Gew.-% $\text{ClO}_3$               |
| 10 | 0,1 Gew.-% Natriumnitrobenzolsulfonat    |
|    | 0,4 Gew.-% $\text{NO}_3$                 |
|    | 0,07 Gew.-% Borfluorid (berechnet als F) |
|    | 0,1 Gew.-% Tartrat                       |

15 enthielt.

Stahlbleche, die zuvor mit einer alkalischen Reinigungslösung einer Gesamtalkalinität von 26 Punkten bei 35 °C während 90 Sekunden durch Spritzbehandlung gereinigt und  
20 dann mit Wasser gespült worden waren, wurden mit der vorgenannten Phosphatierungslösung 80 Sekunden bei 30 °C im Spritzen behandelt. Anschließend wurde mit Wasser und mit destilliertem Wasser gespült und durch Preßluft getrocknet.

25 Die erzeugten Phosphatschichten waren glatt, vollständig deckend und festhaftend.

Die Bleche wurden dann mit einem Lack (ED 3002 der Firma International Paints) kathodisch elektrotauchlackiert und  
30 bei 182°C während 20 Minuten im Ofen getrocknet. Die Trockenfilmdicke des Lackes war 18 µm.

Danach wurden die Bleche mit einem Kreuzschnitt versehen und dem Salzsprühtest gemäß ASTM B 117-64 während einer  
35 Zeitdauer von 500 Stunden unterworfen. Nach Abschluß des Testes wurde zur Ermittlung der Menge gelösten Lackes

Klebeband über die Kreuzschnittstellen geklebt und wieder abgezogen. Es wurde keine Lackentfernung beobachtet.

Das Beispiel veranschaulicht, daß das erfindungsgemäße Ver-  
5 fahren innerhalb kurzer Behandlungsdauer und bei tiefen  
Behandlungstemperaturen gute Phosphatschichten entstehen  
läßt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf Eisen,  
Zink und/oder Aluminium mittels einer Zink, Mangan, Phos-  
phat und Beschleuniger enthaltenden Phosphatierungslösung,  
dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit  
einer Phosphatierungslösung in Berührung bringt, deren  
Mangengehalt 5 bis 33 Gew.-% des Zinkgehaltes beträgt und  
die als Beschleuniger Chlorat und Nitrobenzolsulfonat ent-  
hält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in  
Berührung bringt, die

0,15 bis 0,9	Gew.-% Zn
0,01 bis 0,18	" Mn
0,4 bis 2,25	" PO <sub>4</sub>
0,1 bis 0,5	" ClO <sub>3</sub>
0,03 bis 0,2	" Nitrobenzolsulfonat

enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in  
Berührung bringt, die

0,2 bis 0,5	Gew.-% Zn
0,02 bis 0,07	" Mn
0,5 bis 1,5	" PO <sub>4</sub>
0,2 bis 0,4	" ClO <sub>3</sub>
0,05 bis 0,15	" Nitrobenzolsulfonat

enthält.



4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet,  
daß man die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungs-  
lösung in Berührung bringt, die zusätzlich bis 0,5 Gew.-%,  
vorzugsweise 0,01 bis 0,03 Gew.-%, Ni-Ionen enthält.
- 5
5. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer Phospha-  
tierungslösung in Berührung bringt, die zusätzlich alipha-  
tische  $\alpha$ -Hydroxysäuren bzw. deren wasserlösliche Salze, wie  
10 Weinsäure oder Tartrat, in Mengen bis 0,8 Gew.-%, vorzugs-  
weise 0,02 bis 0,2 Gew.-% (berechnet als Tartrat), enthält.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit  
15 einer Phosphatierungslösung in Berührung bringt, die zusätz-  
lich einfaches, insbesondere aber komplexes Fluorid in Men-  
gen bis 0,4 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,1 Gew.-% (be-  
rechnet als F), enthält.
- 20 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit  
einer Phosphatierungslösung in Berührung bringt, deren  
pH-Wert 3,4 bis 4,4 beträgt.
- 25 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit  
einer Phosphatierungslösung in Berührung bringt, deren  
Temperatur 25 bis 50°C, vorzugsweise 25 bis 35°C, beträgt.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. <sup>1</sup> )
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	AT - B - 325 372 (METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT) + Ansprüche + --	1	C 23 F 7/10 C 23 F 7/12 C 23 F 7/14
	AT - B - 321 663 (METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT) + Ansprüche + --	1,6	
	DE - A1 - 2 909 698 (CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES) + Anspruch 1 + --	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. <sup>3</sup> )
	DE - A1 - 2 819 912 (NIPPON PAINT CO., LTD.) + Ansprüche + ----	1,8	C 23 F
			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
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 12-05-1981	Prüfer SLAMA