

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 81200285.5

51 Int. Cl.³: 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

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 30.09.81
Patentblatt 81/39

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

84 Benannte Vertragsstaaten: BE CH FR LI

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

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)

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 > PO₄
0,1 bis 0,5 > ClO₃
0,03 bis 0,2 > Nitrobenzolsulfonat

enthält und gegebenenfalls weitere Zusätze, wie Ni-Ionen, aliphatische α -Hydroxsäuren und einfache oder komplexe Fluoridionen aufweist.

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

0 036 689 A1

EP

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 Aluminium 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 oxidierender 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 enthalten, 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 Phosphatiererverfahren 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 abläuft.

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

Eine bevorzugte Ausgestaltung innerhalb des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, eine Phosphatierungslösung einzusetzen, die 30

0,15 bis 0,9 Gew.-% Zn
0,01 bis 0,18 " Mn
0,4 bis 2,25 " PO_4
35 0,1 bis 0,5 " ClO_3
0,03 bis 0,2 " Nitrobenzolsulfonat

enthält.

Besonders vorteilhaft ist der Einsatz einer Phosphatierungslösung mit einem Gehalt von

5 0,2 bis 0,5 Gew.-% Zn
 0,02 bis 0,07 " Mn
 0,5 bis 1,5 " PO_4
 0,2 bis 0,4 " ClO_3
 0,05 bis 0,15 " Nitrobenzolsulfonat.

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

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen bestehen darin, die Metallocberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung zu bringen, die zusätzlich

15 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,03 Gew.-% Ni-Ionen,
 und/oder zusätzlich
 aliphatische α -Hydroxysäuren bzw. deren wasserlösliche Salze,
 wie Weinsäure oder Tartrat, in Mengen bis 0,8 Gew.-%, vor-
20 zugsweise 0,02 bis 0,2 Gew.-% (berechnet als Tartrat),
 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 eingebbracht - besonders bevorzugt.

30 Neben dem zur Erzielung einer hohen Schichtbildungsgeschwindigkeit 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.

20 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Anwendung kommende 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 Metallocberfläche und Phosphatierungslösung erfolgt üblicherweise durch Spritzen und beträgt dabei etwa 50 bis 120, vorzugsweise 80 Sekunden. Zuvor sollten die Metallocberflächen in konventioneller Weise gereinigt und gespült werden. Nach der Phosphatierungsschichtausbildung kann z.B. mit einer verdünnten wässrigen Lösung von Chromverbindungen gespült und dann getrocknet werden.

30 Die Erfindung wird anhand des Beispiels beispielweise und 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.-% PO_4
 0,35 Gew.-% ClO_3
10 0,1 Gew.-% Natriumnitrobenzolsulfonat
 0,4 Gew.-% NO_3
 0,07 Gew.-% Borfluorid (berechnet als F)
 0,1 Gew.-% Tartrat

15 enthielt.

Stahlbleche, die zuvor mit einer alkalischen Reinigungs-
lösung 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 vor-
genannten 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

0036689

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

Das Beispiel veranschaulicht, daß das erfindungsgemäße Verfahren 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, Phosphat und Beschleuniger enthaltenden Phosphatierungslösung, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung bringt, deren Mangangehalt 5 bis 33 Gew.-% des Zinkgehaltes beträgt und die als Beschleuniger Chlorat und Nitrobenzolsulfonat enthält.

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_4
0,1 bis 0,5 " ClO_3
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_4
0,2 bis 0,4 " ClO_3
0,05 bis 0,15 " Nitrobenzolsulfonat

enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metallocberflächen mit einer Phosphatierungslösung 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 gekennzeichnet, daß man die Metallocberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung bringt, die zusätzlich aliphatische α -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), enthält.

10

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metallocberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung bringt, die zusätzlich einfaches, insbesondere aber komplexes Fluorid in Mengen bis 0,4 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,1 Gew.-% (berechnet als F), enthält.

15

20 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metallocberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung bringt, deren pH-Wert 3,4 bis 4,4 beträgt.

20

25 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metallocberflächen 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.¹)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<p>AT - B - 325 372 (METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT)</p> <p>+ Ansprüche +</p> <p>--</p> <p>AT - B - 321 663 (METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT)</p> <p>+ Ansprüche +</p> <p>--</p> <p>DE - A1 - 2 909 698 (CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES)</p> <p>+ Anspruch 1 +</p> <p>--</p> <p>DE - A1 - 2 819 912 (NIPPON PAINT CO., LTD.)</p> <p>+ Ansprüche +</p> <p>----</p>	1 1,6 1 1,8	C 23 F 7/10 C 23 F 7/12 C 23 F 7/14
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.²)
			C 23 F
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			<p>X: von besonderer Bedeutung</p> <p>A: technologischer Hintergrund</p> <p>O: nichtschriftliche Offenbarung</p> <p>P: Zwischenliteratur</p> <p>T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E: kolidierende Anmeldung</p> <p>D: in der Anmeldung angeführtes Dokument</p> <p>L: aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
WIEN	12-05-1981	SLAMA	