



12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 82200514.6

51 Int. Cl.³: **C 23 F 7/08**

22 Anmeldetag: 01.05.82

C 23 F 7/10, C 23 F 7/12
C 25 D 5/34, C 25 D 5/36

30 Priorität: 09.05.81 DE 3118375

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

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.11.82 Patentblatt 82/46

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE FR

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

72 Erfinder: **Hauffe, Dieter**
Wilhelm-Busch-Strasse 66
D-6000 Frankfurt am Main(DE)

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

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

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE IT LI NL SE AT

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

72 Erfinder: **Volling, Gudrun**
Gervinusstrasse 24
D-6000 Frankfurt am Main(DE)

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

54 Verfahren zur Phosphatierung von Metallen sowie dessen Anwendung zur Vorbehandlung für die Elektrottauchlackierung.

57 Bei der Phosphatierung von Metallen, insbesondere Eisen, Stahl und Zink, mit sauren wäßrigen oxidationsmittelhaltigen Zinkphosphatlösungen, die

und Schichtgewicht reduzierende Verbindungen enthalten können, bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis 65°C angewendet.

0,4 bis 1,5 g/l Zn
0 bis 1,3 g/l Ni
10 bis 26 g/l P₂O₅

enthalten und in denen das Gewichtsverhältnis von Zn zu P₂O₅ auf einen Wert von (0,012 bis 0,12) : 1 und von Ni zu Zn auf einen Wert von (0 bis 1,5) : 1 eingestellt ist, wird zwecks Erhalt einwandfreier Phosphatierungsergebnisse über lange Zeit mit einem Konzentrat, in dem Zn, Ni und P₂O₅ in einem Gewichtsverhältnis von (0,18 bis 0,33) : (0 bis 0,06) : 1 vorliegen, ergänzt.

Vorzugsweise werden die Zinkphosphatierungslösungen, die zusätzlich noch einfache oder komplexe Fluoride

EP 0 064 790 A1

METALLGESELLSCHAFT
Aktiengesellschaft
6000 Frankfurt/M.

7. Mai 1981
DROZ/LWÜ

Prov. Nr. 8745 M

Verfahren zur Phosphatierung von Metallen sowie dessen Anwen-
dung zur Vorbehandlung für die Elektrotauchlackierung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Phosphatierung von Metallen, insbesondere Eisen, Stahl und Zink, mit sauren, wäßrigen oxidationsmittelhaltigen Zinkphosphatlösungen sowie dessen Anwendung zur Vorbehandlung der Metalloberflächen für die Elektrotauchlackierung.

In der DE-OS 22 32 067 werden wäßrige saure Phosphatierlösungen mit einem Gewichtsverhältnis von $Zn : PO_4 = 1 : (12 \text{ bis } 110)$, bzw. umgerechnet $Zn : P_2O_5 = (0,11 \text{ bis } 0,012) : 1$, zur Oberflächenbehandlung von Metallen, insbesondere Eisen und Stahl, beschrieben. Der gegenüber den üblichen Phosphatierbädern verringerte Zinkgehalt führt zu verbesserten dünnen und gleichmäßigen Phosphatüberzügen, die sehr haftfest und beständig und als Grundlage für die anschließende Elektrotauchlackierung besonders geeignet sind.

Aus der DE-OS 30 04 927 ist ein Verfahren zur Phosphatierung von Metallen bekannt, die anschließend elektroplattiert werden. Es werden wäßrige saure Lösungen mit 0,5 bis 1,5 g/l Zn, 5 bis 30 g/l Phosphat und Nitrit und/oder eine aromatische Nitroverbindung verwendet und die Werkstücke zunächst getaucht und anschließend gespritzt.

DE-OS 25 38 347 beschreibt saure wäßrige Phosphatierlösungen, die wenigstens 0,5 % Phosphationen und wenigstens 0,03 % Zn enthalten und in denen das molare Gewichtsverhältnis von Phosphationen zu Nitrationen etwa $1 : (0,7 \text{ bis } 1,3)$

und das molare Gewichtsverhältnis von Zinkionen zu Phosphationen weniger als 0,116:1 (umgerechnet auf Gewichtsverhältnis $\text{Zn}:\text{P}_2\text{O}_5 < 0,107:1$) beträgt.

Bei der praktischen Anwendung der vorgenannten Verfahren wurde festgestellt, daß während des ersten Materialdurchsatzes nach dem Badansatz qualitativ hochwertige Phosphatschichten ausgebildet werden. Mit steigendem Durchsatz werden die Phosphatierergebnisse jedoch vielfach unregelmäßig und schwankend. So können die Schichten z.B. ihr gleichmäßiges Aussehen beibehalten, aber im Korrosionsschutz in Verbindung mit einer organischen Beschichtung erheblich an Qualität einbüßen. In anderen Fällen wurde jedoch auch eine Verschlechterung des Schichtaussehens beobachtet. Anstelle gleichmäßig grauer Schichten entstanden irisierende Passivierungsschichten, teils auch schlammige Beläge.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren bereitzustellen, das die Nachteile der bekannten Verfahren nicht aufweist und auch über große Durchsätze hin gleichmäßige, sehr korrosionsbeständige Phosphatschichten liefert.

Die Aufgabe wird gelöst, indem man das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet, daß die Metalloberflächen mit Zinkphosphatlösungen in Berührung gebracht werden, die

0,4 bis 1,5 g/l Zn
0 bis 1,3 g/l Ni
10 bis 26 g/l P_2O_5

enthalten, in denen das Gewichtsverhältnis von Zn zu P_2O_5 auf einen Wert von (0,012 bis 0,12):1 und von Ni zu Zn auf einen Wert von (0 bis 1,5):1 eingestellt ist und die mit Zn, Ni und P_2O_5 in einem Gewichtsverhältnis von (0,18 bis 0,33): (0 bis 0,06):1 ergänzt werden.

Das Überraschende an der Erfindung ist, daß die Mengenverhältnisse für Zn:Ni:P₂O₅ im arbeitenden Bad und in der Ergänzung erheblich voneinander abweichen müssen, um auf die Dauer befriedigende Phosphatierergergebnisse zu liefern.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere für die Behandlung von Eisen, Stahl und Zink gedacht. Es eignet sich jedoch auch für die Phosphatierung von Aluminium.

Die Behandlung der Metalloberflächen kann im Spritzverfahren, im Flutverfahren und auch im Tauchverfahren erfolgen. Es ist jedoch auch bei kombinierten Arbeitsweisen, z.B. Spritzen - Tauchen - Spritzen, Spritzen - Tauchen, Tauch-Spritzen und dergleichen anwendbar.

Die Kontaktzeiten für die Phosphatierlösung mit der Metalloberfläche liegen im üblichen Rahmen und können z.B. für das Spritzen 75 sec bis 3 min, für das Tauchen 2 bis 5 min und für das Spritzen - Tauchen 20 sec Spritzen, 3 min Tauchen betragen.

Die Badtemperaturen liegen üblicherweise zwischen 30 und 65°C.

Die Zugabe von Nickel wirkt sich insbesondere günstig bei der Behandlung von Zinkoberflächen aus. Aber auch bei Stahl führt es vielfach zu einer Verbesserung der Schichtqualität.

Die Lösungen können noch weitere Kationen enthalten, z.B. Calcium, Kupfer, Mangan, Kobalt, Magnesium. Üblicherweise liegt ihr Gehalt jedoch nicht über 0,5 g/l. Die Konzentration an zweiwertigem Eisen im Bad wird durch die Mitverwendung von Oxidationsmitteln, die Eisen(II) zu Eisen(III) oxidieren, niedrig gehalten und beträgt in der Regel nicht mehr als 50 bis 100 mg/l. Häufig ist zweiwertiges Eisen überhaupt nicht vorhanden. Eisen(III) ist normalerweise in der durch die geringe Löslichkeit von Eisen(III)-phosphat gegebenen Konzen-

tration anwesend, die je nach spezieller Badzusammensetzung zwischen 3 und 40 mg/l Fe(III) liegen kann. Außer den genannten Kationen sind jedoch immer noch Kationen aus der Alkali- metall- und/oder Ammoniumgruppe anwesend.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Anwendung kommenden Bäder enthalten ein oder mehrere Oxidationsmittel, die in der Lage sind, zwei- in dreiwertiges Eisen zu oxidieren. Günstige Ergebnisse werden z.B. mit folgenden Zusätzen erzielt: 2 bis 25 g/l NO_3 ; 1 bis 6 g/l ClO_3 ; 0,1 bis 2 g/l organische Nitroverbindungen, z.B. Na-m-nitrobenzolsulfonat; 0,05 bis 0,5 g/l Alkalinitrit; 0,02 bis 0,1 g/l H_2O_2 .

Insbesondere bei der Mitbehandlung von Zink- und/oder Aluminiumflächen, aber auch bei der alleinigen Behandlung von Eisen und Stahl kann die Schichtbildung durch Zusätze von einfachen und/oder komplexen Fluoriden verbessert werden.

Ferner können die Lösungen zur Reduzierung des Phosphat- schichtgewichtes hierfür an sich bekannte Verbindungen, wie Hydroxycarbonsäuren (z.B. Weinsäure, Zitronensäure) Poly- phosphate (z.B. Tripolyphosphat, Hexametaphosphat), enthalten.

Die Kationen und Anionen im Phosphatierungsbad müssen in einem solchen Mengenverhältnis vorliegen, daß die Acidität des Bades im oder in der Nähe des Phosphatierungsgleich- gewichtes liegt.

Das Flächengewicht der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Phosphatschichten liegt i.a. im Bereich zwischen 0,8 und 5 g/m². Um besonders dünne, feinkristalline Schich- ten zu erzeugen, empfiehlt sich die Anwendung von Aktivie- rungsmitteln, z.B. auf Titanphosphatbasis, im Vorspülbad oder in der letzten Reinigerstufe.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Phosphat- schichten eignen sich im Prinzip für alle Anwendungsarten der

bis heute bekannten Phosphatschichten. In Verbindung mit einer Lackierung bewirken die Schichten eine ungewöhnlich starke Verbesserung der Beständigkeit des Lackfilmes gegen Unterwanderung bei korrosiver Beanspruchung sowie eine erhebliche Erhöhung der Lackhaftung zum metallischen Untergrund. Diese Vorteile werden besonders bei der Elektrotauchlackierung, insbesondere bei der kathodischen Elektrotauchlackierung deutlich, weshalb das Verfahren vorzugsweise als Vorbereitung für diese Lackierart dient. Praktische Anwendung findet das erfindungsgemäße Verfahren z.B. für die Phosphatierung von Autokarosserien.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand der folgenden Beispiele beispielsweise und näher erläutert:

Mit mildalkalischem, aktivierendem Reiniger entfettete Bleche aus Stahl, verzinktem Stahl und Aluminium wurden mit den in der folgenden Tabelle aufgeführten Lösungen behandelt und ergänzt. Hierbei veranschaulichen die Beispiele 1 bis 4 die erfindungsgemäße Arbeitsweise. Beispiel 5 stellt einen Vergleichsversuch dar, bei dem die Ergänzung mit einem Konzentrat erfolgt, in dem das Verhältnis $Zn : Ni : P_2O_5$, etwa gleich dem Verhältnis des arbeitenden Bades, ist.

	1	2	3	4	5
<u>Badlösung</u>					
Zn (g/l)	0,8	1,0	1,5	1,0	0,8
Ni (g/l)	0,5	1,0	1,0	1,0	0,5
P_2O_5 (g/l)	14,1	15	15	15,1	14,1
ClO_3 (g/l)	1,5	-	-	2,8	1,5
NO_2 (g/l)	0,08	0,1	0,12	-	0,08
NO_3 (g/l)	2,0	2,1	2,1	2,2	2,0
Zn/ P_2O_5	0,056:1	0,067:1	0,1:1	0,067:1	0,056:1
Ni/Zn	0,625:1	1:1	0,67:1	1:1	0,625:1
Freie Säure ⁺)	0,9	1,7	1,7	0,7	0,9
Gesamt-Säure ⁺⁺⁾	22,5	26	27	22,5	22,5

	1	2	3	4	5
Badtemperatur (°C)	52	60	52	54	52
Behandlungszeit (min)	2	2	0,3/3	2	2
Anwendung ⁺⁺⁺⁾	spr.	spr.	spr./ta.	spr.	spr.
<u>Ergänzungskonzentrat</u>					
Zn (%)	7,59	6,67	9,2	7,21	1,66
Ni (%)	0,58	0,87	0,656	1,04	1,04
P ₂ O ₅ (%)	29,2	29,0	32,8	26,0	29,2
Na (%)	1,78	2,07	0,447	1,88	5,32
NO ₃	-	1,84	1,39	2,2	-
ClO ₃ (%)	2,48	-	-	3,82	2,48
Zn:Ni:P ₂ O ₅	0,26:0,02:1	0,23:0,03:1	0,28:0,02:1	0,28:0,04:1	0,057:0,036:1

- +) Anzahl ml n/10 NaOH für 10 ml Badprobe gegen Dimethylgelb
- ++) Anzahl ml n/10 NaOH für 10 ml Badprobe gegen Phenolphthalein
- +++) spr = Spritzen; ta = Tauchen

Bei Ergänzung mit den angegebenen Konzentrationen gemäß Beispielen 1 bis 4 konnten die Bäder praktisch unbegrenzt im optimalen Bereich gehalten werden. Die Schichtausbildung war in allen Fällen einwandfrei. In den nitrithaltigen Bädern mußte lediglich noch der Nitritbeschleuniger in an sich bekannter Weise ergänzt werden. Zum Bad 4 mußte von Zeit zu Zeit etwas Natronlauge zugegeben werden, um die freie Säure auf dem Sollwert zu halten.

Bei einer Ergänzung mit dem Konzentrat gemäß Beispiel 5 auf konstante Gesamtsäure war nach einem Durchsatz von weniger als 0,5 m²/l Badlösung das Phosphatierbad nicht mehr in der Lage, einwandfreie Schichten auszubilden. Statt dessen entstanden irisierende Passivierungsschichten mit teils schlammigen Belägen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Phosphatierung von Metallen, insbesondere Eisen, Stahl und Zink, mit sauren wäßrigen oxidationsmittelhaltigen Zinkphosphatlösungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberflächen mit Zinkphosphatlösungen in Berührung gebracht werden, die

0,4 bis 1,5 g/l Zn
 0 bis 1,3 g/l Ni
 10 bis 26 g/l P₂O₅

enthalten, in denen das Gewichtsverhältnis von Zn zu P₂O₅ auf einen Wert von (0,012 bis 0,12):1 und von Ni zu Zn auf einen Wert von (0 bis 1,5):1 eingestellt ist und die mit Zn, Ni und P₂O₅ in einem Gewichtsverhältnis von (0,18 bis 0,33):(0 bis 0,06):1 ergänzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberflächen mit Zinkphosphatlösungen in Berührung gebracht werden, die eine Temperatur im Bereich von 30 bis 65 °C aufweisen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberflächen mit Zinkphosphatlösungen in Berührung gebracht werden, die als Oxidationsmittel

2 bis 25 g/l NO₃
 1 bis 6 g/l ClO₃
 0,1 bis 2 g/l organische Nitroverbindung
 0,05 bis 0,5 g/l NO₂
 und/oder 0,02 bis 0,1 g/l Peroxid (berechnet als H₂O₂)

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Behandlung von Zink

und/oder Aluminium die Metalloberflächen mit Zinkphosphatlösungen in Berührung gebracht werden, die einfache oder komplexe Fluoride enthalten.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberflächen mit Zinkphosphatlösungen in Berührung gebracht werden, die das Schichtgewicht reduzierende Verbindungen, wie Hydroxycarbon-säuren, Polyphosphate, enthalten.
6. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 zur Vorbehandlung der Metalloberflächen für die Elektrotauchlackierung, insbesondere für die katho-dische Elektrotauchlackierung.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	EP - A1 - 0 018 841 (NIPPON PAINT COMPANY, LTD.) * Tabellen 1,3; Ansprüche *	1-4,6	C 23 F 7/08 C 23 F 7/10 C 23 F 7/12
	--		C 25 D 5/34
D,X	DE - A1 - 3 004 927 (NIPPON PAINT CO., LTD.) * Beispiele 1-3; Ansprüche *	1-4,6	C 25 D 5/36
	--		
X	DE - A1 - 2 907 094 (METALL-GESELLSCHAFT AG) * Seiten 5,6; Ansprüche 1-3,5 *	1,3,4,6	
	--		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
D,X	DE - A1 - 2 538 347 (NIPPON PAINT CO., LTD.) * Seite 7, Zeilen 14-21; Beispiel 2; Ansprüche 2, 12 *	1-3	C 23 F C 25 D
	--		
X	DE - A1 - 2 342 558 (METALL-GESELLSCHAFT AG) * Tabelle 4; Ansprüche *	1-4	
	--		
D,X	DE - A - 2 232 067 (METALL-GESELLSCHAFT AG) * Beispiele 1,2 *	1-3	
	--		
X	DE - A - 2 049 350 (THE LUBRIZOL CORPORATION) * Ansprüche 1-6 *	1	

X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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 E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Recherchenort	WIEN	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
		06-07-1982	SLAMA