

①②

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: 83100386.8

②② Anmeldetag: 18.01.83

⑤① Int. Cl.³: **C 23 F 7/08**
C 23 F 7/10, B 05 D 1/18
B 05 D 1/38

③① Priorität: 18.03.82 DE 3209828

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.09.83 Patentblatt 83/39

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑦① Anmelder: **CHEMISCHE WERKE HÜLS AG**
- RSP Patente / PB 15 - Postfach 13 20
D-4370 Marl 1(DE)

⑦② Erfinder: **Müller, Dieter Jürgen, Dr.**
Stargarder Strasse 30
D-4370 Marl(DE)

⑦② Erfinder: **Spielbrink, Heinrich**
Sachsenstrasse 68
D-4370 Marl(DE)

⑦② Erfinder: **Fricke, Hermann, Dr.**
Wellerfeldweg 178b
D-4370 Marl(DE)

⑤④ Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen in nicht-wässrigen Phosphatierbädern.

⑤⑦ Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen in nicht-wässrigen Phosphatierbädern auf der Basis niedrig siedender Halogenkohlenwasserstoffe, unter Zusatz wässriger Phosphorsäure als phosphatierendem Agens, einem Alkohol als Lösevermittler und gegebenenfalls weiterer als Stabilisatoren, Inhibitoren oder Beschleuniger bekannter Komponenten, wobei die zu phosphatierenden Werkstücke wenigstens zweimal mindestens 10 sec lang in das siedende Phosphatierbad eingetaucht und zwischenzeitlich wenigstens 20 sec in der Gasphase belassen werden.

EP 0 089 455 A1

Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen in nicht-wäßrigen Phosphatierbädern

Die Erfindung betrifft die Technik des Phosphatierens von Metalloberflächen in nicht-wäßrigen Phosphatierbädern.

Von der nichtschichtbildenden Phosphatierung (siehe W. Rausch, Die Phosphatierung von Metallen, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau (1974), Seite 103) mit konventionellen wäßrigen Phosphatierbädern auf Basis der Ammonium- oder Alkalidihydrogenphosphate - der sogenannten Fe-Phosphatierung - ist bekannt, daß durch Tauchverfahren je nach Tauchzeit von etwa 2 bis 5 min Phosphatschichtstärken von 0,3 μm bis etwa 0,8 μm erreichbar sind. Eine Verlängerung der Tauchzeit ergibt darüber hinaus keine Verstärkung der Phosphatschicht. Es sind lediglich Einmal-Tauchverfahren bekannt.

Auch bei der konventionellen schichtbildenden Phosphatierung (siehe W. Rausch, Die Phosphatierung von Metallen, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau (1974), Seite 42) auf Basis wäßriger Zinkphosphat-, Zinkeisenphosphat- oder Zinkcalciumphosphat-Lösungen - der sogenannten Zn-Phosphatierung - ist bislang nur das einmalige Eintauchen des zu phosphatierenden Gegenstandes bekannt geworden. Es werden dabei mit Tauchzeiten von 5 bis 10 min oder durch Spritzverfahren je nach Verwendungszweck Phosphatschichtstärken von etwa 1 μm bis etwa 20 μm erzeugt, wobei solche von etwa 2 μm bis 3 μm bevorzugt werden.

Auch für die in den letzten Jahren zunehmend in den Vordergrund tretenden Phosphatierverfahren auf Basis organischer Lösemittel - der sogenannten Lösemittelphosphatierung -, insbesondere solcher auf Basis niedrig siedender Halogenkohlenwasserstoffe, werden nur Einmaltauchverfahren beschrieben. Hierbei beträgt die Tauchzeit

in der Regel 0,5 bis 3 min, wobei je nach Tauchzeit und Zusammensetzung des organischen Phosphatierbades im allgemeinen Schichtstärken von 0,1 μm bis etwa 1 μm erreicht werden. In Einzelfällen sind auch größere Schichtdicken erreichbar.

5

Zur Beurteilung der Qualität von Phosphatschichten auf Metalloberflächen als Korrosionsschutz und/oder als anorganische Grundierungen für eine nachfolgende Lackierung ist die Schichtstärke allein kein hinreichendes Kriterium, vielmehr spielen Porosität, Oberflächenrauigkeit, Kristallinität, Wasserlöslichkeit, Haftfestigkeit auf der Metalloberfläche, Haftungsvermögen zur Lackschicht u. a. oberflächenspezifische Eigenschaften eine entscheidende Rolle. Erst das Zusammenwirken aller Oberflächen- und Schichteigenschaften entscheidet über Korrosionsschutz und Grundiereignung.

15

Zur Beurteilung von Phosphatschichten werden im allgemeinen nach einer definierten Lackierung empirische Testmethoden herangezogen, wie z. B. die Salzsprühnebelprüfung an angeritzten Probestplatten nach DIN 50 021 und DIN 53 167, die Gitterschnittprüfung nach DIN 53 151, die Bestimmung des Rostgrades nach DIN 53 210, die Bestimmung des Blasengrades nach DIN 53 209 und andere anwendungsbezogene Prüfmethoden.

Die Anwendung derartiger Testmethoden auf konventionell Fe-phosphatierte Oberflächen zeigt, daß die wäßrige Fe-Phosphatierung nur einen geringen Korrosionsschutz bietet. In vielen Fällen werden die Anforderungen an Gebrauchsgegenstände bzw. technische Bauteile nicht erfüllt.

30 In solchen Fällen wird heute üblicherweise die konventionelle Zn-Phosphatierung angewendet, die einen bedeutend besseren Korrosionsschutz liefert. Die Zn-Phosphatierung ist allerdings im Vergleich zur Fe-Phosphatierung erheblich kostenintensiver und stellt infolge höhe-

ren Schlammanfalls eine größere Umweltbelastung dar.

Bei den neueren Phosphatierverfahren auf Basis organischer Löse-
mittel, insbesondere auf Basis niedrig siedender Halogenkohlenwas-
5 serstoffe, wie sie beispielsweise in DE-AS 26 11 789, DE-AS
26 11 790 oder GB-PS 34 842 beschrieben werden, handelt es sich
um nichtschichtbildende Phosphatierverfahren, deren Phosphat-
schichten hinsichtlich ihrer Qualität im wesentlichen derjenigen der
konventionellen Fe-Phosphatierung entsprechen. In vielen Fällen ge-
10 nügen deshalb die Phosphatschichten aus der Lösemittelphosphatie-
rung ebenso wie die Phosphatschichten aus der konventionellen Fe-
Phosphatierung nicht den gestellten Anforderungen.

Bekanntlich bietet die Lösemittelphosphatierung allerdings gegenüber
15 den konventionellen wäßrigen Phosphatierverfahren beachtliche Vor-
teile. So treten keinerlei Umweltprobleme durch Abwasser auf, die
Zahl der Behandlungsschritte ist durch den Wegfall verschiedener
Wasch- und Spülvorgänge geringer, und die energieintensive Ofen-
trocknung ist nicht erforderlich.

20

Somit hat sich die Aufgabe gestellt, ein Lösemittelphosphatierverfah-
ren zu entwickeln, das die bekannten Vorteile der Lösemittelphos-
phatierung wahrt und gleichzeitig Phosphatschichten liefert, die den
höheren Anforderungen entsprechen, die üblicherweise nur von der
25 Zn-Phosphatierung erfüllt werden.

Diese Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zum Phosphatieren
von Metalloberflächen in nicht-wäßrigen Phosphatierbädern auf der
Basis niedrig siedender Halogenkohlenwasserstoffe unter Zusatz wäß-
30 riger Phosphorsäure als phosphatierendem Agenz, einem Alkohol
als Lösevermittler und gegebenenfalls weiterer als Stabilisatoren,
Inhibitoren oder Beschleuniger bekannter Komponenten, wie es in
den Patentansprüchen dargestellt wurde.

Es hat sich nämlich gezeigt, daß - im Gegensatz zur wäßrigen Phosphatierung - bei der Lösemittelphosphatierung eine Mehrfachtauchung zu einer deutlichen Verbesserung der Korrosionsschutzeigenschaften führt. Eine Mehrfachtauchung mit bestimmten Tauchzeiten in der Flüssigphase und darauf abgestimmten Hängeintervallen in der Gasphase über der Flüssigphase liefert bessere Ergebnisse als eine Einmaltauchung, auch wenn die Gesamttauchzeit gleich lang ist. Es ist für dieses Verfahren besonders vorteilhaft, wenn die Flüssigphase oberflächenaktivierende Komponenten mit hohem Dampfdruck enthält, wie beispielsweise Ameisensäureester, die auch in die Gasphase übertreten und dort wirksam sind.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren läuft ein typischer Phosphatierungsvorgang folgendermaßen ab:

Das gereinigte, vorentfettete Werkstück wird zunächst in die Gasphase unmittelbar über die leicht siedende Phosphatierbadflüssigkeit gehängt, wobei solange Kondensat abläuft, bis das Werkstück die Temperatur der Gasphase erreicht hat. Das kann je nach Wärmekapazität des Werkstücks unterschiedlich lange dauern. Danach wird das Werkstück etwa 10 bis 60 sec, vorzugsweise 20 bis 30 sec, in das siedende Phosphatierbad getaucht, anschließend in die Gasphase gehoben und dort etwa 20 bis 120 sec, vorzugsweise 30 bis 90 sec, hängen gelassen. Längere Tauchzeiten und Intervalle sind zwar möglich, verbessern das Ergebnis aber nicht. Dieser Zyklus wird noch mindestens einmal, vorzugsweise zweimal, gegebenenfalls öfter wiederholt. Die Gesamttauchzeit beträgt vorzugsweise 30 bis 90 sec, mit besonderem Vorzug 30 bis 60 sec.

Diese Phosphatiertechnik erfordert somit die Phosphatierung mit einem siedenden Phosphatierbad, das einen genügend großen Dampfraum über der Flüssigphase aufweist. Vorzugsweise bezieht sich das erfindungsgemäße Verfahren daher auf Phosphatierbäder mit niedri-

gem Siedepunkt von beispielsweise ca. 40 °C, wie es bei Phosphatierbädern auf Basis Dichlormethan als Hauptlösemittel der Fall ist.

Andere als Hauptlösemittel geeignete niedrig siedende Halogenkohlenwasserstoffe sind: Dichlormethan, Chloroform, Trichlortrifluormethan, Dichlorethan, Trichlorethylen, 1,1,1-Trichlorethan, 1,1,3-Trichlortrifluorethan und deren Gemische.

Als niedrig siedende Alkohole, welche als Lösungsvermittler eingesetzt werden können, kommen infrage: Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, sec-Butanol, tert.-Butanol und deren Gemische. Es können auch höhere Homologe wie n-Pentanol, sec.-Pentanol, n-Hexanol, sec.-Hexanol, Isohexanol, Heptanol, n-Octanol, 2-ethylhexanol, Nonanol, Decanol, Undecanol, Dodecanol oder deren Gemische eingesetzt werden.

Als Stabilisatoren lassen sich gegebenenfalls einsetzen: Chinone, Phenole, Nitrophenole, Nitromethan und andere übliche Stabilisatoren für Chlorkohlenwasserstoffe.

Als Inhibitoren kommen gegebenenfalls folgende Verbindungen infrage: Harnstoff, Dimethylharnstoff, Diethylharnstoff, Nitroharnstoff, Thioharnstoff, Methylthioharnstoff, Ethylthioharnstoff, Dimethylthioharnstoff, Diethylthioharnstoff und andere alkylierte Harn- und Thioharnstoffe.

Als Beschleuniger können gegebenenfalls folgende Verbindungen eingesetzt werden: Nitrobenzol, Dinitrobenzol, Nitrotoluol, Dinitrotoluol, Nitroethylbenzol, Pyridin, Prikrinsäure und deren Gemische.

Das Hauptlösemittel wird i. a. zu 60 bis 85 Gewichtsprozent, vorzugsweise 70 bis 80 Gewichtsprozent, bezogen auf das gesamte Phosphatierbad, anwesend sein, während die wäßrige Phosphorsäure in solcher Menge eingesetzt werden sollte, daß eine H_3PO_4 -Konzentration von 0,1 bis 2,0 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,3 bis 1,0

Gewichtsprozent, bezogen auf das gesamte Phosphatierbad, vorliegt. Die Konzentration des Wassers im Phosphatierbad sollte 0,5 bis 7 Gewichtsprozent, vorzugsweise 3,0 bis 6,0 Gewichtsprozent, betragen.

5

Als Lösevermittler dient Methanol oder eine Mischung von Alkoholen mit überwiegendem Anteil an Methanol. Die Konzentration des Methanols oder des Alkoholgemisches mit überwiegendem Methanolanteil sollte 10 bis 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise 15 bis 25 Gewichtsprozent, bezogen auf das gesamte Phosphatierbad, betragen.

10

Die Beschleuniger, Stabilisatoren und Inhibitoren können jeweils in einer Konzentration von 0,01 bis 1,0 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,05 bis 0,3 Gewichtsprozent, bezogen auf das gesamte Phosphatierbad, vorliegen.

15

Der Ameisensäureester kann in einer Konzentration von 0,01 bis 2,0 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 Gewichtsprozent, bezogen auf das gesamte Phosphatierbad, vorliegen. Als Ameisensäureester ist vorzugsweise Ameisensäuremethylester einsetzbar, aber auch der Einsatz von Ameisensäureethylester, -propylester, -isopropylester, -butylester, -sec-butylester, -tert.-butylester und deren Gemischen ist möglich. Es lassen sich auch höhere homologe Ameisensäureester einsetzen, wie z. B. Ameisensäurepentylester, -sec.-pentylester, -isopentylester, -n-hexylester, -sec.-hexylester, -isohexylester, -heptylester, -n-octylester, -2-ethylhexylester, -nonylester, -decylester, -undecylester, -dodecylester oder deren Gemische. Die Ameisensäureester können mithin 1 bis 12 Kohlenstoffatome im Alkoholteil enthalten.

20

25

30

Typische Rezepturen von Phosphatierbädern auf der Basis niedrig siedender Halogenkohlenwasserstoffe sind folgende (Prozente sind stets Gewichtsprozente):

74 % CH_2Cl_2 , 20 % CH_3OH , 5 % H_2O , 0,7 % H_3PO_4 , 0,1 % 2,4-Di-nitrotoluol, 0,1 % Harnstoff, 0,3 % HCOOCH_3

73 % CH_2Cl_2 , 21 % CH_3OH , 5 % H_2O , 0,7 % H_3PO_4 , 0,1 % 1,3-Di-nitrobenzol, 0,1 % Harnstoff, 0,1 % HCOOCH_3

72 % CCl_3CF_3 , 22 % CH_3OH , 4,5 % H_2O , 0,8 % H_3PO_4 , 0,2 % Harnstoff, 0,2 % 1,3-Dinitrobenzol, 0,1 % HCOOCH_3

10 70 % CH_3CCl_3 , 24,5 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 4 % H_2O , 0,7 % H_3PO_4 , 0,1 % Di-methylharnstoff, 0,1 % 2,4-Dinitrotoluol, 0,6 % HCOOCH_3

35 % CH_2Cl_2 , 36 % CCl_3CF_3 , 20 % CH_3OH , 4 % $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, 4,0 % H_2O , 0,6 % H_3PO_4 , 0,1 % 2,4-Dinitrotoluol, 0,1 % Harnstoff, 0,2 % HCOOCH_3 .

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern.

- 20 Als Testwerkstücke werden kohlenstoffarme, kaltgewalzte Tiefziehbleche St 1405 mit den Abmessungen 10 x 20 cm verwendet, die mit handelsüblichen Metallentfettungsbädern dampf- bzw. tauchentfettet werden. Es sind zwei Stahlblechserien verwendet worden, die mit A und B bezeichnet worden sind und die sich nur durch ihre Oberflächen-
- 25 rauigkeit unterscheiden. Serie B weist die größere Rauigkeit auf. Diese Testbleche werden nach der Entfettung in trockenem Zustand gewogen und danach der Phosphatierung zugeführt. Als Phosphatierbäder sind solche mit Dichlormethan als Basislösemittel gewählt worden, obgleich auch Phosphatierbäder mit anderen niedrig siedenden
- 30 Halogenkohlenwasserstoffen oder deren Mischungen prinzipiell geeignet sind.

Als Phosphatiergefäß dient ein beheizbares Mantelgefäß, das zur Hälfte mit Phosphatierlösung gefüllt ist und das zur Vermeidung von Verdampfungsverlusten am oberen Gefäßrand mit Kühlschlangen versehen und etwas verengt ist. Das Kühlmedium wird auf -10°C gehalten. Das Gefäß kann zusätzlich mit einem Deckel mit einer Durchführung für eine Aufhängevorrichtung für die Bleche versehen werden.

Beispiel 1

Das in Tabelle 1 angegebene Phosphatierbad wird in einem zu r Hälfte gefüllten Mantelgefäß der vorstehend beschriebenen Art so im siedenden Zustand gehalten, daß der Raum bis zu den Kühlschlangen aus einer Gasphase besteht, die mit der Flüssigphase im Gleichgewicht steht. Dann werden die vorbereiteten Testbleche zur Vorwärmung in die Gasphase gehängt, bis kein Kondensat mehr abläuft. Anschließend werden die Testbleche in die Flüssigphase getaucht und eine bestimmte Zeit (siehe Tabelle 1) in der siedenden Flüssigphase zur Phosphatierung belassen. Danach werden die Testbleche erneut eine bestimmte Zeit (siehe Tabelle 1) in die Gasphase gehängt. Während dieses Hängeintervalls tropft die überschüssige Phosphatierlösung ab, und der mit der Gasphase im Gleichgewicht befindliche, restliche Phosphatierbadfilm wirkt auf die Metalloberfläche ein. Dieser Vorgang wird noch ein- oder zweimal wiederholt (siehe Tabelle 1). Danach wird das Blech durch die Kühlzone in die Atmosphäre gehoben, wobei es sofort trocknet.

Die Bleche werden nach Feststellung der Massenzunahme einer Testlackierung in fertigungsüblicher Weise unterworfen. Im Prinzip können alle handelsüblichen Lacksysteme für die Testlackierung verwendet werden. Hier ist ein Einbrannlack auf Basis eines Alkydharzes verwendet worden, der nach der Beschichtung bei 100°C 6 min eingebrannt wird. Die trockenen Lackschichten haben hierbei eine gleichmäßige Dicke von ca. $30\text{ }\mu\text{m}$.

Die lackierten Bleche werden nach Anritzen einer 240 h-Salzsprühnebelprüfung nach DIN 50 021 und 53 167 unterworfen und anschließend die Unterrostungsbreite bestimmt und die Gitterschnittprüfung nach DIN 53 151 durchgeführt.

5

Die Verfahrensschritte und die Testergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

10

Die Ergebnisse zeigen, daß unerwarteterweise trotz gleicher Gesamtauzeit die Schichtstärke der Phosphatschicht mit der Zahl der Tauchvorgänge zunimmt und eine deutliche Verbesserung des Korrosionsschutzes resultiert, wie durch Salzsprühnebelprüfung und Gitterschnitttest belegt wird.

Tabelle 1

Verschiedene Phosphatiertechniken und deren Ergebnisse

Phosphatier- und Prüfverfahren		Daten und Ergebnisse		
5	Phosphatierbad	78,2 % CH_2Cl_2 ; 17,2 % CH_3OH ; 4,0 % H_2O ; 0,5 % H_3PO_4 ; 0,1 % 2,4-Dinitrotoluol		
	Stahlblechserie 10 x 20 cm	A z. Vgl. erfindungsgemäß		
10	Vorwärmezeit in Gasphase (sec)	120	120	120
	Tauchzeit 1 (sec)	60	30	20
	Intervall in Gasphase 1 (sec)	120	120	120
	Tauchzeit 2 (sec)		30	20
	Intervall in Gasphase 2 (sec)		120	120
15	Tauchzeit 3 (sec)			20
	Intervall in Gasphase 3 (sec)			120
	Gesamttauchzeit (sec)	60	60	60
	Ø Massenzunahme (mg/m^2)	790	900	980
20	Lackaufbau für Testung	Einbrennlack auf Basis eines Alkydharzes, einschichtig 30 μm		
	DIN-Salzsprühnebelprüfung Unterrostungsbreite (mm) nach 240 h	3,1	2,3	2,0
25	DIN-Gitterschnitttest	Gt 3	Gt 2	Gt 2

Beispiel 2

Mit dem in Tabelle 2 angegebenen Phosphatierbad sind analog Beispiel 1 Testbleche mit unterschiedlichen Tauchzeiten in der Flüssig-
5 phase und Hängezeiten in der Gasphase phosphatiert worden. Zur Qualitätskontrolle der erzeugten Phosphatschichten ist eine Testlackierung mit einem Einbrennlack auf Basis eines Alkydharzes verwendet worden, der nach der Beschichtung bei 100 °C 6 min eingebrannt wird. Die trockenen Lackschichten haben eine gleichmäßige
10 Dicke von ca. 30 µm.

Die Verfahrensschritte und die Testergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

15 Die Ergebnisse zeigen, daß trotz gleicher Gesamttauchzeit die Schichtstärke der Phosphatschicht mit der Zahl der Tauchvorgänge erheblich zunimmt und die Korrosionsschutzeigenschaften bei Mehrfachtauchungen deutlich verbessert sind. Die stärkere Zunahme im Vergleich zu Beispiel 1 kann auf die Anwesenheit des Ameisensäure-
20 esters zurückgeführt werden. Im Vergleich zu Beispiel 1 wird auch deutlich, daß sich bei Mehrfachtauchungen die Anwesenheit des Ameisensäureesters positiv auf die Korrosionsschutzeigenschaften auswirkt.

Tabelle 2

Verschiedene Phosphatiertechniken und deren Ergebnisse

Phosphatier- und Prüfverfahren		Daten und Ergebnisse			
5	Phosphatierbad	73,5 % CH_2Cl_2 ; 20,3 % CH_3OH ; 5,0 % H_2O ; 0,7 % H_3PO_4 ; 0,1 % 2,4-Dinitrotoluol; 0,3 % HCOOCH_3			
10	Stahlblechserie 10 x 20 cm	A		B	
		zum Vgl.	erfin- dungs- gemäß	zum Vgl.	erfin- dungs- gemäß
	Vorwärmezeit in Gasphase (sec)	90	90	90	90
	Tauchzeit 1 (sec)	60	30	60	30
15	Intervall in Gasphase 1 (sec)		90	90	90
	Tauchzeit 2 (sec)		30		30
	Intervall in Gasphase 2 (sec)		90		90
	Tauchzeit 3 (sec)				
	Intervall in Gasphase 3 (sec)				
20	Gesamttauchzeit (sec)	60	60	60	60
	ϕ Massenzunahme (mg/m^2)	1 090	1 500	1 410	1 710
	Lackaufbau für Testung	Einbrennlack auf Basis eines Alkydharzes, einschichtig 30 μm			
25	DIN-Salzsprühnebelprüfung				
	Unterrostungsbreite (mm) nach 240 h	2,5	1,5	2,2	1,5
	DIN-Gitterschnitttest	Gt 2	Gt 1	Gt 2	Gt 1

Beispiel 3

Mit den in Tabelle 3 angegebenen Phosphatierbädern sind analog Beispiel 1 Testbleche mit unterschiedlichen Tauchzeiten in der Flüssigphase und Hängezeiten in der Gasphase phosphatiert worden. Zur Qualitätskontrolle der erzeugten Phosphatschichten ist eine Testlackierung mit einem Einbrennlack auf Basis gesättigter Polyesterharze verwendet worden, der nach der Beschichtung bei 150 °C 20 min eingebrannt wird. Die trockenen Lackschichten haben eine gleichmäßige Dicke von ca. 30 µm.

Die Verfahrensschritte und die Testergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Die Ergebnisse zeigen, daß durch Anwendung des erfindungsgemäßen Mehrfachtauchens die Korrosionsschutzeigenschaften der phosphatierten Bleche völlig überraschend in ansehnlicher Weise verbessert werden.

Tabelle 3

Verschiedene Phosphatiertechniken und deren Ergebnisse

Phosphatier- und Prüfverfahren		Daten und Ergebnisse													
5	Phosphatierbad	73,8 % CH_2Cl_2 ; 20,0 % CH_3OH ; 5,0 % H_2O ; 0,7 % H_3PO_4 ; 0,1 % Harnstoff; 0,1 % 1,3-Dinitrobenzol; 0,3 % HCOOCH_3													
		73,5 % CH_2Cl_2 ; 20,5 % CH_3OH ; 4,8 % H_2O ; 0,7 % H_3PO_4 ; 0,1 % Harnstoff; 0,1 % 2,4-Dinitrotoluol; 0,3 % HCOOCH_3													
10	Stahlblechserie 10 x 20 cm	B zum Vgl. erf. zum erf. zum erf. zum erf. zum Vgl. erf. zum Vgl. erf. zum erf.													
	Vorwärmzeit in Gasphase (sec)	120	120	120	90	90	90	60	60	90	90	90	90	90	90
	Tauchzeit 1 (sec)	30	60	10	20	20	20	60	20	30	60	10	40	20	20
15	Intervall in Gasphase 1 (sec)	120	120	120	-	90	90	60	60	90	90	90	90	90	90
	Tauchzeit 2 (sec)			10		20	20		20			10		20	
	Intervall in Gasphase 2 (sec)			120			90		60			90		90	
	Tauchzeit 3 (sec)			10			20		20			10			
	Intervall in Gasphase 3 (sec)			120			90		60			90			
20	Gesamttauchzeit (sec)	30	60	30	20	40	60	60	60	30	60	30	40	40	40
	Ø Massenzunahme (mg/m^2)	1200	1860	1560	930	1650	2170	1630	2030	980	1290	1340	1110	1330	1330
	Lackaufbau	Einbrennlack auf Basis gesättigter Polyesterharze, einschichtig 30 μm													
25	DIN-Salzsprühnebelprüfung														
	Unterrostungsbreite (mm) nach 240 h	4,0	3,0	1,8	5,0	2,5	0,5	3,5	0,7	4,5	3,3	1,8	3,8	2,0	2,0
	DIN-Gitterschnitttest	Gt 5	Gt 3	Gt 2			Gt 1								

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen in nicht-wäßrigen Phosphatierbädern auf der Basis niedrig siedender Halogenkohlenwasserstoffe, unter Zusatz wäßriger Phosphorsäure als phosphatierendem Agenz, einem Alkohol als Lösevermittler und gegebenenfalls weiterer als Stabilisatoren, Inhibitoren oder Beschleuniger bekannter Komponenten,
dadurch gekennzeichnet,
daß die zu phosphatierenden Werkstücke nach dem Vorwärmen in der Gasphase wenigstens zweimal mindestens 10 sec lang in das siedende Phosphatierbad eingetaucht und zwischenzeitlich wenigstens 20 sec in der Gasphase belassen werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Gesamttauchzeit wenigstens 30 sec beträgt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Hängezeiten in der Gasphase zwischen den Tauchvorgängen wenigstens 30 sec betragen.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Phosphatierbad einen Ameisensäureester als aktivierende Komponente und Methanol oder ein überwiegend aus Methanol bestehendes Alkoholgemisch als Lösevermittler enthält.

h. 2



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0089455

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 83100386.8
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Y	DE - A1 - 2 611 789 (DIAMOND SHAMROCK CORPORATION) * Ansprüche 32,33 * --	1	C 23 F 7/08 C 23 F 7/10 B 05 D 1/18 B 05 D 1/38
Y	DE - A1 - 2 611 790 (DIAMOND SHAMROCK CORPORATION) * Ansprüche 17-21 * ----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			C 23 F B 05 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 11-05-1983	Prüfer SLAMA
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche 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			