

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84109796.7

51 Int. Cl.⁴: **C 23 C 22/03, C 23 G 5/04,**
B 05 C 11/10

22 Anmeldetag: 17.08.84

30 Priorität: 29.09.83 DE 3335266

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

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 05.06.85
Patentblatt 85/23

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

72 Erfinder: **Müller, Dieter-Jürgen, Dr., Stargarder**
Strasse 30, D-4370 Marl (DE)
Erfinder: **Busse, Hans-Jürgen, Dr., Schollkamp 18,**
D-4235 Schermbeck (DE)

54 **Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Metallen.**

57 Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Metallen, wie Entfetten, Beizen, Phosphatieren oder Lackieren, in Bädern auf nichtwässriger Basis in einer Kammeranlage, bei der das Kondensat aus der Kondensatorrinne, welches aus der Luft kondensiertes Wasser enthält, in ein Phasentrenngefäß geführt wird, woraus die überwiegend wässrige Phase in ein Überlaufgefäß gelangt, aus dem soviel an überwiegend wässriger Phase abgezogen wird, wie durch eine Nachstellösung, welche die für die Oberflächenbehandlung reaktive Komponente sowie die Komponenten der überwiegend wässrigen Phase in etwas wasserärmerer Zusammensetzung enthält, dem Behandlungsbad wieder zugeführt wird. Man erreicht damit eine praktisch konstante Zusammensetzung des Behandlungsbades und ein konstantes Füllvolumen, obwohl laufend in nicht festem Verhältnis reaktive Komponenten verbraucht und andere Komponenten ausgeschleust werden.

EP 0 143 186 A1

Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Metallen

Unter Oberflächenbehandlungen von Metallen sind Entfetten, Beizen, Phosphatieren und Lackieren zu verstehen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung von
5 Metallen in einem Flüssigkeitsbad auf nicht wäßriger Basis in einer nicht hermetisch gegen die Umgebungsatmosphäre abgeschlossenen Kammeranlage. Es kommen dabei Flüssigkeitsbäder infrage, wie sie z. B. in den deutschen Patentanmeldungen P 32 09 829.4, P 33 14 974.7 und P 33 24 823.0 beschrieben sind.

10

Bei der Oberflächenbehandlung in Flüssigkeiten auf nicht wäßriger Basis sind als Lösemittel geeignet i. a. niedrig siedende Halogenkohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, Chloroform, Trichlorfluormethan, Dichlorethan, Trichlorethylen, 1,1,1-Trichlorethan, 1,1,3-Trichlor-
15 ethan und die Gemische dieser Chlorkohlenwasserstoffe.

Als Lösungsvermittler werden in Beiz- und Phosphatierbädern häufig niedrig siedende Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, Propanol, Butanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, sec.-Pentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol, 2-Ethylhexanol, Nonanol, Decanol,
20 Undecanol, Dodecanol und deren Gemische, eingesetzt.

Häufig enthalten solche Rezepturen Stabilisatoren, wie Chinone, Phenole, Nitrophenole oder Nitromethan.

25

Als Inhibitoren kommen häufig folgende Verbindungen infrage: Nitroharnstoffe, Thioharnstoffe, Methylthioharnstoff, Ethylthioharnstoff, Dimethylthioharnstoff, Diethylthioharnstoff und alkylierte Thioharnstoffe.

Als Beschleuniger können gegebenenfalls Pyridin und Pikrinsäure eingesetzt werden.

Das Hauptlösemittel, d. h. i. a. der Chlorkohlenwasserstoff ist meist
5 bei Beiz- und Phosphatierlösungen zu 60 bis 85 Gewichtsprozent an-
wesend, die wäßrige Phosphorsäure zu 0,1 bis 2,0 Gewichtsprozent,
bezogen auf die gesamte Lösung.

In Entfettungsbädern liegt der Anteil an Chlorkohlenwasserstoffen
10 i. a. über 95 %, während in Lackiertauchbädern der Lösemittelan-
teil in der Regel zwischen 30 und 70 % liegt, wobei sich der Rest aus
Bindemitteln und Farbpigmenten zusammensetzt.

Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf Kammeranlagen, in denen
15 Bäder auf Basis organischer Lösemittelsysteme unter Verbrauch ein-
zelner reaktiver Komponenten eingesetzt werden, und aus denen weite-
re Bestandteile der Bäder laufend oder von Zeit zu Zeit ausgeschleust
werden müssen, wie es beispielsweise bei Beiz- und Phosphatieranla-
gen auf Lösemittelbasis der Fall ist. Bei diesen Bädern soll in jedem
20 Betriebszustand eine praktisch stationäre Zusammensetzung des Be-
handlungsbades sichergestellt werden, obwohl laufend in nicht festem
Verhältnis einerseits reaktive Komponenten verbraucht und anderer-
seits weitere Komponenten ausgeschleust werden.

25 Es sind bereits Kammeranlagen (Handelsprodukte) zur Oberflächen-
behandlung von Metallen und anderen Materialien bekannt, die aus ei-
nem unteren beheizbaren Kammerteil zur Aufnahme eines Behandlungsbades
und einer oberen Kühlzone zur Erzeugung eines kalten Gaspolsters
über dem gegebenenfalls bis zum Sieden erwärmten Bad bestehen.
30 Unterhalb der Kühlzone und/oder innerhalb der Kühlzone befinden sich
eine Kondensatrinne bzw. gemäß einem neueren Vorschlag auch meh-
rere Kondensatrinnen, in denen die Lösemitteldämpfe kondensiert
werden. Da die Kühlzone nicht hermetisch gegen die Umgebungsat-

mosphäre abgeschlossen ist, kondensiert neben den Lösemitteldämpfen auch Wasser aus der Luftfeuchtigkeit, so daß ein wasserreicheres Sammelkondensat anfällt als es dem Gleichgewichtszustand über der Flüssigphase entspricht. Zur Aufrechterhaltung eines möglichst stationären Badzustandes ist es daher üblich, das Sammelkondensat
5 im Falle der Entmischbarkeit in eine möglichst überwiegend wäßrige und eine überwiegend organische Phasen, gegebenenfalls durch Unterkühlung, zu trennen. Die wäßrige Phase besteht i. a. aus 40 bis 98 % Wasser, wobei sich der Rest aus gelösten Chlorkohlenwasserstoffen
10 gegebenenfalls mit den genannten Lösevermittlern und weiteren wasserlöslichen oder wasseraffinen Komponenten aus dem Behandlungsbad zusammensetzt. Die organische Phase besteht i. a. aus 90 bis 99 % Chlorkohlenwasserstoffen, wobei sich der Rest aus den o. g. Lösevermittlern, gegebenenfalls Wasser und weiteren Chlorkohlenwasserstoff-
15 stoff-affinen Komponenten aus dem Behandlungsbad zusammensetzt.

Die Trennung in zwei Phasen geschieht üblicherweise in einem als Wasserabscheider ausgebildeten Phasentrenngefäß. Während die organische Phase dem Bad direkt wieder zugeführt werden kann, muß die
20 wäßrige Phase ausgeschleust werden, um den Wasserüberschuß zu eliminieren. Hierbei ergibt sich das prinzipielle Problem, daß mit der wäßrigen Phase auch andere Bestandteile des Bades, wie z. B. insbesondere der Lösevermittler, aber auch durch den Lösevermittler gelöste Anteile an Chlorkohlenwasserstoffen ausgeschleust werden,
25 wodurch es zu unerwünschten Verschiebungen in der Badzusammensetzung kommt. Falls das Bad von vornherein auch Wasser enthält, kann sogar unerwünschterweise mehr Wasser ausgeschleust werden, als durch Einkondensieren eingebracht wird, so daß das Bad trotz Wasserzufuhr aus der Umgebungsatmosphäre an Wasser verarmt.

30 Eine weitere Verschiebung der Badzusammensetzung ergibt sich aus der Tatsache, daß die zu behandelnde Oberfläche unter Verbrauch reaktiver Badkomponenten reagiert. So wird beispielsweise bei der

- Phosphatierung von Metalloberflächen Phosphorsäure verbraucht, die zur Aufrechterhaltung einer möglichst stationären Badzusammensetzung entsprechend ergänzt werden muß. Es ergibt sich dabei aber die Schwierigkeit, daß die zu ergänzende reaktive Komponente, z. B. Phosphorsäure, zweckmäßigerweise nicht einfach in handelsüblicher Form (z. B. 85 %ig) in das Behandlungsbad eindosiert werden kann, weil dann Inhomogenitäten im Bad auftreten, die zu Störungen der Oberflächenbehandlung und zu Inhomogenitäten der resultierenden Phosphatschicht führen.
- 5
- 10 Die Zudosierung der reaktiven Komponente, z. B. Phosphorsäure, zum Behandlungsbad muß daher in einer geeigneten, mit dem Bad verträglichen Abmischung bzw. Verdünnung erfolgen. Dadurch ergibt sich wiederum das prinzipielle Problem, daß durch die Nachdosierung nicht nur die verbrauchte Phosphorsäure ausgeglichen wird, sondern auch
- 15 andere Bestandteile, wie z. B. insbesondere Wasser und Lösevermittler, gegebenenfalls auch Chlorkohlenwasserstoffe, je nach Wahl der o. g. Abmischung zugeführt werden, die Verschiebungen in der Badzusammensetzung bewirken.
- 20 Einerseits werden daher mit der wäßrigen Phase außer Wasser verschiedene Komponenten aus dem System ausgeschleust und andererseits werden über die Zudosierung der verbrauchten reaktiven Komponenten in einer Abmischung neben der reaktiven Komponente verschiedene andere Komponenten zugeführt. Die damit verbundenen
- 25 Verschiebungen der Konzentrationsverhältnisse in der Badzusammensetzung sind nicht ohne weiteres zu vermeiden, da die ausgeschleusten Stoffmengen variabel sind und in erster Linie von der Heizleistung, der Thermik in der Kammer und der Kammerkonstruktion abhängen und auch die zudosierten Stoffmengen variabel sind, weil sie sich nach
- 30 dem Oberflächendurchsatz zu richten haben. Es besteht prinzipiell kein festes Verhältnis zwischen resultierender Ausschleusmenge und erforderlicher Zudosiermenge, weil erstere unabhängig vom Oberflächendurchsatz anfällt und letztere mit dem Oberflächendurchsatz korreliert.

Die damit verbundenen Probleme der Konstanthaltung der Badzusammensetzung sowie des Füllvolumens der Kammer sind grundsätzlicher Natur und waren bisher nicht gelöst.

- 5 Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, konstante Konzentrationsverhältnisse der Badzusammensetzung und Konstanz des Füllvolumens der Kammer zu erreichen.

10 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die in den Ansprüchen 1 und 2 genannten Maßnahmen gelöst, wobei man sich vorzugsweise der Vorrichtung nach Anspruch 3 bedient. Unter dem Begriff "gegen die Umgebungsatmosphäre nicht abgeschlossene Anlage" sind solche Anlagen zu verstehen, in denen die Lösemitteldämpfe mit der Umgebungsatmosphäre im Austausch stehen. Selbst wenn die Anlage mit einem
15 Deckel versehen ist, jedoch ein Austausch zwischen Lösemitteldämpfen in der Anlage und Umgebungsatmosphäre bei bestimmungsgemäßem Betrieb der Anlage noch gegeben ist, fällt diese unter den Begriff "gegen die Umgebung nicht geschlossene Anlage".

- 20 Die Erfindung wird im folgenden beispielhaft anhand einer ergänzenden Abbildung erläutert.

Die erfindungsgemäße Kammeranlage zur Durchführung der erfindungsgemäßen Oberflächenbehandlung besteht aus der eigentliche Behand-
25 lungskammer 1, die im unteren Teil 1 a beheizbar ist und mit einem Behandlungsbad auf Basis eines organischen Lösemittelsystems, wie beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung P 32 09 829. 4 beschrieben, befüllt ist. Die infolge Heizung gegebenenfalls bis zum Siedepunkt des Systems aufsteigenden Lösemitteldämpfe werden in der
30 oberen Kühlzone 1 b zum größten Teil kondensiert und gelangen als Kondensat in die im Kühlbereich angeordneten Rinnen. Zusätzlich gelangt insbesondere im Falle von Tiefkühlzonen kondensiertes Wasser aus der Umgebungsatmosphäre in das Kondensat. Dieses zusätz-

liche Wasser fällt als Sammelkondensat in der der Kammeroberfläche
nächstgelegenen Rinne 1 c zusammen mit den oberhalb dieser Rinne
kondensierten Lösemitteldämpfen an. Das Sammelkondensat wird in
üblicher Weise in einem den Kondensatanfall und der notwendigen
5 Verweilzeit entsprechend dimensionierten Wasserabscheider 2 ge-
führt, in dem, gegebenenfalls nach Kühlung, die Phasentrennung in
eine möglichst überwiegend wäßrige Phase 2 a und in eine überwiegend
organische Phase 2 b erfolgt. Die überwiegend organische Phase wird
in die Kammer 1 zurückgeführt. Die wäßrige Phase wird erfindungs-
10 gemäß in einen passend dimensionierten Überlaufbehälter 3 ge-
führt, dessen Überlauf ebenfalls in die Kammer 1 zurückgeführt
wird. Darüber hinaus besitzt der Überlaufbehälter 3 eine Abzugs-
leitung, die zu einer Abzugspumpe 4 a führt. Hierbei handelt es sich
entweder um eine Pumpe mit Doppelkopf, -membran, -kreisel oder
15 -schlauch mit mechanischer Kopplung oder um eine mit einer weite-
ren in geeigneter Weise synchron betriebenen Pumpe 4 b. Die syn-
chron betriebene Pumpe 4 b ist eine Zudosierpumpe, die aus einem
Vorratsbehälter 5 eine geeignete Nachstellösung zudosiert, die die
bei der Oberflächenbehandlung verbrauchte reaktive Komponente in
20 bestimmter Konzentration enthält.

Das erfindungsgemäße Verfahren arbeitet in folgender Weise:

Die Nachstellösung aus (5), welche die reaktive Komponente in einer
relativ hohen Konzentration in homogener Lösung enthält, wird ent-
25 weder laufend oder von Zeit zu Zeit über die Pumpe 4 b entsprechend
dem Verbrauch an reaktiver Komponente zudosiert, so daß Verbrauch
und Zufuhr an reaktiver Komponente innerhalb tolerierbarer Grenzen
stets ausgeglichen sind. Die Restzusammensetzung der Nachstell-
lösung entspricht mit Ausnahme des Wassergehalts weitgehend genau
30 den Konzentrationsverhältnissen der wäßrigen Phase im Überlaufbe-
hälter. Der Wassergehalt wird um den Teil geringer gehalten, der aus
der Umgebungsatmosphäre im Betriebszustand der Anlage während der
Oberflächenbehandlung einkondensiert.

Das mit der Nachstellösung neben der reaktiven Komponente zuviel
eindosierte Lösemittelgemisch mit der vorgenannten Zusammenset-
zung wird mit der Pumpe 4 a in entsprechender Menge aus dem Über-
laufbehälter 3 abgezogen. Auf diese Weise ist sichergestellt, daß das
5 mit Pumpe 4 b zuviel eindosierte Lösemittelgemisch, das zur Verdün-
nung der reaktiven Komponente dient, in gleicher Menge dem System
wieder entzogen wird, so daß das Füllvolumen und die Konzentrations-
verhältnisse in der Anlage konstant bleiben. Das Verhältnis der Pum-
penleistung 4 a/4 b ist < 1 und konstant, da es sich nach der festgeleg-
10 ten Konzentration an reaktiver Komponente in der Nachstellösung
richtet.

Es ist evident, daß der Überlaufbehälter so dimensioniert sein muß,
daß bei synchronem Betrieb der Pumpen 4 a und 4 b der Vorrat an
15 wäßriger Phase im Überlaufbehälter bei maximalem Oberflächendurch-
satz gerade ausreicht. Der Nachlauf an wäßriger Phase wird durch
eine entsprechend ausgelegte Heizleistung und Konstruktion der Kühl-
zone sichergestellt. Wenn infolge verminderten Oberflächendurch-
satzes weniger Nachstellösung zudosiert werden muß, wird lediglich
20 entsprechend mehr wäßrige Phase über den Überlauf in die Kammer 1
zurückgeführt. Das gilt insbesondere für Stillstand- und Pausenzeiten,
in denen das Bad ohne Oberflächenbehandlung im geschlossenen Zu-
stand betriebsbereit gehalten wird.

25 Die erfindungsgemäße Vorrichtung, verbunden mit dem erfindungsge-
mäßigen Verfahren, bieten den bereits genannten Vorteil, daß die Bad-
füllung in einfacher Weise sowohl hinsichtlich der Konzentrationsver-
hältnisse als auch des Füllvolumens bei jedem Betriebszustand mit
variablen Oberflächendurchsatz unter Einbeziehung von Stillstands-
30 zeiten konstant gehalten werden kann. Die Konzentration an reaktiver
Komponente in der Nachstellösung kann in geeigneter Weise festge-
legt werden. Danach richtet sich das dann ebenfalls konstante Verhält-
nis der Leistungen der Pumpen 4 a und 4 b.

Die erfindungsgemäßen Maßnahmen eignen sich insbesondere für eine vollautomatische Nachdosierung, da über die Mengenbestimmung an reaktiver Komponente im Behandlungsbad die synchrone Ansteuerung eines kombinierten Dosierorgans möglich ist.

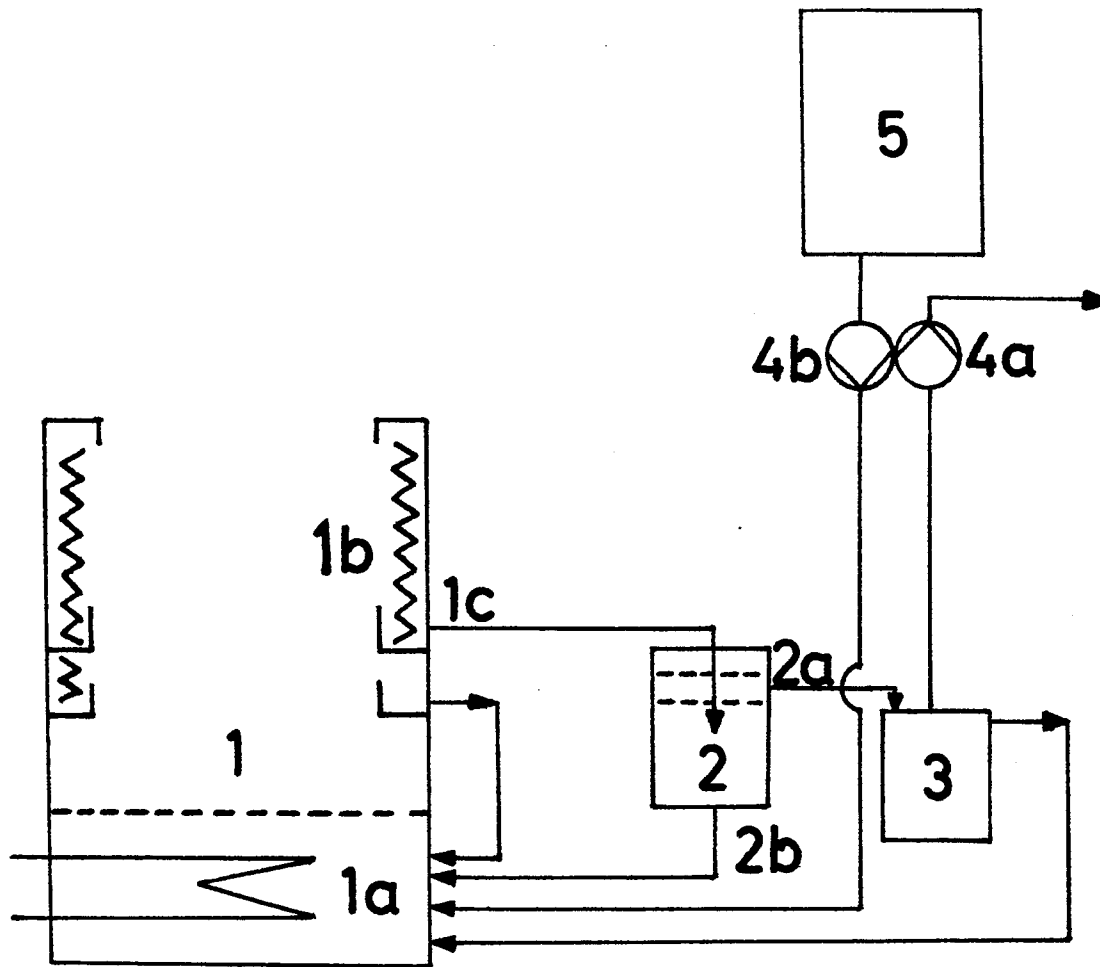
Patentansprüche:

1. Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Metallen in Bädern auf nichtwäßriger Basis in einer nicht gegen die Umgebungsatmosphäre abgeschlossenen Kammeranlage mit einem beheizbaren unteren Kammerteil und einer darüber angeordneten Kühlzone mit einer oder mehreren Kondensatrinnen, dadurch gekennzeichnet, daß das Kondensat aus der der Kammeroberfläche nächstgelegenen Rinne in ein Phasentrenngefäß geführt wird und die darin entstandene wäßrige Phase in ein Überlaufgefäß geführt wird, aus welchem während der Oberflächenbehandlung soviel an wäßriger Phase abgezogen wird, wie durch eine Nachstellösung, welche die für die Oberflächenbehandlung reaktive Komponenten sowie als Restmenge die Komponenten der wäßrigen Phase in etwas wasserärmerer Zusammensetzung enthält, dem Behandlungsbad als Restmenge wieder zugeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Abzug der wäßrigen Phase und die Zudosierung der Nachstellösung mit einer Pumpe mit Doppelkopf, -membran, -kreisel oder -schlauch oder synchron zu betreibender Einzelpumpen gekoppelt erfolgt, wobei sich das Verhältnis der Pumpenleistungen nach der gewählten Konzentration an reaktiver Komponente in der Nachstellösung richtet und so festgelegt wird, daß die Abzugsmenge so groß ist, wie die Zudosiermenge an Nachstellösung, vermindert um den Anteil an reaktiver Komponente und vermindert um den Anteil an Wasser, der im Betriebszustand der Anlage aus der Umgebungsatmosphäre einkondensiert wird.

3. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 und 2, bestehend aus einem unteren beheizbaren Kammerteil und einer oberen Kühlzone und einer oder mehrerer Kondensatrinnen, enthaltend einen Wasserabscheider, einen damit verbundenen Überlaufbehälter mit Abzugsleitung und einer oder zwei Pumpen, 5 dadurch gekennzeichnet, daß die Pumpe eine solche mit Doppelkopf, -membran, -kreisel oder -schlauch mit mechanischer Kopplung an einer Antriebswelle ist oder daß es sich um zwei synchron zu betreibende Einzelpumpen handelt.

li

Abb. 1



1 : Behandlungskammer

1 a: Beheizbarer Kammerteil

1 b: Kühlzone

1 c: Obere Kondensatrinne

2 : Phasentrenbehälter

2 a: Wäßrige Phase

2 b: Organische Phase

3 : Überlaufbehälter

4 a: } Synchron betriebene Abzugs- und Zudosierpumpe
4 b: }

5 : Vorratsbehälter für Nachstellösung



EP 84 10 9796

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	US-A-3 232 594 (R. ORD) * Spalte 1, Zeilen 9-17; Spalte 3, Zeile 30 - Spalte 4, Zeile 4; Figur * ---	1,3	C 23 C 22/03 C 23 G 5/04 B 05 C 11/10
A	CH-A- 483 282 (DU PONT DE NEMOURS) * Patentansprüche I,II; Figuren 1,2 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 23 C 22/00 C 23 G 5/00 B 05 C 11/00 B 05 D 7/14
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 02-01-1985	Prüfer TORFS
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 Patentedokument, 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	