



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer: **0 149 720 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift:
26.10.88

(51) Int. Cl.⁴: **C 23 C 22/83**

(21) Anmeldenummer: **84111060.4**

(22) Anmeldetag: **17.09.84**

(54) **Verfahren zur Nachpassivierung von phosphatierten Metalloberflächen unter Verwendung von Titan- und/oder Mangan- und/oder Cobalt- und/oder Nickel- und/oder Kupfer-Kationen enthaltenden Lösungen.**

(30) Priorität: **07.01.84 DE 3400339**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.07.85 Patentblatt 85/31

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
26.10.88 Patentblatt 88/43

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT

(56) Entgegenhaltungen:
DE - A - 2 334 342
FR - A - 2 232 615
FR - A - 2 255 393
FR - A - 2 339 683
JP - A - 58 130 282

CHEMICAL ABSTRACTS, Band 99, Nr. 24, 12. Dezember 1983, Seite 242, Nr. 199009g, Columbus, Ohio, US; & JP - A - 58 130 282 (NIPPON STEEL CORP.) 03.08.1983
CHEMICAL ABSTRACTS, Band 97, Nr. 26, 27. Dezember 1982, Seite 307, Nr. 220959n, Columbus, Ohio, US; & SU - A - 914 652 (INSTITUTE OF THE MECHANICS OF METAL-POLYMER SYSTEMS, ACADEMY OF SCIENCES, BELORUSSIAN S.S.R.) 23.03.1982

(73) Patentinhaber: **Gerhard Collardin GmbH, Widdersdorfer Strasse 215 Postfach 30 04 09, D-5000 Köln (DE)**

(72) Erfinder: **Opitz, Reinhard, Wirtelstrasse 35, D-5160 Düren (DE)**
Erfinder: **Hosemann, Kurt, Mozartstrasse 9, D-5177 Titz-Rödingen (DE)**
Erfinder: **Portz, Heinz, An der grünen Furt 6, D-5064 Rösrath (DE)**

(74) Vertreter: **Härle, Horst, Dr., c/o Henkel KGaA TFP/Patentabteilung Postfach 1100 Henkeistrasse 67, D-4000 Düsseldorf (DE)**

EP 0 149 720 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Nachpassivierung von phosphatierten Metalloberflächen.

Der Schutz metallischer Oberflächen, insbesondere der Schutz von Eisen- und Stahloberflächen durch phosphathaltige Überzüge ist seit langer Zeit bekannt. Dabei werden die sog. «nichtsichtbildende Phosphatierung», d.h. die Verwendung von Alkali- und/oder Ammoniumorthophosphatlösungen zur Erzeugung von Eisenphosphatschichten, in denen das Eisenion aus der zu überziehenden metallischen Oberfläche stammt, und die sog. «sichtbildende Phosphatierung» unterschieden, bei der auf Metalloberflächen unter Verwendung von Zinkphosphatschichten bzw. Zink-Calciumphosphat-Schichten gebildet werden.

Derartige Phosphatschichten verbessern nicht nur den Korrosionsschutz der Metalloberflächen, sondern erhöhen auch die Haftung für auf die Oberfläche zu applizierende Lacke. Zudem können sie in bestimmten Fällen dazu beitragen, die Eigenschaften von Metallblechen bei der Kaltumformung und bei der Anwendung von Tiefziehverfahren zu verbessern.

In Abhängigkeit von der Zusammensetzung der für die Phosphatierung verwendeten Lösung, dem für das Phosphatierverfahren verwendeten Beschleuniger, dem Verfahren der Aufbringung der Phosphatierlösung auf die Metalloberflächen und/oder auch weiteren Verfahrensparametern ist die Phosphatschicht auf den Metalloberflächen nicht vollständig geschlossen. Es verbleiben vielmehr mehr oder weniger grosse «Poren», die im Zuge einer sog. «Nachpassivierung» geschlossen werden müssen, um korrodierenden Einflüssen auf die Metalloberflächen keinen Angriffspunkt zu lassen.

Es ist seit langer Zeit bekannt, für diese Zwecke Chromsalze enthaltende Lösungen zu verwenden. Insbesondere wird die Korrosionsbeständigkeit der durch Phosphatierung erzeugten Überzüge durch eine Nachbehandlung der Oberflächen mit Lösungen, die Chrom(VI) enthalten, erheblich verbessert.

Ein wesentlicher Nachteil der Verwendung von Chromsalze enthaltenden Lösungen besteht darin, dass derartige Lösungen hochtoxisch sind. Ausserdem wird verstärkt eine unerwünschte Blasenbildung bei der nachfolgenden Applikation von Lacken oder anderen Überzugsmaterialien beobachtet.

Deswegen wurden zahlreiche weitere Möglichkeiten zur Nachpassivierung phosphatierter Metalloberflächen vorgeschlagen, wie zum Beispiel die Verwendung von Zirkoniumsalzen (NL-A-71 16 498), Cersalzen (DE-A 23 34 342), polymeren Aluminiumsalzen (DE-A-23 25 974) oder auch Oligo- oder Polyphosphorsäureestern des Inosits in Verbindung mit einem wasserlöslichen Alkali- oder Erdalkalimetallsalz dieser Ester (DE-A-24 03 022).

Gegenstand der DE-A-24 28 065 (= FR-A-22 32 615) ist gleichfalls ein Verfahren zum Nachpassivieren von Phosphatüberzügen auf Metalloberflächen, wobei wässrige saure Lösungen Verwendung finden, die einen oder mehrere der folgenden Bestandteile enthalten: Calciumfluorid, Zinkfluorid, Aluminiumfluorid, Titanfluorid, Zirkoniumfluorid, Chromfluorid, Chromzirkoniumfluorid, Nickelfluorid, Ammoniumfluorid, Fluorwasserstoffsäure oder Fluorborsäure. Die Konzentration an Fluoridionen in diesen Lösungen beträgt 0,01 bis 25 g/l.

In Chemical Abstracts, Band 99 (1983), Seite 242, Referat 99: 199 009 g, wird ein Nachpassivierungs-Mittel für phosphatierte Metalloberflächen beschrieben, welches aus einer wässrigen Lösung besteht, die unter anderem Salze von Nickel, Cobalt oder Mangan enthält. Aus der entsprechenden JP-A-58 130 282 ist ersichtlich, dass es sich bei den Anionen dieser Salze um Chlorid beziehungsweise Sulfat handelt.

Die FR-A-23 39 683 (= DE-A-27 01 321) beschreibt ein Verfahren zur Nachbehandlung von Phosphatierungsschichten mit wässrigen Lösungen, welche Titanionen und ausserdem eine oder mehrere Komponenten aus der Gruppe Phosphorsäure, Phytinsäure, Tannin und Wasserstoffperoxid enthalten. Als Anionen für die Titankationen kommen hierbei Fluorid, Oxalat oder Sulfat in Frage. Zu den Sulfat-Anionen wird hier gesagt, dass sie den Korrosionswiderstand ungünstig beeinflussen; daher sei es besser, das Sulfat aus solchen Lösungen zu entfernen.

In Chemical Abstracts, Band 97 (1982), Seite 307, Referat 97: 220 959 n (entsprechend SU-A-914 652), wird ein Verfahren zur Verbesserung der Abriebbeständigkeit sowie der elektrischen Leitfähigkeit von Gussteilen, die mit porösen Phosphatschichten bedeckt sind, beschrieben. Hierzu werden die Phosphatschichten mit wässrigen Lösungen von Salzen des Silbers, Kupfers, Bleis oder Wismuts nachbehandelt. Geeignete Anionen für diese Salze sind Formiate und/oder Oxalate. Anschliessend werden die so behandelten Schichten erhitzt, wobei die anzuwendenden Temperaturen so hoch liegen, dass sich die Salze zersetzen.

Abgesehen davon, dass Fluoride in für die Nachpassivierung geeigneten Lösungen nur in Ausnahmefällen verwendet werden, da F^- -Ionen, wie auch Sulfat-Ionen, nach allgemeiner Auffassung eher korrosionsfördernd wirken, könnten sich derartige Verfahren in der Anwendung nicht durchsetzen. Vielmehr konnten die steigenden Anforderungen an Korrosionsschutz bisher nur durch versiegelnde Nachspülung mit chromathaltigen wässrigen Lösungen erfüllt werden (vgl. W. Rausch, Die Phosphatierung von Metallen, E. Leuze Verlag, Saugau (1974)).

Ein weiteres Verfahren zur Behandlung metallischer phosphatierter Oberflächen wird durch die EP-A-0 085 626 offenbart. Nach dem Schritt des Phosphatierens und vor einer Applikation von Überzugsmaterialien werden gemäss der genannten Anmeldung metallische Oberflächen mit

Titan(III)-Kationen enthaltenden wässrigen Lösungen behandelt, die einen sauren pH-Wert aufweisen. Das für die Nachpassivierungslösung benötigte Titan(III)-Kation muss dabei in einem vorgelagerten Reaktionsschritt aus Titan(IV) durch Reduktion hergestellt werden, was eine dem eigentlichen Nachpassivierungsschritt vorgelagerte Reduktionsreaktion mit entsprechend aufwendigen Produktionsanlagen erfordert. Ausserdem enthalten die in der genannten Anmeldung offenbarten Lösungen Anionen, die stark korrosiv auf Anlagenteilen wirken (z.B. Cl^- , SO_4^{2-}) und/oder bekanntermassen den Passivierungsvorgang stören (z.B. F^-).

Der Ersatz chromhaltiger Lösungen, die fast ausschliesslich für die Nachpassivierung phosphatierter Metalloberflächen verwendet werden, durch nicht-toxische, keine Blasenbildung hervorrufoende Lösungen ist aus den oben genannten Gründen dringend erwünscht. Die Entwicklung eines allgemein und im industriellen Massstab anwendbaren Verfahrens für die effiziente Nachpassivierung phosphatierter Metalloberflächen ist jedoch eine bisher ungelöste Aufgabe.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist nun ein Verfahren zur Nachpassivierung von phosphatierten Metalloberflächen aus Eisen, Stahl, verzinktem Stahl oder Aluminium mittels saurer bis neutraler wässriger Lösungen von Salzen mehrwertiger Metallionen, wobei man die phosphatierten Metalloberflächen zunächst mit Wasser spült, sodann mit wässrigen Lösungen behandelt, die einen pH-Wert im Bereich von 3 bis 7 sowie eine Temperatur im Bereich von 20 bis 120 °C aufweisen und eines oder mehrere der nachfolgend angeführten Salze enthalten:

- a) (2,4-Pentandionato)-titan (IV)-oxid (Titanylacetylacetonat),
- b) Mangan (II)-ethanat (-acetat),
- c) Cobalt (II)-ethanat (-acetat),
- d) Nickel (II)-ethanat (-acetat),
- e) Kupfer (II)-ethanat (-acetat),

wobei der Gehalt an Metall-Kationen in den Lösungen jeweils 0,01 bis 10 g/l beträgt und auch bei Vorliegen mehrerer der genannten Kationen den Wert von 10 g/l nicht übersteigt und wobei man anschliessend mit Wasser spült und gegebenenfalls trocknet.

Für das erfindungsgemässe Verfahren werden bevorzugt Lösungen eingesetzt, die eines oder mehrere der vorstehend unter a bis e angeführten Salze enthalten, wobei der Gehalt an Ti (IV)-, Mn (II)-, Co (II)- oder Ni (II)-Kationen in den Lösungen 0,1 bis 1 g/l und der Gehalt an Cu (II)-Kationen in denselben 0,03 bis 1 g/l beträgt.

Im Sinne des erfindungsgemässen Verfahrens sind ferner die folgenden Ausführungsformen bevorzugt:

A) Die Lösungen enthalten:

Mangan (II)-ethanat und Cobalt (II)-ethanat, wobei der Gehalt an Mn(II)-Kationen und an Co(II)-Kationen in den Lösungen jeweils 0,05 bis 1 g/l beträgt.

B) Die Lösungen enthalten:

Nickel(II)-ethanat und Kupfer(II)-ethanat,

wobei der Gehalt an Ni(II)-Kationen in den Lösungen 0,1 bis 1 g/l und der Gehalt an Cu(II)-Kationen in denselben 0,03 bis 1 g/l beträgt.

C) Die Lösungen enthalten:

(2,4-Pentandionato)-titan (IV)-oxid und Cobalt (II)-ethanat und Nickel(II)-ethanat, wobei der Gehalt an Ti(IV)-, Co(II)- und Ni(II)-Kationen in den Lösungen jeweils 0,01 bis 1 g/l beträgt.

Der pH-Wert der Anwendungslösungen liegt im sauren bis neutralen Bereich, d.h. im Bereich von 3,0 bis 7,0. Vorzugsweise werden die Lösungen, beispielsweise unter Verwendung von Ethansäure (Essigsäure) oder Phosphorsäure einerseits oder Natronlauge andererseits so eingestellt, dass sie einen pH-Wert zwischen 4,0 und 5,0 aufweisen.

Die gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren angewendeten Titan- und/oder Mangan- und/oder Cobalt- und/oder Nickel- und/oder Kupfer-Salze enthaltenden Lösungen sind im Temperaturbereich von 20 bis 120 °C verwendbar, jedoch wird bevorzugt im Temperaturbereich von 30 bis 50 °C gearbeitet. Behandlungszeiten von ungefähr 1 Minute sind ausreichend, um selbst bei diesen Temperaturen eine hervorragende Nachpassivierung der phosphatierten Metalloberflächen zu erreichen.

In der Praxis wird das erfindungsgemässe Verfahren so durchgeführt, dass gereinigte phosphatierte Metalloberflächen zuerst mit Wasser gespült und anschliessend gemäss dem vorliegenden Verfahren mit einer sauren, Titan(IV)- und/oder Mangan(II)- und/oder Cobalt(II)- und/oder Nickel(II)- und/oder Kupfer(II)-Salze enthaltenden Lösung im Temperaturbereich von bevorzugt 30 bis 50 °C behandelt werden, die dadurch erhalten werden können, dass man die entsprechenden Salze in geeigneter Menge enthaltende feste oder flüssige Konzentrate in an sich bekannter Weise in Wasser löst. Für die Behandlung der Metalloberflächen sind Spritzverfahren, Tauchverfahren oder andere, dem Fachmann bekannte Verfahren der Auftragung für die Nachpassivierung, wie z.B. Spritztauchen oder Fluten, geeignet. Die Behandlungszeit beträgt im Regelfall 1 Minute. Die derart nachpassivierten Metalloberflächen werden mit vollentsalztem Wasser gespült und anschliessend mit Druckluft getrocknet.

Die entsprechend dem erfindungsgemässen Verfahren nachpassivierten Metalloberflächen sind für eine anschliessende Beschichtung mit Anstrichen, Lacken, Firnissen und dergleichen hervorragend geeignet. Insbesondere bieten die derart nachpassivierten Metalloberflächen einen hervorragend geeigneten Grund für kathodische Elektrottauchlacke. Die phosphatierten und gemäss der Erfindung nachpassivierten Metalloberflächen sind jedoch auch für andere Nachbehandlungsverfahren geeignet.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Zur Herstellung einer Nachpassivierungslösung wurde $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Wasser zu ei-

ner $0,3 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ enthaltenden Lösung gelöst, entsprechend $0,1 \text{ g Cu}$ pro Liter Lösung.

Stahlteile wurden mit einer alkalischen Reinigungslösung 2 min im Spritzen bei 50°C gereinigt und dann mit Wasser gespült. Anschliessend wurden sie mit einer Zinkphosphatlösung 2 min im Spritzen bei 50°C phosphatiert und danach mit Wasser gespült.

Die Stahlteile wurden anschliessend mit der $0,3 \text{ g}$ Kupfer(II)ethanat-Hydrat pro Liter enthaltenden Nachpassivierungslösung bei 35°C 1 min im Spritzen nachpassiviert. Es wurde dann mit vollentsalztem Wasser gespült und mit Druckluft getrocknet.

Die getrockneten Teile wurden mit einem kathodischen Elektrotacklack beschichtet und 20 min bei 185°C getrocknet. Die Trockenfilmdicke des Anstriches betrug $18 \mu\text{m}$.

Die Teile wurden mit Einzelschnitten versehen und dem Salzsprühstest (DIN 50 021) für 480 h unterworfen. Die Auswertung nach DIN 53 167 ergab eine Unterwanderung von $0,4$ bis $0,6 \text{ mm}$.

Beispiel 2

Zur Herstellung einer Nachpassivierungslösung wurde $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zu einer $0,7 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ enthaltenden Lösung in Wasser gelöst, entsprechend $0,17 \text{ g Ni}$ pro Liter Lösung. Stahlteile wurden im Tauchverfahren 10 min bei 80°C mit einer alkalischen Reinigungslösung gereinigt und dann mit Wasser gespült. Die Teile wurden anschliessend 3 min im Tauchverfahren mit einer Zinkphosphatlösung bei 50°C phosphatiert und wiederum gespült.

Zur Nachpassivierung wurde die $0,7 \text{ g}$ Nickel(II)ethanat Tetrahydrat pro Liter enthaltende Lösung bei 35°C eingesetzt, die Behandlungszeit betrug dabei 1 min im Tauchen. Die nachpassivierten Teile wurden mit vollentsalztem Wasser gespült und mit Druckluft getrocknet.

Anschliessend wurde kathodisch ein Elektrotacklack aufgetragen, der 20 min durch Erwärmen auf 185°C getrocknet wurde. Die Trockenfilmdicke des Lackes betrug $18 \mu\text{m}$.

Die lackierten Teile wurden dann mit Einzelschnitten versehen und dem Salzsprühstest (DIN 50 021) für 480 Stunden unterworfen. Die Auswertung nach DIN 53 167 ergab eine Unterwanderung von $0,4$ bis $0,6 \text{ mm}$.

Beispiel 3

Zur Herstellung einer Nachpassivierungslösung wurden $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Wasser zu einer Lösung gelöst, die $0,5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Nickel(II)ethanat-Tetrahydrat und

$0,1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Kupfer(II)ethanat-Hydrat enthielt. Dies entspricht einem Gehalt von $0,12 \text{ g Ni}$ und $0,03 \text{ g Cu}$ pro Liter Lösung.

Stahlteile wurden im Tauchverfahren 10 min bei 80°C mit einer alkalischen Reinigungslösung gereinigt und dann mit Wasser gespült. Die Teile wurden daraufhin 3 min im Tauchverfahren mit einer Zinkphosphatlösung bei 50°C phosphatiert und wiederum gespült.

Zur Nachpassivierung wurden die Teile mit der wie oben beschrieben hergestellten Nickel- und Kupfer-Ionen enthaltenden Lösung 1 min bei 40°C im Tauchen behandelt, anschliessend mit vollentsalztem Wasser gespült und mit Druckluft getrocknet.

Die derart nachpassivierten Teile wurden dann mit einem kathodischen Elektrotacklack beschichtet und 20 min durch Erwärmen auf 185°C getrocknet. Die Trockenfilmdicke des Lackes betrug $18 \mu\text{m}$.

Die Teile wurden mit Einzelschnitten versehen und dem Salzsprühstest (DIN 50 021) für 480 h unterworfen. Die Auswertung nach DIN 53 167 ergab eine Unterwanderung von $0,2$ bis $0,4 \text{ mm}$.

Beispiele 4–14

Zur Herstellung der Nachspüllösungen wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Kationen in Wasser einzeln (Beispiele 4 bis 9) oder in Kombination (Beispiele 10 bis 14) zu jeweils $0,1 \text{ g l}^{-1}$ Gesamtkation(en) enthaltenden Lösungen gelöst. Dabei wurden als Salze die Ethanate (Acetate) bzw. (im Falle von Ti(IV) das 2,4-Pentandionat (Titanylacetylacetonat) eingesetzt.

Stahlteile wurden gemäss Tabelle 2 mit alkalischen Reinigungslösungen im Spritzen oder Tauchen gereinigt und dann mit Wasser gespült. Anschliessend wurden sie mit einer Zinkphosphatlösung im Spritzen oder Tauchen phosphatiert und danach mit Wasser gespült.

Die Stahlteile wurden anschliessend mit den die Kationen in der in Tabelle 1 genannten Menge enthaltenden Nachpassivierungslösungen nachpassiviert, mit vollentsalztem Wasser gespült und mit Druckluft getrocknet.

Die getrockneten Teile wurden mit einem kathodischen Elektrotacklack beschichtet und 20 min bei 185°C getrocknet. Die Trockenfilmdicke des Anstriches betrug $18 \mu\text{m}$.

Die Teile wurden mit Einzelschnitten versehen und dem Wechselklimatetest nach VW-Norm P 12 10 30 Tage unterzogen.

Die Auswertung nach DIN 53167 ergab die in der Tabelle 1 angegebenen Werte.

Tabelle 1

Bsp. Nachpassivieren					Unterwan- derung (mm)	Stein- schlag (K)
	Kat.	Menge (g l^{-1})	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Zeit (min)		
4	Mn^{2+}	0,1	30	1	0,2–0,4	2–3
5	Co^{2+}	0,1	30	1	0,2–0,4	2–3
6	Ti^{4+}	0,1	30	1	0,2–0,4	2–3

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp. Nachpassivieren					Unterwan- derung (mm)	Stein- schlag (K)
	Kat.	Menge (g/l ⁻¹)	Temp. (°C)	Zeit (min)		
7	Mn ²⁺	0,1	30	1	0,2-0,4	2-3
8	Co ²⁺	0,1	30	1	0,2-0,4	2-3
9	Ti ⁴⁺	0,1	30	1	0,2-0,4	2-3
10	{ Mn ²⁺ Co ²⁺	{ 0,05 0,05	30	1	0,2-0,4	2-3
11	{ Mn ²⁺ Co ²⁺	{ 0,05 0,05	30	1	0,2-0,4	2-3
12	{ Mn ²⁺ Cu ²⁺	{ 0,02 0,08	30	1	0,2-0,4	2-3
13	{ Co ²⁺ Ni ²⁺	{ 0,02 0,08	30	1	0,2-0,4	2-3
14	{ Co ²⁺ Ni ²⁺ Ti ⁴⁺	{ 0,02 0,07 0,01	30	1	0,2-0,4	2-3

Tabelle 2

Bsp.	alk. Entfettung		Spülen	Aktivieren	Phosphatieren		Spritzen	Tauchen	Spülen
	Zeit (min)	Temp. (°C)			Zeit (min)	Temp. (°C)			
4	10	85	x	x	3	55		x	x
5	10	85	x	x	3	55		x	x
6	10	85	x	x	3	55		x	x
7	2	60	x	x	3	55	x		x
8	2	60	x	x	3	55	x		x
9	2	60	x	x	3	55	x		x
10	10	85	x	x	3	55		x	x
11	2	60	x	x	3	55	x		x
12	10	85	x	x	3	55		x	x
13	2	60	x	x	3	55	x		x
14	2	60	x	x	3	55	x		x

Patentansprüche

1. Verfahren zur Nachpassivierung von phosphatierten Metalloberflächen aus Eisen, Stahl, verzinktem Stahl oder Aluminium mittels saurer bis neutraler wässriger Lösungen von Salzen mehrwertiger Metallionen, wobei man die phosphatierten Metalloberflächen zunächst mit Wasser spült, sodann mit wässrigen Lösungen behandelt, die einen pH-Wert im Bereich von 3 bis 7 sowie eine Temperatur im Bereich von 20 bis 120 °C aufweisen und eines oder mehrere der nachfolgend angeführten Salze enthalten:

a) (2,4-Pentandionato)-titan (IV)-oxid (Titanyl-acetylacetonat),

b) Mangan (II)-ethanat (-acetat),

c) Cobalt (II)-ethanat (-acetat),

d) Nickel (II)-ethanat (-acetat),

e) Kupfer (II)-ethanat (-acetat),

wobei der Gehalt an Metall-Kationen in den Lösungen jeweils 0,01 bis 10 g/l beträgt und auch bei Vorliegen mehrerer der genannten Kationen den

Wert von 10 g/l nicht übersteigt, und wobei man anschliessend mit Wasser spült und gegebenenfalls trocknet.

2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Lösungen eines oder mehrere der unter a bis e angeführten Salze enthalten, wobei der Gehalt an Ti (IV)-, Mn (II)-, Co (II)- oder Ni (II)-Kationen in den Lösungen 0,1 bis 1 g/l und der Gehalt an Cu (II)-Kationen in denselben 0,03 bis 1 g/l beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Lösungen

b) Mangan (II)-ethanat und

c) Cobalt (II)-ethanat

enthalten, wobei der Gehalt an Mn (II)-Kationen und an Co (II)-Kationen in den Lösungen jeweils 0,05 bis 1 g/l beträgt.

4. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Lösungen

d) Nickel (II)-ethanat und

e) Kupfer (II)-ethanat

enthalten, wobei der Gehalt an Ni (II)-Kationen in

den Lösungen 0,1 bis 1 g/l und der Gehalt an Cu (II)-Kationen in denselben 0,03 bis 1 g/l beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Lösungen

- a) (2,4-Pentanedionato)-titan (IV)-oxid und
- c) Cobalt (II)-ethanat und
- d) Nickel (II)-ethanat

enthalten, wobei der Gehalt an Ti (IV)-, Co (II)- und Ni (II)-Kationen in den Lösungen jeweils 0,01 bis 1 g/l beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, dass die Lösungen einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 5 aufweisen.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, dass die Lösungen eine Temperatur im Bereich von 30 bis 50 °C aufweisen.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, dass man die phosphatierten Metalloberflächen mit den Lösungen im Spritz- oder Tauchverfahren behandelt und anschließend mit vollentsalztem oder salzarmem Wasser spült und trocknet.

Claims

1. A process for the after-passivation of phosphated metal surfaces of iron steel, galvanized steel or aluminium using acidic to neutral aqueous solutions of salts of polyvalent metal ions, the phosphated metal surfaces first being rinsed with water, then treated with aqueous solutions which have a pH value in the range from 3 to 7 and a temperature in the range from 20 to 120 °C and which contain one or more of the following salts:

- a) (2,4-pentanedionato)-titanium(IV) oxide (titanyl acetyl acetate),
- b) manganese(III)-ethanate (-acetate),
- c) cobalt(II)-ethanate (-acetate),
- d) nickel(II)-ethanate (-acetate),
- e) copper(II)-ethanate (-acetate),

the content of metal ions in the solutions being from 0.01 to 10 g/l in each case and not exceeding a value of 10 g/l, even where several of the cations mentioned are present, and then being rinsed with water and, optionally, dried.

2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the solutions contain one or more of the salts mentioned under a to e, the content of Ti(IV), Mn(II), Co(II) or Ni(II) cations in the solutions being from 0.1 to 1 g/l and the content of Cu(II) cations being from 0.03 to 1 g/l.

3. A process as claimed in claim 1, characterized in that the solutions contain

- b) manganese(II)-ethanate and
- c) cobalt(II)-ethanate,

the content of Mn(II) cations and of Co(II) cations in the solutions being from 0.05 to 1 g/l in either case.

4. A process as claimed in claim 1, characterized in that the solutions contain

- d) nickel(II)-ethanate and
- e) copper(II)-ethanate,

the content of Ni(II) cations in the solutions being from 0.1 to 1 g/l and the content of Cu(II) cations being from 0.03 to 1 g/l.

5. A process as claimed in claim 1, characterized in that the solutions contain

- a) (2,4-pentanedionato)-titanium(IV) oxide and
- c) cobalt(II)-ethanate and
- d) nickel(II)-ethanate,

the content of Ti(IV), Co(II) and Ni(II) cations in the solutions being from 0.01 to 1 g/l in each case.

6. A process as claimed in claims 1 to 5, characterized in that the solutions have a pH value in the range from 4 to 5.

7. A process as claimed in claims 1 to 6, characterized in that the solutions have a temperature in the range from 30 to 50 °C.

8. A process as claimed in claims 1 to 7, characterized in that the phosphated metal surfaces are treated with the solutions by spraying or immersion and are then rinsed with fully deionized or low-salt water and dried.

Revendications

1. Procédé de post-passivation de surfaces métalliques phosphatées à base de fer, d'acier, d'acier zingué ou d'aluminium au moyen de solutions aqueuses de sels d'ions métalliques multivalents, acides à neutres, dans lequel on rince en premier lieu les surfaces métalliques phosphatées avec de l'eau, ensuite traite avec des solutions aqueuses qui manifestent une valeur de pH dans la zone de 3 à 7 ainsi qu'une température dans la zone de 20 à 120 °C, et contiennent un ou plusieurs des sels énumérés ci-après:

- a) 2,4-pentanedionato-titane (IV)-oxyde (acétyl-acétonate de titanyle),
- b) éthanoate de manganèse (II) (acétate de)
- c) éthanoate de cobalt (II) (acétate de)
- d) éthanoate de nickel (II) (acétate de)
- e) éthanoate de cuivre (II) (éthanoate de)

dans lesquelles la teneur en cation métallique s'élève dans les solutions respectivement à 0,01 à 10 g/l et également lors de la présence de plusieurs des cations mentionnés ne dépasse pas la valeur de 10 g/l et dans lequel on rince par la suite avec de l'eau et le cas échéant sèche.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les solutions contiennent un ou plusieurs sels mentionnés de a à e, dans lequel la teneur en cations Ti (IV), Mn (II), Co (II) ou Ni (II) dans les solutions s'élève de 0,1 g/l à 1 g/l et la teneur en cations Cu (II) dans celles-ci s'élève de 0,03 à 1 g/l.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les solutions contiennent:

- b) de l'éthanoate de manganèse (II) et
- c) de l'éthanoate de cobalt (II)

dans lesquelles la teneur en cations Mn (II) et en cations Co (II) dans les solutions s'élève respectivement à 0,05 à 1 g/l.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les solutions contiennent:

- d) de l'éthanoate de nickel (II) et
- e) de l'éthanoate de cuivre (II)

dans lesquelles la teneur en cations Ni (II) dans

les solutions s'élève à 0,1 à 1 g/l et la teneur en cations Cu (II) dans les mêmes s'élève à 0,03 à 1 g/l.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les solutions contiennent:

- a) du (2,4-pentanedionato)titane (II) oxyde,
- c) de l'éthanoate de cobalt (II), et
- d) de l'éthanoate de nickel (II)

dans lesquelles la teneur en cations Ti (IV), Co (II) et Ni (II) dans les solutions s'élève respectivement à 0,01 à 1 g/l.

6. Procédé selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les solutions manifestent une valeur de pH dans la zone de 4 à 5.

7. Procédé selon les revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les solutions présentent une température dans la zone de 30 à 50 °C.

8. Procédé selon les revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on traite les surfaces métalliques phosphatées avec les solutions, selon un processus de pulvérisation, ou d'immersion, et par la suite, rince avec de l'eau complètement déminéralisée ou pauvre en minéraux et sèche.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

7