



0 201 841
A2

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑤ Int. Cl.⁴: **C 23 C 22/80**

②② Anmeldetag: 06.05.86

⑦1 Anmelder: **NIHON PARKERIZING CO., LTD.**
15-1, 1-Chome, Nihonbashi
Chuo-ku Tokyo 103(JP)

(72) Erfinder: **Yoshida, Atsunori NIHON PARKERIZING Co., Ltd.**
15-1, Nihonbashi 1-chome Chuo-ku
Tokyo(JP)

(72) Erfinder: **Miyawaki, Toshi NIHON PARKERIZING Co., Ltd.**
15-1, Nihonbashi 1-chome Chuo-ku
Tokyo(JP)

74 Vertreter: Rieger, Harald, Dr.
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt am Main(DE)

57) Bei einem Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen, bei dem die Metalloberflächen vor ihrer Phosphatierung aktiviert werden, setzt man ein Vorspülbad ein, das

3 bis 100 ppm Titan (ber. als Metall)
60 bis 360 ppm Pyrophosphat (ber. als P_2O_7)
150 bis 3000 ppm Gesamtposphat (ber. als PO_4)
2 bis 300 ppm wasserlösliches, anionisches Copolymer
von ungesättigter Karbonsäure mit Acrylsäureester, Acrylsä-
ureamid, Acrylsäurenitril, Isobutylen, und/oder Styrol bzw.
wasserlösliches, anionisches Kondensationsprodukt aus
Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd
enthält und einen pH-Wert von 8, bis 9, 5 aufweist.

Vorzugsweise enthält das Vorspülbad Copolymer, dessen ungesättigte Karbonsäure Acrylsäure, Metacrylsäure und/oder Maleinsäure ist.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen, bei dem die Metalloberflächen vor ihrer Phosphatierung mit einem wäßrigen Vorspülbad, das als Aktivierungsmittel Titan, Phosphat und Pyrophosphat enthält, in Berührung gebracht werden.

Unter Aktivierung einer Metalloberfläche vor der Phosphatierung versteht man das Inberührungbringen dieser Oberfläche mit einem wäßrigen Vorspülbad, in dem ein Aktivierungsmittel als feste Phase äußerst fein dispergiert ist. Durch die Einschaltung einer solchen Behandlung wird die Zahl der pro Einheit Metalloberfläche während der Phosphatierung aufwachsenden Phosphatkristalle wesentlich erhöht. Gleichzeitig werden die Größe der Einzelkristalle in der fertigen Phosphatschicht zum Teil erheblich vermindert, das Flächengewicht der Phosphatschicht herabgesetzt und die Zeit, die zur Abdeckung der Metalloberfläche mit Phosphatkristallen erforderlich, verkürzt. Die Deutung dieses Effektes besteht darin, daß durch die Behandlung mit Aktivierungsmittel auf der Metalloberfläche zusätzlich Kristallkeime fixiert werden, von denen das Wachstum der Phosphatkristalle während der Phosphatierung ausgeht.

Als Aktivierungsmittel ist eine Reihe von Stoffen bekanntgeworden, von denen feindispergiertes Titanphosphat eine besondere Rolle spielt (US - A - 2 310 239, EP - A - 56 675, EP - A - 131 298, DE - A - 20 38 105, GB - A - 2 136 454).

Die Wirksamkeit der Aktivierung erstreckt sich dabei sowohl auf die Phosphatierung von Eisen und Stahl als auch auf die von NE-Metallen, beispielsweise Zink, Zinklegierungen, mit Zink und Zinklegierungen beschichtete Metalle, Aluminium, Aluminiumlegierungen und mit Aluminium und dessen Legierungen beschichtete Metalle.

Bei der praktischen Anwendung der Vorspülbäder zeigte sich jedoch, daß bereits wenige Tage nach Ansatz eine Vergrößerung der Phosphatkristalle und eine Erhöhung des Schichtgewichtes um 25 bis 50 %, gegebenenfalls sogar mehr, festzustellen ist. Auch können sich die korrosionsschützende Wirkung der Phosphatschicht und die Schichtgleichmäßigkeit erheblich verschlechtern. Die vorgenannte Verminderung der Wirkung tritt unabhängig davon ein, ob die Vorspülbäder für Aktivierungszwecke benutzt werden oder nicht. Sie ist daher offensichtlich das Ergebnis einer "Alterung" der Bäder.

Um eine in etwa einwandfreie Aktivierung zu erzielen, blieb bislang nur die Möglichkeit, ein Teil des Vorspülbadetes durch frisch angesetztes Bad zu ersetzen. Jedoch waren auch hierbei die Ergebnisse nicht eindeutig sicher. Meist entschied man sich daher für einen Neuansatz.

Ein Vorschlag, die Alterung als solche auszuschalten, sieht vor, dem Vorspülbad Montmorillonit, insbesondere in Form von Bentonit, zuzugeben (EP - A - 117 599). Im großtechnischen Betrieb hat dieser Vorschlag jedoch die Erwartungen nicht erfüllt.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen durch Vorbehandlung

mittels eines Vorspülbades bereitzustellen, das die bekannten, insbesondere vorgenannten Nachteile nicht oder in stark verminderter Form aufweist, ohne zusätzlichen arbeitsmäßigen Aufwand einsetzbar ist und über einen beträchtlich verlängerten Zeitraum wirksam bleibt.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man die Metalloberflächen mit einem Vorspülbad in Berührung bringt, das

3 bis	100 ppm Titan (ber. als Metall)
60 "	360 ppm Pyrophosphat (ber. als P_2O_7)
150 "	3000 ppm Gesamtposphat (ber. als PO_4)
2 "	300 ppm wasserlösliches, anionisches Copolmer von ungesättigter Karbonsäure mit Acrylsäureester, Acrylsäureamid, Acrylsäurenitril, Isobutylen, und/oder Styrol bzw. wasserlösliches, anionisches Kondensationsprodukt aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd

enthält und einen pH-Wert von 8 bis 9,5 aufweist.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt es, dichte Phosphatüberzüge bei einem Anstieg des Schichtgewichtes von maximal 15 Gew.-% selbst während vergleichsweise langer Standzeiten zu erzeugen. Darüber hinaus zeigte es sich, daß für den Ansatz des Vorspülbades weit weniger hochwertiges Wasser als bislang üblich verwendet werden kann.

Hinsichtlich der Konzentration der wirksamen Bestandteile wurde folgendes festgestellt.

Beträgt der Titan-Gehalt weniger als 3 ppm, wird die erzeugte Phosphatschicht weniger dicht. Bei Erhöhung der Konzentration über 100 ppm bleibt die Phosphatschicht zwar so dicht wie im Bereich von 3 bis 100 ppm, jedoch wird kein zusätzlicher Effekt erhalten, so daß aus ökonomischer Sicht derartig hohe Konzentrationen nicht empfehlenswert sind.

Bei Erniedrigung der Pyrophosphatkonzentration unter 60 ppm wird die Phosphatschicht weniger dicht und ihr Gewicht steigt an. Es macht sich der an sich bekannte Alterungseffekt bemerkbar. Beim Überschreiten der Konzentration von 360 ppm wird es zunehmend schwieriger, eine Schicht vom Zinkphosphat-Typ auszubilden; es entsteht statt dessen zunehmend eine Eisenphosphatschicht. Lediglich im Bereich von 60 bis 360 ppm werden Schichten mit der gewünschten Dichte der Phosphatkristalle und des erwünschten niedrigen Schichtgewichtes erhalten, was sich durch die Unterdrückung der Koagulation der Titankolloide erklären lassen dürfte.

Bei Unterschreitung der unteren Grenze für den Gesamthosphatgehalt (ber. als PO_4) neigen die Titan-Kolloide zur Koagulation und damit zu den bereits vorstehend erläuterten Alterungseffekten. Ein Überschreiten des Gehaltes an Gesamthosphat von 3000 ppm durch Ortho-Phosphat bringt zwar keine Nachteile, aber - unter Berücksichtigung ökonomischer Gesichtspunkte - auch keine Vorteile.

Die vierte wesentliche Komponente des Vorspülbades bewirkt - insbesondere in Verbindung mit Pyrophosphat -, daß auch nach relativ langen Einsatzzeiten noch einwandfreie Schichten erhalten werden. Der Grund hierfür dürfte darin liegen, daß die für die Alterung verantwortliche Koagulation der Titan-Kolloide unterdrückt bzw. die Titan-Kolloide stabilisiert werden. Möglicherweise ließe sich diese Stabilisierung auch durch entsprechend hohe Pyrophosphatmengen erzielen, jedoch werden dann die Metalloberflächen inaktiv und die Schichtausbildung gehemmt. Durch die kombinierte Verwendung beider Badbestandteile in den genannten Konzentrationen wird erreicht, daß einerseits die anfänglich vorhandene Stabilität der Titan-Kolloide und gleichzeitig die Aktivität der Metalloberflächen erhalten bleibt.

Die Einhaltung des pH-Wert-Bereiches ist insofern von Bedeutung, als beim Unterschreiten eine Tendenz der Titan-Kolloide zur Koagulation besteht und beim Überschreiten der Konditionierungseffekt des Vorspülbades verlorenght.

Besonders vorteilhafte Ergebnisse werden erzielt, wenn entsprechend einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung die Metalloberflächen mit einem Vorspülbad in Berührung gebracht werden, dessen wasserlösliches, anionisches Polymer aus der ungesättigten Karbonsäure, Acrylsäure, Metacrylsäure und/oder Maleinsäure gebildet ist.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele beispielsweise und näher erläutert.

Beispiele

Stahlbleche der Qualität JIS-G-3141, SPCC, wurden nach folgendem Verfahrensgang behandelt:

1. Reinigung mit einem alkalischen Reiniger bei $40 \pm 1^\circ\text{C}$ während 180 sec im Tauchen ($\text{pH} = 10,2$, Gesamtalkalinität 16 ± 1 Punkte bei Titration einer 10 ml-Badprobe gegen Bromphenolblau mit 0,1 n Schwefelsäure).
2. Wasserspülung
3. Aktivierungsbehandlung mit dem Vorspülbad im Tauchen bei Raumtemperatur während 30 sec, und zwar unmittelbar nach dem Ansatz und nach 10-tägiger Wartezeit (Zusammensetzung des Vorspülbades gemäß Tabellen 1 und 2, wobei für die Vorspülbäder gemäß Tabelle 1 Leitungswasser mit einer spezifischen Leitfähigkeit von $150 \mu\text{S/cm}$, für Vorspülbäder gemäß Tabelle 2 Leitungswasser mit einer spezifischen Leitfähigkeit von $600 \mu\text{S/cm}$ verwendet wurde.)
4. Phosphatierung mit einer nitritbeschleunigten Zinkphosphatlösung im Tauchen bei $43 \pm 1^\circ\text{C}$ während 120 sec (freie Säure 0,8 bis 1,0 Punkte bei Titration einer 10 ml-Badprobe mit 0,1 n NaOH gegen Bromphenolblau; Gesamtsäure 22 bis 24 Punkte bei Titration einer 10 ml-Badprobe mit 0,1 n NaOH gegen Phenolphthalein, Nitritpunkte 2,5 bis 3 nach der Saccharometermethode ermittelt).
5. Wasserspülung

6. Spülung mit entsalztem Wasser

7. Trocknung bei 100°C

Die Bewertung der gebildeten Phosphatschichten erfolgte nach der Erscheinung

mit o für eine dichte und gleichmäßige Schicht,

mit x für eine ungleichmäßige und unvollständige
Schicht mit Flugrost,

nach dem Schichtgewicht, ermittelt aus der Gewichts-
differenz vor und nach dem Entfernen der Phosphatschicht
mit 5 Gew.-%iger Chromsäurelösung,

nach der Größe der Kristalle (gemessen mit einem
Elektronenmikroskop Modell ZSM-T100 der Firma Nihon Denshi
K.K.)

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2
zusammengestellt. Hierbei zeigt sich, daß die nach dem
erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Schichten (Tabelle 1
Beispiele 1 bis 8; Tabelle 2 Beispiele 1 bis 8)
hinsichtlich Aussehen, Gewichtszunahme und Kristallgröße
von hervorragender Qualität sind, während die nach dem
bekannten Verfahren erzeugten Schichten (Tabelle 1
Vergleichsbeispiel 1 und Tabelle 2 Vergleichsbeispiel 1)
zwar unmittelbar nach dem Ansatz ebenfalls gute Ergebnisse
aufweisen, aber nach 10-tägiger Wartezeit unbefriedigend
sind. Die Ergebnisse der Vergleichsversuche 2 und 3 zeigen
zudem, daß nicht nur die Aktivierungsbehandlung nach
10-tägiger Wartezeit (gerechnet vom Zeitpunkt des Ansatzes

des Vorspülbades), sondern auch schon die mit frisch angesetzten Vorspülbädern wegen des zu hohen Gehaltes an Copolymerisat und kondensiertem Naphthalinsulfonat zu unbrauchbaren Phosphatschichten führt.

Tabelle 2 zeigt zudem die Ergebnisse, die mit im wesentlichen den gleichen Vorspülbädern der Tabelle 1 erzielt wurden. Lediglich das verwendete Wasser hatte anstelle einer spezifischen Leitfähigkeit von 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$ eine solche von 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Die wirksamen Badbestandteile und ihre Mengen waren gleich. Aus ihr ergibt sich, daß die mindere Wasserqualität weit weniger auf die erhaltenen Ergebnisse durchschlägt als bei den bekannten Vorspülbädern (vgl. Versuch 1).

Im Ergebnis folgt, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auch nach einem vergleichsweise langen Zeitraum seit Ansatz des Vorspülbades noch Schichten im wesentlichen gleicher Qualität wie zum Zeitpunkt des Neuansatzes erhalten werden. Im ständigen Gebrauch des Verfahrens ist ein gänzlicher oder teilweiser Austausch des Vorspülbades durch frisch angesetztes Bad - gemessen an herkömmlichen Verfahren - nur nach sehr viel längeren Zeitabschnitten nötig.

Tabelle 1

		Beispiele gemäß Erfindung										Vergleichsbeispiele		
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	1	2	3
Zusammensetzung des Vorspülbades	Titan	ppm	10	10	10	10	10	10	20	10	10	10	10	10
	Pyrophosphat	ppm	166	166	166	166	166	166	332	166	166	166	166	166
	Gesamtphosphat (als PO_4)	ppm	595	595	595	595	595	595	1190	595	595	595	595	595
	Copolymerisat (1)	ppm	3	30	150	30	-	-	-	-	500	-	-	-
	Kondensiertes Naphthalin- sulfonat (100%ig) (2)	ppm	-	-	-	-	6	300	60	-	-	-	-	700
	pH		8.5	8.5	8.6	8.8	8.5	8.5	8.8	8.5	8.7	8.5	8.7	8.5
Bewertung der Phosphatschicht	unmittelbar nach Ansatz des Vorspülbades	Aussehen der Schicht	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		Schichtgewicht g/m^2	2.10	2.19	2.25	2.12	2.18	2.16	2.15	2.14	-	2.14	-	-
		Kristallgröße μm	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	-	2-3	-	-
	nach 10-tägiger Wartezeit	Aussehen der Schicht	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		Schichtgewicht g/m^2	2.32	2.26	2.36	2.23	2.46	2.37	2.42	3.03	-	3.03	-	-
		Gewichtszunahme in %	10.5	3	5	5	13	10	12.5	42	-	42	-	-
		Kristallgröße μm	2-4	2-3	2-3	2-3	2-4	2-4	2-4	5-8	-	5-8	-	-

(1) SN Dispersant 5020 der Firma SAN NOPCO K.K., 40%ige Reinheit

(2) Labellin FW-N der Firma DAICHI KOGYO SEIYAKU K.K., 90%ige Reinheit

	Bewertung der	unmittel- bar nach Ansatz des Vorspüßbades	Aussehen der Schicht	Beispiele gemäß Erfindung									Vergleichsbeispiele		
				1'	2'	3'	4'	' 5'	6'	7'	8'	1'	2'	3'	
gebildeten Phosphat- überzüge		Aussehen der Schicht	O	O	O	O	O	O	O	O	O	X	-	X	
		Schichtgewicht g/m ²	2.21	2.20	2.22	2.20	2.30	2.31	2.27	2.25	2.56	-	-	-	
		Kristallgröße μm	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	3-5	-	-	-	
		Aussehen der Schicht	O	O	O	O	O	O	O	O	O	X	X	-	
		nach 10-tägiger Wartezeit	Aussehen der Schicht	2.34	2.23	2.30	2.27	2.37	2.32	2.32	4.2	-	-	-	
		Gewichts- zunahme in %	5.9	1.4	3.6	3.1	3.0	0.5	2.2	3.5	64	-	-	-	
		Kristallgröße μm	2-4	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	5-10	-	-	-	

Patentansprüche

1. Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen, bei dem die Metalloberflächen vor ihrer Phosphatierung mit einem wäßrigen Vorspülbad, das als Aktivierungsmittel Titan, Phosphat und Pyrophosphat enthält, in Berührung gebracht werden, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einem Vorspülbad in Berührung bringt, das

3 bis	100 ppm Titan (ber. als Metall)
60 "	360 ppm Pyrophosphat (ber. als P_2O_7)
150 "	3000 ppm Gesamtposphat (ber. als PO_4)
2 "	300 ppm wasserlösliches, anionisches Copolmer von ungesättigter Karbonsäure mit Acrylsäureester, Acrylsäureamid, Acrylsäurenitril, Isobutylene, und/oder Styrol bzw. wasserlösliches, anionisches Kondensationsprodukt aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd

enthält und einen pH-Wert von 8, bis 9,5 aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einem Vorspülbad in Berührung bringt, dessen wasserlösliches, anionisches Polymer aus der ungesättigten Karbonsäure, Acrylsäure, Metacrylsäure und/oder Maleinsäure gebildet ist.