



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **90201689.8**

Int. Cl.⁵: **C23C 22/83**

Anmeldetag: **26.06.90**

Priorität: **28.07.89 DE 3924984**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.01.91 Patentblatt 91/05

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

Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT**
Aktiengesellschaft
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt am Main(DE)

CH

Anmelder: **SOCIETE CONTINENTALE PARKER**
51, Rue Pierre B.P. 310
F-92111 Clichy Cédex(FR)

BE

Erfinder: **Hauffe, Dieter**

Wilhelm-Busch-Strasse 60
D-6000 Frankfurt am Main 50(DE)

Erfinder: **Kolberg, Thomas**
Friedr.-Ebert-Strasse 49
D-6148 Heppenheim(DE)

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

Erfinder: **Gehmecker, Horst, Dr.**
Zaunkönigweg 31
D-6238 Hofheim 3(DE)

Erfinder: **Rausch, Werner, Dr.**
Ursemerstrasse 43
D-6370 Oberursel 6(DE)

Vertreter: **Rieger, Harald, Dr.**
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt a.M.(DE)

Verfahren zur passivierenden Nachspülung von Phosphatschichten.

Bei einem Verfahren zur passivierenden Nachspülung von Phosphatschichten auf Metallen, auf die anschließend ein Lack oder ein Kleber aufgebracht werden soll, bedient man sich wässriger Lösungen, die Aluminiumfluorozirkonat mit einem Molverhältnis von Al:Zr:F von (0,15 bis 0,67): 1: (5 bis 7) enthalten, eine Gesamtkonzentration von Al + Zr + F 0,1 bis 2,0 g/l, vorzugsweise 0,2 bis 0,8 g/l und einen pH-Wert von 3 bis 5 aufweisen.

Die Nachspüllösungen können zusätzlich mindestens eines der Anionen Benzoat, Caprylat, Ethylhexoat, Salicylat in einer Gesamtkonzentration 0,05 bis 0,5 g/l enthalten und vorzugsweise mit Kationen flüchtiger Basen, wie Ammonium, Ethanolammonium, Di- und Tri-Ethanolammonium, auf den erforderlichen pH-Wert eingestellt werden. Die anschließende Lackierung erfolgt zweckmäßigerweise mit einem kathodischem Elektrotauchlack, mit einem Pulverlack oder mit einem lösemittelarmen High-Solid-Lack.

EP 0 410 497 A1

VERFAHREN ZUR PASSIVIERENDEN NACHSPÜLUNG VON PHOSPHATSCHICHTEN

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur passivierenden Nachspülung von Phosphatschichten auf Metallen, insbesondere Stahl, verzinktem Stahl, legierungsverzinktem Stahl und Aluminium, vor der Lackierung bzw. dem Auftrag von Klebern mittels chromfreier wässriger Lösungen.

Das Verfahren der Phosphatierung wird in großem Umfang industriell zur Vorbereitung von Metalloberflächen für eine anschließende Lackierung eingesetzt. Die damit erzeugten Phosphatschichten bewirken u. a. eine bessere Haftung der Lackfilme auf dem Metall, erhöhen die Korrosionsbeständigkeit und hemmen die von Beschädigungsstellen im Lackfilm bei Korrosionsbeanspruchung ausgehende Lackunterwanderung. Die Schutzeigenschaften der Phosphatschichten werden weiter verbessert, wenn sie einer wässrigen passivierenden Nachspülung unterzogen werden.

Gute anwendungstechnische Eigenschaften bieten die passivierenden Nachspülmittel auf Basis von sechs- und/oder dreiwertigem Chrom. Nachteilig ist jedoch die Toxizität der drei- und insbesondere der sechswertigen Chromverbindungen.

In der US-A-4376000 wird ein chromfreies Nachspülmittel auf Basis von Polyvinylphenol beschrieben. Dieses muß aber in vergleichsweise hoher Konzentration angewendet werden, wodurch eine unerwünschte Abwasserbelastung, insbesondere durch den hohen zum Abbau erforderlichen Sauerstoffbedarf, hervorgerufen wird.

Aus der US-A-3695942 ist es bekannt, lösliche Zirkonverbindungen zur Nachbehandlung von Konversionsschichten einzusetzen. Die Nachspülmittel enthalten außer Zirkonium als Kationen Alkali und Ammonium. Vor der Anwesenheit von Erdalkalimetallkationen wird ausdrücklich gewarnt. Sie werden bei einem pH-Wert von 3 bis 8,5 eingesetzt. Diese Nachspülmittel erreichen jedoch nicht das Qualitätsniveau der chromhaltigen Mittel.

Die US-A-3895970 beschreibt saure, wässrige Nachspülmittel für Phosphatschichten auf Basis von einfachen oder komplexen Fluoriden und nennt aus der Gruppe der Zirkoniumverbindungen Chromzirkonfluorid und Zirkonfluorid. Mit Ausnahme des Chromzirkonfluorides genügen die in dieser Patentschrift genannten Produkte nur mittleren Ansprüchen. Chromzirkonfluorid hat jedoch den bereits oben genannten Nachteil der Toxizität.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur passivierenden Nachspülung von Phosphatschichten auf Metallen vor der Lackierung bzw. dem Auftrag von Klebern bereitzustellen, das die Nachteile der bekannten Verfahren nicht aufweist und sich durch höheren Korrosionsschutz sowie durch sehr gute Lack- und Kleberhaftung auszeichnet und die Umwelt nicht bzw. nur in sehr geringem Ausmaße belastet.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man die phosphatierten Metalloberflächen mit wässrigen Lösungen spült, die Aluminiumfluorozirkonat mit einem Molverhältnis von Al:Zr:F von (0,15 bis 0,67): 1: (5 bis 7) enthalten, wobei die Gesamt-Konzentration von Al + Zr + F 0,1 bis 2,0 g/l beträgt und der pH-Wert auf 3 bis 5 eingestellt ist.

Entsprechend einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung spült man die phosphatierten Metalloberflächen mit wässrigen Lösungen, deren Gesamtkonzentration von Al + Zr + F 0,2 bis 0,8 g/l beträgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich für alle Phosphatschichttypen, die auf Metallen, insbesondere Stahl, verzinktem und legierungsverzinktem Stahl, aluminisiertem Stahl, Zink, Zinklegierungen, Aluminium und Aluminiumlegierungen erzeugt werden können. Hierzu zählen u. a. Zinkphosphat, Eisenphosphat, Manganphosphat, Calciumphosphat, Magnesiumphosphat, Nickelphosphat, Cobaltphosphat, Zinkeisenphosphat, Zinkmanganphosphat, Zinkcalciumphosphat und andere Schichttypen mit zwei oder auch mehr zweiwertigen Kationen. Besonders eignet es sich für die Phosphatschichten, die mit Niedrigzink-Phosphatierverfahren mit und ohne Zusatz weiterer Kationen, wie Mn, Ni, Co, Mg, ausgebildet werden.

Nach der Phosphatierung werden die Metalloberflächen zweckmäßigerweise mit Wasser gespült, ehe sie z. B. durch Tauchen, Spritzen, Fluten oder Aufwalzen entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren nach behandelt werden.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren zur Anwendung kommenden Nachspülmittel können chemisch in die Gruppe der schwach sauren Aluminiumfluorozirkonate eingestuft werden. Ihre Herstellung kann z. B. so erfolgen, daß zunächst metallisches Zirkonium oder Zirkoniumcarbonat in wässriger Flußsäure aufgelöst wird, wobei sich komplexe Fluorozirkonsäure bildet. Dann wird metallisches Aluminium oder Aluminiumhydroxid eingetragen und aufgelöst. Obgleich der beschriebene Herstellweg bevorzugt wird, lassen sich die Nachspülmittel auch auf andere Weise zubereiten.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung spült man die phosphatierten Metalloberflächen mit wässrigen Lösungen, die zusätzlich mindestens eines der Anionen Benzoat, Caprylat,

Ethylhexoat, Salicylat in einer Gesamt-Konzentration von 0,05 bis 0,5 g/l enthalten. Hierdurch wird insbesondere eine weitere Steigerung des Blankkorrosionsschutzes bewirkt. Das Einbringen der Anionen kann über die entsprechenden Säuren bzw. die Salze erfolgen.

Die Einstellung des pH-Wertes der Nachspüllösungen geschieht vorzugsweise mit Kationen flüchtiger Basen. Hierzu zählen insbesondere Ammonium, Ethanolammonium sowie Di- und Tri-Ethanolammonium.

Die Anwendung der passivierenden Nachspülung auf die phosphatierten Metalloberflächen kann im Tauchen, Fluten, Spritzen und Benetzen, z. B. durch Walzenauftrag erfolgen. Die Behandlungszeiten liegen zwischen etwa 1 sec bis 2 min. Die Anwendungstemperatur kann von Raumtemperatur bis etwa 80 °C reichen. Üblicherweise werden Temperaturen zwischen 20 und 50 °C bevorzugt. Für den Ansatz der Nachspülbäder wird vorzugsweise vollentsalztes bzw. salzarmes Wasser verwendet. Wässer mit hohem Salzgehalt sind zum Badansatz weniger geeignet.

Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, die phosphatierten Metalloberflächen mit vollentsalztem Wasser nachzuspülen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird als Vorbereitung der phosphatierten Metalloberflächen vor der Lackierung bzw. dem Auftrag von Klebern eingesetzt. Es erhöht die Haftung der organischen Filme auf dem metallischen Untergrund, verbessert die Beständigkeit der organischen Filme gegen Blasenbildung bei Korrosionsbeanspruchung und hemmt die von Beschädigungsstellen im Film ausgehende Korrosionsunterwanderung. Besonders vorteilhaft hat sich das Verfahren in Verbindung mit kathodischen Elektrotauchlacken, Pulverlacken, lösemittelarmen High-Solid-Lacken und mit Lacken, bei denen Wasser das wesentlichen Lösemittel ist, erwiesen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand des folgenden Beispiels näher und beispielsweise erläutert.

25 Beispiel

Entfettete Bleche aus Stahl, elektrolytisch verzinktem Stahl und AlMgSi wurden mit einem manganmodifizierten Niedrigzink-Phosphatiervorgang 2 min bei 55 °C im Spritzen behandelt. Die Phosphatierlösung hatte folgende Zusammensetzung:

30 0,7 g/l Zn 0,04 g/l FeIII
 1,0 g/l Mn 13 g/l P₂O₅
 1,0 g/l Ni 2,1 g/l NO₃
 2,9 g/l Na 0,3 g/l F
 0,15 g/l NH₄ 0,07 g/l NO₂

35 Auf den drei Metallsubstraten wurden feinkristalline, gleichmäßig deckende Phosphatschichten mit einem Flächengewicht von 2,5 bis 3 g/m² erzeugt. Die Bleche wurden anschließend mit Wasser gespült und danach passivierend nachgespült. Die passivierende Nachspülung erfolgte im Spritzen bei 30 °C und 1 min Behandlungszeit. Als Schlußbehandlung diente ein Abbrausen mit vollentsalztem Wasser. Zur Lackierung der Bleche diente ein kathodischer Elektrotauchgrund, ein Füller und ein Decklack. Jede Lackschicht wurde gesondert eingebrannt. Die Gesamtlackschichtdicke betrug ca. 90 µm.

Anschließend wurden die Bleche mit einer Stahlnadel bis zum Metalluntergrund angeritzt und verschiedenen Prüfungen ausgesetzt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 3 zusammengefaßt.

Das im erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommende Nachspülmittel wurde durch Verdünnen von 1,6 g eines wässrigen Konzentrates mit 0,855 % Al + 8,62 % Zr + 10,7 % F unter Verwendung von vollentsalztem Wasser hergestellt. Anschließend wurde der pH-Wert durch Ammoniak auf 3,5 - 4,0 gebracht. Das Nachspülmittel wies dann folgende Zusammensetzung auf: 0,014 g/l Al + 0,14 g/l Zr + 0,17 g/l F + 0,026 g/l NH₃.

Zu Vergleichsversuchen dienten
 eine CrVI-CrIII-haltige Nachspüllösung mit 0,2 g/l CrO₃ und 0,037 g/l CrIII (pH-Wert 3,5-4,0)
 50 eine Chromfluorozirkonatlösung mit
 0,047 g/l CrIII, 0,083 g/l Zr und
 0,121 g/l F (pH-Wert 3,5 - 4,0)
 sowie eine Polyvinylphenollösung einer Konzentration von 0,6 g/l (pH-Wert 3,5-4,0)

Die Prüfungen der einzelnen Musterbleche erfolgte nach dem Salzsprühtest gemäß DIN 50021 SS
 55 (1008 h), dem Filiformtest gemäß ASTM D 2803 (1008 h) sowie nach General Motors Test Method TM 54-26 mit 20 Zyklen (GM-Scab-Test). Gemessen wurde die Lackunterwanderung in mm.

Tabelle 1

Ergebnisse auf Stahl				
Nachspülmittel	pH	Lackunterwanderung (mm) in		
		Salzsprühtest DIN 50021 SS (1008 h)	Filiformtest ASTM D 2803 (1008 h)	GM-Scab-Test (20 Zyclen)
Cr(VI)-Cr(III)	3,5	0 - <1	0	3,5
Chromfluorozirkonat	-	0 - <1	0 - <1	3,5
Polyvinylphenol	4,0	0 - 1	<1	4,0
Aluminiumfluorozirkonat NH ₃ auf pH → (Erfindung)		0	0	3,5

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 2

Ergebnisse auf verzinktem Stahl			
Nachspülmittel	pH	Lackunterwanderung (mm) im	
		Salzsprühnebeltest DIN 50021 SS (1008 h)	GM-Scab-Test (20 Zyclen)
Cr(VI)-Cr(III)	3,5	0	<1 - 1
Chromfluorozirkonat	-	0 - <1	<1 - 1
Polyvinylphenol	4,0	0 - <1	1
Aluminiumfluorozirkonat NH ₃ auf pH → (Erfindung)	5,5	0	<1 - 1

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 3
Ergebnisse auf AlMgSi

Nachspülmittel	pH	Lackunterwanderung (mm) im		
		Salzsprühtest DIN 50021 SS (1008 h)	Filiformtest ASTM D 2803 (1008 h)	GM-Scab-Test (20 Zyclen)
Cr(VI)-Cr(III)	3,5	<1	0	0,5-1
Chromfluorozirkonat	-	0	0	1
Polyvinylphenol	4,0	0 - <1	0	1
Aluminiumfluorozirkonat NH ₃ auf pH → (Erfindung)		0	0	0,5-1

Ein Vergleich der Tabellenwerte zeigt, daß das erfindungsgemäße Verfahren in jedem Fall mindestens so gute Werte lieferte wie das beste der drei mitgeprüften Vergleiche.

5

Ansprüche

1. Verfahren zur passivierenden Nachspülung von Phosphatschichten auf Metallen, insbesondere Stahl, verzinktem Stahl, legierungsverzinktem Stahl und Aluminium, vor der Lackierung bzw. dem Auftrag von Klebern mittels chromfreier wässriger Lösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die phosphatierten Metalloberflächen mit wässrigen Lösungen spült, die Aluminiumfluorozirkonat mit einem Molverhältnis von Al:Zr:F von (0,15 bis 0,67): 1: (5 bis 7) enthalten, wobei die Gesamt-Konzentration von Al + Zr + F 0,1 bis 2,0 g/l beträgt und der pH-Wert auf 3 bis 5 eingestellt ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die phosphatierten Metalloberflächen mit wässrigen Lösungen spült, deren Gesamtkonzentration von Al + Zr + F 0,2 bis 0,8 g/l beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die phosphatierten Metalloberflächen mit wässrigen Lösungen spült, die zusätzlich mindestens eines der Anionen Benzoat, Caprylat, Ethylhexoat, Salicylat in einer Gesamt-Konzentration 0,05 bis 0,5 g/l enthalten.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die phosphatierten Metalloberflächen mit wässrigen Lösungen spült, deren pH-Wert mit Kationen flüchtiger Basen, vorzugsweise Ammonium, Ethanolammonium, Di- und Tri-Ethanolammonium, eingestellt ist.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß man im Anschluß an die passivierende Nachspülung mit vollentsalztem Wasser nachspült.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man im Anschluß an die passivierende Nachspülung einen kathodischer Elektrotauchlack aufbringt.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man im Anschluß an die passivierende Nachspülung einen Pulverlack aufbringt.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man im Anschluß an die passivierende Nachspülung einen lösemittelarmen High-Solid-Lack aufbringt.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man im Anschluß an die passivierende Nachspülung einen Lack mit Wasser als wesentliches Lösemittel aufbringt.

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	US-A-4 650 526 (W.J. CLAFFEY) * Patentansprüche 1,10,11 * - - - -	1	C 23 C 22/83
A	EP-A-0 161 667 (PARKER CHEMICAL CO.) - - - -		
D,A	FR-A-2 117 256 (AMCHEM PRODUCTS) & US-A-3 695 942 - - - -		
D,A	FR-A-2 232 615 (PENNWALT CORP.) & US-A-3 895 970 - - - -		
A	US-A-3 966 502 (R.E. BINNS) - - - -		
A	FR-A-2 207 199 (PENNWALT CORP.) - - - - - -		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 23 C 22/00
Recherchenort		Abschlussdatum der Recherche	
Den Haag		26 Oktober 90	
		Prüfer	
		TORFS F.M.G.	
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>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</p> <p>E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>----- &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			