

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 751 239 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
02.01.1997 Patentblatt 1997/01

(51) Int. Cl.⁶: **C23C 22/12**, C23C 22/16

(21) Anmeldenummer: **96109549.4**

(22) Anmeldetag: **14.06.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE DK ES FR GB IT NL PT SE

(30) Priorität: **30.06.1995 DE 19523919**

(71) Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT
AKTIENGESELLSCHAFT
60323 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:
• **Gehmecker, Horst, Dr.
65719 Hofheim (DE)**
• **Kolberg, Thomas
64646 Heppenheim (DE)**

(54) **Verfahren zur Ergänzung von Phosphatierungslösung**

(57) Bei einem Verfahren zur Ergänzung von Phosphatierungslösungen zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf Oberflächen von Stahl, Zink und/oder Aluminium arbeitet man mit in Wasser schwerlöslichen basischen Verbindungen, die zur Stabilisierung mit Biopolymer versetzt sind. Die basischen Verbindungen stellen vorzugsweise Oxide, Hydroxide und/oder Carbonate der Metalle Zink, Mangan, Nickel, Kobalt, Kupfer und/oder Magnesium dar. Besonders geeignete Biopolymere sind Kohlenhydrate bzw. Polysaccharide, wie Stärke, Amylose, Amylopectin, Inulin, Agar-Agar und Carboxymethylzellulose, die mit einer Konzentration von 0,1 bis 5 Gew% eingesetzt werden.

EP 0 751 239 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Ergänzung von Phosphatierungslösungen zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf Oberflächen von Stahl, Zink und/oder Aluminium mit Hilfe von wässrigen Ergänzungsmitteln, die in Wasser schwerlösliche basische Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der Oxide, Hydroxide und/oder Karbonate von phosphatierungswirksamen Metallen enthalten, sowie dessen Anwendung auf die Ergänzung von insbesondere gemäß der Niedrigzink-Technologie arbeitende Zinkphosphatlösungen, vorzugsweise mit Peroxid als Beschleuniger.

Es ist bekannt, Phosphatüberzüge auf Metalloberflächen von Stahl, verzinktem Stahl sowie Aluminium aufzubringen, die für eine nachfolgende konventionelle Lackierung, Pulverlackierung oder elektrophoretische Tauchlackierung eine geeignete Lackgrundlage bilden oder - soweit es sich um Werkstücke aus Stahl handelt - der Vorbereitung der Kaltumformung dienen. Die hierfür eingesetzten Phosphatierungslösungen enthalten üblicherweise Zink- und Phosphat-Ionen, beschleunigend wirkende Zusätze, wie Nitrit, Chlorat, Bromat, Peroxid, m-Nitrobenzolsulfonat, Nitrophenol oder Kombinationen hiervon, ggfs. auch Nickel-, Mangan-, Magnesium-, Kadmium-, Kupfer-, Kobalt-, Kalzium-, Alkali- und/oder Ammonium-Ionen.

Bei Phosphatierv Verfahren, die auf der Eisenseite arbeiten und beispielsweise Nitrat oder Hydroxylamin als Beschleuniger enthalten, enthält die Lösung zusätzlich Eisen-II-Ionen. Für die Behandlung von Aluminium, dessen Legierungen und galvanisch verzinktem Stahl weisen die Phosphatierungslösungen vorzugsweise Gehalte an einfachen und/oder komplexen Fluoriden auf. Anionen, wie Chlorid und Sulfat, dienen der Wahrung der Elektroneutralität. Gegebenenfalls können die Phosphatierungslösungen noch schichtverfeinernde Zusätze wie Hydroxycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren oder kondensierte Phosphate, enthalten.

Zur Gleiterleichterung ist es üblich, Phosphatüberzüge mittels Phosphatierungslösungen auf Basis Manganphosphat aufzubringen.

Weiterhin ist es bekannt, daß in Chlorat-, Bromat-, Peroxid- oder Eisen-II-haltigen Phosphatierungslösungen mit zunehmendem Werkstückdurchsatz die Freie Säure bzw. das Säureverhältnis der arbeitenden Phosphatierungslösung ansteigt und die Lösung aus dem Gleichgewicht gerät. In der Praxis begegnet man dieser Erscheinung durch Abstumpfen der überschüssigen Säure mit Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Ammoniumhydroxid oder anderen Alkalien.

Die letztgenannte Art der Neutralisation hat jedoch den Nachteil, daß dabei Ionen in die Phosphatierungslösung gelangen, die bei der Erzeugung der Phosphatüberzüge nicht verbraucht werden, sich anreichern und einen abwasserfreien Betrieb der Phosphatierungsanlage durch einen geschlossenen Kreislauf nicht ermöglichen. Diese Nachteile werden vermieden, indem man eine wässrige Suspension von Verbindungen zusetzt, die einerseits neutralisierende Wirkung besitzen, andererseits aber ohnehin zur Ergänzung der beim Phosphatierungsvorgang zur Schichtausbildung verbrauchten Badkomponenten erforderlich sind. Dies geschieht üblicherweise durch Zugabe der Badkomponenten als Oxide, Hydroxide oder Carbonate in fester oder in Wasser dispergierter Form (DE-A-3927613, DE-A-3927614).

Die Zugabe in fester Form ist unbefriedigend, da entweder die verschiedenen Komponenten einzeln dosiert werden müssen oder aber - bei vorheriger Vermischung der einzelnen Komponenten im bestimmten Verhältnis - eine Entmischung des festen Ergänzungskonzentrates unvermeidbar ist.

Die Zugabe als Suspension bereitet insofern Schwierigkeiten, als nur durch ständiges Rühren oder Umpumpen eine Phasentrennung in fest und flüssig oder zumindest eine allmähliche Sedimentation der Feststoffe verhindert werden kann.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Ergänzung von Phosphatierlösungen zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf Oberflächen von Stahl, Zink und/oder Aluminium mit Hilfe von wässrigen Ergänzungsmitteln bereitzustellen, das die Nachteile der bekannten, insbesondere vorgenannten Verfahren nicht aufweist, einfach und wenig kostenaufwendig durchführbar ist und insbesondere eine präzise Dosierung der Ergänzungskemikalien ermöglicht.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung in der Weise ausgestaltet wird, daß man den Phosphatierungslösungen wässrige Ergänzungsmittel zusetzt, die zur Stabilisierung der schwerlöslichen basischen Verbindungen Biopolymer enthalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist bei praktisch allen Phosphatierv Verfahren einsetzbar, d.h. bei Verfahren, die mit Lösungen auf Basis Zinkphosphat, modifizierten Phosphatierungslösungen auf Basis Zinkphosphat und mit Phosphatierungslösungen auf Basis Manganphosphat arbeiten. Die Phosphatierungslösungen können auf der Eisenseite gefahren werden oder eisenfrei sein. Unter modifizierten Phosphatierungslösungen auf Basis Zinkphosphat werden solche verstanden, die der Normalzink- oder der Niedrigzink-Technologie angehören und die z.B. durch Zusätze von Nickel, Mangan, Magnesium, Kalzium, Barium, Kupfer und/oder einfachen oder komplexen Fluoriden sowie Wolframat modifiziert sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist anwendbar auf die Phosphatierung von Oberflächen aus Stahl, Zink und/oder Aluminium. Die Stähle können un- oder niedriglegiert sein. Die Oberfläche aus Zink kann von Werkstücken herrühren, die aus massivem Zink oder massiven Zinklegierungen oder verzinktem Material bestehen. Zu letzteren zählen Werkstücke, die z.B. auf dem Schmelztauchwege oder im elektrolytischen Prozeß mit Zink- bzw. Zink-Legierungsüberzügen, wie Reinzink, Zink-Nickel, Zink-Eisen, Zink-Aluminium, überzogen wurden. Unter den Begriff Aluminium im Sinne der Erfindung fallen u.a. Reinaluminium sowie Legierungen des Aluminiums mit Magnesium, Zink, Kupfer, Silizium, Man-

gan etc. oder hiermit überzogene Materialien.

Vorzugsweise werden den Phosphatierungslösungen Ergänzungsmittel zugesetzt, die als basische Verbindungen Oxide, Hydroxide und/oder Karbonate der Metalle Zink, Mangan, Nickel, Kobalt, Kupfer und/oder Magnesium enthalten.

Neben der Stabilisierung der schwerlöslichen, basischen Verbindungen im Ergänzungsmittel haben die Biopolymere die zusätzliche Wirkung, daß sie - über das Ergänzungsmittel in die Phosphatierungslösung eingebracht - in den Phosphatieranlagen, insbesondere in Rohrleitungen, Düsen und Heizaggregaten, die üblicherweise unvermeidliche Krustenbildung wesentlich reduzieren. Dieser zusätzliche Vorteil ist insofern erheblich, als beispielsweise bei Spritzanlagen der Fluß der Phosphatierungslösung durch Krustenbildung erniedrigt wird, so daß infolge veränderter Spritzbedingungen eine befriedigende Phosphatschichtausbildung gestört werden kann. Die Verkrustung an Heizelementen bedingt einen ungenügenden Wärmeübergang und damit Probleme bei der Einhaltung der Temperaturkonstanz im Phosphatierungsbad, was sich in der Regel wiederum auf die Qualität der gebildeten Phosphatschicht auswirkt.

Eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, der Phosphatierungslösung Ergänzungsmittel zuzusetzen, die als Biopolymere Kohlenhydrate bzw. Polysaccharide, wie Stärke, Amylose, Amylopektin, Inulin, Agar-Agar und Carboxymethylzellulose enthalten. Diese Verbindungen zeichnen sich dadurch aus, daß sie den Ergänzungskonzentraten eine besonders hohe Transport- und Lagerstabilität vermitteln und hinsichtlich der Vermeidung einer Krustenbildung besonders wirksam sind.

Entsprechend einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung setzt man der Phosphatierungslösung Ergänzungsmittel zu, die das Biopolymer in einer Konzentration von 0,1 bis 5 Gew%, vorzugsweise von 0,3 bis 1,5 Gew% enthalten. Bei Konzentrationen unterhalb der unteren Grenze kann der Stabilisierungseffekt des Biopolymers u. U. nicht ausreichen, um eine hinreichend große Homogenisierung der Dispersion zu gewährleisten. Konzentrationen oberhalb der oberen Grenze bringen praktisch keine zusätzliche Verbesserung der Stabilisierungswirkung.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist mit besonderem Vorteil auf die Ergänzung von Phosphatierungslösungen auf Basis Zinkphosphat, insbesondere von entsprechend der Niedrigzink-Technologie arbeitenden Phosphatierv Verfahren anwendbar, da die bei diesen Verfahren üblicherweise verwendeten Zusätze wie Nitrat, Chlorat, Peroxid, Hydroxylammoniumverbindungen oder organische Nitroverbindungen, keinen oder keinen hinreichend alkalischen Charakter besitzen. Dabei spielt es keine Rolle, ob die Verfahren eisenfrei oder auf der Eisenseite gefahren werden.

Der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren verbundene Vorteil ist von besonderer Bedeutung, wenn Phosphatierungslösungen ergänzt werden sollen, die ausschließlich solche Komponenten enthalten, die bei der Phosphatschichtausbildung verbraucht werden bzw. mit Kalziumverbindungen, insbesondere Kalziumhydroxid, fällbar sind. Bei derartigen Verfahren ist die Möglichkeit gegeben, aus in Spülstufen anfallenden Spülwässern Fremdionen zu fällen und die Spülwässer erneut zu Spülzwecken einzusetzen oder aber zur Deckung von Verdampfungsverlusten den Phosphatierungslösungen zuzusetzen, ohne daß dadurch unerwünschte Ionen in die Phosphatierungslösung gelangen. Phosphatierungslösungen der vorgenannten Art arbeiten üblicherweise mit Peroxiden, insbesondere Wasserstoffperoxid, ggfs. zusammen mit sauerstoffhaltigen Gasen oder Nitrosen Gasen als Beschleunigungsmittel.

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

Beispiel 1

Zur Zinkphosphatierung im Tauchverfahren von Metalloberflächen, die zu 80 % aus Stahl und 20 % aus verzinktem Stahl bestanden, wurde eine mit Wasserstoffperoxid beschleunigte Phosphatierungslösung der nachstehenden Zusammensetzung verwendet:

1,4 g/l Zink	Freie Säure 1,4 Pkte.
1,0 g/l Mangan	Gesamtsäure 25 Pkte.
1,0 g/l Nickel	S-Wert 0,10
13,0 g/l Phosphat (ber. als P_2O_5)	
25,0 mg/l H_2O_2	

Die Lösung wurde bei einer Temperatur von $58 \pm 2^\circ C$ für die Dauer von 3,5 min appliziert.

Durch den Einsatz einer vierstufigen Spülbadkaskade nach dem Phosphatierungsbad und Einspeisung von vollentsalztem Wasser in einer Menge pro Zeiteinheit, die der Verdampfungsrate des Phosphatierbades entsprach, wurde dieser Abschnitt völlig abwasserfrei geführt.

Die während des Materialdurchsatzes sich verbrauchenden Badkomponenten wurden mittels dreier Ergänzungslösungen ergänzt. Die Zusammensetzung der Lösungen war wie folgt (jeweils in Gew.-% angegeben):

Lösung 1 (Ergänzungskonzentrat)	Lösung 2 (Neutralisationsmittel)	Lösung 3 (Beschleuniger)
5,0 % Zn 1,3 % Ni 1,7 % Mn 23,4 % P ₂ O ₅	13,5 % bas. Zinkcarbonat 0,7 % Biopolymer	35 % H ₂ O ₂

Die Lösungen 1 bis 3 wurden entsprechend dem nachstehenden Gewichtsverhältnis zudosiert:

Ergänzungskonzentrat	Neutralisationsmittel	Beschleuniger
20	5	1

Es entstanden gleichmäßig geschlossene, feinkristalline Phosphatschichten, die für die Lackierung, insbesondere die Elektrotauchlackierung, besonders geeignet waren.

Infolge des Biopolymergehaltes gestaltete sich die Dosierung der Lösung 2 mit Hilfe von konventionellen Dosierpumpen einfach. Außerdem konnten infolge verminderter Krustenbildung die Reinigungsintervalle für Badbehälter, Rohrleitungen und Plattenwärmetauscher gegenüber einer Zugabe von Zinkcarbonat ohne Biopolymer erheblich vergrößert werden.

Beispiel 2

Zur Zinkphosphatierung von 100 % Stahl im Spritzverfahren wurde eine mit Wasserstoffperoxid beschleunigte Phosphatierungslösung der nachstehenden Zusammensetzung verwendet:

2,8 g/l Zink	Freie Säure 0,8 Pkte.
0,22 g/l Ca	Gesamtsäure 15 Pkte.
0,01 g/l Ni	S-Wert 0,08
7,7 g/l P ₂ O ₅	
70 mg/l H ₂ O ₂	

Die Lösung wurde bei 55 +/- 2°C für eine Behandlungsdauer von 1 min angewendet. Sowohl das arbeitende Bad als auch das Spülbad nach der Phosphatierung enthielten ausschließlich mittels Kalziumhydroxid fällbare Ionen.

Lösung 1 (Ergänzungskonzentrat)	Lösung 2 (Neutralisationsmittel)	Lösung 3 (Beschleuniger)
8,5 % Zn 0,03 % Ni 25,6 % P ₂ O ₅	13,5 % bas. Zinkcarbonat 0,7 % Biopolymer	35 % H ₂ O ₂

Die Lösungen 1 bis 3 wurden im nachstehenden Gewichtsverhältnis zudosiert.

Ergänzungskonzentrat	Neutralisationsmittel	Beschleuniger
20	5	1

Auch in diesem Falle wurden vorteilhafte Ergebnisse erzielt. Es entstanden gleichmäßig geschlossene, feinkristalline Phosphatschichten, die sich für die konventionelle Lackierung oder die Pulverlackierung in hervorragender Weise eignen.

Die Vergrößerung der Reinigungsintervalle für Badbehälter, Rohrleitungen, Spritzdüsen und Wärmetauscher entsprach den im Beispiel 1 mitgeteilten Ergebnissen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Ergänzung von Phosphatierungslösungen zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf Oberflächen von Stahl, Zink und/oder Aluminium mit Hilfe von wässrigen Ergänzungsmitteln, die in Wasser schwerlösliche basische Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der Oxide, Hydroxide und/oder Karbonate von phosphatierungswirksamen Metallen enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man den Phosphatierungslösungen wässrige Ergänzungsmittel zusetzt, die zur Stabilisierung der schwerlöslichen basischen Verbindungen Biopolymer enthalten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Phosphatierungslösungen Ergänzungsmittel zusetzt, die als schwerlösliche basische Verbindungen Oxide, Hydroxide und/oder Karbonate der Metalle Zink, Mangan, Nickel, Kobalt, Kupfer und/oder Magnesium enthalten.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den Phosphatierungslösungen Ergänzungsmittel zusetzt, die als Biopolymer Kohlenhydrate bzw. Polysaccharide, wie Stärke, Amylose, Amylopectin, Inulin, Agar-Agar und Carboxymethylzellulose, enthalten.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man den Phosphatierungslösungen Ergänzungsmittel zusetzt, die Biopolymer in einer Konzentration von 0,1 bis 5 Gew%, vorzugsweise von 0,3 bis 1,5 Gew%, enthalten.
5. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, auf die Ergänzung von Phosphatierungslösungen auf Basis Zinkphosphat.
6. Anwendung gemäß Anspruch 5 auf die Ergänzung von gemäß der Niedrigzink-Technologie arbeitenden Phosphatierungslösungen.
7. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 auf die Ergänzung von peroxidbeschleunigten Phosphatierungslösungen, insbesondere auf gemäß der Niedrigzink-Technologie arbeitenden Phosphatierungslösungen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 10 9549

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	US-A-5 378 292 (MILLER ROBERT W ET AL) 3.Januar 1995 * Anspruch 15; Tabelle 1 *	1-5	C23C22/12 C23C22/16
X	GB-A-858 960 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES) 18.Januar 1961 * Seite 1, Zeile 77 - Seite 2, Zeile 17 *	1-3,5	
Y	* Anspruch 1 *	6,7	
D,Y	EP-A-0 414 296 (METALLGESELLSCHAFT AG ;PARKER STE CONTINENTALE (FR)) 27.Februar 1991 * Spalte 4, Zeile 6-14; Anspruch 1; Beispiel 2 *	6,7	
	& DE-A-39 27 614 (METALLGESELLSCHAFT)		
A	FR-A-2 231 775 (PARKER) 27.Dezember 1974 * Seite 3, Zeile 29 - Seite 4, Zeile 8; Anspruch 1 *	6,7	
A	FR-A-2 401 235 (PARKER STE CONTINENTALE) 23.März 1979 * Beispiel 1 *	1,5-7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C23C
A	FR-A-2 022 052 (HOOKER) 24.Juli 1970 * Ansprüche 1,2 *	4	
A	US-A-3 723 334 (MAURER J) 27.März 1973 * Beispiel 4 *	4	
D,A	EP-A-0 414 301 (METALLGESELLSCHAFT AG ;PARKER STE CONTINENTALE (FR)) 27.Februar 1991 & DE-A-39 27 613 (METALLGESELLSCHAFT)		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 4.Oktober 1996	
		Prüfer Torfs, F	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche 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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)