

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 433 879 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

30.06.2004 Patentblatt 2004/27

(51) Int Cl.7: **C23C 22/36**, C23C 22/10,
C25D 11/36

(21) Anmeldenummer: **03028810.4**

(22) Anmeldetag: **15.12.2003**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK

(30) Priorität: **24.12.2002 DE 10261014**

(71) Anmelder: **Chemetall GmbH
60487 Frankfurt (DE)**

(72) Erfinder:

- **Seifert, Detlev
64839 Münster (DE)**
- **Dressler, Franz
65527 Niedemhausen (DE)**
- **Willumeit, Thomas
64686 Lautertal (DE)**

(74) Vertreter: **Uppena, Franz, Dr.
Dynamit Nobel Aktiengesellschaft,
Patente, Marken & Lizenzen
53839 Troisdorf (DE)**

(54) **Verfahren zur Beschichtung von Metalloberflächen mit einer Alkaliphosphatierungslösung, wässriges Konzentrat und Verwendung der derart beschichteten Metalloberflächen**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen mit einer wässrigen sauren Alkaliphosphatierungslösung, wobei eine Schicht aus einer wässrigen Alkaliphosphatierungslösung abgeschieden und im wesentlichen auf Basis von Phosphaten/Oxiden/Hydroxiden der hauptsächlich in der metallischen Oberfläche befindlichen Metalle wie z.B. Aluminium, Eisen oder/und Zink ausgebildet wird, wobei der Alkaliphosphatierungslösung mindestens ein Fällungsmittel zur Fällung von Sulfat-Ionen bei einem pH-Wert im Bereich von mehr als 3,5 bis 7 zuge-setzt wird.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein wässriges Konzentrat zum Ansetzen einer wässrigen Lösung für die Abscheidung einer Alkaliphosphatschicht, das folgende Gehalte aufweist:

Mindestens ein Fällungsmittel zur Fällung von Sulfat-Ionen im Bereich von insgesamt 0,1 bis 20 g/L, Phosphationen im Bereich von 50 bis 300 g/L P_2O_5 sowie mindestens einen Beschleuniger, wobei der Gesamtgehalt dieser Beschleuniger ohne Nitrat im Bereich von 0 bis 100 g/L, wobei der Gehalt des einzelnen Beschleunigers außer bei Nitrat im Bereich von jeweils 0,1 bis 50 g/L liegt und wobei der Gehalt an Nitrat alternativ oder zusätzlich zu diesen Beschleunigern im Bereich von 1 bis 100 g/L liegt.

EP 1 433 879 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von Metalloberflächen von Substraten mit einer wässrigen, sauren, Alkalimetallionen und Phosphat enthaltenden Phosphatierungslösung, das sich besonders eignet, auf den Substraten mit einer Vorbehandlungsschicht aus diesem Alkaliphosphat eine dünne Elektrotauchlackschicht abzuscheiden, sowie ein entsprechendes wässriges Konzentrat und die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Produkte.

[0002] Verfahren zur Herstellung von Alkaliphosphat-Beschichtungen, insbesondere als Vorbehandlungsschichten vor der Lackierung, sind vereinzelt beschrieben worden. Die frischen, noch nicht eingesetzten Alkaliphosphatlösungen weisen üblicherweise praktisch keinen oder nur einen sehr geringen Gehalt an Aluminium, Eisen und Zink auf. Die wässrigen sauren Alkaliphosphatlösungen enthalten neben Ionen von mindestens einem Alkalimetall oder/und Ammonium auch Phosphationen und aufgrund des Beizeffektes dieser Lösungen auf den metallischen Oberflächen Ionen-Gehalte der aus den metallischen Oberflächen herausgelösten Metalle wie z.B. Aluminium, Eisen oder/und Zink sowie Spuren von Legierungsbestandteilen der angebeizten metallischen Werkstoffe. Die bei der Alkaliphosphatierung in der Alkaliphosphatschicht hauptsächlich ausgebildeten Phasen sind die entsprechenden Phosphate, Oxide oder/und Hydroxide der Metalle aus den Oberflächen der zu behandelnden Grundsubstrate.

[0003] Alkaliphosphatlösungen bzw. -beschichtungen werden bei Einsatz auf Eisenwerkstoffen auch als Eisenphosphatlösungen bzw. -beschichtungen bezeichnet. Entsprechendes gilt für Aluminium bzw. Aluminiumlegierungen, wo von Aluminiumphosphat gesprochen wird. Teilweise können die verschiedensten Grundmetalle mit der gleichen Alkaliphosphatlösung beschichtet werden, wobei sich dann die Ionen der verschiedenen Grundmetalle in der Lösung stärker anreichern können. Bei allen diesen Alkaliphosphatschichten gilt, dass sie - anders als z.B. die sogenannte Zinkphosphatierung - oft weitgehend oder gänzlich amorph und außerordentlich feinkörnig sind.

[0004] Alkaliphosphat-Beschichtungen werden nach Werner Rausch: Die Phosphatierung von Metallen, Saulgau 1988 (siehe insbesondere die Seiten 109 - 118), allgemein auch als Schichten der sog. "nichtsichtbildenden Phosphatierung" bezeichnet. Diese Bezeichnung ist irreführend, da auch hierbei Schichten ausgebildet werden, die jedoch deutlich dünner sind als andere Phosphatschichten wie z.B. den verschiedenen Arten der Zinkphosphatierungen. Die Alkaliphosphatlösung enthält immer einen erhöhten Gehalt an mindestens einem Alkalimetall wie z.B. Natrium oder/und Ammonium. Die Schichten der Alkaliphosphatierung sind oft - im Gegensatz zu den kristallinen Schichten der anderen Arten der sog. "sichtbildenden Phosphatierung" - meistens röntgenamorph und zeigen unter dem Raster-elektronenmikroskop meistens keine kristalline Kornformen.

[0005] Die Schichten der Alkaliphosphatierung sind oft arm an, nahezu frei oder gänzlich frei von Mangan und Zink, soweit nicht Mangan- bzw. Zink-reiche metallische Oberflächen behandelt bzw. vorbehandelt werden. Sie sind typischerweise arm an, nahezu frei oder gänzlich frei von Kobalt, Nickel, Titan oder/und ähnlichen Schwermetallen. Die bei der Eisenphosphatierung auf mindestens einem Eisenwerkstoff hauptsächlich ausgebildeten Phasen sind Eisenphosphate, Eisenoxide oder/und Eisenhydroxide wie z.B. Vivianit oder/und Magnetit. Die Gehalte an aus der metallischen Oberfläche herausgelösten und dann in der Alkaliphosphatlösung enthaltenen Ionen von Fe, Al bzw. Zn sind jedoch vergleichsweise gering, da derartige Verbindungen bzw. Kationen dem Bad meistens nicht zugesetzt werden, sondern dann nur oder nahezu nur aufgrund des Beizeffektes der Phosphatierungslösung aus dem Grundmetall der zu beschichtenden metallischen Oberfläche herausgelöst werden und anschließend auf dieser Oberfläche zumeist als Phosphate, Oxide oder/und Hydroxide abgeschieden werden. Darüber hinaus können u.U. Spuren oder geringe Ionen-Gehalte aus Verunreinigungen bzw. Einschleppungen oder/und aufgrund des Beizeffektes der Phosphatierungslösung an Komponenten der Anlagen stammen.

[0006] Ein wesentlicher Unterschied der Alkaliphosphatierung zu Verfahren der sogenannten Zink-, Zink-Mangan- oder Zink-Mangan-Nickel-Phosphatierung besteht darin, dass das Kation der zur Schichtbildung notwendigen Phosphate, Oxide oder/und Hydroxide bei der Alkaliphosphatierung immer wesentlicher Bestandteil herausgelöst aus den Grundsubstraten ist, während bei der sogenannten Zink-, Zink-Mangan- oder Zink-Mangan-Nickel-Phosphatierung je nach der Zusammensetzung des Grundwerkstoffs, der beschichtet wird, und je nach Kationengehalt der Phosphatierungslösung ein vergleichsweise hoher Zinkgehalt von meistens mehr als 0,4 g/L bzw. von oft mehr als 1 g/L in der Phosphatierungslösung enthalten ist, der teilweise oder vollständig durch entsprechende Zusätze zur Phosphatierungslösung gebildet wird, und wobei meistens die vorwiegend Zink oder/und Mangan enthaltenden Phosphate Huréaulith, Phosphophyllit, Scholzit oder/und Hopeit in deutlich kristalliner Form ausgebildet werden.

[0007] Die Schichten der Alkaliphosphatierung haben signifikant andere Eigenschaften als die der Zinkphosphatierung: Sie sind meistens nur von einer Schichtdicke im Bereich von 0,1 bis 0,8 µm bzw. nur von einem Schichtgewicht im Bereich von 0,2 bis 1,3 g/m². Im Gegensatz zu den grau erscheinenden Zinkphosphatschichten sind die im Vergleich hierzu deutlich dünneren Alkaliphosphatschichten meistens irisierend oder/und durchsichtig, oft bläulich irisierend. Die Alkaliphosphatschichten zeigen meistens die Farben "höherer Ordnung" und sind bei geringfügig geänderter Schichtdicke auch z.B. gelblich, grünlich oder violett irisierend, wohingegen Schichten mit höherem Schichtgewicht (etwa 0,7 - 1,3 g/m²) und ggf. auch entsprechendem Beschleunigergehalt in der Phosphatierungslösung eher auch ein graumat-

tes Erscheinungsbild zeigen können. Alkaliphosphatschichten auf Aluminium bzw. Aluminiumlegierungen können auch ein silbrig irisierendes Erscheinungsbild aufweisen.

[0008] Die Alkaliphosphatschichten können als Behandlungsschichten aufgebracht werden, ohne dass nachfolgend z.B. mindestens eine Lackschicht aufgetragen wird. Sie können auch als Vorbehandlungsschichten vor mindestens einer nachfolgenden Beschichtung wie z.B. mit einem Primer, Lack oder/und einer andersartigen organischen Beschichtung bzw. mit einem Klebstoff oder Klebstoffträger dienen.

[0009] Allgemein werden Alkaliphosphat-Beschichtungen als Vorbehandlungsschichten vor der Lackierung hergestellt durch Kontakt mit einer sauren wässrigen Mono- oder/und Orthophosphat enthaltenden Phosphatierungslösung und anschließend durch Elektrotacklackierung der gesamten Metalloberfläche und oft auch durch anschließende Pulverlackierung der von außen gut zugänglichen Oberflächenpartien. Diese Verfahren werden heute immer weiter ausgereizt. Dabei wird angestrebt, diese Verfahren immer prozeßsicherer und kostengünstiger zu gestalten. Einen wesentlichen Kostenanteil bedingt die vergleichsweise dicke Elektrotacklackerschicht, die heute üblicherweise bei kompliziert aufgebauten, Hinterschneidungen oder/und verdeckte Hohlräume aufweisenden Metallteilen wie z.B. manchen Heizkörperelementen immer noch eine Dicke als Mittelwert über die gesamte Oberfläche von mindestens 12 µm, oft von mehr als 15 µm aufweist. Wegen der Hinterschneidungen bzw. wegen verdeckter Hohlräume muß oft mit einer elektrischen Spannung von mindestens 200 V anstelle von z.B. nur etwa 40 V bei der Elektrotacklackierung gearbeitet werden, um auch auf den schlecht zugänglichen Partien, die wie ein Faraday'scher Käfig wirken und geringer beschichtet werden, einen geschlossenen Lackauftrag zu ermöglichen. Hierbei wird auf den gut zugänglichen und daher leicht lackierbaren Partien der Metallteile eine unnötig dicke Elektrotacklackerschicht aufgetragen. Hierbei würde es genügen, wenn jeweils eine durchgehende, nämlich eine sogenannte durchgeschichtete Elektrotacklackerschicht erreicht würde.

[0010] Die Verringerung der Dicke der Elektrotacklackerschicht um durchschnittlich nur 1 µm kann hierbei in Lackierbetrieben bereits zu jährlich fünf- bis sechststelligen Euro-Einsparungen führen. Ziel ist es jedoch, Elektrotacklackerschichtdicken von möglichst nur etwa 6 bis 8 µm zu erreichen, die dennoch das gesamte metallische Bauteil geschlossen abdecken, also durchgeschichtet sind.

[0011] DE-A1-100 06 338 beschreibt ein ähnliches Verfahren zu diesem Zweck, bei dem der Eisenphosphatierungslösung ein Zusatz einer Kupferverbindung oder einer Verbindung eines noch edleren, elektrisch leitfähigen Metalls zugesetzt wird, wobei der Zusatz zur Ausbildung von punktuell in der Schicht eingebauten Lokalelementen sorgt, die beim Beizangriff der sauren Phosphatierungslösung zu einer schnelleren Schichtbildungsreaktion aus der Eisenphosphatierungslösung führen und dadurch eine dichtere Schicht auszubilden gestatten. Der Zusatz der Kupferverbindung ist jedoch bei dem üblicherweise genutzten pH-Wert der Phosphatierungslösung für das Spritzverfahren schwierig in der Lösung gelöst zu halten. Darüber hinaus traten bei der Optimierung der Eisenphosphatierung für dünne Elektrotacklackerschichten gelegentlich Schwierigkeiten auf, die eine dünne Aufbringung des Elektrotacklacks unmöglich machten.

[0012] Überraschend wurde gefunden, dass ein Zusatz von Kationen oder Verbindungen, die Sulfate zur Phosphatierungslösung im Phosphatbad ausfällen, (= Fällungsmittel) dazu beiträgt, dass die danach ausgebildeten Alkaliphosphatschichten dichter und geschlossener sind als in erhöhter Anwesenheit von Sulfat in der Phosphatierungslösung. Die anschließend auf der Alkaliphosphatschicht ausgeschiedene Elektrotacklackbeschichtung ließ sich besonders gleichmäßig und dünner als zuvor auftragen. Hierbei ist es möglicherweise zu einer schnelleren Koagulierung des Elektrotacklackes gekommen, so dass bei geringeren elektrischen Spannungen gearbeitet werden kann. Vor allem bei den schlecht zugänglichen Partien, insbesondere im Bereich der Hinterschneidungen bzw. der verdeckten Hohlräume, ist die Lackabscheidung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren deutlich besser als im Vergleich zu einem Sulfat-reicheren Phosphatierbad. Dies wirkt sich insbesondere dann aus, wenn der Sulfatgehalt aufgrund des Zusatzes von Fällungsmittel auf weniger als 50 mg Sulfat pro Liter gesenkt bzw. etwa in diesem Gehaltsniveau gehalten werden kann.

[0013] Untersuchungen zeigten, dass ein Sulfatgehalt als Störquelle anzusehen ist, der insbesondere aus den geringen Sulfatgehalten des eingesetzten Wassers (meist Stadtwasser) und den teilweise erhöhten Sulfatgehalten aus Verunreinigungen der zu beschichtenden Substratoberflächen stammen kann. Die letztgenannten Sulfatgehalte können vor allem von Korrosionsschutzölen und Umformhilfsmitteln stammen, die sich zuvor auf der metallischen Oberfläche befinden, abgelöst werden und in der Badlösung verbleiben können.

[0014] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Alkaliphosphatierungsverfahren vorzuschlagen, bei dem es möglich ist, die nachfolgend aufgetragene Elektrotacklackerschicht insgesamt dünner als bei einem stärker Sulfat-Ionen enthaltenden Phosphatierbad und den meisten Verfahren nach dem Stand der Technik aufzubringen, ohne den Korrosionsschutz dadurch zu beeinträchtigen. Aufgabe ist es ferner, ein Verfahren vorzuschlagen, das sich auch bei der Applikation der Phosphatierungslösung im Spritzen gut eignet. Das Verfahren soll in der Serie einfach und sicher eingesetzt werden können.

[0015] Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen mit einer wässrigen sauren Alkaliphosphatierungslösung insbesondere vor der Abscheidung einer dünnen Elektrotacklackerschicht, wobei

eine Schicht aus einer wässrigen, gegebenenfalls Sulfat-Ionen enthaltenden Alkaliphosphatierungslösung abgeschieden und im wesentlichen auf Basis von Phosphaten/Oxiden/Hydroxiden der hauptsächlich in der metallischen Oberfläche befindlichen Metalle wie z.B. Aluminium, Eisen oder/und Zink ausgebildet wird, das dadurch gekennzeichnet ist, dass der Alkaliphosphatierungslösung mindestens ein Fällungsmittel zur Fällung von Sulfat-Ionen bei einem pH-Wert im Bereich von mehr als 3,5 bis 7 zugesetzt wird.

[0016] Weiterhin wird die Aufgabe gelöst durch ein wässriges Konzentrat entsprechend Anspruch 24. Die Ansprüche 2 bis 23 bilden das Verfahren und die Ansprüche 25 und 26 das Konzentrat weiter aus.

[0017] Bei der Aufbringung der erfindungsgemäßen Alkaliphosphatschicht kann daher auch gut im Spritzverfahren gearbeitet werden, weil stabile Lösungsverhältnisse eingestellt werden können.

[0018] Der erfindungsgemäßen Phosphatierungslösung wird vorzugsweise Fällungsmittel mit einem Anfangsgehalt im Bereich von mindestens 0,001 bis 2 g/L, besonders bevorzugt im Bereich von mindestens 0,01 bzw. bis 1 g/L, insbesondere im Bereich von mindestens 0,02 bzw. von mindestens 0,1 g/L, zugesetzt oder/und in diesem Konzentrationsbereich in der Phosphatierungslösung gehalten. Es kann grundsätzlich auch ein höherer Gehalt an Fällungsmittel zugesetzt werden oder in der Phosphatierungslösung enthalten sein, aber er wirkt sich nicht entsprechend förderlich aus. Aufgrund der Fällung kann sich ein geringer Gehalt der Phosphatierungslösung an Fällungsmittel ggf. schnell reduzieren. Das Fällungsmittel kann vor allem in einem Gehalt im Bereich von 0,001 bis zu 2 g/L in der Phosphatierungslösung enthalten sein, besonders bevorzugt im Bereich von mindestens 0,01 bzw. bis zu 1 g/L oder bis zu 0,8 g/L, insbesondere im Bereich von mindestens 0,02 bzw. von mindestens 0,1 g/L.

[0019] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird vorzugsweise eine wässrige saure Lösung für die Abscheidung der Alkaliphosphatschicht verwendet, der zur Fällung des in der Alkaliphosphatierungslösung enthaltenen Sulfats mindestens ein Kation, mindestens ein Chelat, mindestens ein Komplex, mindestens ein Polyelektrolyt oder/und mindestens ein Polymer wie z.B. auf Basis von Polyacrylamid, Polyacrylat, Polyethylenimin oder/und Polyethylenoxid zugesetzt ist oder/und zugesetzt wird, das mit Sulfat-Ionen zu in Wasser schwerlöslichen oder/und unlöslichen Verbindungen führt. Vorzugsweise wird der Phosphatierungslösung ein Zusatz an Ionen von Barium, Calcium oder/und Strontium im Bereich von jeweils 0 bis 1 g pro Liter, insbesondere von jeweils mindestens 0,005 bzw. bis zu 0,8 g pro Liter, vorzugsweise von insgesamt mindestens 0,01 bzw. bis zu 0,5 g pro Liter, besonders bevorzugt von insgesamt mindestens 0,05 bzw. bis zu 0,3 g pro Liter, ganz besonders bevorzugt von insgesamt 0,02 bzw. bis zu 0,2 g pro Liter, zugegeben. Hierbei ist ein Zusatz an mindestens einer Art an Ionen oder/und Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe von Bariumionen, Bariumverbindungen, Strontiumionen, Strontiumverbindungen, Calciumionen, Calciumverbindungen und Polyelektrolyt(en) besonders vorteilhaft. Das Niveau des Zusatzes an Fällungsmittel kann hierbei dem Sulfatgehalt der Lösung angepaßt werden. Vorzugsweise wird das mindestens eine Fällungsmittel der Phosphatierungslösung in einem Gehalt von 0,03 bis 0,25 g/L zugesetzt oder/und ist in diesem Konzentrationsbereich in der Phosphatierungslösung enthalten. Durch den Zusatz des erfindungsgemäßen Fällungsmittels kann ein noch höherer temporärer Korrosionsschutz der Behandlungsschicht erzielt werden.

[0020] Der Gehalt der Phosphatierungslösung an Phosphat kann vorzugsweise im Bereich von 1 bis 30 g P_2O_5 pro Liter liegen, besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 25 g P_2O_5 pro Liter, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 3,5 bis 20 g P_2O_5 pro Liter. Die Zugabe des Phosphats, insbesondere zu einem Konzentrat, erfolgt vorzugsweise durch Zusatz von Orthophosphorsäure bzw. der entsprechenden Hydrogenphosphate, bei Zusatz als Pulver z.B. als Dinatriumhydrogenorthophosphat, nur selten als ein Polyphosphat.

[0021] Die Phosphatierungslösung kann einen Gehalt an Eisen insbesondere im Bereich von 0,01 bis 1 g Fe pro Liter aufweisen, vor allem im Bereich von 0,08 bis 0,8 g Fe pro Liter. Der Eisengehalt ist in der Eisenphosphatierungslösung vergleichsweise gering, weil ein großer Teil des Eisengehalts ausgefällt wird.

[0022] Darüber hinaus kann die Phosphatierungslösung einen Gehalt an Mangan, Nickel, Zink oder/und anderen Schwermetallen aufweisen. Teilweise sind diese Gehalte von den beschichteten Oberflächen und von den genutzten Anlagen und Rohstoffen abhängig. Vorzugsweise beträgt der Gehalt an Mangan, Nickel oder/und Zink jeweils nicht mehr als 0,2 g pro Liter, besonders bevorzugt nicht mehr als 0,1 g pro Liter.

[0023] Die Phosphatierungslösung weist vorzugsweise einen Gehalt an Ionen von mindestens einem Alkalimetall, insbesondere von Natrium, im Bereich von 0,3 bis 10 g pro Liter auf, besonders bevorzugt im Bereich von 0,6 bis 9 g pro Liter, an einzelnen Ionen, insbesondere an Natrium, bevorzugt im Bereich von 0,001 bis 8,5 g pro Liter. Vielfach kann der Gesamtgehalt an Alkalimetallionen im Bad 1 bis 8,8 g/L betragen, insbesondere 1,2 bis 6,5 g/L, vor allem mindestens 1,5 g/L bzw. bis zu 4 g/L. Hierbei überwiegt üblicherweise ein Natriumgehalt, der vorzugsweise 1 bis 4,5 g/L beträgt, vor allem mindestens 1,5 g/L bzw. bis zu 4 g/L. Der Zusatz von Natriumionen hilft bei der Einstellung des pH-Wertes und ist bevorzugt an die Phosphorsäure gebunden. Die Natriumionen können beispielsweise durch Zusatz von Natriumhydroxid eingebracht werden. Daneben können auch andere Erdalkalimetallionen wie z.B. Magnesiumionen auftreten, die nur eine vergleichsweise schwache oder keine Wirkung als Fällungsmittel für Sulfat entfalten. Deshalb sind Magnesiumionen bzw. -verbindungen als Fällungsmittel wenig geeignet.

[0024] Die Phosphatierungslösung weist vorzugsweise einen Gehalt an Ammonium-Ionen im Bereich von 1 bis 200 mg pro Liter auf, besonders bevorzugt im Bereich von 3 bis 150 mg pro Liter, ganz besonders bevorzugt im Bereich

von 5 bis 120 mg pro Liter.

[0025] Die Phosphatierungslösung weist vorzugsweise einen Gehalt an freien Fluoridionen im Bereich von 0 bis 500 mg pro Liter auf, besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 350 mg pro Liter, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 50 bis 300 mg pro Liter. Der Zusatz von Fluorid erfolgt bevorzugt durch Zugabe von Flußsäure.

[0026] Die Phosphatierungslösung weist vorzugsweise einen Gehalt an Molybdänionen/Molybdat oder/und Wolframionen/Wolframat im Bereich von jeweils 0 bis 1,5 g pro Liter auf, insbesondere mindestens 5 mg pro Liter, vorzugsweise von 15 bis 500 mg pro Liter, besonders bevorzugt von 30 bis 200 mg pro Liter, berechnet als MoO_3 bzw. WO_3 . Die Ammoniumionen können, gegebenenfalls in Kombination mit Molybdat-/Molybdänionen bzw. Wolframat/Wolframionen oder wie Molybdat-/Molybdänionen bzw. Wolframat/Wolframionen, beschleunigend wirken. Darüber hinaus kann die Phosphatierungslösung auch (andere) Oxidationsmittel aufweisen.

[0027] Die Phosphatierungslösung weist vorzugsweise einen Gehalt an Nitrationen im Bereich von 0 bis 12 g pro Liter auf, besonders bevorzugt im Bereich von 0,001 bis 10 g pro Liter, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,002 bis 8 g pro Liter, insbesondere mindestens 0,2 g pro Liter bzw. höchstens 6 g pro Liter. Der Gehalt an Nitrationen ermöglicht eine Verstärkung des Beizangriffs und eine Vergleichmäßigung der Phosphatschichtbildung und kann darüber hinaus auf die Schichtbildung beschleunigend wirken. Nitrat kann auch einen Beitrag für die Ausbildung dünner geschlossener Schichten bieten. Daher ist ein Zusatz von Nitrat besonders bevorzugt.

[0028] Die Phosphatierungslösung weist vorzugsweise einen Gehalt an mindestens einem Beschleuniger außer Nitrat, insbesondere einem Beschleuniger ausgewählt aus der Gruppe von Chlorat, Nitrit, Nitroguanidin, Nitrobenzolsulfonat (NBS, z.B. mit Natrium als SNBS;) und anderen Nitro-Gruppen enthaltenden Beschleunigern, im Bereich von jeweils 0 bis 6 g pro Liter auf, vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 4,5 g pro Liter, besonders bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 3 g pro Liter. Diese(r) Beschleuniger wirkt/wirken in einem breiteren pH-Wertbereich, so dass in einem breiteren pH-Wertbereich gearbeitet werden kann. Vorzugsweise liegt die Summe der Gehalte dieser Beschleuniger ohne Nitrat vorzugsweise im Bereich von 0 bis 10 g pro Liter, insbesondere im Bereich von 0,5 bis 8 g/L, vorzugsweise von mindestens 1 g/L bzw. bis zu 6 g/L. Hierbei kann Nitrat zusätzlich neben mindestens einem dieser Beschleuniger auftreten, muß es aber nicht.

[0029] Die Phosphatierungslösung weist vorzugsweise einen Gehalt an mindestens einem nichtionischen oder/und anionischen Tensid im Bereich von jeweils 0,05 bis 15 g pro Liter auf, vorzugsweise von jeweils 0,1 bis 6 g pro Liter, besonders bevorzugt von jeweils 0,2 bis 3 g pro Liter. Diese Tenside sorgen für die bessere Benetzung der Metalloberfläche und somit für die gleichmäßigere Entfernung von organischen Verunreinigungen auf der Metalloberfläche, für den gleichmäßigeren Beizangriff auf der Metalloberfläche und für die gleichmäßigere Phosphatschichtausbildung auf der Metalloberfläche.

[0030] Die Phosphatierungslösung weist vorzugsweise einen Gehalt an mindestens einem organischen Lösungsvermittler im Bereich von 0 bis 1 g pro Liter auf, vorzugsweise von 10 bis 800 mg pro Liter, besonders bevorzugt von 20 bis 500 mg pro Liter. Lösevermittler können dazu dienen, die Tenside einkomponentig in der wässrigen Lösung zu erhalten. Sie sind für die Stabilität von Tensiden im erfindungsgemäßen Konzentrat von Bedeutung.

[0031] Die Phosphatierungslösung weist vorteilhafterweise aus Gründen des Umweltschutzes keinen oder nur einen geringen Gehalt an Nitriten, Chromionen, Nickelionen, Kobaltionen, Manganionen und Cadmiumionen auf. Wenn das Bad einen höheren Gehalt mindestens eines dieser Stoffe aufweisen sollte, müßte für die abgearbeitete Lösung u.U. eine aufwendige Entsorgung veranlaßt werden. Daher ist es bevorzugt, diese Ionen nicht absichtlich dem Bad zuzusetzen und möglichst im Betrieb zu vermeiden. Ferner weist die Phosphatierungslösung vorzugsweise aus Gründen des Korrosionsschutzes der zu beschichtenden Metallteile auch keinen erhöhten Gehalt an Chloridionen auf. Gewisse Gehalte an Aluminium in der Phosphatierungslösung können u.U. zur Ausfällung von Kryolith, solche von Calcium u.U. zur Ausfällung von Calciumfluorid führen. Daher ist es vorteilhaft, Gehalte derartiger Ionen nach Möglichkeit in solchen Grenzen zu halten, in denen derartige Ausfällungen, die nicht erforderlich sind, vermieden oder gering gehalten werden können. Denn es besteht die Notwendigkeit, später den sich so bildenden Schlamm zu entfernen und zu entsorgen.

[0032] Die Phosphatierungslösung weist vorzugsweise eine Temperatur im Bereich von 30 bis 70 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 40 bis 65 °C, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 50 bis 60 °C auf.

[0033] Die Phosphatierungslösung weist vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von 3,6 bis 7, besonders bevorzugt im Bereich von 3,8 bis 6,5, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 4 bis 6,0 auf. Oberhalb von pH-Wert 6,2 kann die Beizreaktion evtl. schon sehr schwach werden. Es empfiehlt sich, den pH-Wert vergleichsweise genau einzustellen. Der Wert der Gesamtsäure kann u.U. mit zunehmender Badstandzeit steigen von anfangs z.B. in der Größenordnung von etwa 5 Punkten bis später bis zu beispielsweise etwa 20 Punkten; bei höherem oder niedrigerem Säuregehalt kann die Gesamtsäure aber auch in anderen Wertebereichen schwanken.

[0034] Die Phosphatierungslösung weist vorzugsweise eine Gesamtsäure-Punktzahl im Bereich von 2 bis 30, besonders bevorzugt im Bereich von 6 bis 27, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 8 bis 22 auf. Die Punktzahl der Gesamtsäure ist die Anzahl an ml, die sich ergibt, wenn 10 ml Phosphatierungslösung, die mit vollentsalztem Wasser auf 50 ml verdünnt wurde, mit 0,1-normaler Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 8,9 beim Umschlagspunkt farblos

auf rosa mit Phenolphthalein titriert wird.

[0035] Die Phosphatierungslösung weist vorzugsweise einen Gehalt an freier Säure von 0 bis 5 Punkten, besonders bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 4,5 Punkten, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,03 bis 3 Punkten auf. Die Punktzahl der freien Säure ist die Anzahl an ml, die sich ergibt, wenn 10 ml Phosphatierungslösung, die mit vollentsalztem Wasser auf 50 ml verdünnt wurde, mit 0,1-normaler Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 4,2 titriert wird, wobei der zu titrierenden Probe dann KCl bis zur Sättigung hinzugefügt wird, wenn in der Probe komplex gebundenes Fluorid enthalten ist, um dessen Dissoziation weitestgehend zu unterbinden.

[0036] Als Wasserqualität sowohl für die Phosphatierungslösung, als auch für das wässrige Konzentrat, das sowohl zum Ansetzen des Bades, als auch zum Ergänzen der Phosphatierungslösung verwendet werden kann, sind vorzugsweise Stadtwasser, das bei höheren Härtegraden vorteilhafterweise entkarbonisiert ist, aber auch noch reinere Wasserqualitäten wie z.B. vollentsalztes Wasser gut geeignet.

[0037] Der Behandlungsgang kann je nachdem, ob die Vorbehandlung z.B. in einer 2-, 3- oder 4-Zonen-Anlage durchgeführt wird, folgende Schritte umfassen:

- a) Reinigen und Phosphatieren mit der erfindungsgemäßen Phosphatierungslösung - Nachspülen mit Wasser
- b) Reinigen und Phosphatieren mit der erfindungsgemäßen Phosphatierungslösung - Spülen mit Wasser - Nachspülen mit Wasser
- c) Vorreinigen mit einer ersten erfindungsgemäßen Phosphatierungslösung - Reinigen und Phosphatieren mit einer zweiten erfindungsgemäßen Phosphatierungslösung - Spülen mit Wasser - Nachspülen mit Wasser oder sogar mit voll entsalztem Wasser.

[0038] Für den Schritt des Reinigens und Phosphatierens wird vorzugsweise mit einer Spritzzeit über 0,5 bis 4 Minuten, besonders bevorzugt über 0,8 bis 3 Minuten, ganz besonders bevorzugt über 1 bis 2 Minuten mit einem Spritzdruck im Bereich von 0,3 bis 2,5 bar gearbeitet. Alternativ können die Metallteile auch in ein Bad über eine Zeit von 1 bis 10 Minuten, besonders über 1,5 bis 6 Minuten getaucht werden. Bei einem Verfahren mit einer 4-Zonen-Anlage beziehen sich die genannten Zeiten auf die Summe der Phosphatierungszeiten beim Vorreinigen/Phosphatieren und Reinigen/Phosphatieren.

[0039] Das Reinigen und Phosphatieren kann wie bei c) auch in zwei direkt aufeinanderfolgenden Bädern durchgeführt werden: Hierbei empfiehlt es sich, im ersten Bad eine höhere Gesamtsäurepunktzahl einzustellen als im zweiten Bad und darauf zu achten, dass der Gehalt an freier Säure in beiden Bädern möglichst Null ist.

[0040] Das Spülen erfolgt vorzugsweise über 20 bis 80 Sekunden mit einem Spritzdruck von 0,3 bis 2,5 bar. Es genügt ein unbeheiztes Bad mit Frischwasserzulauf von Stadtwasserqualität. Stadtwasserqualität ist bevorzugt, um eine größere Pufferwirkung zu haben.

[0041] Das Nachspülen kann über 20 bis 80 Sekunden mit einem Spritzdruck von 0,3 bis 2,5 bar erfolgen. Vorzugsweise wird hierbei vollentsalztes Wasser eingesetzt. Hierbei soll die Salzfracht durch geeignete Maßnahmen wie z.B. nachgeschalteten Sprühling mit vollentsalztem Wasser möglichst stark reduziert werden. Nach dem letzten Sprüh-schritt sollte das Abtropfwasser einen Wert der elektrischen Leitfähigkeit wegen der nachfolgenden Elektrotauchlackierung von 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ nicht überschreiten.

[0042] Üblicherweise werden die so vorbehandelten Metallteile unmittelbar in die Elektrotauchlackanlage eingefahren. Das Trocknen kann dann üblicherweise entfallen.

[0043] Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise für Metallteile - insbesondere für solche von komplexer Geometrie - verwendet. Beschichtet werden insbesondere Metallteile aus Eisen- oder Stahlwerkstoffen, Aluminium oder Aluminiumlegierungen, Magnesiumlegierungen oder verzinkten Metallteilen, wobei die Verzinkungsschicht auch aus Al- oder/und Zn-reichen Legierungen bestehen kann. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich insbesondere für einfache Baustähle wie z.B. St 370 gut anwenden.

[0044] Die Alkaliphosphatschicht kann, wenn auch aus der Metalloberfläche durch Beizwirkung herausgelöste Ionen am Schichtaufbau beteiligt sind, als Konversionsschicht bezeichnet werden. Sie eignet sich hervorragend als temporärer Lagerschutz und als Haftgrund für Lackierungen. Die Alkaliphosphatschicht weist vorzugsweise eine Dicke im Bereich von 0,05 bis 1,4 μm , insbesondere im Bereich von 0,15 bis 0,8 μm , und ein Schichtgewicht im Bereich von 0,1 bis 1,6 g/m^2 , vorzugsweise im Bereich von 0,15 bis 1,4 g/m^2 , besonders bevorzugt im Bereich bis 1,2 g/m^2 , auf. Schichtdicke bzw. Schichtgewicht werden im getrockneten und gehärteten Zustand bestimmt. Die Phosphatschicht ist oft amorph oder fast amorph ausgebildet. Die Alkaliphosphatschicht weist erhöhte Gehalte auf an Phosphaten/Oxiden/Hydroxiden der hauptsächlich in der Metalloberfläche befindlichen Metalle wie z.B. Aluminium, Eisen oder/und Zink.

[0045] Auf der Alkaliphosphatschicht können Lackschichten mit einer Schichtdicke im Bereich von 0,3 bis 100 μm , vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 60 μm , besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 20 μm , insbesondere durch kathodische oder anodische Tauchlackierung, und ggf. durch mindestens eine nachfolgende Lackierung aufgebracht werden. Vorzugsweise liegt die Dicke einer auf die Alkaliphosphatschicht aufgetragenen Tauchlackschicht nur im Bereich von 4 bis 12 μm , besonders bevorzugt im Bereich von 6 bis 10 μm . Nach dem Stand der Technik hat die erste

auf die Alkaliphosphatschicht aufgebraute Tauchlackschicht oft ein Schichtgewicht im Bereich von 18 bis 22,5 g/m², was unter der Annahme einer Dichte der eingebrannten Lackschicht von 1,5 g/cm³ einer gemittelten Schichtdicke im Bereich von 12 bis 15 µm entspricht, oder sogar noch höhere Schichtgewichte, während bei dem erfindungsgemäßen Verfahren an gleichartigen Metallteilen mit verdeckten Bereichen ein Schichtgewicht etwa im Bereich von 10 bis 17,5 g/m² erzielt werden kann, was unter der Annahme einer Dichte der eingebrannten Lackschicht von 1,5 g/cm³ einer gemittelten Schichtdicke im Bereich von 6,7 bis 11,7 µm entspricht.

[0046] Auf eine derartige Tauchlackschicht kann zusätzlich mindestens eine Lackschicht oder andersartige Organik-haltige Beschichtung oder/und eine Klebstoffschicht insbesondere mit lackierten Metallteilen wie z.B. in Form von Platten aufgebracht werden. Die zusätzliche Lackschicht hat hierbei üblicherweise dekorative Aufgaben und verbessert den Korrosionsschutz geringfügig oder manchmal auch erheblich; sie wird oft durch Pulverlackieren aufgetragen.

[0047] Mit einer Klebstoffschicht, die vorzugsweise auf die zusätzliche Lackschicht aufgebracht wird, können Metall- oder Kunststoffteile aufgeklebt werden, die vorteilhafterweise auch vorbehandelt oder/und lackiert sind. Diese aufgeklebten Teile haben z.B. bei Flachheizkörpern oft die Form von Platten.

[0048] Zum Ansetzen der Phosphatierungslösung kann erfindungsgemäß ein wässriges Konzentrat verwendet werden, das folgende Gehalte aufweist:

Mindestens ein Fällungsmittel zur Fällung von Sulfat-Ionen im Bereich von insgesamt 0,1 bis 20 g/L, Phosphationen im Bereich von 50 bis 300 g/L P₂O₅ sowie mindestens einen Beschleuniger, wobei der Gesamtgehalt dieser Beschleuniger ohne Nitrat im Bereich von 0 bis 100 g/L, wobei der Gehalt des einzelnen Beschleunigers außer bei Nitrat im Bereich von jeweils 0,1 bis 50 g/L liegt und wobei der Gehalt an Nitrat alternativ oder zusätzlich zu diesen Beschleunigern im Bereich von 1 bis 100 g/L liegt.

[0049] Vorzugsweise weist das erfindungsgemäße wässrige Konzentrat zusätzlich auch einen Gehalt auf von:

Mindestens einem Alkalimetall im Bereich von jeweils 0,01 bis 100 g/L, insbesondere von Natrium im Bereich von 1 bis 80 g/L, gegebenenfalls Ammonium im Bereich von 0,01 bis 3 g/L, gegebenenfalls Molybdänionen/Molybdat oder/und Wolframionen /Wolframat im Bereich von jeweils 1 bis 20 g/L berechnet als MoO₃ bzw. WO₃ oder/und mindestens ein anderes Oxidationsmittel, gegebenenfalls freie Fluoridionen im Bereich von 0,1 bis 20 g/L bzw, gegebenenfalls mindestens ein nichtionisches oder/und anionisches Tensid im Bereich von jeweils 0,5 bis 150 g/L oder/und gegebenenfalls von mindestens einem organischen Lösevermittler im Bereich von jeweils 0,5 bis 10 g/L.

[0050] Das erfindungsgemäße wässrige Konzentrat kann dadurch gekennzeichnet sein, dass es als Fällungsmittel mindestens ein Kation, ein Chelat, ein Komplex, ein Polyelektrolyt oder/und ein Polymer enthält, das mit Sulfat zu schwer- oder/und unlöslichen Verbindungen führt. Es kann als Fällungsmittel jeweils mindestens ein Kation oder/und eine Verbindung ausgewählt aus Barium, Calcium, Strontium und deren Verbindungen enthalten.

[0051] Daneben können auch andere Erdalkalimetallionen wie z.B. Magnesiumionen auftreten, die aber nur eine schwache, fast keine oder keine Wirkung als Fällungsmittel für Sulfat entfalten.

[0052] Durch Verdünnen des Konzentrats mit Wasser vorwiegend um den Faktor (5 - 20) : 1, vorzugsweise um den Faktor (8 - 15) : 1, kann die erfindungsgemäße Badlösung eingestellt werden.

[0053] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichteten metallischen Körper lassen sich als Heizkörperelemente, Heizkörper, Gestelle, Platten, Verkleidungen, Winkel, Komponenten im Fahrzeug- oder Flugzeuginnenbereich, Komponenten im Apparate- und Maschinenbau verwenden.

[0054] Das erfindungsgemäße Verfahren hat gegenüber den bisher beschriebenen und praktizierten Vorbehandlungsverfahren durch Alkaliphosphatieren den Vorteil, dass die Dicke der ersten Lackschicht deutlich verringert werden kann, ohne dass der Korrosionsschutz deswegen in jedem Fall beeinträchtigt wird.

[0055] Aufgrund des Zusatzes an Fällungsmittel und dem dadurch geringeren Gehalt an Sulfat in der Phosphatierungslösung ist es zu dichteren, geschlossenen Phosphatschichten gekommen. Es war überraschend, dass nicht nur die Spannung drastisch gesenkt und somit Energie und gleichzeitig ein hoher Anteil an Lack eingespart werden konnte, sondern dass auch ein besserer Umgriff des Lackes um Ecken und Kanten erfolgte.

[0056] Darüber hinaus ist es von Vorteil, wenn die Phosphatierungslösung bzw. die daraus entstehenden Abwässer arm oder frei an gelöstem Sulfat sind, weil Sulfatgehalte in Wässern z.B. wegen der Gefahr für Beton bzw. wegen der Abwasserverordnung möglichst gering gehalten werden sollten.

BEISPIELE:

[0057] Der Gegenstand der Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert:

[0058] In einer 6-Zonen-Anlage wurden folgende Parameter eingestellt:

1. Zone - Reinigen:

Behandlungszeit: 90 sec
Temperatur: 55 °C
Spritzdruck: 1,2 bar
Gesamtalkalität: 6 Punkte.

2. Zone - Spülen:

Behandlungszeit: 40 sec
Temperatur: unbeheizt, d.h. Raumtemperatur
Spritzdruck: 1,2 bar
Wasserqualität: Stadtwasser.

3. Zone - Alkaliphosphatieren:

Behandlungszeit: 180 sec
Temperatur: 58 °C
Spritzdruck: 1,2 bar
Gesamtsäure: 7 Punkte pH-Wert: 5,5.

4. Zone - Spülen:

Behandlungszeit: 30 sec
Temperatur: unbeheizt, d.h. Raumtemperatur
Spritzdruck: 1,2 bar
Wasserqualität: Stadtwasser.

5. Zone - Nachspülen:

Behandlungszeit: 30 sec
Temperatur: Unbeheizt, d.h. Raumtemperatur
Spritzdruck: 1,2 bar
Wasserqualität: Voll entsalztes Wasser.

6. Zone - Nachspülen mit Sprühring:

Behandlungszeit: 30 sec
Temperatur: Unbeheizt, d.h. Raumtemperatur
Spritzdruck: 1,2 bar
Wasserqualität: VEW = voll entsalztes Wasser.

7. Trocknen:

Durchlaufofen: 5 min
Temperatur: 80 °C.

[0059] Anschließend konnten die derart vorbehandelten Teile mit kathodischem Elektrotauchlack beschichtet werden, wobei die vorbehandelten Metallteile etwa bei Raumtemperatur lackiert wurden.

Substrate:

[0060] Die zu beschichtenden Substrate waren Musterbleche sowie Bleche für Heizkörper und Konvektorkörper aus

normalem Baustahl St 370 mit einer Länge von 29,0 cm.

[0061] Als Konzentrat wurde eine wässrige Zusammensetzung eingesetzt, die folgendermaßen zusammengesetzt war:

200	g/L P_2O_5
10	g/L NO_3
1	g/L Molybdat
80	g/L Na
10	g/L K
1	g/L Nitrobenzolsulfonat.

[0062] Als Lösung des Phosphatierungsbad wurde eine wässrige Zusammensetzung eingesetzt, die nach Verdünnen des Konzentrats mit Wasser folgendermaßen zusammengesetzt war:

20	g/L P_2O_5
1	g/L NO_3
0,3	g/L SO_4
0,1	g/L Molybdat
8	g/L Na
1	g/L K
0,003	g/L Fe
0,1	g/L Nitrobenzolsulfonat.

[0063] Dieses Bad enthielt vor Zugabe des Fällungsmittels 0,3 g/L Sulfat, nach Zugabe von 0,5 g/L Fällungsmittel auf Basis von $BaCl_2$ ging der Sulfatgehalt des Bades auf deutlich geringere Werte zurück. Hierbei wurde auf eine Überdosierung mit Fällungsmittel verzichtet. Die Fällung konnte hierbei mit $BaCl_2$ so eingestellt werden, dass etwa nur noch 0,05 g/L Sulfat nach der Sulfatfällung in der Badlösung enthalten war.

[0064] Bei einem Parallelversuch hierzu wurde einem Bad mit ebenfalls 0,5 g/L an Sulfat ein Fällungsmittel auf Basis von $CaCl_2$ mit einem Gehalt von 0,15 g/L zugesetzt. Die Fällung konnte hiermit so eingestellt werden, dass etwa nur noch 0,05 g/L Sulfat nach der Sulfatfällung in der Badlösung enthalten war.

[0065] Die mit dieser Badlösung erzeugten Phosphatschichten zeigten eine Schichtdicke im Bereich von 0,1 bis 0,4 μm und ein Schichtgewicht im Bereich von 0,2 bis 0,8 g/m^2 . Sie zeigten meistens eine bläulich-irisierende Färbung. Danach wurde eine möglichst dünne Elektrotauchlackbeschichtung aufgetragen. Die weiteren Untersuchungen erfolgten an jeweils 4 mit Tauchlack beschichteten Blechen mit jeweils 10 Schichtdickenmeßpunkten.

[0066] Es bestand die Aufgabe, die Oberflächen der Konvektoren von Heizkörpern durchzubeschichten. Die Konvektoren stellen, da sie innen im Heizkörper liegen, Faraday'sche Käfige dar, die elektrisch stärker abgeschirmt werden. Außerdem bestand die Aufgabe, das Lackgewicht für die Heizkörper einschließlich der Konvektoren, also auch die über die gesamte Oberfläche gemittelte Lackschicht, so gering als möglich zu halten.

[0067] Im Vorfeld von Untersuchungen an Heizkörpern wurden entsprechende Musterbleche alkaliphosphatiert und elektrotauchlackiert. Die Elektrotauchlackierung der Musterbleche erfolgte in einem Laborbecken, in dem jeweils zwei Musterbleche parallel zueinander im Abstand von 5 mm gehalten und an einer Stirnseite zusammen elektrisch kontaktiert werden, um in diesem Zustand bei 280 V über 200 sec elektrotauchlackiert zu werden. Es wurde an diesen Blechen nach der Beschichtung, Trocknung und Härtung die Lackschichtdicke an der Außenseite des Blechpaares und die Umgriffsweite der Lackschicht von oben in Längsrichtung in cm gemessen. Je größere Flächen hierbei lackiert wurden und je größer hierbei die Umgriffsweite war, desto besser eignete sich die Phosphatschicht als Untergrund für den Elektrotauchlack. Je größer die Umgriffsweite war, desto eher bestand eine Chance, die elektrische Spannung zum Lackieren in der Serie abzusenken und Lack pro Flächeneinheit einzusparen. Jeweils im trockenen Zustand direkt vor und nach der kathodischen Tauchlackierung wurden an den Musterblechen Schichtdickenmittelwerte und die Werte der Umgriffsweite als Umgriff des Lacks in Längsrichtung des Musterbleches bestimmt.

Tabelle 1:

Ergebnisse der unter gleichen Bedingungen beschichteten Bleche:		
Phosphatierungslösung	Schichtdicke in μm	Umgriffsweite in cm
1: Standardverfahren ohne Fällungsmittel	10,1	21,3

Tabelle 1: (fortgesetzt)

Ergebnisse der unter gleichen Bedingungen beschichteten Bleche:		
Phosphatierungslösung	Schichtdicke in μm	Umgriffsweite in cm
2: Standardverfahren mit Fällungsmittel auf Basis Ca und Polyelektrolyt	9,7	25,7
3: Standardverfahren mit Fällungsmittel auf Basis Ca	9,5	26,3
4: Standardverfahren mit Fällungsmittel auf Basis Ba	9,1	28,1

[0068] Selbst ein zur Beschichtung besonders problematischer Heizkörper von 600 mm Höhe und 1000 mm Breite, der parallel hierzu in gleichartiger Weise beschichtet wurde, ließ sich nach der erfindungsgemäßen Alkaliphosphatierung mit einer außerordentlich dünnen Elektrotacklackbeschichtung auf dem Konvektor durchbeschichten. Dieser Heizkörpertyp weist jeweils zwei außenliegende Wasserkanäle aus strukturierten Platten und zwei innenliegende Konvektorbleche auf, wodurch er über eine Vielzahl von abgeschirmten Flächen verfügt. Eine erfolgreiche Durchbeschichtung ist daher bei dünnen Elektrotacklacksschichten nicht ohne weiteres zu erreichen.

Patentansprüche

- Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen mit einer wässrigen sauren Alkaliphosphatierungslösung insbesondere vor der Abscheidung einer dünnen Elektrotacklacksschicht, wobei eine Schicht aus einer wässrigen, gegebenenfalls Sulfat-Ionen enthaltenden Alkaliphosphatierungslösung abgeschieden und im wesentlichen auf Basis von Phosphaten/Oxiden/Hydroxiden der hauptsächlich in der metallischen Oberfläche befindlichen Metalle wie z.B. Aluminium, Eisen oder/und Zink ausgebildet wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Alkaliphosphatierungslösung mindestens ein Fällungsmittel zur Fällung von Sulfat-Ionen bei einem pH-Wert im Bereich von mehr als 3,5 bis 7 zugesetzt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Fällung des in der Alkaliphosphatierungslösung enthaltenen Sulfats jeweils mindestens ein Kation, ein Chelat, ein Komplex, ein Polyelektrolyt oder/und ein Polymer zugesetzt wird, das mit Sulfat zu in Wasser schwerlöslichen oder/und unlöslichen Verbindungen führt.
- Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Phosphatierungslösung mindestens ein Kation oder/und mindestens eine Verbindung als Fällungsmittel zugesetzt wird wie z.B. Barium-, Calcium-, Strontium-Ionen, mindestens eine Bariumverbindung, mindestens eine Strontiumverbindung oder/und mindestens eine Calciumverbindung.
- Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Phosphatierungslösung Fällungsmittel in einem Gehalt von 0,001 bis 2 g/L anfangs zugesetzt wird oder/und in diesem Konzentrationsbereich in der Phosphatierungslösung gehalten wird.
- Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Lösung für die Abscheidung der Alkaliphosphatschicht einen Gehalt an Phosphat im Bereich von 1 bis 30 g P_2O_5 pro Liter aufweist.
- Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Lösung für die Abscheidung der Alkaliphosphatschicht einen Gehalt an Eisen im Bereich von 0,01 bis 1 g Fe pro Liter aufweist.
- Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Lösung für die Abscheidung der Alkaliphosphatschicht einen Gehalt an Mangan, Nickel oder/und Zink von jeweils weniger als 0,2 g pro Liter aufweist.
- Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Lösung für die Abscheidung der Alkaliphosphatschicht einen Gehalt an allen Alkalimetallionen im Bereich von 0,3 bis 10 g pro Liter oder/und an einzelnen Alkalimetallionen, insbesondere an Natrium, im Bereich von jeweils 0,001 bis 8,5 g pro Liter aufweist.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Lösung für die Abscheidung der Alkaliphosphatschicht einen Gehalt an Ammoniumionen im Bereich von 1 bis 200 mg pro Liter aufweist.
- 5 10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Lösung für die Abscheidung der Alkaliphosphatschicht einen Gehalt an freiem Fluorid im Bereich von 0 bis 500 mg pro Liter aufweist.
- 10 11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Lösung für die Abscheidung der Alkaliphosphatschicht einen Gehalt an Molybdänionen/Molybdat oder/und Wolframionen/Wolframat im Bereich von jeweils 0 bis 1,5 g pro Liter aufweist, berechnet als MoO_3 bzw. WO_3 .
- 15 12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Lösung für die Abscheidung der Alkaliphosphatschicht einen Gehalt an Nitrationen im Bereich von 0 bis 12 g pro Liter aufweist.
- 20 13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Lösung für die Abscheidung der Alkaliphosphatschicht einen Gehalt an mindestens einem Beschleuniger außer Nitrat, insbesondere einem Beschleuniger ausgewählt aus der Gruppe von Chlorat, Nitrit, Nitroguanidin, Nitrobenzolsulfonat und mindestens einem anderen Nitro-Gruppen enthaltenden Beschleuniger, wobei die Summe dieser Beschleuniger ohne Nitrat vorzugsweise im Bereich von 0 bis 10 g pro Liter liegt.
- 25 14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Lösung für die Abscheidung der Alkaliphosphatschicht einen Gehalt an mindestens einem nichtionischen oder/und anionischen Tensid im Bereich von 0,05 bis 15 g pro Liter aufweist.
- 30 15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Lösung für die Abscheidung der Alkaliphosphatschicht einen Gehalt an mindestens einem organischen Lösungsvermittler im Bereich von 0 bis 1 g pro Liter aufweist.
- 35 16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Lösung für die Abscheidung der Alkaliphosphatschicht eine Temperatur im Bereich von 30 bis 70 °C aufweist.
- 40 17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Lösung für die Abscheidung der Alkaliphosphatschicht einen pH-Wert im Bereich von 3,6 bis 7 aufweist.
- 45 18. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Lösung für die Abscheidung der Alkaliphosphatschicht eine Gesamtsäure-Punktzahl im Bereich von 2 bis 30 aufweist.
- 50 19. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Lösung für die Abscheidung der Alkaliphosphatschicht einen Gehalt an freier Säure von 0 bis zu 5 Punkten aufweist.
- 55 20. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** Metallteile insbesondere von komplexer Geometrie beschichtet werden, vorzugsweise Metallteile aus Eisen- oder Stahlwerkstoffen, Aluminium oder Aluminiumlegierungen, Magnesiumlegierungen oder verzinkten Metallteilen.
21. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** aus der wässrigen Lösung Alkaliphosphatschichten mit einer Schichtdicke im Bereich von 0,05 bis 1,4 μm abgeschieden werden, gemessen nach der Trocknung.
22. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** aus der wässrigen Lösung Alkaliphosphatschichten abgeschieden werden, auf denen Lackschichten mit einer Schichtdicke von 0,5 bis 60 μm durch kathodische oder anodische Tauchlackierung aufgebracht werden, gemessen nach Trocknung und Aushärtung.
23. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf die Tauchlackschicht zusätzlich eine Lackschicht oder eine andersartige Organik-haltige Beschichtung oder/und eine Klebeschicht insbesondere zusammen mit vorbehandelten oder/und lackierten Metall- oder/und Kunststoffteilen aufgebracht werden.

24. Wässriges Konzentrat zum Ansetzen einer wässrigen Alkaliphosphatierungslösung für die Abscheidung einer Alkaliphosphatschicht, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Konzentrat folgende Gehalte aufweist:

Mindestens ein Fällungsmittel zur Fällung von Sulfat-Ionen im Bereich von insgesamt 0,1 bis 20 g/L, Phosphationen im Bereich von 50 bis 300 g/L P_2O_5 sowie mindestens einen Beschleuniger, wobei der Gesamtgehalt dieser Beschleuniger ohne Nitrat im Bereich von 0 bis 100 g/L, wobei der Gehalt des einzelnen Beschleunigers außer bei Nitrat im Bereich von jeweils 0,1 bis 50 g/L liegt und wobei der Gehalt an Nitrat alternativ oder zusätzlich zu diesen Beschleunigern im Bereich von 1 bis 100 g/L liegt.

25. Wässriges Konzentrat nach Anspruch 24, **dadurch gekennzeichnet, dass** es als Fällungsmittel jeweils mindestens ein Kation, ein Chelat, einen Komplex, einen Polyelektrolyt oder/und ein Polymer enthält, das mit Sulfationen zu schwer- oder/und unlöslichen Verbindungen führt.

26. Wässriges Konzentrat nach Anspruch 25, **dadurch gekennzeichnet, dass** es als Fällungsmittel jeweils mindestens ein Kation oder/und eine Verbindung ausgewählt aus Barium, Calcium, Strontium und deren Verbindungen enthält.

27. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 23 beschichteten metallischen Körper als Heizkörperelemente, Heizkörper, Gestelle, Platten, Verkleidungen, Winkel, Komponenten im Fahrzeug- oder Flugzeuginnenbereich, Komponenten im Apparate- und Maschinenbau.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 03 02 8810

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 4 522 892 A (HOTTA WATARU ET AL) 11. Juni 1985 (1985-06-11) * Spalte 4, Zeile 5-33 * * Spalte 4, Zeile 66 - Spalte 5, Zeile 15 * * Spalte 5, Zeile 55 - Spalte 6, Zeile 5 * * Spalte 6, Zeile 30-37 * ---	1,2,8,9, 16,17,20	C23C22/36 C23C22/10 C25D11/36
X	EP 0 261 704 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 30. März 1988 (1988-03-30) * Seite 3, Zeile 36-43 * * Seite 4, Zeile 33-36 * * Seite 4, Zeile 53 - Seite 5, Zeile 11 * * Seite 5; Beispiel 1 * * Anspruch 5 * ---	1,2,8, 10,13, 16,17,20	
X	US 4 149 909 A (HAMILTON ANDREW J) 17. April 1979 (1979-04-17) * Spalte 3, Zeile 30-55 * * Spalte 8; Beispiel 1 * * Spalte 9-10; Tabelle II * ---	1,16,17, 20	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
X	EP 0 312 176 A (NIHON PARKERIZING) 19. April 1989 (1989-04-19) * Zusammenfassung * * Seite 2, Zeile 39 - Seite 3, Zeile 25 * * Beispiele 2,4 * -----	1	C23C C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 3. Mai 2004	Prüfer Haering, C
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 : nichtschriftliche 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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 03 02 8810

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

03-05-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4522892 A	11-06-1985	JP 1354639 C	24-12-1986
		JP 58181889 A	24-10-1983
		JP 61021317 B	26-05-1986
		AT 67798 T	15-10-1991
		AU 539629 B2	11-10-1984
		AU 1325583 A	20-10-1983
		CA 1246487 A1	13-12-1988
		DE 3382415 D1	31-10-1991
		EP 0092342 A2	26-10-1983
		KR 8902752 B1	26-07-1989
EP 0261704 A	30-03-1988	DE 3631759 A1	31-03-1988
		CA 1308338 C	06-10-1992
		DE 3767631 D1	28-02-1991
		EP 0261704 A1	30-03-1988
		GB 2195359 A ,B	07-04-1988
		JP 2604387 B2	30-04-1997
		JP 63157879 A	30-06-1988
		US 4849031 A	18-07-1989
US 4149909 A	17-04-1979	AR 221353 A1	30-01-1981
		AT 366722 B	10-05-1982
		AT 936178 A	15-09-1981
		AU 522077 B2	13-05-1982
		AU 4302779 A	05-07-1979
		BE 873233 A1	29-06-1979
		BR 7808565 A	28-08-1979
		CA 1124163 A1	25-05-1982
		DE 2856765 A1	05-07-1979
		EG 13872 A	30-09-1982
		ES 476491 A1	16-11-1979
		FR 2413480 A1	27-07-1979
		GB 2011954 A ,B	18-07-1979
		JP 54128950 A	05-10-1979
		JP 60022064 B	30-05-1985
		NL 7812661 A	03-07-1979
		NZ 189308 A	29-05-1981
		SE 7813463 A	01-07-1979
		ZA 7807355 A	27-12-1979
EP 0312176 A	19-04-1989	JP 1100281 A	18-04-1989
		JP 1871834 C	06-09-1994
		JP 5077750 B	27-10-1993
		AU 608374 B2	28-03-1991
		AU 2371588 A	20-04-1989
		BR 8805286 A	30-05-1989

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 03 02 8810

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

03-05-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0312176 A		CA 1321859 C	07-09-1993
		DE 3834480 A1	27-04-1989
		DE 3876744 D1	28-01-1993
		EP 0312176 A1	19-04-1989
		GB 2210900 A ,B	21-06-1989
		MX 169760 B	23-07-1993
		US 4927472 A	22-05-1990
		ZA 8807663 A	28-06-1989

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82