

(19)



(11)

**EP 4 382 641 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**12.06.2024 Patentblatt 2024/24**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):  
**C25D 9/08 (2006.01) C25D 11/36 (2006.01)**  
**C25D 5/48 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **22211916.6**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):  
**C25D 11/36; C25D 5/48; C25D 9/08**

(22) Anmeldetag: **07.12.2022**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC ME MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**BA**  
Benannte Validierungsstaaten:  
**KH MA MD TN**

(72) Erfinder:  
• **Wolpers, Michael**  
**40699 Erkrath (DE)**  
• **Posner, Ralf**  
**41540 Dormagen (DE)**  
• **Arnold, Andreas**  
**40723 Hilden (DE)**

(71) Anmelder: **Henkel AG & Co. KGaA**  
**40589 Düsseldorf (DE)**

(74) Vertreter: **Viering, Jentschura & Partner mbB**  
**Patent- und Rechtsanwälte**  
**Hamborner Straße 53**  
**40472 Düsseldorf (DE)**

(54) **VERFAHREN ZUR ELEKTROLYTISCHEN ABSCHIEDUNG EINER PHOSPHATSCHICHT AUF ZINKOBERFLÄCHEN**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen, vorzugsweise von legierungsverzinkten Stahlband-Oberflächen, durch Behandeln derselben im Tauchen oder Spritztauchen mit sauren, wässrigen Lösungen, die Magnesium-, Phosphat- und Nitrationen und zur weiteren Verbesse-

rung der Schichtbildung ggf. weitere Ionen ausgewählt aus Ammonium-Ionen, Alkalimetallionen und/oder Fluorid-Ionen enthalten können, wobei man gleichzeitig die Werkstücke kathodisch mit einem Gleichstrom behandelt.

**EP 4 382 641 A1**

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen, vorzugsweise von legierungsverzinkten Stahlband-Oberflächen, durch Behandeln derselben im Tauchen oder Spritztauchen mit sauren, wässrigen Lösungen, die Magnesium-, Phosphat- und Nitrationen und zur weiteren Verbesserung der Schichtbildung ggf. weitere Ionen ausgewählt aus Ammonium-Ionen, Alkalimetallionen und/oder Fluorid-Ionen enthalten können, wobei man gleichzeitig die Werkstücke kathodisch mit einem Gleichstrom behandelt. Hierdurch werden Phosphatschichten erzeugt, die bessere Korrosionseigenschaften besitzen als die hinlänglich bekannten Triktionphosphatierungen. Die gebildeten Phosphatschichten zeigen auch eine hohe Abriebfestigkeit.

**[0002]** Die Anwendung von elektrischem Strom bei Phosphatierverfahren ist an sich bekannt. So führt eine kathodische Behandlung beispielsweise zu einer Beschleunigung des Phosphatierverfahrens (vergleiche M. H. Abbas, Finishing, Oktober 1984, Seiten 30-31). Auf verzinkten Stahloberflächen lassen sich mit Hilfe saurer, wässriger Lösungen auf Basis von Aluminiumphosphat und/oder Magnesiumphosphat bzw. polykondensierter Phosphorsäure und gleichzeitiger Anwendung kathodischer Ströme Korrosionsschutzschichten abscheiden (vergleiche JP-A-77/047 537, JP-A-75/161 429 und JP-A-89/219 193). Ferner können mit Hilfe saurer Phosphatierungsbäder, welche Phosphorsäure, Mangan- und Kupfer-Ionen enthalten, unter gleichzeitiger Anwendung kathodischer Ströme auf Metalloberflächen Phosphatschichten mit hoher Abriebfestigkeit erzeugt werden (JP-A-87/260 073). Die JP-A-85/211 080 betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Korrosionsschutzschichten auf Metalloberflächen mit Hilfe von Zink-Phosphatierlösungen, unter zeitweiliger Anwendung eines kathodischen Stromes. Hierbei wird insbesondere auch an den Kanten der zu behandelnden Metalloberflächen eine korrosionsbeständige Schutzschicht erzeugt. Ein ähnliches Verfahren wird in der EP-A-0 171 790 beschrieben. Hierbei werden die Metalloberflächen im Anschluss an eine übliche Zink-Phosphatierung mit einer sauren, wässrigen Lösung behandelt, die Zink-, Phosphat- und Chlor-Ionen enthält, wobei man an die anodisch geschalteten Metalloberflächen gleichzeitig einen Gleichstrom anlegt.

**[0003]** Andererseits ist es dem Fachmann bereits seit geraumer Zeit bekannt, dass hohe Nickelanteile in Phosphatschichten zu einem besonders guten Korrosionsschutz führen. In diesem Zusammenhang ist jedoch auch bekannt, dass zur Erzielung hoher Nickelanteile in Phosphatschichten gleichfalls hohe Nickelanteile in den zu verwendenden Phosphatierlösungen erforderlich sind. Dies bedingt zum einen höhere Verfahrenskosten aufgrund des hohen Nickelpreises. Zum anderen müssen größere Mengen toxischer Nickel-Verbindungen aus den verbrauchten Phosphatierlösungen entsorgt werden, da in der Regel nur etwa 2 % des Nickels aus den Phosphatierlösungen in die Phosphatschichten eingebaut werden. So ist beispielsweise aus der WO-A-85/03 089 ein Hochnickel-Zinkphosphatierverfahren bekannt. Hierbei werden außerordentlich hohe Nickel-Konzentrationen zur Phosphatierung eingesetzt. Es wird allgemein darauf hingewiesen, dass ein Teil des Nickels prinzipiell durch eine Reihe einwertiger oder zweiwertiger Kationen ersetzt werden kann. Diese sind beispielsweise ausgewählt aus Cobalt, Mangan und Magnesium. Weiterhin wird ausgeführt, dass der Nickel-Gehalt der einzusetzenden Lösung wenigstens 1,0 g/l betragen muss. Das einzusetzende Verhältnis zwischen geringem Zink- und hohem Nickelgehalt ist ein wesentlicher Bestandteil der technischen Lehre.

**[0004]** Demgegenüber ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen bereitzustellen, bei welchem auf die Anwesenheit von kritischen Schwermetallen wie beispielsweise Zink, Nickel, Kupfer und Kobalt verzichtet werden kann.

**[0005]** Überraschenderweise wurde gefunden, dass mit einem Verfahren, wie nachfolgend beschrieben, auch in Abwesenheit von kritischen Schwermetallen wie beispielsweise Zink, Nickel, Kupfer und Kobalt gute Korrosionseigenschaften erzielt werden können beziehungsweise sogar gegenüber dem Stand der Technik verbesserte Korrosionseigenschaften realisierbar sind.

**[0006]** Dementsprechend betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen, vorzugsweise von elektrolytisch oder schmelztauchverzinkten Stahlband-Oberflächen, durch Behandeln derselben im Tauchen oder Spritztauchen mit sauren, wässrigen Lösungen, die Magnesium-, Phosphat- und Nitrationen enthalten, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man

a) mit Phosphatierlösungen arbeitet, die die folgenden Komponenten enthalten:

$\text{PO}_4^{3-}$ -Anionen im Bereich von 2 bis 50 g/l,  
 $\text{NO}_3^-$ -Anionen im Bereich von 0,1 bis 60 g/l,  
 $\text{Mg}^{2+}$ -Kationen im Bereich von 0,1 bis 20 g/l,

b) wobei man die folgenden Bedingungen einhält:

pH-Wert der Phosphatierlösungen im Bereich von 1,0 bis 5,0,  
 Temperatur der Phosphatierlösungen im Bereich von 10 bis 80 °C,  
 Behandlungsdauer im Bereich von 1 bis 300 sec,

c) und wobei man ferner während der Phosphatierung die Werkstücke kathodisch mit einem Gleichstrom einer Dichte im Bereich von 1 bis 150 mA/cm<sup>2</sup> behandelt.

5 **[0007]** In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Werkstück umfassend mindestens eine Metalloberfläche, phosphatiert mittels eines Verfahrens, wie hierin offenbart und beschrieben.

**[0008]** Weitere Ausgestaltungsformen der vorliegenden Erfindung sind in den angehängten Ansprüchen dargelegt.

**[0009]** "Mindestens zwei", wie hierin verwendet, schließt ein, ist aber nicht begrenzt auf, 2, 3, 4, 5, 6 und mehr. "Mindestens ein", wie hierin verwendet, schließt ein, ist aber nicht begrenzt auf, 1, 2, 3, 4, 5, 6 und mehr.

10 **[0010]** Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es von wesentlicher Bedeutung, dass man bei der Durchführung des Phosphatierverfahrens sämtliche der vorstehend aufgeführten Parameter einhält. Mit anderen Worten heißt dies, dass die kathodische Gleichstrombehandlung der Werkstücke während der Phosphatierung nur in entsprechenden, speziellen Phosphatierlösungen, die Magnesium-, Phosphat- und Nitrationen enthalten, wie sie vorstehend im Einzelnen definiert sind, zu dem erwünschten Ziel führt. Wenn im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung von Metalloberflächen die Rede ist, so werden darunter Werkstoff-Oberflächen aus Eisen, Stahl, Zink, Aluminium sowie Legierungen des Zinks oder des Aluminiums verstanden. Als Beispiele für Aluminium-Oberflächen und deren Legierungen seien Reinaluminium-, AlMg- und AlMgSi-Werkstoffe genannt. Als Legierungsbestandteile des Zinks sei beispielhaft Eisen, Nickel oder Kobalt angeführt. Unter dem Begriff Stahl wird un- bis niedrig-legierter Stahl verstanden, wie er beispielsweise in Form von Blechen für den Karosseriebau Verwendung findet. Auch legierungsbeschichtete Stähle, die beispielsweise mit Zink-/ Nickel-Legierungen oberflächenvergütet sind, zählen hierzu. Insbesondere eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zum Phosphatieren von elektrolytisch oder schmelztauchverzinkten Stahlbandoberflächen. Die Verwendung von verzinktem Stahl, speziell elektrolytisch verzinktem Stahl in Bandform, hat in den letzten Jahren sehr an Bedeutung gewonnen. Hierbei umfasst der Begriff "verzinkter Stahl" sowohl Verzinkungen durch elektrolytische Abscheidung als auch durch Schmelztauch-Applikation und bezieht sich generell auf sogenannte "Reinzinkschichten" als auch auf bekannte Zinklegierungen, insbesondere Zink/Nickel-Legierungen.

25 **[0011]** Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt vorzugsweise im sogenannten Tauchverfahren; generell ist es jedoch auch möglich, die erfindungsgemäßen Phosphatierlösungen durch Spritztauchen auf die Substratoberflächen aufzubringen. Die zu behandelnden Werkstücke werden für die Phosphatierbehandlung kathodisch geschaltet, wobei als Gegenelektrode vorzugsweise eine Elektrode aus Edelstahl Verwendung findet. Generell kann auch ein Metallbehälter des Phosphatierbades als Gegenelektrode dienen, ferner kommen auch Graphit-Elektroden oder prinzipiell alle aus dem einschlägigen Stand der Technik bekannten Elektroden-Materialien als Gegenelektrode in Frage.

30 **[0012]** Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden unter dem Begriff "Gleichstrom" nicht nur "reine" Gleichströme verstanden, sondern vielmehr auch praktisch gleichartige Ströme, beispielsweise solche, die durch Vollweggleichrichtung eines Einphasenwechselstroms oder durch Gleichrichtung eines Dreiphasenwechselstroms erzeugt werden können. Auch sogenannte pulsierende Gleichströme und zerhackte Gleichströme sind im Sinne der Erfindung anwendbar. Von Bedeutung im Sinne der Erfindung ist lediglich die Stromdichte des Gleichstroms, welche in dem vorstehend definierten Bereich liegen soll. Auf die Angabe von geeigneten Spannungswerten für den Gleichstrom, der im Sinne der vorliegenden Erfindung Verwendung finden soll, wird bewusst verzichtet, da unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Leitfähigkeiten der Phosphatierbäder einerseits und der geometrischen Anordnung der Elektroden andererseits ein unterschiedlicher Zusammenhang zwischen Strom und Spannung bestehen kann. Darüber hinaus sind für den Bildungsmechanismus der Phosphatierschichten Konzentrationsgradienten entscheidend, welche durch die Stromdichte und nicht durch die Badspannung bestimmt werden. Der Fachmann wird im Einzelfall für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens anhand der angegebenen Werte für die Stromdichte geeignete Spannungswerte auswählen.

40 **[0013]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung arbeitet man mit Phosphatierlösungen, die die folgenden Komponenten enthalten:

45 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Anionen im Bereich von 10 bis 40 g/l,

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Anionen im Bereich von 10 bis 50 g/l,

Mg<sup>2+</sup>-Kationen im Bereich von 1 bis 10 g/l.

50 **[0014]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens hält man bei der Phosphatierbehandlung der Werkstücke die folgenden Bedingungen ein:

pH-Wert der Phosphatierlösungen im Bereich von 2,0 bis 3,0,

55 Temperatur der Phosphatierlösungen im Bereich von 30 bis 70 °C, beispielsweise 30, 35, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65 oder 70 °C,

Behandlungsdauer im Bereich von 2 bis 90 Sekunden, beispielsweise 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85 oder 90 Sekunden.

**[0015]** Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es ferner bevorzugt, dass man während der Phosphatierung die Werkstücke kathodisch mit einem Gleichstrom einer Dichte von mindestens 5 mA/cm<sup>2</sup>, besonders bevorzugt mindestens 10 mA/cm<sup>2</sup>, ganz besonders mindestens 20 mA/cm<sup>2</sup>, jedoch vorzugsweise unterhalb von 100 mA/cm<sup>2</sup>, ganz besonders bevorzugt unterhalb von 70 mA/cm<sup>2</sup>, beispielsweise mit einer Dichte von 5 bis 100 mA/cm<sup>2</sup>, beispielsweise von 10 bis 70 mA/cm<sup>2</sup>, beispielsweise 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65 oder 69 mA/cm<sup>2</sup>.

**[0016]** Gemäß einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können die Phosphatierbäder ferner zusätzlich Alkalimetallionen und/oder Ammonium-Ionen enthalten. In verschiedenen bevorzugten Ausführungsformen enthalten erfindungsgemäße Phosphatierbäder entsprechend NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> und/oder K<sup>+</sup>-Kationen, vorzugsweise NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> und/oder K<sup>+</sup>-Kationen, besonders bevorzugt NH<sub>4</sub><sup>+</sup> und/oder K<sup>+</sup>-Kationen.

**[0017]** In diesem Sinne ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass man mit Phosphatierlösungen arbeitet, die zusätzlich Ammonium- und/oder Alkalimetallionen im Bereich von 0,1 bis 10 g/l, vorzugsweise von 0,5 bis 5 g/l, besonders bevorzugt mindestens 1 g/l, enthalten. Die zusätzliche Verwendung von Ammonium-Ionen und/oder Alkalimetallionen in den erfindungsgemäßen Phosphatierbädern bedingt eine Verbesserung der Schichtbildung.

**[0018]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthalten die Phosphatierbäder NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Kationen, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 10 g/l, besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 7 g/l. Es zeigt sich, dass in Anwesenheit von Ammonium-Ionen besonders feinkristalline Phosphatschichten erhalten werden.

**[0019]** Im Falle der Phosphatierung von Aluminium-legierten schmelztauchverzinkten Stahloberflächen, beispielsweise feuerverzinkten Stahlband der Sorten (Z), (ZM), (ZA), (AZ), (AS) oder (ZF), führt der Einsatz von Fluoridionen im erfindungsgemäßen Verfahren zu einem gleichmäßigeren Deckungsgrad der Phosphatierschichten. In diesem Zusammenhang ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass man mit Phosphatierlösungen arbeitet, die zusätzlich einfache oder komplexe Fluorid-Anionen im Bereich von 0,01 bis 2 g/l, vorzugsweise von 0,1 bis 1,5 g/l, enthalten. Bei der Phosphatierung von Oberflächen von Stahl oder Zink bzw. verzinktem Stahlband, das nicht Aluminium-legiert ist, beispielsweise elektrolytisch verzinkter Stahl der Sorte (ZE), ist die Anwesenheit von Fluorid-Anionen nicht erforderlich, jedoch stört die Anwesenheit von Fluorid-Anionen das erfindungsgemäße Phosphatier-Verfahren auch in diesen Fällen nicht. Die Fluorid-Anionen können erfindungsgemäß auch in Form komplexer Fluorverbindungen, beispielsweise Tetrafluoroborat oder Hexafluorosilicat, eingesetzt werden. In verschiedenen Ausführungsformen ist daher die Verwendung von Phosphatierbädern bevorzugt, in denen die Menge an komplexen Fluoridanionen, vorzugsweise SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>-Anionen, im Bereich von 0,1 bis 2 g/l, bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 1,5 g/l liegt. In verschiedenen anderen Ausführungsformen ist die Verwendung von Phosphatierbädern bevorzugt, in denen die Menge an F<sup>-</sup>-Anionen, im Bereich von 0,01 bis 2 g/l, bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 1,5 g/l liegt.

**[0020]** In verschiedenen Ausführungsformen sind Verfahren bevorzugt, in denen man mit Phosphatierlösungen arbeitet, die die folgenden Komponenten enthalten:

PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Anionen im Bereich von 5 bis 50 g/l, besonders bevorzugt 10 bis 40 g/l, ganz besonders bevorzugt 20 bis 40 g/l,  
NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Anionen im Bereich von 0,1 bis 60 g/l, besonders bevorzugt 10 bis 50 g/l, ganz besonders bevorzugt 20 bis 40 g/l,  
Mg<sup>2+</sup>-Kationen im Bereich von 0,1 bis 20 g/l, besonders bevorzugt 1,0 bis 15 g/l, ganz besonders bevorzugt 2,0 bis 10 g/l,  
sowie

Alkalimetallionen, vorzugsweise ausgewählt aus Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> und/oder K<sup>+</sup>-Kationen, besonders bevorzugt K<sup>+</sup>-Kationen, im Bereich von 0,1 bis 10 g/l, vorzugsweise von 0,5 bis 5 g/l, ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 3,5 g/l, oder NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Kationen im Bereich von 0,1 bis 10 g/l, vorzugsweise von 1 bis 7 g/l.

**[0021]** In verschiedenen Ausführungsformen sind Verfahren bevorzugt, in denen man mit Phosphatierlösungen arbeitet, die die folgenden Komponenten enthalten:

PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Anionen im Bereich von 5 bis 50 g/l, besonders bevorzugt 10 bis 40 g/l, ganz besonders bevorzugt 20 bis 40 g/l,  
NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Anionen im Bereich von 0,1 bis 60 g/l, besonders bevorzugt 10 bis 50 g/l, ganz besonders bevorzugt 20 bis 40 g/l,  
Mg<sup>2+</sup>-Kationen im Bereich von 0,1 bis 20 g/l, besonders bevorzugt 1,0 bis 15 g/l, ganz besonders bevorzugt 2,0 bis 10 g/l,

einfache oder komplexe Fluorid-Anionen im Bereich von 0,01 bis 2 g/l, vorzugsweise von 0,1 bis 1,5 g/l sowie Alkalimetallionen, vorzugsweise ausgewählt aus Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> und/oder K<sup>+</sup>-Kationen, besonders bevorzugt K<sup>+</sup>-Kationen, im Bereich von 0,1 bis 10 g/l, vorzugsweise von 0,5 bis 5 g/l, ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 3,5 g/l, oder NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Kationen im Bereich von 0,1 bis 10 g/l, vorzugsweise von 1 bis 7 g/l.

**[0022]** In verschiedenen Ausführungsformen sind Verfahren bevorzugt, in denen man mit Phosphatierlösungen arbeitet, die die folgenden Komponenten enthalten:

PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Anionen im Bereich von 5 bis 50 g/l,

NO<sup>3-</sup>-Anionen im Bereich von 0,1 bis 50 g/l,  
 Mg<sup>2+</sup>-Kationen im Bereich von 0,1 bis 10 g/l, sowie  
 SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>-Anionen, im Bereich von 0,1 bis 2 g/l, bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 1,5 g/l, und/oder F<sup>-</sup>-Anionen, im  
 Bereich von 0,01 bis 2 g/l, bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 1,5 g/l, sowie  
 5 Alkalimetallionen, vorzugsweise ausgewählt aus Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> und/oder K<sup>+</sup>-Kationen, besonders bevorzugt K<sup>+</sup>-Kationen,  
 im Bereich von 0,1 bis 10 g/l, vorzugsweise von 0,5 bis 5,0 g/l, ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 3,5 g/l, oder  
 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Kationen im Bereich von 0,1 bis 10 g/l, vorzugsweise von 1 bis 7 g/l.

**[0023]** Wie bereits ausgeführt, ist für die optimale Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens die Einhaltung  
 10 aller vorstehend genannten Parameter von wesentlicher Bedeutung. Hierzu zählt unter anderem der angegebene Bereich  
 des einzuhaltenden pH-Wertes. Sollte der pH-Wert des Phosphatierbades nicht im angegebenen Bereich liegen, so ist  
 es erforderlich, das Phosphatierbad auf pH-Werte im angegebenen Bereich durch Zugabe von Säure, beispielsweise  
 Phosphorsäure, oder aber durch Zugabe einer Lauge, beispielsweise Natronlauge, einzustellen. Sofern in den nach-  
 stehenden Beispielen Werte zum Gehalt der Phosphatierlösungen an freier Säure bzw. an Gesamtsäure angeführt sind,  
 15 so wurden diese in der in der Literatur beschriebenen Art und Weise ermittelt. Die sogenannte Punktzahl an freier Säure  
 wird dementsprechend definiert als die Anzahl ml von 0,1 N NaOH, die zur Titration von 10 ml Badlösung gegen Dime-  
 thylgelb, Methylorange oder Bromphenolblau erforderlich ist. Die Punktzahl der Gesamtsäure ergibt sich hiernach als  
 die Anzahl ml von 0,1 N NaOH, die bei der Titration von 10 ml Badlösung unter Verwendung von Phenolphthalein als  
 Indikator bis zur ersten Rosafärbung erforderlich ist. Die erfindungsgemäßen Phosphatierlösungen weisen in der Regel  
 20 Punktzahlen an freier Säure im Bereich von 0,5 bis 4 und an Gesamtsäure im Bereich von 10 bis 40 auf.

**[0024]** Die Herstellung der Phosphatierbäder zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt im  
 Allgemeinen in der üblichen Weise, die dem Fachmann an sich bekannt ist. Als Ausgangsprodukte zur Herstellung des  
 Phosphatierbades kommen beispielsweise die folgenden Verbindungen in Betracht: Magnesium: in Form von Ma-  
 gnesiumnitrat, Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxid oder Magnesiumhydroxycarbonat; Phosphat: vorzugsweise in  
 25 Form von Phosphorsäure; Nitrat: in Form der vorstehend genannten Salze, gegebenenfalls auch in Form des Natrium-  
 salzes; Alkalimetallionen: z.B. NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; Ammonium: z.B. NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Die gegebenenfalls im Bad zu verwen-  
 denden Fluoridionen werden bevorzugt in Form von Natriumfluorid oder in Form der vorstehend genannten komplexen  
 Verbindungen eingesetzt (z.B. MgSiF<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, NaF, NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>).

**[0025]** Die vorstehend genannten Verbindungen werden, in den für die Erfindung wesentlichen Konzentrationsberei-  
 30 chen, in Wasser aufgelöst; anschließend wird, wie gleichfalls vorstehend bereits gesagt, der pH-Wert der Phosphatie-  
 rungslösungen auf den gewünschten Wert eingestellt. Vor der eigentlichen Phosphatierungsbehandlung muss die zu  
 behandelnde Metalloberfläche vollständig wasserbenetzbar sein. Hierzu ist es im Allgemeinen erforderlich, die zu be-  
 handelnden Metalloberflächen nach an sich bekannten und im Stand der Technik hinreichend beschriebenen Verfahren  
 zu reinigen und zu entfetten. In verschiedenen Ausführungsformen ist weiterhin bevorzugt, dass man die zu phosphat-  
 35 tierenden Werkstücke zuvor einer an sich bekannten Aktivierungs-Vorbehandlung, insbesondere mit titanhaltigen Akti-  
 vierungslösungen, unterwirft. Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es ferner bevorzugt, nach einer Spülung der  
 gereinigten und entfetteten Werkstücke mit Wasser, vorzugsweise mit vollentsalztem Wasser, die zu phosphatierenden  
 Werkstücke einer an sich bekannten Aktivierungs-Vorbehandlung zu unterwerfen. Insbesondere werden in diesem  
 Kontext titanhaltige Aktivierungslösungen eingesetzt, wie sie beispielsweise in DE-A-20 38 105 oder DE-A-20 43 085  
 40 beschrieben werden. Demgemäß werden die anschließend zu phosphatierenden Metalloberflächen mit Lösungen be-  
 handelt, die als Aktivierungsmittel im wesentlichen Titansalze und Natriumphosphat, gegebenenfalls zusammen mit  
 organischen Komponenten, beispielsweise Alkylphosphonaten oder Polycarbonsäuren, enthalten. Als Titankomponente  
 kommen bevorzugt lösliche Verbindungen des Titans, wie Kaliumtitanfluorid und insbesondere Titanylsulfat, in Frage.  
 Als Natriumphosphat kommt im Allgemeinen Dinatriumorthophosphat zum Einsatz. Titanhaltige Verbindungen und Na-  
 45 triumphosphat werden in solchen Mengenverhältnissen verwendet, dass der Titangehalt mindestens 0,005 Gew.-%  
 beträgt, bezogen auf das Gewicht der titanhaltigen Verbindung und des Natriumphosphats.

**[0026]** Im Anschluss an diese Aktivierungsbehandlung erfolgt dann das eigentliche Phosphatierverfahren; die phos-  
 phatierten Metalloberflächen werden dann nachfolgend erneut mit Wasser, wiederum bevorzugt mit vollentsalztem  
 50 Wasser, gespült. Im bestimmten Fällen kann es von Vorteil sein, in einer nachfolgenden Verfahrensstufe die so erzeugten  
 Phosphatschichten zu passivieren. Eine solche Passivierung ist immer dann sinnvoll und von Vorteil, wenn die nach  
 dem erfindungsgemäßen Verfahren phosphatierten Metalloberflächen anschließend lackiert oder auf andere Weise mit  
 organischen Materialien beschichtet werden. Typische geeignete Passivierungen sind chromfreie saure wässrige Zu-  
 sammensetzungen auf der Basis wasserlöslicher komplexer Fluoride der Elemente Zr, Ti, Hf und/oder Si. Sofern jedoch  
 die phosphatierten Substrate anschließend zunächst einem mechanischen Verformungsprozess unterworfen und nach-  
 55 folgend erneut phosphatiert werden, wie dies zum Beispiel beim Karosseriebau in Frage kommt, so sollte eine Passi-  
 vierungsbehandlung unterbleiben.

**[0027]** Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens erzeugten Phosphatierschichten sind auf allen Gebieten, auf  
 denen Phosphatüberzüge angewendet werden, gut einsetzbar. Ein besonders vorteilhafter Anwendungsfall liegt in der

## EP 4 382 641 A1

Vorbereitung der Metalloberflächen für die Lackierung, beispielsweise durch Spritzlackierung oder Elektrotauchlackierung, oder für die Beschichtung mit organischen Folien.

**[0028]** Neben dem voranstehend beschriebenen Verfahren stellt ein Werkstück, umfassend mindestens eine Metalloberfläche, phosphatiert mittels eines Verfahrens wie hierin offenbart und beschrieben, einen weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung dar.

**[0029]** Alle Sachverhalte, Gegenstände und Ausführungsformen, die für erfindungsgemäße Verfahren beschrieben sind, sind auch auf diesen Erfindungsgegenstand anwendbar. Daher wird an dieser Stelle ausdrücklich auf die Offenbarung an entsprechender Stelle verwiesen mit dem Hinweis, dass diese Offenbarung auch für die vorstehenden erfindungsgemäßen Werkstücke gilt.

**[0030]** Im nachfolgenden Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Mittel in nicht limitierender Weise beschrieben.

### Beispiele

#### **Beispiel 1**

##### **[0031]**

Substrat: schmelztauchverzinktes (Z) Feinblech (Spezifikation: DX56+Z140MC)

Reinigung: 30 g/l BONDERITE® C-AK 2011 + 3 g/l BONDERITE® C-AD 1270 jeweils kommerziell erhältliche Reiniger der Fa. Henkel AG & Co. KGaA für 30 Sekunden im Spritzen (Druck: 2 bar) bei 50°C

Aktivierung: 1 g/l BONDERITE® M-AC 50 CF für 5 Sekunden im Tauchen bei 20°C

Mg-Elektrolyt: 25 g/l PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>  
4 g/l Mg<sup>2+</sup>  
6 g/l NO<sub>3</sub><sup>-</sup>  
1 g/l SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>  
pH eingestellt mit NH<sub>3</sub> auf 2,8

Kathodische Polarisation: 30 mA/cm<sup>2</sup>

Anode: Edelstahlblech der Spezifikation 1.4571

Dauer: 60 Sekunden

Kathodische Tauchlackierung: 20 µm (Cathoguard® 800 der Fa. BASF Coatings GmbH)

Verletzung: Ritz nach Clemen und Steinschlag Korrosionstest (PV 1210)

Phosphatierung	Delamination U/2 / mm	Steinschlag	Anmerkung
Tri 1	2,8	4	4 ≈ bis 58% abgeplatzte Fläche
Mg-Elektrolyt	1,2	3	3 ≈ bis 20% abgeplatzte Fläche
Tri 1: stromlose Triktion-Phosphatierung mit Bonderite® M-ZN 958 (Fa. Henkel AG & Co. KGaA) mit den oben genannten weiteren Verfahrensschritten der Reinigung, Aktivierung und Tauchlackierung			

**[0032]** Bei den angegebenen Werten handelt es sich um Mittelwerte, die anhand von drei Parallelproben erhalten wurden.

#### **Patentansprüche**

1. Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen, vorzugsweise von elektrolytisch oder schmelztauchverzinkten Stahlband-Oberflächen, durch Behandeln derselben im Tauchen oder Spritztauchen mit sauren, wässrigen Lösun-

## EP 4 382 641 A1

gen, die Magnesium-, Phosphat- und Nitrationen enthalten, **dadurch gekennzeichnet, dass** man

a) mit Phosphatierlösungen arbeitet, die die folgenden Komponenten enthalten:

- 5  
PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Anionen im Bereich von 2 bis 50 g/l,  
NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Anionen im Bereich von 0,1 bis 60 g/l,  
Mg<sup>2+</sup>-Kationen im Bereich von 0,1 bis 20 g/l,

b) wobei man die folgenden Bedingungen einhält:

- 10  
pH-Wert der Phosphatierlösungen im Bereich von 1,0 bis 5,0,  
Temperatur der Phosphatierlösungen im Bereich von 10 bis 80 °C,  
Behandlungsdauer im Bereich von 1 bis 300 sec,

15  
c) und wobei man ferner während der Phosphatierung die Werkstücke kathodisch mit einem Gleichstrom einer Dichte im Bereich von 1 bis 150 mA/cm<sup>2</sup> behandelt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man mit Phosphatierlösungen arbeitet, die die folgenden Komponenten enthalten:

- 20  
PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Anionen im Bereich von 10 bis 40 g/l,  
NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Anionen im Bereich von 5 bis 50 g/l,  
Mg<sup>2+</sup>-Kationen im Bereich von 1 bis 10 g/l.

25  
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** man bei der Phosphatierbehandlung der Werkstücke die folgenden Bedingungen einhält:

- 30  
pH-Wert der Phosphatierlösungen im Bereich von 2,0 bis 3,0,  
Temperatur der Phosphatierlösungen im Bereich von 30 bis 70 °C,  
Behandlungsdauer im Bereich von 2 bis 90 sec.

35  
4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** man während der Phosphatierung die Werkstücke kathodisch mit einem Gleichstrom einer Dichte von mindestens 5 mA/cm<sup>2</sup>, besonders bevorzugt mindestens 10 mA/cm<sup>2</sup>, ganz besonders mindestens 20 mA/cm<sup>2</sup>, jedoch vorzugsweise unterhalb von 100 mA/cm<sup>2</sup>, ganz besonders bevorzugt unterhalb von 70 mA/cm<sup>2</sup> behandelt.

40  
5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** man mit Phosphatierlösungen arbeitet, die zusätzlich Alkalimetallionen im Bereich von im Bereich von 0,1 bis 10 g/l, vorzugsweise von 0,5 bis 5 g/l, enthalten.

6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** man mit Phosphatierlösungen arbeitet, die zusätzlich NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Kationen im Bereich von 0,1 bis 10 g/l, vorzugsweise von 1 bis 7 g/l, enthalten

45  
7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** man mit Phosphatierlösungen arbeitet, die zusätzlich einfache oder komplexe Fluorid-Anionen im Bereich von 0,01 bis 2 g/l, vorzugsweise von 0,1 bis 1,5 g/l, enthalten.

50  
8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die zu phosphatierenden Werkstücke zuvor einer an sich bekannten Aktivierungs-Vorbehandlung, insbesondere mit titanhaltigen Aktivierungslösungen, unterwirft.

9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 als Vorbehandlung für eine nachfolgende Lackierung oder Beschichtung.

55  
10. Werkstück umfassend mindestens eine Metalloberfläche, phosphatiert mittels eines Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 22 21 1916

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 3 284 850 A1 (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORP [JP]) 21. Februar 2018 (2018-02-21)	1-7, 9, 10	INV. C25D9/08 C25D11/36 C25D5/48
Y	* Absatz [0019]; Beispiel B9; Tabelle 5 * * Absatz [0091] - Absatz [0093] * * Absatz [0115] - Absatz [0116] * * Absatz [0154] * * Absatz [0157] *	8	
Y	----- EP 0 459 541 A1 (METALLGESELLSCHAFT AG [DE]; PARKER STE CONTINENTALE [FR]) 4. Dezember 1991 (1991-12-04) * Zusammenfassung * * Seite 4, Zeilen 20-26 *	8	
A	----- JP S49 28539 A (NIPPON STEEL CORP) 14. März 1974 (1974-03-14) * das ganze Dokument *	1-10	
A	----- EP 2 343 399 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 13. Juli 2011 (2011-07-13) * Absatz [0001] * * Absatz [0042] * * Absatz [0047] * * Absatz [0049] - Absatz [0050] * * Absatz [0052] - Absatz [0054] * * Absatz [0061] - Absatz [0063] *	1-10	RECHERCHIERTER SACHGEBIETE (IPC)  C25D C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>Den Haag</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>21. Mai 2023</b>	Prüfer <b>Telias, Gabriela</b>
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	

1  
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 22 21 1916

5 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.

21-05-2023

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
<b>EP 3284850</b>	<b>A1</b>	<b>21-02-2018</b>	<b>CN 107407001 A</b>	<b>28-11-2017</b>
			<b>EP 3284850 A1</b>	<b>21-02-2018</b>
			<b>ES 2738422 T3</b>	<b>22-01-2020</b>
			<b>JP 6119930 B2</b>	<b>26-04-2017</b>
			<b>JP WO2016167357 A1</b>	<b>27-04-2017</b>
			<b>KR 20170116079 A</b>	<b>18-10-2017</b>
			<b>TW 201702432 A</b>	<b>16-01-2017</b>
			<b>US 2018087172 A1</b>	<b>29-03-2018</b>
			<b>WO 2016167357 A1</b>	<b>20-10-2016</b>
-----				
<b>EP 0459541</b>	<b>A1</b>	<b>04-12-1991</b>	<b>BR 9101660 A</b>	<b>26-11-1991</b>
			<b>CA 2039901 A1</b>	<b>28-10-1991</b>
			<b>CZ 281471 B6</b>	<b>16-10-1996</b>
			<b>DE 4013483 A1</b>	<b>31-10-1991</b>
			<b>EP 0459541 A1</b>	<b>04-12-1991</b>
			<b>ES 2081420 T3</b>	<b>16-03-1996</b>
			<b>JP 3063920 B2</b>	<b>12-07-2000</b>
			<b>JP H04228579 A</b>	<b>18-08-1992</b>
			<b>MX 172859 B</b>	<b>17-01-1994</b>
			<b>PL 290031 A1</b>	<b>24-02-1992</b>
			<b>RU 2051988 C1</b>	<b>10-01-1996</b>
			<b>ZA 913133 B</b>	<b>30-12-1992</b>
-----				
<b>JP S4928539</b>	<b>A</b>	<b>14-03-1974</b>	<b>JP S533328 B2</b>	<b>06-02-1978</b>
			<b>JP S4928539 A</b>	<b>14-03-1974</b>
-----				
<b>EP 2343399</b>	<b>A1</b>	<b>13-07-2011</b>	<b>BR PI0919974 A2</b>	<b>15-12-2015</b>
			<b>CA 2742002 A1</b>	<b>06-05-2010</b>
			<b>CN 102197160 A</b>	<b>21-09-2011</b>
			<b>EP 2343399 A1</b>	<b>13-07-2011</b>
			<b>JP 5462467 B2</b>	<b>02-04-2014</b>
			<b>JP 2010106334 A</b>	<b>13-05-2010</b>
			<b>RU 2011121882 A</b>	<b>10-12-2012</b>
			<b>US 2011305840 A1</b>	<b>15-12-2011</b>
<b>WO 2010050131 A1</b>	<b>06-05-2010</b>			
-----				

EPO FORM P0461

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

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- JP 52047537 A [0002]
- JP 50161429 A [0002]
- JP 1219193 A [0002]
- JP 62260073 A [0002]
- JP 60211080 A [0002]
- EP 0171790 A [0002]
- WO 8503089 A [0003]
- DE 2038105 A [0025]
- DE 2043085 A [0025]

**In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur**

- **M. H. ABBAS.** *Finishing*, Oktober 1984, 30-31 [0002]