

①



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

①

Veröffentlichungsnummer:

**0 154 367
B1**

②

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
14.09.88

⑤

Int. Cl.⁴: **C 23 C 22/17, C 23 C 22/36,
C 23 C 22/23**

②

Anmeldenummer: **85200192.4**

②

Anmeldetag: **15.02.85**

⑤

Verfahren zur Phosphatierung von Metallen.

③

Priorität: **09.03.84 DE 3408577**

④

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.09.85 Patentblatt 85/37

⑤

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
14.09.88 Patentblatt 88/37

⑧

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

⑥

Entgegenhaltungen:
**EP - A - 0 015 021
FR - A - 1 086 955**

**CHEMICAL ABSTRACTS, Band 99, Nr. 26, Dezember
1983, Seite 273, Nr. 216843u, Columbus, Ohio, US
CHEMICAL ABSTRACTS, Band 94, Nr. 22, Juni 1981,
Seite 280, Nr. 179325a, Columbus, Ohio, US**

⑦

Patentinhaber: **METALLGESELLSCHAFT AG,
Reuterweg 14 Postfach 3724, D-6000 Frankfurt/M.1 (DE)**

⑧

Benannte Vertragsstaaten: **CH DE IT LI NL SE AT**

⑦

Patentinhaber: **Société Continentale Parker, 51, Rue
Pierre, F-92111 Clichy (FR)**

⑧

Benannte Vertragsstaaten: **BE FR**

⑦

Erfinder: **Müller, Gerhard, Hopfenstrasse 29,
D-6450 Hanau am Main (DE)
Erfinder: Rausch, Werner, Dr., Ursemerstrasse 43,
D-6370 Oberursel (DE)**

⑦

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

EP 0 154 367 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Phosphatierung von Metallen, insbesondere von Stahl und verzinktem Stahl, im Spritzverfahren mittels einer wäßrigen, sauren Beschleuniger, Zink und gegebenenfalls Nickel enthaltenden Phosphatierungslösung und dessen Anwendung vor der Elektrotauchlackierung.

In der DE-OS 22 32 067 werden wäßrige saure Phosphatierungslösungen mit einem Gewichtsverhältnis von $Zn : PO_4 = 1 : (12 \text{ bis } 110)$ zur Oberflächenbehandlung von Metallen, insbesondere Eisen und Stahl, beschrieben. Der gegenüber den üblichen Phosphatierbädern verringerte Zinkgehalt führt zu verbesserten dünnen und gleichmäßigen Phosphatüberzügen, die sehr haftfest und beständig und als Grundlage für die anschließende Elektrotauchlackierung besonders geeignet sind.

Aus der PCT-Publikation WO 84/00386 sind Phosphatierungslösungen mit 0,2 bis 0,6 g/l Zn und Ni in einem Verhältnis von 5,2 bis 16 Mol Ni zu 1 Mol Zn bekannt, die Phosphatschichten mit einer besonders hohen Beständigkeit gegen Auflösung in Alkali aufweisen.

Die japanische Patentpublikation (gemäß Chemical Abstracts 99/216843 u) 58 144 477 beschreibt Spritzphosphatierlösungen für Stahl mit einem Gehalt an 0,1 bis 0,5 g/l Zn, 15 bis 30 g/l Phosphat und 0,01 bis 0,2 g/l Nitrit. Die damit erzeugten Phosphatschichten sind insbesondere als Vorbehandlung für eine anschließende kathodische Elektrotauchlackierung gut geeignet.

Nachteilig an den bekannten Verfahren mit Zinkkonzentrationen im Phosphatierbad von 0,1 bis 0,6 g/l ist, daß sie bei der Anwendung im Spritzen auf Stahl häufig zu ungleichmäßigen Phosphatschichten mit teils grauer, teils grünlich-bläulich irisierender Farbe führen. Diese Ungleichmäßigkeiten können sich im anschließend aufgetragenen Elektrotauchlack markieren und teure Nacharbeiten verursachen. Ferner genügt die Lackhaftung bei Beanspruchung durch z. B. Biegung oder durch längeren Kontakt mit Wasser nicht immer den gestellten Anforderungen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren bereitzustellen, das die Nachteile der bekannten Verfahren nicht aufweist und gleichmäßige, einheitliche Phosphatschichten mit verbesserter Lackhaftung ausbildet.

Die Aufgabe wird gelöst, indem man das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet, daß die Metalloberflächen mit einer wäßrigen sauren Phosphatierungslösung in Berührung gebracht werden, die

0,2 bis 0,5 g/l Zn^{++}
 0 bis 1 g/l Ni^{++}
 0 bis 20 g/l P_2O_5
 0,05 bis 0,2 g/l NO_2^- und/oder
 0,1 bis 1 g/l Nitrobenzolsulfonat

und mindestens einen Aktivator aus der Gruppe Formiat, Nitritotriacetat, Trichloracetat und Ethylendiamintetraacetat enthält.

Zwar ist es aus der FR-1 086 955 bekannt, Lösun-

gen zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf Metalloberflächen, die neben Phosphat Oxidationsbeschleuniger und z. B. Zink enthalten, alpha-Aminopolycarbonsäure, wie Ethylendiamintetraacetat oder Nitritotriacetat, zuzusetzen. Jedoch handelt es sich dabei um hochzinkhaltige Lösungen mit z. B. 2,5 bis 5 g/l Zink. Darüber hinaus dient der Zusatz der Erhöhung des Schichtgewichtes.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere für die Behandlung von Eisen, Stahl und verzinktem Stahl gedacht. Es eignet sich jedoch außerdem für die Phosphatierung von Zinklegierungen, Aluminium und Aluminiumlegierungen.

Die Behandlung erfolgt im Spritzverfahren, wobei die Kontaktzeiten für Eisen, Stahl und Aluminium beispielsweise 90 bis 240 sec, die für Zink beispielsweise 5 bis 240 sec betragen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird meist bei Badtemperaturen zwischen 30 und 60 °C eingesetzt.

Die Zugabe von Nickel zum Phosphatierbad wirkt sich in der Regel günstig auf die Phosphatierungsgeschwindigkeit, die Schichtbildung auf schwerer phosphatierbaren Stahloberflächen, auf die Phosphatierung von Zinkoberflächen und auf die Korrosionsschutzeigenschaften aus.

Zur Einstellung des Phosphatiergleichgewichtes enthalten die im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Phosphatierungslösungen vorzugsweise Alkaliionen, z. B. Na, K, Li, NH_4 , und erforderlichenfalls weitere Anionen, z. B. NO_3 , Cl, SO_4 . Die Bäder können ferner weiter in der Phosphatiertechnik bekannte Kationen, wie Co, Cu, Mn, Ca, Mg und Fe, enthalten.

Als Oxidationsbeschleuniger werden beim erfindungsgemäßen Verfahren Nitrit und/oder Nitrobenzolsulfonat verwendet. Die Mitverwendung weiterer Oxidationsbeschleuniger, z. B. Clorat, ist möglich und kann vorteilhaft sein.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, die Metalloberfläche mit einer Phosphatierungslösung in Berührung zu bringen, die mindestens einen weiteren Aktivator aus der Gruppe Fluorid, Hexafluorosilikat, Tetrafluoroborat, Glykolat, Citrat, Tartrat und kondensiertes Phosphat enthält.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Aktivatoren wirken beschleunigend und vergleichsmäßigend auf die Schichtbildung und steuern das Flächengewicht der Phosphatschichten. Die Zugabe kann z. B. über die entsprechenden Säuren oder auch Alkalisalze erfolgen. Für die Aktivatoren gelten folgende vorzugsweise Konzentrationen in der Phosphatierungslösung: 0,5 bis 3 g/l Fluorid; 1 bis 5 g/l Hexafluorosilikat; 3 bis 10 g/l Tetrafluoroborat; 5 bis 15 g/l Formiat; 0,3 bis 5 g/l Glykolat; 0,3 bis 3 g/l Nitritotriacetat; 2 bis 15 g/l Trichloracetat; 0,1 bis 3 g/l Ethylendiamintetraacetat; 0,01 bis 0,5 g/l Citrat; 0,03 bis 0,8 g/l Tartrat; 0,03 bis 0,3 g/l kondensiertes Phosphat, wie Pyro-, Tripoly- und Hexametaphosphat.

Das Flächengewicht der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auf Stahl erzeugten Phosphatschichten liegt meist zwischen 0,8 und 2,5 g/m². Um die Ausbildung besonders dünner feinkristalliner

Phosphatschichten weiter zu unterstützen, empfiehlt sich die Anwendung von Aktivierungsmitteln, z. B. auf Titanphosphatbasis, im Vorspülbad oder der letzten Reinigerstufe.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Phosphatschichten eignen sich prinzipiell für alle Zwecke, für die Phosphatschichten geeignet sind. In Verbindung mit einer Lackierung, bewirken die Schichten eine ungewöhnlich starke Verbesserung der Beständigkeit des Lackfilmes gegen Lackunterwanderung bei korrosiver Beanspruchung sowie eine erhebliche Erhöhung der Lackhaftung zum metallischen Untergrund bei Kratz-, Schlag-, und Biegebeanspruchung. Diese Vorteile werden besonders bei der Elektrotacklackierung, insbesondere bei der kathodischen Elektrotacklackierung, deutlich, weshalb das Verfahren vorzugsweise als Vorbereitung für diese Lackierart angewendet wird. Praktische Anwendung findet das erfindungsgemäße Verfahren z. B. für die Phosphatierung von Autokarosserien.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand der folgenden Beispiele beispielsweise und näher erläutert.

Beispiele

Mit mildalkalischem, aktivierendem Reiniger im Spritzverfahren entfettete und anschließend mit Wasser gespülte Karosseriestahlbleche wurden mit den nachstehenden Phosphatierungslösungen zwei min bei 55 °C im Spritzen behandelt, danach mit Wasser gespült, mit verdünnter Cr(VI)/Cr(III)-Lösung passivierend nachgespült, mit vollentsalztem Wasser abgebraust und zum Teil getrocknet und zum Teil kathodisch elektrotacklackiert. Die Phosphatierungslösungen gemäß 1 bis 7 enthielten übereinstimmend

0,5 g/l Ni
14 g/l P₂O₅
1,5 g/l ClO₃
0,1 g/l NO₂

sowie die tabellarisch angegebenen Zinkgehalte.

Die Phosphatierungslösungen gemäß 8 bis 11 enthielten

0,4 g/l Zn
0,5 g/l Ni
14,0 g/l P₂O₅
1,5 g/l ClO₃
0,1 g/l NO₂

sowie zusätzlich die tabellarisch genannten Aktivatorgehalte. Die genannten Phosphatierungslösungen waren jeweils mit Alkali auf das Phosphatiergleichgewicht eingestellt.

Die Ergebnisse der Phosphatierbehandlung sind in Form der Schichtbeurteilung nachfolgend zusammengestellt.

Tabelle

Phosphatierungs- lösung		Schichtbeurteilung
1	0,1 g/l Zn	blau irisierend
2	0,2 g/l Zn	ca. 80% blau irisierend ca. 20% grau feinkristallin
3	0,3 g/l Zn	ca. 60% blau irisierend ca. 40% grau feinkristallin
4	0,4 g/l Zn	ca. 30% blau irisierend ca. 70% grau feinkristallin
5	0,5 g/l Zn	ca. 20% blau irisierend ca. 80% grau feinkristallin
6	0,6 g/l Zn	ca. 5% blau irsisierend ca. 95% grau feinkristallin
7	0,7 g/l Zn	grau feinkristallin
8	7 g/l Formiat	grau feinkristallin
9	1 g/l Nitrilotriacetat	grau feinkristallin
10	10 g/l Trichloracetat	grau feinkristallin
11	0,3 g/l Ethylendiamin- tetraacetat	grau feinkristallin

Die Schichtbeurteilung zeigt an den Beispielen 8 und 11 deutlich die Vorteile der erfindungsgemäßen Arbeitsweise im Vergleich zu den Beispielen 1 bis 6 nach dem Stand der Technik. Aufgrund unterschiedlicher chemischer Oberflächenaktivität von Stahlblechen aus verschiedenen Walzchargen unterliegt der Absolutwert der visuellen Beurteilung gewissen Schwankungen, ohne jedoch die relativen Unterschiede wesentlich zu beeinflussen.

Auch in nitrithaltigen, chloratfreien Phosphatierungslösungen sowie solchen mit Nitrobenzolsulfonat, gegebenenfalls zusammen mit Nitrit, ergaben sich ähnliche Schichtbeurteilungen.

Die gemäß Beispiel 1 bis 6 phosphatierten Stahlbleche führten nach der kathodischen Elektrotacklackierung zu einem Lackfilm mit unruhiger Oberflächenstruktur, während auf den gemäß Beispiel 7 bis 11 phosphatierten Stahlblechen gleichmäßige Lackfilme abzuschneiden waren.

Ein Teil der kathodisch lackierten Bleche wurde mit einem Automobillackaufbau von insgesamt etwa 100 µm versehen und nach verschiedenen Methoden geprüft. Die Ergebnisse der erfindungsgemäß behandelten Bleche hinsichtlich VW-Steinschlag mit Salzsprühstest, Gitterschnitt nach Schwitzwasserbeanspruchung und Biegung über den konischen Dorn sind sehr gut und verhalten sich deutlich besser als die Beispiele 4 und 7 des Standes der Technik.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Phosphatierung von Metallen, insbesondere von Stahl und verzinktem Stahl, im Spritzverfahren mittels einer wässrigen, sauren Beschleuniger, Zink und gegebenenfalls Nickel enthal-

tenden Phosphatierungslösung, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberfläche mit einer Phosphatierungslösung in Berührung gebracht wird, die

0,2 bis 0,5 g/l Zn^{++}
 0 bis 1 g/l Ni^{++}
 8 bis 20 g/l P_2O_5
 0,05 bis 0,2 g/l NO_2^- und/oder
 0,1 bis 1 g/l Nitrobenzolsulfonat

und mindestens einen Aktivator aus der Gruppe Formiat, Nitrilotriacetat, Trichloracetat und Ethylendiamintetraacetat enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberfläche mit einer Phosphatierungslösung in Berührung gebracht wird, die mindestens einen weiteren Aktivator aus der Gruppe Fluorid, Hexafluorosilikat, Tetrafluoroborat, Glykolat, Citrat, Tartrat und kondensiertes Phosphat enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberfläche mit einer Phosphatierungslösung in Berührung gebracht wird, die den Aktivator in einer Menge von

0,5 bis 3 g/l Fluorid
 1 bis 5 g/l Hexafluorosilikat
 3 bis 10 g/l Tetrafluoroborat
 5 bis 15 g/l Formiat
 0,3 bis 5 g/l Glykolat
 0,3 bis 3 g/l Nitrilotriacetat
 2 bis 15 g/l Trichloracetat
 0,1 bis 3 g/l Ethylendiamintetraacetat
 0,01 bis 0,5 g/l Citrat
 0,03 bis 0,8 g/l Tartrat
 0,03 bis 0,3 g/l kondensiertes Phosphat

enthält.

4. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 auf die Vorbereitung von Metalloberflächen für die Elektrotauchlackierung, insbesondere die kathodische Elektrotauchlackierung.

Claims

1. Process for phosphatizing metals, in particular steel and galvanized steel, by a spray-treatment using an aqueous, acid phosphatizing solution, containing accelerator, zinc and eventually nickel, characterized in that the metal surfaces are brought in contact with a phosphatizing solution containing

0,2 to 0,5 g/l Zn^{++}
 0 to 1 g/l Ni^{++}
 8 to 20 g/l P_2O_5
 0,05 to 0,2 g/l NO_2^- and/or
 0,1 to 1 g/l nitrobenzene-sulfonate

and at least one activator selected from the group consisting of formate, nitrilotriacetate, trichloracetate and ethylendiamintetraacetate.

2. Process according to claim 1, characterized in

that the metal surfaces are brought in contact with a phosphatizing solution containing at least one further accelerator selected from the group consisting of fluoride, hexafluorosilicate, tetrafluoroborate, glycolate, citrate, tartrate and condensed phosphate.

3. Process according to claim 1 or 2, characterized in that the metal surfaces are brought in contact with a phosphatizing solution containing the activator in an amount of

0,5 to 3 g/l fluoride
 1 to 5 g/l hexafluorosilicate
 3 to 10 g/l tetrafluoroborate
 5 to 15 g/l formate
 0,3 to 5 g/l glykolat
 0,3 to 3 g/l nitrilotriacetate
 2 to 15 g/l trichloracetate
 0,1 to 3 g/l ethylendiamintetraacetate
 0,01 to 0,5 g/l citrate
 0,03 to 0,8 g/l tartrate
 0,03 to 0,3 g/l condensed phosphate

4. Use of the process according to one or more of the claims 1 to 3 for the preparation of metal surfaces prior to electroimmersion-coating, particularly to cathodic electroimmersion-coating.

Revendications

1. Procédé pour la phosphatation de métaux, en particulier d'acier et acier galvanisé, dans le procédé par pistelage, au moyen d'une solution aqueuse acide de phosphatation contenant un accélérateur, du zinc et éventuellement du nickel, caractérisé en ce que l'on met la surface métallique en contact avec une solution de phosphatation qui contient

0,2 à 0,5 g/litre de Zn^{++}
 0 à 1 g/litre de Ni^{++}
 8 à 20 g/litre de P_2O_5
 0,05 à 0,2 g/litre de NO_2^- et/ou
 0,1 à 1 g/litre de nitrobenzènesulfonate,

et au moins un activateur choisi parmi un formiate, un nitrilotriacétate, un trichloracétate et un éthylène-diaminetétraacétate.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on met surface métallique en contact avec une solution de phosphatation qui contient au moins un autre activateur, choisi parmi un fluorure, un hexafluorosilicate, un tétrafluoroborate, un glycolate, un citrate, un tartrate et un phosphate condensé.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on met la surface métallique en contact avec une solution de phosphatation qui contient l'activateur en une quantité de

fluorure 0,5 à 3 g/l
 hexafluorosilicate 1 à 5 g/l
 tétrafluoroborate 1 à 10 g/l
 formiate 5 à 15 g/l
 glycolate 0,3 à 5 g/l

nitrilotriacétate	0,3 à 3 g/l
trichloracétate	2 à 15 g/l
éthylènediaminetétraacétate	0,1 à 3 g/l
citrate	0,01 à 0,5 g/l
tartrate	0,03 à 0,8 g/l
phosphate condensé	0,03 à 0,3 g/l

4. Application du procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, à la préparation de surfaces métalliques pour la peinture par électrodéposition, en particulier la peinture par électrodéposition cathodique.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5