



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 23 F

7/08

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

629 539

②① Gesuchsnummer: 6078/77

②② Anmeldungsdatum: 16.05.1977

③③ Priorität(en): 19.05.1976 DE 2622276

②④ Patent erteilt: 30.04.1982

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 30.04.1982

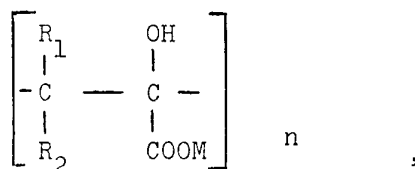
⑦③ Inhaber:
Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80
(DE)

⑦② Erfinder:
Dr. Claus Christ, Kelkheim (DE)
Dr. Joachim Kandler, Erftstadt-Lechenich (DE)

⑦④ Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

⑤④ **Verfahren zur Verminderung der Krustenbildung bei der Phosphatierung von Metallen.**

⑤⑦ Die Krustenbildung bei der Phosphatierung von Metallen mit einer Metallionen enthaltenden wässrigen Phosphatierungslösung, die einen pH-Wert zwischen 3,0 und 6,0 aufweist, wird durch Zugabe einer Poly- α -oxyacrylsäure vermindert. Die Poly- α -oxyacrylsäure hat die nachfolgende Formel

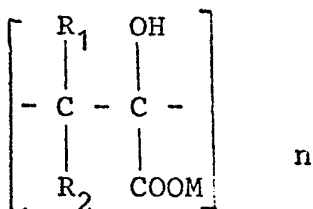


wobei die Symbole die im Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung haben. Die genannte Verbindung wird zugesetzt, bis sie noch im Wasser löslich ist.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Verminderung der Krustenbildung bei der Phosphatierung von Metallen mit einer Metallionen enthaltenden wässrigen Phosphatierungslösung, die einen pH-Wert zwischen 3,0 und 6,0 aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass der

Lösung ein Alkali oder Ammoniumsalz der Poly- α -oxyacrylsäure der Formel



zugesetzt wird, worin R_1 und R_2 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffzahl zwischen 1 und 3, M ein Alkalimetall oder eine Ammoniumgruppe bedeutet und n eine ganze Zahl zwischen 3 und einem höheren Wert darstellt, bis zu dem die Verbindung noch in Wasser löslich ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass das Poly- α -oxyacrylat in einer Menge von 0,005 bis 1 g/l zugesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass das Molekulargewicht des Poly- α -oxyacrylats nach Flory zwischen 5 000 und 140 000 liegt.

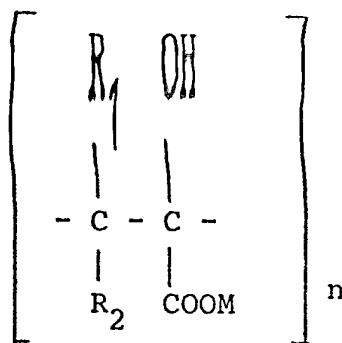
Es ist bekannt, Metalloberflächen zu phosphatieren, indem sie mit einem sauren Phosphatierungsmittel behandelt werden. Hierbei werden die Metalloberflächen mit einer wässrigen Lösung, die im allgemeinen Schwermetallionen und Phosphationen enthält, in Kontakt gebracht. Es können aber auch saure Alkaliphosphatlösungen eingesetzt werden. Üblicherweise wird hierbei nach dem Tauch- oder Spritzverfahren gearbeitet.

Während der Phosphatierungsreaktion kommt es nun zu einer Anreicherung der Phosphatlösung mit Schwermetallionen, die aus der Metalloberfläche herausgelöst werden. Diese Schwermetallionen führen allmählich zu einer fest haftenden Kruste in den Phosphatieranlagen. Besonders nachteilig ist diese Krustenbildung an Spritzvorrichtungen, Düsen und Heizaggregaten. Die Krustenbildung führt schliesslich soweit, dass der Durchsatz an Phosphatierlösung im Düsensystem erniedrigt wird, so dass eine gleichmässige Zufuhr der Phosphatierungslösung nach einiger Zeit nicht mehr gewährleistet ist. Es kommt dann zu Störungen in der Ausbildung des Phosphatüberzuges. Ausserdem bewirkt die Verkrustung an den Heizelementen einen ungenügenden Wärmeübergang, wodurch eine gleichmässige Temperaturführung erschwert wird. Phosphatieranlagen sind deshalb nur mit einem erhöhten Personalaufwand in einem guten Betriebszustand zu halten.

Es hat natürlich nicht an Versuchen gefehlt, dieser Schwierigkeiten Herr zu werden. So ist aus der DT-OS 2 402 702 ein Verfahren zur Phosphatierung von Metallen bekannt, bei dem die Krustenbildung durch Zusatz einer Lösung eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsproduktes oder dessen Salzes vermindert werden soll. Auch in der DT-OS 2 240 867 wird das Problem der Verminderung der Krustenbildung bei der Phosphatierung von Metallen behandelt und dort für die Behandlung von Metallen mit einer Zinkphosphatlösung der Zusatz von Kohlenhydraten vorgeschlagen.

Es wurde nun ein Verfahren zur Verminderung der Krustenbildung bei der Phosphatierung von Metallen mit einer Metallionen enthaltenden, wässrigen Phosphatierungslösung, die einen pH-Wert zwischen 3,0 und 6,0 aufweist, gefunden, bei

dem der Lösung ein Alkali- oder Ammoniumsalz der Poly- α -oxyacrylsäure der Formel



zugesetzt wird, worin R_1 und R_2 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffzahl zwischen 1 und 3, M ein Alkalimetall oder eine Ammoniumgruppe bedeutet und n eine ganze Zahl zwischen 3 und einem höheren Wert darstellt, bis zu dem die Verbindung noch in Wasser löslich ist.

Im allgemeinen reicht es nicht aus, wenn die Menge des Poly- α -oxyacrylats in der Phosphatierlösung weniger als 0,005 g/l beträgt. Andererseits ist es aber auch nicht notwendig, mehr als 1 g/l zuzusetzen. Sehr gute Ergebnisse werden immer dann erhalten, wenn Mengen zwischen 0,01 bis 0,2 g/l verwendet werden. Das Molekulargewicht des eingesetzten Polymeren, bestimmt nach der Relation von Flory (Vgl. L. Mandelkern und P. J. Flory, J. Chem. Physik, 1952, 20, Seiten 212 bis 214) soll im allgemeinen zwischen 5 000 und 140 000 liegen. Das bedeutet, dass im Falle des Natrium-poly- α -hydroxyacrylats n einen Wert in der vorstehend genannten Formel zwischen 45 und 1,275 besitzen soll. Vorzugsweise wird das Molekulargewicht nicht weniger als 10 000 ($n=90$) betragen.

Durch den Zusatz der Poly- α -oxyacrylate wird die Ablagerung von Metallkrusten zwar nicht vollständig verhindert, es zeigt sich aber eine bemerkenswerte Veränderung der Krustenbildung. Die Ablagerung wird nämlich jetzt nicht mehr als feste Kruste, sondern in Form eines leicht entfernbar Niederschlags oder Schlammes gebildet. Zwar ist auch jetzt noch von Zeit zu Zeit die Entfernung des Schlammes erforderlich, jedoch wird diese Reinigung in sehr einfacher Weise durchgeführt, beispielsweise durch einfaches Abspritzen der die Ablagerungen tragenden Oberflächen mit Hilfe eines Schlauches.

Aus den deutschen Patentanmeldungen DT-OS 2 161 727, 2 136 672 und 2 346 500 ist die Verwendung von Poly- α -oxyacrylaten als komplexbildender Zusatz für Metallionen in Wasch- und Reinigungsmitteln bekannt. Es war jedoch nicht vorauszusehen, dass die Fähigkeit von Poly- α -oxyacrylaten Komplexe mit Metallionen zu bilden, in sauren Phosphatierlösungen anstelle von harten Krusten einen leicht abspülbaren Schlamm erzeugen würde.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens ist darin zu sehen, dass die Poly- α -oxyacrylate beliebigen Phosphatierlösungen im pH-Bereich zwischen 3,0 und 6,0 die Metallionen und Phosphationen enthalten und für die Phosphatschichtbildung brauchbar sind, zugesetzt werden können. Die Poly- α -oxyacrylate können auch in Konzentrate eingesetzt werden, die vor dem Gebrauch zur Herstellung einer Arbeitslösung verdünnt werden. Solche Konzentrate können sowohl wässrige Lösungen als auch pulverförmige Produkte sein. Ausserdem kann das genannte Polymerisat aber auch dem Phosphatierungsbad direkt zugefügt werden. Die Menge des zuzusetzenden Poly- α -oxyacrylats bezieht sich dabei jeweils auf das Volumen der Arbeitslösung. Die Phosphatierungslösung kann ausser den Metall- und Phosphationen auch noch verschiedene andere Zusätze enthalten. Ihre Auswahl und Konzentration in der Lösung richtet sich nach dem vorgesehenen Verwendungszweck und ist dem Fachmann geläufig. Eine typische Phosphatierungslösung enthält aber mindestens die folgenden Ionen in den nachstehend angegebenen Konzentrationen:

Komponenten	Konzentrationsbereich
Na ⁺	1–10 g/l
PO ₄ ⁻⁻⁻	1–40 g/l
Fe ⁺⁺	0– 5 g/l

Als Modifizierungsmittel kommen zum Beispiel in Betracht, Molybdatationen (ca. 0,001 bis 1 g/l), p-Nitrobenzoat (ca. 0,1–0,6 g/l) oder auch anionische oder nichtionische Tenside (ca. 0,05–5 g/l).

Diese Arbeitslösung wird normalerweise bei Temperaturen zwischen 40 bis 90 °C, vorzugsweise bei 55 bis 75 °C mit der Metalloberfläche in Berührung gebracht. Als zu phosphatierende Metalloberflächen kommen vor allen Dingen Aluminium-, Eisen- oder Stahloberflächen in Betracht.

Beispiel 1

Folgende Phosphatierungslösungen wurden miteinander verglichen:

Bestandteile	1.	2.	3.
NaH ₂ PO ₄	50 g/l	50 g/l	50 g/l
Natriumcarboxymethyl-cellulose	–	1 g/l	–
Na-Poly- α-oxyacrylat	–	–	1 h/l

Die Lösungen (jeweils 1 l) wurden mit Phosphorsäure auf einen pH = 4,0 eingestellt und bei 60 °C 2 Stunden lang mit jeweils 7,0 g feiner Stahlwolle stehengelassen.

Anschließend wurden von jeder Lösung 200 cm³ im Trockenschrank bei 140 °C Lufttemperatur im Becherglas langsam abgedampft und anschließend die Innenwände der Bechergläser bezüglich der Ablagerungen beurteilt. Mit einer derartigen Versuchsanordnung ist es möglich, die in der Praxis vorliegenden Verhältnisse darzustellen.

Hierbei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Lösung 1: es lagerten sich viele punktförmige, harte Teilchen ab

Lösung 2: es bildete sich ein dünner, harter Ablagerungsfilm

Lösung 3: es traten keine Ablagerungen auf.

Hieraus zeigt sich, dass durch Zusatz eines Poly- α-oxyacrylats eine erhebliche Reduktion der Krustenbildung, auch verglichen mit einer Phosphatierungslösung die Natriumcarboxymethylcellulose enthält, eintritt.

Beispiel 2

In hartem Wasser (25 ° dH) wurde eine Phosphatierlösung hergestellt, die 8 g/l NaH₂PO₄, 0,1 g/l Molybdat, 1 g/l nicht ionische Tenside enthielt, mit Phosphorsäure auf pH = 4,0 eingestellt.

Mit dieser Lösung wurde im Spritzverfahren bei 65 °C ein Stahlblech behandelt. Dabei trat während des Gebrauchs Schlammabildung auf und es bildeten sich fest haftende Verkrostungen.

Anschließend wurde das Verfahren wiederholt, jedoch der Lösung 0,2 g/l Natrium-poly- α-oxyacrylat zugesetzt. Es zeigte sich, dass jetzt bei der gleichen Verfahrensdauer sich zwar auch Ablagerungen bildeten, die sich jedoch sehr leicht durch blosses Abspritzen mit Hilfe eines Schlauches entfernen liessen.