

①9



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



①1

631 744**①2 PATENTSCHRIFT A5**

②1 Gesuchsnummer: 8878/77

②2 Anmeldungsdatum: 18.07.1977

③0 Priorität(en): 21.07.1976 DE 2632742

②4 Patent erteilt: 31.08.1982

④5 Patentschrift
veröffentlicht: 31.08.1982⑦3 Inhaber:
Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80
(DE)⑦2 Erfinder:
Dr. Martin Schott, Steinbach (DE)
Dr. Claus Christ, Kelkheim (DE)⑦4 Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich**⑤4 Verfahren und Mittel zur Phosphatierung von Metallen.**⑤7 Metalloberflächen werden mit einer sauren Alkali-
und/oder Ammonphosphatlösung phosphatiert, die
Fumarsäure enthält.

Ein pulverförmiges Phosphatiermittel, das ausser
Phosphaten 0,05 bis 80 Gew.-% Fumarsäure enthält, wird
zur Herstellung dieser Lösung verwendet. Das pulverförmige
Phosphatiermittel kann zusätzlich einen Beschleuniger
und/oder ein Netzmittel enthalten.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen mit einer sauren Alkali- und/oder Ammonphosphatlösung, dadurch gekennzeichnet, dass diese Lösung Fumarsäure enthält.

2. Pulverförmiges Phosphatiermittel zur Herstellung einer sauren Alkali- und/oder Ammonphosphatlösung, dadurch gekennzeichnet, dass es ausser Phosphaten 0,05 bis 80 Gew.-% Fumarsäure enthält.

3. Pulverförmiges Phosphatiermittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich einen Beschleuniger enthält.

4. Pulverförmiges Phosphatiermittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es als Beschleuniger Oxidationsmittel enthält.

5. Pulverförmiges Phosphatiermittel nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich Netzmittel enthält.

Es ist bekannt, dass bei Alkaliphosphatierung mittels schwach saurer Alkaliphosphat-Lösungen auf Metalloberflächen, insbesondere auf Stahl, eine fest haftende, dünne Passivierungsschicht erzeugt wird, die z.B. als Untergrund für eine anschliessende Lackierung bestens geeignet ist. Man verwendet für die Alkaliphosphatierung verdünnte wässrige Lösungen im pH-Bereich von 3,2 bis 5,8 vorzugsweise 4,0 bis 5,5. Die Hauptkomponente bei allen Alkaliphosphatierverfahren bilden Alkali- und/oder Ammonphosphate (in manchen Fällen auch Aminphosphate), wobei sowohl Orthophosphate als auch kondensierte Phosphate eingesetzt werden. Daneben enthalten die Phosphatierlösungen meist eine Reihe weiterer Komponenten, wie z.B. Beschleuniger und/oder Tenside. Als Beschleuniger sind praktisch alle Oxidationsmittel wie z.B. Chlorat, Bromat, Nitrit, organische Nitronverbindungen und Peroxide, aber auch Reduktionsmittel wie Hydroxylamin und Sulfit beschrieben worden. Als Tenside kommen neben nichtionischen Produkten, wie z.B. oxäthylierten Alkoholen, Phenolen, Fettsäuren oder Aminen auch anionaktive Netzmittel wie z.B. Alkyl- oder Alkylarylsulfonate in Frage. Häufig dient die Phosphatierlösung auch zur gleichzeitigen Reinigung des Behandlungsgutes, weshalb dann die Lösungen geeignete Tenside in ausreichender Konzentration enthalten müssen. Die Phosphatierung (und Reinigung) kann nach unterschiedlichen Verfahren erfolgen. Häufig wird in Spritzanlagen gearbeitet, doch sind auch andere Anlagen üblich, z.B. Tauchbäder oder Dampfstrahlgeräte.

Die Behandlungstemperatur kann zwischen Raumtemperatur und $> 100^{\circ}\text{C}$ (Dampfstrahlphosphatierung) liegen. Bei den besonders häufigen Spritzverfahren haben die Lösungen meist eine Temperatur, die zwischen 50 und 70°C liegt.

Die Konzentration der Phosphatierlösung kann je nach Verfahren sehr unterschiedlich sein und bei 0,5 bis 100 g/l Phosphat (berechnet als PO_4) liegen.

Zum Ansetzen der Alkaliphosphatierlösungen nimmt man üblicherweise Leitungswasser, in dem man die für die Phosphatierung notwendigen Substanzen löst.

Diese werden meist nicht einzeln, sondern als pulverförmige Gemische oder möglichst konzentrierte flüssige Formulierungen zugesetzt. Der pH-Wert der frischen Lösung soll meist zwischen 4,0 und 5,0 liegen. Im Laufe der Behandlung steigt der pH-Wert aus zwei Gründen an: Durch die Reaktion mit der Metalloberfläche werden H^+ -Ionen verbraucht. Ausserdem verdampft laufend Wasser, wobei man diese Verluste durch Zufluss von Leitungswasser ausgleicht. Wird der

pH-Wert der Phosphatierlösung zu hoch ($> \sim 5,5$), so muss er durch Zugabe von Säure oder eines säurehaltigen Nachsatzproduktes abgesenkt werden.

Die pulverförmigen oder flüssigen Phosphatiermittel müssen deshalb meist ausser Phosphaten, Beschleunigern und Netzmitteln noch zusätzlich Ansäuerungsmittel enthalten. Diese haben die Aufgabe, die frische Lösung auf den gewünschten pH-Wert zu bringen. Darüber hinaus soll das Ansäuerungsmittel aber auch eine puffernde Wirkung haben, damit der pH-Wert der Phosphatierlösung während der Behandlung so langsam wie möglich ansteigt.

Als Ansäuerungsmittel wird meist Phosphorsäure verwendet. Die Senkung des pH-Wertes und die puffernde Wirkung durch Phosphorsäure sind jedoch nicht befriedigend. Sollen pulverförmige Phosphatiermittel eingesetzt werden, so ergeben sich durch Verwendung von Phosphorsäure weitere Schwierigkeiten. Da Phosphorsäure in der handelsüblichen Form, z.B. als 85%ige Phosphorsäure eine Flüssigkeit ist, lässt sie sich in Pulverprodukten nur in geringer Menge einarbeiten, da das Produkt sonst zusammenbackt. Meist werden auch Tenside benötigt. Gerade die bei Spritzverfahren vorzugsweise verwendeten nichtionischen Netz- und Emulgiermittel sind aber Flüssigkeiten. Will man diese in ein Pulverprodukt einbringen, dessen Hauptkomponente wenig saugfähig ist, wie z.B. Mononatriumorthophosphat, so ist dies wegen der Gefahr des Verbackens nicht möglich, wenn das Produkt ausserdem noch Phosphorsäure enthält. Produkte, die als Phosphat nur Orthophosphat, aber keine kondensierte Phosphate enthalten, werden zum Ansetzen von Lösungen für die beschleunigte Alkaliphosphatierung benötigt.

Werden in einem Phosphatierverfahren Beschleuniger benötigt, die nicht säurestabil sind (z.B. Bromat oder Nitrit), so dürfen die entsprechenden pulverförmigen Phosphatiermittel nur entweder den Beschleuniger oder Phosphorsäure enthalten, da sonst eine Zersetzung des Beschleunigers eintritt. Man ist gezwungen, beide Komponenten auf getrennte Produkte zu verteilen. Das erschwert nicht nur das Ansetzen der Lösungen, es kann auch zu Verwechslungen führen. Die wegen der einfacheren Handhabung berechtigten Forderung nach einem Pulverprodukt, das sämtliche zum Ansetzen der Phosphatierlösung benötigten Chemikalien in ausreichender Menge enthält, lässt sich also oft schwer, manchmal gar nicht erfüllen.

Es wurde nun gefunden, dass Metalloberflächen mit einer sauren Alkali- und/oder Ammonphosphatlösung vorteilhaft phosphatiert werden können, wenn diese Lösung Fumarsäure enthält.

Fumarsäure senkt den pH-Wert einer Phosphatierlösung wesentlich stärker als die gleiche Gewichtsmenge Phosphorsäure. Auch die puffernde Wirkung ist besser. Fumarsäure ist pulverförmig und lässt sich in jedem beliebigen Mengenverhältnis mit Phosphaten wie z.B. Mononatriumorthophosphat oder Monoammoniumorthophosphat oder Dinatriumpyrophosphat zu nicht backenden Pulverprodukten vermischen. Diesen Pulverprodukten kann man ausserdem jeden beliebigen Beschleuniger, einschliesslich säureempfindlicher Substanzen wie Nitrit oder Bromat beimengen, ohne eine Zersetzung befürchten zu müssen.

Da Fumarsäure adsorbierend auf nichtionische Netzmittel wirkt, kann man in Pulverprodukten, die statt Phosphorsäure Fumarsäure enthalten, auch beträchtliche Mengen an flüssigen Tensiden einarbeiten.

Der Anteil an Fumarsäure in den pulverförmigen Phosphatiermitteln liegt vorzugsweise zwischen 0,5 und 15 Gew.-%, doch sind auch Produkte mit anderen Anteilen zwischen 0,05 und 80 Gew.-% herstellbar und lassen sich als Phosphatiermittel verwenden. Produkte mit einem Gehalt an Fumarsäure lassen sich nicht nur zum Ansetzen von Phos-

phatierlösungen verwenden, sondern sind besonders vorteilhaft als Nachsatzprodukte. Um ein gebrauchtes Phosphatierbad wieder auf seinen ursprünglichen Gehalt an Phosphat, Beschleuniger und Säure zu bringen, braucht man erfahrungsgemäß eine Kombination, die relativ mehr Säure (und Beschleuniger), bezogen auf Phosphat, enthält, als das Ansatzprodukt. Es ist deshalb von besonderem Vorteil, dass man mit Fumarsäure jedes beliebige Mischungsverhältnis als nicht backendes Pulver herstellen kann.

Aus der britischen Patentschrift 1.338 468 ist es bekannt, als Ansäuerungsmittel statt Phosphorsäure Hydroxypolycarbonsäure wie Weinsäure, Zitronensäure, Malonsäure, Mesoxalsäure oder Tartronsäure zu verwenden. Diese Säuren sind zwar ebenfalls pulverförmig, doch wirken sie als Komplexbildner für zweiwertige Kationen. Sie bilden mit Schwermetallen Komplexeverbindungen, aus denen die Metalle durch die Fällungsverfahren, die zur Abwasserreinigung in der Metallindustrie üblich sind, nicht ausgefällt werden (R. Weiner «Die Abwässer in der Galvanotechnik und Metallindustrie», 4. Auflage (Saulgau 1973), S. 38). Man muss deshalb die Spülwässer und die von Zeit zu Zeit abzulassenden gebrauchten Behandlungslösungen getrennt von anderen, schwermetallhaltigen Abwässern aufarbeiten, was einen erheblichen zusätzlichen Aufwand bedeutet. Werden in einem Phosphatierungsbad neben Stahl auch verzinkte Oberflächen behandelt, entsteht eine komplexe Zinkverbindung der entsprechenden Hydroxypolycarbonsäure, die sich bei der Abwasseraufarbeitung nur schwer zerstören lässt, weshalb man bei Vorliegen von verzinktem Material auf Phosphatiervorgängen mit Hydroxypolycarbonsäuren zweckmäßigerweise verzichtet.

Die genannten Schwierigkeiten bestehen bei Verwendung von Fumarsäure als Ansäuerungsmittel nicht, denn diese wirkt nicht als Komplexbildner. Ausserdem hat Fumarsäure den Vorteil, wesentlich billiger als die genannten Hydroxypolycarbonsäuren zu sein.

Beispiel 1

Es wurden folgende Lösungen in Leitungswasser von 16 Grad deutscher Härte hergestellt:

	A	B
NaH ₂ PO ₄	10 g/l	10 g/l
NaBrO ₃	0,5 g/l	0,5 g/l
C ₁₀ -C ₁₄ -Alkohol, umgesetzt mit 12 Mol Äthylenoxid und 15 Mol Propylenoxid	0,3 g/l	0,3 g/l
Fumarsäure	0,5 g/l	-
Phosphorsäure, 85%ig	-	0,5 g/l

Der pH-Wert der Lösung A betrug 4,0, der von Lösung B dagegen 4,7. Die Ansäuerungswirkung von Fumarsäure ist also besser als die von Phosphorsäure.

Die Pufferkapazität der Lösungen wurde bestimmt durch Zugabe von Lauge, bis der pH-Wert 5,5 erreicht wurde. Bei 1 l Lösung A kann man 8,5 mmol zusetzen, bei Lösung B nur 4 mmol. Die Pufferkapazität der Lösung A ist also wesentlich höher. Dies gilt auch, wenn man vor der Bestimmung der

Pufferkapazität Lösung A durch Neutralisation auf den gleichen pH-Wert von 4,7 einstellt, wie ihn Lösung B (wegen der schlechteren Ansäuerungswirkung der Phosphorsäure) ohnehin hat. Die Pufferkapazität von pH 4,7 bis 5,5 ist bei Lösung A mit 5,3 mmol immer noch höher als die von Lösung B.

Beispiel 2

Es wurden folgende Mischungen hergestellt:

	A	B
NaH ₂ PO ₄	89	89
NaBrO ₃	5	5
Tensid wie bei Beispiel 1	3	3
Fumarsäure	3	-
Phosphorsäure, 85%ig	-	3
	100	100

Während sich die unter A genannten Komponenten zu einem nicht backenden, pulverförmigen Produkt mischen lassen, backt die Mischung B stark und entwickelt schon während des Mischvorganges gelbe Dämpfe (Zersetzung des Bromates).

Beispiel 3

Es wurde folgendes Pulverprodukt hergestellt:

NaH ₂ PO ₄	90
KBrO ₃ mit 1% KBR	6
Fumarsäure	3
Tensid wie bei Beispiel 1	1
	100

Das Pulverprodukt wurde im geschlossenen Behälter bei Raumtemperatur gelagert.

Nach 10 Wochen wurde eine Prüfung vorgenommen. Das Produkt war nicht klumpig geworden. Der Bromatgehalt hatte sich nicht verändert, obwohl Bromat, das Bromid enthält, besonders zur Zersetzung neigt.

Beispiel 4

Es wurden ein Ansatzprodukt A und ein Nachsatzprodukt B gemischt.

	A	B
NaH ₂ PO ₄	88	73
Na ₂ H ₂ P ₂ O ₇	-	5
Nonylphenol, umgesetzt mit 10 Mol Äthylenoxid	2	2
Natriumsalz der m-Nitrobenzolsulfonsäure	5	10
Fumarsäure	5	10
	100	100

Beide Produkte sind pulverförmig und nicht backend.