

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 760 870 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
28.10.1998 Patentblatt 1998/44

(51) Int Cl.⁶: **C23C 22/10, C23C 22/36, C23C 22/42, C23C 22/44**

(21) Anmeldenummer: **95922451.0**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP95/01815

(22) Anmeldetag: **12.05.1995**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 95/32319 (30.11.1995 Gazette 1995/51)

(54) **EISENPHOSPHATIERUNG UNTER VERWENDUNG VON SUBSTITUIERTEN MONOCARBONSÄUREN**

IRON PHOSPHATISATION USING SUBSTITUTED MONOCARBOXYLIC ACIDS

PHOSPHATATION FERRIQUE A L'AIDE D'ACIDES MONOCARBOXYLIQUES SUBSTITUES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI SE

(30) Priorität: **21.05.1994 DE 4417965**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.03.1997 Patentblatt 1997/11

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
40191 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **BRANDS, Karl-Dieter**
D-40593 Düsseldorf (DE)

- **KRAUSE, Melita**
D-40591 Düsseldorf (DE)
- **MAYER, Bernd**
D-40597 Düsseldorf (DE)
- **MOLZ, Thomas**
D-40724 Hilden (DE)
- **WILLER, Annette**
D-41462 Neuss (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 154 367	EP-A- 0 398 203
EP-A- 0 403 241	WO-A-93/09266
DE-A- 2 506 349	FR-A- 1 099 691
FR-A- 2 352 069	GB-A- 741 050
US-A- 2 809 906	US-A- 4 017 335
US-A- 5 137 589	

EP 0 760 870 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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 eine neue Phosphatierlösung für die sogenannte nichtschichtbildende Phosphatierung reaktiver Metalloberflächen, insbesondere Oberflächen aus Stahl, Aluminium, Zink oder Legierungen, deren Hauptkomponente mindestens eines der Metalle Eisen, Aluminium oder Zink darstellt. Bei der nichtschichtbildenden Phosphatierung werden die Metalloberflächen mit sauren Lösungen (pH-Bereich zwischen 3,5 und 6) von Phosphaten behandelt, wodurch sich auf der Metalloberfläche eine Schicht aus Phosphaten und/oder Oxiden bildet, deren Kationen aus der Metalloberfläche und nicht aus weiteren Komponenten des Phosphatierbades stammen. Hierdurch unterscheidet sich die "nichtsichtbildende" Eisenphosphatierung von einer "schichtbildenden" Zinkphosphatierung, bei der Kationen des Phosphatierbades in die Phosphatschicht eingebaut werden. Verfahren zur Eisenphosphatierung sind im Stand der Technik bekannt. Sie werden beispielsweise als Vorbehandlungsverfahren vor einer Lackierung in solchen Fällen eingesetzt, bei denen keine allzu große korrosive Belastung der Bauteile zu erwarten ist.

Um die Korrosionsschutzansprüche zu erfüllen, ist es wünschenswert, daß die Eisenphosphatschichten eine flächenbezogene Masse (Schichtgewicht) von oberhalb etwa 0,2 g/m² aufweisen. Dabei nimmt die Korrosionsschutzwirkung mit steigendem Schichtgewicht prinzipiell zu. Bei höheren Schichtgewichten, beispielsweise oberhalb etwa 0,8 g/m², besteht jedoch die Gefahr, daß die Schichten pudrig werden und nicht fest auf der Metalloberfläche haften. Dies führt zu einer unakzeptabel schlechten Lackhaftung. Man ist daher bestrebt, Eisenphosphatschichten zu erzeugen, die einerseits ein möglichst hohes Schichtgewicht, beispielsweise im Bereich zwischen etwa 0,5 und etwa 1 g/m², erreichen, wobei gleichzeitig die Beläge festhaftende Schichten bilden sollen.

Es ist bekannt, daß die Schichtausbildung sehr stark durch die Anwesenheit sogenannter "Beschleuniger" beeinflusst wird. Solche Beschleuniger sind anorganische oder organische Substanzen mit oxidierender, seltener mit reduzierender Wirkung. Anorganische Beschleuniger sind beispielsweise Nitrate, Chlorate, Bromate, Molybdate und Wolframate. Bekannte organische Beschleuniger sind aromatische Nitroverbindungen wie beispielsweise Nitrobenzolsulfonsäure, insbesondere m-Nitrobenzolsulfonsäure ("NBS"). Ein Beispiel einer anorganischen Substanz mit eher reduzierender Wirkung und mit guten Beschleunigereigenschaften ist Hydroxylamin und seine Salze. Phosphatierbäder, die solche Beschleunigersysteme enthalten, sind beispielsweise bekannt aus der US-A-5,137,589 sowie der W093/09266. Gemäß dem letztgenannten Dokument werden besonders gute Schichten erzeugt, wenn man oxidativ und reduktiv wirkende Beschleuniger miteinander kombiniert, hier beispielsweise Hydroxylamin mit organischen Nitroverbindungen, mit Molybdaten oder Wolframaten.

Bei Verwendung eines Molybdatbeschleunigers erhält man relativ dünne Schichten (0,2 bis 0,5 g/m²), die meist bläulich schillern. Mit organischen Beschleunigern können dickere Schichten bis zu 1 g/m² erzielt werden, die in der Regel einen wesentlich besseren Korrosionsschutz gegen Rostunterwanderung bieten. Bei Phosphatschichtgewichten über 0,5 g/m² spricht man von einer Dickschicht-Eisenphosphatierung, bei Schichtgewichten unter 0,5 g/m² von einer Dünnschicht-Eisenphosphatierung.

Weiterhin ist es bekannt, daß die Ausbildung von Eisenphosphatschichten günstig beeinflusst wird, wenn die Phosphatierlösung chelatisierende Komplexbildner für Eisen enthält. Gemäß der US-A-5,137,589 ist hierfür Gluconsäure besonders geeignet. Die CA-874944 empfiehlt weiterhin die Verwendung von Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Citronensäure, Weinsäure und Glucoheptonsäure. Den genannten Komplexbildnern ist gemeinsam, daß sie chelatisierende Carbonsäuren mit mindestens 4 C-Atomen und mit mindestens 3 Substituenten ausgewählt aus Carboxyl- und Hydroxy-Gruppen darstellen.

Von modernen Eisenphosphatierbädern wird erwartet, daß mit ihnen nicht nur Eisenoberflächen, sondern auch Oberflächen aus Zink, Aluminium und deren Legierungen behandelt werden können. Dabei werden auf Aluminium und Zink zwar keine oder höchstens sehr dünne Phosphatschichten gebildet, durch den Beizangriff der Säure wird jedoch die Lackhaftung etwas verbessert. Nachteilig wirkt sich bei dieser sogenannten gemischten Fahrweise der Einfluß der in Lösung gehenden Aluminiumionen aus, die bereits ab einer sehr geringen Konzentration zur Störung der Eisenphosphatschichtbildung führen. Durch Zusatz von Fluoriden zu den Phosphatierbädern läßt sich dieses "Badgift" komplexieren und damit unschädlich machen. Ein Fluoridzusatz verbessert gleichzeitig die Beizwirkung auf Aluminiumoberflächen. Dabei hat es sich als günstig erwiesen, wenn die Behandlungslösungen freies und/oder komplexgebundenes Fluorid enthalten (W093/09266).

Aus der EP-A-398 203 geht hervor, daß Eisenphosphatierlösungen anstelle der üblichen Beschleuniger anionische Titanverbindungen, vorzugsweise in einer Konzentration zwischen 0,05 und 0,2 g/l gelöstes Titan, enthalten können.

Bei der Eisenphosphatierung kann so verfahren werden, daß man die Metallteile zunächst in einer Reinigerlösung reinigt und anschließend die gereinigten Teile in einem Phosphatierbad behandelt. In diesem Fall muß das Phosphatierbad selbst keine Reinigungswirkung aufweisen. Dieses Vorgehen liefert die besseren Reinigungs- und Phosphatierungsergebnisse, erfordert jedoch eine höhere Anzahl von Behandlungsbädern. Alternativ hierzu ist es möglich, verschmutzte Metallteile in einem Bad gleichzeitig zu reinigen und zu phosphatieren. In diesem Fall ist es notwendig, dem Phosphatierbad Tenside, vorzugsweise nichtionische, zuzusetzen. Gemäß der W093/09266 sind hierfür beispielsweise ethoxylierte Alkohole mit 12 bis 22 C-Atomen, andere modifizierte aromatische oder aliphatische Polyether sowie Salze

komplexer organischer Phosphorsäureester geeignet.

Schließlich wird in der GB-A-741.050 ein nichtschichtbildendes Phosphatierverfahren für Metalloberflächen beschrieben, bei welchem die sauren Phosphatierbäder 0,1 bis 3 Gew.-% Weinsäure oder deren Salze enthalten. Durch diesen Zusatz wird die Bildung pudriger Phosphatüberzüge verhindert. Die Phosphatierbäder weisen einen pH-Wert im Bereich von 4,2 bis 5,8 auf und basieren auf Phosphatlösungen nichtschichtbildender Metalle und Oxidationsmitteln. Es wird erwähnt, daß ein Zusatz anderer Verbindungen, wie Citronensäure, Milchsäure, Glycolsäure, Aminoessigsäure und deren Salzen, die Bildung solch pudriger Überzüge nicht verhindert.

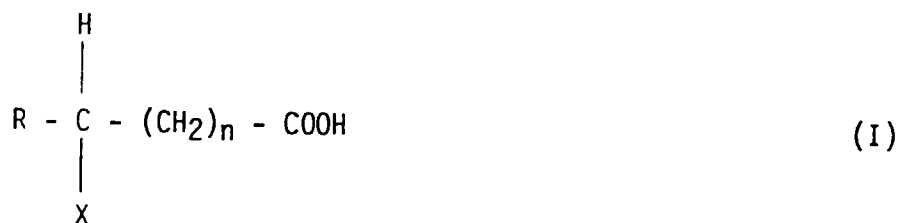
Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, eine Eisenphosphatierlösung mit einem ökologisch günstig zu bewertendem Beschleunigersystem zur Verfügung zu stellen. Dabei wurde gefunden, daß ökologisch unbedenkliche substituierte Monocarbonsäuren in Verbindung mit dem Cobeschleuniger Nitrobenzolsulfonsäure zu Phosphatschichten führen, die den technischen Ansprüchen entsprechen.

Die Erfindung betrifft demnach eine wäßrige Lösung zur Eisenphosphatierung von Metallen mit einem pH-Wert im Bereich von 3,5 bis 6, enthaltend

- a) 1 bis 20 g/l gelöstes Phosphat,
- b) 0,02 bis 2 g/l Nitrobenzolsulfonsäure,
- c) Wasser und erwünschtenfalls weitere Hilfsstoffe,

dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung außerdem

- d) 0,01 bis 0,8 g/l einer oder mehrerer organischer Monocarbonsäuren der allgemeinen Formel (I)



enthält, wobei

R = H, CH₃, CH₂Y, C₂H₅, C₂H₄Y, C₆H₅, C₆H₄Y oder C₆H₃Y₂,
 X und Y unabhängig voneinander NH₂ oder OH und
 n = 0, 1 oder 2

bedeuten.

Je nach Wahl des Substituenten X beschreibt obige Formel (I) entweder Aminosäuren (X = NH₂) oder Hydroxycarbonsäuren (X = OH). Bei der Wahl von Aminosäuren sind α-Aminosäuren bevorzugt. Sie werden durch die allgemeine Formel (1) dadurch beschrieben, daß der Index n = 0 ist. Vorzugsweise werden die Aminosäuren ausgewählt aus Glycin, Alanin, Serin, Phenylalanin, (Hydroxyphenyl)alanin und (Dihydroxyphenyl)alanin, wobei Glycin, Alanin und Serin besonders bevorzugt sind.

Die durch X = OH charakterisierten Hydroxycarbonsäuren der allgemeinen Formel (I) sind vorzugsweise ausgewählt aus Glycolsäure und Milchsäure.

Vorzugsweise werden Phosphatierlösungen eingesetzt, die 0,1 bis 0,8 g/l, vorzugsweise 0,2 bis 0,4 g/l einer oder mehrerer Carbonsäuren der allgemeinen Formel (I) enthalten.

Besonders günstige Phosphatierungsergebnisse werden mit Phosphatierlösungen erzielt, die 0,2 bis 0,5 g/l Nitrobenzolsulfonsäure enthalten. Dabei wird bevorzugt die m-Nitrobenzolsulfonsäure ("NBS") eingesetzt.

Die durch die allgemeine Formel (I) beschriebenen substituierten Carbonsäuren sind in der Regel optisch aktiv. Für den erfindungsgemäßen Einsatz ist es unerheblich, ob die Säuren als Racemat oder als R- bzw. L-Form vorliegen.

Die genannten Säuren einschließlich der Phosphorsäure können als solche oder als Alkali- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden. Dabei muß der pH-Wert der Phosphatierlösung auf den wirksamen Bereich zwischen etwa 3,5 und etwa 6,0 eingestellt werden. Dies kann gegebenenfalls durch Zugabe von Säure, vorzugsweise Phosphorsäure, oder von Lauge, vorzugsweise Natronlauge, erfolgen. Unter diesen pH-Wertbedingungen liegen die genannten Säuren gemäß ihren jeweiligen pK-Werten teilweise in nichtdissoziierter Form vor.

Die erfindungsgemäße Phosphatierlösung kann weitere, im Stand der Technik bekannte, Hilfsstoffe enthalten. Beispielsweise genannt seien:

e) 0,05 bis 3 g/l freies und/oder komplexgebundenes Fluorid. Dabei ist es gemäß der W093/09266 empfehlenswert, daß die Lösung sowohl freies als auch komplexgebundenes Fluorid enthält. Als Quelle für freies Fluorid kommen beispielsweise Flußsäure sowie Alkalimetall- und/oder Ammoniumfluoride in Betracht, als Quelle für komplexgebundenes Fluorid beispielsweise Tetrafluoroborate, Hexafluorotitanate, Hexafluorozirkonate, Hexafluorosilicate oder jeweils deren Säuren.

f) 0,1 bis 6 g/l einer chelatisierenden Carbonsäure mit mindestens 4 C-Atomen und mindestens 3 Substituenten ausgewählt aus Carboxyl- und Hydroxy-Gruppen. Beispiele solcher chelatisierender Carbonsäuren sind Zuckersäuren wie Gluconsäure, mehrbasische Hydroxycarbonsäuren wie Weinsäure und Citronensäure sowie von tertiären Aminen abgeleitete Carbonsäuren wie Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure oder Nitrilotriessigsäure. Gluconsäure ist besonders bevorzugt.

g) 0,02 bis 20 mMol/l Molybdat und/oder Wolframat. Dabei kann es sich im einfachsten Falle um Salze der Molybdänsäure H_2MoO_4 und/oder der Wolframsäure H_2WO_4 handeln. Die wolfram- oder molybdänhaltigen Anionen könne aber auch in kondensierter Form vorliegen und für Molybdän beispielsweise durch die allgemeine Formel $[Mo_nO_{(3n+1)}]^{2-}$ beschrieben werden.

h) 0,02 bis 1 g/l einer anionischen Titanverbindung gemäß der Lehre der EP-A-398 203, und/oder eine entsprechende Menge einer anionischen Zirkonverbindung, jeweils bezogen auf die Menge der Anionen. Hierfür sind insbesondere Hexafluorotitansäure, Hexafluorozirkonsäure oder deren Alkalimetall- oder Ammoniumionen geeignet. Vorzugsweise wählt man die Konzentrationen der Anionen im Bereich 0,05 bis 0,5 g/l.

i) bis zu 40 g/l, vorzugsweise 0,2 bis 1 g/l und insbesondere 0,3 bis 0,5 g/l Tenside, vorzugsweise nichtionische Tenside vom Typ der Fettalkoholethoxylate. Solche Tenside sind insbesondere dann erforderlich, wenn die Phosphatierlösung gleichzeitig reinigend wirken soll. Je nach Schaumneigung der Tenside, die vorzugsweise möglichst gering sein soll, kann es erforderlich sein, zusammen mit den Tensiden entschäumend wirkende Substanzen wie beispielsweise Blockcopolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid zu verwenden. Weiterhin kann es, insbesondere bei höheren Tensidgehalten, erforderlich sein, zur Formulierung homogener Konzentrate der Behandlungslösungen sogenannte Hydrotrope einzusetzen. Hierfür sind beispielsweise Toluol-, Xylol- oder Cumolsulfonate geeignet, deren hydrotrope Wirkung durch Zugabe wasserlöslicher komplexer organischer Phosphorsäureester unterstützt werden kann.

k) 0,05 bis 5 g/l Nitrat.

In eingearbeitetem Zustand weisen die Eisenphosphatierbäder üblicherweise Eisen(II)-Gehalte bis zu etwa 25 ppm auf, die die Badeigenschaften positiv beeinflussen. Beim Neuansatz der Phosphatierlösungen ist es empfehlenswert, Eisen(II)-Ionen im ppm-Bereich zuzusetzen, beispielsweise durch Zusatz von etwa 20-50 ppm Eisen(II)sulfat.

Phosphatierlösungen werden weiterhin durch ihren Gehalt an "Gesamtsäure", ausgedrückt in Punkten, charakterisiert. Dabei versteht man unter der Punktzahl der Gesamtsäure den Verbrauch in Millilitern an 0,1 N Natronlauge, um 10 ml der Lösung bis zum Umschlagpunkt von Phenolphthalein bzw. bis zu einem pH-Wert von 8,5 zu titrieren. Technisch übliche Bereiche der Gesamtsäure liegen zwischen etwa 3 und etwa 7 Punkten, vorzugsweise zwischen etwa 4 und etwa 6 Punkten.

Die Temperaturen der Behandlungslösungen liegen üblicherweise zwischen etwa 30 und 70 °C. Die Badtemperatur richtet sich besonders bei reinigend wirkenden Bädern nach Art und Menge der Verschmutzung sowie nach der vorgesehenen Behandlungszeit. Die Minimaltemperatur hängt von dem Schaumverhalten der eingesetzten Netzmittel ab und wird vorzugsweise oberhalb des Trübungspunktes der Netzmittel gewählt. In der Regel liegt die Temperatur zwischen 50 und 60 °C. Dabei können die zu behandelnden Werkstücke mit der Lösung bespritzt oder in die Lösung eingetaucht werden. Höhere Schichtgewichte werden in der Regel mit Tauchverfahren erhalten. Je nach Applikationsart und nach Substrat können die erforderlichen Behandlungszeiten zwischen 15 Sekunden und 10 Minuten liegen, wobei in der Praxis jedoch Behandlungszeiten von 60 Sekunden selten unterschritten und 5 Minuten selten überschritten werden.

Demnach betrifft die Erfindung auch ein Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen, vorzugsweise von Oberflächen aus Stahl, Zink, Aluminium oder Legierungen, deren Hauptkomponente mindestens eines der Metalle Eisen, Zink oder Aluminium darstellt, indem man die Oberflächen mit den vorstehend beschriebenen Lösungen, vorzugsweise mit einer Temperatur zwischen 30 und 70 °C, für eine Zeit zwischen 15 Sekunden und 10 Minuten, vorzugsweise eine bis 5 Minuten, durch Eintauchen in die Lösung und/oder durch Bespritzen mit der Lösung in Kontakt bringt. Die Verfahrensparameter wählt man vorzugsweise so, daß Phosphatschichten mit einem Schichtgewicht im Bereich 0,2 bis 1 g/m², vorzugsweise 0,4 bis 0,9 g/m² und insbesondere 0,4 bis 0,7 g/m² erhalten werden.

Das Verfahren läßt sich insbesondere einsetzen zur Vorbehandlung von Metalloberflächen vor dem Aufbringen einer organischen Beschichtung, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Farben und Lacke und der natürlichen oder synthetischen Gummis und Kautschuke.

Die anwendungsfertigen Phosphatierlösungen können durch Auflösen der einzelnen Komponenten in der erforderlichen Konzentration in Wasser vor Ort hergestellt werden. Üblicherweise geht man jedoch so vor, daß man Konzentrate der Phosphatierlösungen herstellt, die vor Ort auf die Anwendungskonzentration verdünnt werden. Wäßrige Konzentrate stellt man üblicherweise so ein, daß die Anwendungskonzentration durch Verdünnen mit Wasser um einen Faktor zwischen 5 und 200, vorzugsweise zwischen 20 und 100, eingestellt werden kann. Demnach umfaßt die Erfindung auch wäßrige Konzentrate, aus denen durch entsprechendes Verdünnen mit Wasser die vorstehend beschriebenen Phosphatierlösungen erhalten werden können.

Alternativ zu flüssig-wäßrigen Konzentraten können pulverförmige Konzentrate zum Einsatz kommen. Ihre Zusammensetzung wird so gewählt, daß man beim Auflösen der Pulver in Wasser in einer Konzentration zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 3 Gew.-% die vorstehend beschriebenen Phosphatierlösungen erhält.

Eisenphosphatierbäder können anhand des pH-Wertes, der elektrischen Leitfähigkeit oder über die Punktzahl Gesamtsäure kontrolliert und geregelt werden.

Zur Erhöhung des Korrosionsschutzes von Eisenphosphatschichten können diese einer passivierenden Nachbehandlung unterzogen werden. Hierfür stehen chromhaltige und chromfreie Nachpassivierungsmittel zur Verfügung. Voraussetzung für eine gute Qualität der nachfolgenden Lackierung ist die gründliche Nachspülung der phosphatierten Teile, unabhängig davon, ob sie nachpassiviert wurden oder nicht. Hierzu werden die Teile ein- bis zweimal mit Brauchwasser und zum Schluß mit vollentsalztem Wasser gespült.

Beispiele

Zur Überprüfung der Phosphatierbäder wurden Stahlbleche (St1405) nach folgendem Verfahrensgang behandelt:

1. alkalische Reinigung (Spritzen)

Ridoline[®] 1250 E (Henkel KGaA), 70 °C, 2 min, 1 bar, 20 g/l

2. Spülen

3. Eisenphosphatierung (Spritzen)

50 °C, 2,5 min, 1 bar

Badzusammensetzung: siehe Einzelbeispiele

4. Spülen

5. Spülen, vollentsalztes Wasser

6. Trocknen

7. Für Korrosionsprüfung: Pulverbeschichten mit Pulverlack PE/EP 400 der Fa. Herberts, 10 min bei 180 °C gehärtet.

Schichtgewichte wurden durch Ablösen der Phosphatschicht mit Triethanolamin gemäß DIN 50942 bestimmt. Zur Prüfung der Korrosionsbeständigkeit wurde ein dreiwöchiger Salzsprühtest gemäß DIN 53167 durchgeführt. Dabei wurde die Lackunterwanderung an einem Schnitt nach 21 Tagen Prüfdauer ausgemessen.

Beispiele 1 bis 4, Vergleichsbeispiele 1 bis 5

Die Phosphatierbäder hatten die Zusammensetzung:

0,79 % H₃PO₄, 85 %

0,38 % NaOH, 50 %

0,014 % Na-Gluconat

0,005 % FeSO₄ x 7 H₂O

Beschleuniger gemäß Tabelle 1

Nach Zugabe des Beschleunigers wurde der pH-Wert mit 50 %iger Natronlauge auf den in Tab. 1 angegebenen Wert eingestellt.

5

Beispiele 5 bis 8

Die Phosphatierbäder hatten die Zusammensetzung

10

400 ppm m-Nitrobenzolsulfonsäure

240 ppm Milchsäure

125 ppm Gluconsäure

10 ppm Eisen(II)

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Phosphorsäure, Natronlauge: Tabelle 2; pH: 4,5

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1: Mengenvariation des Beschleunigersystems NBS¹⁾/Milchsäure

Versuch-Nr.	ppm NBS ¹⁾ im Bad	ppm Milchsäure im Bad	pH	GS ²⁾	Schichtgew. g/m ²	Aussehen	Lackdicke (μ)	Lackunter- wanderung (mm)
Vergl. 1	-	-	4,5	5,3	0,22	grau		
Vergl. 2	300	-	4,5	5,3	1,0	pudrig		
Vergl. 3	-	300	4,5	5,3	0,18	grau		
Beisp. 1	500	300	4,5	5,3	0,67	bläulich	48	3,9
Beisp. 2	400	240	4,2	3,1	0,77	bläulich	52	4,5
Beisp. 3	300	240	4,5	3,1	0,86	bläulich	45	5,1
Beisp. 4	300	180	4,5	3,1	0,68	bläulich		
Vergl. 4	200	960	4,5	5,3	0,52	etwas pudrig		
Vergl. 5	400	960	4,5	3,2	1,17	pudrig		

1) NBS = m-Nitrobenzolsulfonsäure

2) GS = Gesamtsäure (Punkte)

Tabelle 2:

Variation von Phosphat und Gesamtsäure					
Versuch-Nr.	H ₃ PO ₄ 85%ig g/l	NaOH 50%ig g/l	GS	Schichtgew. g/m ²	Aussehen
Beisp.5	4,6	2,2	2,5	0,77	graublau, fest
Beisp.6	7,9	3,8	3,7	0,84	bläulich irisierend fest
Beisp.7	6,2	3,0	4,2	0,84	bläulich irisierend fest
Beisp.8	9,3	4,47	7,2	0,59	grau wenig abwischbar

Beispiele 9 bis 12, Vergleichsbeispiel 6 bis 8

Die Phosphatierbäder hatten die Zusammensetzung:

0,5 %	Phosphorsäure 75 %ig
0,02 %	Gluconsäure 50 %ig
0,1 %	Na-Cumolsulfonat
0,1 %	P3-Tensopon ^R 0555 (nichtionisches Tensidgemisch auf Basis Fettalkohol-Ethoxylat-Propoxylat, 30 %ige wäßrige Lösung; Henkel KGaA, Düsseldorf)
0,005 %	FeSO ₄ x 7H ₂ O

Beschleuniger gemäß Tabelle 3
mit 50 %iger Natronlauge auf pH = 5,0 eingestellt.

Lackiert und geprüft wurde wie in den Beispielen 1 bis 3. Die Lackdicke betrug etwa 50 µm. Ergebnisse sind in Tabelle 3 enthalten.

Tabelle 3:

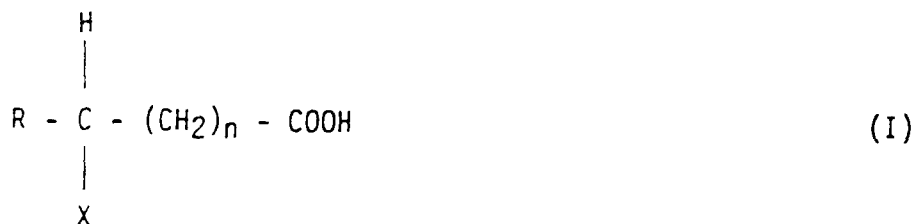
Beschleuniger und Phosphatiererergebnisse			
Versuch-Nr.	Beschleuniger	Schichtgew. g/m ²	Lackunterwanderung, mm
Vergl.6	300 ppm NBS 200 ppm Hydroxylamin	0,64	2,1
Vergl.7	300 ppm NBS	0,61	5,5
Vergl.8	400 ppm NBS	0,64	6,5
Beisp.9	300 ppm NBS 300 ppm Glycin	0,56	2,1
Beisp.10	400 ppm NBS 200 ppm Glycin	0,58	1,7
Beisp.11	300 ppm NBS 200 ppm Milchsäure	0,56	1,9
Beisp.12	300 ppm NBS 300 ppm Milchsäure	0,58	1,7

Patentansprüche

1. Wäßrige Lösung zur Eisenphosphatierung von Metallen mit einem pH-Wert im Bereich von 3,5 bis 6, enthaltend

a) 1 bis 20 g/l gelöstes Phosphat,

- b) 0,02 bis 2 g/l Nitrobenzolsulfonsäure,
 c) Wasser und erwünschtenfalls weitere Hilfsstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung außerdem
 d) 0,01 bis 0,8 g/leiner oder mehrerer organischer Monocarbonsäuren der allgemeinen Formel (I)



enthält, wobei

R = H, CH₃, CH₂Y, C₂H₅, C₂H₄Y, C₆H₅, C₆H₄Y oder C₆H₃Y₂,
 X und Y unabhängig voneinander NH₂ oder OH und
 n = 0, 1 oder 2

bedeuten.

2. Phosphatierlösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (I) n = 0 und X = NH₂ sind.
3. Phosphatierlösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (I) X = OH ist.
4. Phosphatierlösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 0,8 g/l einer oder mehrerer Carbonsäuren der allgemeinen Formel (I) enthält.
5. Phosphatierlösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,2 bis 0,5 g/l Nitrobenzolsulfonsäure enthält.
6. Phosphatierlösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Nitrobenzolsulfonsäure m-Nitrobenzolsulfonsäure enthält.
7. Phosphatierlösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen oder mehrere der folgenden Hilfsstoffe enthält:
 - e) 0,05 bis 3 g/l freies und/oder komplex gebundenes Fluorid,
 - f) 0,1 bis 6 g/l einer chelatisierenden Carbonsäure mit mindestens vier C-Atomen und mindestens drei Substituenten ausgewählt aus Carboxyl- und Hydroxy-Gruppen,
 - g) 0,02 bis 20 mMol/l Molybdat und/oder Wolframat,
 - h) 0,05 bis 0,2 g/l einer anionischen Titanverbindung,
 - i) bis zu 40 g/l Tenside,
 - k) 0,05 bis 5 g/l Nitrat.
8. Verfahren zur Eisenphosphatierung von Metalloberflächen, ausgewählt aus Oberflächen aus Stahl, Zink, Aluminium oder Legierungen, deren Hauptkomponente mindestens eines der Metalle Eisen, Zink oder Aluminium darstellt, indem man die Oberflächen mit Lösungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, bei einer Temperatur zwischen 30 und 70 °C für eine Zeit zwischen 15 Sekunden und 10 Minuten durch Eintauchen in die Lösung und/oder durch Bespritzen mit der Lösung in Kontakt bringt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man Phosphatschichten mit einem Schichtgewicht im Bereich 0,2 bis 1 g/m² erzeugt.
10. Verfahren nach einem oder beiden Ansprüche 8 und 9 zur Vorbehandlung von Metalloberflächen vor dem Aufbringen einer organischen Beschichtung.

11. Wäßriges Konzentrat, das beim Verdünnen mit Wasser um einen Faktor zwischen 5 und 200 eine Eisenphosphatierlösung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 ergibt.
12. Pulverförmiges Mittel, das beim Auflösen in Wasser in einer Konzentration zwischen 0,2 und 5 Gew.-% eine Eisenphosphatierlösung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 ergibt.

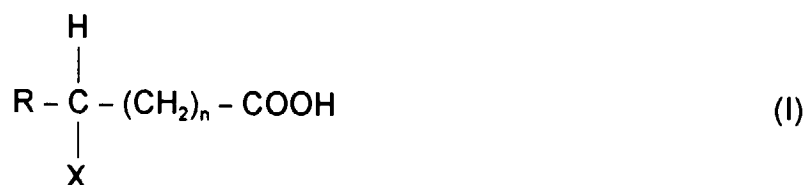
Claims

1. An aqueous solution for the iron phosphating of metals with a pH value of 3.5 to 6 containing

- a) 1 to 20 g/l of dissolved phosphate,
- b) 0.02 to 2 g/l of nitrobenzene sulfonic acid,
- c) water and, if desired, other auxiliaries,

characterized in that the solution additionally contains

- d) 0.01 to 0.8 g/l of one or more organic monocarboxylic acids corresponding to general formula (I):



in which

R = H, CH₃, CH₂Y, C₂H₅, C₂H₄Y, C₆H₅, C₆H₄Y or C₆H₃Y₂,
X and Y independently of one another represent NH₂ or OH and
n = 0, 1 or 2.

2. A phosphating solution as claimed in claim 1, characterized in that, in general formula (I), n = 0 and X = NH₂.

3. A phosphating solution as claimed in claim 1, characterized in that, in general formula (I) X = OH.

4. A phosphating solution as claimed in one or more of claims 1 to 3, characterized in that it contains 0.1 to 0.8 g/l of one or more carboxylic acids corresponding to general formula (I).

5. A phosphating solution as claimed in one or more of claims 1 to 4, characterized in that it contains 0.2 to 0.5 g/l of nitrobenzene sulfonic acid.

6. A phosphating solution as claimed in one or more of claims 1 to 5, characterized in that it contains m-nitrobenzene sulfonic acid as the nitrobenzene sulfonic acid.

7. A phosphating solution as claimed in one or more of claims 1 to 6, characterized in that it contains one or more of the following auxiliaries:

- e) 0.05 to 3 g/l of free and/or complexed fluoride,
- f) 0.1 to 6 g/l of a chelating carboxylic acid containing at least 4 carbon atoms and at least 3 substituents selected from carboxyl and hydroxy groups,
- g) 0.02 to 20 mmoles/l of molybdate and/or tungstate,
- h) 0.05 to 0.2 g/l of an anionic titanium compound,
- i) up to 40 g/l of surfactants,
- k) 0.05 to 5 g/l of nitrate.

8. A process for the iron phosphating of metal surfaces selected from surfaces of steel, zinc, aluminium or alloys of

which the main component is at least one of the metals iron, zinc or aluminium, characterized in that the surfaces are contacted with solutions according to one or more of claims 1 to 7 at a temperature of 30 to 70°C for between 15 seconds and 10 minutes by immersion in and/or spraying with the solution.

9. A process as claimed in claim 8, characterized in that phosphate layers are produced with a layer weight of 0.2 to 1 g/m².
10. A process as claimed in one or both of claims 8 and 9 for pretreating metal surfaces before the application of an organic coating.
11. An aqueous concentrate which forms an iron phosphating solution according to one or more of claims 1 to 7 by dilution with water by a factor of 5 to 200.
12. A powder which forms an iron phosphating solution according to one or more of claims 1 to 7 by dissolution in water in a concentration of 0.2 to 5% by weight.

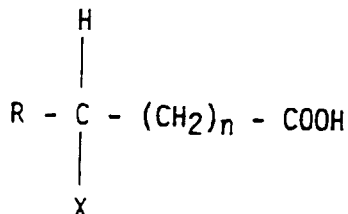
Revendications

1. Solution aqueuse pour la ferrophosphatation de métaux ayant un pH compris entre 3,5 et 6, contenant

- a) de 1 à 20 g/litre de phosphate dissous,
- b) de 0,02 à 2 g/litre d'acide nitrobenzène sulfonique,
- c) de l'eau et si on le désire d'autres adjuvants,

caractérisée en ce que
la solution contient en outre

- d) de 0,01 à 0,8 g/litre d'un ou plusieurs acides monocarboxyliques organiques de formule générale (I)



(I)

dans laquelle

R = H, CH₃, CH₂Y, C₂H₅, C₂H₄Y, C₆H₅, C₆H₄Y ou C₆H₃Y₂,
X et Y représentent indépendamment l'un de l'autre NH₂ ou OH, et
n = 0, 1 ou 2.

2. Solution de phosphatation selon la revendication 1, caractérisée en ce que dans la formule générale (I) n = 0 et X = NH₂.

3. Solution de phosphatation selon la revendication 1, caractérisée en ce que dans la formule générale (I) X = OH.

4. Solution de phosphatation selon une ou un plusieurs des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle contient de 0,1 à 0,8 g/litre d'un ou plusieurs acides carboxyliques de formule générale (I).

5. Solution de phosphatation selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle contient de 0,2 à 0,5 g/litre d'acide nitrobenzène sulfonique.

5 6. Solution de phosphatation selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle contient comme acide nitrobenzène sulfonique l'acide m nitrobenzène sulfonique.

10 7. Solution de phosphatation selon une ou plusieurs des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle contient un ou plusieurs des -adjuvants suivants :

e) de 0,05 à 3 g/litre de fluorure libre et/ou lié de manière complexe,

15 f) de 0,1 à 6 g/litre d'un acide carboxylique chélatant comportant au moins quatre atomes de carbone et au moins trois substituants choisis parmi les groupes carboxyle et les groupes hydroxy,

g) de 0,02 à 20 millimole/litre de molybdate et/ou de tungstate.

h) de 0,05 à 0,2 g/litre d'un composé de titane anionique,

i) jusqu'à 40 g/litre d'agents tensioactifs,

20 k) de 0,05 à 5 g/litre de nitrate.

25 8. Procédé de ferrophosphatation de surfaces métalliques choisies parmi les surfaces d'acier, de zinc, d'aluminium ou d'alliages, dont le composant principal représente au moins l'un des métaux fer, zinc ou aluminium, par mise en contact des surfaces avec des solutions selon une ou plusieurs des revendications 1 à 7, à une température comprise entre 30 et 70°C pendant une durée comprise entre 15 secondes et 10 minutes par immersion dans la solution et/ou par pulvérisation avec la solution.

30 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'on produit des couches de phosphate ayant un poids de couche compris entre 0,2 et 1 g/m².

10. Procédé selon un ou deux des revendications 8 et 9 de prétraitement de surfaces métalliques avant le dépôt d'un revêtement organique.

35 11. Concentré aqueux, qui lorsqu'il est dilué avec de l'eau d'un facteur compris entre 5 et 200 donne une solution de ferrophosphatation selon une ou plusieurs des revendications 1 à 7.

40 12. Agent pulvérulent, qui donne lorsqu'on le dissout dans l'eau à une concentration comprise entre 0,2 et 5 % en poids une solution de ferrophosphatation selon une ou plusieurs des revendications 1 à 7.

45

50

55