

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 717 787 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**14.01.1998 Patentblatt 1998/03**

(51) Int Cl.6: **C23C 22/18, C23C 22/17, C23C 22/12**

(21) Anmeldenummer: **94925483.3**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP94/02848**

(22) Anmeldetag: **29.08.1994**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 95/07370 (16.03.1995 Gazette 1995/12)**

**(54) NICKELFREIES PHOSPHATIERVERFAHREN**

NICKEL-FREE PHOSPHATIZATION PROCESS

PROCEDE DE PHOSPHATAGE SANS NICKEL

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE DE ES FR GB IT NL PT SE**

- **GOTTWALD, Karl-Heinz**  
D-50374 Erftstadt (DE)
- **BRANDS, Karl, Dieter**  
D-40593 Düsseldorf (DE)
- **BROUWER, Jan-Willem**  
D-47877 Willich (DE)
- **MAYER, Bernd**  
D-40597 Düsseldorf (DE)

(30) Priorität: **06.09.1993 DE 4330104**  
**02.12.1993 DE 4341041**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**26.06.1996 Patentblatt 1996/26**

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

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 060 716                    EP-A- 0 228 151**  
**EP-A- 0 315 059                    EP-A- 0 380 067**  
**EP-A- 0 459 541                    WO-A-90/12901**  
**US-A- 5 232 523**

(72) Erfinder:  
• **ROLAND, Wolf-Achim**  
**D-42697 Solingen (DE)**

**EP 0 717 787 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 Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen mit wäßrigen, sauren Phosphatierlösungen, die Zink-, Mangan- und Phosphationen sowie Hydroxylamin in freier oder gebundener Form und/oder m-Nitrobenzolsulfonsäure oder deren wasserlösliche Salze enthalten, sowie deren Anwendung als Vorbehandlung der Metalloberflächen für eine anschließende Lackierung, insbesondere eine Elektrotauchlackierung. Das Verfahren ist anwendbar zur Behandlung von Oberflächen aus Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl, Aluminium, aluminisiertem oder legierungsaluminisiertem Stahl, insbesondere zur Behandlung von ein- oder beidseitig verzinktem, vorzugsweise elektrolytisch verzinktem Stahl.

Die Phosphatierung von Metallen verfolgt das Ziel, auf der Metalloberfläche festverwachsene Metallphosphatschichten zu erzeugen, die für sich bereits die Korrosionsbeständigkeit verbessern und in Verbindung mit Lacken und anderen organischen Beschichtungen zu einer wesentlichen Erhöhung der Lackhaftung und der Resistenz gegen Unterwanderung bei Korrosionsbeanspruchung beitragen. Solche Phosphatierv Verfahren sind seit langem bekannt. Für die Vorbehandlung vor der Lackierung eignen sich insbesondere die Niedrig-Zink-Phosphatierv Verfahren, bei denen die Phosphatierlösungen vergleichsweise geringe Gehalte an Zinkionen von z. B. 0,5 bis 2 g/l aufweisen. Ein wesentlicher Parameter in diesen Niedrig-Zink-Phosphatierbädern ist das Gewichtsverhältnis Phosphationen zu Zinkionen, das üblicherweise im Bereich  $> 8$  liegt und Werte bis zu 30 annehmen kann.

Es hat sich gezeigt, daß durch die Mitverwendung anderer mehrwertiger Kationen in den Zink-Phosphatierbädern Phosphatschichten mit deutlich verbesserten Korrosionsschutz- und Lackhaftungseigenschaften ausgebildet werden können. Beispielsweise finden Niedrig-Zink-Verfahren mit Zusatz von z. B. 0,5 bis 1,5 g/l Manganionen und z. B. 0,3 bis 2,0 g/l Nickelionen als sogenannte Triktion-Verfahren zur Vorbereitung von Metalloberflächen für die Lackierung, beispielsweise für die kathodische Elektrotauchlackierung von Autokarosserien, weite Anwendung.

Der hohe Gehalt an Nickelionen in den Phosphatierlösungen der Triktion-Verfahren und von Nickel und Nickelverbindungen in den gebildeten Phosphatschichten bringt jedoch insofern Nachteile, als Nickel und Nickelverbindungen aus der Sicht des Umweltschutzes und der Arbeitsplatzhygiene als kritisch eingestuft werden. In letzter Zeit werden daher zunehmend Niedrig-Zink-Phosphatierv Verfahren beschrieben, die ohne eine Mitverwendung von Nickel zu qualitativ ähnlich hochwertigen Phosphatschichten wie die nickelhaltigen Verfahren führen. Auch gegen die Beschleuniger Nitrit und Nitrat werden wegen möglicher Bildung Nitroser Gase zunehmend Bedenken geäußert. Darüber hinaus hat sich gezeigt, daß die Phosphatierung von verzinktem Stahl mit nickelfreien Phosphatierbädern zu unzureichendem Korrosionsschutz und unzureichender Lackhaftung führt, wenn die Phosphatierbäder größere Mengen ( $> 0,5$  g/l) Nitrat enthalten.

Beispielsweise beschreibt die DE-A-39 20 296 ein Phosphatierv Verfahren, das auf Nickel verzichtet und neben Zink und Manganionen Magnesiumionen verwendet. Die hier beschriebenen Phosphatierbäder enthalten außer 0,2 bis 10 g/l Nitrationen weitere als Beschleuniger wirkende Oxidationsmittel, ausgewählt aus Nitrit, Chlorat oder einem organischen Oxidationsmittel.

EP-A-60 716 offenbart Niedrig-Zink-Phosphatierbäder, die als essentielle Kationen Zink und Mangan enthalten und die als fakultativen Bestandteil Nickel beinhalten können. Der notwendige Beschleuniger wird vorzugsweise ausgewählt aus Nitrit, m-Nitrobenzolsulfonat oder Wasserstoffperoxid. In einem abhängigen Patentanspruch wird die Verwendung von 1 bis 10 g/l Nitrat angegeben; alle Erfindungsbeispiele enthalten 4 g/l Nitrat.

Auch in der EP-A-228 151 werden Phosphatierbäder beschrieben, die als essentielle Kationen Zink und Mangan enthalten. Der Phosphatierbeschleuniger wird ausgewählt aus Nitrit, Nitrat, Wasserstoffperoxid, m-Nitrobenzolsulfonat, m-Nitrobenzoat oder p-Nitrophenol. In abhängigen Ansprüchen wird der Nitratgehalt auf 5 bis etwa 15 g/l sowie ein fakultativer Nickelgehalt zwischen 0,4 und 4 g/l spezifiziert. Die Ausführungsbeispiele hierzu enthalten alle sowohl Nickel als auch Nitrat. Das Schwergewicht dieser Anmeldung liegt darauf, daß chloratfreie Phosphatierv Verfahren zur Verfügung gestellt werden. Ähnliches lehrt die EP-A-544 650.

Nitratfrei arbeitet das in WO-A-86/04931 offengelegte Phosphatierv Verfahren. Hier beruht das Beschleunigersystem auf einer Kombination von 0,5 - 1 g/l Bromat und 0,2 - 0,5 g/l m-Nitrobenzolsulfonat. Als essentielles mehrwertiges Kation wird lediglich Zink, als weitere fakultative Kationen Nickel, Mangan oder Kobalt angegeben. Vorzugsweise enthalten die Phosphatierlösungen neben Zink mindestens 2 dieser fakultativen Metalle. EP-A-36689 lehrt die Verwendung von vorzugsweise 0,03 - 0,2 Gew.-% Nitrobenzolsulfonat in Kombination mit vorzugsweise 0,1 - 0,5 Gew.-% Chlorat in Phosphatierbädern, deren Mangangehalt 5-33 Gew.-% des Zinkgehalts beträgt.

WO-A-90/12901 offenbart ein chlorat- und nitritfreies Verfahren zur Herstellung von nickel- und manganhaltigen Zinkphosphatschichten auf Stahl, Zink und/oder deren Legierungen durch Spritzen, Spritztauchen und/oder Tauchen mit einer wäßrigen Lösung enthaltend

0,3 bis 1,5 g/l Zink(II),  
0,01 bis 2,0 g/l Mangan(II),  
0,01 bis 0,8 g/l Eisen (II),

0,3 bis 2,0 g/l Nickel(II),  
 10,0 bis 20,0 g/l Phosphat-Ionen,  
 2,0 bis 10,0 g/l Nitrat-Ionen und  
 0,1 bis 2,0 g/l eines organischen Oxidationsmittels (beispielsweise m-Nitrobenzolsulfonat),

5 wobei die wäßrige Lösung einen Gehalt an freier Säure von 0,5 bis 1,8 Punkten und einen Gesamtsäuregehalt von 15 bis 35 Punkten aufweist und Na<sup>+</sup> in der zur Einstellung der freien Säure notwendigen Menge vorhanden ist.

DE-A-40 13 483 macht Phosphatierverfahren bekannt, mit denen ähnlich gute Korrosionsschutzeigenschaften wie mit den Triktion-Verfahren erzielt werden können. Diese Verfahren verzichten auf Nickel und verwenden statt dessen Kupfer in niedrigen Konzentrationen, 0,001 bis 0,03 g/l. Zur Oxidation des bei der Beizreaktion von Stahloberflächen gebildeten zweiwertigen Eisens in die dreiwertige Stufe dienen Sauerstoff und/oder andere gleichwirkende Oxidationsmittel. Als solche werden Nitrit, Chlorat, Bromat, Peroxi-Verbindungen sowie organische Nitroverbindungen, wie Nitrobenzolsulfonat, angegeben. Die deutsche Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen P 42 10 513.7 modifiziert diesen Prozeß dadurch, daß als modifizierendes Agens für die Morphologie der gebildeten Phosphatkristalle Hydroxylamin, dessen Salze oder Komplexe in einer Menge von 0,5 bis 5 g/l Hydroxylamin zugegeben werden.

Die Verwendung von Hydroxylamin und/oder seinen Verbindungen zum Beeinflussen der Form der Phosphatkristalle ist aus einer Reihe von Offenlegungsschriften bekannt. Die EP-A-315 059 gibt als besonderen Effekt der Verwendung von Hydroxylamin in Phosphatierbädern die Tatsache an, daß auf Stahl auch dann noch die Phosphatkristalle in einer erwünschten säulen- oder knollenartigen Form entstehen, wenn die Zinkkonzentration im Phosphatierbad den für Niedrig-Zink-Verfahren üblichen Bereich übersteigt. Hierdurch wird es möglich, die Phosphatierbäder mit Zinkkonzentrationen bis zu 2 g/l und mit Gewichtsverhältnissen Phosphat zu Zink bis hinab zu 3,7 zu betreiben. Über vorteilhafte Kationenkombinationen dieser Phosphatierbäder werden keine näheren Aussagen gemacht, in den Patentbeispielen wird jedoch in allen Fällen Nickel eingesetzt. Ebenfalls werden in den Patentbeispielen Nitrate und Salpetersäure verwendet, auch wenn in der Beschreibung von der Anwesenheit von Nitrat in größeren Mengen abgeraten wird.

EP-A-321 059 lehrt Zink-Phosphatierbäder, die neben 0,1 bis 2,0 g/l Zink und einem Beschleuniger außerdem 0,01 bis 20 g/l Wolfram in Form einer löslichen Wolframverbindung, vorzugsweise Alkalimetall- oder Ammoniumwolframat oder -silicowolframat, Erdalkalimetallsilicowolframat oder Boro- oder Silicowolframsäure. Der Beschleuniger ist ausgewählt aus Nitrit, m-Nitrobenzolsulfonat oder Wasserstoffperoxid. Als fakultative Bestandteile werden unter anderem Nickel in Mengen von 0,1 - 4 g/l und Nitrat in Mengen von 0,1 - 15 g/l angegeben.

DE-C-27 39 006 beschreibt ein Phosphatierverfahren für Oberflächen aus Zink oder Zinklegierungen, das frei von Nitrat und Ammoniumionen ist. Neben einem essentiellen Gehalt an Zink in Mengen zwischen 0,1 und 5 g/l sind 1 bis 10 Gewichtsteile Nickel und/oder Kobalt pro Gewichtsteil Zink erforderlich. Als Beschleuniger wird Wasserstoffperoxid verwendet. Aus der Sicht der Arbeitsplatzhygiene und des Umweltschutzes stellt Kobalt keine Alternative zu Nickel dar.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, Phosphatierbäder zur Verfügung zu stellen, die frei sind von dem aus Umwelt- und arbeitsplatzhygienischen Gründen bedenklichen Nickel oder dem ähnlich bedenklichen Kobalt, kein Nitrit enthalten und gleichzeitig einen stark verminderten Nitratgehalt aufweisen und vorzugsweise frei sind von Nitrat. Desweiteren sollen die Phosphatierbäder frei von Kupfer sein, dessen Dosierung im laut DE-A-40 13 483 wirksamen Konzentrationsbereich von 1 - 30 ppm problematisch ist.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen mit wäßrigen, sauren Phosphatierlösungen, die Zink-, Mangan- und Phosphationen und als Beschleuniger Hydroxylamin oder eine Hydroxylaminverbindung und/oder m-Nitrobenzolsulfonsäure oder deren wasserlösliche Salze enthalten, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Metalloberflächen mit einer Phosphatierlösung in Berührung bringt, die frei von Nickel, Kobalt, Kupfer, Nitrit und Oxo-Anionen von Halogenen in dem Sinne ist, daß diese Elemente beziehungsweise Ionen dem Bad nicht bewußt zugesetzt werden und die Nickelkonzentration unter 0,01 g/l liegt und die

45 0,3 bis 2 g/l Zn(II)  
 0,3 bis 4 g/l Mn(II)  
 5 bis 40 g/l Phosphationen  
 0,1 bis 5 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form und/oder  
 50 0,2 bis 2 g/l m-Nitrobenzolsulfonat  
 und höchstens 0,5 g/l Nitrationen

enthält, wobei der Mn-Gehalt mindestens 50 % des Zn-Gehalts beträgt.

Daß die Phosphatierbäder frei von Nickel, Kupfer, Nitrit und Oxo-Anionen von Halogenen sein sollen, bedeutet dabei, daß diese Elemente bzw. Ionen den Phosphatierbädern nicht bewußt zugesetzt werden. Es ist jedoch in der Praxis nicht auszuschließen, daß solche Bestandteile über das zu behandelnde Material, das Ansatzwasser oder die Umgebungsluft in Spuren in die Phosphatierbäder eingetragen werden. Insbesondere ist es nicht auszuschließen, daß bei der Phosphatierung von mit Zink-Nickel-Legierungen beschichtetem Stahl Nickelionen in die Phosphatierlösung

eingetragen werden. Jedoch wird an die erfindungsgemäßen Phosphatierbäder die Erwartung gestellt, daß unter technischen Bedingungen die Nickelkonzentration in den Bädern unter 0,01 g/l, insbesondere unter 0,0001 g/l liegt. Vorzugsweise wird den Bädern kein Nitrat zugesetzt. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß die Bäder den Nitratgehalt des lokal verfügbaren Trinkwassers (gemäß Trinkwasserverordnung in Deutschland maximal 50 mg/l) oder durch Verdunstung bedingte höhere Nitratgehalte aufweisen. Die erfindungsgemäßen Bäder sollen jedoch einen maximalen Nitratgehalt von 0,5 g/l aufweisen und enthalten vorzugsweise weniger als 0,1 g/l Nitrat.

Hydroxylamin kann als freie Base, als Hydroxylaminkomplex oder in Form von Hydroxylammoniumsalzen eingesetzt werden. Fügt man freies Hydroxylamin dem Phosphatierbad oder einem Phosphatierbad-Konzentrat zu, wird es aufgrund des sauren Charakters dieser Lösungen weitgehend als Hydroxylammonium-Kation vorliegen. Bei einer Verwendung als Hydroxylammonium-Salz sind die Sulfate sowie die Phosphate besonders geeignet. Im Falle der Phosphate sind aufgrund der besseren Löslichkeit die sauren Salze bevorzugt. Hydroxylamin oder seine Verbindungen werden dem Phosphatierbad in solchen Mengen zugesetzt, daß die rechnerische Konzentration des freien Hydroxylamins zwischen 0,1 und 5 g/l, insbesondere zwischen 0,4 und 2 g/l liegt. Es hat sich als günstig erwiesen, die Hydroxylaminkonzentration so zu wählen, daß das Verhältnis der Summe der Konzentrationen von Zink und Mangan zur Konzentration des Hydroxylamins, jeweils in g/l, 1,0 bis 6,0, vorzugsweise 2,0 bis 4,0 beträgt.

Ähnlich wie in der EP-A-321 059 beschrieben bringt auch in den erfindungsgemäßen, Hydroxylamin oder Hydroxylaminverbindungen enthaltenden Phosphatierbädern die Gegenwart löslicher Verbindungen des sechswertigen Wolframs Vorteile hinsichtlich Korrosionswiderstand und Lackhaftung, obwohl bei den erfindungsgemäßen Phosphatierverfahren, im Gegensatz zur Lehre der EP-A-321 059, auf die Beschleuniger Nitrit oder Wasserstoffperoxid verzichtet werden kann. In den erfindungsgemäßen Phosphatierverfahren können Phosphatierlösungen Verwendung finden, die zusätzlich 20 bis 800 mg/l, vorzugsweise 50 bis 600 mg/l Wolfram in Form wasserlöslicher Wolframate, Silicowolframate und/oder Borowolframate enthalten. Dabei können die genannten Anionen in Form ihrer Säuren und/oder ihrer Ammonium-, Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallsalze eingesetzt werden.

m-Nitrobenzolsulfonat kann als freie Säure oder in Form wasserlöslicher Salze eingesetzt werden. Als "wasserlöslich" werden hierbei solche Salze bezeichnet, die sich in den Phosphatierbädern soweit auflösen, daß die erforderlichen Konzentrationen von 0,2 bis 2 g/l m-Nitrobenzolsulfonat erreicht werden. Hierfür kommen besonders die Alkalimetallsalze, vorzugsweise die Natriumsalze, in Betracht. Bevorzugterweise enthalten die Phosphatierbäder 0,4 bis 1 g/l m-Nitrobenzolsulfonat.

Ein Verhältnis von 1 : 10 bis 10 : 1 zwischen dem eher reduktiv wirkenden Hydroxylamin und dem eher oxidativ wirkenden m-Nitrobenzolsulfonat kann zu besonderen Vorteilen hinsichtlich Schichtausbildung führen, insbesondere hinsichtlich der Form der gebildeten Kristalle. Es ist jedoch auch möglich und zur vereinfachten Badsteuerung vorzuziehen, daß die Phosphatierbäder entweder Hydroxylamin oder m-Nitrobenzolsulfonsäure enthalten.

Bei Phosphatierbädern, die für unterschiedliche Substrate geeignet sein sollen, ist es üblich, freies und/oder komplexgebundenes Fluorid in Mengen bis zu 2,5 g/l Gesamtfluorid, davon bis zu 800 mg/l freies Fluorid zuzusetzen. Die Anwesenheit solcher Fluoridmengen ist auch für die erfindungsgemäßen Phosphatierbäder von Vorteil. Bei Abwesenheit von Fluorid soll der Aluminiumgehalt des Bades 3 mg/l nicht überschreiten. Bei Gegenwart von Fluorid werden infolge der Komplexbildung höhere Al-Gehalte toleriert, sofern die Konzentration des nicht komplexierten Al 3 mg/l nicht übersteigt.

Das Gewichtsverhältnis Phosphationen zu Zinkionen in den Phosphatierbädern kann in weiten Grenzen schwanken, sofern es im Bereich zwischen 3,7 und 30 liegt. Ein Gewichtsverhältnis zwischen 10 und 20 ist besonders bevorzugt. Als weitere Parameter zur Steuerung von Phosphatierbädern sind dem Fachmann die Gehalte an freier Säure und an Gesamtsäure bekannt. Die in dieser Schrift verwendete Bestimmungsmethode dieser Parameter ist im Beispielparteil angegeben. Werte der freien Säure zwischen 0,3 und 1,5 Punkten bei Teilephosphatierung, bei Bandphosphatierung bis zu 2,5 Punkten und der Gesamtsäure zwischen etwa 15 und etwa 25 Punkten liegen im technisch üblichen Bereich und sind im Rahmen dieser Erfindung geeignet.

Der Mangangehalt des Phosphatierbades soll zwischen 0,3 und 4 g/l liegen, da bei geringeren Mangangehalten der positive Einfluß auf das Korrosionsverhalten der Phosphatschichten nicht mehr gegeben ist und bei höheren Mangangehalten kein weiterer positiver Effekt eintritt. Gehalte zwischen 0,3 und 2 g/l und insbesondere zwischen 0,5 und 1,5 g/l sind bevorzugt. Den Zinkgehalt stellt man bei Phosphatierbädern, die als Beschleuniger nur Hydroxylamin enthalten, gemäß EP-A-315 059 vorzugsweise auf Werte zwischen 0,45 und 1,1 g/l, bei Phosphatierbädern, die als Beschleuniger nur m-Nitrobenzolsulfonat enthalten, vorzugsweise auf Werte zwischen 0,6 und 1,4 g/l ein. Infolge des Beizabtrages bei der Phosphatierung zinkhaltiger Oberflächen ist es jedoch möglich, daß der aktuelle Zinkgehalt des arbeitenden Bades auf bis zu 2 g/l ansteigt. Dabei ist darauf zu achten, daß der Mangangehalt mindestens 50 % des Zinkgehaltes beträgt, da anderenfalls unzureichende Korrosionsschutzeigenschaften resultieren. In welcher Form die Zink- und Mangan Ionen in die Phosphatierbäder eingebracht werden, ist prinzipiell ohne Belang. Um den erfindungsgemäßen Bedingungen zu genügen, sind jedoch die Nitrite, Nitrate, sowie Salze mit Oxo-Anionen von Halogenen dieser Kationen nicht einsetzbar. Es bietet sich insbesondere an, als Zink- und/oder Manganquelle die Oxide und/oder die Karbonate zu verwenden. Außer den genannten zweiwertigen Kationen enthalten Phosphatierbäder üblicherweise

Natrium-, Kalium- und/oder Ammoniumionen, die zum Einstellen der Parameter freie Säure und Gesamtsäure herangezogen werden. Ammoniumionen können auch durch Abbau des Hydroxylamins gebildet werden.

Bei der Anwendung des Phosphatierverfahrens auf Stahloberflächen geht Eisen in Form von Eisen(II)-Ionen in Lösung. Da die erfindungsgemäßen Phosphatierbäder keine Substanzen enthalten, die gegenüber Eisen(II) stark oxidierend wirken, geht das zweiwertige Eisen vornehmlich in Folge von Lufoxidation in den dreiwertigen Zustand über, so daß es als Eisen(III)-Phosphat ausfallen kann. Daher können sich in den erfindungsgemäßen Phosphatierbädern Eisen(II)-Gehalte aufbauen, die deutlich über den Gehalten liegen, die Oxidationsmittel-haltige Bäder enthalten. In diesem Sinne sind Eisen(II)-Konzentrationen bis zu 50 ppm normal, wobei kurzfristig im Produktionsablauf auch Werte bis zu 500 ppm auftreten können. Für das erfindungsgemäße Phosphatierverfahren sind solche Eisen(II)-Konzentrationen nicht schädlich. Bei Ansatz in hartem Wasser können die Phosphatierbäder weiterhin die Härtebildner-Kationen Mg(II) und Ca(II) in einer Gesamtkonzentration von bis zu 7 mmol/l enthalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist geeignet zur Phosphatierung von Oberflächen aus Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl, Aluminium, aluminisiertem oder legierungsaluminisiertem Stahl. Hydroxylaminhaltige Bäder sind insbesondere konzipiert zur Behandlung von ein- oder beidseitig verzinktem, vorzugsweise elektrolytisch verzinktem Stahl.

Die genannten Materialien können - wie es im Automobilbau zunehmend üblich wird - auch nebeneinander vorliegen. Das Verfahren ist für die Anwendung im Tauch-, Spritz- oder Spritz/Tauchverfahren geeignet. Es kann insbesondere im Automobilbau eingesetzt werden, wo Behandlungszeiten zwischen 1 und 8 Minuten üblich sind. Der Einsatz bei der Bandphosphatierung im Stahlwerk, wobei die Behandlungszeiten zwischen 5 und 12 Sekunden liegen, ist jedoch ebenfalls möglich. Wie bei anderen Phosphatierbädern des Standes der Technik ebenfalls üblich, liegen die geeigneten Badtemperaturen zwischen 30 und 70 °C, wobei der Temperaturbereich zwischen 40 und 60 °C bevorzugt wird.

Das erfindungsgemäße Phosphatierverfahren ist zur Erzeugung einer Gleitschicht für Umformungen und insbesondere zur Behandlung der genannten Metalloberflächen vor einer Lackierung, beispielsweise vor einer kathodischen Elektrotauchlackierung gedacht, wie sie im Automobilbau üblich ist. Das Phosphatierverfahren ist als Teilschritt der technisch üblichen Vorbehandlungskette zu sehen. In dieser Kette sind der Phosphatierung üblicherweise die Schritte Reinigen/Entfetten, Zwischenspülen und Aktivieren vorgeschaltet, wobei die Aktivierung üblicherweise mit Titanphosphat-haltigen Aktiviermitteln erfolgt. Der erfindungsgemäßen Phosphatierung kann, gegebenenfalls nach einer Zwischenspülung, eine passivierende Nachbehandlung folgen. Für eine solche passivierende Nachbehandlung sind Chromsäure-haltige Behandlungsbäder weit verbreitet. Aus Gründen des Arbeits- und Umweltschutzes sowie aus Entsorgungsgründen besteht jedoch die Tendenz, diese chromhaltigen Passivierbäder durch chromfreie Behandlungsbäder zu ersetzen. Hierfür sind rein anorganische Badlösungen, insbesondere auf der Basis von Zirkonverbindungen, oder auch organisch-reaktive Badlösungen, beispielsweise auf Basis von Polyvinylphenolen, bekannt. Zwischen dieser Nachpassivierung und der sich üblicherweise anschließenden Elektrotauchlackierung wird in der Regel eine Zwischenspülung mit vollentsalztem Wasser durchgeführt.

#### Ausführungsbeispiele 1 bis 7 - Vergleichsbeispiele 1 und 2

Die erfindungsgemäßen Phosphatierverfahren unter Verwendung von Hydroxylaminverbindungen sowie Vergleichsverfahren wurden an Stahlblechen (St 1405) und an beidseitig elektrolytisch verzinkten Stahlblechen (ZE), wie sie im Automobilbau Verwendung finden, überprüft. Dabei wurde folgender in der Karosseriefertigung gebräuchlicher Verfahrensgang (im Tauch- bzw. Spritzverfahren) ausgeführt:

1. Für Tauchverfahren: Reinigen mit einem alkalischen Reiniger (Ridoline<sup>R</sup> C 1250 I, Henkel KGaA), Ansatz 2 % in Stadtwasser, 55 °C, 4 Minuten. Für Spritzverfahren: Reinigen mit einem alkalischen Reiniger (Ridoline<sup>R</sup> C1206, Henkel KGaA), Ansatz 0,5 % in Stadtwasser, 55 °C, 2 Minuten.

2. Spülen mit Stadtwasser im Spritzen oder Tauchen, Raumtemperatur, 1 Minute.

3. Aktivieren mit einem Titanphosphat-haltigen Aktiviermittel im Tauchen (Fixodine<sup>R</sup> 9112, Henkel KGaA), Ansatz 0,3 % in vollentsalztem Wasser, Raumtemperatur, 1 Minute.

4. Phosphatieren mit Phosphatierbädern gemäß Tabelle 1. Außer den in Tabelle 1 genannten Kationen enthielten die Phosphatierbäder lediglich Natriumionen zum Einstellen der freien Säure. Die Bäder enthielten kein Nitrit und keine Oxo-Anionen von Halogenen.

Unter der Punktzahl der freien Säure wird der Verbrauch in ml an 0,1-normaler Natronlauge verstanden, um 10 ml Badlösung bis zu einem pH-Wert von 3,6 zu titrieren. Analog gibt die Punktzahl der Gesamtsäure den Verbrauch in ml bis zu einem pH-Wert von 8,2 an.

## EP 0 717 787 B1

5. Spülen mit Stadtwasser im Spritzen oder Tauchen, Raumtemperatur, 1 Minute.

6. Nachpassivieren mit einem chromhaltigen Nachpassiviermittel im Spritzen oder Tauchen (Deoxylyte<sup>R</sup> 41, Henkel KGaA,) Ansatz 0,14 % in vollentsalztem Wasser, 40 °C, 1 Minute

5

7. Spülen mit vollentsalztem Wasser im Spritzen oder Tauchen.

8. Trockenblasen mit Preßluft

10

Die flächenbezogene Masse ("Schichtgewicht") wurde durch Ablösen in 5 %-iger Chromsäurelösung bestimmt gemäß DIN 50942, Tabelle 6. Korrosionprüfungen erfolgten nach dem VDA-Wechselklimatetest 621-415 mit KTL-Grundierung (KTL-hellgrau der Firma BASF, FT 85-7042); teilweise auch mit einem kompletten Lackaufbau (Decklack: alpinweiß, VW). Bewertet wurden nach jeweils 10 einwöchigen Prüfzyklen die Lackunterwanderung (mm) gemäß DIN 53167 und die Steinschlag-Kennwerte nach VW-Prüfvorschrift (K-Werte: bester Wert K = 1, schlechtester Wert K = 10). Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 enthalten.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1: Phosphatierbäder mit Hydroxylaminverbindungen

Bad-Nr.

Parameter	Beisp. 1	Beisp. 2	Beisp. 3	Beisp. 4	Beisp. 5	Beisp. 6	Beisp. 7	Vergl. 1	Vergl. 2
Zn(II) (g/l)	1	0,9	1	1	1	1	1	1	1
Mn(II) (g/l)	0,8	0,5	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,5
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (g/l)	14,5	12,5	14	14	14	14	14	14,5	12,5
W(VI) (ppm) (als Na-Molybdat)	0	0	25	50	100	200	500	0	0
Gesamt-F <sup>-</sup> (g/l)	1	1	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	1	1
Freie Säure (Punkte)	1,1	1,0	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	1,1	1,0
Gesamtsäure (Punkte)	22	19,8	21,7	21,7	21,7	21,7	21,7	22	19,8
Hydroxylaminiumsulfat (g/l)	2	1,7	2	2	2	2	2	2	1,7
Nitrat (g/l)	-	-	-	-	-	-	-	2	2
Temperatur (°C)	53	51	53	53	53	53	53	53	51
Applikation	Tauchen	Spritzen (1 bar)	Spritzen (1 bar)	Spritzen (1 bar)	Spritzen (1 bar)	Spritzen (1 bar)	Spritzen (1 bar)	Tauchen	Spritzen (1 bar)
Zeit (Minuten)	3	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	3	1,5

Tabelle 2: Schichtgewichte und Korrosionsergebnisse

Behandelt nach	Material	Schichtgew. (g/m <sup>2</sup> )	KTL-Grundierung		Vollaufbau	
			Lackunterwanderung (mm)	Steinschlag K-Wert	Lackunterwanderung (mm)	Steinschlag K-Wert
Beisp. 1	ZE	4,80	2,5	7 - 8	2,0	3 - 4
Beisp. 2	ZE	3,70	2,5	5 - 6	1,4	2
Beisp. 3	Stahl	2,70	0,6	6	1,0	4
Beisp. 4	Stahl		1,9	8		
Beisp. 5	Stahl		1,1	6		
Beisp. 6	Stahl		1,6	6		
Beisp. 7	Stahl		0,8	5 - 6		
Vergl. 1	ZE	2,60	1,9	5	3,2	8
Vergl. 2	ZE	3,20	0,9	6 - 7	2,7	8
	Stahl	3,40	2,2	5	1,8	5 - 6
	Stahl		1,2	7		
	Stahl		2,3	2		
	Stahl		1,2	6 - 7		
	ZE		2,9	10		
	ZE		2,8	8 - 9		
	Stahl		1,3	6 - 7		

**Beispiel 8, Vergleichsbeispiele 3 und 4**Vefahrensgang (Tauchverfahren)

1. Reinigen mit einem alkalischen Reiniger (Ridoline<sup>R</sup> C 1250 I, Henkel KGaA), Ansatz 2 % in Stadtwasser, 55 °C, 4 Minuten.
2. Spülen mit Stadtwasser, Raumtemperatur, 1 Minute.
3. Aktivieren mit einem Titanphosphat-haltigen flüssigen Aktiviermittel (Fixodine<sup>R</sup> L, Henkel KGaA), Ansatz 1 %



## EP 0 717 787 B1

in vollentsalztem Wasser, Raumtemperatur, 1 Minute.

4. Phosphatieren mit Phosphatierbädern gemäß Tabelle 3, 53 °C, 3 Minuten. Außer den in Tabelle 3 genannten Kationen enthielten die Phosphatierbäder lediglich Natriumionen zum Einstellen der freien Säure. Das Bad des Beispiels 8 enthielt kein Nitrit oder Nitrat und keine Oxo-Anionen von Halogenen.

5. Spülen mit Stadtwasser, Raumtemperatur, 1 Minute.

6. Nachpassivieren mit einem chromfreien Nachpassiviermittel auf Basis Zirkonfluorid (Deoxylyte<sup>R</sup> 54 NC, Henkel KGaA,) Ansatz 0,25 % in vollentsalztem Wasser, 40 °C, 1 Minute

7. Spülen mit vollentsalztem Wasser

8. Trockenblasen mit Preßluft

(Materialien und Definition von freier Säure und Gesamtsäure wie Beispiele 1 bis 7).

Schichtgewichte wurden durch Ablösen in 5 %-iger Chromsäurelösung bestimmt. Korrosionprüfungen erfolgten nach dem VDA-Wechselklimatetest 621-415 sowohl nur mit KTL-Grundierung (ED 12 MB der Firma PPG) als auch mit einem kompletten Lackaufbau (KTL wie vorstehend, Füller: 1-Komponenten Highsolid PU-Füller grau, Decklack: DB 744 metallic Basecoat und Clearcoat). Bewertet wurde nach jeweils 10 einwöchigen Prüfzyklen die Lackunterwanderung (mm). Weiterhin erfolgte eine Kugelstoßprüfung nach Mercedes-Benz Norm analog DIN 53 230 (6 bar entsprechend 250 km/h), Auswertung bei Substrattemperatur -20 °C. Bewertet wurde die Schadensfläche in mm<sup>2</sup> (Mercedes-Benz Norm: max. 5) und der Rostgrad (bester Wert = 0, schlechtester Wert = 5, Mercedes-Benz Norm: max. 2). Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 enthalten.

Tabelle 3:

Phosphatierbäder			
Parameter	Beispiel 8	Vergleich 3	Vergleich 4
Zn(II) (g/l)	1,0	1,0	1,0
Mn(II) (g/l)	0,8	1,0	0,8
Ni(II) (g/l)	-	0,9	0,8
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (g/l)	14,5	14,6	13,5
Gesamt-F <sup>-</sup> (g/l)	0,8	0,8	0,8
Freie Säure (Punkte)	1,0	1,0	1,0
Gesamtsäure (Punkte)	22	23	24,0
Hydroxylammoniumsulfat (g/l)	2	-	2
Nitrit (mg/l)	-	100	-
Nitrat (g/l)	-	2	2

**Tabelle 4:** Schichtgewichte und Korrosionsergebnisse

Behandelt nach	Material	Schichtgew. (g/m <sup>2</sup> )	KTL-Grundierung		Vollaufbau		
			Lackunterwanderung (mm)	Lackunterwanderung (mm)	Lackunterwanderung (mm)	Kugelstoßprüfung Schadensfläche (mm <sup>2</sup> )	Rostgrad
Beisp. 3	ZE	3,50	1,0			3 - 4	1 - 2
	Stahl	2,80	1,5	1,0		4	1 - 2
Vergl. 3	ZE	2,50	0,8			4 - 5	0 - 1
	Stahl	3,0	1,0	0,5		3	1 - 2
Vergl. 4	ZE	1,90	< 0,5			4	1
	Stahl	2,0	1,0	0,8		5	0

Ausführungsbeispiele 9 bis 12 - Vergleichsbeispiele 5 bis 7

Die erfindungsgemäßen Phosphatierverfahren unter Verwendung von m-Nitrobenzolsulfonat sowie Vergleichsverfahren wurden an Stahlblechen und an beidseitig elektrolitisch verzinkten Stahlblechen (ZE), wie sie im Automobilbau Verwendung finden, überprüft. Dabei wurde folgender in der Karosseriefertigung gebräuchlicher Verfahrensgang im Tauchverfahren ausgeführt:

1. Reinigen mit einem alkalischen Reiniger (Ridoline<sup>R</sup> 1558, Henkel KGaA), Ansatz 2 % in Stadtwasser, 55 °C, 5

## EP 0 717 787 B1

Minuten.

2. Spülen mit Stadtwasser, Raumtemperatur, 1 Minute.

5 3. Aktivieren mit einem flüssigen Titanphosphat-haltigen Aktiviermittel im Tauchen (Fixodine<sup>R</sup> L, Henkel KGaA), Ansatz 0,5 % in vollentsalztem Wasser, Raumtemperatur, 1 Minute.

10 4. Phosphatieren mit Phosphatierbädern gemäß Tabelle 5 (Ansatz in vollentsalztem Wasser, wenn nicht anders vermerkt). Außer den in Tabelle 1 genannten Kationen enthielten die Phosphatierbäder lediglich Natriumionen zum Einstellen der freien Säure. Die Bäder enthielten kein Nitrit und keine Oxo-Anionen von Halogenen. Unter der Punktzahl der freien Säure wird der Verbrauch in ml an 0,1-normaler Natronlauge verstanden, um 10 ml Badlösung bis zu einem pH-Wert von 3,6 zu titrieren. Analog gibt die Punktzahl der Gesamtsäure den Verbrauch in ml bis zu einem pH-Wert von 8,5 an.

15 5. Spülen mit Stadtwasser, Raumtemperatur, 1 Minute.

6. Nachpassivieren mit einem chromathaltigen Nachpassiviermittel (Deoxylyte<sup>R</sup> 41, Henkel KGaA,) Ansatz 0,1 % in vollentsalztem Wasser, 40 °C, 1 Minute

20 7. Spülen mit vollentsalztem Wasser.

8. Trockenblasen mit Preßluft.

25 Die flächenbezogene Masse ("Schichtgewicht") wurde durch Ablösen in 5 %-iger Chromsäurelösung bestimmt gemäß DIN 50942. Korrosionprüfungen erfolgten nach dem VDA-Wechselklimatest 621-415 mit KTL-Grundierung (KTL-hellgrau der Firma BASF, FT 85-7042). Bewertet wurden nach jeweils 10 einwöchigen Prüfzyklen die Lackunterwanderung (mm) gemäß DIN 53167 und die Steinschlag-Kennwerte nach VW-Prüfvorschrift VW-P3.17.1 (K-Werte: bester Wert K = 1, schlechtester Wert K = 10). Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 enthalten.

30

35

40

45

50

55

Tabelle 5: Phosphatierbäder und Prüfergebnisse (Verwendung von m-Nitrobenzolsulfonat)

Parameter	Beispiel 9	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Vergl. 5	Vergl. 6	Vergl. 7
Zn(II) (g/l)	1,0	1,0	0,9	1,0	1,0	1,0	1,0
Mn(II) (g/l)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,2
Ni(II) (g/l)	-	-	-	-	0,7	-	-
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (g/l)	13,7	13,7	14,5	13,7	13,7	13,7	13,7
SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup> (g/l)	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95
F <sup>-</sup> (g/l)	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22
m-Nitrobenzolsulfonat (g/l)	0,5	0,7	1,0	0,7	0,7	0,5	0,7
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (g/l)	-	-	-	0,03*)	-	2	-
Freie Säure (Punkte)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Gesamtsäure (Punkte)	20,0	20,0	22,0	20,0	21,0	20,0	20,0

\*) Nitratgehalt durch Ansatz in Betriebswasser

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

Fortsetzung Tabelle 5

	Beispiel 9	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Vergl. 5	Vergl. 6	Vergl. 7
elektrolytisch verz. Stahlblech							
Schichtgewicht (g/m <sup>2</sup> )	3,7	3,5	3,3 <sup>a</sup> )	3,0	3,9	2,6	2,5
Lackunterwanderung (mm)	2,5	2,3	2,1	2,9	2,3	6,0	5,0
Steinschlag-Kennwert (K)	7	6	6	7	5	10	9
Stahlblech							
Schichtgewicht (g/m <sup>2</sup> )	2,8	2,6	2,5	2,7	2,8	2,5	2,5
Lackunterwanderung (mm)	1,0	0,9	1,1	0,9	0,8	1,1	1,1
Steinschlag-Kennwert (K)	5	6	5-6	5-6	5-6	6	6

a) gealtertes Bad

**Patentansprüche**

- 5 1. Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen mit wäßrigen, sauren Phosphatierlösungen, die Zink-, Mangan- und Phosphationen und als Beschleuniger Hydroxylamin oder eine Hydroxylaminverbindung und/oder m-Nitrobenzosulfonsäure oder deren wasserlösliche Salze enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer Phosphatierlösung in Berührung bringt, die frei von Nickel, Kobalt, Kupfer, Nitrit und Oxo-Anionen von Halogenen in dem Sinne ist, daß diese Elemente beziehungsweise Ionen dem Bad nicht bewußt zugesetzt werden und die Nickelkonzentration unter 0,01 g/l liegt, und die

10 0,3 bis 2 g/l Zn(II)  
 0,3 bis 4 g/l Mn(II)  
 5 bis 40 g/l Phosphationen  
 0,1 bis 5 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form und/oder  
 0,2 bis 2 g/l m-Nitrobenzolsulfonat  
 15 und höchstens 0,5 g/l Nitrationen

enthält, wobei der Mn-Gehalt mindestens 50 % des Zn-Gehalts beträgt.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung weniger als 0,1 g/l Nitrat enthält.
3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung zusätzlich Fluorid in freier und/oder komplex gebundener Form in Mengen bis zu 2,5 g/l Gesamtfluorid, davon bis zu 800 mg/l freies Fluorid enthält.
- 25 4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung ein Gewichtsverhältnis Phosphationen zu Zinkionen zwischen 3,7 und 30, vorzugsweise zwischen 10 und 20 aufweist.
- 30 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung einen Mn(II)-Gehalt zwischen 0,3 und 2 g/l, vorzugsweise zwischen 0,5 und 1,5 g/l aufweist.
- 35 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung m-Nitrobenzolsulfonat als freie Säure oder als wasserlösliches Salz, insbesondere als Natriumsalz, enthält und die Konzentration an m-Nitrobenzolsulfonat vorzugsweise 0,4 bis 1 g/l beträgt.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Wert der Gesamtsäure zwischen 15 und 25 Punkten und der Wert der freien Säure bei Teilephosphatierung zwischen 0,3 und 1,5 Punkte, bei Bandphosphatierung zwischen 0,3 und 2,5 Punkten betragen.
- 40 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung Hydroxylamin in freier oder in komplex gebundener Form oder in Form seiner Salze, insbesondere in Form der Sulfate oder der Phosphate enthält.
- 45 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung einen Gehalt an Hydroxylamin in freier Form, in Form von Salzen oder in komplex gebundener Form zwischen 0,4 und 2 g/l, berechnet als Hydroxylamin, aufweist.
- 50 10. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Summe der Konzentrationen von Zink und Mangan zur Konzentration des Hydroxylamins, jeweils in g/l, 1,0 bis 6,0, vorzugsweise 2,0 bis 4,0 beträgt.
- 55 11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung zusätzlich 20 bis 800 mg/l, vorzugsweise 50 bis 600 mg/l Wolfram in Form wasserlöslicher Wolframate, Silicowolframate und/oder Borowolframate in Form ihrer Säuren und/oder ihrer Ammonium-, Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallsalze enthält.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung entweder Hydroxylamin oder m-Nitrobenzolsulfonsäure enthält.

## EP 0 717 787 B1

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 zur Behandlung von Oberflächen aus Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl, Aluminium, aluminierem oder legierungsaluminierem Stahl.
- 5 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberfläche mit der Phosphatierlösung durch Spritzen, Tauchen oder Spritztauchen für Behandlungszeiten zwischen 5 Sekunden und 8 Minuten in Kontakt bringt.
- 10 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Phosphatierlösung zwischen 30 und 70 °C, beträgt.
16. Verfahren nach Anspruch 15 zur Behandlung von Metalloberflächen vor einer Lackierung, insbesondere vor einer kathodischen Elektrotauchlackierung.

### 15 Claims

- 20 1. A process for phosphating metal surfaces with aqueous acidic phosphating solutions containing zinc, manganese and phosphate ions and, as accelerator, hydroxylamine or a hydroxylamine compound and/or m-nitrobenzenesulfonic acid or water-soluble salts thereof, characterized in that the metal surfaces are contacted with a phosphating solution which is free from nickel, cobalt, copper, nitrite and oxo-anions of halogens in a sense that these elements or ions are not purposely added to the bath and that the nickel concentration is below 0,01 g/l and which contains 0.3 to 2 g/l of Zn(II), 0.3 to 4 g/l of Mn(II), 5 to 40 g/l of phosphate ions, 0.1 to 5 g/l of hydroxylamine in free or complexed form and/or 0.2 to 2 g/l of m-nitrobenzenesulfonate and at most 0.5 g/l of nitrate ions, the Mn content amounting to at least 50% of the Zn content.
- 25 2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the phosphating solution contains less than 0.1 g/l of nitrate.
- 30 3. A process as claimed in one or both of claims 1 and 2, characterized in that the phosphating solution additionally contains fluoride in free and/or complexed form in quantities of up to 2.5 g of total fluoride/l, including up to 800 mg of free fluoride/l.
- 35 4. A process as claimed in one or more of claims 1 to 3, characterized in that the phosphating solution has a ratio by weight of phosphate ions to zinc ions of 3.7 to 30:1 and preferably 10 to 20:1.
- 40 5. A process as claimed in one or more of claims 1 to 4, characterized in that the phosphating solution has an Mn(II) content of 0.3 to 2 g/l and preferably 0.5 to 1.5 g/l.
- 45 6. A process as claimed in one or more of claims 1 to 5, characterized in that the phosphating solution contains m-nitrobenzenesulfonate in the form of the free acid or a water-soluble salt, more especially the sodium salt, and the concentration of m-nitrobenzenesulfonate is preferably 0.4 to 1 g/l.
- 50 7. A process as claimed in one or more of claims 1 to 6, characterized in that the total acid content is between 15 and 25 points while the free acid content is between 0.3 and 1.5 points in the phosphating of parts and between 0.3 and 2.5 points in coil phosphating.
- 55 8. A process as claimed in one or more of claims 1 to 7, characterized in that the phosphating solution contains hydroxylamine in free or complexed form or in the form of its salts, more particularly in the form of its sulfates or phosphates.
9. A process as claimed in claim 8, characterized in that the phosphating solution has a content of hydroxylamine in free form, in salt form or in complexed form of 0.4 to 2 g/l, expressed as hydroxylamine.
10. A process as claimed in one or both of claims 8 and 9, characterized in that the ratio of the sum of the zinc and manganese concentrations to the hydroxylamine concentration in g/l is 1.0 to 6.0:1 and preferably 2.0 to 4.0:1.
11. A process as claimed in one or more of claims 8 to 10, characterized in that the phosphating solution additionally contains 20 to 800 mg/l and preferably 50 to 600 mg/l of tungsten in the form of water-soluble tungstates, silico-tungstates and/or borotungstates in the form of their acids and/or their ammonium, alkali metal and/or alkaline

earth metal salts.

12. A process as claimed in one or more of claims 1 to 11, characterized in that the phosphating solution contains either hydroxylamine or m-nitrobenzenesulfonic acid.

13. A process as claimed in one or more of claims 1 to 12 for the treatment of surfaces of steel, galvanized or alloy-galvanized steel, aluminium, aluminized or alloy-aluminized steel.

14. A process as claimed in claim 13, characterized in that the metal surface is contacted with the phosphating solution by spraying, dipping or spraying/dipping for treatment times of 5 seconds to 8 minutes.

15. A process as claimed in claim 14, characterized in that the temperature of the phosphating solution is between 30 and 70°C.

16. A process as claimed in claim 15 for the treatment of metal surfaces before lacquering, more particularly before cathodic electrocoating.

### Revendications

1. Procédé pour le phosphatage de surfaces métalliques à l'aide de solutions de phosphatage acides aqueuses qui contiennent des ions zinc, manganèse et phosphate et, à titre d'accélérateurs, de l'hydroxylamine ou un composé d'hydroxylamine et/ou de l'acide m-nitrobenzosulfonique ou encore ses sels hydrosolubles, caractérisé en ce qu'on amène les surfaces métalliques en contact avec une solution de phosphatage qui est exempte de nickel, de cobalt, de cuivre, de nitrite et d'oxo-anions d'halogènes dans le sens où ces éléments, respectivement ces ions ne sont pas ajoutés au bain de manière délibérée, la concentration en nickel étant inférieure à 0,01 g/l, et qui contient

de 0,3 à 2 g/l de Zn(II),

de 0,3 à 4 g/l de Mn(II),

de 5 à 40 g/l d'ions phosphate,

de 0,1 à 5 g/l d'hydroxylamine sous forme libre ou sous forme liée et/ou

de 0,2 à 2 g/l de m-nitrobenzènesulfonate

et au maximum 0,5 g/l d'ions nitrate,

la teneur en Mn représentant au moins 50% de la teneur en Zn.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution de phosphatage contient moins de 0,1 g/l de nitrate.

3. Procédé selon une des revendications 1 et 2 ou selon les deux, caractérisé en ce que la solution de phosphatage contient en outre du fluorure sous forme libre et/ou sous forme liée pour obtenir un complexe dans des quantités allant jusqu'à 2,5 g/l de fluorure total, dont le fluorure libre représente une quantité allant jusqu'à 800 g/l.

4. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la solution de phosphatage présente un rapport pondéral des ions phosphate aux ions zinc entre 3,7 et 30, de préférence entre 10 et 20.

5. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la solution de phosphatage présente une teneur en Mn(II) entre 0,3 et 2 g/l, de préférence entre 0,5 et 1,5 g/l.

6. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la solution de phosphatage contient du m-nitrobenzènesulfonate comme acide libre ou comme sel hydrosoluble, en particulier comme sel de sodium, et la concentration en m-nitrobenzènesulfonate s'élève de préférence de 0,4 à 1 g/l.

7. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la valeur de l'acide total se situe entre 15 et 25 points et la valeur de l'acide libre lors d'un phosphatage partiel s'élève entre 0,3 et 1,5 point; dans le cas d'un phosphatage de rubans, entre 0,3 et 2,5 points.

8. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la solution de phosphatage contient



## EP 0 717 787 B1

de l'hydroxylamine sous forme libre ou sous forme liée pour obtenir un complexe ou encore sous forme de ses sels, en particulier sous forme des sulfates ou des phosphates.

- 5
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la solution de phosphatage présente une teneur en hydroxylamine sous forme libre, sous forme de sels ou sous forme liée pour obtenir un complexe entre 0,4 et 2 g/l calculés comme hydroxylamine.
- 10
10. Procédé selon une des revendications 8 et 9 ou selon les deux, caractérisé en ce que le rapport de la somme des concentrations du zinc et du manganèse à la concentration de l'hydroxylamine s'élève, respectivement en g/l, de 1,0 à 6,0, de préférence de 2,0 à 4,0.
- 15
11. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que la solution de phosphatage contient en outre de 20 à 800 mg/l, de préférence de 50 à 600 mg/l de tungstène sous forme de tungstates, de silicotungstates et/ou de borotungstates hydrosolubles, sous forme de leurs acides et/ou sous forme de leurs sels d'ammonium, de métaux alcalins et/ou de métaux alcalino-terreux.
- 20
12. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la solution de phosphatage contient, soit de l'hydroxylamine, soit de l'acide m-nitrobenzènesulfonique.
- 25
13. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 12, pour le traitement de surfaces en acier, en acier galvanisé ou en acier allié galvanisé, en aluminium, en acier aluminé ou en acier allié aluminé.
14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'on amène la surface métallique en contact avec la solution de phosphatage par pulvérisation, par trempage ou encore par pulvérisation-trempage pendant des temps de traitement entre 5 secondes et 8 minutes.
- 30
15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que la température de la solution de phosphatage se situe entre 30 et 70°C.
- 35
16. Procédé selon la revendication 15, pour le traitement de surfaces métalliques avant une mise en peinture, en particulier avant un trempage électrophorétique de type cathodique.
- 40
- 45
- 50
- 55