



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer: **0 015 020 B2**

12

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der neuen Patentschrift:
05.02.86

Int. Cl. 4: **C 23 C 22/07, C 23 C 22/66**

Anmeldenummer: **80200096.8**

Anmeldetag: **05.02.80**

Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Metallen sowie dessen Anwendung auf die Behandlung von Aluminiumoberflächen.

Priorität: **14.02.79 DE 2905535**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.09.80 Patentblatt 80/18

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
23.02.83 Patentblatt 83/8

Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung
über den Einspruch:
05.02.86 Patentblatt 86/6

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR SE

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

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

Erfinder: **Oppen, Dieter, Dr., Kolpingstrasse 11,
D-6054 Rodgau 6 (DE)**
Erfinder: **Lampatzner, Karl, Dornbachstrasse 35,
D-6370 Oberursel (DE)**

Vertreter: **Fischer, Ernst, Dr., Reuterweg 14,
D-6000 Frankfurt am Main 1 (DE)**

Entgegenhaltungen:
**AT - B - 220 910
AT - B - 280 729
DE - A - 2 506 349
DE - A - 2 627 681
DE - B - 1 521 884**

EP 0 015 020 B2

Description

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vorbereitung von Metalloberflächen zur anschließenden Beschichtung mit organischen Überzügen durch Aufbringen einer Phosphatüberzuges mittels Benetzen mit einer mindestens 2-wertige Kationen enthaltenden wäßrigen Phosphatierungs-Flüssigkeit und anschließendes Auftrocknen des Flüssigkeitsfilmes ohne Zwischenspülung sowie dessen Anwendung auf die Behandlung von Aluminiumoberflächen.

Für die chemische Oberflächenbehandlung von Metallen, beispielsweise als Vorbereitung für den Auftrag von Lacken, Klebern und Kunststoffen, gewinnen die sogenannten Dreistufen-Verfahren zunehmend an Bedeutung. In der ersten Stufe wird die Metalloberfläche gereinigt, um sie von Öl, Schmutz und Korrosionsprodukten zu befreien. Die zweite Stufe stellt eine Spülung mit Wasser dar, wobei Chemikalienreste aus der ersten Stufe von der Metalloberfläche entfernt werden. In der dritten Stufe schließlich wird die Metalloberfläche mit einer wässrigen chemischen Reaktionslösung benetzt und der Flüssigkeitsfilm aufgetrocknet.

Durch das vorstehend geschilderte Verfahren wird auf dem Metall ein dünner, nichtmetallischer Überzug gebildet, der bei entsprechend gewählter Zusammensetzung der Behandlungsflüssigkeit und Reaktionsbedingung die Oberflächenqualität entscheidend verbessern kann. So können sich z. B. Überzüge aus Lacken, Klebern und Kunststoffen durch eine wesentlich grössere Haftung und einen beachtlich erhöhten Korrosionsschutz auszeichnen, wenn sie auf derartig vorbehandeltem Metall aufgebracht werden.

In der DE-B-1 769 582 ist beispielsweise ein Verfahren beschrieben, bei dem eine wässrige Lösung, die 6wertiges Chrom, 3wertiges Chrom, Alkaliionen und Siliciumdioxid in bestimmten Mengenverhältnissen enthält, auf dem Metall aufgetrocknet wird. Die gebildeten Überzüge sind z. B. als elektrische Isolation, als Korrosionsschutz und als Haftgrund für Lacke und dergleichen gut geeignet.

Aus der US-A-2 030 601 ist ein anderes Verfahren bekannt, bei dem auf Eisenoberflächen hochkonzentrierte wässrige Lösungen mit 10 bis 20 Gew.-% Phosphorsäure, 10 bis 15 Gew.-% Natriumdichromat, gegebenenfalls unter Zusatz von Kieselsäure, aufgebürstet und anschliessend aufgetrocknet werden. Diese Behandlung dient zum Schutz gegen Rostbildung.

Weiterhin ist es bekannt, Überzüge auf Metalloberflächen mit Hilfe von Überzugsmitteln herzustellen, die eine Verbindung des 6wertigen Chroms und einen polymeren organischen Stoff enthalten (sogenannte Primer) und anschliessend aufgetrocknet bzw. eingebrannt werden (AT-PS 197 164).

Allen vorgenannten Verfahren ist der Nachteil gemeinsam, dass infolge der Anwesenheit von 6wertigem Chrom besondere Vorsichtsmassnahmen bei der Applikation des Überzugsmittels und der Handhabung des beschichteten Metalles erforderlich sind und dass bei Verwendung derartig beschichteter Metalle als Behältermaterial für Lebensmittel und Getränke eine Beeinflussung des Behälterinhaltes nicht auszuschliessen ist. Sofern die Überzugsmittel organische Bestandteile aufweisen, ist ein weiterer Nachteil die geringe Standzeit (Topfzeit) der Behandlungsflüssigkeiten.

Um die mit der Verwendung von 6wertiges Chrom enthaltenden Behandlungsflüssigkeiten verbundenen Nachteile zu vermeiden, ist es bereits bekannt, die gereinigte Metalloberfläche, insbesondere von Eisen, Zink und Aluminium, mit einer sauren wässrigen Lösung, die Chrom-III-Ionen, Phosphationen und feinverteilte Kieselsäure, gegebenenfalls auch Acetat-, Maleinat-, Zink- und/oder Manganionen, enthält, zu benetzen und den Lösungsfilm aufzutrocknen (DE-OS 2711 431). Obgleich dieses Verfahren gegenüber den vorgenannten erhebliche Vorteile aufweist, ist nachteilig, dass bei Verwendung der beschichteten Metalle als Behältermaterial eine gewisse Beeinflussung von Lebensmitteln und Getränken infolge des Chrom-III-Gehaltes der Schicht nicht gänzlich auszuschliessen ist und dass die Behandlungsflüssigkeit durch Bildung von schwerlöslichem Chromphosphat zur Instabilität neigt.

Schließlich sind aus der DE - A - 25 06 349 Mittel, Lösung und Verfahren zum Aufbringen von Phosphatschichten auf Metalloberflächen bekannt, die darauf zielen, Eisenphosphatschichten zu erzeugen. Im Einklang hiermit steht der Hinweis, daß die bekannten wäßrigen Phosphatierungslösungen Mononatriumphosphat oder Monoammoniumphosphat enthalten, und die Tatsache, daß die beispielsweise genannte Phosphatierungslösung als Hauptbestandteil Mononatriumorthophosphat neben geringen Mengen Mangan (II)-Oxalat, Borsäure, Benzolsulfonat, Ammoniummolybdat, Weinsäure, Phosphorsäure, Tensid und Harnstoff enthält.

Bei diesem Verfahren erfolgt die Ausbildung der Phosphatschicht im Tauchen oder Spritzen bei ca. 40 bis 70° C, also in ständigem Kontakt mit überschüssiger Lösung.

Da bei derartigen Verfahren schon zur Entfernung der Alkalisalze eine Wasserspülung üblich ist, gehört es nicht in die vorstehend behandelte Verfahrenskategorie der sogenannten Dreistufen-Verfahren, bei denen die Metalloberfläche mit einer wäßrigen chemischen Reaktionslösung benetzt und der Flüssigkeitsfilm aufgetrocknet wird.

Aufgabe der Erfindung ist, ein Verfahren bereitzustellen, das die bekannten, insbesondere vorgenannten Nachteile vermeidet und dennoch einfach und ohne zusätzlichen Aufwand durchführbar ist.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß die Metalloberfläche mit einer Phosphatierungsflüssigkeit benetzt wird, in der die kationische Komponente des Metallphosphats durch Kalzium, Magnesium, Barium, Aluminium, Zink, Cadmium, Eisen, Nickel, Kobalt und/oder Mangan gebildet wird, die einen pH-Wert von 1,5 bis 3,0 aufweist, chromfrei ist und neben Metallphosphat lösliche Molybdat-, Wolframat-, Vanadat-, Niobat- und/oder Tantalat-Ionen enthält.

Kationen der vorgenannten Art bilden in einfachster Weise festhaftende tertiäre Phosphate.

Die Benetzung der Metalloberfläche kann z. B. durch Tauchen und anschliessendes Abtropfenlassen, Übergießen und Abschleudern, Bürsten, Spritzen mit Pressluft, air-less und auch elektrostatisch, Sprühen, Aufwalzen mit strukturierten und glatten Walzen im Gleichlauf und Gegenlauf erfolgen.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren einzusetzende Phosphatierungsflüssigkeit kann modifiziert werden, indem zusätzlich einfache oder komplexgebundene Fluoridionen, wie Fluotitanat, Fluozirkonat, Fluostannat, Fluoborat und/ oder Fluosilikat zugegeben werden. Hierdurch wird eine erhöhte Verbesserung der Verankerung infolge eines entsprechenden Beizangriffes auf die Metalloberfläche erzielt.

Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, der Phosphatierungsflüssigkeit reduzierende Substanzen, insbesondere aus der Gruppe Aldehyde, Oxycarbonsäure, Hydrazin, Hydroxylamin und/oder Hypophosphit, zuzusetzen. Die Zusatzmenge sollte dabei vorzugsweise mindestens ein Reduktionsäquivalent betragen. Ein Reduktionsäquivalent bedeutet hierbei die Reduktionsmittelmenge, die in der Lage ist, die Wertigkeit der eingebrachten Molybdat-, Wolfram-, Vanadat-, Niobat- und/oder Tantalat-Ionen um eine Wertigkeitsstufe, also z.B. von Mo VI zu Mo V, zu verringern. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass einzelne Reduktionsmittel innerhalb eines Moleküls mehrere zur Reduktion befähigte Gruppen besitzen können.

Eine weitere vorzugsweise Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, Phosphatierungsflüssigkeiten einzusetzen, die zusätzlich feinverteilte Kieselsäure und/oder dispergierbare, filmbildende organische Polymere, wie Polyacrylat, enthalten. Als Quelle für die feinverteilte Kieselsäure haben sich beispielsweise pyrogen aus Siliciumtetrachlorid gewonnene Kieselsäure oder im wässrigen Medium aus Alkalisilikaten gefällte Kieselsäure bewährt. Wesentlich ist dabei die geringe Korngrösse der Kieselsäure, da durch sie eine gleichmässige, stabile Suspendierung in der wässrigen, sauren Reaktionsflüssigkeit gewährleistet ist. Als organische Polymere können die in der Lackherstellung üblichen verwendet werden.

Der Zusatz der vorgenannten Stoffe dient insbesondere der Verdickung der Phosphatierungsflüssigkeit und stellt damit eine der Möglichkeiten zur Regelung der Dicke des aufzubringenden Flüssigkeitsfilmes dar. Der Zusatz organischer Polymere wirkt sich in einzelnen von der Folgebehandlung abhängigen Anwendungsfällen vorteilhaft auf die Haftvermittlung aus.

Weitere bevorzugte Ausgestaltungen des erfindungsgemässen Verfahrens bestehen darin, die Metalloberfläche mit einer Phosphatierungsflüssigkeit zu benetzen, in der das Molverhältnis von Metallphosphat (gerechnet als $Me^{n+} (H_2PO_4)_n$) zu Molybdat-, Wolfram-, Niobat-, Tantalat- und/ oder Vanadat-Ion (gerechnet als MoO_3 , WO_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , V_2O_5) im Bereich von 1:(0,4 bis 0,01) und/oder in der das Molverhältnis von Metallphosphat (gerechnet als $Me^{n+} (H_2PO_4)_n$) zu Kieselsäure (gerechnet als SiO_2) zu Fluorid (gerechnet als $(Me^{n+}F_{n+2})^{2-}$) im Bereich von 1:(0,2 bis 5,0), (0,04 bis 2,0) und/oder in der das Gewichtsverhältnis Metallphosphat (gerechnet als $Me^{n+} (H_2PO_4)_n$) zu Polymer im Bereich von 1:(0,1 bis 2,0) liegt.

Die erfindungsgemäss verwendeten Flüssigkeiten enthalten die Komponenten vorzugsweise in einer solchen Menge, dass sie einen Abdampfdruckstand von 5 bis 150 g/l aufweisen. Bei der Benetzung wird vorzugsweise mit einer Flüssigkeitsfilmmenge zwischen 2,5 und 25 ml/m² Werkstückoberfläche gearbeitet. Besonders gute anwendungstechnische Ergebnisse werden erzielt, wenn der Film der Phosphatierungsflüssigkeit derart bemessen wird, dass nach dem Auftrocknen ein Schichtgewicht von 0,03 bis 0,6 g/m² erhalten wird. Die sich an die Benetzung der Metalloberfläche anschliessende Auftrocknung kann im Prinzip bereits bei Raumtemperatur erfolgen. Bessere Ergebnisse werden allerdings bei höheren Temperaturen erreicht, wobei vorzugsweise Temperaturen zwischen 50 und 100°C gewählt werden.

Die metallischen Werkstücke können in unterschiedlichster Form, z.B. als Formkörper, Rohr, Stange, Draht, vorzugsweise aber als Blech oder Band, zum Einsatz kommen.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist für eine Vielzahl von Metallen und Metallegierungen geeignet. Ein besonderer Anwendungsfall liegt in der Behandlung von Metalloberflächen aus Eisen, Zink bzw. Legierungen hiervon. Von herausragender Bedeutung ist jedoch das erfindungsgemässe Verfahren für die Beschichtung von Oberflächen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen. Beim letztgenannten Anwendungsfall ist es zweckmässig, die generell erforderliche Reinigung mit einer schwefel- oder phosphorsäuren Lösung, die auch Tenside, insbesondere nichtionogener Art, und gegebenenfalls Fluoridionen enthalten kann, im pH-Bereich von 1,0 bis 2,5 vorzunehmen. Hierdurch wird eine besonders saubere, von Metalloxid, insbesondere Magnesiumoxid, freie Oberfläche erhalten, die sich auf die Haftung der anschliessend aufzubringenden Phosphatschicht positiv auswirkt.

Die wesentlichsten Vorteile des erfindungsgemässen Verfahrens bestehen darin, dass die erhaltenen Schichten nichttoxisch sind, hohen Korrosionsschutz und gute Haft- und Haftvermittlungseigenschaften besitzen und dass die Behandlungsflüssigkeit stabil ist, d. h. nicht durch Reaktion oder Ausfällung von Bestandteilen eine Veränderung in der Zusammensetzung erfährt. Ausserdem weist das Verfahren keine Abwasserprobleme auf.

Die an das erfindungsgemässe Verfahren sich anschliessende Folgebehandlung besteht insbesondere im Auftrag von Lacken, Klebern oder Kunststoffen, der in der hierfür üblichen Weise erfolgen kann.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

In sämtlichen Beispielen wurde Aluminiumband mittels einer Walzenbeschichtungsmaschine mit den nachfolgend näher beschriebenen Phosphatierungsflüssigkeiten benetzt. Die Auftrockentemperatur war jeweils 80°C. Vor der Walzenbeschichtung war das Aluminiumband in einer Lösung, enthaltend

5 g/l Schwefelsäure (96%)
0,5 g/l äthoxyliertes Alkylphenol
0,05 g/l Flusssäure (100%),
die einen pH-Wert von 1,3 aufwies, gereinigt worden.

Für acht Ausführungsbeispiele sind die Gehalte der einzelnen Behandlungsflüssigkeiten an wirksamen Substanzen sowie die pro Quadratmeter aufgebrauchte Flüssigkeitsmenge in ml, der Abdampfrückstand der Behandlungsflüssigkeit in g/l und das erhaltene Schichtgewicht in mg/m² Oberfläche tabellarisch zusammengestellt.

Die so vorbehandelten Proben wurden mit einem Vinyl- und einem Epoxi-Phenolharz-Lack beschichtet und auf Haftung im Biegetest sowie auf Korrosionsbeständigkeit im Pasteurisiertest geprüft. Es wurde hierbei technologische Werte gefunden, die im Vergleich zum Einsatz von Lösungen auf Basis Cr-III/SiO₂ mindestens gleichwertige, zum Teil sogar bessere Ergebnisse der erfindungsgemässen Arbeitsweise auswiesen.

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	8
PO ₄ [g/l]	30	20	40	40	20	20	20	10
Al [g/l]	2,7	—	—	—	—	—	—	—
Zn [g/l]	—	6,5	—	—	6,5	—	6,5	3,25
Mg [g/l]	—	—	2,6	2,6	—	2,6	—	—
Mn [g/l]	—	—	—	5,5	—	—	—	—
Co [g/l]	—	—	—	—	—	5,5	—	—
Ni [g/l]	—	—	5,5	—	5,5	—	—	—
Molybdat [g/l]	—	—	5,0	—	—	2,5	—	0,5
Wolframat [g/l]	3,3	—	—	0,5	—	—	—	—
Vanadat [g/l]	—	1,06	—	—	5,3	—	0,5	—
Fluorid, Art	—	H ₂ TiF ₆	HBF ₄	H ₂ ZrF ₆	H ₂ SIF ₆	H ₂ TiF ₆	HBF ₄	HBF ₄
und Menge [g/l]	—	1,6	8,8	2,4	14,4	16,4	10,4	5,2
Reduktionsmittel, Art	Glucose	Ascorbinsäure	Hydrazin	Natriumhypophosphit	Glucose	Hydroxylamin	Acetaldehyd	Acetaldehyd
und Menge [g/l]	5,0	5,0	1,0	3,0	5,3	2,5	6,0	6,0
SiO ₂ [g/l]	6,0	1,2	—	2,4	12,0	3,0	12,0	6,0
Polyacrylat [g/l]	—	—	—	—	—	—	10,6	10,6
Flüssigkeitsmenge [ml/m ²]	8,0	4,0	8,0	2,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Abdampfrückstand [g/l]	44,5	31,0	61,0	56,0	66,0	50,0	60,0	36,0
Schichtgewicht [mg/m ²]	356	124	488	112	528	400	480	288

Patentansprüche

1. Verfahren zur Vorbereitung von Metalloberflächen zur anschließenden Beschichtung mit organischen Überzügen durch Aufbringen eines Phosphatübersuges mittels Benetzen mit einer mindestens 2-wertige Kationen enthaltenden wäßrigen Phosphatierungsflüssigkeit und anschließendes Auftrocknen des Flüssigkeitsfilms ohne Zwischenspülung, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberfläche mit einer Phosphatierungsflüssigkeit benetzt wird, in der die kationische Komponente des Metallphosphats durch Kalzium, Magnesium, Barium, Aluminium, Zink, Cadmium, Eisen, Nickel, Kobalt und/oder Mangan gebildet wird, die einen pH-Wert von 1,5 bis 3,0 aufweist, chromfrei ist und neben Metallphosphat lösliche Molybdat-, Wolframat-, Vanadat-, Niobat- und/oder Tantalat-Ionen enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalloberfläche mit einer Phosphatierungsflüssigkeit benetzt wird, die zusätzlich einfache oder komplexgebundene Fluoridionen, wie Fluotitanat, Fluozirkonat, Fluostannat, Fluoborat und/oder Fluosilikat enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1, oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalloberfläche mit einer Phosphatierungsflüssigkeit benetzt wird, die zusätzlich eine reduzierende Substanz, insbesondere aus der Gruppe Aldehyde, Oxycarbonsäuren, Hydrazin, Hydroxylamin und/oder Hypophosphit, vorzugsweise in Mengen mindestens eines Reduktionsäquivalents, enthält.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalloberfläche mit einer Phosphatierungsflüssigkeit benetzt wird, die zusätzlich feinverteilte Kieselsäure enthält.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die

Metalloberfläche mit einer Phosphatierungsflüssigkeit benetzt wird, die zusätzlich ein dispergierbares, filmbildendes organisches Polymer, wie Polyacrylat, enthält.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalloberfläche mit einer Phosphatierungsflüssigkeit benetzt wird, in der das Molverhältnis von Metallphosphat (gerechnet als $\text{Me}^{n+} (\text{H}_2\text{PO}_4)_n$) zu Molybdat-, Wolframat-, Vanadat-, Niobat- und/ oder Tantalat-Ion (gerechnet als MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5) im Bereich von 1:(0,4 bis 0,01) liegt.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalloberfläche mit einer Phosphatierungsflüssigkeit benetzt wird, in der das Molverhältnis von Metallphosphat (gerechnet als $\text{Me}^{n+} (\text{H}_2\text{PO}_4)_n$) zu Kieselsäure (gerechnet als SiO_2) zu Fluorid (gerechnet als $(\text{Me}^{n+} \text{F}_{n+2})^{2-}$) im Bereich von 1: (0,2 bis 6,0):(0,04 bis 2,0) liegt.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalloberfläche mit einer Phosphatierungsflüssigkeit benetzt wird, in der das Gewichtsverhältnis Metallphosphat (gerechnet als $\text{Me}^{n+} (\text{H}_2\text{PO}_4)_n$) zu Polymer im Bereich von 1:(0,1 bis 2,0) liegt.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Film der Phosphatierungsflüssigkeit derart bemessen wird, dass nach dem Aufrocknen ein Schichtgewicht von 0,03 bis 0,6 g/m² erhalten wird.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufrocknung des Flüssigkeitsfilms bei Temperaturen zwischen 50 und 100 °C erfolgt.

11. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 auf die Vorbehandlung von Aluminium.

12. Anwendung nach Anspruch 11 mit der Massgabe, dass die Aluminiumoberfläche zuvor mit einer sauren wässrigen Lösung gereinigt worden ist.

Claims

1. Process for the preparation of metal surfaces for the subsequent application of organic coatings by applying a phosphate coating by means of wetting with an aqueous phosphatizing liquid, containing metal cations of the valency of at least two and subsequent drying in situ of the liquid film without intermediate rinsing, characterized in that the metal surface is wetted with a phosphatizing liquid, in which the cationic component of the metal phosphate is formed by calcium, magnesium, barium, aluminium, zinc, cadmium, iron, nickel, cobalt, and/or manganese, which possesses a pH-value of from 1.5 to 3.0, is free from chromium and apart from metal phosphate - contains soluble molybdate, tungstate, vanadate, niobate and tantalate ions.

2. Process according to claim 1, characterized in that the metal surface is wetted with a phosphatizing liquid, which additionally contains simple or complex-bound fluoride ions, such as fluotitanate, fluozirconate, fluostannate, fluoborate and/or fluosilicate.

3. Process according to claim 1, or 2, characterized in that the metal surface is wetted with a phosphatizing liquid, which additionally contains a reducing substance, especially from the group of aldehydes, oxycarboxylic acids, hydrazine, hydroxylamine and/or hypophosphite, preferably in a quantity of at least one reduction equivalent.

4. Process according to one or more of the claims 1 to 3, characterized in that the metal surface is wetted with a phosphatizing liquid, which additionally contains finely divided silica.

5. Process according to one or more of the claims 1 to 4, characterized in that the metal surface is wetted with a phosphatizing liquid, which additionally contains a dispersible film-forming organic polymer, such as polyacrylate.

6. Process according to one or more of the claims 1 to 5, characterized in that the metal surface is wetted with a phosphatizing liquid, in which the molecular ratio of metal phosphate (calculated as $\text{Me}^{n+} (\text{H}_2\text{PO}_4)_n$) to molybdate, tungstate, vanadate, niobate and/or tantalate ions (calculated as MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5) lies within the range of 1:(0.4 to 0.01).

7. Process according to one or more of the claims 1 to 6, characterized in that the metal surface is wetted with a phosphatizing liquid, in which the molecular ratio of metal phosphate (calculated as $\text{Me}^{n+} (\text{H}_2\text{PO}_4)_n$) to silica (calculated as SiO_2) to fluoride (calculated as $(\text{Me}^{n+} \text{F}_{n+2})^{2-}$) lies in the range of 1:(0.2 to 6.0):(0.04 to 2.0).

8. Process according to one or more of the claims 1 to 7, characterized in that the metal surface is wetted with a phosphatizing liquid, in which the weight ratio of metal phosphate (calculated as $\text{Me}^{n+} (\text{H}_2\text{PO}_4)_n$) to polymer lies in the range of 1:(0.1 to 2.0).

9. Process according to one or more of the claims 1 to 8, characterized in that the film of the phosphatizing liquid is supplied in an amount such that after drying a coating weight of from 0.03 to 0.6 g/m² is obtained.

10. Process according to one or more of the claims 1 to 9, characterized in that the drying of the liquid film is effected at temperatures of between 50 and 100 °C.

11. Use of the process according to one or more of the claims 1 to 10 for the pretreatment of aluminum.

12. Use according to claim 11, wherein the aluminum surface is previously cleaned with an acidic aqueous solution.

Revendications

1. Procédé de préparation de surfaces métalliques pour l'application ultérieure d'une couche de revêtements organiques par dépôt d'un recouvrement de phosphate réalisé en mouillant avec un liquide de phosphatation aqueux contenant de cations au moins divalents et en séchant ensuite le film liquide sans rinçage intermédiaire, caractérisé en ce qu'on mouille la surface métallique avec un liquide de phosphatation dans lequel le composant cationique du phosphate métallique est formé par le calcium, le magnésium, le baryum, l'aluminium, le zinc, le cadmium, le fer, le nickel, le cobalt et/ou le manganèse, qui présente un pH de 1,5 à 3,0, qui est exempt de chrome et qui contient en plus du phosphate métallique des ions molybdate, tungstate, vanadate, niobiate et/ou tantalate solubles.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la surface métallique est mouillée avec un liquide de phosphatation qui contient aussi des ions fluorure simples ou complexes, tels que fluoroborate ou fluorosilicate.

3. Procédé suivant l'une des revendications 1, ou 2, caractérisé en ce que la surface métallique est mouillée avec un liquide de phosphatation qui contient aussi une substance réductrice, particulièrement une substance appartenant au groupe comprenant les aldéhydes, les acides hydroxycarboxyliques, les hydrazines, les hydroxylamines et/ou les hypophosphites, avantageusement en quantités d'au moins un équivalent de réduction.

4. Procédé suivant l'une ou plusieurs des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la surface métallique est mouillée avec un liquide de phosphatation qui contient en plus de l'acide silicique finement divisé.

5. Procédé suivant l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la surface métallique est mouillée avec un liquide de phosphatation qui contient en plus un polymère organique dispersable, filmogène tel qu'un polyacrylate.

6. Procédé suivant l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la surface métallique est mouillée avec un liquide de phosphatation dans lequel le rapport molaire du phosphate métallique (calculé à l'état de $Me^{n+} (H_2PO_4)_n$) aux ions molybdate, tungstate, vanadate, niobiate et/ou tantalate (calculés à l'état de MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5) est situé dans l'intervalle de 1:(0,4 à 0,01).

7. Procédé suivant l'une ou plusieurs des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la surface métallique est mouillée avec un liquide de phosphatation dans lequel le rapport molaire du phosphate métallique (calculé à l'état de $Me^{n+} (H_2PO_4)_n$) à l'acide silicique (calculé à l'état de SiO_2) et du fluorure (calculé à l'état de $Me^{n+} F_{n+2}^{2-}$) est situé dans l'intervalle de 1:(0,2 à 5,0):(0,04 à 2,0).

8. Procédé suivant l'une ou plusieurs des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la surface métallique est mouillée avec un liquide de phosphatation dans lequel le rapport pondéral du phosphate métallique (calculé à l'état de $Me^{n+} (H_2PO_4)_n$) au polymère est situé dans l'intervalle de 1:(0,1 à 2,0).

9. Procédé suivant l'une ou plusieurs des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le film de liquide de phosphatation est tel qu'on obtienne après séchage un poids de revêtement de 0,03 à 0,6 g/m².

10. Procédé suivant l'une ou plusieurs des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on effectue le séchage du film de liquide à des températures comprises entre 50 et 100 °C.

11. Application du procédé suivant l'une ou plusieurs des revendications 1 à 10 pour le traitement préalable de l'aluminium.

12. Application suivant la revendication 11, caractérisée en ce que la surface d'aluminium est préalablement nettoyée avec une solution aqueuse acide.