

12

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **84200272.7**

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 23 F 7/08, C 23 F 7/10,**  
**C 23 G 1/00**

22 Anmeldetag: **27.02.84**

30 Priorität: **01.03.83 DE 3307158**

71 Anmelder: **HILTI Aktiengesellschaft, FL-9494 Schaan (LI)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: **05.09.84**  
**Patentblatt 84/36**

72 Erfinder: **Kaiser, Giovanni, Muehlegarten,**  
**FL-9491 Ruggell (LI)**

84 Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI NL**  
**SE**

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

54 **Verfahren zur Aktivierung der Phosphatschichtausbildung auf Metallen und Mittel zur Durchführung solcher Verfahren.**

57 Bei einem Verfahren und Mittel zur Vorbehandlung von Metalloberflächen mit Hilfe von Aktivierungsmittel enthaltenden wässrigen Vorspülbädern vor der anschliessenden Phosphatierung ist gemäss der Erfindung vorgesehen, der Verminderung der Wirksamkeit dadurch zu begegnen, dass man die Metalloberflächen mit einem Vorspülbad in Berührung bringt, das zusätzlich Montmorillonit, insbesondere in Form von Bentonit und in einer Menge von 0,01 bis 10 g/l, enthält.

Es kommen vorzugsweise vor der Phosphatierung mit Zinkphosphatlösungen Vorspülbäder, die feindisperses Titanphosphat oder feindisperses, tertiäres Zinkphosphat, und vor der Phosphatierung mit Manganphosphatlösungen Vorspülbäder, die feindisperses, tertiäres Manganphosphat oder feindisperses Eisen(II)manganphosphat enthalten, zur Anwendung.

**EP 0 117 599 A1**

Verfahren zur Aktivierung der Phosphatschichtausbildung auf  
Metallen und Mittel zur Durchführung solcher Verfahren

Die Erfindung betrifft Verfahren und Mittel zur Vorbehandlung von Metalloberflächen mit Hilfe von Aktivierungsmittel enthaltenden wäßrigen Vorspülbädern vor der anschließenden Phosphatierung.

Unter Aktivierung einer Metalloberfläche vor der Phosphatierung versteht man das Inberührungbringen dieser Oberfläche mit einem wäßrigen Vorspülbad, in dem ein Aktivierungsmittel als feste Phase äußerst fein dispergiert ist. Durch die Einschaltung einer solchen Behandlung wird die Zahl der pro Einheit Metalloberfläche während der Phosphatierung aufwachsenden Phosphatkristalle wesentlich erhöht. Gleichzeitig werden die Größe der Einzelkristalle in der fertigen Phosphatschicht zum Teil erheblich vermindert, das Flächengewicht der Phosphatschicht herabgesetzt und die Zeit, die zur Abdeckung der Metalloberfläche mit Phosphatkristallen erforderlich ist, verkürzt. Die Deutung dieses Effektes besteht darin, daß durch die Behandlung mit Aktivierungsmittel auf der Metalloberfläche zusätzlich Kristallkeime fixiert werden, von denen das Wachstum der Phosphatkristalle während der Phosphatierung ausgeht.

Als Aktivierungsmittel ist eine Reihe von Stoffen bekanntgeworden. Zur Aktivierung der Phosphatierung mit Zinkphosphatlösungen hat sich eine Vorbehandlung mit Vorspülbädern, die

0117599

feindispersiertes Titanphosphat, tertiäres Zinkphosphat (Hopeit) und tertiäres Eisen(II)-zinkphosphat (Phosphophyllit) enthalten, als geeignet erwiesen. Die Schichtbildung in Manganphosphatlösungen kann durch eine Vorbehandlung in einem wäßrigen Vorspülbad mit einem Gehalt an feindispersiertem Manganphosphat bzw. Eisen(II)-manganphosphat (Huréaulith) günstig beeinflusst werden (US-PS 2 456 947, DE-PS 15 21 889, DE-PS 15 46 070, US-PS 2 310 239, US-PS 3 864 139, DE-OS 22 47 888, DE-OS 21 25 963).

Außer einer gesonderten Behandlung in einem im wesentlichen Aktivierungsmittel enthaltenden Vorspülbad ist es auch bekannt, das Aktivierungsmittel dem Reinigungs- und Entfettungsbad zuzusetzen (DE-AS 15 21 837, DE-OS 20 38 105). In diesem Fall wird dann üblicherweise vor der Phosphatierung noch eine Wasserspülung vorgenommen.

Die Wirksamkeit der Aktivierung bezieht sich sowohl auf die Phosphatierung von Eisen und Stahl als auch von NE-Metallen, beispielsweise Zink, Zinklegierungen, mit Zink und Zinklegierungen beschichtete Metalle, Aluminium, Aluminiumlegierungen und mit Aluminium und dessen Legierungen beschichtete Metalle.

Bei der praktischen Anwendung der Vorspülbäder zeigt sich jedoch, daß ihre Wirksamkeit im Laufe der Zeit nachläßt und neues Aktivierungsmittel zugesetzt werden muß bzw. die Vorspülbäder vollständig neu anzusetzen sind. Diese Verminderung der Wirksamkeit tritt unabhängig davon ein, ob die Bäder zwischenzeitlich für Aktivierungszwecke benutzt wurden oder nicht.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Vorbehandlung von Metalloberflächen mittels eines Vorspülbades bereitzustellen, das die bekannten, insbesondere vorgenannten Nachteile nicht aufweist, ohne zusätzlichen Aufwand einsetzbar ist und über einen beträchtlich verlängerten Zeitraum wirksam bleibt.

0117599

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß die Metalloberflächen mit einem Vorspülbad in Berührung gebracht werden, das zusätzlich Montmorillonit enthält. Namentlich können Montmorillonite enthaltende Tonminerale verwendet werden, wobei Produkte mit einem hohen Anteil an Montmorillonit und einem hohen Verteilungsgrad besonders wirksam sind. Unter den in Wasser quellfähigen Montmorilloniten mit Schichtstrukturen haben sich besonders die Bentonite bewährt.

Die Montmorillonite bzw. die Bentonite sollten möglichst fein in den Vorspülbädern dispergiert werden. Aus diesem Grunde werden bevorzugt die hochquellbaren Natrium-Bentonite verwendet. Der Montmorillonit- bzw. Bentonitgehalt der Vorspülbäder kann innerhalb weiter Grenzen gewählt werden. Besonders vorteilhaft ist es, die Metalloberflächen mit Vorspülbädern in Berührung zu bringen, die Montmorillonit in einer Menge von 0,01 bis 10 g/l enthalten.

Zur Herstellung der Vorspülbäder wird üblicherweise das Aktivierungsmittel in Konzentrationen von 3 mg/l bis 5 g/l dispergiert. Zur Verbesserung der Dispersionsstabilität und zur Ausschaltung des schädlichen Einflusses der Wasserhärte auf die Aktivierungswirkung können kondensierte Alkaliphosphate, z.B. Pyrophosphat und Tripolyphosphat, mitverwendet werden. Weitere bekannte, die Wirksamkeit verbessernde Zusätze sind u.a. Gelatine, Polyacrylate und andere organische, in Wasser lösliche Polymere. Ferner können, beispielsweise zur Einstellung und Stabilisierung des pH-Wertes, Alkaliorthophosphate und Alkalicarbonate zugesetzt werden. Der pH-Wert der Bäder wird üblicherweise leicht alkalisch eingestellt und liegt meist zwischen etwa 7,1 und 10.

Die Vorspülbäder können im wesentlichen das Aktivierungsmittel-

0117599

tel, das Montmorillonit enthaltende Tonmineral, insbesondere Bentonit und weitere, z.B. die vorgenannten Hilfsmittel, enthalten und als separate Behandlung direkt vor der Phosphatierung im Tauchen oder Spritzen eingesetzt werden. Es ist ferner möglich, als Vorspülbad das alkalische Reinigungs- und Entfettungsbad zu verwenden, dem Aktivierungsmittel und als Montmorillonit Bentonit zugesetzt worden ist. Im letztgenannten Fall wird zwischen die kombinierte Aktivierungs- und Reinigungs- bzw. Entfettungsbehandlung und die Phosphatierung in der Regel mindestens noch eine Wasserspülstufe geschaltet.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist universell einsetzbar. Es kann insbesondere bei der Zinkphosphatierung mit Vorspülbädern auf Basis Titanphosphat oder tertiärem Zinkphosphat, bei der Manganphosphatierung mit Vorspülbädern auf Basis Manganphosphat oder Eisen(II)-manganphosphat angewendet werden. Auch können die genannten Vorspülbäder gleichzeitig die Funktion der Reinigungs- und Entfettungsbäder übernehmen, indem sie den erforderlichen Zusatz von Reinigungsmitteln erhalten.

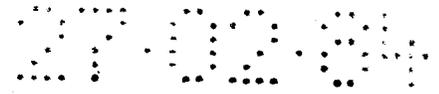
Das erfindungsgemäße Verfahren ist z.B. vorteilhaft in Verbindung mit Phosphatierverfahren zur Verbesserung der Lackhaftung, des Korrosionsschutzes, des Gleitens und der elektrischen Isolation einsetzbar.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand der folgenden Beispiele beispielsweise und näher erläutert.

#### Beispiel 1

Stahlbleche wurden in einem stark alkalischen Tauchreiniger bei 95 °C entfettet und anschließend in Wasser gespült.

Anschließend wurden sie in wässrigen Vorspülbädern folgender Zusammensetzung zur Aktivierung der Stahloberfläche bei Raumtemperatur 1 min getaucht:



0117599

Erfindungsgemäßes Verfahren

Stand der Technik

4 g/l Hureaulith  
4 g/l Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>  
3 g/l Bentonit

4 g/l Hureaulith  
4 g/l Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Zur Phosphatierung wurden so vorbehandelte Bleche 10 min bei 95°C in eine Manganphosphatlösung getaucht:

8,9 g/l Mn  
0,25 g/l Ni  
26,8 g/l P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
2,9 g/l NO<sub>3</sub>

Freie Säure: 7,5  
Gesamt-Säure: 50

und danach in Wasser gespült und getrocknet.

Die Versuchsergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen (Tabelle 1):

Tabelle 1

	<u>Erfindungsgemäßes Verfahren</u>	<u>Stand der Technik</u>
a) <u>direkt nach dem Ansatz</u>		
Phosphatschicht- gewicht	9,3 g/m <sup>2</sup>	13,7 g/m <sup>2</sup>
Kristallinität der Schicht	sehr fein- kristallin	feinkristallin

0117599

Erfindungsgemäßes  
Verfahren

Stand der Technik

b) nach 7 Tagen

Standzeit

Phosphatschicht- gewicht	13,7 g/m <sup>2</sup>	20,3 g/m <sup>2</sup>
Kristallinität der Schicht	fein- kristallin	grob- kristallin

Die Tabellenwerte zeigen deutlich, daß durch den Betonitzusatz das Phosphatschichtgewicht und die Kristallinität der Phosphatschicht verringert und die Wirksamkeit der Aktivierung zeitlich verlängert werden.

Beispiel 2

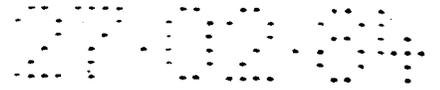
Stahlbleche wurden in einem schwefelsauren Elektrolyten elektrolytisch verzinkt und nach Wasserspülung mit folgendem wäßrigen Vorspülbad 3 sec bei 50 °C im Spritzen behandelt:

Erfindungsgemäßes Verfahren

Stand der Technik

0,3 g/l Titanphosphat	0,3 g/l Titanphosphat
2,2 g/l Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	2,2 g/l Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
0,5 g/l Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,5 g/l Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
1 g/l Bentonit	

Anschließend wurde 7 sec bei 60 °C im Spritzen mit nachstehender Phosphatierlösung phosphatiert:



0117599

2	g/l Zn	Freie Säure:	1,6
0,13	g/l Ni	Gesamt-Säure:	12,5
0,012	g/l Fe(III)		
0,37	g/l Na		
2	g/l NO <sub>3</sub>		
0,12	g/l Zitronensäure		

Dann wurde mit Wasser gründlich gespült, passivierend nachgespült und getrocknet.

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt:

Tabelle 2

	<u>Erfindungsgemäßes Verfahren</u>	<u>Stand der Technik</u>
Phosphatschicht- gewicht (g/m <sup>2</sup> )		
a) direkt nach Ansatz des Vorspülbad	1,38	1,37
b) nach 3 h	1,47	1,79
c) nach 24 h	1,49	2,06

Während bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens das Schichtgewicht innerhalb von 24 h praktisch konstant blieb, stieg es bei Verwendung des bentonitfreien Vorspülbad in diesem Zeitraum um etwa 50 % an.

0117599

Patentansprüche

1. Verfahren zur Vorbehandlung von Metalloberflächen mit Hilfe von Aktivierungsmittel enthaltenden wäßrigen Vorspülbädern vor der anschließenden Phosphatierung, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberflächen mit einem Vorspülbad in Berührung gebracht werden, das zusätzlich Montmorillonit enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberflächen mit einem Vorspülbad in Berührung gebracht werden, das Montmorillonit in Form von Bentonit enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberflächen mit einem Vorspülbad in Berührung gebracht werden, das Montmorillonit in einer Menge von 0,01 bis 10 g/l enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberflächen vor der Phosphatierung mit Zinkphosphatlösungen mit einem Vorspülbad in Berührung gebracht werden, das feindisperses Titanphosphat oder feindisperses, tertiäres Zinkphosphat enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberflächen vor der Phosphatierung mit Manganphosphatlösungen mit einem Vorspülbad in Berührung gebracht werden, das feindisperses, tertiäres Manganphosphat enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberflächen vor der Phosphatierung mit Manganphosphatlösungen mit einem Vorspülbad in Berührung gebracht werden, das feindisperses Eisen(II)-manganphosphat enthält.



0117599

7. Mittel zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es in wäßrigem Medium, neben der Aktivierung von Metalloberflächen vor der Phosphatierung dienenden Bestandteilen, Montmorillonit, insbesondere in Form von Bentonit, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 g/l, enthält.



Europäisches  
Patentamt

**EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT**

0117599

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 8420027e.7
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
X	GB - A - 1 463 719 (RECKIT & COL-MAN PRODUCTS LIMITED) * Seite 1, Zeilen 98-100; Ansprüche; insbesondere Anspruch 9 *	1,2	C 23 F 7/08 C 23 F 7/10 C 23 G 1/00
Y	DE - A1 - 3 025 474 (COMPAGNIE FRANCAISE DE PRODUITS INDUSTRIELS) * Ansprüche *	1,5	
Y	DE - A1 - 2 821 072 (CENTRAL-INTER-TRADE-FINANCE-ESTABLISHMENT) * Ansprüche *	1	
D,Y	DE - A - 2 247 888 (AMCHEM PRODUCTS INC.) * Seiten 3-5; Ansprüche *	1,4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3) C 23 F C 23 G
D,Y	DE - B - 1 521 889 (METALLGESELLSCHAFT AG) * Ansprüche; Spalte 4, Zeilen 27-58; Tabelle *	1,5,6	
Y	CH - A - 422 468 (METALLGESELLSCHAFT AG) * Ansprüche *	1,4	
Y	GB - A - 2 097 430 (ARMCO INC.) * Seite 3, Zeilen 31-40; Ansprüche	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 04-05-1984	Prüfer SLAMA
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	