



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 361 297 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**12.11.2003 Patentblatt 2003/46**

(51) Int Cl.7: **C25F 1/00, C25D 11/36,  
C25D 11/34**

(21) Anmeldenummer: **02008422.4**

(22) Anmeldetag: **12.04.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(74) Vertreter: **Szynka, Dirk et al  
König-Szynka-von Renesse  
Patentanwälte  
Sollner Strasse 9  
81479 München (DE)**

(71) Anmelder: **Franz, Wolf-Dieter  
82538 Geretsried (DE)**

Bemerkungen:  
Geänderte Patentansprüche gemäss Regel 86 (2)  
EPÜ.

(72) Erfinder: **Franz, Wolf-Dieter  
82538 Geretsried (DE)**

(54) **Verfahren zum Reinigen und Passivieren von Zink- und Zinklegierungsflächen**

(57) Die Erfindung richtet sich auf ein neues Reinigungs- und Passivierungsverfahren für die Oberflächen von Zink und Zinklegierungen, bei dem die Oberflächen in einer Lösung, die Phosphorsäure und einen Alkohol

enthält, anodisch geschaltet werden. Das Verfahren eignet sich insbesondere zur Vorbereitung einer Beschichtung, etwa einer Metallisierung.

**EP 1 361 297 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Diese Erfindung bezieht sich auf ein neues Verfahren zum Behandeln von Oberflächen von Zink und Zinklegierungen. Ziel der Behandlung ist eine Reinigung und gewisse Konservierung der gereinigten Oberfläche. Die Zinklegierungen, auf die diese Erfindung abzielt, enthalten einen wesentlichen Anteil Zn, insbesondere mindestens 90 Gew. % Zn.

**[0002]** Es sind eine Vielzahl von Verfahren zum Reinigen von Zinklegierungsoberflächen bekannt. Zum Teil leiden diese bekannten Verfahren an dem Nachteil, dass eine größere Zahl aufeinander folgender Behandlungsschritte und damit ein vergleichsweise großer Aufwand nötig sind. Zu einem anderen Teil weisen die bekannten Verfahren ungenügende Reinigungswirkungen bezüglich bestimmter Substanzen auf, beispielsweise werden Trennmittelrückstände, etwa Polysilane, nicht wirklich zuverlässig entfernt.

**[0003]** Dieser Erfindung liegt insgesamt das technische Problem zugrunde, ein sowohl hinsichtlich seiner Reinigungseigenschaften als auch hinsichtlich seiner Unempfindlichkeit gegen die Legierungszusammensetzung als auch in ökonomischer Hinsicht effizientes Verfahren zum Reinigen und Passivieren von Zink- und Zinklegierungsoberflächen anzugeben.

**[0004]** Die Erfindung richtet sich auf ein Verfahren, bei dem die Oberfläche passiviert wird, gekennzeichnet durch einen Behandlungsschritt in einer Lösung, die Phosphorsäure und einen Alkohol enthält, bei dem die Oberfläche anodisch geschaltet ist.

**[0005]** Vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den abhängigen Ansprüchen aufgeführt.

**[0006]** Es hat sich herausgestellt, dass mit dem erfindungsgemäßen anodischen Reinigungsverfahren eine sehr gründliche und gleichzeitig breite Reinigungswirkung erzielt wird. Der anodische Reinigungsschritt in der Lösung mit Phosphorsäure und dem Alkohol hat sowohl hinsichtlich einer Entfettung als auch Anätzung der Oberfläche eine gute Effizienz und ist außerdem in der Lage, auch problematische Rückstände wie etwa Polysilantrennmittel zu entfernen.

**[0007]** Infolge des anodischen Betriebs ist dem erfindungsgemäßen Reinigungsverfahren vor allem bei einem geringen Wassergehalt der Lösung (Elektrolyt) eine gewisse inhibierende Wirkung inhärent, so dass ein zu großer Materialabtrag verhindert wird. Der Wassergehalt beträgt vorzugsweise höchstens 5 Vol%.

**[0008]** Nach dem erfindungsgemäßen Behandlungsschritt mit der Phosphorsäure und Alkohol enthaltenden Lösung entsteht durch Phosphorsäurereste auf der behandelten Oberfläche bei einer nachfolgenden Verdünnung, etwa bei einem Spülschritt, eine dünne Zinkphosphatschicht. Diese Zinkphosphatschicht bildet eine effektive Passivierung der Oberfläche. Sie kann bei nachfolgenden Schritten, etwa bei einer galvanischen Kupferbeschichtung, wieder abgelöst werden.

**[0009]** Das erfindungsgemäße Reinigungs- und Passivierungsverfahren kann vorteilhafterweise mit einem neutralen Spülschritt, etwa in Wasser, mit einem pH-Wert von etwa 7 abgeschlossen werden. Es sind jedoch auch andere Schritte denkbar, bei denen eine Zinkphosphatpassivierungsschicht entsteht, insbesondere wässrige Spül- und Behandlungsschritte bei abweichenden pH-Werten, solange diese mit der Zinkphosphatschicht verträglich sind.

**[0010]** Im Detail lässt sich die Reinigungswirkung und insbesondere die Ätzwirkung durch die Wahl der elektrischen Parameter des anodischen Reinigungsbetriebs einstellen und damit in Abhängigkeit von der speziell in Betracht kommenden Legierung optimieren. Beispielsweise kann mit einer bestimmten anodischen Stromdichte gearbeitet werden. Damit hat man einen Optimierungsparameter in der Hand, der die Lösungszusammensetzung nicht verändert. Es kann damit auch bei ein und derselben Lösung mit verschiedenen Legierungen optimal gearbeitet werden. Natürlich lässt sich auch die Lösungszusammensetzung legierungsabhängig optimieren, wenngleich die Erfinder hier keine kritischen Abhängigkeiten feststellen konnten.

**[0011]** Als Alkohol kommen die üblichen Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol und höherwertige Alkohole sowie deren Derivate wie etwa Isopropanol in Betracht. Außerdem aber auch Dirole, Polyether und andere Alkohole. Eine günstige Wahl sind Butanol und Isopropanol. Natürlich können auch zwei oder mehrere Alkohole in Mischung auftreten.

**[0012]** Die anodische Stromdichte auf der anodisch gepolten Oberfläche kann vorteilhafterweise zwischen 10, 30 oder 50 A/m<sup>2</sup> als Untergrenze und 500 A/m<sup>2</sup> als Obergrenze liegen und wird, wie bereits zuvor ausgeführt, als Optimierungsparameter abhängig von der Legierungszusammensetzung, dem vertretbaren Materialabtrag und der erforderlichen Reinigungswirkung verwendet.

**[0013]** Günstige Temperaturen für die Lösungen der anodischen Reinigungsschritte liegen zwischen 10 und 40° C.

**[0014]** Die gesamte Behandlungszeit der anodischen Reinigungsschritte (bei mehreren in der Summe) kann beispielsweise zwischen 10 Sekunden und 5 Minuten liegen und hängt stark von der eingestellten Stromdichte, dem vertretbaren Materialabtrag und dem Verschmutzungsgrad ab.

**[0015]** Der Anteil der Phosphorsäure an den Lösungen für die anodischen Reinigungsschritte liegt bei 30-90 Vol.%, wobei die Phosphorsäure innerhalb dieses Volumenanteils 50-95 gewichtsprozentig sein kann. Die Lösungen bestehen vorteilhafterweise außer dem genannten Volumenanteil der Phosphorsäure von 30-90 Vol.% im Rest im wesentlichen aus dem Alkohol(-gemisch).

**[0016]** Die Reinigungswirkung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist so gründlich und breit gestreut, dass chemische Vorbehandlungsschritte vor dem Einbringen

in die Phosphorsäure und den Alkohol enthaltende Lösung entfallen können und aus Ökonomiegründen auch vorteilhafterweise wegfallen sollten. Die zu behandelnden Oberflächen können also direkt und trocken eingebracht werden.

**[0017]** Ein besonderer Vorteil der Erfindung liegt außerdem darin, dass sich auch auf regenerierten Legierungen gute Ergebnisse erzielen lassen, insbesondere kein Schlamm entsteht. Die metallischen Verunreinigungen von Regeneratmaterial haben bei konventionellen Verfahren zu erheblichen Problemen in der Reinigung geführt und häufig eine Reinigung und nachfolgende gute Beschichtung ganz verhindert.

**[0018]** Eine bevorzugte Anwendung der Erfindung liegt in der Vorbereitung von Zinklegierungsoberflächen für eine anschließende Beschichtung beliebiger Art. Für die Qualität der Beschichtung kommt es auf die Sauberkeit der Oberfläche wesentlich an, und zwar sowohl im Hinblick auf die optischen Eigenschaften als auch auf die Belastbarkeit der Beschichtung. Insbesondere bezieht sich die Erfindung dabei auf eine anschließende Metallisierung, die galvanisch oder außenstromlos erfolgen kann. Insoweit richtet sich die Erfindung auch auf das Gesamtverfahren aus der beschriebenen Reinigung und Passivierung und der nachfolgenden Beschichtung, insbesondere Metallisierung.

**[0019]** Im Folgenden werden zwei Ausführungsbeispiele für die Erfindung beschrieben, wobei dabei offenbarte Einzelmerkmale auch in anderen Kombinationen erfindungswesentlich sein können.

**[0020]** Als typisches Beispiel wird ein Teil aus einer Standard-Zinkdruckgusslegierung (in Frage kommen z. B. die Legierungen Z400 bis Z430) ohne weitere chemische Reinigung trocken in ein Bad aus 60 prozentiger Phosphorsäure ( $H_3PO_4$ ) mit 40 Vol.% Butanol eingebracht, und zwar anodisch gepolt. Die Stromdichte liegt beispielsweise bei  $20 A/m^2$  bei einer Temperatur von  $25^\circ C$  und einer Behandlungszeit, die etwa bei 30 s liegen kann.

**[0021]** Danach werden die Teile in neutralem Wasser (pH ca. 7) gespült. Die Oberfläche ist nun passiviert und kann in konventioneller Weise metallisiert werden. Bei dem Ausführungsbeispiel wird dazu eine elektrolytische Beschichtung mit Ni oder Cu oder einer Legierung daraus gewählt.

**[0022]** Wenn die Zinklegierungen aus einem Druckgussverfahren stammen, so sind sie in der Regel mit Formtrennmitteln kontaminiert. Auch diese werden bei den dargestellten Reinigungsverfahren zuverlässig und vollständig entfernt.

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Reinigen von Zink- oder Zinklegierungsoberflächen, bei dem die Oberfläche passiviert wird,  
**gekennzeichnet durch** einen Behandlungsschritt

in einer Lösung, die Phosphorsäure und einen Alkohol enthält,  
bei dem die Oberfläche anodisch geschaltet ist.

- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1 mit einem abschließenden neutralen Spülschritt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die Lösung einen Wassergehalt von höchstens 5 Vol.% aufweist.
- 10 4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem während dem Behandlungsschritt in der Lösung mit Phosphorsäure, bei dem die Oberfläche anodisch gepolt ist, die anodische Stromdichte im Bereich von 10 - 500 A/m<sup>2</sup> liegt.
- 15 5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem während dem Behandlungsschritt in der Lösung mit Phosphorsäure, bei dem die Oberfläche anodisch gepolt ist, die Temperatur der Lösung zwischen  $10^\circ$  und  $40^\circ C$  liegt.
- 20 6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem während dem Behandlungsschritt in der Lösung mit Phosphorsäure, bei dem die Oberfläche anodisch gepolt ist, die Gesamtbehandlungszeit zwischen 10 Sekunden und 5 Minuten liegt.
- 25 7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem während dem Behandlungsschritt in der Lösung mit Phosphorsäure, bei dem die Oberfläche anodisch gepolt ist, der Phosphorsäureanteil im Bereich von 30 - 90 Vol.% liegt.
- 30 8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem der Rest der Lösung im wesentlichen aus zumindest einem Alkohol besteht.
- 35 9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, bei dem die Phosphorsäure in dem Volumenanteil 50-95 gewichtsprozentig ist.
- 40 10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die Oberfläche ohne chemische Vorbehandlung in die Lösung mit Phosphorsäure und dem Alkohol eingebracht wird.
- 45 11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die Zinklegierung aus Regeneratmaterial besteht.
- 50 12. Verfahren zum Beschichten einer Zink- oder Zinklegierungsoberfläche, bei dem die Oberfläche zunächst mit einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1-11 gereinigt und passiviert und danach beschichtet wird.
- 55

13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem die Beschichtung eine Metallisierung ist.

und dem Alkohol eingebracht wird.

**Geänderte Patentansprüche gemäss Regel 86(2) EPÜ**

1. Verfahren zum Reinigen von Zink- oder Zinklegierungsflächen von Druckgussteilen, bei dem die Oberfläche passiviert wird,  
**gekennzeichnet durch** einen Behandlungsschritt in einer Lösung, die Phosphorsäure und einen Alkohol enthält,  
bei dem die Oberfläche anodisch geschaltet ist.

10

15

2. Verfahren nach Anspruch 1 mit einem abschließenden neutralen Spülschritt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die Lösung einen Wassergehalt von höchstens 5 Vol. % aufweist.

20

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem während dem Behandlungsschritt in der Lösung mit Phosphorsäure, bei dem die Oberfläche anodisch gepolt ist, die anodische Stromdichte im Bereich von 10 - 500 A/m<sup>2</sup> liegt.

25

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem während dem Behandlungsschritt in der Lösung mit Phosphorsäure, bei dem die Oberfläche anodisch gepolt ist, die Temperatur der Lösung zwischen 10° und 40° C liegt.

30

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem während dem Behandlungsschritt in der Lösung mit Phosphorsäure, bei dem die Oberfläche anodisch gepolt ist, die Gesamtbehandlungszeit zwischen 10 Sekunden und 5 Minuten liegt.

35

40

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem während dem Behandlungsschritt in der Lösung mit Phosphorsäure, bei dem die Oberfläche anodisch gepolt ist, der Phosphorsäureanteil im Bereich von 30 - 90 Vol.% liegt.

45

8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem der Rest der Lösung im wesentlichen aus zumindest einem Alkohol besteht.

50

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, bei dem die Phosphorsäure in dem Volumenanteil 50-95 gewichtsprozentig ist.

55

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die Oberfläche ohne chemische Vorbehandlung in die Lösung mit Phosphorsäure

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die Zinklegierung aus Regeneratmaterial besteht.

12. Verfahren zum Beschichten einer Zink- oder Zinklegierungsfläche, bei dem die Oberfläche zunächst mit einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1-11 gereinigt und passiviert und danach beschichtet wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem die Beschichtung eine Metallisierung ist.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 02 00 8422

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 4 133 724 A (HARTNAGEL HANS L ET AL) 9. Januar 1979 (1979-01-09) * Spalte 1, Zeile 25-60 * ---	1,2	C25F1/00 C25D11/36 C25D11/34
A	US 3 663 386 A (OTRHALEK JOSEPH V ET AL) 16. Mai 1972 (1972-05-16) * Spalte 1, Zeile 5-10; Beispiel II * ---		
A	US 3 716 462 A (JENSEN D) 13. Februar 1973 (1973-02-13) * Zusammenfassung; Beispiele 1,5 * ---		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 123 (C-344), 8. Mai 1986 (1986-05-08) & JP 60 248898 A (CHIYUBEE TAGUCHI), 9. Dezember 1985 (1985-12-09) * Zusammenfassung * -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTER SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C25F C25D C23C
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
MÜNCHEN	4. Oktober 2002	Hammerstein, G	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche 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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 00 8422

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04-10-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4133724	A	09-01-1979	GB 1536177 A	20-12-1978
US 3663386	A	16-05-1972	CA 986878 A1	06-04-1976
			FR 2124566 A5	22-09-1972
			GB 1356361 A	12-06-1974
			IT 948465 B	30-05-1973
US 3716462	A	13-02-1973	KEINE	
JP 60248898	A	09-12-1985	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82