



(11)

EP 3 129 525 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
20.02.2019 Patentblatt 2019/08

(51) Int Cl.:
C23C 18/30 ^(2006.01) **C23C 22/78** ^(2006.01)
C23C 22/80 ^(2006.01) **C23C 22/07** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **15741927.6**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2015/057464

(22) Anmeldetag: **07.04.2015**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2015/155163 (15.10.2015 Gazette 2015/41)

(54) **VERFAHREN ZUR AKTIVIERUNG VON ZU PHOSPHATIERENDEN METALLOBERFLÄCHEN, VORZUGSWEISE VERZINKTEM STAHLBLECH**

METHOD FOR ACTIVATING METALLIC SURFACES TO BE PHOSPHATED, PREFERABLY GALVANIZED STEEL SHEET

PROCÉDÉ D'ACTIVATION DE SURFACES MÉTALLIQUES À PHOSPHATER, DE PRÉFÉRENCE DE TÔLE D'ACIER GALVANISÉE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 0 454 211 DE-A1-102008 054 407
US-A1- 2007 240 604

(30) Priorität: **11.04.2014 DE 102014105226**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.02.2017 Patentblatt 2017/07

(73) Patentinhaber:
• **ThyssenKrupp Steel Europe AG**
47166 Duisburg (DE)
• **thyssenkrupp AG**
45143 Essen (DE)

(72) Erfinder:
• **JUNGE, Fabian**
40239 Düsseldorf (DE)
• **MÜLLER, Gregor**
47445 Moers (DE)
• **WEIHER, Nicole**
44879 Bochum (DE)
• **MEYRING, Heinrich**
45966 Gladbeck (DE)
• **PANTER, Frank**
44227 Dortmund (DE)

(74) Vertreter: **thyssenkrupp Intellectual Property GmbH**
ThyssenKrupp Allee 1
45143 Essen (DE)

- **PER-ERIK TEGEHALL: "The mechanism of chemical activation with titanium phosphate colloids in the formation of zinc phosphate conversion coatings", COLLOIDS AND SURFACES, Bd. 49, 1. Januar 1990 (1990-01-01), Seiten 373-383, XP055214650, ISSN: 0166-6622, DOI: 10.1016/0166-6622(90)80118-N**
- **M WOLPERS ET AL: "Activation of galvanized steel surfaces before zinc phosphating - XPS and GDOES investigations", APPLIED SURFACE SCIENCE, Bd. 179, Nr. 1-4, 1. Juli 2001 (2001-07-01), Seiten 281-291, XP055214646, ISSN: 0169-4332, DOI: 10.1016/S0169-4332(01)00296-3**
- **PER-ERIK TEGEHALL: "Colloidal titanium phosphate, the chemical activator in surface conditioning before zinc phosphating", COLLOIDS AND SURFACES, Bd. 42, Nr. 1, 1. Januar 1989 (1989-01-01), Seiten 155-164, XP055214655, ISSN: 0166-6622, DOI: 10.1016/0166-6622(89)80083-6**

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 3 129 525 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aktivierung von Metalloberflächen, insbesondere von beschichtetem Stahlblech, vorzugsweise verzinktem Stahlblech vor einem Phosphatisierungsprozess, bei dem die Metalloberfläche mit einem Aktivierungsbad in Kontakt gebracht wird, welches in Wasser dispergierte Titanylphosphate oder Metalloxide als Aktivierungspartikel, enthält.

[0002] Im Stand der Technik werden Zinkphosphatschichten zur Oberflächenbehandlung von verzinktem Stahlblech eingesetzt, um oberflächenrelevante Eigenschaften des verzinkten Stahlblechs zu verbessern. Hierzu gehören insbesondere die Erhöhung der Korrosionsresistenz sowie die Verbesserung der Umformbarkeit und Lackhaftung.

[0003] Seitens der Anmelderin wurde festgestellt, dass in den vergangenen Jahren nicht periodische, immer wiederkehrende Lackhaftungsprobleme an beispielsweise elektrolytisch verzinktem und phosphatiertem Metallband, insbesondere Stahlband (Feinblech) auftraten.

[0004] EP 0 454 211 A1 offenbart ein Verfahren zur Bandphosphatierung, in dem stabile Aktivierungsbäder mit hohen Standzeiten eingesetzt werden. Es wird ein wasserlösliches organisches Polymer zugesetzt, um das im Aktivierungsbad in kolloidaler Form dispergierte Titan-IV-Phosphat zu stabilisieren und dadurch die Standzeit des Aktivierungsbades zu verlängern. Davon ausgehend lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, mit dem die Problematik einer schlechten Lackhaftung an Metallband erheblich gemindert oder sogar vermieden werden kann.

[0005] Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren der eingangs genannten Art dadurch gekennzeichnet, dass dem Aktivierungsbad in Wasser dispergierte Titanylphosphate oder Metalloxide als Aktivierungspartikel zugesetzt werden, wobei das Aktivierungsbad (6) so eingestellt wird, dass es eine Aktivierungspartikelkonzentration im Bereich von 0,1 g/l bis 10 g/l aufweist, wobei dem Aktivierungsbad (6) Polyethylenglycol zwischen 1 und 200 g/l, Poly(oxy-1,2-ethandiyloxy)-monododekansäure-sorbylester zwischen 0,01 g/l bis 100 g/l oder Isotridecylpolyethylenglycolether zwischen 0,1 bis 10 ml/l als Additiv (A) zugeführt wird, so dass ein Agglomerieren der Aktivierungspartikel unterdrückt oder zumindest verlangsamt wird.

[0006] Die Erfinder haben die Mechanismen von Aktivierung, Keimbildung und Wachstum der Zinkphosphatkristalle auf dem Zinküberzug untersucht. Dabei haben sie festgestellt, dass sich mit zunehmender Standzeit des Aktivierungsbades Agglomerate von Aktivierungspartikeln bilden. Zudem konnten sie einen negativen Einfluss der zunehmenden Partikelgrößen im Aktivierungsbad auf die Phosphatierung und die Lackhaftung erkennen.

[0007] Durch die erfindungsgemäße Zugabe eines Additivs, welches ein Agglomerieren der Aktivierungspartikel unterdrückt oder zumindest deutlich verlangsamt, kann die Problematik schlechter Lackhaftung an phos-

phatiertem Metallband, insbesondere verzinktem, phosphatiertem Stahlband erheblich gemindert oder sogar vermieden werden.

[0008] Bei dem zur Stabilisierung des Aktivierungsbades verwendeten Additivs handelt es sich um einen oder mehrere der nachfolgenden Stoffe:

- Polyethylenglycol (PEG) zwischen 1 und 200 g/l
- Poly(oxy-1,2-ethandiyloxy)-monododekansäure-sorbylester zwischen 0,01 g/l bis 100 g/l
- Isotridecylpolyethylenglycolether zwischen 0,1 bis 10 ml/l

[0009] Bevorzugte und vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen angegeben.

[0010] Eine vorteilhafte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass dem Aktivierungsbad Polyethylenglycol (PEG) als Additiv zur Unterdrückung oder Verlangsamung einer Agglomeration der Aktivierungspartikel zugegeben wird. Dieser Stoff hat sich in Versuchen als sehr wirksam erwiesen.

[0011] Zur Verlangsamung der Aktivierungspartikelagglomeration im Aktivierungsbad ist es auch von Vorteil, wenn gemäß einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens das Aktivierungsbad kontinuierlich oder diskontinuierlich durch Rühren und/oder Umpumpen und/oder Ultraschalleintrag bewegt wird. Hierdurch kann die Standzeit des Aktivierungsbades weiter verlängert werden. Die Intensität der Badbewegung (durch Rühren und/oder Umpumpen und/oder Ultraschalleintrag) sollte dabei allerdings nicht zu hoch gewählt werden, da andernfalls eine Agglomeration der Aktivierungspartikel im Aktivierungsbad gegebenenfalls gefördert wird. Vorzugsweise wird das Aktivierungsbad mittels mindestens eines mechanischen Rührers gerührt.

[0012] Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass die im Aktivierungsbad vorliegende Partikelgrößenverteilung der Aktivierungspartikel ermittelt wird, und dass das Aktivierungsbad in Abhängigkeit der Partikelgrößenverteilung der Aktivierungspartikel erneuert oder außer Betrieb genommen wird. Auf diese Weise kann eine kritische bzw. übermäßige Anlagerung (Anhaftung) von agglomerierten Aktivierungspartikeln an dem vorzugsweise elektrolytisch verzinkten Metallblech weitestgehend vermieden und somit eine einwandfreie Lackhaftung erzielt werden.

[0013] In diesem Zusammenhang ist es von Vorteil, wenn gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens die Partikelgrößenverteilung der Aktivierungspartikel während des Betriebes des Aktivierungsbades in regelmäßigen Zeitabständen oder kontinuierlich mittels dynamischer Lichtstreuung (Photonenkorrelationsspektrometrie) ermittelt wird. Alternativ oder ergänzend kann die Partikelgrößenverteilung der

Aktivierungspartikel auch während des Betriebes des Aktivierungsbades in regelmäßigen Zeitabständen oder kontinuierlich mittels Nanopartikel Tracking-Analyse (NTA) ermittelt werden. Diese beiden Messmethoden sind jeweils bei den hier relevanten Partikelgrößen und Verteilungsbreiten besonders geeignet und zuverlässig. Die Messung kann dabei jeweils an separaten, begrenzten Proben des Aktivierungsbades oder alternativ auch mittels mindestens einer Durchflussmesszelle durchgeführt werden.

[0014] Es können allerdings auch noch andere Messmethoden zur Bestimmung der Partikelgrößen bzw. Partikelgrößenverteilung der Aktivierungspartikel in dem erfindungsgemäßen Verfahren angewandt werden. Zur Messung in Flüssigkeit, beispielsweise an separaten, begrenzten Proben und auch als Durchflussmesszelle sind hier beispielsweise auch folgende Messmethoden denkbar:

- Statische Laserbeugung
- Kopplung der Lichtmikroskopie mit einer automatischen Bildanalyse
- Resonanz-Massenmessung (engl. "Resonant Mass Measurement")
- Akustophoretische Messtechnik
- Ultraschallspektrometrie
- Feldflussfraktionierung (engl. "Field Flow Fractionation")
- Hydrodynamische Chromatographie
- Kapillarhydrodynamische Fraktionierung
- Ortsfilteranemometrie (engl. "Spatial Filter Velocimetry")
- Rasterkraftmikroskopie (engl. "Atomic Force Microscopy") an Partikeln auf planaren Substratoberflächen in Luft, Vakuum oder Flüssigkeit.

[0015] Alternativ oder ergänzend können in diesem Zusammenhang auch Messungen mit elektronenmikroskopischen Verfahren auf geeigneten Trägern bzw. Substraten durchgeführt werden, zum Beispiel:

- Rasterelektronenmikroskopie (REM, engl. "SEM"); insbesondere auf planaren Substraten wie metallographisch polierten Oberflächen aufgetragene, vorzugsweise vereinzelte Partikel, vorzugsweise auch mit bildanalytischen Verfahren automatisiert zu zählen und anhand geometrischer Größen zu klassifizierend, um eine statistisch qualifizierte Größenverteilung zu erhalten. Geeignet sind REM-Abbildungen im Topographiekontrast und/oder Massekontrast.
- (Rasternde) Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, STEM): Insbesondere auf durchstrahlbaren Trägern wie z.B. einem Polymerfilm (Lackfilm) aufgetragene Partikel oder in durchstrahlbarer Matrix (z.B. Polymere) eingebettete Partikel oder an Trägern (z.B. Stegen eines handelsüblichen TEM-Netzes) anhaftende, seitlich bestrahlend abzubildende

Partikel.

- Mit REM oder STEM aufgenommene EDX- oder WDX-Verteilungsbilder bezüglich der chemischen Elemente oder einzelner davon, welche die Zusammensetzung der Partikel wesentlich beschreiben.

[0016] Hinsichtlich einer effektiven Aktivierung, Keimbildung sowie eines guten Wachstums der Zinkphosphatkristalle auf dem Zinküberzug ist das Aktivierungsbad so eingestellt, dass es eine Aktivierungspartikelkonzentration im Bereich von 0,1 g/l bis 10 g/l, insbesondere 0,5 g/l bis 3 g/l aufweist.

[0017] Nachfolgend wird die Erfindung anhand einer Zeichnung sowie mehrerer Ausführungsbeispiele näher erläutert. Die einzige Figur zeigt schematisch einen Verfahrensablauf einer kontinuierlichen elektrolytischen Verzinkung und Phosphatierung von (gewalztem) Stahlband.

[0018] Ein kaltgewalztes und ggf. dressiertes Stahlband (Stahlfeinblech) wird als Coil 1 bereitgestellt. Das Stahlband (Stahlfeinblech) 2 wird vom Coil 1 abgewickelt und an das Ende des vorherigen Bandes geschweißt. Da es sich bei der nachfolgenden elektrolytischen Oberflächenveredelung um einen kontinuierlichen Prozess handelt, wird das in die elektrolytische Veredelungsanlage neu einlaufende Band zunächst in einen Band-schlingenspeicher 3 geleitet, wo es in einer oder mehreren Schlingen gespeichert wird, damit der Beschichtungsprozess beim Anschweißen des Stahlbandanfangs an das Ende des vorherigen Stahlbandes nicht gestoppt werden muss.

[0019] In einer ersten Stufe des Veredelungsprozesses (Beschichtungsprozesses) wird die Bandoberfläche üblicherweise zunächst mechanisch und chemisch gereinigt. Anschließend wird die Bandoberfläche in einer sauren Beize aufgeraut, bevor das Band 2 durch die elektrolytischen Beschichtungszellen 4 hindurchgeleitet und dort verzinkt wird. Dort wird das Stahlband 2 in einen schwefelsauren Zink-Elektrolyten getaucht und gleichzeitig als Kathode geschaltet. Im Falle von löslichen Zinkelektroden werden diese ebenfalls in die Elektrolytlösung getaucht und als Anode geschaltet. Die Zinkkationen wandern dabei von der Anode durch den Elektrolyten zu der Stahlbandoberfläche und werden dort kathodisch abgeschieden. Im Falle von unlöslichen Anoden ist dagegen das Zink bereits im Elektrolyten gelöst, wobei die Anoden aus entsprechend edleren Materialien bestehen. Die auf der Bandoberfläche abgeschiedene Zinkmenge hängt jeweils von der Stromdichte und der Beschichtungsdauer ab. Um bei einer Bandgeschwindigkeit von zum Beispiel 100 m/min eine Zinkschichtdicke von einigen Mikrometern zu erzielen, muss das Stahlband 2 wegen der bei einer solchen Bandgeschwindigkeit relativ geringen Beschichtungsdauer und damit entsprechend geringen Abscheiderate in einer Elektrolytzelle 4 mehrere hintereinander geschaltete Beschichtungszellen 4 durchlaufen. Um anschließend den Elektrolyten von der Bandoberfläche zu entfernen und somit eine Elektrolyt-

verschleppung in den nächsten Prozessschritt zu vermeiden, wird das elektrolytisch verzinkte Stahlband 2' durch eine mehrstufige Spülvorrichtung 5 hindurchgeleitet.

[0020] Als Vorbehandlungsschritt für die Phosphatierung folgt ein in der Regel leicht alkalisches Aktivierungsbad 6. Aktivierungsbäder dienen bei der Phosphatierung dazu, die Anzahl der Keimstellen und damit der Phosphatkristalle pro Flächeneinheit zu erhöhen und so die Kristallbildungsgeschwindigkeit zu steigern und den Bedeckungsgrad zu erhöhen.

[0021] Das Aktivierungsbad 6 enthält in Wasser dispergierte Aktivierungspartikel in der Regel auf Basis von Titanylphosphat oder von Metalloxiden. Die beispielsweise in Pulverform erhältlichen Aktivierungspartikel werden in Wasser dispergiert und bilden mit diesem eine kolloidale Lösung. Das Aktivierungsbad 6 wird beispielsweise so eingestellt wird, dass es eine Aktivierungspartikelkonzentration im Bereich von 0,1 g/l bis 10 g/l, insbesondere 0,5 g/l bis 3 g/l, vorzugsweise 0,7 g/l bis 1,5 g/l aufweist.

[0022] Geeignete Aktivierungsmittel (Aktivierungspartikel) für die Phosphatierung von elektrolytisch verzinktem Stahlfeinblech 2' sind beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen SurTec® 145, SurTec® 610 V, Fixodine®X, Fixodine®50, Fixodine®50CF (jetzt Bonderite® M-AC 50CF), Fixodine®950 (jetzt Bonderite® M-AC 950), Fixodine®G 3039, Fixodine®C 5020 A, Fixodine®G 5020 B, Fixodine®C 9114, Fixodine®9112, Gardolene® Z26, Gardolene® V 6599, Gardolene® V 6560 A, Gardolene® V 6559, Gardolene® V 6526, Gardolene® V 6522, Gardolene® V 6520, Gardolene® V 6518, Gardolene® V 6513, Prepalene® X und Chemkleen® 163 erhältlich. Bei zur Vorbehandlung von zu phosphatierenden Metalloberflächen, wie beispielsweise dem Stahlfeinblech 2' verwendeten Aktivierungspartikeln (Aktivierungsmitteln) handelt es sich üblicherweise um sogenannte Jernstedt-Salze bzw. Titanylphosphate.

[0023] Um den dispergierten Zustand der Aktivierungspartikel aufrechtzuerhalten, wird das Aktivierungsbad 6 kontinuierlich oder diskontinuierlich gerührt und/oder umgepumpt und/oder mit Ultraschall behandelt. Beispielsweise wird das Aktivierungsbad 6 mittels mindestens eines mechanischen Rührers 7 gerührt.

[0024] Nach Durchlaufen des Aktivierungsbades 6 wird der Flüssigkeitsfilm vom Stahlband 2' abgequetscht oder abgestreift, um Verschleppungen des möglicherweise alkalischen Mediums (Flüssigkeitsfilms) in die saure Phosphatierungslösung zu vermeiden. Auch ein Trocknen der Stahlbandoberfläche kann an dieser Stelle zweckmäßig sein. In der Figur ist dementsprechend ein Warmluftgebläse 8 skizziert. In der Phosphatierstufe 9 wird die Phosphatierungslösung auf die aktivierte Bandoberfläche gespritzt. Dies führt einerseits zum Anbeizen der Zinkoberfläche und andererseits zum Wachstum der Zinkphosphatkristalle an den aktivierten Bereichen. Die verbleibende überstehende Phosphatierungslösung wird anschließend vom Band abgequetscht und das

phosphatierte Band 2" sodann mittels eines Bandrockners 10 getrocknet. In den letzten Schritten dieses Bandveredelungsprozesses wird das phosphatierte Stahlband 2" gegebenenfalls geölt und zu einem Coil 11 aufgehaspelt, so dass es in einer gut handhabbaren Form zum Kunden transportiert werden kann.

[0025] Beim Kunden, beispielsweise einem Automobilhersteller, werden aus dem phosphatierten Stahlband Platinen gestanzt und zu Bauteilen, beispielsweise Karosserieteilen, gepresst. Da es beim Umformen der Platinen durch Ziehen und/oder Dehnen des Materials sowie durch Abrieb zu Beschädigungen der Phosphatschicht kommen kann, wird die Metalloberfläche erneut aktiviert und nachphosphatiert. Daher schließt sich dem Umformschritt üblicherweise ein Entfettungsschritt in einer leicht alkalischen Lösung sowie das Abspülen des Reinigers in einer mehrstufigen Spülvorrichtung an. Dem Abspülen folgen der erneute Aktivierungsschritt und die Nachphosphatierung. Die Phosphatierungslösung wird durch eine weitere mehrstufige Spülvorrichtung entfernt, bevor das Bauteil lackiert wird. Dabei wird üblicherweise ein Grundlack mittels kathodischer Tauchlackierung auf die phosphatierte Bauteiloberfläche aufgebracht. Die Bauteile werden mit der noch feuchten Grundlackoberfläche in einen Ofen, typischerweise Durchlauföfen geführt, wo der Lack bei relativ hohen Temperaturen (z.B. ca. 180°C) vernetzt bzw. gehärtet wird. Anschließend wird gegebenenfalls ein Füll- und abschließend ein Decklack aufgebracht.

[0026] Zur Vermeidung einer durch Aktivierungspartikelagglomerate verursachten schlechten Lackhaftung bzw. zur Erzielung einer guten Lackhaftung wird dem der Phosphatierung vorgeschalteten Aktivierungsbad 6 erfindungsgemäß mindestens ein Additiv A zugegeben, welches ein Agglomerieren der Aktivierungspartikel unterdrückt oder zumindest verlangsamt. Das Additiv bildet eine Hülle um die Aktivierungspartikel aus, wodurch ein Agglomerieren der Aktivierungspartikel zumindest für eine gewisse Zeit gegenüber konventionellen Aktivierungsbädern unterdrückt werden kann. Als Additiv A wird hierzu dem Aktivierungsbad 6 beispielsweise Polyethylenglycol (PEG), vorzugsweise mit molaren Massen unterhalb von 6000 g/mol, insbesondere um ca. 400 g/mol (sogenanntes PEG 400), zugegeben. Beispielsweise werden zwischen 1 und 200 g/l PEG dem Aktivierungsbad zugegeben, wobei das Aktivierungsbad 6 eine Aktivierungspartikelkonzentration im Bereich von 0,1 g/l bis 10 g/l, insbesondere 0,5 g/l bis 3 g/l, vorzugsweise von 0,7 g/l bis 1,5 g/l aufweist.

[0027] Nach einem weiteren Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dem der Phosphatierung vorgeschalteten Aktivierungsbad 6 Poly(oxy-1,2-ethandiyl)-carbonsäureester, insbesondere Poly(oxy-1,2-ethandiyl)-monododekansäure-sorbitylester als Additiv A zugegeben. Bei diesem Additiv, das allgemein auch als Polysorbat 20 bezeichnet wird (Handelsname "Tween® 20"), handelt es sich um ein nichtionisches Tensid. Es wirkt als Netzmittel. Beispielsweise werden

auf 1l Aktivierungsbad, das eine Aktivierungspartikelkonzentration im Bereich von 0,1 g/l bis 10 g/l, insbesondere 0,5 g/l bis 3,0 g/l, vorzugsweise von 0,7 g/l bis 1,5 g/l aufweist, zwischen 0,01 g/l bis 100 g/l Polysorbat 20 ("Tween® 20") zugegeben. Anstelle dieses Additivs können dem Aktivierungsbad 6 auch Polysorbat 40, Polysorbat 60, Polysorbat 65 oder Polysorbat 80 (Handelsname "Tween® 80") als Additiv A zugegeben werden.

[0028] Gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dem Aktivierungsbad 6 Alkylpolyethylenglycolether, insbesondere Isotridecylpolyethylenglycolether zugegeben. Bei diesem Additiv handelt es sich um ein nichtionisches Tensid, dessen Aggregatzustand flüssig ist. Es wirkt insbesondere als Netzmittel und ist in verschiedenen Varianten unter dem Handelsnamen MARLIPAL®013 erhältlich, wobei sich die verschiedenen Varianten in der Anzahl der eingeschlossenen Ethylenoxidentmole unterscheiden. Beispielsweise werden auf 1l Aktivierungsbad 6, das eine Aktivierungspartikelkonzentration im Bereich von 0,1 g/l bis 10 g/l, insbesondere 0,5 g/l bis 3,0 g/l, vorzugsweise von 0,7 g/l bis 1,5 g/l aufweist, etwa 0,1 bis 10 ml Alkylpolyethylenglycolether als Additiv A zugegeben.

[0029] Eine vorteilhafte optionale Ausgestaltung der voranstehend angegebenen Ausführungsbeispiele des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, die im Aktivierungsbad 6 vorliegende Partikelgrößenverteilung der Aktivierungspartikel zu ermitteln und das Aktivierungsbad 6 in Abhängigkeit der ermittelten Partikelgrößenverteilung zu erneuern oder außer Betrieb zu nehmen. Die Messung der Partikelgrößenverteilung erfolgt dabei mittels dynamischer Lichtstreuung. Alternativ oder ergänzend kann die Messung der Partikelgrößenverteilung auch mittels Nanopartikel Tracking-Analyse (NTA) durchgeführt werden. Die Messung der Partikelgrößenverteilung der Aktivierungspartikel des Aktivierungsbades 6 erfolgt vorzugsweise anhand von separaten Proben (Teilvolumina) des Aktivierungsbades 6 oder mittels mindestens einer Durchflussmesszelle (nicht gezeigt), wobei die Probennahme sowie die Messung vorzugsweise während des Betriebes des Aktivierungsbades in regelmäßigen Zeitabständen oder kontinuierlich durchgeführt werden.

[0030] Die Erneuerung bzw. Außerbetriebnahme des Aktivierungsbades 6 in Abhängigkeit der ermittelten Partikelgrößenverteilung der Aktivierungspartikel des Aktivierungsbades 6 erfolgt dann vorzugsweise ebenfalls automatisch. Der Phosphatierungsprozess kann damit sicherer geführt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aktivierung von verzinktem Stahlblech vor einem Phosphatierungsprozess, bei dem das elektrolytisch verzinkte Metallblech (2') mit einem Aktivierungsbad (6) in Kontakt gebracht wird, welches in Wasser dispergierte Titanylphosphate oder

Metalloxide als Aktivierungspartikel enthält, wobei das Aktivierungsbad (6) so eingestellt wird, dass es eine Aktivierungspartikelkonzentration im Bereich von 0,1 g/l bis 10 g/l aufweist, **dadurch gekennzeichnet, dass** dem Aktivierungsbad (6) Polyethylenglycol zwischen 1 und 200 g/l, Poly(oxy-1,2-ethandiyl)-monododekansäure-sorbitylester zwischen 0,01 g/l bis 100 g/l oder Isotridecylpolyethylenglycolether zwischen 0,1 bis 10 ml/l als Additiv (A) zugeführt wird, so dass ein Agglomerieren der Aktivierungspartikel unterdrückt oder zumindest verlangsamt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aktivierungsbad (6) kontinuierlich oder diskontinuierlich durch Rühren und/oder Umpumpen und/oder durch Ultraschalleintrag bewegt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aktivierungsbad mittels mindestens eines mechanischen Rührers (7) gerührt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die im Aktivierungsbad (6) vorliegende Partikelgrößenverteilung der Aktivierungspartikel ermittelt wird, und dass das Aktivierungsbad (6) in Abhängigkeit der Partikelgrößenverteilung der Aktivierungspartikel erneuert oder außer Betrieb genommen wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Partikelgrößenverteilung der Aktivierungspartikel während des Betriebes des Aktivierungsbades (6) in regelmäßigen Zeitabständen oder kontinuierlich mittels dynamischer Lichtstreuung ermittelt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Partikelgrößenverteilung der Aktivierungspartikel während des Betriebes des Aktivierungsbades (6) in regelmäßigen Zeitabständen oder kontinuierlich mittels Nanopartikel Tracking-Analyse ermittelt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aktivierungsbad (6) so eingestellt wird, dass es eine Aktivierungspartikelkonzentration im Bereich von 0,5 g/l bis 3 g/l.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aktivierungsbad (6) so eingestellt wird, dass es eine Aktivierungspartikelkonzentration im Bereich von 0,7 g/l bis 1,5 g/l aufweist.

Claims

1. Process for activating galvanized steel sheet before a phosphating process, in which the electrolytically galvanized metal sheet (2') is brought into contact with an activating bath (6) which contains titanyl phosphates or metal oxides dispersed in water as activating particles, where the activating bath (6) is adjusted so that it has an activating particle concentration in the range from 0.1 g/l to 10 g/l, **characterized in that** polyethylene glycol in an amount of from 1 to 200 g/l, poly(sorbityl (oxy-1,2-ethanediyl) monododecanoate) in an amount of from 0.01 g/l to 100 g/l or isotridecyl polyethylene glycol ether in an amount of from 0.1 to 10 ml/l is added as additive (A) to the activating bath (6) so that agglomeration of the activating particles is suppressed or at least slowed.
2. Process according to Claim 1, **characterized in that** the activating bath (6) is continuously or discontinuously agitated by stirring and/or pump circulation and/or input of ultrasound.
3. Process according to Claim 2, **characterized in that** the activating bath is stirred by means of at least one mechanical stirrer (7).
4. Process according to any of Claims 1 to 3, **characterized in that** the particle size distribution of the activating particles present in the activating bath (6) is determined and **in that** the activating bath (6) is renewed or taken out of operation as a function of the particle size distribution of the activating particles.
5. Process according to Claim 4, **characterized in that** the particle size distribution of the activating particles is determined at regular time intervals or continuously by means of dynamic light scattering during operation of the activating bath (6).
6. Process according to Claim 4 or 5, **characterized in that** the particle size distribution of the activating particles is determined at regular time intervals or continuously by means of nanoparticle tracking analysis during operation of the activating bath (6).
7. Process according to any of Claims 1 to 6, **characterized in that** the activating bath (6) is adjusted so that it has an activating particle concentration in the range from 0.5 g/l to 3 g/l.
8. Process according to any of Claims 1 to 6, **characterized in that** the activating bath (6) is adjusted so that it has an activating particle concentration in the range from 0.7 g/l to 1.5 g/l.

Revendications

1. Procédé pour l'activation de tôle d'acier galvanisée avant un procédé de phosphatation, dans lequel la tôle métallique (2') électrolytiquement galvanisée est mise en contact avec un bain d'activation (6), qui contient des phosphates de titanyle ou des oxydes métalliques dispersés dans l'eau comme particules d'activation, le bain d'activation (6) étant réglé de manière telle qu'il présente une concentration en particules d'activation dans la plage de 0,1 g/l à 10 g/l, **caractérisé en ce qu'on** ajoute du polyéthylène glycol entre 1 et 200 g/l, de l'ester sorbitylique de l'acide poly(oxy-1,2-éthanediyl)-monododécanoïque entre 0,01 g/l à 100 g/l ou de l'isotridécylpolyéthylène glycoléther entre 0,1 à 10 ml/l en tant qu'additif (A) au bain d'activation (6) de manière telle qu'une agglomération des particules d'activation est supprimée ou du moins ralentie.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le bain d'activation (6) est remué de manière continue ou discontinue par agitation et/ou pompage et/ou introduction d'ultrasons.
3. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** le bain d'activation est agité au moyen d'au moins un agitateur mécanique (7).
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la répartition granulométrique des particules d'activation se trouvant dans le bain d'activation (6) est déterminée et **en ce que** le bain d'activation (6) est renouvelé ou mis hors service en fonction de la répartition granulométrique des particules d'activation.
5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** la répartition granulométrique des particules d'activation pendant le fonctionnement du bain d'activation (6) est déterminée à des intervalles réguliers dans le temps ou en continu par dispersion dynamique de la lumière.
6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, **caractérisé en ce que** la répartition granulométrique des particules d'activation pendant le fonctionnement du bain d'activation (6) est déterminée à des intervalles réguliers dans le temps ou en continu par "Nanoparticle Tracking-Analysis" (analyse du suivi individuel de particules).
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le bain d'activation (6) est réglé de manière telle qu'il présente une concentration en particules d'activation dans la plage de 0,5 g/l à 3 g/l.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le bain d'activation (6) est réglé de manière telle qu'il présente une concentration en particules d'activation dans la plage de 0,7 g/l à 1,5 g/l.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

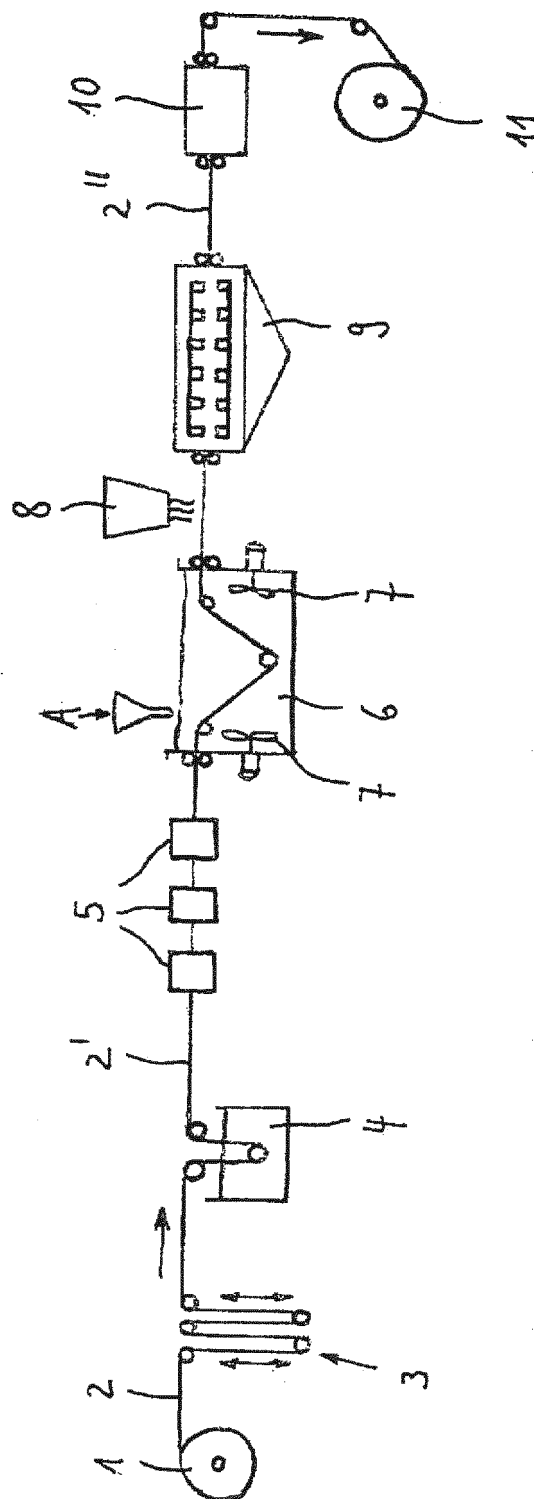


Fig. 1

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0454211 A1 [0004]