

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④ Veröffentlichungstag der Patentschrift :  
12.11.86

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup> : **C 23 C 22/36**

① Anmeldenummer : 83112610.7

② Anmeldetag : 15.12.83

⑤ Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen, insbesondere solchen von Aluminium, Aluminiumlegierungen und Stahl, sowie hierfür geeignete wässrige Badlösungen.

③ Priorität : 23.12.82 DE 3247729

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
27.06.84 Patentblatt 84/26

⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : 12.11.86 Patentblatt 86/46

⑧ Benannte Vertragsstaaten :  
AT BE DE FR GB IT NL SE

⑥ Entgegenhaltungen :  
DE-A- 2 903 311  
DE-A- 3 038 699  
US-A- 4 171 231

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined applications, C Field, Vol. 7, No. 19, 25. Jänner 1983 THE PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT, Seite 64 C 147, Kokai-No. 57-174 469

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined applications, C Field, Vol. 5, No. 180, 19. November 1981 THE PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT, Seite 130 C 79, Kokai-No. 56-105 486

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined applications, C Field, Vol. 5, No. 24, 13. Februar 1981 THE PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT, Seite 160 C 43, Kokai-No. 55-152 184

⑦ Patentinhaber : Gerhard Collardin GmbH  
Widdersdorfer Strasse 215 Postfach 30 04 09  
D-5000 Köln (DE)

⑦ Erfinder : Mady, Raschad  
Franz-Pauli-Strasse 13  
D-5024 Pulheim 2 (DE)  
Erfinder : Ries, Christian  
Thumbstrasse 67  
D-5000 Köln 91 (DE)  
Erfinder : Morlock, Roland, Dr.  
Am Hofheckerweg 31  
D-5010 Bergheim 12 (DE)

**EP 0 111 897 B1**

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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 die Vorbereitung gereinigter Metalloberflächen, insbesondere von Bändern aus Aluminium, Aluminiumlegierungen sowie kaltgewalztem Stahl — aber auch anderen Metalloberflächen —, für eine nachfolgende Beschichtung mit organischen Überzügen, wobei insbesondere an die Fertigung von Metallwaren für den Lebensmittel-Verpackungsbereich gedacht ist.

Im Rahmen der chemischen Behandlung von Metalloberflächen, beispielsweise für den nachfolgenden Auftrag von Lacken, Klebern und/oder Kunststoffen, sind heute sogenannte « No-Rinse »-Verfahren allgemein bekannt. Hierzu wird in einer ersten Stufe die Metalloberfläche von Öl, Schmutz und anderen Rückständen gereinigt. Eventuelle Rückstände von Chemikalien aus dieser ersten Stufe werden durch Spülen mit Wasser beseitigt. In der jetzt nachfolgenden Verfahrensstufe wird die saubere Metalloberfläche mit einer wäßrigen Badlösung benetzt, die nicht mehr abgespült, sondern im Gegenteil *in situ* auf der Metalloberfläche getrocknet und dort zu einem Feststofffilm der Badbestandteile umgewandelt wird. Durch solche Überzüge kann die Oberflächenbeschaffenheit, insbesondere bezüglich Korrosionsschutz und Haftung nachfolgend aufgebracht Abdeckschichten substantiell verbessert werden.

In dem umfangreichen einschlägigen druckschriftlichen Stand der Technik sind ursprünglich häufig Behandlungslösungen vorgeschlagen worden, die 6-wertiges Chrom enthalten. Wegen des toxischen Charakters dieser Verbindung benötigen diese Verfahren bzw. dabei anfallende Spülwässer eine aufwendige Abwasseraufbereitung.

Die Verwendung von Behandlungslösungen, die 6-wertige Chrom- und 3-wertige Chromsalze zusammen mit Filmbildnern enthalten sind beispielsweise in der DE-AS 1 769 582 und in der DE-OS 2 903 311 beschrieben. In der zuerst genannten Literaturstelle soll als anorganischer Filmbildner beispielsweise Alkalisilikat zum Einsatz kommen. Die zweite Literaturstelle verwendet Polyacrylsäure als organischen Filmbildner. Aufgrund des Gehaltes der wäßrigen Badflüssigkeiten an 6-wertigem Chrom sind diese Materialien für den Einsatz im Lebensmittelsektor nicht geeignet.

Die DE-OS 2 711 431 schildert ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Metallen, insbesondere von Eisen, Zink und Aluminium, bei dem die gereinigte Metalloberfläche mit einer sauren wäßrigen Lösung benetzt werden soll, die Chrom(III)-Ionen; Phosphationen und fein verteilte Kieselsäure enthält, wobei zusätzlich Acetationen, Maleinationen, Zinkionen und/oder Manganionen in der Behandlungslösung vorliegen können. Zwar kann hier auf das giftige Chrom(VI)-Ion verzichtet werden, saure Dispersionen mit einem Gehalt an Kieselsäure und Phosphationen haben jedoch den Nachteil einer nur begrenzten Topfzeit

infolge Ausflockung.

In « Patent Abstracts of Japan, unexamined applications », Vol. 7, Nr. 19 (25.1.1983), C Field, Seite 64 C 147, wird die japanische Patentanmeldung 57-174 469 referiert. Hiernach war es bekannt, zur Bildung eines Chromfilms auf Stahloberflächen Lösungen zu verwenden, die  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Co-Salze anorganischer Säuren, Phosphorsäure, Silica-Sol und geeignete Fluoride enthalten. Nach Behandlung der Oberflächen mit derartigen Lösungen wird die überschüssige Lösung entfernt und die Stahloberfläche ohne Spülen getrocknet.

In der DE-A-3 038 699 werden wäßrige saure Chromatbeschichtungslösungen für die Behandlung von Zink-, Zinklegierungs- oder Cadmiumoberflächen beschrieben, die trivalente Chromionen als praktisch einzige Chromionen, Fluoridionen und eine Säure enthalten und durch Mischen einer grünen trivalenten Chromionenlösung mit einer blauen trivalenten Chromionenlösung hergestellt werden. Hierbei wird die grüne trivalente Chromionen enthaltene Lösung durch Reduktion einer hexavalentes Chrom enthaltenden Lösung gewonnen. Als geeignete Säure wird unter anderen auch Phosphorsäure erwähnt. Zur Erzeugung eines Chromüberzuges auf den oben genannten Metalloberflächen werden diese mit derartigen Lösungen in Kontakt gebracht, anschließend mit Wasser abgespült und dann getrocknet.

Die vorliegende Erfindung geht von der Aufgabe aus, ein « No-Rinse »-Verfahren der eingangs geschilderten Art bzw. hierfür geeignete Behandlungsmittel zu schaffen, die die bisher für Materialien dieser Art bekannten Nachteile nicht besitzen und insbesondere für die Anwendung auf dem Sektor der Lebensmittelverpackung geeignet sind. Gleichzeitig soll durch das erfindungsgemäße Verfahren eine glänzende, optisch ansprechende Finish-Lage auf der Metalloberfläche erzeugt werden, die beispielsweise bei den nachfolgenden Übersichtungen mit Klarlacken den ästhetischen Anforderungen genügt, die insbesondere auf dem Bereich der Verpackung von Lebensmitteln gewünscht werden.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform ein Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen, bevorzugt Aluminium, Aluminiumlegierungen und Stahl, insbesondere für eine nachfolgende Beschichtung mit Überzugsmassen auf organischer Basis, wobei man die zuvor gereinigten Metalloberflächen mit einer wäßrigen Badlösung benetzt, die Chrom(III)-Ionen, Fluoridionen und Phosphationen — jedoch keine Chrom(VI)-Ionen — enthält, anschließend das aufgebrauchte Gut — ohne zwischengeschalteten Spülvorgang — trocknet und durch Erhitzen in einen wasserunlöslichen Film umwandelt, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die wäßrige klare Badlösung

a) die folgende Bestandteile in den nachstehend genannten Mengenbereichen enthält :

0,5 bis 10 g/l Chrom(III)-Ionen

0,55 bis 11 g/l Fluoridionen

0,6 bis 12,5 g/l Phosphationen

0,15 bis 5,0 g/l eines in Wasser löslichen bzw. homogenen dispergierbaren organischen Filmbildners,

b) und wobei das molare Verhältnis von Chrom(III)-Ionen : Fluoridionen : Phosphationen im Bereich von 1 : 2,5 bis 3,5 : 0,3 bis 3,0 liegt.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung die für dieses Verfahren geeigneten wäßrigen Behandlungslösungen, d. h. eine wäßrige Badlösung zur Behandlung von Metalloberflächen, insbesondere von Aluminium, Aluminiumlegierungen und/oder Stahl, enthaltend Chrom(III)-Ionen, Fluoridionen und Phosphationen — jedoch keine Chrom(VI)-Ionen —, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß die Badlösung bei einem pH-Wert von 2 bis 3

a) die folgenden Bestandteile in den nachstehend genannten Mengenbereichen enthält :

0,5 bis 10 g/l Chrom(III)-Ionen

0,55 bis 11 g/l Fluoridionen

0,6 bis 12,5 g/l Phosphationen

0,15 bis 5,0 g/l eines organischen wasserlöslichen oder homogen dispergierbaren Filmbildners,

b) wobei das molare Verhältnis von Chrom(III)-Ionen : Fluoridionen : Phosphationen im Bereich von 1 : 2,5 bis 3,5 : 0,3 bis 3,0 liegt.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich für die Oberflächenbehandlung aller hier einschlägigen Metalle, insbesondere also Eisenmetalle, Aluminium bzw. Aluminiumlegierungen, Zink und/oder Magnesium. Besonders geeignet ist die Erfindung für die Vorbehandlung von Bändern aus Aluminium bzw. Aluminiumlegierungen und kaltgewalztem Stahl für deren nachfolgenden Einsatz im Lebensmittel-Verpackungsbereich.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird eine konventionell gereinigte und gespülte Metalloberfläche, beispielsweise also die Oberfläche von Bändern aus den zuvor genannten Metallen, nach Abquetschen des Wasserfilmes in an sich beliebiger Weise mit der wäßrigen Behandlungslösung derart benetzt, daß zweckmäßigerweise pro Quadratmeter der Fläche etwa 2 bis 20 ml, vorzugsweise etwa 3 bis 7 ml der wäßrigen Behandlungslösung aufgetragen werden. Dabei soll weiterhin pro Quadratmeter der Metalloberfläche der Gehalt an den zuvor genannten Aktivbestandteilen der wäßrigen Behandlungslösung innerhalb der folgenden Bereiche liegen : 5 bis 100 mg Chrom(III)-Ionen, 5,5 bis 110 mg Fluoridionen und 6 bis 125 mg Phosphationen sowie etwa 1,5 bis 35 mg des organischen wasserlöslichen bzw. homogen wasserdispergierbaren Filmbildners.

In einer bevorzugten Ausführungsform läßt man den aufgetragenen Flüssigfilm für eine Reaktionsdauer von etwa 1 bis 10 Sekunden auf die Metalloberfläche einwirken, woraufhin der Film getrocknet und bei erhöhter Temperatur

thermisch behandelt wird. Die Verfahrensstufen des Einwirkens auf die Metalloberfläche und der Trocknung können allerdings auch zusammengefaßt werden. Nach dem Trocknen verbleibt auf der Metalloberfläche ein verformungsfähiger wasserunlöslicher Feststofffilm mit einer flächenbezogenen Masse von etwa 18 bis 370 mg/m<sup>2</sup>, vorzugsweise von etwa 50 bis 250 mg/m<sup>2</sup> Metalloberfläche. Die Trocknung und/oder die thermische Behandlung des aufgetragenen Flüssigfilms bzw. der damit aufgetragenen Chemikalien kann insbesondere im Temperaturbereich von etwa 50 bis 300 °C erfolgen.

Chrom(III)-Ionen und Fluoridionen werden am einfachsten durch Einsatz von Chrom(III)-Fluorid in das Bad eingebracht, wobei allerdings das Verhältnis von Chrom (III)-Ionen : Fluoridionen im Bereich von 1 : 2,5 bis 3,5 schwanken kann. Der Phosphatgehalt wird durch Zugabe von Phosphaten bzw. Phosphorsäure mit nachfolgender partieller Neutralisation eingestellt. Dabei gilt, daß der Phosphatgehalt bezogen auf 1 Mol Chrom(III)-Ionen bevorzugt im molaren Verhältnis von 0,3 bis 3,0 liegt. Der organische Filmbildner ist zweckmäßigerweise ein synthetisches Polymeres mit einem hinreichenden Gehalt an freien Carboxylgruppen, die seine Wasserlöslichkeit bzw. homogene Dispergierbarkeit in Wasser sicherstellen. Geeignet sind insbesondere Polymere von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, die gegebenenfalls auch beschränkte Mengen an Copolymeren sowie den entsprechenden Estern, Nitrilen und/oder Amiden enthalten können. Bevorzugte organische Filmbildner sind klar lösliche Polyacrylsäuren, die insbesondere im pH-Bereich der wäßrigen Behandlungsbäder — der üblicherweise zwischen 2 und 3 liegt — ihre Klarlöslichkeit behalten. Im allgemeinen handelt es sich dabei um Polyacrylsäuren eines nicht zu hohen Molekulargewichtes, beispielsweise solche mit Molekulargewichten bis etwa 150 000, vorzugsweise bis etwa 100 000.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Behandlungslösungen können auf die vorgereinigten Metallbänder in jeder Applikationsart aufgebracht werden, die geeignet ist, einen gleichmäßigen definierten Flüssigfilm in den angegebenen Mengenbereichen auf der Metalloberfläche zu erzeugen. Bewährt haben sich insbesondere das Walzenauftragsverfahren mit zwei oder drei Walzen, aber auch ein Benetzen des Bandes durch Sprühen oder Tauchen mit anschließendem Abquetschen des überschüssigen Flüssigfilms durch beispielsweise Kunststoff-beschichtete Egalisierwalzen oder regelbare Luftrakel sind anwendbar.

Für die reinigende Vorbehandlung der erfindungsgemäß zu benetzenden Metalloberflächen sind sowohl saure wie alkalische Reiniger geeignet. Die mit der erfindungsgemäßen wäßrigen Behandlungslösung erzielten Schichten liefern ein gleichmäßiges glänzendes Finish ohne Verfärbungen des Grundmaterials. Sie erfüllen in Kombination mit nachfolgend aufgetragenen geeigneten organischen Beschichtungen die Forde-

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

rungen für den Sektor der Lebensmittelverpackungen.

#### Beispiel 1

In einer Bandbeschichtungslinie wurde Aluminiumband der Legierung AlMg 5 zunächst im Spritzverfahren gereinigt und entfettet. Hierzu wurde eine saure Lösung verwendet mit einem Gehalt von 1 g/l  $H_2SO_4$ , 0,2 g/l HF und 1 g/l Tensidkombination. Die Reinigung wurde bei einer Temperatur von 60 °C, 8 Sekunden und bei einem Spritzdruck von 1,5 bar durchgeführt. Anschließend wurde das Band mit warmem entsalztem Wasser gespült und das Spülwasser abgequetscht. Danach wurde mittels Walzenauftragsverfahren ein Flüssigfilm von 5 ml/m<sup>2</sup> Oberfläche mit der erfindungsgemäßen Lösung aufgebracht, wodurch die Oberfläche pro m<sup>2</sup> mit einem Flüssigfilm bedeckt ist, welcher 25 mg Cr<sup>3+</sup>, 27,5 mg F<sup>-</sup>, 31,3 mg PO<sub>4</sub><sup>-----</sup> und 8,75 mg Polyacrylsäure (« Acrysol® A 1 » der Firma Röhm & Haas, Philadelphia, USA) enthält.

Nach einer Reaktionszeit von 3 Sekunden wurde das im Flüssigfilm enthaltene Wasser in einem Schwebetrockner mit 100 °C Umlufttemperatur und einer Metall-Objekttemperatur von ca. 50 °C abgedunstet, und ein wasserunlöslicher Film von 92,5 mg/m<sup>2</sup> auf der Metalloberfläche erhalten.

Anschließend wurde das so vorbehandelte Band mit einem PVC-Lack No. 8510-E-14-M der Fa. Dexter Midland Co. beschichtet und bei 240 °C Metall-Objekttemperatur eingebrannt.

Dieses mittels No-Rinse-Technik chemisch vorbehandelte und lackierte Band wurde zu Deckeln für Getränkedosen verarbeitet und im Vergleich mit Deckeln mit bisher üblichen Konversionsschichten den für Getränkedosen spezifischen Prüfungen unterzogen.

Die Ergebnisse mit dem erfindungsgemäß vorbehandelten Band waren in allen Fällen gleich gut oder besser, verglichen mit konventionell vorbehandeltem Band.

#### Beispiel 2

Zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Behandlungslösung wurden 2640 g Chromoxidhydrat mit einem Gehalt von 25 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in einem auf 60 °C erhitzten Gemisch von 4710 g entsalztem Wasser, 1300 g Fluorwasserstoffsäure 40 %ig und 750 g Phosphorsäure 75 %ig unter Rühren gelöst. Nach Abkühlung der Lösung auf 30 °C wurden wiederum unter Rühren 2640 g Polyacrylsäure Typ Acrysol® A 1 der Firma Röhm & Haas zugegeben. Die so erhaltene Lösung wurde dann mit 88,5 Liter entsalztem Wasser verdünnt und zur Füllung der Chemcoaterwannen verwendet.

Die Umdrehungsgeschwindigkeiten der Chemcoaterwalzen wurden so eingestellt, daß auf einem gereinigten und mit Wasser gespülten Aluminiumband bei einer Bandgeschwindigkeit von 100 m/Minute mittels der Auftragswalzen

des Chemcoaters ein Flüssigfilm von 8 ml/m<sup>2</sup> Bandoberfläche aufgebracht wurde. Durch diese Applikation wurde das Band mit einem Flüssigkeitsfilm benetzt, welcher pro m<sup>2</sup> Oberfläche 40 mg Cr<sup>3+</sup>, 44 mg F<sup>-</sup>, 50 mg PO<sub>4</sub><sup>-----</sup> und 14 mg Polyacrylsäure 100 %ig enthält und nach dem Trocknen eine flächenbezogene Masse von 148 mg/m<sup>2</sup> auf dem Aluminium aufweist.

Nach einer Reaktionszeit von 3 Sekunden wurde der Wasseranteil des Flüssigfilmes mittels Warmlufttrockner entzogen und anschließend das Band auf eine Objekttemperatur von 200 °C erhitzt. Nach Abkühlung wurde der auf dem Band erhaltene Film mit 8 bis 10 mg Dioctylsebacat zur Verbesserung der Gleiteigenschaft benetzt. Die so erhaltene chemisch vorbehandelte Aluminiumoberfläche wurde mit für den Lebensmittelbereich geeigneten Lacken beschichtet und hinsichtlich ihrer Beständigkeit gegen Füllgüter und Umformverhalten geprüft. Es wurden bei allen Prüfungen technologische Werte gefunden, die im Vergleich zu Lösungen und Verfahren konventioneller Art mindestens gleichwertige, zum Teil sogar bessere Ergebnisse mit den erfindungsgemäßen Verfahren erzielten.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen, bevorzugt Aluminium, Aluminiumlegierungen und Stahl, insbesondere für eine nachfolgende Beschichtung mit Überzugsmassen auf organischer Basis, wobei man die zuvor gereinigten Metalloberflächen mit einer wäßrigen Badlösung benetzt, die Chrom(III)-Ionen, Fluoridionen und Phosphationen — jedoch keine Chrom(VI)-Ionen — enthält, anschließend das aufgebrachte Gut — ohne zwischengeschalteten Spülvorgang — trocknet und durch Erhitzen in einen wasserunlöslichen Film umwandelt, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige klare Badlösung

a) die folgende Bestandteile in den nachstehend genannten Mengenbereichen enthält :

0,5 bis 10 g/l Chrom(III)-Ionen

0,55 bis 11 g/l Fluoridionen

0,6 bis 12,5 g/l Phosphationen

0,15 bis 5,0 g/l eines in Wasser löslichen bzw. homogenen dispergierbaren organischen Filmbildners,

b) und wobei das molare Verhältnis von Chrom(III)-Ionen : Fluoridionen : Phosphationen im Bereich von 1 : 2,5 bis 3,5 : 0,3 bis 3,0 liegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Filmbildner ein Polymeres mit freien Carboxylgruppen und insbesondere ein Homo- und/oder Copolymerisat von Acryl- und/oder Methacrylsäure ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Filmbildner ein im pH-Bereich von 2 bis 3 klar wasserlösliches Acrylsäurepolymeres ist.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Badlösung auf der Metalloberfläche pro m<sup>2</sup> 5 bis 100 mg

Chrom(III)-Ionen, 5,5 bis 110 mg Fluoridionen, 6 bis 125 mg Phosphationen und 1,5 bis 35 mg des wasserlöslichen organischen Filmbildners enthält.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberfläche mit 2 bis 20 ml/m<sup>2</sup>, vorzugsweise mit 3 bis 7 ml/m<sup>2</sup>, wäßriger Badlösung benetzt wird.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der aufgebrachte Flüssigkeitsfilm bei Temperaturen von 50 bis 300 °C zunächst getrocknet und dann thermisch behandelt wird.

7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß auf den Metalloberflächen wasserunlösliche Filme mit einer flächenbezogenen Masse von 18 bis 370 mg/m<sup>2</sup>, vorzugsweise mit einer Masse von 50 bis 250 mg/m<sup>2</sup>, Metalloberfläche ausgebildet werden.

8. Wäßrige Badlösung zur Behandlung von Metalloberflächen, insbesondere von Aluminium, Aluminiumlegierungen und/oder Stahl, enthaltend Chrom(III)-Ionen, Fluoridionen und Phosphationen — jedoch keine Chrom(VI)-Ionen —, dadurch gekennzeichnet, daß die Badlösung bei einem pH-Wert von 2 bis 3

a) die folgenden Bestandteile in den nachstehend genannten Mengenbereichen enthält :

0,5 bis 10 g/l Chrom (III)-Ionen

0,55 bis 11 g/l Fluoridionen

0,6 bis 12,5 g/l Phosphationen

0,15 bis 5,0 g/l eines organischen wasserlöslichen oder homogen dispergierbaren Filmbildners,

b) wobei das molare Verhältnis von Chrom(III)-Ionen : Fluoridionen : Phosphationen im Bereich von 1 : 2,5 bis 3,5 : 0,3 bis 3,0 liegt.

9. Wäßrige Badlösung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Filmbildner ein Polymeres mit freien Carboxylgruppen, insbesondere ein Homo- und/oder Copolymeres von Acryl- und/oder Methacrylsäure ist.

## Claims

1. A process for treating metal surfaces, preferably of aluminium, aluminium alloys and steel, particularly for subsequent coating with organically based coating compositions, the metal surfaces cleaned beforehand being wetted with an aqueous bath solution containing chromium(III) ions, fluoride ions and phosphate ions, but not chromium(IV) ions, the material applied being subsequently dried without any intermediate rinsing and then converted by heating into a water-insoluble film, characterized in that the clear aqueous bath solutions

a) contains the following constituents in the following quantitative ranges :

from 0.5 to 10 g/l chromium(III) ions,

from 0.55 to 11 g/l fluoride ions,

from 0.6 to 12.5 g/l phosphate ions,

from 0.15 to 5.0 g/l of a water-soluble or

homogeneously dispersible organic film former, b) the molar ratio of chromium(III) ions to fluoride ions to phosphate ions being 1 : 2.5 to 3.5 : 0.3 to 3.0.

2. A process as claimed in Claim 1, characterized in that the organic film former is a polymer containing free carboxyl groups and more especially a homopolymer and/or copolymer of acrylic and/or methacrylic acid.

3. A process as claimed in Claim 2, characterized in that the organic film former is an acrylic acid polymer clearly soluble in water at a pH of 2 to 3.

4. A process as claimed in Claims 1 to 3, characterized in that the aqueous bath solution contains from 5 to 100 mg chromium(III) ions, from 5.5 to 110 mg fluoride ions, from 6 to 125 mg phosphate ions and from 1.5 to 35 mg of the water-soluble organic film former per m<sup>2</sup> metal surface.

5. A process as claimed in Claims 1 to 4, characterized in that the metal surface is wetted with 2 to 20 ml/m<sup>2</sup> and preferably with 3 to 7 ml/m<sup>2</sup> aqueous bath solution.

6. A process as claimed in Claims 1 to 5, characterized in that the liquid film applied is first dried and then heat-treated at temperatures of from 50 to 300 °C.

7. A process as claimed in Claims 1 to 6, characterized in that water-insoluble films having a weight per unit area of from 18 to 370 mg/m<sup>2</sup> and preferably from 50 to 250 mg/m<sup>2</sup> metal surface are applied to the metal surfaces.

8. An aqueous bath solution for treating metal surfaces, more especially of aluminium, aluminium alloys and/or steel, containing chromium(III) ions, fluoride ions and phosphate ions, but no chromium(IV) ions, characterized in that, for a pH of from 2 to 3, the bath solution

a) contains the following constituents in the following quantitative ranges :

from 0.5 to 10 g/l chromium(III) ions,

from 0.55 to 11 g/l fluoride ions,

from 0.6 to 12.5 g/l phosphate ions,

from 0.15 to 5.0 g/l of an organic water-soluble or homogeneously dispersible film former,

b) the molar ratio of chromium(III) ions to fluoride ions to phosphate ions being 1 : 2.5 to 3.5 : 0.3 to 3.0.

9. An aqueous bath solution as claimed in Claim 8, characterized in that the organic film former is a polymer containing free carboxyl groups, more especially a homo- and/or copolymer of acrylic and/or methacrylic acid.

## Revendications

1. Procédé de traitement de surfaces métalliques, de préférence d'aluminium, d'alliages d'aluminium et d'acier, en particulier pour une enduction consécutive avec des masses de revêtement de nature organique, dans lequel on mouille les surfaces métalliques préalablement nettoyées avec une solution aqueuse de bain qui

contient des ions de chrome(III), des ions fluorure et des ions phosphate, mais pas d'ions de chrome(VI); on sèche ensuite la matière appliquée — sans processus intermédiaire de rinçage — et on la convertit par chauffage en un film insoluble dans l'eau, caractérisé en ce que la solution aqueuse limpide de bain

a) contient les constituants suivants dans les gammes de quantités citées ci-après :

0,5 à 10 g/l d'ions de chrome(III)

0,55 à 11 g/l d'ions fluorure

0,6 à 12,5 g/l d'ions phosphate

0,15 à 5,0 g/l d'un agent formateur de film organique soluble dans l'eau ou dispersible de manière homogène dans l'eau, et en ce que

b) le rapport molaire ions de chrome(III) : ions fluorure : ions phosphate se situe dans l'intervalle de 1 : 2,5 à 3,5 : 0,3 à 3,0.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent formateur de film organique est un polymère avec groupes carboxyle libres et en particulier un homo- et/ou copolymère d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'agent formateur de film organique est un polymère d'acide acrylique, soluble dans l'eau avec limpidité, dans l'intervalle de pH de 2 à 3.

4. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la solution aqueuse de bain sur la surface métallique contient par m<sup>2</sup> 5 à 100 mg d'ions de chrome(III), 5,5 à 110 mg d'ions fluorure, 6 à 125 mg d'ions phosphate et 1,5 à 35 mg de l'agent formateur de film organique soluble dans l'eau.

5. Procédé selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on mouille la surface métalli-

que avec 2 à 20 ml/m<sup>2</sup>, de préférence avec 3 à 7 ml/m<sup>2</sup>, de solution aqueuse de bain.

6. Procédé selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le film de liquide appliqué est tout d'abord séché à des températures de 50 à 300 °C puis traité thermiquement.

7. Procédé selon les revendications 1 à 6, caractérisé en ce que sur les surfaces métalliques sont formés des films insolubles dans l'eau ayant une masse, rapportée à la surface, de 18 à 370 mg/m<sup>2</sup>, de préférence ayant une masse de 50 à 250 mg/m<sup>2</sup> de la surface métallique.

8. Solution aqueuse de bain pour le traitement de surfaces métalliques, en particulier d'aluminium, d'alliages d'aluminium et/ou d'acier, contenant des ions de chrome(III), des ions fluorure et des ions phosphate, mais non des ions de chrome(VI), caractérisée en ce que la solution, pour une valeur de pH de 2 à 3,

a) contient les constituants suivants en les gammes de quantités citées ci-après :

0,5 à 10 g/l d'ions de chrome(III)

0,55 à 11 g/l d'ions fluorure

0,6 à 12,5 g/l d'ions phosphate

0,15 à 5,0 g/l d'un agent formateur de film organique soluble dans l'eau ou dispersible de manière homogène dans l'eau, et en ce que

b) le rapport molaire ions de chrome(III) : ions fluorure : ions phosphate se situe dans l'intervalle de 1 : 2,5 à 3,5 : 0,3 à 3,0.

9. Solution aqueuse de bain selon la revendication 8, caractérisée en ce que l'agent formateur de film organique est un polymère avec groupes carboxyle libres, en particulier un homo- et/ou copolymère d'acide acrylique et/ou méthacrylique.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

6