



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: **91201021.2**

(51) Int. Cl.⁵: **C23C 22/83, C23C 22/34,
C23C 22/36**

(22) Anmeldetag: **29.04.91**

(30) Priorität: **29.05.90 DE 4017187**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.12.91 Patentblatt 91/49

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT
Aktiengesellschaft
Reuterweg 14
W-6000 Frankfurt am Main(DE)**
 (84) **CH DE ES GB IT LI NL SE**

Anmelder: **Société Continentale Parker
51, Rue Pierre
F-92111 Clichy(FR)**

(84) **BE FR**

(72) Erfinder: **Kolberg, Thomas
Friedrich-Ebert-Strasse 49
W-6148 Heppenheim(DE)**
 Erfinder: **Rausch, Werner, Dr.
Ursemerstrasse 43
W-6370 Oberursel 6(DE)**
 Erfinder: **Schubach, Peter, Dr.
Im Gründchen 14
W-6369 Schöneck-Oberdorfelden(DE)**
 Erfinder: **Wendel, Thomas
Emmerichshohl 18
W-6380 Bad Homburg 6(DE)**

(74) Vertreter: **Rieger, Harald, Dr. et al
Reuterweg 14
W-6000 Frankfurt a.M.(DE)**

(54) **Verfahren zur Nachspülung von Konversionsschichten.**

(57) Die Erfindung sieht vor, zur Nachspülung von auf Oberflächen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen mit Lösungen auf Basis Titan-, Zirkonium- und/oder Hafniumionen erzeugten Konversionsschichten wässrige Lösungen einzusetzen, die einen Gehalt an Aluminium, Zirkonium und Fluorid aufweisen sowie auf einen pH-Wert ≤ 5 eingestellt sind.

Vorzugsweise spült man mit Lösungen, deren Gesamtkonzentration an Al + Zr + F zwischen 0,1 und 8,0 g/l, insbesondere zwischen 0,2 und 5,0 g/l, liegt und in denen die Molverhältnisse Al : Zr : F auf (0,15 bis 8,0) : 1 : (5 bis 52), insbesondere auf (0,15 bis 2,0) : 1 : (5 bis 16), und besonders vorteilhaft auf (0,15 bis 0,67) : 1 : (5 bis 7) eingestellt sind.

Die Applikation der Nachspüllösungen, die eine Temperatur von 20 bis 80 °C, vorzugsweise 20 bis 50 °C, aufweisen sollten, erfolgt zweckmäßigerweise für die Dauer von 1 bis 30 Sekunden.

Das erfindungsgemäße Verfahren dient insbesondere der Vorbehandlung der Oberflächen für eine anschließende Lackierung, Folienbeschichtung oder Kleberbeschichtung.

EP 0 459 550 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Nachspülung von auf Oberflächen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen mit Lösungen auf Basis Titan-, Zirkonium- und/oder Hafniumionen erzeugten Konversionsschichten sowie dessen Anwendung als Vorbehandlung für eine anschließende Lackierung, Folienbeschichtung oder Kleberbeschichtung.

- Die Erzeugung von Konversionsschichten auf Aluminium- oder Aluminiumlegierungsoberflächen, insbesondere als Vorbehandlung vor dem Auftrag einer organischen Beschichtung, erfolgt industriell in großem Umfang. Derartige Konversionsschichten verhindern oder erschweren das Auftreten von Korrosionserscheinungen und dienen im Falle einer organischen Beschichtung einer verbesserten Haftung der aufgetragenen Beschichtung. Zwar erfüllen die weitverbreiteten Chromatierschichten diese Anforderungen in der Regel in ausreichendem Maße; aus Gründen der Arbeitsplatzhygiene, des Umweltschutzes oder weil das behandelte Material für spezielle Zwecke, z.B. als Lebensmittelverpackung, eingesetzt werden soll, wird jedoch in zunehmendem Maße die Erzeugung chromfreier Konversionsschichten vorgezogen. Die dazu verwendeten Behandlungslösungen sind im allgemeinen auf einen sauren pH-Wert eingestellt und enthalten z.B. Titan, Fluorid, Phosphat und Tannin (US-PS 4 017 334) oder Zirkonium, Fluorid und Bor (US-PS 3 964 936). Eine Behandlungslösung mit einem Gehalt an Hafnium und Fluorid ist in FR-PS 2 417 537 beschrieben.

- Die Eigenschaften der erzeugten Konversionsschichten können weiter verbessert werden, wenn anschließend eine passivierende Nachspülung erfolgt. Aus den erwähnten Gründen werden auch bei der Nachspülung chromfreie Behandlungslösungen bevorzugt, die in der Regel organische Wirkstoffe enthalten. Ein derartiges Nachspülmittel auf der Basis von Polyvinylphenol ist in US-A 4 376 000 beschrieben. Es verursacht jedoch eine Belastung des Abwassers insbesondere durch den hohen Sauerstoffbedarf, der zum Abbau der organischen Komponente erforderlich ist.

- Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur passivierende Nachspülung von chromfreien Konversionsschichten auf Aluminium- oder Aluminiumlegierungsoberflächen bereitzustellen, das den Nachteil von Nachspüllösungen mit organischen Komponenten hinsichtlich der Abwasserbehandlung nicht aufweist, aber den Korrosionsschutz und die Lackhaftung in mindestens gleicher Weise verbessert.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man die Konversionsschichten mit wässrigen Lösungen spült, die einen Gehalt an Aluminium, Zirkonium und Fluorid aufweisen sowie auf einen pH-Wert ≤ 5 eingestellt sind.

- Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur passivierenden Nachspülung von Konversionsschichten, die auf Aluminium- oder Aluminiumlegierungsoberflächen erzeugt wurden, wobei die Werkstoffe aus massivem Aluminium oder massiver Aluminiumlegierung oder hiermit z.B. im Schmelztauchverfahren plattierten Objekten bestehen können. Beispielsweise kann der Werkstoff aus Stahl, der im Schmelztauchverfahren mit einer Aluminium- oder Aluminiumlegierungsoberfläche versehen worden ist, bestehen. Geeignete Legierungspartner des Aluminiums sind insbesondere Silicium, Mangan, Magnesium, Zink und Kupfer.

- Die auf derartigen Oberflächen mit Lösungen auf Basis Ti, Zr und/oder Hf erzeugten Konversionsschichten zeichnen sich dadurch aus, daß die Schichtdicke deutlich unter 1 μm liegt, die Schichten wenigstens teilweise amorph sind und daß sie kein Chrom enthalten. Die Behandlungslösungen, mittels derer die Konversionsschichten erzeugt werden, enthalten neben Titan-, Zirkonium- und/oder Hafniumionen weitere schichtbildende und/oder beizende Komponenten, wie z.B. Fluoride, Phosphate, Verbindungen des Bors, sowie ggfs. passivierende Bestandteile wie z.B. Tannine. Geeignete Behandlungslösungen sind in den eingangs genannten Patentschriften beschrieben.

Zweckmäßigerweise wird die Oberfläche nach Erzeugung der Konversionsschicht mit Wasser gespült.

Die Applikation der Nachspüllösung kann z.B. durch Tauchen, Fluten, Spritzen oder Aufwalzen erfolgen.

- Eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, mit einer Lösung zu spülen, die Aluminium, Zirkonium und Fluorid in einer Gesamtkonzentration $\text{Al} + \text{Zr} + \text{F}$ zwischen 0,1 und 8 g/l, vorzugsweise zwischen 0,2 und 5 g/l enthält. Die Molverhältnisse $\text{Al} : \text{Zr} : \text{F}$ sollten vorteilhafterweise auf (0,15 bis 8) : 1 : (5 bis 52), insbesondere auf (0,15 bis 2,0) : 1 : (5 bis 16) eingestellt sein. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens beträgt das $\text{Al} : \text{Zr} : \text{F}$ -Verhältnis in der Nachspüllösung (0,15 bis 0,67) : 1 : (5 bis 7). Der pH-Wert ist entsprechend einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung auf 2 bis 5 eingestellt.

- Die beim erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommenden Nachspüllösungen enthalten u.a. saure Aluminiumfluorozirkonate und bei einem Aluminiumüberschuß zusätzlich andere Salze des Aluminiums (z.B. Fluoride, Tetrafluoroborate, Nitrate). Ihre Herstellung kann z.B. so erfolgen, daß zunächst metallisches Zirkonium oder Zirkoniumcarbonat in wäßriger Flußsäure aufgelöst wird, wobei sich komplexe Fluorozirkonsäure bildet. Dann wird metallisches Aluminium oder Aluminiumhydroxid oder ein Aluminiumsalz, z.B. Nitrat, Fluorid, Tetrafluoroborat, Formiat, Acetat, vorzugsweise in gelöster Form, zugesetzt und ggfs. aufgelöst. Eine eventuelle leichte Trübung der Lösung beeinträchtigt die Wirksamkeit nicht. Obgleich der beschriebene Herstellweg bevorzugt wird, lassen sich die Lösungen auch auf andere Weise zubereiten.

Die Einstellung des pH-Wertes der Lösung erfolgt vorzugsweise mit Kationen flüchtiger Basen. Hierzu zählen insbesondere Ammonium, Ethanolammonium sowie Di- und Tri-Ethanolammonium. Bei der Einstellung insbesondere von höheren pH-Werten im angegebenen pH-Bereich und bei höheren Konzentrationen im angegebenen Bereich der Gesamtkonzentration Al + Zr + F kann es zu einer Trübung der Lösung kommen, die auf die Wirksamkeit des Verfahrens keinen negativen Einfluß hat.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung spült man die mit einem Konversionsüberzug versehenen Oberflächen mit einer wäßrigen Lösung, die zusätzlich mindestens eines der Anionen Benzoat, Caprylat, Ethylhexoat, Salicylat in einer Gesamtkonzentration von vorzugsweise 0,05 bis 0,5 g/l enthalten. Hierdurch wird besonders der Blankkorrosionsschutz weiter gesteigert. Das Einbringen der Anionen kann über die entsprechenden Säuren bzw. deren Salze erfolgen.

Die Dauer der Applikation der Nachspüllösung liegt gemäß einer weiteren zweckmäßigen Ausgestaltung der Erfindung zwischen etwa 1 und 120 Sekunden, insbesondere zwischen 1 und 30 Sekunden. Die Anwendungstemperatur kann zwischen 20 °C und etwa 80 °C liegen. Temperaturen zwischen 20 und 50 °C werden bevorzugt.

Für den Ansatz des Nachspülbadet wird vorzugsweise vollentsalztes bzw. salzarmes Wasser verwendet. Wasser mit hohem Salzgehalt ist zum Badansatz weniger geeignet.

Nach der passivierenden Nachspülung kann die Oberfläche z.B. an der Luft oder im Ofen getrocknet, ggf. zuvor mit vollentsalztem Wasser nachgespült werden. Eine vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, die Oberfläche nach der passivierenden Nachspülung beschleunigt, z.B. durch Heißluft oder Infrarotstrahlung zu trocknen.

Das erfindungsgemäße Verfahren dient in erster Linie der Vorbehandlung der Aluminium- oder Aluminiumlegierungsoberflächen vor einer Lackierung, Folienbeschichtung oder dem Auftrag von Klebern. Als organische Beschichtungsmittel kommen beispielsweise Polyester, siliconmodifizierte Polyester, Polyvinylidenfluoride, Acrylate, Epoxide, Epoxid-Phenol-Harze, Plastisole oder Organosole (z.B. von PVC oder Acrylaten) zur Anwendung.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt insbesondere in der Erhöhung der Haftung der organischen Filme auf dem metallischen Untergrund, wie es beispielsweise durch entsprechend gute Ergebnisse im T-Bend-Test (ISO 1519-1973) oder im Feathering-Test (Lackhaftung beim Öffnen von Dosenverschlüssen) zum Ausdruck kommt. Ebenso wird die Beständigkeit der organischen Filme bei Korrosionsbeanspruchung, z.B. in einem Kondenswasser-Konstantklima-Test (DIN 50 017 KK) oder einem Sterilisationstest erhöht. Darüberhinaus verbessert das erfindungsgemäße Verfahren die Korrosionsbeständigkeit der nicht organisch beschichteten Oberfläche, wie sich z.B. im Test auf Brunnenwasserschwärze (keine Schwarzfärbung beim Kochen in Wasser) zeigt.

Anhand des folgenden Beispiels wird das erfindungsgemäße Verfahren beispielhaft und näher erläutert.

Beispiel:

Gereinigte und entfettete Aluminiumbleche wurden zur Erzeugung eines Konversionsüberzuges 10 Sekunden in eine Lösung getaucht, deren Temperatur 50 °C betrug und die folgende Zusammensetzung aufwies:

Ti	0,17 g/l
F	1,24 g/l
P ₂ O ₅	0,09 g/l
NH ₄	0,91 g/l
Tannin	0,11 g/l
Na	0,003 g/l
Biozid	0,10 g/l

Die Bleche wurden anschließend mit Wasser gespült und passivierend nachgespült. Hierzu wurden die Bleche 5 Sekunden in die Nachspüllösung getaucht und anschließend von überschüssiger Lösung durch Abquetschen befreit. Nach einer Trocknungsdauer von 0,5 min im Umluftofen bei 60 °C wurden die Bleche mit einem 2-Schicht-Lebensmittellack lackiert, dessen erste Schicht ein Epoxid-Phenol-Harz und dessen zweite Schicht ein Organosol ist. Die Schichtdicke des Gesamtlacks lag zwischen 10 und 15 µm.

Anschließend wurden aus den behandelten, etwa 0,25 mm dicken Blechen Blechenden mit 60 mm Durchmesser ausgestanzt und Näpfchen mit einem Durchmesser von 26 mm und einer Höhe von 25 mm tiefgezogen.

Diese Näpfchen wurden einem Sterilisationstest unterzogen, indem sie 40 Minuten in einem Druckbehälter der Einwirkung einer wäßrigen Lösung von 3% Kochsalz, 1% Zitronensäure und 0,5% Milchsäure bei 121 °C ausgesetzt wurden. Die danach an den Näpfchen festgestellten Fehler (Lackablösungen, Blasen) wurden nach einer Skala von 1 (Lack im gesamten Mantelbereich des Näpfchens abgelöst = unbrauchbar) bis 15 (keine Lackfehler = ausgezeichnet) bewertet.

Die zum Einsatz kommende Nachspüllösung wurde durch Verdünnen von 1,6 g/l (Nachspüllösung A) bzw. 3,2 g/l (Nachspüllösung B) eines wäßrigen Konzentrates mit 0,855 Gew.-% Al und 8,62 Gew.-% Zr und 10,7 Gew.-% F unter Verwendung von vollentsalztem Wasser hergestellt. Der pH-Wert war in beiden Lösungen mit Ammoniak auf ca. 3,6 eingestellt worden.

Zu Vergleichszwecken wurde mit einer Polyvinylphenollösung mit 0,6 g/l und einem pH-Wert von ca. 5 (Nachspüllösung C) nachgespült.

Die Zusammensetzung der innerhalb des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Nachspüllösungen war:

Nachspüllösung A:

Al	0,014 g/l
Zr	0,14 g/l
F	0,17 g/l
NH ₄	0,016 g/l

Nachspüllösung B:

Al	0,028 g/l
Zr	0,28 g/l
F	0,34 g/l
NH ₄	0,03 g/l

Prüfungsergebnisse des Sterilisationstests

(Bewertungsskala: 1 = unbrauchbar bis 15 = ausgezeichnet)

Nachspüllösung	Bewertung
----------------	-----------

A (Erfindung)	11
B (Erfindung)	10
C (Vergleich)	6

Ein Vergleich der Tabellenwerte zeigt, daß das erfindungsgemäße Verfahren deutlich bessere Werte liefert als das Vergleichsbeispiel mit einer Nachspüllösung auf Polyvinylphenolbasis.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Nachspülung von auf Oberflächen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen mit Lösungen auf Basis Titan-, Zirkonium- und/oder Hafniumionen erzeugten Konversionsschichten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Konversionsschichten mit wässrigen Lösungen spült, die einen Gehalt an Aluminium, Zirkonium und Fluorid aufweisen sowie auf einen pH-Wert ≤ 5 eingestellt sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Konversionsschichten mit Lösungen spült, deren Gesamtkonzentration an Al + Zr + F zwischen 0,1 und 8,0 g/l, vorzugsweise zwischen 0,2 und 5,0 g/l, liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Konversionsschichten mit Lösungen spült, in denen die Molverhältnisse Al : Zr : F auf (0,15 bis 8,0) : 1 : (5 bis 52), vorzugsweise auf (0,15 bis 2,0) : 1 : (5 bis 16), eingestellt sind.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Konversionsschichten mit

Lösungen spült, in denen die Molverhältnisse Al : Zr : F auf (0,15 bis 0,67) : 1 : (5 bis 7) eingestellt sind.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Konversionsschichten mit Lösungen spült, deren pH-Wert auf 2 bis 5 eingestellt ist.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Konversionsschichten mit Lösungen spült, deren pH-Wert mit Kationen flüchtiger Basen, vorzugsweise Ammonium, Ethanolammonium, Di- oder Tri-Ethanolammonium, eingestellt ist.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Konversionsschichten mit Lösungen spült, die zusätzlich mindestens eines der Anionen Benzoat, Caprylat, Ethylhexoat, Salicylat in einer Gesamtkonzentration von 0,05 bis 0,5 g/l enthalten.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Konversionsschichten 1 bis 120 Sekunden, vorzugsweise 1 bis 30 Sekunden, spült.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Konversionsschichten mit Lösungen spült, die eine Temperatur von 20 bis 80 °C, vorzugsweise 20 bis 50 °C, aufweisen.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche nach der Nachspülung trocknet.
11. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 als Vorbehandlung für eine anschließende Lackierung, Folienbeschichtung oder Kleberbeschichtung.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 20 1021

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	FR-A-2 236 907 (AMCHEM PRODUCTS) * Patentansprüche 1-3; Seite 6, Zeilen 25-37; Beispiel 8, Seiten 17-18 * - - -	1-5,8-11	C 23 C 22/83 C 23 C 22/34 C 23 C 22/36
A	EP-A-0 161 667 (PARKER CHEMICAL CO.) * Patentansprüche * - - -	1-5,8-11	
A	EP-A-0 356 855 (GERHARD COLLARDIN GmbH) * Patentansprüche 1,2,4-7 * - - -	1-5,8-11	
A	US-A-4 462 842 (T. UCHIYAMA) * Patentanspruch 1 * - - -	1	
A	US-A-4 370 177 (F.J. FRELIN) * Patentanspruch 1; Spalte 10, Zeilen 3-11 * - - -	1	
A	FR-A-2 232 615 (PENNWALT CORP.) - - -		
A	US-A-3 850 732 (R.E. BINNS) - - -		
P,X	EP-A-0 410 497 (METALLGESELLSCHAFT AG) * Patentansprüche 1-9 * - - - - -	1-11	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) C 23 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 10 September 91	Prüfer TORFS F.M.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: 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 anderen Gründen angeführtes Dokument ----- &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			