



EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift :
01.12.93 Patentblatt 93/48

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

Anmeldenummer : **91201021.2**

Anmeldetag : **29.04.91**

Verfahren zur Nachspülung von Konversionsschichten.

Priorität : **29.05.90 DE 4017187**

Veröffentlichungstag der Anmeldung :
04.12.91 Patentblatt 91/49

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
01.12.93 Patentblatt 93/48

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

Entgegenhaltungen :
**EP-A- 0 161 667
EP-A- 0 356 855
EP-A- 0 410 497
FR-A- 2 232 615
FR-A- 2 236 907
US-A- 3 850 732
US-A- 4 370 177
US-A- 4 462 842**

Patentinhaber : **METALLGESELLSCHAFT
Aktiengesellschaft
Postfach 10 15 01, Reuterweg 14
D-60015 Frankfurt (DE)**

CH DE ES GB IT LI NL SE
Patentinhaber : **Société Continentale Parker
51, Rue Pierre
F-92111 Clichy (FR)**

BE FR

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)**

Vertreter : **Rieger, Harald, Dr. et al
Reuterweg 14
D-60323 Frankfurt (DE)**

EP 0 459 550 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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 ein Verfahren zur Nachspülung von auf Oberflächen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen mit chromfreien Lösungen auf Basis komplexer Fluoride des Titans, Zirkoniums und/oder Hafniums 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 passivierenden Nachspülung von auf Oberflächen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen mit Lösungen auf Basis komplexer Fluoride des Titans, Zirkoniums und/oder Hafniums erzeugten chromfreien Konversionsschichten 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 mit einem Molverhältnis von Al : Zr : F von (0,15 bis 2,0) : 1 : (5 bis 16) aufweisen, und deren pH-Wert auf 2 bis 5 eingestellt ist.

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 Al + Zr + F zwischen 0,1 und 8 g/l, vorzugsweise zwischen 0,2 und 5 g/l enthält. Die Molverhältnisse Al : Zr : F sollten vorteilhafterweise auf (0,15 bis 0,67) : 1 : (5 bis 7) eingestellt sein.

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 im allgemeinen zwischen etwa 1 und 120 Sekunden, gemäß einer zweckmäßigen Ausgestaltung der Erfindung 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 Nachspülbades 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 Blechranden 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:		Nachspüllösung B:	
Al	0,014 g/l	Al	0,028 g/l
Zr	0,14 g/l	Zr	0,28 g/l
F	0,17 g/l	F	0,34 g/l
NH ₄	0,016 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

- Verfahren zur Nachspülung von auf Oberflächen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen mit Lösungen auf Basis komplexer Fluoride des Titans, Zirkoniums und/oder Hafniums erzeugten chromfreien Konversionsschichten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Konversionsschichten mit wässrigen Lösungen spült, die einen Gehalt an Aluminium, Zirkonium und Fluorid mit einem Molverhältnis von Al : Zr : F von (0,15 bis 2,0) : 1 : (5 bis 16) aufweisen, und deren pH-Wert auf 2 bis 5 eingestellt ist.
- 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 liegt.
- Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Konversionsschichten mit Lösungen spült, deren Gesamtkonzentration an Al + Zr + F zwischen 0,2 und 5,0 g/l liegt.
- Verfahren nach Anspruch 1, 2 und 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.
- Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Konversionsschichten mit Lösungen spült, deren pH-Wert mit Kationen flüchtiger Basen eingestellt ist.
- Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Konversionsschichten mit Lösungen spült, deren pH-Wert mit Ammonium-, Ethanolammonium-, Di- oder Triethanolammoniumverbindungen

eingestellt ist.

- 5 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 30 Sekunden spült.
- 10 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 aufweisen.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Konversionsschichten mit Lösungen spült, die eine Temperatur von 20 bis 50°C aufweisen.
- 15 11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche nach der Nachspülung trocknet.
- 20 12. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 als Vorbehandlung für eine anschließende Lackierung, Folienbeschichtung oder Kleberbeschichtung.

Claims

- 25 1. A process for rinsing chromium-free conversion coatings produced on surfaces of aluminium or aluminium alloys with solutions on the basis of complex fluorides of titanium, zirconium and/or hafnium, characterised in that the conversion coatings are rinsed with aqueous solutions which have a content of aluminium, zirconium and fluoride with a molar ratio of Al : Zr : F of (0.15 to 2.0) : 1 : (5 to 16), and the pH value of which is set to 2 to 5.
- 30 2. A process according to Claim 1, characterised in that the conversion coatings are rinsed with solutions which have a total concentration of Al + Zr + F of between 0.1 and 8.0 g/l.
3. A process according to Claims 1 and 2, characterised in that the conversion coatings are rinsed with solutions which have a total concentration of Al + Zr + F of between 0.2 and 5.0 g/l.
- 35 4. A process according to Claims 1, 2 and 3, characterised in that the conversion coatings are rinsed with solutions in which the molar ratios of Al : Zr : F are set to (0.15 to 0.67) : 1 : (5 to 7).
- 40 5. A process according to one or more of Claims 1 to 4, characterised in that the conversion coatings are rinsed with solutions the pH value of which is set with cations of volatile bases.
6. A process according to Claim 5, characterised in that the conversion coatings are rinsed with solutions, the pH value of which is set with ammonium, ethanolammonium, diethanolammonium or triethanolammonium compounds.
- 45 7. A process according to one or more of Claims 1 to 6, characterised in that the conversion coatings are rinsed with solutions which additionally contain at least one of the anions benzoate, caprylate, ethyl hexoate, salicylate in a total concentration of 0.05 to 0.5 g/l.
- 50 8. A process according to one or more of Claims 1 to 7, characterised in that the conversion coatings are rinsed for 1 to 30 seconds.
9. A process according to one or more of Claims 1 to 8, characterised in that the conversion coatings are rinsed with solutions which have a temperature of 20 to 80°C.
- 55 10. A process according to Claim 9, characterised in that the conversion coatings are rinsed with solutions which have a temperature of 20 to 50°C.
11. A process according to one or more of Claims 1 to 10, characterised in that the surface is dried after the

rinsing operation.

- 5 12. The application of the process according to one or more of Claims 1 to 11 as a preliminary treatment for a subsequent painting, film-coating or adhesive-coating operation.

Revendications

- 10 1. Procédé de rinçage de couches de conversion exemptes de chrome produites sur des surfaces en aluminium ou en alliages d'aluminium, par des solutions à base de fluorures complexes du titane, du zirconium et/ou de l'hafnium, caractérisé en ce qu'il consiste à rincer des couches de conversion par des solutions aqueuses, qui ont une teneur en aluminium, en zirconium et en fluorure en un rapport molaire de Al : Zr : F de (0,15 à 2,0) : 1 : (5 à 16) et dont le pH est réglé entre 2 et 5.
- 15 2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à rincer les couches de conversion par des solutions dont la concentration totale en Al + Zr + F est comprise entre 0,1 et 8,0 g/l.
- 20 3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il consiste à rincer les couches de conversion par des solutions dont la concentration totale en Al + Zr + F est comprise entre 0,2 et 5,0 g/l.
4. Procédé suivant la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce qu'il consiste à rincer les couches de conversion par des solutions dans lesquelles les rapports molaires Al : Zr : F sont réglés à (0,15 à 0,67) : 1 : (5 à 7).
- 25 5. Procédé suivant l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il consiste à rincer les couches de conversion par des solutions dont le pH est réglé par des cations de bases volatiles.
6. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce qu'il consiste à rincer les couches de conversion par des solutions dont le pH est réglé par des composés d'ammonium, d'éthanolammonium, de diéthanolammonium ou de triéthanolammonium.
- 30 7. Procédé suivant l'une ou plusieurs des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il consiste à rincer les couches de conversion par des solutions qui contiennent en outre au moins l'un des anions benzoate, caprylate, éthylhexoate, salicylate en une concentration totale de 0,05 à 0,5 g/l.
- 35 8. Procédé suivant l'une ou plusieurs des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il consiste à rincer les couches de conversion pendant 1 à 30 secondes.
9. Procédé suivant l'une ou plusieurs des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il consiste à rincer les couches de conversion par des solutions qui ont une température de 20 à 80°C.
- 40 10. Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce qu'il consiste à rincer les couches de conversion par des solutions ayant une température de 20 à 50°C.
- 45 11. Procédé suivant l'une ou plusieurs des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il consiste à sécher la surface après le rinçage.
12. Utilisation du procédé suivant l'une ou plusieurs des revendications 1 à 11 comme prétraitement pour un laquage un pelliplacage ou un revêtement par adhésif ultérieur.

50

55