

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 245 665 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

**02.10.2002 Patentblatt 2002/40**

(51) Int Cl.7: **C11D 3/06**, C11D 3/02,

C11D 3/36, C11D 7/10,

C11D 7/16, C11D 7/36,

C11D 11/00

(21) Anmeldenummer: **02006059.6**

(22) Anmeldetag: **16.03.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

**AL LT LV MK RO SI**

(71) Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf  
Aktien**

**40589 Düsseldorf-Holthausen (DE)**

(72) Erfinder:

• **Jüptner, Ulrich, Dr.**

**65582 Diez (DE)**

• **Nowak, Andreas**

**50859 Köln (DE)**

(30) Priorität: **27.03.2001 DE 10115161**

(54) **Reiniger für Magnesium, Aluminium und deren Legierungen**

(57) Wässrige Reinigungslösung, die

sung zur Reinigung von Magnesium oder Aluminium.

a) 3 bis 60 g/l Mono-, Di- und/oder Triphosphat-Salze

b) 1 bis 30 g/l Fluoridsalze,

c) 0,1 bis 10 g/l chelatisierende Phosphonsäuren und/oder Phosphonocarbonsäuren in teilweise oder vollständig neutralisierter Form enthält, Konzentrat hierfür und Verwendung der Reinigungslö-

**EP 1 245 665 A1**

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Reinigung von Metalloberflächen, insbesondere von Oberflächen aus Magnesium, Aluminium und deren Legierungen. Die Reinigungslösung kann insbesondere verwendet werden zur Reinigung der genannten Oberflächen vor einer nachfolgenden Korrosionsschutzbehandlung, insbesondere vor einer chromfreien Konversionsbehandlung. Diese wird wiederum vorzugsweise gefolgt von einer Lackierung, insbesondere einer Pulver- oder Elektrotauchlackierung. Weiterhin betrifft die Erfindung Konzentrate in unterschiedlichen Angebotsformen, die beim Auflösen in Wasser eine entsprechende Reinigungslösung ergeben.

**[0002]** Insbesondere die Oberfläche von Magnesium oder Magnesiumlegierungen kann durch derzeit eingesetzte Reinigungsprodukte nicht ausreichend für eine nachfolgende Konversionsbehandlung vorbereitet werden. Führt man nach einer Reinigung mit herkömmlichen Reinigern eine Konversionsbehandlung durch, führt dies häufig zu einer ungleichmäßigen Beschichtung der Metalloberfläche. Eine optimale Funktionalität und eine gleichbleibende Qualität der Vorbehandlung kann dadurch nicht gewährleistet werden. Beispielsweise zeigt sich dies bei einer Gelbchromatierung nach der Reinigung in einer unterschiedlich grauen bis gelben Färbung. Lackhaftung und Korrosionsschutz sind auf diesen unterschiedlich gefärbten Bereichen stark schwankend.

**[0003]** Daher besteht ein Bedarf nach einer verbesserten Reinigungslösung, die die vorstehend genannten Nachteile nicht aufweist. Die Reinigungslösung soll insbesondere geeignet sein zur Reinigung von Magnesium und Magnesiumlegierungen. Da in der Praxis jedoch häufig Bauteile aus unterschiedlichen Metallen mit der selben Reinigungslösung behandelt werden, soll die gesuchte Reinigungslösung bei Verwendung auf anderen Metallen wie beispielsweise Eisen, Zink und insbesondere Aluminium und Aluminiumlegierungen keine Nachteile gegenüber Reinigungslösungen nach bisherigem Stand der Technik aufweisen.

**[0004]** Die vorliegende Erfindung betrifft in einem ersten Aspekt eine wässrige Reinigungslösung, die

- a) 3 bis 60 g/l Mono-, Di- und/oder Triphosphat-Salze
- b) 1 bis 30 g/l Fluoridsalze,
- c) 0,1 bis 10 g/l chelatisierende Phosphonsäuren und/oder Phosphonocarbonsäuren in teilweise oder vollständig neutralisierter Form enthält.

**[0005]** Eine weitere Verbesserung der Oberflächenqualität nach der Reinigung wird erreicht, wenn die Reinigungslösung zusätzlich d) 2 bis 20 g/l, vorzugsweise 5 bis 15 g/l organische Amino- oder Hydroxycarbonsäuren und/oder Di- oder Oligocarbonsäuren mit jeweils 2 bis 8 C-Atomen in teilweise oder vollständig neutralisierter Form enthält.

**[0006]** Vorzugsweise enthält die Reinigungslösung 6 bis 15 g/l der Komponente a), 5 bis 15 g/l der Komponente b) und 0,5 bis 5 g/l der Komponente c).

**[0007]** Die einzelnen Komponenten sind als Komponenten von Reinigungslösungen bekannt. Allerdings ist eine Verwendung von Fluoridsalzen in Reinigungslösungen eher ungewöhnlich. Nach Kenntnis der Anmelderin sind jedoch keine wässrige Reinigungslösungen bekannt, die die genannten 3 essentiellen Komponenten in den angegebenen Mengen enthält. Die wässrige Reinigungslösung hat vorzugsweise einen pH-Wert im alkalischen Bereich, also im Bereich zwischen etwa 7 und etwa 12. Dabei ist der Bereich von 8 bis 11 und insbesondere von 8,5 bis 10 besonders bevorzugt. Bei diesen pH-Werten versteht es sich von selbst, daß die Komponenten c) und ggf. d) in teilweise oder vollständig neutralisierter Form, d. h. teilweise oder vollständig in Form ihrer Anionen vorliegen. Dabei ist es unwesentlich, ob man diese Komponenten als freie Säuren in die Reinigungslösung einbringt und anschließend neutralisiert bzw. den pH-Wert auf den erwünschten Bereich einstellt, oder man diese Komponenten direkt in Form von sauren oder neutralen Salzen einsetzt. Der Grad der Neutralisation in der wässrigen Reinigungslösung hängt von deren pH-Wert und den einzelnen Säurekonstanten der Komponenten c) und d) ab.

**[0008]** Zusätzlich kann die wässrige Reinigungslösung weitere Komponenten enthalten, die auf dem Gebiet der Reinigung von Metalloberflächen bekannt sind. Beispiele hierfür sind:

- e) 5 bis 50 g/l, vorzugsweise 10 bis 25 g/l Salze mit Mono- oder Oligoborationen, wobei sich die Mengenangaben auf die hydratisierten Salze beziehen. Vorzugsweise verwendet man Boratsalze, deren Anionen 4 bis 10 Boratome enthalten. Ein Beispiel ist Natriumtetraboratdecahydrat;
- f) 1 bis 10 g/l, vorzugsweise 2 bis 5 g/l Carbonatsalze,
- g) 1 bis 10 g/l, vorzugsweise 2 bis 5 g/l Alkalimetall- und/oder Ammoniumhydroxide,
- h) 1 bis 10 g/l, vorzugsweise 2 bis 5 g/l Alkalimetallsilicate, vorzugsweise Metasilicate,
- i) 0,4 bis 4 g/l, vorzugsweise 0,8 bis 2 g/l Tenside, vorzugsweise nichtionische oder anionische Tenside. Beispielsweise sind Alkoxylate, insbesondere Ethoxylate von Fettalkoholen oder Fettaminen mit 10 bis 22 C-Atomen geeignet. Ein spezielles Beispiel ist ethoxyliertes Cocosalkylamin, das im Mittel zwischen 3 und 20, beispielsweise 5 oder 12 Ethylenoxideinheiten aufweisen kann. Als anionische Tenside kommen insbesondere Fettalkylsulfate oder -sulfonate in Betracht.

**[0009]** Da die anwendungsfertige Reinigungslösung eine klare Lösung darstellen soll, setzt man alle ionischen Komponenten vorzugsweise in Form wasserlöslicher Salze ein. Unter "wasserlöslich" wird dabei verstanden, daß die Salze im angegebenen Konzentrationsbereich in bei Normaldruck flüssigem Wasser löslich sind. Vorzugsweise verwendet man Ammonium- und/oder Alkalimetallsalze, aus Kostengründen vorzugsweise Natriumsalze. Falls man, wie weiter unten näher beschrieben, flüssige Konzentrate zum Herstellen der Reinigungslösung durch Verdünnen mit Wasser in Verkehr bringen will, kann es aus Gründen der verbesserten Löslichkeit vorteilhaft sein, die Salze teilweise oder vollständig als Kaliumsalze einzusetzen.

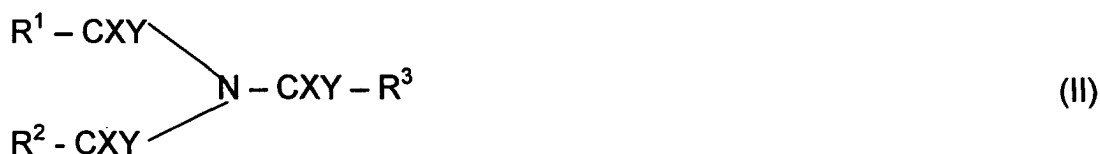
**[0010]** Die genannten Salze und/oder Hydroxide sollen neben ihren Buildereigenschaften bewirken, daß die Reinigungslösung den bevorzugten alkalischen pH-Wert aufweist. Setzt man daher Salze ein, die beim Auflösen in Wasser zu alkalischen pH-Werten führen, kann ggf. auf einen Zusatz von Alkalimetall- und/oder Ammoniumhydroxiden verzichtet werden. Der erwünschte alkalische pH-Wert kann beispielsweise auch dadurch erreicht werden, daß man die Phosphate als tertiäre Phosphate einsetzt. Auch beim Einsatz von Carbonaten und/oder Silicaten erhält man üblicherweise alkalische pH-Werte.

**[0011]** Die chelatisierenden Phosphonsäuren und/oder Phosphonocarbonsäuren der Gruppe c) wählt man vorzugsweise aus aus geminalen Alkyldiphosphonsäuren mit 2 bis 8 C-Atomen, Amino(alkylen)phosphonsäuren und Phosphonocarbonsäuren, die mindestens eine Phosphonsäuregruppe und mindestens zwei Carboxylgruppen aufweisen.

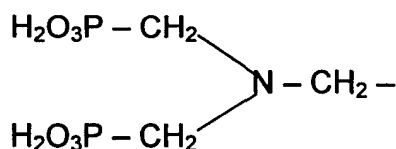
**[0012]** Als chelatisierende Phosphonsäuren und/oder Phosphonocarbonsäuren kann man beispielsweise folgende Verbindungen einsetzen:



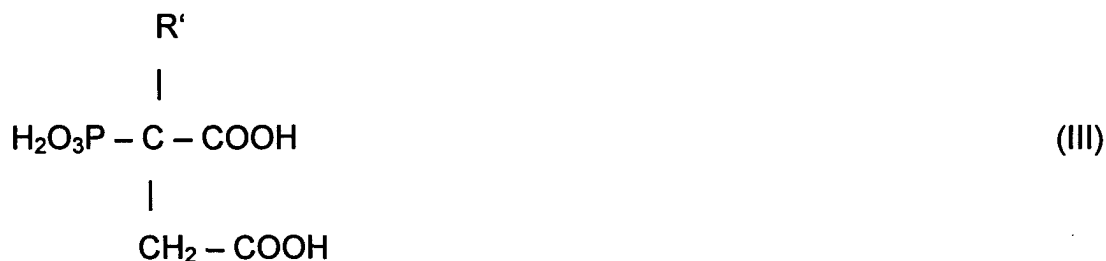
wobei R einen Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen und Z Wasserstoff, eine Hydroxyoder eine Aminogruppe bedeuten, und/oder eine oder mehrere Aminomethylenphosphonsäuren der allgemeinen Formel (II)



wobei X und Y unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> oder eine Gruppe der Formel



und R<sup>3</sup> -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> bedeuten, und/oder eine oder mehrere Phosphonocarbonsäuren der allgemeinen Formel (III)



wobei R' Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Gruppe -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOH bedeutet, oder jeweils deren wasserlösliche Salze.

**[0013]** Vorzugsweise können die Phosphonsäuren der Gruppe c) oder deren wasserlöslichen Salze ausgewählt werden aus folgenden Gruppen:

Formel (I): 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure,

Formel (II): Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure, Diethylentriaminpentamethylen-phosphonsäure, Amino-tri-(2-propylen-2-phosphonsäure), Aminotrimethylenphosphonsäure,

Formel (III): Phosphonobernsteinsäure, Methylphosphonobernsteinsäure, 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure.

**[0014]** Die organischen Amino- oder Hydroxycarbonsäuren und/oder Di- oder Oligocarbonsäuren mit 2 bis 8 C-Atomen der Gruppe d), die vorzugsweise in der wäßrigen Reinigungslösung zusätzlich eingesetzt werden sollen, wählt man vorzugsweise aus aliphatischen Hydroximono-, Hydroxidi- oder Hydroxitricarbonsäuren mit 2 bis 6 C-Atomen und 1 bis 5 Hydroxigruppen und/oder aus aliphatischen Monoamino- oder Diamino-mono- oder -dicarbonsäuren mit 2 bis 6 C-Atomen aus.

**[0015]** Als Hydroxycarbonsäuren der Gruppe d) kommen insbesondere Hydroxylelessigsäure, Milchsäure, Gluconsäure, Tartronsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Citronensäure in Betracht. Weiterhin sind erfindungsgemäß Aminocarbonsäuren der Gruppe d) geeignet. Die natürlich vorkommenden alpha-Aminosäuren oder Aminosäurederivate sind in der Regel bezüglich des die Aminogruppe tragenden Kohlenstoffatoms chiral und liegen in der L-Form vor. Obwohl für den erfindungsgemäßen technischen Einsatzzweck die chiralen L-Aminosäuren keinen besonderen Vorteil bieten, werden sie als natürliche oder natur-identische Wirkstoffe bevorzugt eingesetzt. Als Aminosäuren können demnach in Form ihrer Racemate oder in optisch aktiver Form beispielsweise Verwendung finden: Glycin, Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin, beta-Alanin, gamma-Aminobuttersäure, epsilon-Aminocapronsäure, Glutamin, Glutaminsäure, Asparaginsäure, Aminomalonsäure, Aminoadipinsäure und 2-Amino-2-methylpentandisäure. Die Aminosäuren können zusätzlich Hydroxylgruppen tragen. Beispiele hierfür sind Serin und Threonin.

**[0016]** Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung einer vorstehend beschriebenen wäßrigen Reinigungslösung zur Reinigung von Metalloberflächen von Magnesium, Aluminium und/oder von Legierungen, die zu mindestens 50 Gew.-% aus Magnesium oder Aluminium bestehen. Dabei können die Metalloberflächen durch Eintauchen in die Reinigungslösung oder durch Bespritzen mit der Reinigungslösung gereinigt werden. Für dieses Verfahren liegt die Temperatur der Reinigungslösung vorzugsweise im Bereich zwischen 30 und 90 °C, vorzugsweise zwischen 40 und 80 °C und insbesondere zwischen 50 und 70 °C. Die Reinigungslösung läßt man auf die Metalloberflächen vorzugsweise für eine Zeitdauer im Bereich zwischen 1 und 15 Minuten, insbesondere zwischen 2 und 10 Minuten einwirken. Anschließend erfolgt vorzugsweise eine Spülung mit Wasser.

**[0017]** Vorzugsweise setzt man dieses Reinigungsverfahren im Verlauf einer Verfahrensfolge ein, bei der die gereinigten Metalloberflächen nach der Reinigung mit einer korrosionsschützenden Schicht überzogen werden. Diese korrosionsschützende Schicht kann dadurch erzeugt werden, daß man die Metalloberflächen zunächst einer Konversionsbehandlung unterwirft und sie anschließend lackiert. Der Begriff "Konversionsbehandlung" ist auf dem einschlägigen technischen Gebiet geläufig und bedeutet, daß man die Metalloberflächen mit einer Reagenzlösung in Kontakt bringt, die durch chemische Reaktion mit der Metalloberfläche eine korrosionsschützende Schicht auf der Metalloberfläche abscheidet. Beispielsweise kann die Konversionsbehandlung in einer Chromatierung bestehen. Vorzugsweise setzt man das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren jedoch im Zuge einer Verfahrensfolge ein, bei der die Konversionsbehandlung nach der erfindungsgemäßen Reinigung mit einer chromfreien Konversionslösung erfolgt. Bei dieser chromfreien Konversionsbehandlung kann es sich beispielsweise um eine Phosphatierung handeln. Bevorzugter ist jedoch ein Konversionsverfahren, bei dem man die Metalloberflächen mit einer sauren wäßrigen Lösung behandelt,

die komplexe Fluoride von Bor, Silicium, Titan und/oder Zirkon enthält. Zusätzlich können diese Konversionslösungen filmbildende organische Polymere wie beispielsweise Polyacrylate oder aminosubstituierte Polyvinylphenole enthalten. Derartige Konversionslösungen sind durch praktischen Einsatz im Stand der Technik bekannt.

**[0018]** Auf die Konversionsbehandlung folgt vorzugsweise eine Lackierung, beispielsweise eine Pulverlackierung oder insbesondere eine Elektrotacklackierung. Diese kann als anionische oder als kationische Elektrotacklackierung durchgeführt werden.

**[0019]** Insbesondere bei der Anwendung der Verfahrensfolge: erfindungsgemäße Reinigung - Dekapierung - chromfreie Konversionsbehandlung - Elektrotacklackierung von Magnesiumoberflächen zeigt sich der Vorteil der erfindungsgemäßen Reinigung gegenüber Reinigungslösungen nach dem Stand der Technik: Der Elektrotacklack bildet eine völlig gleichmäßige Schicht aus und zeigt keine unerwünschten Marmorierungseffekte, wie nach einer Reinigung gemäß Stand der Technik. Aufgrund dieses Vorteils ist die erfindungsgemäße Reinigungslösung insbesondere zur Reinigung von Magnesiumoberflächen geeignet. Bei Aluminiumoberflächen wird ein ähnlich gutes Reinigungsergebnis erzielt wie mit Reinigern gemäß Stand der Technik. Daher können mit der selben Reinigungslösung nacheinander oder gleichzeitig Bauteile aus Magnesium und aus Aluminium gereinigt werden.

**[0020]** Die anwendungsfertige Reinigungslösung ließe sich prinzipiell am Ort der Anwendung durch Auflösen der einzelnen Komponenten in Wasser herstellen. in der Technik ist es jedoch üblich, Vorgemische oder Konzentrate in Verkehr zu bringen, die die einzelnen Komponenten im richtigen Mengenverhältnis zueinander enthalten, so daß durch einfaches Auflösen in Wasser die anwendungsfertige Reinigungslösung entsteht. Daher betrifft die vorliegende Erfindung in einem weiteren Aspekt ein Vorgemisch in Form eines Pulvers oder von Formkörpern, die beim Auflösen in Wasser zu einer 1 bis 10 gew.-%igen Lösung eine vorstehend beschriebene Reinigungslösung ergeben. Bei den Formkörpern kann es sich beispielsweise um Kugeln mit einem Durchmesser von 1 mm oder größer oder um tablettenförmige oder blockförmige Körper handeln. Solche Formkörper können durch Zusammenpressen der pulverförmigen Komponenten oder durch Erstarren einer Schmelze in entsprechenden Formen hergestellt werden.

**[0021]** Ein Konzentrat für die erfindungsgemäße Reinigungslösung kann auch als fließfähige oder pumpbare Aufschlämmung ("slurry") in Verkehr gebracht werden, die bei Versetzen mit Wasser im Gewichtsverhältnis 2 : 98 bis 20 : 80 eine vorstehend beschriebene wäßrige Reinigungslösung ergibt. Eine weitere Ausführungsform besteht in einem wäßrigen Konzentrat in Form einer Lösung und/oder Dispersion, das beim Versetzen mit Wasser im Gewichtsverhältnis 2 : 98 bis 30 : 70 die anwendungsfertige wäßrige Reinigungslösung ergibt.

**[0022]** Derartige fließfähige oder pumpbare Aufschlämmungen oder wäßrige Konzentrate haben gegenüber Pulvern oder Formkörpern den Nachteil, daß sie zusätzlich zu den reinigungswirksamen Komponenten einen flüssigen Träger wie beispielsweise Wasser enthalten, der zusätzlich zu den eigentlichen Wirkstoffen transportiert werden muß. Dennoch zieht der Anwender häufig derartige Konzentrate den Pulverprodukten vor, da sie einfacher zu dosieren sind und beim Herstellen der Reinigungslösung bzw. beim Einbringen in eine gebrauchte Reinigungslösung zu deren Ergänzungen keine unerwünschte alkalische Stäube bilden.

**[0023]** Das Ansatzverhältnis der Konzentrate in Wasser hängt in der Regel davon ab, ob man die anwendungsfertige Reinigungslösung für Tauch- oder Spritzverfahren einsetzen will. Aufgrund der mechanischen Energie, die bei Spritzverfahren auf die Metalloberfläche einwirkt, ist es für Spritzverfahren ausreichend, wenn die Reinigungslösung etwa halb so hohe Konzentrationen der Wirkstoffe aufweist wie eine Reinigungslösung, die im Tauchverfahren angewendet wird. Für die Anwendung im Spritzverfahren können die Konzentrate daher etwa doppelt so stark verdünnt werden wie bei der Herstellung von Reinigungslösungen für Tauchverfahren.

#### Ausführungsbeispiele

**[0024]** Tabelle 1 enthält Beispiele für erfindungsgemäße Reinigungslösungen, die beispielsweise durch Auflösen entsprechend zusammengesetzter pulverförmiger Vorgemische in Wasser erhalten werden können. Beispielsweise kann hierfür ein entsprechend zusammengesetztes Pulver zu einer 3 gew.-%igen Lösung im Wasser aufgelöst werden.

Tabelle 1: Erfindungsgemäße Reinigungslösungen (Konzentrationen in g/l)

	Beisp. 1	Beisp. 2	Beisp. 3	Beisp. 4	Beisp. 5	Beisp. 6	Beisp. 7	Vergl. 1
Na-Pyrophosphat ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ )	9	7,5	10	7,5	7	7,5	7,5	7,5
Na-Tripolyphosphat ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ )	-	1,5	3	1,5	5	1,5	1,5	1,5
NaF	10	5	2	10	3	10	20	-
1-Hydroxyethan-1,1-diphosphon- säure	0,8	2	1,5	1,2	1	1	1,2	-
Na-Glukonat	-	-	-	5	10	15	2	-
Na-Tetraborat x 10 $\text{H}_2\text{O}$	16,8	17	10	16,8	5	17	17	16,8
Na-Carbonat (wasserfrei)	3	2	10	3	15	3	3	3,0
Cocosamin x 12 EO	0,5	3	2	1,2	1	0,8	1,2	1,2

## EP 1 245 665 A1

**[0025]** Das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren wurde im Vergleich zu einem Reinigungsverfahren gemäß Stand der Technik in einem Verfahrensablauf gemäß Tabelle 2 eingesetzt.

Tabelle 2:

Verfahrensablauf

Behandlung von Magnesium/Magnesiumlegierungen - Substrat: Magnesium-Druckguss AZ 91

Anlage: Tauchanlage

### Vergleich 1

#### **[0026]**

Reinigung: Reinigungslösung Vergl. 1, 60 °C, 5 Minuten, pH 9,5

Spülen: Betriebswasser, RT (= Raumtemperatur), 1 Minute

Aktivieren: Deoxidizer 4902, 0,5 %, 20 °C, 0,5 Minuten (saure Beize, Schwefelsäure, Fluorid, Ammonium)

Spülen: Betriebswasser, RT, 1 Minute

Spülen: VE-Wasser (= vollentsalztes Wasser), RT, 0,5 Minuten, LF (= Leitfähigkeit) < 50 µS/cm

Konversion:

Version A: Alotron<sup>R</sup> 5, 10 %, 20 °C, 1 Minute, pH 1,7 (Gelbchromatierung: Chromsäure, Dichromat, Salpetersäure)

Version B: Novacoat<sup>R</sup> 400 A - 1 %, Novacoat<sup>R</sup> 400 B - 0,5 %, 25 °C, 1 Minute, pH 3,5 (Cr-freie Konversion: Titanfluorid, Tannin)

Spülen: Betriebswasser, RT, 1 Minute

Spülen: VE-Wasser, RT, 0,5 Minuten, LF < 30 µS/cm

Trocknen: Umlufttrockenschrank, 70 °C, 10 Minuten

Beschichten: Polyester-Pulverlack, Triglycidylisocyanurat-frei, Einbrennen: 180 °C, 10 Minuten

### Erfindungsgemäß (Beisp. 4)

#### **[0027]**

Reinigung: Lösung gemäß Beisp. 4, pH 9,0, 60 °C, 5 Minuten

Spülen: Betriebswasser, RT, 1 Minute

Aktivieren: Deoxidizer 4902, 0,5 %, 20 °C, 0,5 Minuten (saure Beize: Schwefelsäure, Fluorid, Ammonium)

Spülen: Betriebswasser, RT, 1 Minute

Spülen: VE-Wasser, RT, 0,5 Minuten, LF < 50 µS/cm

Konversion:

Version A: Alotron<sup>R</sup> 5, 10 %, 20 °C, 1 Minute, pH 1,7 (Gelbchromatierung, Dichromat, Salpetersäure)

Version B: Novocoat<sup>R</sup> 400 B - 0,5 %, 25 °C, 1 Minute, pH 3,5 (Cr-freie Konversion: Titanfluorid, Tannin)

Spülen: Betriebswasser, RT, 1 Minute

Spülen: VE-Wasser, RT, 0,5 Minuten, LF < 30 µS/cm

Trocknen: Umlufttrockenschrank, 70 °C, 10 Minuten

Beschichten: Polyester-Pulverlack, TGIC-frei, Einbrennen: 180 °C, 10 Minuten.

**[0028]** Die genannten Handelsnamen bezeichnen Handelsprodukte der Anmelderin.

**[0029]** Die beschichteten Prüfkörper wurden Lackhaftungs- und Korrosionsprüfungen ausgesetzt, wie sie im Stand der Technik üblich sind: Beim Kochtest mit Gitterschnitt wird der Prüfkörper für 2 Stunden in kochendes vollentsalztes Wasser getaucht und anschließend der Lack gitterförmig eingeschnitten. Das Ausmaß der Lackabplatzung wird mit Güte-Kennzahlen GT 0 bis GT 5 bewertet, wobei GT 0 keine Lackabplatzung und GT 5 vollständige Lackablösung bedeutet. Näheres geht aus der Norm DIN EN ISO 2409 hervor. Weiterhin wurde ein neutraler Salzsprühtest (NSS-Test) gemäß Norm DIN 50021 durchgeführt. Dabei wurden sowohl lackierte Prüfkörper als auch unlackierte Prüfkörper (nur gereinigt und konversionsbehandelt) geprüft. Bei lackierten Prüfkörpern wurde der Lack bis zum Untergrund eingeschnitten und der Prüfkörper für 1000 Stunden dem Salzsprühtest unterzogen. Danach wurde die Breite der Korrosi-

onsspur über den Schnitt hinweg (volle Breite, Angabe in mm) ausgemessen. Unlackierte Prüfkörper wurden für 2 Stunden dem Salzsprühtest unterzogen. Das Ergebnis wird in einer Bewertungsstufe ausgedrückt, die auf der Anzahl der Korrosionspunkten beruht. Je geringer die Bewertungsstufe, desto weniger Korrosionspunkte werden beobachtet. **[0030]** Die Ergebnisse der Prüfung sind in Tabelle 3 enthalten.

Tabelle 3:

Testergebnisse				
Beispiel	Optik nach Reinigung	Gitterschnitt nach Kochtest	NSS-Test 1000 h (Schnitt)	NSS-Test bare metal (Korr. nach 2h)
Vergl. 1A	grau, fleckig	GT 0 - GT 3	0,4 - 1,8	12
Vergl. 1B	grau, fleckig	GT 0 - GT 5	2,1 - 3,8	8
Beisp. 4A	hell, blank	GT 0	0,4 - 0,6	7
Beisp. 4B	hell, blank	GT 0	1,4 - 1,8	4

### Patentansprüche

#### 1. Wässrige Reinigungslösung, die

- a) 3 bis 60 g/l Mono-, Di- und/oder Triphosphat-Salze
- b) 1 bis 30 g/l Fluoridsalze,
- c) 0,1 bis 10 g/l chelatisierende Phosphonsäuren und/oder Phosphonocarbonsäuren in teilweise oder vollständig neutralisierter Form enthält.

#### 2. Wässrige Reinigungslösung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie zusätzlich

- d) 2 bis 20 g/l organische Amino- oder Hydroxycarbonsäuren und/oder Di- oder Oligocarbonsäuren mit jeweils 2 bis 8 C-Atomen in teilweise oder vollständig neutralisierter Form enthält.

#### 3. Wässrige Reinigungslösung nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie einen pH-Wert im Bereich von 7 bis 12 aufweist.

#### 4. Wässrige Reinigungslösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie zusätzlich eine oder mehrere der folgenden Komponenten enthält:

- e) 5 bis 50 g/l Salze mit Mono- oder Oligoborationen,
- f) 1 bis 10 g/l Carbonatsalze,
- g) 1 bis 10 g/l Alkalimetall- und/oder Ammoniumhydroxide,
- h) 1 bis 10 g/l Alkalimetallsilicate,
- i) 0,4 bis 4 g/l Tenside.

#### 5. Wässrige Reinigungslösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die chelatisierenden Phosphonsäuren und/oder Phosphonocarbonsäuren c) ausgewählt sind aus geminalen Alkyldiphosphonsäuren mit 2 bis 8 C-Atomen, Amino(alkylen)phosphonsäuren und Phosphonocarbonsäuren mit mindestens einer Phosphonsäuregruppe und mindestens zwei Carboxylgruppen.

#### 6. Wässrige Reinigungslösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die organischen Amino- oder Hydroxycarbonsäuren und/oder Di- oder Oligocarbonsäuren d) ausgewählt sind aus aliphatischen Hydroxymono-, Hydroxydi- oder Hydroxytricarbonsäuren mit 2 bis 6 C-Atomen und 1 bis 5 Hydroxygruppen und/oder aus aliphatischen Monoamino- oder Diamino-mono- oder -dicarbonsäuren mit 2 bis 6 C-Atomen.

#### 7. Verwendung einer wässrigen Reinigungslösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 zur Reinigung von Metalloberflächen von Magnesium, Aluminium und/oder von Legierungen, die zu mindestens 50 Gew.-% aus Magnesium oder Aluminium bestehen.



## EP 1 245 665 A1

8. Verwendung nach Anspruch 7 zur Reinigung vor einer nachfolgenden Konversionsbehandlung mit einer chrom-freien Konversionslösung.
- 5 9. Vorgemisch in Form eines Pulvers oder von Formkörpern, die beim Auflösen in Wasser zu einer 1 bis 10 gewichts-prozentigen Lösung eine wässrige Reinigungslösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 ergeben.
10. Fließfähige oder pumpbare Aufschlämmung, die beim Versetzung mit Wasser im Gewichtsverhältnis 2 : 98 bis 20 : 80 eine wässrige Reinigungslösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 ergibt.
- 10 11. Wäßriges Konzentrat in Form einer Lösung und/oder Dispersion, das beim Versetzung mit Wasser im Gewichts-verhältnis 2 : 98 bis 30 : 70 eine wässrige Reinigungslösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 ergibt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 02 00 6059

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	US 3 459 600 A (SEDLAK RUDOLF P) 5. August 1969 (1969-08-05) * Spalte 1, Zeile 10 - Zeile 41; Ansprüche; Beispiele IV,V *	1-11	C11D3/06 C11D3/02 C11D3/36 C11D7/10 C11D7/16 C11D7/36 C11D11/00
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 03, 30. März 2000 (2000-03-30) & JP 11 340182 A (WAKO PURE CHEM IND LTD), 10. Dezember 1999 (1999-12-10) * Zusammenfassung *	1-11	
A	WO 96 30488 A (ATOTECH USA INC) 3. Oktober 1996 (1996-10-03) * Seite 11, Zeile 26 - Zeile 37 *	1-11	
A	US 6 191 086 B1 (ROTHGERY EUGENE F ET AL) 20. Februar 2001 (2001-02-20) * Anspruch 1 *	1-11	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>MÜNCHEN</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>28. Juni 2002</b>	Prüfer <b>Hillebrecht, D</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (PMD03)

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

EP 02 00 6059

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

28-06-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3459600	A	05-08-1969	KEINE	
JP 11340182	A	10-12-1999	KEINE	
WO 9630488	A	03-10-1996	US 5669980 A	23-09-1997
			BR 9605893 A	23-09-1997
			CA 2190183 A1	03-10-1996
			EP 0760847 A1	12-03-1997
			JP 10501028 T	27-01-1998
			WO 9630488 A1	03-10-1996
US 6191086	B1	20-02-2001	US 6030932 A	29-02-2000
			US 5780406 A	14-07-1998
			EP 1080170 A1	07-03-2001
			JP 2002515537 T	28-05-2002
			WO 9960083 A1	25-11-1999
			AU 4156497 A	26-03-1998
			EP 0944708 A1	29-09-1999
			JP 2001501649 T	06-02-2001
			TW 394793 B	21-06-2000
			US 6245155 B1	12-06-2001
			WO 9810050 A1	12-03-1998

EPO FORM P0461

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