



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 302 567 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
16.04.2003 Patentblatt 2003/16

(51) Int Cl.7: **C25D 5/54**, C25D 13/20,
C23C 28/00, C23C 18/16

(21) Anmeldenummer: **01124439.9**

(22) Anmeldetag: **11.10.2001**

(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: **FRANZ Oberflächentechnik GmbH &
Co KG**
82538 Geretsried (DE)

(72) Erfinder: **Franz, Wolf-Dieter**
82538 Geretsried (DE)

(74) Vertreter: **Szynka, Dirk et al**
König-Szynka-von Renesse
Patentanwälte
Sollner Strasse 9
81479 München (DE)

(54) **Beschichtungsverfahren für Leichtmetalllegierungen**

(57) Die Erfindung richtet sich auf ein neues Beschichtungsverfahren für Leichtmetalllegierungen, bei dem eine elektrophoretische Lackierung und eine galvanische Beschichtung kombiniert werden. Damit lassen sich korrosionsfeste Oberflächen mit sehr guten op-

tischen Eigenschaften erzielen, wobei eine vorteilhafte Flexibilität im Hinblick auf die Materialauswahl und die Schichtdicken erhalten bleibt.

EP 1 302 567 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Beschichtungsverfahren für Leichtmetalllegierungsoberflächen. Hiermit sind Legierungen mit Al, Mg oder beiden Metallen als für die Oberflächeneigenschaften wesentlichen Bestandteilen gemeint.

[0002] Die Oberflächenbehandlung solcher Leichtmetalllegierungen stellt ein besonderes Problem dar, weil diese Legierungen infolge ihres Gehalts an Al oder Mg relativ reaktionsfreudig und insbesondere oxidationsempfindlich sind. Andererseits werden Leichtmetalllegierungen in sehr vielen Gebieten der Technik zunehmend verwendet. Dies betrifft nicht nur klassische Anwendungen wie beispielsweise den Flugzeugbau, sondern auch neuere Anwendungen wie Kraftfahrzeugteile oder Gehäuseteile von hochwertigen Geräten. Zum einen sind diese Leichtmetalllegierungen wegen ihres geringen spezifischen Gewichts bei gleichzeitig guten mechanischen Eigenschaften kaum zu ersetzen, wenn die Gesamtmasse bei der Anwendung eine kritische Rolle spielt. Ein aktuelles Beispiel sind Gehäuse von Mobiltelefonen. Andererseits werden diese technischen Anwendungen durch die Probleme mit der Konservierung und dauerhaften optischen Veredlung solcher Leichtmetalllegierungsteile begrenzt oder zumindest behindert.

[0003] Zum Teil werden technisch sehr aufwendige und damit teure Verfahren eingesetzt, wie beispielsweise Sputterbeschichtungsverfahren. Solche Verfahren sind außerdem häufig mit zusätzlichen Beschränkungen versehen; beispielsweise ist die Sputterbeschichtung größerer Teile außerordentlich teuer oder unmöglich und können ferner nur vergleichsweise "offene" Teilgeometrien verwendet werden.

[0004] Im übrigen bestehen bei vielen Beschichtungsverfahren erhebliche Probleme im Hinblick auf die Harteigenschaften, die Korrosionsfestigkeit und die optische Qualität der resultierenden Oberflächen.

[0005] Der Erfindung liegt somit das technische Problem zugrunde, ein günstiges Beschichtungsverfahren für Leichtmetalllegierungsoberflächen anzugeben. Erfindungsgemäß ist hierzu ein Verfahren zum Beschichten von Leichtmetalllegierungsoberflächen vorgesehen, das die Schritte enthält:

- elektrophoretische Lackierung der Leichtmetalllegierungsoberfläche und
- galvanische Beschichtung der elektrophoretisch lackierten Oberfläche.

[0006] Bevorzugte Ausgestaltungen dieses Verfahrens sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.

[0007] Im übrigen wird vorsorglich darauf hingewiesen, dass sich die Erfindung nicht nur auf die Verfahrensschritte sondern auch auf die dementsprechend beschichteten Teile richtet. Die Anmelderin behält sich also auch die Aufstellung von Ansprüchen der Produkt-

kategorie vor. Die folgende Beschreibung ist also sowohl im Hinblick auf die Verfahrensmerkmale als auch im Hinblick auf die damit verbundenen Produktmerkmale der so beschichteten Teile zu verstehen.

[0008] Die der Erfindung zugrundeliegende Erkenntnis besteht zunächst darin, dass sich die mangelhaften Eigenschaften galvanischer Schichten auf Leichtmetalllegierungen im Hinblick auf die optische Qualität und die Dauerhaftigkeit sowie den Korrosionsschutz dadurch dramatisch verbessern lässt, dass die galvanischen Schichten auf einer elektrophoretischen Lackschicht aufgebracht werden. Es hat sich überraschenderweise herausgestellt, dass die elektrophoretische Lackschicht der späteren galvanischen Beschichtung der Leichtmetalllegierungsteile nicht grundsätzlich im Wege steht und die Vorteile dieser Verfahren daher miteinander kombiniert werden können.

[0009] Insbesondere hat die elektrophoretische Lackierung den Vorteil, sehr dichte und stabile Schichten zu erzeugen, die damit einen guten Korrosionsschutz bieten. Außerdem haben die elektrophoretischen Lackschichten eine gute ebnende Wirkung und stellen damit auch bei vergleichsweise rauen Originaloberflächen der Leichtmetalllegierung eine geglättete Unterlage für die nachfolgende galvanische Schicht zur Verfügung. Dies kommt der optischen Qualität zugute.

[0010] Andererseits hat die galvanische Beschichtung den Vorteil einer überragenden Flexibilität im Hinblick auf Schichtaufbau, Materialauswahl und Schichtdicke, so dass auf die unterschiedlichsten Anforderungen in technischer Hinsicht, wie Rauigkeit, Abriebfestigkeit, Härte, Leitfähigkeit, und auch ästhetischen Anforderungen eingegangen werden kann.

[0011] Im übrigen ist das erfindungsgemäße Verfahren auch im Hinblick auf Größe und Geometrie der zu behandelnden Teile sehr flexibel.

[0012] Es hat sich als vorteilhaft herausgestellt, die elektrophoretisch lackierte Oberfläche vor der galvanischen Beschichtung zu aktivieren. Dazu können die klassischen Aktivierungsschritte aus der Kunststoffgalvanik verwendet werden. Vorzugsweise kommen eine Sulfonierung (SO₃-Atmosphäre) oder eine Behandlung mit Chromsäure oder einer anderen Lösung von sechswertigem Chrom in Frage. Beide Behandlungen führen zu einer chemischen Veränderung der lackierten Oberfläche, die die Möglichkeiten der Abscheidung der galvanischen Schicht verbessern.

[0013] Außerdem verbessern sich die Schichteigenschaften, wenn die elektrophoretische Lackschicht chemisch metallisiert wird, beispielsweise mit einer chemischen Ni-Schicht oder einer chemischen Cu-Schicht versehen wird. Bei gleichzeitiger Verwendung der Oberflächenaktivierung und der chemischen Metallisierung erfolgt die Metallisierung nach der Aktivierung.

[0014] Ferner kann der chemischen Metallisierung eine Metallbeimischung, insbesondere Pd-Aktivierung, vorausgehen, etwa eine Behandlung in PdCl-Lösung. Auch dieser Schritt schließt sich an die optionale Aktivierung

der lackierten Oberfläche an. Zwischen der Pd-Aktivierung und der chemischen Metallisierung kann ein Reduktionsschritt zur Erzeugung von metallischem Pd vorgesehen sein.

[0015] Die für die Erfindung charakteristische elektrophoretische Lackierung kann eine kathodische oder anodische Tauchlackierung sein, wobei die kathodische Tauchlackierung bei hohen Anforderungen an die Korrosionsfestigkeit besonders bevorzugt ist. Im übrigen ist der Schritt der elektrophoretischen Lackierung an sich betrachtet konventionell und wird mit den üblichen Materialien und Verfahren durchgeführt.

[0016] Bei der Erfindung ist es jedoch bevorzugt, zwischen der elektrophoretischen Lackschicht und der Leichtmetalllegierungsoberfläche eine haftvermittelnde Schicht vorzusehen, der elektrophoretischen Lackierung also einen entsprechenden Beschichtungsschritt vorzuschicken. Als Haftvermittlungsschichten kommen insbesondere Chromatschichten, Behandlungen mit Zr-Fluoridlösungen oder ZrTi-Fluoridlösungen oder andere Konversionsschichten in Betracht. Besonders bevorzugt sind hier allerdings oxidische Schichten, wobei die oxidischen Schichten auch Phosphate enthalten oder aus Phosphaten bestehen können. Insbesondere ist vorgesehen, die elektrophoretische Lackierung auf einer anodischen Schicht auf der Leichtmetalllegierungsoberfläche vorzusehen, die Oxide und/oder Phosphate der Legierungskomponenten, also insbesondere von Al und/oder Mg, aufweist.

[0017] Besonders gute Ergebnisse lassen sich erzielen, wenn die bei der elektrophoretischen Lackierung verwendete Spannung höher gewählt wird als die bei der anodischen Haftvermittlungsschicht verwendete Spannung. Die Spannung kann insbesondere um 10% oder mehr über der Spannung bei der anodischen Haftvermittlungsbeschichtung liegen.

[0018] Bevorzugte Anwendung findet die Erfindung bei Leichtmetalllegierungsgussteilen, denen die elektrophoretische Lackierung bei Bedarf eine hohe Einebnung und Glättung erzeugt, so daß bei der nachfolgenden galvanischen Beschichtung ein hoher Glanzgrad erzielt werden kann. Wenn diese glatte Oberfläche beispielsweise verchromt ist, ergibt sich eine sehr hochwertige optische Wirkung.

[0019] Bevorzugte Anwendungsgebiete sind Gehäuseteile von Mobiltelefonen und anderen tragbaren elektronischen Geräten wie Laptops, PDAs und dergleichen, oder von Kameras, Ferngläsern oder anderen optischen Geräten. Außerdem finden Leichtmetalllegierungen zunehmend im Kraftfahrzeugbereich Anwendung. Häufig ist dabei eine klassischen Verchromungen oder anderen hochwertigen Metalloberflächen ähnelnde Optik erwünscht. Beispiele sind Türgriffe und andere Beschlagteile sowie Felgen.

[0020] Die Erfindung ist von besonderem Vorteil bei Leichtmetalllegierungen mit höherem Mg-Anteil, weil bei diesen besonders starke Korrosionsprobleme auftreten. Andererseits sind diese Legierungen wegen ih-

res besonders niedrigen spezifischen Gewichts technisch sehr interessant. Einen bevorzugten Anwendungsfall bilden somit Leichtmetalllegierungen mit einem Mg-Anteil von 50 Gew.-% und darüber.

[0021] Als Ausführungsbeispiel kann ein Gehäuseteil eines Mobiltelefons aus einer Mg-Legierung dienen, welches den Rahmen zwischen zwei Kunststoffschalen bildet und für die mechanische Stabilität des Mobiltelefongehäuses verantwortlich ist. Dabei handelt sich um ein Gussteil, das an sich zunächst eine raue Oberfläche mit ungünstigen optischen Eigenschaften zeigt.

[0022] Dieses Gehäuseteil wird zunächst mit einer unter dem Handelsnamen "Anomag" angebotenen anodischen Oxidations-/Phosphatierungsschicht von 3-5µm Stärke versehen, die von der Magnesium Technology Licensing Ltd. (Auckland, Neuseeland) und deren Vertragspartnern angeboten wird. Es kann aber auch eine konventionelle Zr-Fluoridbehandlung oder Chromatierung erfolgen (z.B. von 0,5-2µm). Daraufhin wird das Telefongehäuseteil mit einer üblichen kathodischen Tauchlackierung mit etwa 10 µm Schichtdicke in einem Reaktor versehen, die in einer SO₃-Atmosphäre aktiviert wird. Damit ist die Oberfläche des Gussteils eingeebnet. Der verwendete Lack ist Freiotherm KTL speziell.

[0023] Nach einer Pd-Bekeimung, einem Reduktionsschritt in Aminoboran und der Abscheidung einer konventionellen chemischen Ni-Schicht von 0,5-1 µm Stärke erfolgt eine galvanische Vernickelung (10µm) und dann Verchromung (1µm), die eine mit verchromten Stahlteilen direkt vergleichbare Oberflächenqualität und Dauerhaftigkeit ergibt.

[0024] Andererseits hat das Telefongehäuseteil des Mobiltelefons infolge der Verwendung der Mg-Legierung ein außerordentlich geringes Gewicht und eine gute mechanische Belastbarkeit. Bei Tests haben solche Teile Korrosionsfestigkeiten mit Werten über 500 Stunden Salzsprühtest gezeigt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten von Leichtmetalllegierungsoberflächen mit den Schritten:

- elektrophoretische Lackierung der Leichtmetalllegierungsoberfläche und
- galvanische Beschichtung der elektrophoretisch lackierten Oberfläche.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die elektrophoretisch lackierte Oberfläche vor der galvanischen Beschichtung aktiviert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem die Aktivierung einen Sulfonierschritt aufweist.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, bei dem die Ak-

tivierung eine Behandlung mit sechswertigem Chrom aufweist.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die elektrophoretisch lackierte Oberfläche, ggfs. nach der Aktivierung, chemisch metallisiert wird. 5
6. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem die Oberfläche vor der chemischen Metallisierung und ggfs. nach der Aktivierung metallbekeimt wird. 10
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die elektrophoretische Lackierung eine kathodische Tauchlackierung ist. 15
8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die Leichtmetalllegierungsoberfläche vor der elektrophoretischen Lackierung mit einer Haftvermittlungsschicht beschichtet wird. 20
9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem die Haftvermittlungsschicht eine anodische Oxid- und/oder Phosphatschicht ist. 25
10. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem bei dem Aufbringen der elektrophoretischen Lackierung eine höhere Spannung als bei dem Aufbringen der anodischen Oxid- und/oder Phosphatschicht eingesetzt wird. 30
11. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem die Spannung beim Aufbringen der elektrophoretischen Lackierung um mindestens 10% höher als die Spannung beim Aufbringen der anodischen Oxid- und/oder Phosphatschicht ist. 35
12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die Leichtmetalllegierungsoberfläche die Oberfläche eines Leichtmetallgussteils ist. 40
13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem eine Legierung mit einem Mg-Anteil von über 50 Gew.-% beschichtet wird. 45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 12 4439

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 02, 26. Februar 1999 (1999-02-26) -& JP 10 305519 A (TOPY IND LTD), 17. November 1998 (1998-11-17) * Zusammenfassung *	1,7	C25D5/54 C25D13/20 C23C28/00 C23C18/16
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 331 (C-321), 25. Dezember 1985 (1985-12-25) -& JP 60 159198 A (KANEBO KK;OTHERS: 02), 20. August 1985 (1985-08-20) * Zusammenfassung *	1,7	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 12, 3. Januar 2001 (2001-01-03) -& JP 2000 239889 A (RHYTHM WATCH CO LTD), 5. September 2000 (2000-09-05) * Zusammenfassung *	1,5,6,13	
A	DE 31 46 164 A (LICENTIA GMBH) 26. Mai 1983 (1983-05-26) * Seite 5, Zeile 7 - Seite 6, Zeile 16 *	2,3,5,6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C25D C23C
A	US 3 854 890 A (AKAMATSU A) 17. Dezember 1974 (1974-12-17) * Spalte 2, Zeile 47 - Spalte 3, Zeile 4 * * Beispiel 3 *	2,3,5,6	
A	W. MACHU: "Elektrotauchlackierung" 1974, VERLAG CHEMIE, WEINHEIM XP002194057 8851 * Seite 142 *	13	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 26. März 2002	
		Prüfer Zech, N	
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 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

Nummer der Anmeldung

EP 01 12 4439

GEBÜHRENPFLICHTIGE PATENTANSPRÜCHE

Die vorliegende europäische Patentanmeldung enthielt bei ihrer Einreichung mehr als zehn Patentansprüche.

- ☐ Nur ein Teil der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn sowie für jene Patentansprüche erstellt, für die Anspruchsgebühren entrichtet wurden, nämlich Patentansprüche:
- ☐ Keine der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn Patentansprüche erstellt.

MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

Siehe Ergänzungsblatt B

- ☐ Alle weiteren Recherchegebühren wurden innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.
- ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Recherchenabteilung nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
- ☐ Nur ein Teil der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf Erfindungen beziehen, für die Recherchegebühren entrichtet worden sind, nämlich Patentansprüche:
- ☒ Keine der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen, nämlich Patentansprüche:

1-7, 12, 13



Europäisches
Patentamt

**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT
DER ERFINDUNG
ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung

EP 01 12 4439

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

1. Ansprüche: 1-7,12,13

Vorbereitung einer elektrophoretisch lackierten Oberfläche zur nachfolgenden galvanischen Beschichtung.

2. Ansprüche: 8-11

Vorbereitung einer Leichtmetalllegierungsoberfläche mit einer Haftvermittlungsschicht zur nachfolgenden elektrophoretischen Lackierung.

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

EP 01 12 4439

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.

26-03-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 10305519 A	17-11-1998	KEINE	
JP 60159198 A	20-08-1985	JP 1493252 C	20-04-1989
		JP 63040880 B	12-08-1988
JP 2000239889 A	05-09-2000	KEINE	
DE 3146164 A	26-05-1983	DE 3146164 A1	26-05-1983
US 3854890 A	17-12-1974	JP 49029959 B	08-08-1974
		JP 49029960 B	08-08-1974
		JP 49030273 B	12-08-1974
		JP 49030274 B	12-08-1974
		BE 772625 A1	17-01-1972
		GB 1304163 A	24-01-1973
		DE 2102619 A1	23-12-1971
		FR 2093993 A1	04-02-1972
		NL 7100736 A ,B	07-12-1971

EPO FORM P0461

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