(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 1 444 381 B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
12.01.2005 Patentblatt 2005/02

(21) Anmeldenummer: **02787688.7**

(22) Anmeldetag: **15.11.2002**

(51) Int Cl.[7]: **C23C 22/53**, B05D 7/00

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2002/012800

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2003/048417 (12.06.2003 Gazette 2003/24)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DUNKLEN SCHUTZSCHICHTEN AUF FLACHERZEUGNISSEN AUS TITANZINK**

METHOD FOR THE PRODUCTION OF DARK PROTECTIVE LAYERS ON FLAT OBJECTS MADE FROM TITANIUM ZINC

PROCEDE DE FABRICATION DE COUCHES DE PROTECTION SOMBRES SUR DES PRODUITS PLATS COMPOSES DE ZINC DE TITANE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR

(30) Priorität: **16.11.2001 DE 10156475**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.08.2004 Patentblatt 2004/33

(73) Patentinhaber: **Rheinzink GmbH & Co. KG**
45711 Datteln (DE)

(72) Erfinder:
- **SCHÖNNENBECK, Marianne**
  44795 Bochum (DE)
- **STRADMANN, Adolf**
  45711 Datteln (DE)

(74) Vertreter: **Hoffmeister, Helmut, Dr. Dipl.-Phys.**
Patentanwalt
Goldstrasse 36
48147 Münster (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 827 785
DE-A- 2 757 592

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).

EP 1 444 381 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Schutzschichten dunkler Farbtönung durch Beizen von gewalzten Flacherzeugnissen aus Titan-Zink-Legierungen zur Verwendung im Bauwesen, wobei die Flacherzeugnisse in einem wäßrigen Beigabt mit Schwefelsäure und Salpetersäure enthaltender Mischsäure gebeizt und nach dem Spülen unter Bildung einer Schutzschicht passiviert werden. Die Erfindung bezieht sich außerdem auf mit Schutzschichten versehene Flächenerzeugnisse.

[0002] Ein solches Verfahren ist aus der DE 196 36 370 A1 der Anmelderin, auf deren Inhalt hier vollständig Bezug genommen wird, bekannt. Mit der dort offenbarten Behandlung von Titanzinkblechen aus einer Titan-Zink-Legierung mit 0,07 bis 0,12 Gew.-% Titan, bis zu 0,015 Gew.-% Aluminium, 0,08 bis 0,17 Gew.-% Kupfer und dem Rest aus 99,995-prozentigem Zink werden homogene, graue Schutzschichten auf der Oberfläche der Titanzinkbleche erhalten, wobei die graue Färbung in ästhetischer Hinsicht als besonders vorteilhaft empfunden wird, da sie der natürlichen Patina von Zink entspricht. Die in der DE 196 36 370 A1 offenbarte Legierung entspricht in ihrer Zusammensetzung den Kriterien eines "Quality Zinc"-Kataloges der TÜV Produkt und Umwelt GmbH, Institut für Umweltschutz und Energietechnik, Am grauen Stein, 51105 Köln.

[0003] Es hat sich jedoch gezeigt, dass mit dem bekannten Verfahren eine dunklere Färbung der Bleche, die in manchen Fällen erwünscht ist, nur geringfügig und zwar durch Verwendung stärker konzentrierter Säuren erreicht werden kann. Hier ergibt sich das Problem, dass mit zunehmender Stärke der Säuren, d.h. niedrigerem pH-Wert des Beizbades, die Substanz der Legierung angegriffen wird und die Metalldicke sich verringert. Insbesondere führt der Einsatz eines sehr niedrigen pH-Wertes der Mischsäure zu einem unerwünschten Schichtaufbau auf der Oberfläche, da sich schlecht haftende Schichten von sogenanntem Beizschlamm bilden. Somit sind einer noch stärkeren Dunkelfärbung von Titanzinkblechen mit dem bekannten Verfahren Grenzen gesetzt. Gewünscht werden jedoch für das Bauwesen auch sehr dunkel gefärbte Oberflächenschichten, um insbesondere im Bereich der Dacheindeckungen und Fassadenabdeckungen den Kontrast der vorbewitterten Zinkbleche zu anderen dort verwendeten Baustoffen, beispielsweise schwarzen Schieferschindeln oder Dachpfannen, gering zu halten oder gerade einen starken Kontrast zu weißen Oberflächen hervorzurufen.

[0004] Bekannt sind auch Verfahren zur Herstellung einer dunklen Oberfläche bei Titanzink durch Phosphatierung (vergl. DIN 50 942). Hierdurch wird jedoch die metallische Oberflächenstruktur in unerwünschter Weise verändert, wenn die Oberfläche nicht weiter mit Lakken beschichtet werden soll.

[0005] Es stellt sich daher die Aufgabe, ein Verfahren der eingangs genannten Art so weiter zu entwickeln, dass Titanzinkbleche mit einer sehr dunklen bis schwarzen Färbung der Oberfläche hergestellt werden können, wobei die natürliche Struktur der Metalloberfläche erhalten bleiben soll.

[0006] Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass entgegen der eingangs genannten Legierungsvorschrift eine Titan-Zink-Legierung mit einem erhöhten Kupfergehalt von 1,0 bis 2,0 Gew.-% verwendet wird, die jedoch die vorgenannten Anteile an Titan und Aluminium enthält.

[0007] Überraschenderweise wird mit diesem erhöhten Kupfergehalt im Zusammenhang mit dem an sich bekannten weiteren Legierungsbestandteilen und Behandlungsverfahren eine dunklere Patina erhalten als bei der Verwendung von Legierungen mit üblichem, niedrigem Kupfergehalt. Nach bisherigen Erkenntnissen besteht die Patina insbesondere aus Zinkcarbonat mit Kupfer-Spuren.

[0008] Die erhaltene mattschwarze Färbung erlaubt es, dass sich derartig patinierte Baustoffe insbesondere harmonisch in Dacheindeckungen mit schwarzen Pfannen oder Schindeln einfügen lassen oder dort, wo Kontraste erwünscht sind, sich eine deutliche Abstufung schwarz-weiß ergibt. Schon ein Gehalt von vorzugsweise 1,1 bis 1,4 Gew.-% Kupfer in der Legierung reicht aus. Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachstehend durch ein Ausführungsbeispiel näher erläutert:

[0009] Es wird eine Titan-Zink-Legierung, verwandt, die 0,06 bis 0,2 Gew.-% Titan und max. 0,015 Gew.-% Aluminium enthält. Erfindungsgemäß wird ein Kupfergehalt von über 1,0 Gew.-% bis zu 2,0 Gew.-%, vorzugsweise von 1,1 bis 1,3 Gew.-% Cu, vorgesehen. Der Hauptanteil der Legierung besteht aus Zink, also je nach Gehalt der Legierungselemente Titan, Aluminium und Kupfer etwa 97,7 bis 98,9 Gew.-% Zink der Reinheitsstufe 99,995 Gew.-%.

[0010] Ein aus einer Zinklegierung mit erhöhtem Kupfergehalt bestehendes Band von 0,8 mm Dicke und 600 mm Breite wird durch Spülen mit einer alkalischen Entfettungslösung bei einer Temperatur von ca. 60°C und einem Spüldruck von ca. 2,5 bar entfettet und anschließend mit einem Wassersprühstrahl mit einer Temperatur von ca. 65°C und einem Druck von ca. 2,5 bar abgespritzt. Zur Unterstützung des Spülvorgangs und zur Oberflächenaufrauung wird in der letzten Spülstufe das Band gebürstet. Anschließend wird das Band in einer Beizanlage mit einer Beizbadtemperatur von 30 ... 80°C, vorzugsweise ca. 50 °C, gebeizt. Das Beizbad enthält eine Mischsäure aus ca. 30 ... 60 g/l Schwefelsäure und ca. 20 ... 50 g/l Salpetersäure in Wasser. Zusätzlich sind 25 ... 80 g/l, vorzugsweise ca. 50 g/l, Zink-Ionen gelöst vorhanden.

[0011] Die Geschwindigkeit der Beizreaktion ist im wesentlichen abhängig von dem Gehalt an freier Säure. Die Reduktion der Salpetersäure ist die dominierende Reaktion und verhindert eine Wasserstoff-Entwicklung. Einen weiteren Einfluss auf das Beizergebnis übt das

Verhältnis der Säuregehalte aus.

[0012] Vorzugsweise wird eine Mischsäure mit 2 ... 10 Vol.-% Schwefelsäure und 2 ... 10 Vol.-% Salpetersäure verwandt, wobei das Mischungsverhältnis von Schwefelsäure : Salpetersäure kleiner oder gleich 3:1 ist, und der Gehalt an freier Säure 25 bis 100 g/l beträgt.

[0013] Das aus der Beizanlage austretende Band wird wie oben beschrieben gespült. Anschließend wird vorzugsweise eine weitere Schutzschicht durch Auftragen und Trocknen von chromathaltigen Polymerdispersionen wie folgt erzeugt.

[0014] Nach Entfernung des Restwassers wird auf das Band mittels Walzen ein Gemisch aus 65 ... 98 Vol.-%, vorzugsweise 95 Vol.-%, Polymerdispersion und 2 ... 35 Vol.-%, vorzugsweise 5 Vol.-%, wässrige Chromatlösung aufgebracht. Dieser Auftrag wird bei ca. 80 - 120 °C getrocknet. Die Schichtdicke des erzeugten Films beträgt im getrockneten Zustand ca. von 0,4 bis 3,0 µm, vorzugsweise 1,5 µm.

[0015] Dabei wird unter einer Polymerdispersion beispielsweise ein Gemisch aus Styrol-Acrylat, aliphatischem Polyester und Polyurethan verstanden.

[0016] Bevorzugt wird mit dem Verfahren der Erfindung so ein Flacherzeugnis aus einer Titan-Zink-Legierung erhalten, die hauptsächlich Zink hoher Reinheitsstufe und daneben einen Kupfergehalt von 1,0 bis 2,0 Gew.-%, einen Titangehalt von 0,07 bis 0,12 Gew.-% und einen Aluminium-Gehalt von maximal 0,015 Gew.-% aufweist und eine mattschwarze Patina besitzt. Letztere ist vorzugsweise mit einer Schutzschicht mit einer Dicke von 0,4 - 3,0 µm überzogen, die im Ausführungsbeispiel nach Auftragen und Trocknen einer chromathaltigen Polymerdispersion erhalten wurde; entsprechend beträgt das Flächengewicht der Auflage 5 ... 40 mg/m^2.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Schutzschichten dunkler Farbtönung durch Beizen von gewalzten Flacherzeugnissen aus Titanzink zur Verwendung im Bauwesen, wobei die Flacherzeugnisse in einem wässrigen Beizbad mit Schwefelsäure und Salpetersäure enthaltender Mischsäure gebeizt und nach dem Spülen durch Auftragen einer Schutzschicht passiviert werden, **dadurch gekennzeichnet, dass** gewalzte Flacherzeugnisse aus einer Titan-Zink-Legierung verwendet werden, welche Legierung hauptsächlich Zink hoher Reinheitsstufe und daneben einen Kupfergehalt von 1,1 bis 2,0 Gew.-%, einen Titangehalt von 0,06 bis 0,2 Gew.-% und einen Aluminium-Gehalt von maximal 0,015 Gew.-% aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Kupfergehalt zwischen 1,1 und 1,4 Gew.-% liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Reinheitsstufe des Zinks 99,995 Gew.-% in der Legierung ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dass das Beizbad neben Wasser 30 ... 60 g/l Schwefelsäure (H_2SO_4) und 20 ... 50 g/l Salpetersäure (HNO_3) enthält.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine weitere Schutzschicht durch Auftragen und Trocknen einer chromathaltigen Polymerdispersion erzeugt wird.

6. Flächenerzeugnis aus einer Titan-Zink-Legierung, die hauptsächlich aus Zink hoher Reinheitsstufe besteht und daneben einen Kupfergehalt von 1,0 bis 2, 0 Gew.-%, einen Titan-Gehalt von 0,07 bis 0,12 Gew.-% und einen Aluminium-Gehalt von maximal 0,015 Gew.-% aufweist und in einem Beigabt mit Schwefelsäure und Salpetersäure gebeizt und mit einer dunklen Schutzschicht passiert ist.

7. Flächenerzeugnis nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die passierende Schutzschicht mit einer weiteren Schutzschicht durch Auftragen und Trocknen aus einer chromathaltigen Polymerdispersion abgedeckt ist.

Claims

1. A process for the production of protective coatings of dark coloration by pickling rolled flat products consisting of titanium zinc, for use in building construction, the flat products being pickled in an aqueous pickling bath with mixed acid containing sulphuric acid and nitric acid, and being passivated by the application of a protective coating after rinsing, **characterised in that** use is made of rolled flat products consisting of a titanium zinc alloy, which alloy comprises mainly zinc of a high degree of purity and in addition a copper content of 1.1 to 2.0% by weight, a titanium content of 0.06 to 0.2% by weight and an aluminium content of maximum 0.015% by weight.

2. A process according to claim 1, **characterised in that** the copper content is between 1.1 and 1.4% by weight.

3. A process according to claim 1 or 2, **characterised in that** the degree of purity of the zinc is 99.995% by weight in the alloy.

4. A process according to claims 1 to 3, **characterised in that** in addition to water the pickling bath contains 30 to 60 g/l sulphuric acid (H_2SO_4) and 20 to 50 g/l nitric acid (HNO_3).

5. A process according to any one of the preceding claims, **characterised in that** another protective coating is produced by the application and drying of a chromate-containing polymer dispersion.

6. A flat product consisting of a titanium zinc alloy which consists mainly of zinc of a high degree of purity and in addition a copper content of 1.0 to 2.0% by weight, a titanium content of 0.07 to 0.12% by weight and an aluminium content of maximum 0.015% by weight and is pickled in a pickling bath with sulphuric acid and nitric acid and is passivated with a dark protective coating.

7. A flat product according to claim 6, **characterised in that** the passivating protective coating is covered by another protective coating by the application and drying of a chromate-containing polymer dispersion.

Revendications

1. Procédé de fabrication de couches de protection sombres par décapage de produits plats laminés composés de zinc-titane pour l'utilisation dans le bâtiment, dans lequel les produits plats sont décapés dans un bain de décapage aqueux composé d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique et, après rinçage, passivés par application d'une couche de protection, **caractérisé en ce qu'**il est utilisé des produits plats laminés composés d'un alliage de zinc-titane, cet alliage étant principalement constitué de zinc d'un haut degré de pureté et présentant en outre, en pourcentage pondéral, une teneur en cuivre de 1,1 à 2,0 %, en titane de 0,06 à 0,2 % et en aluminium d'au maximum 0,015 %.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la teneur en cuivre est comprise entre 1,1 et 1,4 % en pourcentage pondéral.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le degré de pureté du zinc représente 99,995 % en pourcentage pondéral dans l'alliage.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le bain de décapage comporte, outre l'eau, 30 ... 60 g/l d'acide sulfurique (H_2SO_4) et 20 ... 50 g/l d'acide nitrique (HNO_3).

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**il est produit une couche de protection supplémentaire par application et séchage d'une dispersion polymère contenant du chromate.

6. Produit plat composé d'un alliage de zinc-titane qui est principalement constitué de zinc d'un haut degré de pureté, qui présente en outre, en pourcentage pondéral, une teneur en cuivre de 1,1 à 2,0 %, en titane de 0,07 à 0,12 % et en aluminium d'au maximum 0,015 %, qui est décapé dans un bain de décapage comportant un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique et qui est passivé avec une couche de protection sombre.

7. Produit plat selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** la couche de protection passivante est recouverte d'une autre couche de protection, par application et séchage d'une dispersion polymère contenant du chromate.