



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) Nr. 162623

(51) Int. Cl.⁴ C 23 C 22/36

- (21) Patentsøknad nr. **834243**
- (22) Inngivelsesdag 18.11.83
- (24) Løpedag 18.11.83
- (62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.
- (71)(73) Søker/Patenthaver **GERHARD COLLARDIN GMBH,**
Widdersdorfer Str. 215,
D-5000 Köln-Ehrenfeld, BRD.
- (86) Internasjonal søknad nr. -
- (86) Internasjonal inngivelsesdag -
- (85) Videreføringssdag -
- (41) Alment tilgjengelig fra 25.06.84
- (44) Utlegningsdag 16.10.89
- (72) Oppfinner **RASCHAD MADY, Pulheim-Dansweiler,**
CHRISTIAN RIES, Köln,
ROLAND MORLOCK, Bergheim,
BRD.
- (74) Fullmektig Siv.ing. Jan E. Helgerud,
Bryns Patentkontor A/S, Oslo.
- (30) Prioritet begjært 23.12.82, DE, nr. 3247729.
- (54) Oppfinnelsens benevnelse **FREMGANGSMÅTE FOR BEHANDLING AV METALLOVERFLATER
SAMT EN BADOPPLØSNING TIL BRUK VED FREMGANGSMÅTEN.**

(57) Sammendrag

Fremgangsmåte til behandling av metalloverflater, fortrinnsvis aluminium, aluminiumlegeringer og stål, spesielt for en etterfølgende belegging med overtrekksmasse på organisk basis. Metalloverflaten fuktes med en vandig badoppløsning som inneholder krom(III)-ioner, fluoridioner og en i vann oppløselig resp. homogen dispergerbar organisk filmdanner, deretter tørkes det påførte gods og omdannes ved oppvarming til en vannuoppløselig film.

Badoppløsningen inneholder fortrinnsvis følgende bestanddeler:

0,5 - 10 g/l krom(III)-ioner
0,55- 11 g/l fluoridioner
0,6 - 12,5 g/l fosfationer og
0,15- 5,0 g/l organisk filmdanner

Som organisk filmdanner anvendes fortrinnsvis en polymer med frie karboksylgrupper, spesielt et homo- og/eller kopolymerisat av akryl- og/eller metakrylsyre.

- (56) Anførte publikasjoner BRD (DE) patent nr. 2903311.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for behandling av metalloverflater, fortrinnsvis aluminium, aluminiumlegeringer og stål, spesielt for etterfølgende belegning med overtrekksmatter på organisk basis.

Oppfinnelsen angår også en vandig badoppløsning for behandling av metalloverflater av den ovenfor antydede type.

Innen rammen av den kjemiske behandling av metalloverflater, for eksempel for etterfølgende påføring av lakk, klebere og/eller kunststoff, er det i dag generelt kjent såkalte "no-Rinse"-fremgangsmåter. Hertil renses i et første trinn metalloverflaten for olje, smuss og andre urenheter. Eventuelle urenheter av kjemisk type fra dette første trinn fjernes ved spyling med vann. I det nå påfølgende fremgangsmåtetritt fuktes den rene metalloverflaten med en vandig badoppløsning som ikke mer avspyles, men derimot tørkes in situ på metalloverflaten og der omdannes til en faststoff-film av badbestanddelene. Ved slike belegg kan overflatebeskaffenheten spesielt med hensyn til korrosjonsbeskyttelse og vedhenging av senere påførte dekkjikt substansielt forbedres.

I den omfangsrike kjente teknikkens stand på dette området er det opprinnelig ofte foreslått behandlingsoppløsninger som inneholder 6-verdig krom. På grunn av denne forbindelses toksiske karakter krever disse fremgangsmåter henholdsvis derved dannede spylvann en omstendelig avvanningsoppreiding.

Anvendelsen av behandlingsoppløsninger som inneholder verdig krom(VI)- og krom(III)saltsalter sammen med filmdannere er for eksempel omtalt i DE-AS 17 69 582 og i DE-OS 29 03 311. I det førstnevnte litteratursitat skal det som uorganisk filmdanner for eksempel anvendes alkalisilikat. Det annet

162623

2

omtaler polyakrylsyre som organisk filmdanner. På grunn av den vandige badvæskes innhold av (VI)krom er disse materialer ikke egnet for anvendelse i næringsmiddel-sektoren.

5 I DE-OS 27 11 431 omtales en fremgangsmåte til overflatebehandling av metaller, spesielt av jern, sink og aluminium, der den rensede metalloverflate skal fuktes med en sur vandig oppløsning som inneholder krom(III)-ioner, fosfationer og finfordelt SiO_2 , idet det i tillegg kan foreligge acetationer, maleinationer, sinkioner og/eller manganioner i be-
10 handlingsopløsningen. Riktignok kan det her sees bort fra det giftige krom(VI)-ion, sure dispersjoner med et innhold av SiO_2 og fosfationer har imidlertid ulempen med en kun begrenset standtid på grunn av utfnokking.

15 Oppfinnelsen går ut fra den oppgave å tilveiebringe en "no-rinse" fremgangsmåte av den innledningsvis omtalte type samt et hertil egnet behandlingsmiddel som ikke har de hittil for materialer av denne type kjente ulemper, og spesielt er egnet
20 for anvendelse på sektoren av næringsmiddelforpakning. Likeledes skal det ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen frembringes et glinsende optisk tiltalende finish-lag på metalloverflaten, som eksempelvis ved de etterfølgende overstrykninger med klarlakk oppfyller det estetiske krav som
25 spesielt ønskes på området av forpakning av næringsmidler.

Oppfinnelsens gjenstand er følgelig i en første utførelses-
form en fremgangsmåte til behandling av metalloverflater, spesielt for et etterfølgende belegg med overtrekksmasse på
30 organisk basis, idet fremgangsmåten er karakterisert ved at man fukter metalloverflaten i en vandig badoppløsning som inneholder krom(III)-ioner, fluoridioner og en i vann oppløselig henholdvis homogen dispergerbar organisk film-
danner. Det på metalloverflaten påførte gods tørkes uten
35 mellomkoblet skylleprosess på metalloverflaten og omdannes ved oppvarming til en vannuoppløselig film.

I henhold til dette angår foreliggende oppfinnelse en fremgangsmåte for behandling av metalloverflater, fortrinnsvis aluminium, aluminiumlegeringer og stål, spesielt for en etterfølgende belegging med overtrekksmasser på organisk basis, idet man fukter de på forhånd ønskede metalloverflater med en vandig badoppløsning, som inneholder krom(II)-ioner, fluoridioner og fosfationer, imidlertid ingen krom(VI)-ioner, deretter tørker det påførte gods uten mellomkoblet skylleprosess og ved oppvarming omdanner til en vannoppløselig film, og denne fremgangsmåte karakteriseres ved at den vandige klare badoppløsning som anvendes:

a) inneholder følgende bestanddeler i de nedenfor nevnte mengdeområder:

0,5 til 10 g/l krom(III)-ioner,

0,55 til 11 g/l fluoridioner.

0,6 til 12,5 g/l fosfationer,

0,15 til 5,0 g/l av en i vann oppløselig resp. homogen dispergerbar organisk filmdanner,

b) og idet det molare forhold krom(III)-ioner:fluoridioner:

fosfationer ligger i området på 1:2,5 til 3,5:0,3 til 3,0.

I tillegg til dette angår oppfinnelsen en vandig badoppløsning til bruk ved fremgangsmåten som nevnt ovenfor og denne badoppløsning karakteriseres ved at den ved en pH-verdi på 2 til 3;

a) inneholder følgende bestanddeler i nedenfor nevnte mengdeområder:

0,5 til 10 g/l krom(III)-ioner,

0,55 til 11 g/l fluoridioner,

0,6 til 12,5 g/l fosfationer,

0,15 til 5,0 g/l av en vannoppløselig eller homogen dispergerbar filmdanner,

b) idet det molare forhold krom(III)-ioner:fluoridioner:

fosfationer ligger i området 1:2,5 til 3,5:0,3 til 3,0.

162623

4

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen egner seg for overflatebehandling av metaller, spesielt jernmetaller, aluminium eller aluminiumlegeringer, sink og/eller magnesium. Spesielt egnet er oppfinnelsen for forbehandling av bånd av aluminium eller aluminiumlegeringer og kaldvalset stål for deres etterfølgende anvendelse ved næringsmiddelforpakning.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen fuktes en vanlig rensed og spyld metalloverflate, for eksempel altså overflaten av bånd av de tidligere nevnte metaller etter avpressing av vannfilmen på ønsket måte med den vandige behandlingsoppløsning, således at det hensiktsmessig pr. kvadratmeter flate påføres ca. 2 - 20 ml, fortrinnsvis ca. 3 - 7 ml av den vandige behandlingsoppløsning. Derved skal videre pr. kvadratmeter av metalloverflaten innholdet av de tidligere nevnte aktive bestanddeler av den vandige behandlingsoppløsning ligge innen følgende område: 5 - 100 mg krom(III)-ioner, 5,5-110 mg fluoridioner og 6-125 mg fosfationer samt ca. 1,5-35 mg av den organiske vannoppløselige henholdsvis homogene vanddispergerbare filmdanner.

I en foretrukket utførelsesform lar man den påførte væskefilm virke ca. 1-10 sekunder på metalloverflaten, hvoretter filmen tørkes og behandles termisk ved forhøyet temperatur. Etter tørkingen forblir det på metalloverflaten en formbar vannuoppløselig faststoff-film med en flatevekt på va. 18-370 mg/m², fortrinnsvis ca. 50-250 mg/m². Tørkingen og/eller den termiske behandling av den påførte væskefilm eller de dermed påførte kjemikalier kan spesielt foregå i temperaturområder fra ca. 50-300°C.

Krom(III)-ioner og fluoridioner innbringes enklest i badet ved anvendelse av krom(III)-fluorid med et forhold krom(III)-ioner:fluoridioner i området på 1:2,5 til 3,5. Fosfatinnholdet innstilles ved tilsetning av fosfater eller fosforsyre med etterfølgende delvis nøytralisering. Derved gjelder at fosfatinnholdet beregnet på 1 mol krom(III)-ioner fortrinns-

vis ligger i området 0,3-3,0. Den organiske filmdanner er helst en syntetisk polymer med et tilstrekkelig innhold av frie karboksylgrupper som sikrer dets vannoppløselighet henholdsvis homogene dispergerbarhet i vann. Egn
5 spesielt polymerer av akrylsyre og/eller metakrylsyre som eventuelt også kan inneholde begrensede mengder av kopolymerer samt de tilsvarende estere, nitriler og/eller amider. Foretrukne organiske filmdannere er klart oppløselige polyakrylsyrer som spesielt i pH-området av de vandige
10 behandlingsbad som vanligvis ligger mellom ca. 2 og 3 beholder sin klaroppløselighet. Vanligvis dreier det seg derved om polyakrylsyrer med en ikke for høy molekylvekt, for eksempel slike med molekylvekter inntil ca. 150.000, fortrinnsvis inntil ca. 100.000.

15 De vandige behandlingsoppløsninger kan påføres de forrensede metallbånd i enhver form som er egnet til å gi en jevn, definert væskefilm i de angitte mengdeområder på metall-
20 overflaten. Spesielt egnet er valsepåføring med to eller tre valser, men også en fukting av båndet ved sprøyting eller dypping med etterfølgende avpressing av overskytende væskefilm, for eksempel kunststoffbelagte legaliseringsvalser eller regulerbare luftraklere kan anvendes.

25 For den rensede forbehandling av metalloverflatene som skal fuktet er egnet både sure og alkaliske rensere. De med den vandige behandlingsoppløsning frembragte sjikt gir en jevn glinsende finish uten misfarging av grunnmaterialet. De oppfyller i kombinasjon med etterfølgende påført egnede
30 organiske beleggninger kravene for sektoren næringsmiddel-
forpakning.

Eksempel 1

35 I en båndbeleggingslinje ble aluminiumbånd av legeringen AlMg 5 først rensed ved sprøyting og avfettet. Hertil ble det anvendt en sur oppløsning med et innhold på 1 g/l H₂SO₄, 0,2 g HF og 1 g/l tensidkombinasjon. Rensingen ble gjennomført

162623

6

ved en temperatur på 60°C, 8 sekunder og ved et sprøytetrykk på 1,5 bar. Deretter ble båndet spylt med varmt avsaltet vann og spylevannet avpresset. Deretter ble det ved hjelp av valsepåføringsfremgangsmåten påført en væskefilm på 5 ml/m² overflate med oppløsningen ifølge oppfinnelsen, hvorved
5 overflaten pr. m² er dekket med en væskefilm som inneholder 25 mg Cr³⁺, 27,5 mg F, 31,3 mg PO₄³⁻ og 8,75 mg polyakrylsyre "Acrylsol A1".

Etter en reaksjonstid på 3 sekunder ble det i væskefilmen
10 inneholdt vann avdampet i en svevetørker med 100°C sirkulasjonslufttemperatur og en metall-objekttemperatur på ca. 50°C og dannet en vannuoppløselig film av 92,5 mg/m² på metall-overflaten.

Deretter ble det således forbehandlede bånd belagt med en
15 kommerisell PVC-lakk nr. 8510-E-14-M og innbrent ved 240°C metall-objekttemperatur.

20 Dette, ved hjelp av "No-Rinse"-teknikkens kjemiske forbehandlede og lakkerte bånd, ble forarbeidet til lokk for drikkebokser og til sammenligning med lokk med tidligere vanlige konversjonssjikt underkastet de for drikkebokser spesifikke prøver.

25 Resultatene med de ifølge oppfinnelsen behandlede bånd var i alle tilfeller like gode eller bedre sammenlignet med vanlige forbehandlede bånd.

30 Eksempel 2

For fremstilling av en behandlingsoppløsning ifølge oppfinnelsen ble 2,640 g kromoksydhydrat med et innhold på 25% Cr₂O₃ oppløst i en til 60°C oppvarmet blanding av 4,710 g avsaltet vann, 1300 g fluss-syre 40%-ig og 750 g 75%-ig fosforsyre
35 under omrøring. Etter avkjøling av oppløsningen til 30°C ble det igjen tilsatt under omrøring 2,640 g polyakrylsyre type "Acrylsol A1". Den således dannede oppløsning ble deretter

fortynnet med 88,5 l avsaltet vann og anvendt til fylling av Chemcoaterbad.

5 Chemcoatervalsenes omdreinings hastighet ble innstilt således at det på et rensed og med vann spyllt aluminiumbånd med en båndhastighet på 100 m/min. ved hjelp av Chemcoaterens påføringsvalse ble påført en film av 8 ml/m² båndoverflate.

10 Herved ble båndet fuktet med en væskefilm som pr. m² overflate inneholdt 40 mg Cr³⁺, 44 mg F⁻, 50 mg PO₄³⁻ og 14 mg polyakrylsyre 100% og etter tørking har en flatevekt på 148 mg/m² på aluminium.

15 Etter en reaksjonstid på 3 sekunder ble væskefilmens vanddel fjernet ved hjelp av varmlufttørker og deretter oppvarmet til en temperatur på 200°C. Etter avkjøling ble den på båndet dannede film fuktet med 8-10 mg dioktylsebacat for forbedring av glideegenskapene. Denne således kjemisk forbehandlede aluminiumoverflate ble belagt med for næringsmiddelområdet
20 egnede lakker og undersøkt med hensyn til deres bestandighet med fyllgods og omformingsforhold. Det ble ved alle prøver funnet teknologiske verdier som sammenlignet med oppløsninger og fremgangsmåter av vanlige typer minst er likeverdige, delvis oppnås sågar bedre resultater med fremgangsmåten
25 ifølge oppfinnelsen.

162623

8

P a t e n t k r a v .

1.

5 Fremgangsmåte til behandling av metalloverflater, fortrinnsvis aluminium, aluminiumlegeringer og stål, spesielt for en etterfølgende belegging med overtrekksmasser på organisk basis, idet man fukter de på forhånd ønskede metalloverflater med en vandig badoppløsning, som inneholder krom(II)-ioner, fluoridioner og fosfationer, imidlertid ingen krom(VI)-ioner, deretter tørker det påførte gods uten mellomkoblet skylleprosess og ved oppvarming omdanner til en vannoppløselig film, k a r a k t e r i s e r t v e d at den vandige klare badoppløsning som anvendes

10 a) inneholder følgende bestanddeler i de nedenfor nevnte mengdeområder:

15 0,5 til 10 g/l krom(III)-ioner,
0,55 til 11 g/l fluoridioner,
0,6 til 12,5 g/l fosfationer,
0,15 til 5,0 g/l av en i vann oppløselig resp. homogen dispergerbar organisk filmdanner,

20 b) og idet det molare forhold krom(III)-ioner:fluoridioner:fosfationer ligger i området på 1:2,5 til 3,5:0,3 til 3,0.

2.

25 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den organiske filmdanner er en polymer med frie karboksylgrupper og spesielt en homopolymer og/eller kopolymerisat av acryl- og/eller metacrylsyre.

3.

30 Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at den organiske filmdanner er en i pH-området på 2 til 3 klart vannoppløselig acrylsyrepolymer.

4.

35 Fremgangsmåte ifølge krav 1-3, k a r a k t e r i s e r t v e d at den vandige badoppløsning på metalloverflaten inneholder pr. m² 5 til 100 mg krom(III)-ioner, 5,5 til 110

mg fluoridioner, 6 til 125 mg fosfationer og 1,5 til 35 mg av den vannoppløselige organiske filmdanner.

5.

5 Fremgangsmåte ifølge krav 1-4, k a r a k t e r i s e r t v e d at metalloverflaten fuktes med 2 til 20 ml/m², fortrinnsvis med 3 til 7 ml/m² vandig badoppløsning.

6.

10 Fremgangsmåte ifølge krav 1-5, k a r a k t e r i s e r t v e d at den påførte væskefilm tørkes ved temperaturer på 50 til 300°C og deretter behandles termisk.

7.

15 Fremgangsmåte ifølge krav 1-6, k a r a k t e r i s e r t v e d at på metalloverflatene dannes vannoppløselige filmer med en flatereferert masse på 18 til 370 mg/m², fortrinnsvis en masse på 50 til 250 mg/m² metalloverflate.

8.

20 Vandig badoppløsning til behandling av metalloverflater, spesielt av aluminium, aluminiumlegeringer og/eller stål inneholdende krom(III)-ioner, fluoridioner og fosfationer, imidlertid ingen krom(VI)-ioner, k a r a k t e r i s e r t v e d at badoppløsningen ved en pH-verdi på 2 til 3,

25 a) inneholder følgende bestanddeler i nedenfor nevnte mengde-områder:

0,5 til 10 g/l krom(III)-ioner,

0,55 til 11 g/l fluoridioner,

30 0,6 til 12,5 g/l fosfationer,

0,15 til 5,0 g/l av en vannoppløselig eller homogen dispergerbar filmdanner,

b) idet det molare forhold krom(III)-ioner:fluoridioner:

fosfationer ligger i området på 1:2,5 til 3,5:0,3 til 3,0.

162623

10

9.

Vandig badoppløsning ifølge krav 8, k a r a k t e r i-
s e r t v e d at den organiske filmdanner er en polymer
5 med frie karboksylgrupper, spesielt en homo- og/eller
kopolymer av acryl- og/eller metacrylsyre.

10

15

20

25

30

35