



(11) **EP 2 725 119 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
05.12.2018 Patentblatt 2018/49

(51) Int Cl.:
C23C 22/73 ^(2006.01) **C23C 22/05** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **13188172.4**

(22) Anmeldetag: **10.10.2013**

(54) **VERFAHREN ZUR AUSBILDUNG EINER KONVERSIONSSCHICHT**

METHOD FOR FORMING A CONVERSION LAYER

PROCÉDÉ DE FORMATION D'UN COUCHE DE CONVERSION

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorität: **29.10.2012 DE 102012021241**
29.10.2012 US 201261719530 P

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.04.2014 Patentblatt 2014/18

(73) Patentinhaber:
• **EADS Deutschland GmbH**
85521 Ottobrunn (DE)
• **Airbus Operations GmbH**
21129 Hamburg (DE)

(72) Erfinder:
• **Nixon, Sonja**
81373 München (DE)
• **Beneke, Martin**
28861 Stuhr (DE)
• **Raps, Dominik**
81547 München (DE)

(74) Vertreter: **LKGLOBAL**
Lorenz & Kopf PartG mbB Patentanwälte
Brienner Straße 11
80333 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A2-02/055758 DE-A1-102009 036 102
US-A1- 2006 237 098

• **Krachler R: "Reaktionsmechanismen in
Lösungen", Vorlesung Anorganische Chemie II,
2. Teil, Sommer 2009, Universität Wien [AT], 2009,
pages 1-37, XP055387103, Retrieved from the
Internet:
URL:https://www.google.de/url?sa=t&rct=j&q
=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0ahUKEwi7
9d2c
vOzUAhWEbQKHfrMDXsQFggiMAA&url=http
%3A%2F
%2Fhomepage.univie.ac.at%2Fregina.krachler
%2FVO%2520Anorganische%2520%2520Chemi
e%252
0II%2C%2520Sommer%25202009%2C%25202.%
2520T
eil.ppt&usg=AFQjCNH6zmRy9MRqCqZNaDvoA
6di54 Lpng [retrieved on 2017-07-03]**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 2 725 119 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Ausbildung einer chemischen Konversionsschicht.

[0002] Um Metalle wie z. B. Aluminium vor Korrosion zu schützen, gibt es verschiedene, dem Fachmann bekannte Möglichkeiten. In diesem Zusammenhang können beispielsweise das Abscheiden von metallischen Überzügen, anodische Oxidation, die Bildung von chemischen Konversionsschichten oder das Aufbringen von Farben und/oder Lacken sowie Kombinationen davon genannt werden.

[0003] Insbesondere für Aluminium oder Aluminiumlegierungen sind neben der anodischen Oxidation in Eloxierverfahren chemisch hergestellte Konversionsschichten von besonderer Bedeutung für den Korrosionsschutz.

[0004] Der Begriff "chemisch hergestellte Konversionsschicht" bzw. "chemische Konversionsschicht" ist dem Fachmann bekannt und beschreibt nichtmetallische, meist anorganische Schichten auf einer Metalloberfläche, die durch eine chemische Reaktion mit dem metallischen Untergrund, in der Regel durch eine wässrige Behandlungslösung, insbesondere einer Elektrolytlösung erzeugt wird, wobei die Metalloberfläche durch Ausbildung der Konversionsschicht passiviert wird.

[0005] Neben Oberflächen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen lassen sich chemische Konversionsschichten auch auf anderen Metalloberflächen ausbilden.

[0006] Üblicherweise werden Chromat-Konversionsschichten durch Chrom(VI)-haltige Elektrolyten, insbesondere Chrom(VI)-haltige Lösungen erzeugt. Die Chrom(VI)-haltigen Elektrolyten stellen jedoch ein erhebliches Gesundheitsrisiko dar. Vor diesem Hintergrund wurden Verfahren entwickelt, mit denen sich Chrom(III)-basierte Konversionsschichten herstellen lassen, die frei von Chrom(VI)-Verbindungen sind. Für die Ausbildung von Chrom(III)-basierten Konversionsschichten werden Chrom(III)-haltige Elektrolyten, insbesondere Chrom(III)-haltige wässrige Lösungen verwendet. Geeignete Chrom(III)-haltige Elektrolyten für die Ausbildung von Chrom(III)-basierten Konversionsschichten sind dem Fachmann bekannt und werden beispielsweise in der DE 196 38 176 A1 und WO 2007/134152 beschrieben.

[0007] Die Bildung der chemischen Konversionsschicht und die damit verbundenen Korrosionsschutzeigenschaften werden u.a. durch die Benetzung und Konzentration der aktiven Komponente in der Elektrolytlösung und die Einwirkzeit auf der Metalloberfläche bestimmt. Außerdem ist eine ausreichende Beweglichkeit der aktiven Komponente erforderlich, welche in der Regel nur in einer flüssigen Elektrolytlösung gegeben ist.

[0008] Die bekannten Verfahren, mit denen sich chemische Konversionsschichten herstellen lassen, haben den Nachteil, dass bei einer lokalen Applikation nur ein sehr dünner Elektrolytfilm auf die Oberfläche aufgetra-

gen werden kann. Es ist in der Regel erwünscht, dass das Konversionsbeschichtungsverfahren zu einer ausreichend dicken chemischen Konversionsschicht führt und gleichzeitig eine Ausbildung von Rissen in dieser Schicht möglichst minimiert.

[0009] Ein weiterer Nachteil der bekannten Verfahren, mit denen sich chemische Konversionsschichten herstellen lassen, ist darin zu sehen, dass die Dosierung des Elektrolyten bzw. der Lösung mit den üblicherweise eingesetzten Applikationsmitteln wie einem Pinsel oder Stift schwierig ist.

[0010] Die WO 02/055758 A2 beschreibt korrosionsbeständige Beschichtungen für Aluminium und Aluminiumlegierungen, die zum Schutz und zur Oberflächenbehandlung von Aluminium, Aluminiumlegierungen und beschichteten Aluminiumsubstraten gegen Korrosion dienen. Die Aluminiumsubstrate werden mit einer sauren wässrigen Lösung behandelt, die kleine aber wirksame Mengen mindestens eines dreiwertigen Chromsalzes, mindestens eines Alkalimetallhexafluorazirconats in Kombination mit kleinen, aber wirksamen Mengen von mindestens einem wasserlöslichen oder -dispergierbaren Verdickungsmittel und mindestens einem wasserlöslichen Tensid enthält.

[0011] Die US 2006/237098 A1 beschreibt eine saure wässrige Lösung zur Behandlung von Metallsubstraten zur Verbesserung der Adhäsionsbindung und des Korrosionsschutzes der Metalloberfläche, die wirksame Mengen an wasserlöslichen dreiwertigen Chromverbindungen, Fluorzirconate, wirksame Mengen von mindestens einem Korrosionsinhibitor, Verdickungsmittel, Tenside und mindestens etwa 0,001 Mol pro Liter der sauren Lösung einer Polyhydroxy- und/oder Carboxylverbindung als Stabilisierungsmittel für die wässrige Lösung umfasst.

[0012] Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren für die Bildung einer chemischen Konversionsschicht auf einer Metalloberfläche bereitzustellen, mit dem die Probleme der bekannten Verfahren nicht auftreten.

[0013] Diese und weitere Aufgaben werden mit den Merkmalen des unabhängigen Anspruchs gelöst, vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.

[0014] Gemäß eines Aspekts stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur diffusionskontrollierten Ausbildung einer chemischen Konversionsschicht auf einer Metalloberfläche bereit, umfassend die Bereitstellung einer wässrigen Zusammensetzung, die mindestens eine aktive Komponente für die Ausbildung der chemischen Konversionsschicht, ausgewählt aus Chrom(III)-Verbindungen, Vanadium(IV)-Verbindungen, Phosphormolybdänsäure, Titan-Verbindungen, Zirkon-Verbindungen, Lanthan-Verbindungen oder deren Kombinationen oder Gemischen, und 1 bis 5 Masse% von mindestens einem Verdickungsmittel enthält und eine Viskosität im Bereich von 50 mPa*s bis 2500 mPa*s aufweist; und das Auf-

bringen der Zusammensetzung in einer Menge von 4 mg bis 200 mg pro cm² auf die Metalloberfläche.

[0015] Geeignete aktive Komponenten für die Ausbildung einer chemischen Konversionsschicht sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt. Die aktive Komponente für die Ausbildung der chemischen Konversionsschicht ist ausgewählt aus

[0016] Chrom(III)-Verbindungen, Vanadium(IV)-Verbindungen, Phosphormolybdänsäure, Titan-Verbindungen, Zirkon-Verbindungen, Lanthan-Verbindungen, oder deren Kombinationen oder Gemischen.

[0017] Die Chrom(III)-Verbindung ist vorzugsweise ein Chrom(III)-Salz oder ein Chrom(III)-Komplex. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Chrom(III)-Salz und/oder der Chrom(III)-Komplex ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Chrom(III)-Oxosäuren, Chrom(III)-Halogeniden, Chrom(III)-Aminkomplexen, Chrom(III)-Aquakomplexen, Chrom(III)-Alkoholkomplexen und Chrom(III)-Acidkomplexen, bevorzugt CrF₃, CrCl₃, CrBr₃, CrI₃, weiter bevorzugt Cr₂(SO₄)₃, Cr(OH)SO₄ und Cr₂(SO₄)₃·12 H₂O, CrPO₄, CrPO₄·6H₂O, Cr₂(CO₃)₃.

[0018] Bevorzugt werden die Liganden des Chrom(III)-Komplexes ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Chelatliganden, wie Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, insbesondere Oxal-, Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Pimelin-, Kork-, Azelain-, Sebazinsäure; Maleinsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Äpfelsäure, Ascorbinsäure; Acetylaceton, Harnstoff, Harnstoffderivate; Komplexliganden, bei denen die komplexierende funktionelle Gruppe Stickstoff, Phosphor oder Schwefel enthält, insbesondere -NR₂ und/oder -PR₂, wobei R unabhängig voneinander ein organischer, insbesondere aliphatischer Rest und/oder H ist, und/oder -SR, wobei R ein organischer, insbesondere aliphatischer Rest oder H, ist; Phosphinaten und Phosphinatderivaten; oder deren Mischungen.

[0019] In einer weiteren Ausführungsform umfasst die Chrom(III)-Verbindung Fluorometallat-Anionen, bevorzugt ausgewählt aus Fluorosilicat-, Fluorotitanat- oder Fluorozirconatanionen oder deren Gemischen.

[0020] Hinsichtlich geeigneter Titan- und/oder Zirkonverbindungen kann beispielsweise auf die DE 10 2008 014 465 A1 verwiesen werden.

[0021] Hinsichtlich geeigneter Lanthanverbindungen kann beispielsweise auf die EP 2 463 399 A1 verwiesen werden.

[0022] Die Menge der aktiven Komponente in der Zusammensetzung kann über einen breiten Bereich variiert werden. Beispielsweise kann die Zusammensetzung die aktive Komponente in einer Menge von 10 Gew% bis 80 Gew% oder auch von 20 Gew% bis 70 Gew% enthalten.

[0023] Die Zusammensetzung umfasst vorzugsweise keine Chrom(VI)-Verbindung.

[0024] Wie bereits erläutert, ist die Applikation der bekannten Zusammensetzungen schwierig, insbesondere Aufgrund der geringen Viskosität und der damit geringen

erreichbaren Konzentration der aktiven Komponente in dem auf die Metalloberfläche aufgetragenen Elektrolytfilm. Außerdem kann es aufgrund geringer Filmdicke bei der Applikation der bekannten Zusammensetzungen durch einen Abtrocknungseffekt zu stark variierenden Ionenkonzentrationen bei der Bildung der chemischen Konversionsschicht kommen, so dass eine Kontrolle der Reaktion schwierig ist, was zu unbefriedigenden Korrosionsschutzeigenschaften führen kann.

[0025] Die Viskosität der Zusammensetzung wird durch die Anwesenheit eines Verdickungsmittels auf einen Wert im Bereich von 50 mPa*s bis 2500 mPa*s eingestellt.

[0026] Die Viskosität wird mit einem Rotationsviskosimeter mit Platte-Kegel-Messsystem bei 23°C bestimmt.

[0027] Durch die Einstellung eines geeigneten Viskositätsbereichs wird es ermöglicht, dass die Bildung der Konversionsschicht über eine diffusionskontrollierte Reaktion ablaufen kann. Durch die diffusionskontrollierte Applikation ist die Kinetik des Schichtwachstums durch den Antransport von reaktiven Komponenten und die Einstellung des pH-Wertes an der Grenzfläche gesteuert. Die geeignete Einstellung der Reaktionskinetik bedingt ein rissfreies Wachstum der Konversionsschicht.

Auf diese Weise umgeht das erfindungsgemäße Verfahren die Problematik der Abhängigkeit von Applikationsparametern wie Elektrolytmenge, Auffrischung des Elektrolyten, Abtrocknen des Elektrolyten mit undefinierter Aufkonzentrierung und undefinierten Umwälzprozessen an der Grenzfläche.

[0028] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können übliche Verdickungsmittel eingesetzt werden. Verdickungsmittel, d.h. Additive zur Erhöhung der Viskosität von Lösungen bzw. Flüssigkeiten, sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt. Als bevorzugte Verdickungsmittel können im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise Cellulose, Celluloseether, Stärke, oxidierte Stärke, acetylierte Stärke, oxidierte-acetylierte Stärke, Polyacrylsäure, Polyacrylsäureester, Polyurethane, Polyether, Polyolefin genannt werden. Bevorzugte Cellulosederivate bzw. Celluloseether umfassen beispielsweise Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Methylethylcellulose, Natriumcarboxymethylcellulose oder deren Gemische. Weitere bevorzugte Verdickungsmittel zur Rheologiesteuerung umfassen z.B. Polyethylenglycol, Polypropylenglycol, Polyvinylalkohol sowie Thixotrope, z.B. Kieselsäure.

[0029] In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Zusammensetzung Celluloseether wie z.B. Methylcellulose als Verdickungsmittel.

[0030] Alternativ oder zusätzlich zu den oben genannten Verdickungsmitteln können auch andere, dem Fachmann geläufige Verdickungsmittel verwendet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung jedoch ausschließlich eines oder mehrere der oben genannten Verdickungsmittel.

[0031] Die Menge des Verdickungsmittels in der Zu-

sammensetzung kann über einen breiten Bereich variiert werden. Die Zusammensetzung enthält das Verdickungsmittel in einer Menge von 1 Gew% bis 5 Gew%, bevorzugt von 1 Gew% bis 3 Gew%.

[0032] Der Wassergehalt wird bevorzugt so gewählt, dass eine ausreichende Löslichkeit der aktiven Komponente in der Zusammensetzung vorliegt und außerdem die Zusammensetzung eine für die Applikation auf einer Metalloberfläche vorteilhafte Viskosität aufweist.

[0033] Optional kann die wässrige Zusammensetzung zusätzlich noch ein Lösungsmittel umfassen. Als geeignete Lösungsmittel kommen sowohl organische als auch anorganische Lösungsmittel sowie deren Mischungen in Betracht. Da die aktive Komponente bevorzugt gelöst werden sollte, kommen insbesondere polare anorganische und/oder organische Lösungsmittel in Betracht. Beispielfhaft können Alkohole, Ether oder Ester genannt werden.

[0034] Die Zusammensetzung kann Additive umfassen, insbesondere Additive, die Konversionsreaktion unterstützen.

[0035] Die Additive werden bevorzugt so ausgewählt, dass sie die Konversionsreaktion nicht nachteilig beeinflussen.

[0036] Zusätzlich können auch farbgebende Pigmente zugegeben werden, die allerdings bevorzugt nur die wässrige Zusammensetzung, nicht aber die Konversionsschicht färben.

[0037] Der pH-Wert der Zusammensetzung kann über einen breiten Bereich variiert werden. Als geeigneter pH-Wert kann beispielsweise ein Bereich von 0-8 angegeben werden.

[0038] Da manche aktiven Komponenten wie z.B. gelöste Chrom(III)-Ionen unter basischen Bedingungen unlösliche Verbindungen ausbilden können, kann es bevorzugt sein, dass die Zusammensetzung einen pH-Wert in einem Bereich von 1-7, bevorzugter in einem Bereich von 2-5 oder von 3-4 aufweist.

[0039] In einer Ausführungsform kann die Zusammensetzung deshalb mindestens eine organische und/oder anorganische Säure umfassen.

[0040] Geeignete Metalle, die mit einer chemischen Konversionsschicht versehen werden können, sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt.

[0041] Bevorzugt handelt es sich bei dem Metall um Aluminium, Zink, Magnesium oder Legierungen oder Kombinationen dieser Metalle. Auch Stahl, der optional verzinkt ist, kann als Metall verwendet werden.

[0042] Die Herstellung bzw. Bereitstellung der oben beschriebenen Zusammensetzung kann über herkömmliche, dem Fachmann grundsätzlich bekannte Verfahrensschritte erfolgen.

[0043] Beispielsweise kann zunächst eine wässrige Lösung der aktiven Komponente hergestellt werden, zu der dann das Verdickungsmittel zugegeben wird, bis die erwünschte Viskosität eingestellt ist.

[0044] Wie bereits oben erläutert, sind dem Fachmann geeignete aktive Komponenten für die Ausbildung einer

chemischen Konversionsschicht grundsätzlich bekannt.

[0045] Elektrolyten auf Chrom(III)-Basis für die Ausbildung von Chrom(VI)-freien Chromat-Konvertierungsschichten sind dem Fachmann an sich bekannt. In diesem Zusammenhang kann beispielsweise auf DE 196 38 176 A1 und WO 2007/134152 verwiesen werden, die geeignete Zusammensetzungen für die Ausbildung von Chrom(III)-basierenden-Konvertierungsschichten offenbaren. Als eine bevorzugte Flüssigkeit kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise SurTec® 650 RTU bzw. ChromitAL® TCP-Fertiglösung, vertrieben von der Surtec GmbH, genannt werden. Als weitere beispielhafte kommerziell erhältliche Flüssigkeiten mit einer aktiven Komponente zur Ausbildung einer chemischen Konversionsschicht (d.h. Elektrolyten) können Henkel Alodine 5923 Plus, Henkel Alodine 871 Metalast TCP-HF, Mac Dermid Interlox 338 in den von den Herstellern vorgeschlagenen Konzentrationen genannt werden. In diese Chrom(III)-basierten Flüssigkeiten kann dann das Verdickungsmittel zugegeben werden.

[0046] Wie oben erwähnt, wird in einem nächsten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens die das Verdickungsmittel und die aktive Komponente enthaltende Zusammensetzung auf die Metalloberfläche aufgebracht.

[0047] Das Aufbringen der Zusammensetzung auf die Metalloberfläche kann durch herkömmliche, dem Fachmann grundsätzlich bekannte Verfahrensschritte erfolgen.

[0048] Das Aufbringen der Zusammensetzung kann beispielsweise durch Streichen (z.B. mittels eines Pinsels oder einer Bürste oder eines geeigneten Zahnpachtels), Wischen oder durch Tauch- oder Spritzverfahren erfolgen.

[0049] Die Menge der pro Fläche aufgetragenen Zusammensetzung oder die durchschnittliche Dicke der in Form einer Schicht aufgetragenen Zusammensetzung kann über einen breiten Bereich variiert werden.

[0050] Die Zusammensetzung wird mit einer Flächenbelegung im Bereich von 4 mg Zusammensetzung/cm² Metalloberfläche bis 200 mg Zusammensetzung/cm² Metalloberfläche, bevorzugt von 4 mg Zusammensetzung/cm² Metalloberfläche bis 50 mg Zusammensetzung/cm² Metalloberfläche, bevorzugter von 9 mg Zusammensetzung/cm² Metalloberfläche bis 40 oder auch bis 100 mg Zusammensetzung/cm² Metalloberfläche aufgebracht.

[0051] Die durchschnittliche Schichtdicke der auf die Metalloberfläche aufgetragenen Zusammensetzung kann z.B. 0,05 mm bis 2 mm, bevorzugter 0,1 mm bis 1,5 mm betragen.

[0052] Das Aufbringen der Zusammensetzung kann auch erfolgen, indem ein oder mehrere Tücher mit der Zusammensetzung getränkt werden oder die Zusammensetzung auf ein oder mehrere Tücher aufgetragen wird und anschließend das Tuch bzw. die Tücher auf die zu behandelnde Metalloberfläche aufgelegt und in dieser Position für eine ausreichende Einwirkzeit belassen wer-

den. Hinsichtlich der Applikation mit Hilfe eines oder mehrerer Tücher kann auf die DE 10 2009 036 102 verwiesen werden.

[0053] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, dass die Zusammensetzung auf die zu behandelnde Metalloberfläche nur einmal oder alternativ auch mehrmals aufgebracht wird. Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist aber üblicherweise eine einmalige Applikation ausreichend.

[0054] Bevorzugt wird die Zusammensetzung für eine Einwirkzeit, die für die Ausbildung der Konversionsschicht ausreichend ist, auf der Metalloberfläche belassen und dann abgespült.

[0055] Das Entfernen der Zusammensetzung nach Applikation erfolgt bevorzugt rückstandsfrei von der Oberfläche mittels Abspülen und/oder Abwischen.

[0056] Die Einwirkzeit kann über einen breiten Bereich variiert werden und hängt unter anderem von der Art der Metalloberfläche und der gewünschten Dicke der Konversionsschicht ab. Die Einwirkzeit kann beispielsweise 1-30 Minuten, bevorzugter 3-15 Minuten oder 4-8 Minuten betragen.

[0057] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gebildete Konversionsschicht weist bevorzugt nach dem Salzsprühtest gemäß ASTM B117 eine Korrosionsbeständigkeit von mehr als 72 h auf, bevorzugt mehr als 168 h, weiter bevorzugt mehr als 200 h.

[0058] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Schichtdicke der erzeugten Konversionsschicht in einem breiten Bereich variiert werden. Als beispielhafte Schichtdicke kann ein Bereich von 20 nm bis 500 nm, noch bevorzugter 50 nm bis 150 nm angegeben werden.

[0059] Das erfindungsgemäße Verfahren ist für die Behandlung einer Vielzahl von Metallen geeignet. Vorzugsweise werden die Metalle ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminium, Zink, Magnesium oder Legierungen oder Kombinationen dieser Metalle. Auch Stahl, der optional verzinkt ist, kann als Metall verwendet werden.

[0060] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Metall um im Flugzeugbau eingesetzte Aluminiumlegierungen, insbesondere aus den Klassen AA2xxx, AA7xxx, AA5xxx, AA6xxx, AlLi und AlMgSc.

[0061] Das präzise Auftragen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung auf eine zu behandelnde Metalloberfläche kann durch Einstellen einer geeigneten Viskosität erheblich erleichtert werden. Außerdem können sowohl Dicke als auch die Gleichmäßigkeit der auf die Metalloberfläche aufgetragenen Zusammensetzung besser kontrolliert werden.

[0062] Wie bereits oben erwähnt, handelt es sich bei der Bildung der Konversionsschicht nach dem erfindungsgemäßen Verfahren um eine diffusionskontrollierte Reaktion. Durch die diffusionskontrollierte Applikation ist die Kinetik des Schichtwachstums durch den Antransport von reaktiven Komponenten und die Einstellung des

pH-Wertes an der Grenzfläche gesteuert. Die geeignete Einstellung der Reaktionskinetik bedingt ein rissfreies Wachstum der Konversionsschicht. Auf diese Weise umgeht das erfindungsgemäße Verfahren die Problematik der Abhängigkeit von Applikationsparametern wie Elektrolytmenge, Auffrischung des Elektrolyten, Abtrocknen des Elektrolyten mit undefinierter Aufkonzentrierung und undefinierten Umwälzprozessen an der Grenzfläche.

[0063] Das erfindungsgemäße Verfahren erfordert für zufrieden stellende Korrosionsschutzeigenschaften eine lediglich einmalige Applikation und ist vom Fertigungspersonal leicht durchführbar.

[0064] Weiterhin offenbart eine chemische Konversionsschicht auf einer Metalloberfläche, die durch das oben beschriebene Verfahren erhältlich ist.

[0065] Außerdem offenbart die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung bei der Ausbildung einer chemischen Konversionsschicht auf einer Metalloberfläche.

Beispiele

Beispiel 1:

[0066] Die Viskosität eines Chrom(III)-basierten Elektrolyt (ChromitAl SurTec 650, 50 %) wurde durch Zugabe von 1 bis 2 Gew% Methylcellulose (Methocel 65HG) auf einen Wert von 60 mPa*s eingestellt. Die Applikation erfolgte mit einem Pinsel (etwa 10 mg Zusammensetzung/cm²). Die Einwirkzeit auf einer geschliffenen AA2024 Oberfläche betrug 4-8 min. Anschließend wurde der Elektrolyt von der behandelten Metalloberfläche vollständig abgespült. In einem Salzsprühtest nach ASTM B 117 zeigte sich eine Korrosionsbeständigkeit von mehr als 168 Stunden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur diffusionskontrollierten Ausbildung einer chemischen Konversionsschicht auf einer Metalloberfläche, umfassend die Bereitstellung einer wässrigen Zusammensetzung, die mindestens eine aktive Komponente, ausgewählt aus Chrom(III)-Verbindungen, Vanadium(IV)-Verbindungen, Phosphormolybdänsäure, Titan-Verbindungen, Zirkon-Verbindungen, Lanthan-Verbindungen oder deren Kombinationen oder Gemischen, und 1 bis 5 Masse% von mindestens einem Verdickungsmittel enthält und eine Viskosität im Bereich von 50 mPa*s bis 2500 mPa*s aufweist, und das Aufbringen der Zusammensetzung in einer Menge von 4 mg bis 200 mg pro cm² auf die Metalloberfläche.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung keine Chrom(VI)-Verbindung enthält.

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Verdickungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Zellulose, Zelluloseether, Stärke, oxidierte Stärke, acetylierte Stärke, oxidierte-acetylierte Stärke, Polyacrylsäure, Polyacrylsäureester, Polyurethane, Polyether, Polyolefin, oder Kombinationen davon.
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Metall ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Aluminium, Zink, Magnesium, Stahl, oder Legierungen dieser Metalle.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Zusammensetzung durch Streichen oder Wischen auf die Metalloberfläche aufgebracht wird, und/oder durch Auflegen eines mit der Zusammensetzung versehenen oder getränkten Tuchs auf die Metalloberfläche aufgebracht wird, wobei bevorzugt nur eine einmalige Applikation der Zusammensetzung erfolgt.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Zusammensetzung nach einer für die Ausbildung der Konversionsschicht ausreichenden Einwirkzeit von der Metalloberfläche abgespült wird.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Zusammensetzung für eine Einwirkzeit von 1-30 min auf der Metalloberfläche belassen und dann abgespült wird.

Claims

1. Process for diffusion-controlled formation of a chemical conversion layer on a metal surface, comprising the providing of an aqueous composition which includes at least one active component selected from chromium(III) compounds, vanadium(IV) compounds, phosphomolybdic acid, titanium compounds, zirconium compounds, lanthanum compounds or combinations or mixtures thereof, and 1% to 5% by mass of at least one thickener and has a viscosity in the range from 50 mPa*s to 2500 mPa*s, and the applying of the composition in an amount of 4 mg to 200 mg per cm² to the metal surface.
2. Process according to Claim 1, wherein the composition does not contain any chromium(VI) compound.
3. Process according to either of the preceding claims, wherein the thickener is selected from the group consisting of cellulose, cellulose ethers, starch, oxidized starch, acetylated starch, oxidized-acetylated starch, polyacrylic acid, polyacrylic esters, polyurethanes, polyethers, polyolefin, or combinations

thereof.

4. Process according to any of the preceding claims, wherein the metal is selected from the group consisting of aluminium, zinc, magnesium, steel, or alloys of these metals.
5. Process according to any of the preceding claims, wherein the composition is applied to the metal surface by painting or wiping, and/or is applied to the metal surface by applying a cloth provided or soaked with the composition, with preferably just a single application of the composition.
6. Process according to any of the preceding claims, wherein the composition is rinsed off the metal surface after a contact time sufficient for the formation of the conversion layer.
7. Process according to any of the preceding claims, wherein the composition is left on the metal surface for a contact time of 1-30 min and then rinsed off.

Revendications

1. Procédé de formation contrôlée par diffusion d'une couche de conversion chimique sur une surface métallique, comprenant la préparation d'une composition aqueuse, qui contient au moins un composant actif, choisi parmi les composés de chrome (III), les composés de vanadium (IV), l'acide phosphomolybdique, les composés de titane, les composés de zirconium, les composés de lanthane ou leurs combinaisons ou mélanges, et 1 à 5 % en masse d'au moins un épaississant, et présente une viscosité dans la plage allant de 50 mPa*s à 2 500 mPa*s, et l'application de la composition en une quantité de 4 mg à 200 mg par cm² sur la surface métallique.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la composition ne contient pas de composé de chrome (VI).
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'épaississant est choisi dans le groupe constitué par la cellulose, les éthers de cellulose, l'amidon, l'amidon oxydé, l'amidon acétylé, l'amidon oxydé-acétylé, l'acide polyacrylique, les esters de l'acide polyacrylique, les polyuréthanes, les polyéthers, les polyoléfinés ou leurs combinaisons.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le métal est choisi dans le groupe constitué par l'aluminium, le zinc, le magnésium, l'acier ou les alliages de ces métaux.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la composition est appliquée par peinture ou balayage sur la surface métallique, et/ou par application d'un tissu muni de ou imprégné avec la composition sur la surface métallique, seule une application à une reprise de la composition ayant de préférence lieu. 5
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la composition est rincée de la surface métallique après un temps d'action suffisant pour la formation de la couche de conversion. 10
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la composition est laissée pendant un temps d'action de 1 à 30 minutes sur la surface métallique, puis rincée. 15

20

25

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 19638176 A1 [0006] [0045]
- WO 2007134152 A [0006] [0045]
- WO 02055758 A2 [0010]
- US 2006237098 A1 [0011]
- DE 102008014465 A1 [0020]
- EP 2463399 A1 [0021]
- DE 102009036102 [0052]