

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 126 498
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 84200397.2

(51) Int. Cl.³: **C 23 F 7/08, B 05 D 3/00**

(22) Anmeldetag: 20.03.84

(30) Priorität: 26.04.83 DE 3315019

(71) Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT AG,**
Reuterweg 14 Postfach 3724, D-6000 Frankfurt/M.1 (DE)(84) Benannte Vertragsstaaten: **DE IT NL SE**(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 28.11.84
Patentblatt 84/48(71) Anmelder: **Société Continentale Parker, 51, Rue Pierre,**
F-92111 Clichy (FR)(84) Benannte Vertragsstaaten: **BE FR**(72) Erfinder: **Jörns, Peter, Friedrichstrasse 55,**
D-6000 Frankfurt am Main (DE)
Erfinder: **Rausch, Werner, Dr., Ursemerstrasse 43,**
D-6370 Oberursel (DE)
Erfinder: **Rossmann, Gisela, Habsburger Allee 69,**
D-6000 Frankfurt am Main (DE)(84) Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR IT NL SE**(74) Vertreter: **Fischer, Ernst, Dr., Reuterweg 14,**
D-6000 Frankfurt am Main 1 (DE)

(54) Verfahren zum Korrosionsschutz von Metallen.

(57) Bei einem verbesserten Verfahren zum Korrosionsschutz von Metallen, insbesondere von Eisen und Stahl, erzeugt man auf der Metalloberfläche zunächst eine Phosphatschicht mit einem Flächengewicht von mindestens 8 g/m². Dann werden mittels einer wässrigen Lösung oder Dispersion eines kationischen Kunstharzes stromlos mindestens 8 g/m², vorzugsweise maximal 40 g/m², Kunstharz aufgebracht und eingebrannt.

Die wässrige Lösung oder Dispersion des kationischen Kunstharzes kann zusätzlich aus der Lack- und Farbformulierung bekannte Zusätze und Modifizierungsmittel enthalten. Die Aufbringung des Kunstharzes kann durch mindestens zweimaliges Benetzen mit kurzzeitigem Zwischentrocknen und abschliessendem Einbrennen erfolgen. Eine Vorbehandlung der Phosphatschicht vor dem Aufbringen des kationischen Kunstharzes mit einem Cr-(VI)haltigen wässrigen Passivierungsmittel sowie eine Nachbehandlung im Anschluss an das Einbrennen des kationischen Kunstharzes mit Korrosionsschutzöl sind vorteilhaft.

EP 0 126 498 A1

Prov. Nr. 9010 M

Verfahren zum Korrosionsschutz von Metallen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Korrosionsschutz von Metallen, insbesondere von Eisen und Stahl, durch Aufbringen einer Phosphatschicht und Imprägnieren der Phosphatschicht mit organischem Kunstharz.

Es ist bekannt, auf Metalloberflächen Schutzüberzüge aufzubringen, um die Korrosionsbeständigkeit zu verbessern. Hierzu werden üblicherweise die Metalloberflächen mit Lösungen in Berührung gebracht, die einen Phosphatüberzug ausbilden.

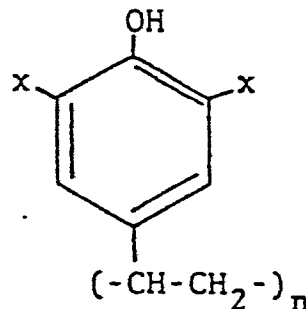
Die Erzeugung der Phosphatüberzüge geschieht im allgemeinen nach dem Verfahrensschema

Reinigung,
Wasserspülung,
Bildung des Phosphatüberzuges,
Wasserspülung.

Zur weiteren Verbesserung des so erhaltenen Phosphatüberzuges ist es üblich, eine Behandlung mit einer Nachbehandlungslösung anzuschließen. Neben der Nachspülung mit Lösungen auf Chromatbasis ist es zur Nachbehandlung von

Phosphatüberzügen bekannt, eine nicht zusammenhängende Dichtungsschicht eines hydrophobmachenden Mittels, z.B. unter Verwendung organischer Stoffe, etwa auf Basis Polyisocyanat modifizierter Harzkondensationsprodukte (DE-AS 11 47 820) zu erzeugen bzw. mit trochnenden Ölen oder niedrigviskosen Lacken abzudichten (H. Fortmann "Nachbehandlungsverfahren phosphatierter Eisenteile", Metallwaren-Industrie und Galvanotechnik MSV Nr. 6 (1943), Seite 229). Diese Mittel konnten sich jedoch gegenüber den chromhaltigen Nachbehandlungslösungen aus Gründen niederer Qualität nicht durchsetzen. Zudem führten zahlreiche dieser Mittel nicht zu brauchbaren Ergebnissen.

Weiterhin ist es bekannt, chemisch aufgebraachte Umwandlungsüberzüge, insbesondere Phosphatüberzüge, auf Metallen mittels Lösungen nachzubehandeln, die eine Poly-4-vinylphenolverbindung der Formel



enthält. Hierbei sind

- n eine Zahl zwischen 5 und 100,
- x unabhängig voneinander Wasserstoff und/oder CRR_1OH -Gruppen mit R und R_1 = Wasserstoff, aliphatischem und/oder aromatischem Rest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen (DE-OS 31 46 265).

Der pH-Wert der zum Einsatz kommenden Lösung liegt üblicherweise im alkalischen Bereich, was bei der Behandlung von mit Umwandlungsüberzügen versehenen Metalloberflächen

gegebenenfalls mit dem Nachteil einer teilweisen Schichtablösung verbunden sein kann.

Schließlich ist es auch bekannt, Phosphatschichten zunächst mit Cr-(VI)haltigen Lösungen nachzuspülen, ein Vorgang der üblicherweise zum Phosphatierprozeß gerechnet wird, und dann mit anorganischen Verbindungen, Ölen, Wachsen oder Lacken nachzubehandeln (W. Rausch, "Die Phosphatierung von Metallen" Eugen G. Leuze Verlag, Saalgau Württ. 1974, Seite 120). Obgleich diese Behandlungen einen Korrosionsschutz verleihen, der bis an den Schutzwert von verzinkten, chromatierten Oberflächen heranreicht, sind sie bei höheren Beanspruchungen nicht mehr zufriedenstellend. Nachteilig ist auch, daß diese Art Imprägnierung häufig flüssige, weiche bis halbharte Filme von nur geringer Abriebbeständigkeit liefert.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren bereitzustellen, das die Nachteile der bekannten Verfahren nicht aufweist und Oberflächen mit ausgezeichnetem Korrosionsschutz sowie hoher Abriebbeständigkeit liefert.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man auf der Metalloberfläche zunächst eine Phosphatschicht mit einem Flächengewicht von mindestens 8 g/m^2 erzeugt und mittels einer wäßrigen Lösung oder Dispersion eines kationischen Kunstharzes stromlos mindestens 8 g/m^2 Kunstharz aufbringt und einbrennt.

Überraschenderweise führt gerade die Kunstharzbeschichtung derartig dicker Phosphatschichten zu Erzeugnissen mit sehr hohen Korrosionsschutzwerten, was im Gegensatz zu der herrschenden Meinung steht, daß mit Kunstharz zu behandelnde Phosphatschichten dünn sein sollen (vgl. z.B. W. Rausch "Die Phosphatierung von Metallen" Eugen G. Leuze Verlag, Saalgau Württ. 1974, Seite 142).

Eine vorteilhafte Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, maximal 40 g/m^2 Kunstharz aufzubringen. Höhere Auftragsgewichte liefern praktisch keinen zusätzlichen Korrosionsschutz mehr.

Zur Erzeugung der Phosphatschichten werden an sich bekannte Phosphatierverfahren mit Zink, Zink + Eisen, Mangan, Mangan + Zink, Mangan + Eisen, Mangan + Zink + Eisen, Zink + Calcium und Zink + Calcium + Eisen als schichtbildende Kationen verwendet.

Zur Modifizierung der Schichtbildung können im Phosphatierbad noch weitere Kationen, z.B. Ni, Cu, Mg, Alkali, Ammonium, zugegen sein. Bei den nicht beschleunigten Langzeitphosphatierverfahren ist Phosphat das einzige Anion in der sauren, wäßrigen Phosphatierlösung. Zur Beschleunigung der Schichtbildung und zur Einstellung der erforderlichen Azidität sind in den Bädern häufig noch weitere Anionen, z.B. Nitrat, Nitrit, Chlorid, Sulfat, Chlorat, Fluorid, komplexes Fluorid, Zitrat, anwesend.

Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich insbesondere die Phosphatierbäder, in denen mindestens ein erheblicher Anteil des während der Schichtbildung abgebeizten Eisens als zweiwertiges Eisen in Lösung bleibt.

Die Konzentration der Phosphatierbäder wird vorzugsweise zwischen 20 und 120 Punkten gewählt. Die Anwendungstemperatur liegt meist im Bereich von 40 bis 98 °C. Zur Schichtbildung wird das Tauchverfahren vorgezogen, weil es in einfacherer Weise als das Spritzverfahren die Einhaltung der in der Erfindung geforderten Schichtgewichtsgrenze erlaubt. Die Phosphatierzeiten betragen üblicherweise 4 bis 30 min.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren zur Imprägnierung benutzten kationischen Kunstharze können mit organischen Säuren oder Phosphorsäure teilweise oder voll neutralisiert in dem wäßrigen Medium als Emulsion, Dispersion und/oder kolloidale Lösung vorliegen. Der Festkörpergehalt beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew. %.

Die kationischen Kunstharze werden aus der Gruppe der Polykondensations- und Polymerisationsharze ausgewählt und erhalten ihre kationische Funktion z.B. durch basische Stickstoff-enthaltende Gruppen, die nach Zugabe von Säure im wäßrigen Medium Kationen bilden. Kationische Acrylatharze sind beispielsweise durch Einpolymerisation von N, N-Dimethylaminoäthylmethacrylat erhältlich. Ferner lassen sich kationische Harze durch Umsetzung von Mannich-Basen des Bisphenols A mit Epoxidharzen herstellen. Besonders gut sind modifizierte Epoxidharze für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet, die durch Addition eines Amins säurelöslich gemacht wurden und bei denen durch Addition eines halbseitig verkappten Diisocyanats während des Einbrennens eine Vernetzung ermöglicht ist.

Weiterhin ist es vorteilhaft, das kationische Kunstharz aus einer wäßrigen Lösung oder Dispersion aufzubringen, die zusätzlich aus der Lack- und Farbformulierung bekannten Zusätze und Modifizierungsmittel, wie Farb-, Füll- und Korrosionsschutzpigmente, lösliche Korrosionsinhibitoren, organische Lösungsmittel und/oder Additive für einen verbesserten Filmverlauf sowie zur Unterstützung des Vernetzungsvorganges beim Einbrennen, enthalten.

Für das erfindungsgemäße Verfahren sind u.a. auch die Lackformulierungen geeignet, die für die kathodische Elektrotauchlackierung von Metallen Verwendung finden. Im Rahmen der Erfindung werden sie mit Erfolg als kationisches Kunstharz enthaltendes wäßriges Medium ohne Anwendung elektrischen Stromes eingesetzt.

Die Aufbringung des organischen Imprägnierfilms erfolgt durch Benetzung der phosphatierten Oberfläche mit der das kationische Kunstharz enthaltenden wäßrigen Lösung oder Dispersion. Die Benetzung kann durch Aufspritzen, Übergießen, Eintauchen und gegebenenfalls anschließendes Abschleudern von überschüssiger Flüssigkeit durchgeführt werden.

Um zu vermeiden, daß nach einmaliger Benetzung Fehlstellen im organischen Film zurückbleiben bzw. wenn hohe Auflagegewichte beabsichtigt sind, sieht eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung vor, das kationische Kunstharz durch mindestens zweimaliges Benetzen mit kurzzeitigem Zwischentrocknen und abschließendem Einbrennen aufzubringen.

Die Zwischentrocknung sollte soweit geführt werden, bis der Film eine ausreichende mechanische Festigkeit erreicht hat.

Das den Auftrag des kationischen Kunstharzes abschließende Einbrennen erfolgt üblicherweise bei Objekttemperaturen zwischen 160 und 200 °C und Haltezeiten von 5 bis 30 min.

Eine vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung besteht darin, zur weiteren Verbesserung des Korrosionsschutzes die Phosphatschicht vor dem Aufbringen des kationischen Kunstharzes mit an sich bekannten Cr(VI)-haltigen wäßrigen Passivierungsmitteln nachzubehandeln. Sie können auf Basis von Chromsäure, Chromchromat, Alkalidichromat und dergleichen formuliert sein.

Eine Nachbehandlung im Anschluß an das Einbrennen des kationischen Kunstharzes mit einem Korrosionsschutzöl stellt eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung

dar. Hierdurch wird der Korrosionsschutz häufig weiter heraufgesetzt und der Oberfläche, insbesondere nach Behandlung als Schüttgut, ein ansprechendes gleichmäßig glänzendes Aussehen vermittelt. Eine anschließende Lackierung ist nicht vorgesehen.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zum hochwertigen Korrosionsschutz von Massenteilen aus dem funktionellen Bereich. Typische Werkstücke sind Schrauben, Muttern, Unterlegscheiben, Federn, Befestigungselemente, Bremssteile und dergleichen. Der Schutzwert der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Schichten liegt meist deutlich über dem von chromatierten, elektrolytisch erzeugten Zink- und Cadmiumschichten.

Ein für das erfindungsgemäße Verfahren typischer Verfahrensgang umfaßt beispielsweise folgende Arbeitsstufen:

1. Entfettung: Stark alkalischer, wäßriger Tauchreiniger; wäßriger Spritzreiniger, organische Lösungsmittel;
2. Spülung mit Wasser;
3. Entrostung und Entzunderung: Wäßrige Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure, gegebenenfalls auch Strahlen oder Schleifen;
4. Spülung mit Wasser;
5. Vorspülung: Warmwasser, gegebenenfalls unter Zusatz von Aktivierungsmittel;
6. Phosphatierung;
7. Spülung mit Wasser;

8. Passivierende Nachspülung: Chrom(VI)-Chrom(III)-haltiges, wäßriges Nachspülmittel;
9. Trocknung (falls gewünscht);
10. Imprägnierung mit kationischem Kunstharz:
Pigmentierte Lösung/Emulsion eines kationischen, modifizierten Kunstharzes; Festkörpergehalt: 25 %; 25 °C;
1 min Tauchen, danach Antrocknen an der Luft; noch einmal 1 min Tauchen;
11. Aushärtung des Imprägnierungsfilms: 20 min Einbrennen bei 185 °C Objekttemperatur.

Die unter 1. genannte Entfettung bzw. die Entrostung und Entzunderung gemäß 3. können entfallen, wenn die zu behandelnden Teile fettfrei bzw. rost- oder zunderfrei sind.

Nach vorstehendem Arbeitsgang behandelte Stahlteile zeigen erst nach 800 bis 1000 Std. Salzsprühtest SS DIN 50021 beginnende Rostbildung. Wenn anstelle der kationischen Imprägnierung Rostschutzöle bzw. Rostschutzwachse auf die genannten Phosphatschichten aufgebracht werden, ist erste Rostbildung je nach verwendetem Rostschutzmittel nach 80 bis 500 Std. zu beobachten.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Korrosionsschutz von Metallen, insbesondere von Eisen und Stahl, durch Aufbringen einer Phosphatschicht und Imprägnieren der Phosphatschicht mit organischem Kunstharz, dadurch gekennzeichnet, daß man auf der Metalloberfläche zunächst eine Phosphatschicht mit einem Flächengewicht von mindestens 8 g/m^2 erzeugt und mittels einer wäßrigen Lösung oder Dispersion eines kationischen Kunstharzes stromlos mindestens 8 g/m^2 Kunstharz aufbringt und einbrennt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man maximal 40 g/m^2 Kunstharz aufbringt und einbrennt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das kationische Kunstharz aus einer wäßrigen Lösung oder Dispersion aufbringt, die zusätzlich aus der Lack- und Farbformulierung bekannte Zusätze und Modifizierungsmittel, wie Farb-, Füll- und/oder Korrosionsschutzpigmente, lösliche Korrosionsinhibitoren, organische Lösungsmittel und/oder Additive für einen verbesserten Filmverlauf sowie zur Unterstützung des Vernetzungsvorganges beim Einbrennen enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das kationische Kunstharz

durch mindestens zweimaliges Benetzen mit kurzzeitigem Zwischentrocknen und abschließendem Einbrennen aufbringt.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Phosphatschicht vor dem Aufbringen des kationischen Kunstharzes mit einem Cr-(VI)haltigen wäßrigen Passivierungsmittel behandelt.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man im Anschluß an das Einbrennen des kationischen Kunstharzes eine Nachbehandlung mit Korrosionsschutzöl durchführt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0126498

Nummer der Anmeldung

EP 84 20 0397

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)														
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 93, Nr. 2, 14. Juli 1980, Seite 231, Nr. 11834w, Columbus, Ohio, USA; & JP - A - 79 148 139 (NIPPON STEEL CORP.; KOBE STEEL, LTD.) 20.11.1979 * Zusammenfassung *	1-3	C 23 F 7/08 B 05 D 3/00														
Y	DE-A-2 432 593 (NIPPON PAINT) * Ansprüche 1,5,8; Seite 31, Beispiel 10 *	1-3															
P,A	EP-A-0 091 166 (METALLGESELLSCHAFT AG & SOCIETE CONTINENTALE PARKER) * Ansprüche *	1															
A	CH-A- 595 459 (ZBROJOVKA BRNO NARODNI PODNIK) * Ansprüche *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³) C 23 F 7/00 B 05 D 3/00 C 25 D 13/00														
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 01-08-1984	Prüfer TORFS F.M.G.														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : nichtschriftliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : nichtschriftliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : nichtschriftliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	