

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑳ Anmeldenummer: **89115352.0**

⑤① Int. Cl.⁵: **C23C 18/18 , C23C 26/00**

㉔ Anmeldetag: **19.08.89**

③① Priorität: **27.08.88 DE 3829154**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.03.90 Patentblatt 90/10

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE

⑦① Anmelder: **GERHARD COLLARDIN GMBH**
Widdersdorfer Strasse 215 Postfach 30 04 09
D-5000 Köln 30(DE)

⑦② Erfinder: **Finnenthal, Cornelia**
Am Buschfeld 48
D-5010 Bergheim-Fliesteden(DE)
Erfinder: **Roland, Wolf-Achim, Dr.**
Spreestrasse 60
D-5660 Solingen 11(DE)
Erfinder: **Morlock, Roland, Dr.**
Am Hofhecker Weg 31
D-5010 Bergheim 12 (Glessen)(DE)

⑤④ **Chromfreies Verfahren zur Vorbehandlung von metallischen Oberflächen vor einer Beschichtung mit organischen Materialien.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vorbehandlung metallischer Oberflächen vor der Beschichtung mit organischen Materialien. Die zunächst gereinigten, gebeizten und dekapierten Oberflächen werden mit wäßrigen Lösungen und/oder Dispersionen von Aluminium-Zirkon-Komplexen in Kontakt gebracht, die als Reaktionsprodukt einer chelatisierten Aluminiumeinheit, eines organofunktionellen Liganden und eines Zirkonylhalogenids erhältlich sind, wobei der organofunktionelle Ligand chemisch an die chelatisierte Aluminiumeinheit und die Zirkoniumeinheit gebunden ist. Erfindungsgemäß werden die Oberflächen vor der Beschichtung mit organischen Materialien einer nachfolgenden Behandlung mit wäßrigen Lösungen oder Emulsionen und/oder Dispersionen eines oder mehrerer anorganischer und/oder organischer Filmbildner unterworfen.

EP 0 356 855 A2

Chromfreies Verfahren zur Vorbehandlung von metallischen Oberflächen vor einer Beschichtung mit organischen Materialien

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vorbehandlung metallischer Oberflächen, bei dem man zunächst die gereinigten, gebeizten und dekapierten Oberflächen mit einer wäßrigen Lösung und/oder Dispersion von Aluminium-Zirkon-Komplexen in Kontakt bringt, wobei man die Oberflächen einer nachfolgenden Behandlung mit wäßrigen Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen eines oder mehrerer anorganischer und/oder organischer Filmbildner vor der Beschichtung mit organischen Materialien unterwirft.

Die Verwendung von Chromaten oder Chromsäure in wäßrigen Lösungen zur Erzeugung von Konversionsschichten auf Oberflächen aus Aluminium, Aluminiumlegierungen, Zink, Cadmium, Magnesium, Stahl und/oder verzinktem und legierungsverzinktem Stahl ist seit langem Stand der Technik.

Die Konversionsschichten verbessern wesentlich die Haftung und die korrosionshemmende Wirkung nachfolgender Beschichtungen mit organischen Materialien, wie beispielsweise Lackierungen, Pulverschichten oder Folien. Daher werden die Konversionsschichten insbesondere auf Aluminium, seinen Legierungen und auf Zink auch als korrosionshemmende Überzüge ohne eine nachfolgende Beschichtung eingesetzt. Ein weiteres bekanntes Einsatzgebiet von Chromaten und Chromsäure ist die Nachspülung von Zinkphosphat- und Eisenphosphatkonversionsschichten auf Stahl und verzinktem Stahl. Auch hier bewirkt diese Nachbehandlung eine deutliche Verbesserung der Haftung nachfolgender Beschichtungen mit organischen Materialien und eine Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit der beschichteten metallischen Oberflächen.

Bei der Vorbehandlung von Aluminium vor einer Beschichtung mit organischen Materialien wird üblicherweise der folgende Verfahrensablauf angewendet:

1. Reinigen in relativ milden, alkalischen, wäßrigen Lösungen,
2. Spülen in Frischwasser,
3. Beizen in starkalkalischen Lösungen,
4. Spülen in Frischwasser,
5. Dekapieren in sauren Lösungen,
6. Spülen in Frischwasser,
7. Chromatieren mit Chromat- und/oder Chromsäure-haltigen Lösungen,
8. Spülen in Frischwasser,
9. Spülen in vollentsalztem Wasser und
10. Trocknen der Konversionsschichten.

Aufgrund der toxischen Eigenschaften von Chrom-(VI)-Verbindungen müssen die bei der Kontrolle und Entsorgung der Bäder anfallenden Abwässer einer speziellen aufwendigen Behandlung unterzogen werden.

Dies gilt ebenso für die Abwässer aus den obengenannten Spülbädern, die mit Chrom-(VI)-Verbindungen belastet sind. Die besonders kritischen toxischen Eigenschaften von Chromaten und Chromoxiden in Form atembare Stäube und Aerosole bedingen bei der Herstellung und Verwendung der Vorbehandlungschemikalien strikte Vorsichtsmaßnahmen zum Schutz der in der Produktion Beschäftigten. Die bei der Produktion anfallenden Abwässer müssen daher zum Schutz der Umwelt ebenso speziell aufwendig behandelt werden.

Aus den obengenannten Gründen hat es in der Vergangenheit nicht an Versuchen gefehlt, die Chrom-(VI)-Verbindungen bei der Vorbehandlung von Metallen vor einer Beschichtung mit organischen Materialien durch andere, weniger oder nicht toxische Verbindungen zu ersetzen.

Für die Vorbehandlung von Aluminium sind beispielsweise Verfahren auf der Basis Chrom-(III)-Verbindungen oder auf der Basis von Verbindungen des Zirkons und/oder Titans bekannt und bereits teilweise im praktischen technischen Einsatz. In der Literatur wurde auch über die korrosionshemmende Wirkung von Molybdaten und Wolframaten berichtet. Auf dieser Basis existieren jedoch keine in der Praxis eingesetzten Verfahren.

Die obengenannten Verfahren auf der Basis von Chrom-(III)-Verbindungen sowie auf der Basis von Zirkon- und Titan-Verbindungen haben sich entweder nur auf Spezialgebieten durchsetzen können, oder sie sind, was die erreichte Qualität oder die universelle Einsatzmöglichkeit betrifft, nicht mit den Verfahren auf der Basis von Chrom-(VI)-Verbindungen vergleichbar. Gleiches gilt für das Einsatzgebiet von Nachspülungen für Zink- und Eisenphosphatkonversionsschichten.

Aufgrund neuerer Entwicklungen ist jedoch eine Stoffklasse für die Verwendung in wäßrigen Lösungen zur Vorbehandlung von Metallen vor einer Beschichtung mit organischen Materialien interessant geworden, wobei es sich um metallorganische Verbindungen handelt. In der Vergangenheit verbot sich der Einsatz

metallorganischer Verbindungen in wäßriger Lösung, da praktisch alle bekannten Vertreter dieser Stoffklasse in wäßriger Lösung mehr oder weniger stark hydrolysierten.

In US-PS 4 650 526 ist ein Verfahren zur Behandlung von phosphatierten Metalloberflächen vor einer Beschichtung mit organischen Materialien beschrieben. Insbesondere wird die Verwendung bestimmter metallorganischer Verbindungen in Nachspüllösungen zur Verbesserung der Haftung nachfolgender organischer Beschichtungen beschrieben. Es handelt sich hierbei um Aluminium-Zirkon-Komplexe, die von der Fa. Cavedon Chemical Co. unter der Bezeichnung "CAVCOMOD" vertrieben werden. Die Herstellung der Aluminium-Zirkon-Komplexe wird in den US-Patenten 4,539,048 und 4,539,049 beschrieben.

Ausgangspunkt der vorliegenden Erfindung waren die in der US-PS 4,650,526 beschriebenen Aluminium-Zirkon-Komplexe. Es zeigte sich, daß eine Behandlung von Aluminium mit den Aluminium-Zirkon-Komplexen allein keine akzeptablen Haftungs- und Korrosionsschutzwerte im Vergleich zu einer auf Chrom-(VI)-Verbindungen basierten "klassischen" Vorbehandlung erzielen ließ.

Demgemäß bestand eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, das Verfahren zur Vorbehandlung metallischer Oberflächen vor der Beschichtung mit organischen Materialien zu verbessern.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, akzeptable Haftungs- und Korrosionsschutzwerte von Oberflächen vor der Beschichtung mit organischen Materialien zu erreichen.

Erfindungsgemäß werden die vorgenannten Aufgaben gelöst durch die kombinierte Anwendung der obengenannten Aluminium-Zirkon-Komplexe mit einem organischen und/oder anorganischen Filmbildner. Insbesondere auf Aluminium und seine Legierungen lassen sich Konversionsschichten mit sehr guten Haftungs- und verbesserten Korrosionsschutz-Eigenschaften für nachfolgende organische Beschichtungen herstellen.

In einer ersten Ausführungsform betrifft die Erfindung somit ein Verfahren zur Vorbehandlung metallischer Oberflächen, wobei man zunächst die gereinigten, gebeizten und dekapierten Oberflächen mit einer wäßrigen Lösung und/oder Dispersion von Aluminium-Zirkon-Komplexen in Kontakt bringt, die als Reaktionsprodukt einer chelatisierten Aluminiumeinheit, eines organofunktionellen Liganden und eines Zirkonylhalogenids erhältlich sind, wobei der organofunktionelle Ligand chemisch an die chelatisierte Aluminiumeinheit und die Zirkoneinheit gebunden ist, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen einer nachfolgenden Behandlung mit wäßrigen Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen eines oder mehrere anorganischer und/oder organischer Filmbildner vor der Beschichtung mit organischen Materialien unterwirft.

Hierbei wurde gefunden, daß eine Behandlung von Aluminium allein mit den obengenannten Aluminium-Zirkon-Komplexen, wie in US-PS 4,650,526 beschrieben, ohne einen zusätzlichen organischen und/oder anorganischen Filmbildner allenfalls Verbesserungen der Haftung und des Korrosionsschutzwertes einer nachfolgenden organischen Beschichtung bewirkt, wenn man mit unbehandeltem, nur gereinigtem Substrat vergleicht. Akzeptable Haftungs- und Korrosionsschutzwerte im Vergleich zu einer auf Chrom-(VI)-Verbindungen basierten Vorbehandlung lassen sich jedoch nur mit der erwähnten Kombination aus Aluminium-Zirkon-Komplexen und organischen und/oder anorganischen Filmbildnern erzielen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden metallische Oberflächen aus Aluminium, Aluminiumlegierungen, Zink, Cadmium, Magnesium, Stahl und/oder verzinktem und Legierungs-verzinktem Stahl eingesetzt.

Die obengenannten Aluminium-Zirkon-Komplexe, wie in US-PS 4,650,526 beschrieben, können durch Spritzen, Tauchen, Fluten, Aufwalzen und/oder Aufrollen mit den Oberflächen in Kontakt gebracht werden.

Die Aluminium-Zirkon-Komplexe sind als Reaktionsprodukt einer chelatisierten Aluminiumeinheit, eines organofunktionellen Liganden und eines Zirkonylhalogenids erhältlich, wobei

(1) die Aluminiumeinheit durch die allgemeine Formel (I) $\text{Al}_2(\text{OR}_1\text{O})_a\text{A}_b\text{B}_c$ (I)

wiedergegeben ist, wobei

A oder B für OH oder Fluor, Chlor, Brom und/oder Jod steht a, b und c ganze Zahlen sind und $2a + b + c$ gleich 6 ist und (OR_1O) steht für

(a) eine α , β - oder α , γ -Glykolgruppe und R_1 für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder

(b) einen α -Hydroxycarbonsäurerest der allgemeinen Formel (II)

$-\text{OCH}(\text{R}_3)\text{COO}-$ (II)

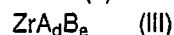
worin

R_3 für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen steht,

(2) der organofunktionelle Ligand für

einen Alkyl- oder Alkenylrest, eine Alkyl- oder Aralkylcarbonsäure mit jeweils 2 bis 36 C-Atomen, eine aminofunktionelle Carbonsäure mit 2 bis 18 C-Atomen, eine dibasische Carbonsäure mit 2 bis 18 C-Atomen, ein Säureanhydrid einer dibasischen Säure mit 2 - 18 C-Atomen,

eine mercaptofunktionelle Carbonsäure mit 2 - 18 C-Atomen,
oder eine epoxyfunktionelle Carbonsäure mit 2 bis 18 C-Atomen steht und
(3) die Zirkonylhalogenideinheit durch die allgemeine Formel (III)



5 wiedergegeben ist, wobei

A und B wie oben definiert sind und

d und e jeweils für numerische Zahlen stehen, wobei die Summe von $d + e$ gleich 4 ist und das Stoffmengenverhältnis der chelatisierten Aluminiumeinheit zur Zirkonylhalogenideinheit 1,5 zu 10 beträgt und das Stoffmengenverhältnis von organofunktionellem Ligand zu dem gesamten Metallgehalt 0,05 bis 3 beträgt.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die obengenannten Aluminium-Zirkon-Komplexe in einer Konzentration von 0,05 bis 50 g/l als wäßrige Lösung und/oder Dispersion eingesetzt.

15 Hierbei beträgt gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung die Kontaktzeit 1 sec bis 5 min bei einer Temperatur des Bades von 10 bis 60 °C.

Als organische Filmbildner werden im Sinne der vorliegenden Erfindung vorzugsweise wäßrige Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Polyacrylsäure, Polyacrylaten, Polyester, Polyurethanen und/oder Polyepoxyverbindungen in einer Konzentration von 0,01 bis 2 g/l des Bades eingesetzt.

20 Die organischen Filmbildner können durch Spritzen, Tauchen, Fluten, Aufwalzen und/oder Aufrollen mit den Oberflächen in Kontakt gebracht werden. Die Kontaktzeit der wäßrigen Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen enthaltend die organischen Filmbildner beträgt erfindungsgemäß in einer Ausführungsform 1 sec bis 5 min bei einer Temperatur des Bades im Bereich von 10 bis 60 °C.

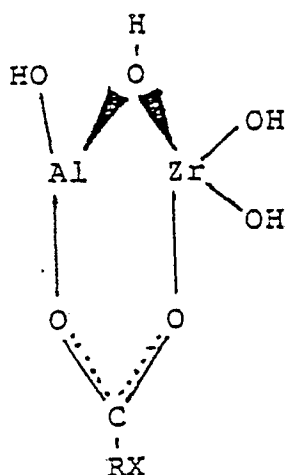
Als anorganische Filmbildner werden im Sinne der vorliegenden Erfindung vorzugsweise wäßrige Lösungen und/oder Dispersionen von Metalloxiden in einer Konzentration von 0,05 bis 5 g/l eingesetzt.

25 Insbesondere bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Metalloxide, die ausgewählt sind aus der aus Siliciumoxid, Titandioxid und/oder Aluminiumoxid bestehenden Gruppe.

30 In gleicher Weise wie die organischen Filmbildner werden auch die anorganischen Filmbildner im Verlauf von 1 sec bis 5 min bei einer Temperatur von 10 bis 60 °C in Form von wäßrigen Lösungen oder Dispersionen mit den zu beschichtenden Metalloberflächen in Kontakt gebracht. Das Inkontaktbringen der anorganischen Filmbildner kann durch Spritzen, Tauchen, Fluten, Aufwalzen und/oder Aufrollen mit der Oberfläche geschehen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden den Aluminium-Zirkon-Komplexe enthaltenden Lösungen freie und/oder komplexe Fluoride in einer Konzentration von 0,01 bis 1 g/l zugesetzt.

35 Die allgemeine Formel (IV) der Aluminium-Zirkon-Komplexe kann so dargestellt werden:



(IV)

55 R = org. Rest

X = reaktive Gruppe

(Funktionalität)

Die genaue Produktbezeichnung der im Handel erhältlichen Lösungen der Aluminium-Zirkon-Komplexe richtet sich nach Funktionalität und verwendetem Lösungsmittel in der Lieferform, wie der Tabelle 1 zu entnehmen ist.

Tabelle 1)

Funktionalität	Type	Lösungsmittel
Amino	CAVCOMOD A	niedere Alkohole
Amino	CAVCOMOD APG	Propylenglykol
Carboxyl	CAVCOMOD C	niedere Alkohole
Carboxyl	CAVCOMOD C PM	Propylenglykolmethylether
Carboxyl	CAVCOMOD C-1	niedere Alkohole
Oleophil	CAVCOMOD F	niedere Alkohole
Methacryloxy	CAVCOMOD M	niedere Alkohole
Methacryloxy/Oleophil	CAVCOMOD M-1	niedere Alkohole

Die Aktivgehalte der im Handel erhältlichen Lösungen (nachfolgend Zirkoaluminatlösung) liegen zwischen 20 - 24 %.

Die genaue Erläuterung der Produktbezeichnungen ist der US-PS 4,650,526 zu entnehmen, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

Beispiele:

Bezugsbeispiel I

Aluminiumbleche (Al, 99,5) Format 100 x 200 x 0,7 mm wurden wie folgt behandelt:

1) Tauchen in einem üblichen alkalischen Reiniger (RIDOLINE C 1515, enthaltend Natriumhydroxid, Phosphate, Komplexbildner und nichtionische Tenside).

Konzentration: 3 % (Gew.) in Frischwasser

Zeit: 3 min.

Temp.: 60 °C

2) Tauch-Spülen in Frischwasser

Zeit: 1 min

Temp.: RT (Raumtemperatur)

3) Entfernen der Oxidhaut durch Tauchen in einem chromfreien Mittel (DEOXIDIZER 395 H, enthaltend komplexe Fluoride in saurer Lösung).

Konzentration: 2 % (Vol.) in Frischwasser

Zeit: 1 min

Temp.: 40 °C

4) Tauch-Spülen in Frischwasser

Zeit: 1 min

Temp.: RT

5) Tauchen in eine Aluminium-Zirkon-Komplexe enthaltende Lösung (CAVCOMOD A).

Konzentration: a) 0,1 (Vol.) der Lieferform

b) 1 % (Vol.) der Lieferform

Zeit: 3 min

Temp.: RT

6) Tauch-Spülen wie 2) und 4)

7) Tauch-Spülen in vollentsalztem Wasser

8) Trocknen mit Warmluft

Zeit: 3 min

Lufttemp.: 70 °C

Beispiel I 1

Behandlungsstufen 1) - 4) und 6) - 8) wie Bezugsbeispiel I

5) Tauchen in eine "Zirkoaluminatlösung", CAVCOMOD APG

5 Konzentration: a) 0,1 % (Vol.) der Lieferform in vollentsalztem Wasser

b) 1,0 % (Vol.) der Lieferform in vollentsalztem Wasser

Zeit: 3 min

Temp.: RT

10 Beispiel I 2

Behandlungsstufen 1) - 4) und 6) - 8) wie Bezugsbeispiel I

5) Tauchen in eine "Zirkoaluminatlösung", CAVCOMOD C

Konzentration: a) 0,1 % (Vol.) der Lieferform in vollentsalztem Wasser

15 b) 1,0 % (Vol.) der Lieferform in vollentsalztem Wasser

Zeit: 3 min

Temp.: RT

Beispiel I 3

20

Behandlungsstufen 1) - 4) und 6) wie Bezugsbeispiel I

5) Tauchen in eine "Zirkoaluminatlösung", CAVCOMOD CPM

Konzentration: a) 0,1 % (Vol.) der Lieferform in vollentsalztem Wasser

b) 1,0 % (Vol.) der Lieferform in vollentsalztem Wasser

25 Zeit: 3 min

Temp.: RT

Beispiel I 4

30 Behandlungsstufen 1) - 4) und 6) - 8) wie Bezugsbeispiel I

5) Tauchen in eine "Zirkoaluminatlösung", CAVCOMOD C-1

Konzentration: a) 0,1 % (Vol.) der Lieferform in vollentsalztem Wasser

b) 1,0 % (Vol.) der Lieferform in vollentsalztem Wasser

Zeit: 3 min

35 Temp.: RT

Beispiel I 5

Behandlungsstufen 1) - 4) und 6) - 8) wie Bezugsbeispiel I

40 5) Tauchen in eine "Zirkoaluminatlösung", CAVCOMOD F

Konzentration: a) 0,1 % (Vol.) der Lieferform in vollentsalztem Wasser

b) 1,0 % (Vol.) der Lieferform in vollentsalztem Wasser

Beispiel I 6

45

Behandlungsstufen 1) - 4) und 6) - 8) wie Bezugsbeispiel I

5) Tauchen in eine "Zirkoaluminatlösung", CAVCOMOD M

Konzentration: a) 0,1 % (Vol.) der Lieferform in vollentsalztem Wasser

b) 1,0 % (Vol.) der Lieferform in vollentsalztem Wasser

50

Beispiel I 7

Behandlungsstufen 1) - 4) und 6) - 8) wie Bezugsbeispiel I

5) Tauchen in eine "Zirkoaluminatlösung", CAVCOMOD M 1

55 Konzentration: a) 0,1 % (Vol.) der Lieferform in vollentsalztem Wasser

b) 1,0 % (Vol.) der Lieferform in vollentsalztem Wasser

Zeit: 3 min

Temp.: RT

Die Bleche nach dem Bezugsbeispiel I und den Beispielen I 1 bis I 7 wurden anschließend mit einem Polyestereinbrennlack (GG 92 L ex BASF Lacke und Farben AG) beschichtet. Es handelt sich dabei um einen handelsüblichen Lack, der nach Bindemittel- und Pigmentzusammensetzung für den Einsatz auf vorbehandeltem Aluminium an Objekten, die der Witterung ausgesetzt sind, konzipiert ist. Eine Grundierung ist nicht notwendig. Der Lack wurde bei 250 °C Lufttemperatur, Zeit: 2 min, 15 sec eingebrannt. Trockenschichtdicke: 25 - 30 µm.

Die Bleche wurden dann Haftungs- und Korrosionsschutzprüfungen unterzogen.

- 10 Haftungsprüfungen: Gitterschnitt nach DIN 53151 und T-Bend nach ECCA-Methode T 7 (ECCA = European Coil-Coating Association)

Alle Bleche wurden um 180° auf T 0,5 gebogen und die Lackhaftung auf der Biegeschulter (Durchmesser 1 Blechdicke) durch Aufpressen und Abziehen eines Klebebandes beurteilt. Die Menge der am Klebeband haftenden Lackteilchen wird mit 0 bis 5 bewertet.

0 = bestes Ergebnis, keinerlei Lackteilchen am Klebeband

3 = mittleres Ergebnis, überwiegende Lackmenge am Klebeband

5 = schlechtestes Ergebnis, gesamte Lackmenge am Klebeband

20

Korrosionsschutzprüfung: Neutraler Salzsprühtest nach DIN 50021.

Auf den Blechen wird ein bis auf den Metalluntergrund durchgehender Schnitt angebracht, an dem nach dem Test die durch Korrosion verursachte Unterwanderung in mm bestimmt wird.

- 25 Die Haftungs- und Korrosionswerte der Bleche nach dem Bezugsbeispiel I und nach den Beispielen I 1 - 17 sind in Tabelle 2 dargestellt.

30

35

40

45

50

55

Tabelle 2

			Haftung vor	nach Test	Unterwanderung	am Schnitt mm
			2000 Stunden	nach 1000 Stunden	2000 Stunden	
10			G	T	G	
	Bezugs-					
15	beispiel I	a)	0	0	0	1,0
		b)	0	5	0	0,6
	Beispiel I 1	a)	0	0	0	1,1
20		b)	0	1-2	0	1,4
	Beispiel I 2	a)	0	2-3	2	0,4
		b)	0	2-3	0	0
	Beispiel I 3	a)	0	1	0	1,1
25		b)	0	2	0	0,4
	Beispiel I 4	a)	0	3	0	1,7
		b)	0	3-4	0	0,2
30	Beispiel I 5	a)	0	1	0	0,6
		b)	0	2-3	0	0,3
	Beispiel I 6	a)	0	3-4	0	0,6
		b)	0	4-5	0	0,9
35	Beispiel I 7	a)	0	4	0	1,4
		b)	0	4	0	1,2

40 G = Gitterschnitt
 T = T-Bend

Beispiel II

Wie Beispiele 1 - 7, jedoch folgte nach 7) ein Tauchen in einer wäßrigen (vollentsalztes Wasser) Lösung einer Polyacrylsäure. Verwendet wurde Primal A 1 von Rohm und Haas. Die Lieferform ist eine 25-
50 %ige Lösung mit einem pH-Wert von etwa 2, das Molekulargewicht der Polyacrylsäure liegt bei ca. 60000.
Konzentration: 0,5 g/l
Zeit: 0,5 min
Temp.: RT

55 Ohne eine weitere Spülung wurden die Bleche wie in Bezugsbeispiel 1 nach 8) getrocknet. Die Bleche wurden in Bezugsbeispiel 1 lackiert und den gleichen Haftungs- und Korrosionsprüfungen unterworfen. Die Werte sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3

			Haftung vor	nach Test	Unterwanderung	am Schnitt mm
			2000 Stunden	nach 1000 Stunden	2000 Stunden	2000 Stunden
10			G	T	G	
	Bezugs-					
15	beispiel II	a)	0	0	0	0,3
		b)	0	0	0	0
	Beispiel II 1	a)	0	0	0	1,6
		b)	0	0	0	0
20	Beispiel II 2	a)	0	0	0	1,2/0*
		b)	0	0	0	1,0
	Beispiel II 3	a)	0	0	0	1,0
25		b)	0	0	0	0,4
	Beispiel II 4	a)	0	0	0	0
		b)	0	0	0	0,3
30	Beispiel II 5	a)	0	0	0	0
		b)	0	0	0	1,2/0*
	Beispiel II 6	a)	0	0	0	1,4
		b)	0	0	0	0,9
35	Beispiel II 7	a)	0	0	0	0,3
		b)	0	0	0	0
	Beispiel II 7	a)	0	0	0	0,2
		b)	0	0	0	1,8

40 G = Gitterschnitt
 T = T-Bend
 * = Doppelbestimmung

Beispiel III

Wie im Bezugsbeispiel II und Beispielen II; die Konzentration der verwendeten Polyacrylsäure betrug jedoch 1 g/l.

Die gefundenen Haftungs- und Korrosionsschutzwerte sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4

		Haftung vor	nach Test	Unterwanderung	am Schnitt mm
		2000 Stunden	nach 1000 Stunden	2000 Stunden	
10	Bezugs-				
	beispiel III a)	0	0	0	0,2
15	b)	0	0	0-1	0
	Beispiel III 1 a)	0	0	0	0,2
	b)	0	0	0	0,9/1,2*
20	Beispiel III 2 a)	0	0	0	0,1
	b)	0	0	1	0
	Beispiel III 3 a)	0	0	0	1,0/0,8*
	b)	0	0	0	0,5
25	Beispiel III 4 a)	0	0	0	0
	b)	0	0	0	0,4
	Beispiel III 5 a)	0	0	0	0,2
	b)	0	0	0	0
30	Beispiel III 6 a)	0	0	0	1,2/1*
	b)	0	0	0-1	0
	Beispiel III 7 a)	0	0	0	0,8
	b)	0	0	0	0,5
35	Beispiel III 8 a)	0	0	0	0,1
	b)	0	0	0	0
	Beispiel III 9 a)	0	0	0	0,3
	b)	0	0	0	1,0

G = Gitterschnitt

T = T-Bend

* = Doppelbestimmungen

Beispiel IV

Wie im Bezugsbeispiel 1 und den Beispielen 1 - 17, jedoch folgt nach 7) eine Tauchen in einer wäßrigen Siliciumdioxiddispersion. Verwendet wurde Syton X 30 von Monsanto/Brentag. Die Lieferform der Dispersion hat einen Festkörpergehalt von 30 %. Der pH-Wert liegt bei 9,9. Die spezifische Oberfläche der Siliciumdioxidteilchen liegt bei ca. 250 m²/g.

Die Konzentration des Siliciumdioxides in der Tauchspüle betrug 3 g/l.

Zeit: 0,5 min

Temp.: RT

Ohne eine weitere Spülung wurden die Bleche wie im Bezugsbeispiel 1 getrocknet, lackiert und geprüft. Die gefundenen Haftungs- und Korrosionsschutzwerte sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5

5 Haftung vor, nach Test Unterwanderung am Schnitt mm
 2000 Stunden nach 1000 Stunden 2000 Stunden

10

G T G

Bezugs-

15	Beispiel IV	a)	0	0	0	0	0
		b)	0	1-2	0	0	0
	Beispiel IV 1	a)	0	0	0	0	1,0
		b)	0	0	0	0	0
20	Beispiel IV 2	a)	0	0	0	0	0
		b)	0	1	0	0	0,2
	Beispiel IV 3	a)	0	0	0	0	0
25		b)	0	0	0	0	0,1
	Beispiel IV 4	a)	0	3	0	0	0
		b)	0	0	0	0	0
30	Beispiel IV 5	a)	0	0-1	0	0	0,8
		b)	0	1	0	0	0,3
	Beispiel IV 6	a)	0	2	0	0	0,6
		b)	0	1	0	0	0
35	Beispiel IV 7	a)	0	1	0	0	0,8
		b)	0	1	0	0	0

40

Beispiel V

Wie in dem Bezugsbeispiel IV und den Beispielen IV, jedoch betrug die Konzentration des Siliciumdioxids in der Tauchspüle 1,5 g/l.

45 Die gefundenen Haftungs- und Korrosionsschutzwerte sind in Tabelle 6 dargestellt.

50

55

Tabelle 6

Haftung vor nach Test Unterwanderung am Schnitt (mm)
 2000 Stunden nach 1000 Stunden 2000 Stunden

		G	T	G		
15	Bezugs-					
	beispiel V a)	0	1	0	0,2	0,2
	b)	0	1	0	0	0,1
	Beispiel V 1 a)	0	0	0	0,1	1,3
	b)	0	0	0	0	0
20	Beispiel V 2 a)	0	0	0	0	0,1
	b)	0	1	0	0	0,3
	Beispiel V 3 a)	0	1	0	0,2	0,2
25	b)	0	0	0	0	0,2
	Beispiel V 4 a)	0	2	0	0	0,1
	b)	0	0	0	0	0,1
30	Beispiel V 5 a)	0	1	0	0,1	0,9
	b)	0	1	0	0	0,2
	Beispiel V 6 a)	0	1	0	0	0,8
	b)	0	2	0	0	0
35	Beispiel V 7 a)	0	0	0	0,1	0,9
	b)	0	1	0	0	0,2

Beispiel VI

Wie in Bezugsbeispiel II und den Beispielen II 1- II 7, jedoch erfolgte nach 7 ein Tauchen in einem Bad, das sowohl die Polyacrylsäurelösung (Primal A-1) als auch die Siliciumdioxid-Dispersion (Syton X 30) enthält.

Konzentration: Polyacrylsäure, 0,5 g/l

Konzentration: SiO_2 3,0 g/l

Zeit: 0,5 min

Temp.: RT

Die gefundenen Haftungs- und Korrosionsschutzwerte sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7

5 Haftung vor nach Test Unterwanderung am Schnitt mm
2000 Stunden nach 1000 Stunden 2000 Stunden

10

G T G

Bezugs-						
15	beispiel VI	a)	0	0	0	0
		b)	0	2-3	0	0
	Beispiel VI 1	a)	0	3	0	1,3
		b)	0	1-2	0	0
20	Beispiel VI 2	a)	0	1	0	0,2
		b)	0	0	0	0,8
	Beispiel VI 3	a)	0	0	0	1,2
25		b)	0	0	0	0
	Beispiel VI 4	a)	0	1	0	0,8
		b)	0	0	0	1,6
30	Beispiel VI 5	a)	0	1	0	0
		b)	0	3	0	0
	Beispiel VI 6	a)	0	0	0	0,9
		b)	0	0	0	0
35	Beispiel VI 7	a)	0	1	0	0
		b)	0	0	0	0

40

Beispiel VII

Wie im Bezugsbeispiel VI und den Beispielen VI, jedoch enthielten die einzelnen CAVCOMOD-
 45 Lösungen je 0,5 g/l Flußsäure und die Tauchzeit betrug nur 8 sec.
 Die gefundenen Haftungs- und Korrosionsschutzwerte sind in Tabelle 8 dargestellt.

50

55

Tabelle 8

		Haftung vor		nach Test		Unterwanderung		am Schnitt mm	
		2000 Stunden		nach 1000 Stunden		2000 Stunden		2000 Stunden	
10		G	T	G					
	Bezugs-								
15	Beispiel VII a)	0	1	0		0		0	
	b)	0	1-2	0		0		0,2	
	Beispiel VII 1 a)	0	2	0		0		1	
20	b)	0	1	0		0		0	
	Beispiel VII 2 a)	0	1	0		0		0	
	b)	0	0	0		0		0,6	
	Beispiel VII 3 a)	0	0	0		0		1	
25	b)	0	0	0		0		0	
	Beispiel VII 4 a)	0	0	0		0		0,9	
	b)	0	1	0		1		0,8	
30	Beispiel VII 5 a)	0	0	0		0		0	
	b)	0	2	0		0		0	
	Beispiel VII 6 a)	0	1	0		0		0,7	
	b)	0	0	0		0		0,2	
35	Beispiel VII 7 a)	0	0	0		0		0,1	
	b)	0	0	0		0		0	

Beispiel VIII

Wie in Bezugsbeispiel II und den Beispielen II, jedoch erfolgte nach 7 ein Tauchen in einer wäßrigen Dispersion eines Polyacrylates. Es handelte sich um Plexol DV 588 der Röhm GmbH.

Die Basismonomere sind Butylacrylat und Methylmethacrylat, die Dispersion in Lieferform hat einen Festkörpergehalt von 50 %, der pH-Wert liegt bei $2,2 \pm 0,5$, der mittlere Teilchendurchmesser bei $0,15 \mu\text{m}$.
Konzentration: 0,5 g/l

Zeit: 0,5 min

Temp.: RT

Die gefundenen Haftungs- und Korrosionsschutzwerte sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9

Haftung vor nach Test Unterwanderung am Schnitt mm
 2000 Stunden nach 1000 Stunden 2000 Stunden

		G	T	G		
	Bezugs-					
15	beispiel VIII a)	0	0	0	0	0,2
	b)	0	0	0	0	0,1
	Beispiel VIII 1 a)	0	0	0	0	1,6
20	b)	0	0	0	0	0,2
	Beispiel VIII 2 a)	0	0	0	1,0	0,9
	b)	0	0	0	0	1,1
	Beispiel VIII 3 a)	0	0	0	0	1,0
25	b)	0	0	0	0	0
	Beispiel VIII 4 a)	0	0	0	0	0,4
	b)	0	0	0	0,2	0
30	Beispiel VIII 5 a)	0	0	0	0,8	1,5
	b)	0	0	0	0	0,8
	Beispiel VIII 6 a)	0	0	0	0	0
	b)	0	0	0	0	0,2
35	Beispiel VIII 7 a)	0	0	0	0	0,3
	b)	0	0	0	0	1,7

Beispiel IX

Wie im Bezugsbeispiel IV und den Beispielen IV, jedoch wurde als Siliciumdioxid Aerosil 200 der Degussa verwendet. Aerosil 200 hat folgende Kenndaten: Mittlere Größe der Teilchen: 12 nm, Oberfläche nach BET 200 m²/g, pH-Wert in 4-%iger wäßriger Dispersion: 3,6-4,3.

Konzentration: 3 g/l

Zeit: 0,5 min

Temp.: RT

Die gefundenen Haftungs- und Korrosionsschutzwerte sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10

Haftung vor nach Test Unterwanderung am Schnitt mm
2000 Stunden nach 1000 Stunden 2000 Stunden

			G	T	G		
	Bezugs-						
15	beispiel IX a)	0	0	0	0	0	
	b)	0	1	0	0	0,1	
	Beispiel IX 1 a)	0	0	0	0	0,8	
20	b)	0	0	0	0,2	0	
	Beispiel IX 2 a)	0	1	0	0	0	
	b)	0	0	0	0	0,1	
	Beispiel IX 3 a)	0	0	0	0	0,1	
25	b)	0	0	0	0,1	0	
	Beispiel IX 4 a)	0	2	0	0	0	
	b)	0	0	0	0	0	
30	Beispiel IX 5 a)	0	1	0	0	0,2	
	b)	0	0	0	0	0,9	
	Beispiel IX 6 a)	0	1	0	0	0,2	
	b)	0	0	0	0	0	
35	Beispiel IX 7 a)	0	0	0	0,2	0,6	
	b)	0	1	0	0	0	

Die Tabellen zeigen deutlich den positiven Effekt der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführten Vorbehandlung. Die Haftung der organischen Beschichtung ist sowohl gegenüber den unbehandelten Blechen als auch gegenüber dem Standardverfahren verbessert. Die Korrosionsschutzwerte liegen den Werten, die mit dem Standardverfahren erzielt werden, deutlich näher als den Werten der unbehandelten Bleche.

Ansprüche

1. Verfahren zur Vorbehandlung metallischer Oberflächen, wobei man zunächst die gereinigten, gebeizten und dekapierten Oberflächen mit einer wäßrigen Lösung und/oder Dispersion von Aluminium-Zirkon-Komplexen in Kontakt bringt, die als Reaktionsprodukt einer chelatisierten Aluminiumeinheit, eines organofunktionellen Liganden und eines Zirkonylhalogenids erhältlich ist, wobei der organofunktionelle Ligand chemisch an die chelatisierte Aluminiumeinheit und die Zirkoneinheit gebunden ist, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen einer nachfolgenden Behandlung mit wäßrigen Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen eines oder mehrerer anorganischer und/oder organischer Filmbildner vor der Beschichtung mit organischen Materialien unterwirft.

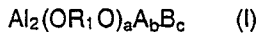
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man metallische Oberflächen aus Aluminium, Aluminiumlegierungen, Zink, Cadmium, Magnesium, Stahl und/oder verzinktem und Legierungs-verzink-

tem Stahl einsetzt.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aluminium-Zirkon-Komplexe durch Spritzen, Tauchen, Fluten, Aufwalzen und/oder Aufrollen mit den Oberflächen in Kontakt bringt.

5 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß

(1) die Aluminiumeinheit durch die allgemeine Formel (I)



wiedergegeben ist, wobei

A oder B für OH oder Fluor, Chlor, Brom und/oder Jod steht

10 a, b und c ganze Zahlen sind und $2a + b + c$ gleich 6 ist

und (OR_1O) steht für

(a) eine α , β - oder α , γ -Glykolgruppe und R_1 für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder

(b) einen α -Hydroxycarbonsäurerest der allgemeinen Formel (II)



15 worin

R_3 für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen steht,

(2) der organofunktionelle Ligand für

einen Alkyl- oder Alkenylrest, eine Alkyl- oder Aralkylcarbonsäure mit jeweils 2 bis 36 C-Atomen,

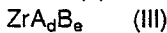
eine aminofunktionelle Carbonsäure mit 2 bis 18 C-Atomen,

20 eine dibasische Carbonsäure mit 2 bis 18 C-Atomen,

ein Säureanhydrid einer dibasischen Säure mit 2 - 18 C-Atomen, eine mercaptofunktionelle Carbonsäure

mit 2 - 18 C-Atomen oder eine epoxyfunktionelle Carbonsäure mit 2 bis 18 C-Atomen steht und

(3) die Zirkonylhalogenideinheit durch die allgemeine Formel (III)



25 wiedergegeben ist, wobei

A und B wie oben definiert sind und

d und e jeweils für numerische Zahlen stehen, wobei die Summe von $d + e$ gleich 4 ist und das

Stoffmengenverhältnis der chelatisierten Aluminiumeinheit zur Zirkonylhalogenideinheit 1,5 zu 10 beträgt

und das Stoffmengenverhältnis von organofunktionellem Ligand zu dem gesamten Metallgehalt 0,05 bis 3

30 beträgt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Aluminium-Zirkon-Komplexe 0,05 bis 50 g/l beträgt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaktzeit der Aluminium-Zirkon-Komplexe mit den Oberflächen 1 sec bis 5 min bei 10 bis 60 °C Badtemperatur beträgt.

35 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man den Aluminium-Zirkon-Komplexe enthaltenden Lösungen freie und/oder komplexe Fluoride in einer Konzentration von 0,01 bis 1 g/l zusetzt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Filmbildner wäßrige Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Polyacrylsäure, Polyacrylaten, Polyester, Polyurethanen und/oder Polyepoxidverbindungen in einer Konzentration von 0,01 bis 2 g/l eingesetzt werden.

40 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganische Filmbildner wäßrige Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Metalloxiden in einer Konzentration von 0,05 bis 5 g/l Metalloxid eingesetzt werden.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man Metalloxide auswählt aus Siliciumoxid, Titandioxid und/oder Aluminiumoxid.

45 11. Verfahren nach den Ansprüchen 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaktzeit der anorganischen und/oder organischen Filmbildner 1 sec bis 5 min bei einer Temperatur von 10 bis 60 °C beträgt.

50 12. Verfahren nach den Ansprüchen 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die anorganischen und/oder organischen Filmbildner durch Spritzen, Tauchen, Fluten, Aufwalzen und/oder Aufrollen mit den Oberflächen in Kontakt bringt.