



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 088 598 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
04.04.2001 Patentblatt 2001/14

(51) Int. Cl.⁷: **B05D 7/14**

(21) Anmeldenummer: **00120052.6**

(22) Anmeldetag: **15.09.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **30.09.1999 DE 19947233**

(71) Anmelder: **Chemetall GmbH
60487 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder: **Domes, Heribert
35789 Weilmünster (DE)**

(74) Vertreter:
**Uppena, Franz, Dr. et al
Dynamit Nobel AG
Patentabteilung
53839 Troisdorf (DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung eines polymeren Filmes auf einer Metalloberfläche sowie
Konzentrat und Behandlungsflüssigkeit hierfür**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Kunststofffilmes oder eines kunststoffhaltigen Filmes auf einer Metalloberfläche, bei dem eine Behandlungsflüssigkeit, die zu Beginn der Benetzung mit der Behandlungsflüssigkeit 0,1 bis 50 Gew.-% eines ein oder mehrere Harze enthaltenden nichtflüchtigen filmbildenden Gemisches und 99,9 bis 50 Gew.-% eines wassermischbaren oder/und wasserlöslichen Lösemittels oder/und Wasser enthält, auf der Metalloberfläche einen Film ausbildet, wobei der flüchtige Anteil zumindest teilweise entweicht, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Behandlungsflüssigkeit zu Beginn der Benetzung mit der Behandlungsflüssigkeit eine Temperatur im Bereich von 10 bis 100 °C aufweist, daß die Metalloberfläche zu Beginn der Benetzung mit der Behandlungsflüssigkeit eine um mindestens 20 °C höhere Temperatur als die Behandlungsflüssigkeit und eine Temperatur im Bereich von 30 bis 700 °C aufweist und daß der Film der Behandlung der Metalloberfläche dient.

Die Erfindung betrifft auch eine Behandlungsflüssigkeit zur Herstellung eines Kunststofffilmes oder kunststoffhaltigen Filmes auf einer Metalloberfläche während der Benetzung der Metalloberfläche mit der Behandlungsflüssigkeit, wobei die Behandlungsflüssigkeit 0,1 bis 50 Gew.-% eines ein oder mehrere Harze enthaltenden nichtflüchtigen filmbildenden Gemisches und 99,9 bis 50 Gew.-% eines wassermischbaren oder wasserlöslichen Lösemittels oder/und Wasser enthält, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Temperatur der Behandlungsflüssigkeit im Bereich von 10 bis 100 °C liegt, daß die Behandlungsflüssigkeit so eingestellt ist, daß ihre Bestandteile während der Betriebszeit, wäh-

rend der Standzeit und bei der Temperatur der Filmbildung nicht oder nahezu nicht koagulieren, nicht oder nicht wesentlich sedimentieren und nicht oder nicht wesentlich zersetzt werden und daß sich die Molekulargewichtsverteilung und die Viskosität der Behandlungsflüssigkeit im Einsatz nicht wesentlich verändern.

Die Erfindung betrifft ferner ein Konzentrat zum Herstellen einer Behandlungsflüssigkeit, wobei das Konzentrat nach dem Verdünnen die Behandlungsflüssigkeit ergibt.

EP 1 088 598 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Filmes aus Kunststoff oder eines kunststoffhaltigen Materials auf einer Metalloberfläche sowie ein Konzentrat zur Herstellung einer Behandlungsflüssigkeit und eine Behandlungsflüssigkeit für die Herstellung des polymeren Filmes.

[0002] Polymere Filme auf Metalloberflächen werden in vielfältiger Weise angewandt. Es gibt auch die verschiedensten großtechnischen Verfahren für Beschichtungen metallischer Werkstücke oder von Werkstücken mit einer metallischen Oberfläche mit einem polymeren Film. Je nach der Art der Metalloberfläche bzw. der Werkstücke kann die Aufbringung eines polymeren Filmes ohne Schwierigkeiten durchführbar sein oder mit erheblichen Nachteilen versehen sein. Durch die geeignete chemische und physikalische Einstellung der aufzubringenden polymeren Lösung oder Dispersion kann bei mehreren Verfahren in einem Arbeitsgang eine polymere Schicht der gewünschten Dicke erzeugt werden. Beispielsweise ist es bei einem Walzenauftragsverfahren wie dem Roll Coating von besonderer Bedeutung, die Konzentration der Kunststoff-haltigen Behandlungslösung und den Walzendruck der Applikationseinrichtung, die Walzengeschwindigkeit und die Laufrichtung der Walzen zum Substrat aufeinander abzustimmen. Vergleichsweise einfach gestaltet sich auch die Behandlung kleiner oder relativ großflächiger, gerundeter Werkstücke, die meist im Elektrotauchverfahren oder im Spritzverfahren beschichtet werden.

[0003] Schwierigkeiten bereitet hingegen oft die Beschichtung von Einzelteilen, insbesondere wenn sie eine größere räumliche Erstreckung aufweisen wie z.B. Karosserieteile, Stoßstangen, Gestelle, Verkleidungen, Leitplanken. Bei derartigen Substraten scheidet das Walzenauftragsverfahren aus. Spritzverfahren sind insbesondere wegen der aufwendigen Anlagentechnik und des hohen Anteils an verlorengehender Behandlungsflüssigkeit (over-spray) unwirtschaftlich.

[0004] Tauchverfahren bei Raumtemperatur ohne elektrische Abscheidung sind mit dem Nachteil verbunden, daß bedingt durch die Geometrie der Teile unterschiedliche Schichtdicken erzeugt werden und daß an den Ablaufstellen Tropfen der kunststoffhaltigen Lösung oder Dispersion zurückbleiben, die nach der nachfolgenden Trocknung als Verdickung sichtbar sind. Selbst nach einer nachfolgenden Spritzlackierung sind diese Verdickungen deutlich erkennbar. Neben dem wenig attraktiven Aussehen sind die behandelten Teile - je nach Verwendungszweck - u.U. auch wegen mangelnder Paßgenauigkeit unbrauchbar.

[0005] DE-A-197 25 780 beschreibt ein Verfahren zum Aufbringen von Kunststoff oder kunststoffhaltigen Schichten auf metallische Einzelteile etwa bei Raumtemperatur sowie dessen Anwendung als Vorbehandlung der Einzelteile für die anschließende Pulverlackierung. Hierbei wird eine Lösung oder Dispersion mit einem Gehalt von 5 bis 50 Gew.-% eines organischen Polymers mit dem metallischen Einzelteil in Kontakt gebracht, die aufgetragene Lösung oder Dispersion angetrocknet, das beschichtete Einzelteil dann mit einer im wesentlichen identischen, aber stark verdünnten Lösung oder Dispersion in Kontakt gebracht und endgetrocknet. Durch die zweifache Tauchbehandlung werden tropfenartige Unebenheiten und größere Verdickungen vermieden. Dennoch ist die Schichtdicke an der Ablaufkante oft um den Faktor 2 bis 3 größer als an den sonstigen Oberflächen des Einzelteiles. Würde jedoch nur einmal getaucht werden, wäre die Schichtdicke an der Ablaufkante etwa 30 bis 53 Mal dicker als an den sonstigen Oberflächen des Einzelteiles.

[0006] Andererseits bietet bei einer Dünnschichtbehandlungen die klassische Chromatierung z.B. auf Aluminium, Zink und deren Legierungen immer noch den besten Korrosionsschutz ohne nachfolgende Lackierung. Sie ist bisher eine sehr gute und gängige Vorbehandlung für eine nachfolgende Lackierung. Aufgrund der Umweltschädlichkeit und Giftigkeit von chromhaltigen Lösungen, insbesondere von Cr^{6+} -Ionen, laufen seit Jahren intensive Bemühungen, kostengünstige und für die Serienproduktion geeignete Beschichtungsverfahren zu entwickeln, die auch ohne Einsatz von Chrom einen der Chromatierung gleichwertigen Korrosionsschutz ermöglichen.

[0007] WO 94/10244 beschreibt mehrere Zusammensetzungen zur Vorbehandlung von Substraten mit polymeren Lösungen oder Dispersionen sowie ein Verfahren zur Beschichtung von Substraten mit derartigen Behandlungsflüssigkeiten. Hierbei werden vorwiegend Behandlungsflüssigkeiten angesprochen, die im Tauchverfahren aufgetragen werden, bei denen eine polymere Lösung oder Dispersion mit einer sogenannten „kompatiblen Dispersion“, und mit Wasser gemischt und das Bad auf eine Temperatur im Bereich von etwa 27 bis 71 °C erhitzt wird und bei denen die zu beschichtenden Teile auf eine Temperatur im Bereich von etwa 104 bis 927°C erhitzt werden. Die sog. kompatible Dispersion enthält entsprechend den Beispielen z.B. Graphit, Aluminium, Titanoxid oder ein schwarzes Pigment, wobei die Gemische mit einer kompatiblen Dispersion entsprechend den Beispielen andeuten, daß es Pigmentdispersionen zum Einfärben von Schutzfilmen sowie zur Verbesserung der Gleitfähigkeit der damit behandelten Substratoberfläche (Gleitlack) sind. Die Beispiele beschreiben jeweils zwei Kunstharze mit einem Pigmentzusatz, jedoch keinen Gehalt an Korrosionsinhibitoren zur Verbesserung der korrosionsschützenden Eigenschaften. Die eingesetzten Kunstharze sind säurefunktionelle physikalisch trocknende Acrylatharze, die gegen alkalische Medien (pH 6 - 14) nicht beständig sind. Aus diesem Grund ist nur ein geringer Korrosionsschutz zu erwarten. Der aus dieser Formulierung resultierende Trockenfilm ist nicht beständig gegen alkalische Flüssigkeiten, die der Weiterverarbeitung der beschichteten Teile dienen, wie z.B. gegen Bohrlöse, gegen Gleitmittel zur spanabhebenden Verformung oder gegen alkalische Wasserlacke zum

Überlackieren.

[0008] Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zum Aufbringen von Kunststoff oder kunststoffhaltigen Schichten auf Substrate mit metallischer Oberfläche bereitzustellen, das die bekannten, insbesondere vorgenannten Nachteile vermeidet und auch an der Ablaufstelle der beschichteten Substrate Schichten mit einer Schichtdicke entstehen läßt, die mit der Schichtdicke der sonstigen mit Kunststoff beschichteten Oberflächenbereiche weitgehend übereinstimmt. Dieses Verfahren sollte möglichst auch ohne Einsatz von Chromat zu Ergebnissen führen, die denen der Chromatierung gleichwertig sind.

[0009] Die Aufgabe wird gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung eines Kunststofffilmes oder eines kunststoffhaltigen Filmes auf einer Metalloberfläche, bei dem eine Behandlungsflüssigkeit, die zu Beginn der Benetzung mit der Behandlungsflüssigkeit 0,1 bis 50 Gew.-% eines ein oder mehrere Harze enthaltenden nichtflüchtigen filmbildenden Gemisches und 99,9 bis 50 Gew.-% eines wassermischbaren oder/und wasserlöslichen Lösemittels oder/und Wasser enthält, auf der Metalloberfläche einen Film ausbildet, wobei der flüchtige Anteil zumindest teilweise entweicht, wobei die Behandlungsflüssigkeit zu Beginn der Benetzung mit der Behandlungsflüssigkeit eine Temperatur im Bereich von 10 bis 100 °C aufweist, wobei die Metalloberfläche zu Beginn der Benetzung mit der Behandlungsflüssigkeit eine um mindestens 20 °C höhere Temperatur als die Behandlungsflüssigkeit und eine Temperatur im Bereich von 30 bis 700 °C aufweist und wobei der Film der Behandlung der Metalloberfläche dient.

[0010] Die Temperaturdifferenz zwischen der Metalloberfläche und der Behandlungsflüssigkeit zu Beginn der Benetzung mit der Behandlungsflüssigkeit beträgt vorteilhafterweise mindestens 25 °C, vorzugsweise mindestens 32 °C, besonders bevorzugt mindestens 45 °C, ganz besonders bevorzugt mindestens 55 °C. Die Temperatur des Substrates kann ferner vorteilhaft mindestens 70 °C, mindestens 100 °C oder in vielen Fällen mindestens 150 °C oberhalb der Temperatur der Behandlungsflüssigkeit liegen. Die gewählte Temperaturdifferenz kann wesentlich von der Art der Aufheizung der Substrate und ggfs. auch von der Einbindung in eine Serienfertigung abhängen, nicht nur von den chemischen und physikalischen Bedingungen der Filmbildung.

[0011] Unter dem Begriff „polymerer Film“, soll in dieser Anmeldung ein Film aus Kunststoff oder aus einem kunststoffhaltigen Material verstanden werden. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird unter der Behandlung der Metalloberfläche das Aufbringen einer Passivierungsschicht auf die Oberfläche eines metallischen Materials (Legierung oder Metall), wobei die das Korrodieren von Metalloberflächen verhindert, verstanden. Der Begriff „Behandlung“, im Sinne dieser Anmeldung soll auch den Begriff „Vorbehandlung“, umfassen - soweit das an der jeweiligen Textstelle nicht anders herausgestellt wird, bei dem eine üblicherweise nur vorübergehend allein schützende Schicht aufgetragen wird, die später noch durch mindestens eine weitere Schutzschicht, insbesondere Lackschicht, überlagert wird. Dieser Begriff soll im Sinne dieser Anmeldung aber nicht die Ausbildung einer Haftvermittlerschicht umfassen. Der Begriff „Aushärten“, soll im Sinne dieser Anmeldung sowohl die chemische Vernetzung, als auch das physikalische Aushärten umfassen. Der Begriff „wassermischbar“, soll im Sinne dieser Anmeldung als Oberbegriff des Begriffs „wasserdispergierbar“, verstanden werden.

[0012] Als Metalloberfläche werden sowohl die Oberfläche eines metallischen Werkstückes (Substrat) aus mindestens einem Metall oder/und mindestens einer Legierung, bei dem das Metall oder die Legierung bis zur Oberfläche reicht, gemeint, als auch ein Werkstück aus einem beliebigen Werkstoff, der mit einer metallischen Beschichtung versehen ist und daher eine Metalloberfläche aufweist, auf die wiederum eine polymere Schutzschicht aufgebracht wird. Hierbei kann es sich vor allem um Substrate mit einer Metalloberfläche auf einem kunststoffhaltigen Werkstück, wie einem Faserverbundwerkstoff - z.B. für Stoßstangen, Verkleidungen, Karosserieteilen - handeln. Dies setzt vergleichsweise niedrige Behandlungstemperaturen voraus.

[0013] Das Substrat kann im wesentlichen aus Aluminium, Eisen, Kupfer, Magnesium, Zink, Zinn oder/und mindestens einer ihrer Legierungen bestehen und kann bei Bedarf zusätzlich metallisch, insbesondere mit Aluminium, Blei, Kupfer, Zink, Zinn oder deren Legierungen, beschichtet sein. Die metallische Beschichtung kann insbesondere durch Schmelztauchen, thermisches Spritzen oder durch physikalisches, chemisches oder elektrolytisches Abscheiden aufgebracht worden sein. Vorzugsweise wurde das metallische Substrat u.a. durch Gießen oder/und Walzen hergestellt.

[0014] Es ist in vielen Fällen vorteilhaft, wenn die Metalloberfläche vor dem Benetzen mit der filmbildenden Behandlungsflüssigkeit mit einer Haftvermittlerschicht versehen wird - entweder mit einer anorganischen Haftvermittlerschicht, insbesondere mit einer Phosphat, einer Silicat bzw. einer Zirkonium oder/und Titan enthaltenden Haftvermittlerschicht, oder/und mit einer organischen Haftvermittlerschicht, insbesondere mit einer Phosphonat, Polyvinylbutyral vernetzt mit Säuren (klassischer Wash-Primer) oder/und mindestens ein Butyltitanat oder/und Silan enthaltenden Haftvermittlerschicht. Hier kann auch eine Kombination aus einer Zirkonium- und Titanverbindung mit einem Silan gewählt werden. Dadurch wird erreicht, daß die Haftung des Filmes verbessert wird und daß bei einer Beschädigung des Filmes die Unterwanderung durch Feuchtigkeit oder aggressive Stoffe begrenzt wird. Wenn die Haftvermittlerschicht eine stärkere thermische Belastung des Substrates und danach die Behandlung mit der polymeren Schicht im wesentlichen unbeeinträchtigt durchstehen soll, ist in vielen Fällen eine anorganische Haftvermittlerschicht auszuwählen. Bei kurzzeitiger Einwirkung bei Temperaturen bis 250 °C kann oft noch mit organischen Haftvermittlerschichten gearbeitet werden.

[0015] Die Temperatur der Behandlungsflüssigkeit beträgt häufig mindestens 18 °C, kann jedoch gerade zu Beginn der Arbeiten in kalter Umgebung auch darunter liegen. Sie kann 25 °C und u.U. 35 °C überschreiten, ohne daß die Behandlungsflüssigkeit besonders erwärmt werden muß. Sie kann auch bei Temperaturen von mindestens 45 °C liegen, wird jedoch nur bei bestimmten Anwendungen über 60 °C zu liegen kommen. Die Temperatur des Substrates kann insbesondere dann mindestens 60 °C, ggfs. mindestens 90 °C, evtl. auch mindestens 120 °C betragen; die Temperatur kann jedoch auch weitaus höher liegen, insbesondere bei mindestens 150 °C, vor allem bei mindestens 200 °C oder bei mindestens 250 °C. Eine erhöhte Temperatur der Behandlungsflüssigkeit kann folgende Vorteile bieten:

1.) Die Temperatur der zu behandelnden Teile wird während des Tauchens nicht zu stark abgekühlt, so daß die verbleibende Restwärme der Teile zur beschleunigten Trocknung des durch das Tauchverfahren applizierten Naßfilmes dient.

2.) Aus höheren Temperaturen der Behandlungsflüssigkeit resultieren bei der Applikation höhere Trockenschichtdicken. Es ist daher bei höheren Temperaturen, wie z.B. im Bereich von 50 bis 80 °C, möglich, mit geringen Konzentrationen (z. B. 0,5 bis 3 Gew.-%) des Trockenrückstandes in der Behandlungsflüssigkeit zu arbeiten und trotzdem ausreichend dicke Filme (z.B. ohne Pigment 0,5 bis 5 µm) zu erzielen. Dagegen ist bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 30 °C für die gleiche Filmdicke eine Konzentration des Trockenrückstandes in der Behandlungsflüssigkeit im Bereich von 8 bis 12 Gew.-% notwendig.

[0016] Bei der Verwendung der Wärme aus einem Schmelztauchprozeß kann eine Temperatur des Substrates zu Beginn der Benetzung mit der Behandlungsflüssigkeit im Bereich von 200 bis 450 °C für die Feuerverzinkung mit Zink oder einer Zinklegierung und im Bereich von 200 bis 700 °C für das Schmelztauchen in eine Schmelze von Aluminium oder einer Aluminiumlegierung wie z.B. einer Legierung auf Basis AlSi, Galvalume® (55%Al-Zn), Galfan® oder Crack-Free-Steel® gewählt werden. Vorzugsweise liegt die Temperatur in der Höhe, wie sie die zu beschichtenden Substrate unmittelbar oder kurze Zeit nach Verlassen eines Ofens aufweisen. Hierbei kann es sich insbesondere um einen Ofen zum Härten, Glühen oder Tempern oder um eine Anlage zum Schmelztauchen handeln. Die Temperatur ist unter Berücksichtigung des Volumens der zu beschichtenden Substrate, des Badvolumens, der Badzusammensetzung und der vorgesehenen Schichtdicke vorteilhafterweise so auszuwählen, daß die Behandlungsflüssigkeit nach dem Benetzen und Herausziehen des Substrates zumindest teilweise trocknet und daß der ausgebildete Film zumindest teilweise aushärtet.

[0017] Die organischen Polymere, in den meisten Fällen Kunstharze, sind häufig, aber keineswegs in allen Fällen, bei Molekulargewichten in der Größenordnung von etwa 800 bis etwa 2000 bei Raumtemperatur im festen Zustand und in der Regel gut löslich. Die Löslichkeit nimmt jedoch mit steigendem Molekulargewicht ab. Polymere mit Molekulargewichten im Bereich unter etwa 1000 sind häufig von Natur aus flüssig. Beide Stoffgruppen sind manchmal je nach Zusammensetzung bzw. z.T. je nach der Anzahl der neutralisierbaren Gruppen wassermischbar oder/und wasserlöslich. Der Zusatz eines speziellen organischen Lösemittels zum Wasser kann die Löslichkeit der Polymere erheblich erhöhen.

[0018] Das Harz oder die Harze können Kunstharze sein, insbesondere Acrylate, Polyester, Polyurethane, Siliconpolyester, Epoxide, Phenole, Styrole, Harze auf der Basis Harnstoff-Formaldehyd, deren Mischungen oder/und deren Mischpolymerisaten, vorzugsweise Hexamethoximethylmelamin(HMMM)-Harze oder/und deren Mischungen oder/und Mischpolymerisate aus mehreren Stoffen der genannten Stoffgruppen sein. Es können aber auch Naturharze eingesetzt werden.

[0019] Das Harz oder die Harze können als Lösung oder Dispersion, insbesondere als Emulsion oder Suspension vorliegen; vorzugsweise wird eine Lösung eingesetzt. Zur erfindungsgemäßen Abscheidung eines Filmes auf einer Metalloberfläche bei erhöhter Temperatur eignen sich insbesondere Kunstharze, die in der Behandlungsflüssigkeit in Form einer Lösung vorliegen, wie z.B. neutralisierte säurefunktionelle Acrylatharze mit einer Säurezahl von mindestens 50, meistens im Bereich von 150 bis 250.

[0020] Hierbei ist darauf zu achten, daß die Behandlungsflüssigkeit Kunstharze enthält, die eine ausreichende Anzahl neutralisierter oder neutralisierbarer Gruppen enthalten. Kunstharze mit nahezu hundertprozentig neutralisierbaren bzw. neutralisierten Gruppen oder besser Kunstharze mit einer Zugabe von Neutralisationsmitteln im Überschuß sind üblicherweise gut wasserlöslich. Dadurch kann eine Koagulation, die leicht oberhalb von 40 °C auftreten kann, vermieden werden.

[0021] Vorzugsweise wird die Neutralisation mit Neutralisationsmitteln unterschiedlicher Flüchtigkeit wie z.B. mit mehreren Aminen durchgeführt. Damit wird erreicht, daß die entstehenden Filme schon sehr früh ab Beginn der Trocknung wasserresistent sind. Hierzu könnte man zwei oder drei der folgenden Arten Neutralisationsmittel verwenden:

1.) Ein langflüchtiges Neutralisationsmittel wie z.B. 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol,

2.) ein mittelflüchtiges Neutralisationsmittel wie z.B. 2-Dimethylaminoethanol und

3.) ein kurzflüchtiges Neutralisationsmittel wie z.B. Ammoniak oder Triethylamin.

5 **[0022]** Diese Neutralisationsmittel können beispielsweise im Mischungsverhältnis 1 : 1 : 1 eingesetzt werden. Eine solche Mischung ist gleichzeitig auf optimale Löslichkeit oder Dispergierbarkeit der Harze in der Behandlungsflüssigkeit und somit auf optimale Badstabilität im Temperaturbereich bis 100 °C sowie auf optimale Wasserresistenz und Bewitterungsresistenz nach der Trocknung abgestimmt.

10 **[0023]** Für das erfindungsgemäße Verfahren sind wässrige Lösungen besonders vorteilhaft. Bei ihnen entfallen üblicherweise die Mängel, die ggfs. bei Dispersionen auftreten können. Dispersionen können in vielen Fällen geeignet sein und verwendet werden, können aber auch in bestimmten Situationen die nachfolgend aufgeführten Nachteile hervorrufen:

15 1.) Dispersionen, die der Filmbildung dienen und deswegen ein ungelöstes Harz enthalten, benötigen oftmals Emulgatoren oder/und Schutzkolloide, um das ungelöste Harz in der Flüssigkeit homogen verteilt zu halten. Die Emulgatoren und Schutzkolloide sind jedoch sowohl hydrophob, als auch hydrophil. Sie verbleiben nach dem Verfilmen im trockenen Film und verlieren ihren hydrophilen Charakter nur zum Teil. Aufgrund dieser Substanzen ist die getrocknete Schicht in der Lage verstärkt Wasser aufzunehmen, was jedoch unerwünscht ist. Die erhöhte Wasseraufnahmefähigkeit der Schutzschichten stört, da die korrosionsschützende Wirkung (Witterungsresistenz) dabei wesentlich herabgesetzt wird. Selbstverständlich können Filme, die aus Dispersionen hergestellt wurden, unter Anwesenheit spezieller Reaktionspartner chemisch vernetzt werden, aber aufgrund ihrer besonderen Zusammensetzung ist der Anteil der Vernetzungsmöglichkeiten begrenzt. Die hieraus hergestellten vernetzten Filme sind zwar beständiger gegen Witterungseinflüsse und Chemikalien im Vergleich zu Filmen aus nichtvernetzten Dispersionen, aber sind wesentlich geringer beständig im Vergleich zu dreidimensional vernetzten Filmen, die aus Polymerlösungen hergestellt werden.

20 2.) Daher können Trockenfilme, die aus Emulgator oder/und Schutzkolloid enthaltenden Dispersionen hergestellt werden, die ein ungelöstes Harz enthalten, bezüglich der Resistenz gegen chemische Medien und Bewitterung von Nachteil sein im Vergleich zu einem Trockenfilm, der aus einer Emulgator- und Schutzkolloid-freien Polymerlösung erzeugt wird. Solche Emulgator- und Schutzkolloid-freien Polymerlösungen gestatten oftmals eine chemische Vernetzung, wobei z.B. Carboxylgruppen enthaltende Harze mit Melaminformaldehyd zu einem dreidimensional vernetzten Polymer reagieren können.

30 3.) Oft sind die Emulgatoren der Dispersionen, die der Filmbildung dienen und deswegen mindestens ein ungelöstes, in der Flüssigkeit fein verteiltes Harz in Form von Teilchen von meist 90 Vol.-% bis zu etwa 1 µm Größe enthalten, nicht ausreichend temperaturstabil, da sie sich bei der Temperatureinwirkung der heißen Substrate in ihren Eigenschaften verändern, was zu einer irreversiblen Koagulation der Harzteilechen in der Behandlungsflüssigkeit führen kann. Die koagulierten Harzteilechen sind dann oft zu groß, um auf dem Substrat einen geschlossenen Schutzfilm ausbilden zu können, und die Behandlungsflüssigkeit ist dann unbrauchbar.

40 4.) Ein weiterer Nachteil einer Dispersion, die der Filmbildung dient und deswegen ein ungelöstes Harz enthält, kann darin liegen, daß Harzteilechen mit hohen Molekulargewichten vorliegen und deswegen nach einer Teilverfilmung verursacht durch die hohen Temperaturen der zu behandelnden Teile - insbesondere über 250 °C - von der Behandlungsflüssigkeit nicht mehr aufgenommen werden können und sich an den Wandungen der Tauchbehälter aufbauen oder/und auf der Flüssigkeitsoberfläche schwimmen. Die verfilmten Harzteilechen können prozeßbedingt mechanisch von den Wandungen der Tauchbehälter abgelöst werden und als große Agglomerate ebenfalls auf der Oberfläche der Behandlungsflüssigkeit schwimmen und diese somit verunreinigen. Das kann dazu führen, daß die teilverfilmten Agglomerate in Form von Partikeln, Stippen oder/und Schuppen in dem trocknenden Film eingebunden werden. Die Partikel sind u.U. bis zu 100 oder sogar bis zu 200 µm groß und verursachen dann eine starke Rauigkeit des Filmes. Derartige Rauigkeiten müßten wieder aufwendig geglättet werden, bevor eine Lackierung aufgetragen wird.

50 **[0024]** Anders verhalten sich Dispersionen mit sogenannten internen Emulgatoren. Diesen Dispersionen werden keine Fremdsbstanzen zugesetzt, und sie verhalten sich hervorragend, da keine unkontrollierten Hydrophilie-Effekte auftreten können.

[0025] Als Lösemittel für die organischen Polymere in der Behandlungsflüssigkeit kann mindestens ein wasser-mischbarer oder/und wasserlöslicher Alkohol, ein Glykolether bzw. N-Methylpyrrolidon oder/und Wasser verwendet werden, im Falle der Verwendung eines Lösemittelgemisches insbesondere eine Mischung aus mindestens einem

langkettigen Alkohol, wie z.B. Propylenglykol, ein Esteralkohol, ein Glykolether oder/und Butandiol mit Wasser, vorzugsweise nur Wasser.

[0026] Das eingesetzte Wasser kann die Qualität z.B. von Stadtwasser, Brunnenwasser oder Rezyklatwasser aufweisen. In vielen Fällen ist es jedoch vorteilhaft oder für eine Serienfertigung anzuraten, eine teil- oder vollentsalzte Wasserqualität zu verwenden, um die unerwünschte Aufsalzung der Behandlungsflüssigkeiten durch die Salzfrachten des eingesetzten Wassers zu begrenzen.

[0027] Die Behandlungsflüssigkeit kann mindestens ein flüchtiges oder/und nichtflüchtiges Additiv zur Einstellung der Entschäumung, der Haftung, der Konservierung insbesondere gegen Pilz- und Bakterienbefall, der Neutralisation, der Oberflächenbenetzung, der Rheologie oder/und des Verlaufs enthalten. Der Fachmann auf dem Gebiet der Polymere weiß, wann er welche Menge eines oder mehrerer dieser Additive verwendet, um damit stabile Lösungen bzw. Dispersionen einzustellen. Wenn bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Korrosionsinhibitoren als Pigmente oder/und in gelöster Form zugesetzt werden wie z.B. mindestens ein Phosphat, Titanat oder/und Zirkonat, insbesondere Dicalciumphosphat, Dimagnesiumphosphat, Eisen-III-phosphat, modifiziertes Alkaliphosphat, Aluminiumtriphosphat bzw. mindestens einer Zirkoniumkomplexverbindung kann ein verbesserter Korrosionsschutz der Gesamtschicht erreicht werden. Auch durch den Zusatz eines N-Ethylmorpholin-Komplexes kann die korrosionsschützende Wirkung der Harze wesentlich erhöht werden. Das ist insbesondere für die Lebensdauer der zu behandelnden Komponenten vorteilhaft. Gerade für die Partien eines Substrates, z.B. einer Karosserie mit Ecken, Falzen und Hohlräumen, die von der nachfolgenden Spritzlackierung unzureichend abgedeckt werden, ist es besonders vorteilhaft, wenn die nachträglich nicht ausreichend lackierten Partien eine hohe Korrosionsbeständigkeit aufweisen aufgrund des Gehalts an Korrosionsinhibitoren im Film. Es hat sich überraschend herausgestellt, daß es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich ist, auch an den unzureichend mit Lack abgedeckten Partien einer Karosserie aus verzinktem Stahl oder aus einer Aluminiumlegierung einen ausreichenden Korrosionsschutz zu erzielen. Ferner werden sog. Auftrocknungen wie z.B. Läufer, Nasen, Kantenverdicken durch das Abfließen von Behandlungsflüssigkeit mit dem erfindungsgemäßen Verfahren vermieden. Es hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäß beschichteten Substrate eine nahezu konstante Filmdicke über die gesamte Oberfläche aufweisen.

[0028] Die Behandlungsflüssigkeit kann mindestens ein Neutralisationsmittel wie z.B. ein Amin, insbesondere mindestens ein Alkanolamin, Ammoniak oder/und Natronlauge enthalten.

[0029] Der pH-Wert der Behandlungsflüssigkeit kann vorteilhafterweise in einem Bereich von 1 bis 11 gehalten werden, vorzugsweise im Bereich von 4 bis 10, besonders bevorzugt im Bereich von 7 bis 9,5.

[0030] Der polymere Film auf der Metalloberfläche kann durch Eintauchen des Substrates in die Behandlungsflüssigkeit und durch anschließende Trocknung aufgebracht werden, wobei das Substrat zu Beginn der Benetzung mit der Behandlungsflüssigkeit vorzugsweise eine Temperatur im Bereich von 100 bis 200 °C aufweist.

[0031] Der polymere Film kann auf der Metalloberfläche durch Fluten, also durch Übergießen einer Oberfläche des Substrates mit der Behandlungsflüssigkeit, und anschließende Trocknung aufgebracht werden, wobei das Substrat zu Beginn der Benetzung mit der Behandlungsflüssigkeit vorzugsweise eine Temperatur im Bereich von 12 bis 150 °C, insbesondere bei mindestens 32 °C, vorzugsweise bei mindestens 45 °C, aufweist.

[0032] Der polymere Film kann auf der Metalloberfläche durch Besprühen des Substrates mit der Behandlungsflüssigkeit und anschließende Trocknung aufgebracht werden, wobei das Substrat zu Beginn der Benetzung mit der Behandlungsflüssigkeit vorteilhafterweise eine Temperatur im Bereich von 12 bis 70 °C, insbesondere bei mindestens 32 °C, vorzugsweise bei mindestens 45 °C, aufweist. Das Sprühen kann insbesondere durch Zerstäubung mit Luft oder luftlos erfolgen.

[0033] Der polymere Film kann auf der Metalloberfläche durch Benetzen des Substrates mit der Behandlungsflüssigkeit durch Aufrakeln, Aufstreichen oder Aufwalzen und anschließende Trocknung aufgebracht werden, wobei das Substrat zu Beginn der Benetzung mit der Behandlungsflüssigkeit vorzugsweise eine Temperatur im Bereich von 12 bis 70 °C, insbesondere bei mindestens 32 °C, vorzugsweise bei mindestens 45 °C, aufweist.

[0034] Ein Nachspülen nach dem Aufbringen des polymeren Filmes ist nicht erforderlich und macht üblicherweise keinen Sinn, weil damit der abgeschiedene Film wieder teilweise entfernt werden könnte.

[0035] Besonders vorteilhaft ist das erfindungsgemäße Verfahren, wenn das Substrat bei einem vorhergehenden Temperaturbehandlung wie z.B. einem Glühen, Tempern, Schmelztauchbeschichten (wie z.B. Feuerverzinken) oder einer Härtebehandlung auf die für die Beschichtung erforderliche Temperatur gebracht wird. Dadurch können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erhebliche Kosten durch die Vermeidung eines zusätzlichen Aufheizens eingespart werden.

[0036] Das Substrat wird in den meisten Fällen zu Beginn der Benetzung mit der Behandlungsflüssigkeit eine Temperatur von mindestens 50 °C oberhalb der Temperatur der Behandlungsflüssigkeit aufweisen. Es empfiehlt sich, insbesondere bei feuerverzinktem Stückgut, daß das zu behandelnde Substrat durch die Behandlung stärker abgekühlt oder sogar abgeschreckt wird.

[0037] Nach der Abscheidung von polymeren Harzteilen verfilmen diese physikalisch oder/und vernetzen in Gegenwart von geeigneten chemischen Reaktionspartnern chemisch zu einem geschlossenen, gleichmäßigen Film.

Der polymere Film kann auch durch physikalisches Verfilmen, d.h. Zusammenrücken von Partikeln z.B. aufgrund der van-der-Waals Kräfte beim Entweichen von Wasser, gebildet werden. Das Verfilmen ist insbesondere begünstigt, wenn Kunstharze mit niedrigen Glasübergangstemperaturen verwendet werden oder wenn entsprechende Filmbildner (z.B. langkettige Alkohole) zur temporären Weichmachung der Polymere zugesetzt werden. Besonders günstig ist es, Lösungen von Carboxylgruppen enthaltenden Acrylaten in Kombination mit Melaminformaldehyd zu verwenden, da dann eine chemische Vernetzung möglich ist. Durch die Vernetzung wird eine besonders hohe chemische Beständigkeit und eine hohe Resistenz gegen Bewitterung erzeugt.

[0038] Vorzugsweise wird ein Film ausgebildet, der nach dem Trocknen eine Schichtdicke von 0,01 bis 50 µm, insbesondere von 0,1 bis 20 µm, besonders bevorzugt von 0,5 bis 7,5 µm aufweist. In vielen Fällen sind Filme im Bereich von 0,6 bis 1,8 µm bevorzugt, in einzelnen anderen Fällen Filme im Bereich von 2,0 bis 18 µm.

[0039] Die Verweilzeit des Substrates im Tauchbad wird vorzugsweise so gewählt, daß die Reaktionen in der Behandlungsflüssigkeit während des Benetzens des Substrates mit der Behandlungsflüssigkeit im wesentlichen oder gänzlich beendet werden. Ein kräftiges oder gewisses Sprudeln von Gasblasen im Bereich des kontaktierten Substrates kann als Anzeichen für die Reaktionen gewertet werden. Die Verweilzeit kann 1 bis 120 Sekunden betragen. In vielen Fällen wird sie jedoch nur 2 bis 60 Sekunden, vorteilhafterweise nur 3 bis 30 Sekunden, oft nur 4 bis 20 Sekunden betragen. In der Regel gilt, daß je dünner oder weniger heiß das Substrat beim ersten Kontakt mit der Behandlungsflüssigkeit ist, desto kürzer kann die Verweilzeit gewählt werden.

[0040] Dickere Filme entstehen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ohne stärkere Erhöhung der Konzentration der nichtflüchtigen Anteile in der Behandlungsflüssigkeit insbesondere auf dickwandigeren Substraten. Aufgrund ihres größeren Wärmeinhalts neigen dickwandigere Substrate zur Ausbildung von dickeren Filmen, wobei diese Schichten aufgrund des größeren Wärmeangebotes auch stärker vernetzen bzw. aushärten können. Die hohe Temperatur bzw. der hohe Wärmeinhalt der zu behandelnden Teile ermöglichen ein schnelleres Entweichen der flüchtigen Bestandteile des applizierten Naßfilmes und ermöglichen daher ein schnelleres Aufkonzentrieren der in der Behandlungsflüssigkeit enthaltenen Trockensubstanz. Letzteres kann helfen, daß Filme aufgrund des höheren Trocknungsgrades schneller weiterverarbeitet werden können.

[0041] Dickere Filme können auch mit Hilfe einer höheren Konzentration der nichtflüchtigen Anteile in der Behandlungsflüssigkeit auf dünnwandigere Substrate aufgebracht werden.

[0042] Der teilweise getrocknete polymere Film kann zur endgültigen chemischen Vernetzung bzw. physikalischen Aushärtung thermisch nachbehandelt werden. Hierzu bieten sich insbesondere Temperaturen im Bereich von 100 bis 400 °C, vorzugsweise bei 120 bis 200 °C, besonders bevorzugt von 140 bis 180 °C an. Die Temperatur ist hierbei bezogen auf die Oberflächentemperatur des Substrates. Die Zeit der thermischen Nachbehandlung kann 2 Sekunden bis 2,5 Stunden, bevorzugt 2 Minuten bis 1 Stunde, besonders bevorzugt 10 bis 30 Minuten betragen. Je höher hierbei die Temperatur gewählt wird, desto kürzer kann die thermische Nachbehandlung ausfallen und umgekehrt. Die Behandlung kann u.a. mit IR-Strahlung erfolgen.

[0043] In einer bevorzugten Verfahrensvariante wird der zu vernetzende Film mit UV-Strahlung ausgehärtet. Hierdurch wird Hitze vermieden, und die Behandlungszeit beträgt üblicherweise einen Bruchteil einer Sekunde bis zu wenigen Sekunden. Dies erfordert jedoch in der Regel eine bestimmte Zusammensetzung der Behandlungsflüssigkeit und das vorherige vollständige oder nahezu vollständige Austreiben des Lösemittels oder Lösemittelgemisches.

[0044] Wenn nachträglich auf dem ausgebildeten Film ein Lack aufgebracht werden soll, so wird vorzugsweise das mit dem Film beschichtete Substrat zuerst lackiert und anschließend werden bei der thermischen Nachbehandlung gleichzeitig der polymere Film und der darauf aufgebrachte Lack endgültig chemisch vernetzt oder/und physikalisch ausgehärtet.

[0045] Besonders vorteilhaft ist das erfindungsgemäße Verfahren auch für Werkstücke aus Aluminiumlegierungen, insbesondere für mit einer Haftvermittlerschicht versehene Kraftfahrzeugkarosserien. Wenn diese bei einer Temperatur mit einem polymeren Film beschichtet werden, die nach dem Verlassen einer Wärmebehandlungsanlage prozeßbedingt vorliegt, z.B. bei Temperaturen im Bereich von 260 bis 130 °C, vorzugsweise von 220 bis 160 °C, so kann dadurch der in den zu beschichtenden Substraten vorliegende Energieinhalt sinnvoll verwendet werden, ohne die Substrate erneut aufheizen zu müssen. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich daher kostengünstig in die Serienfertigung einbinden.

[0046] In ähnlicher Weise läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren auch für feuerverzinkte Werkstücke einsetzen. Hierbei hat sich eine Formulierung aus 28 Gewichtsteilen säurefunktioneller Acrylatharze, insbesondere mit einer Säurezahl von etwa 135 und mit einer Glasübergangstemperatur von etwa 28 °C, aus 71 Gewichtsteilen säurefunktioneller Acrylatharze, insbesondere mit einer Säurezahl von etwa 215 und mit einer Glasübergangstemperatur von etwa 95 °C, sowie aus 1 Gewichtsteil eine N-Ethylmorpholin-Komplexes hervorragend bewährt, nachdem die Kunstharze mit Ammoniak, 2-Dimethylaminoethanol und 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol im Verhältnis von 1 : 1 : 1 neutralisiert wurden.

[0047] Das erfindungsgemäße Verfahren bietet die Möglichkeit, daß zusätzlich auf dem Substrat eine Lackschicht, eine Folie, ein Schaum oder/und ein Kleber aufgebracht wird, wobei das Substrat ggfs. mit einem weiteren Formkörper oder mit einer Folie verklebt wird.

[0048] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es auch möglich, dickere Filme aufzubringen, die z.B. eine Filmdicke im Bereich von 5 bis 25 µm aufweisen können. Diese Filme können als Einschichtlackierung dienen. Hierzu wird die Konzentration der Behandlungsflüssigkeit erhöht, um dickere Filme aufbringen zu können, vorzugsweise auf einen Gehalt von 5 bis 25 Gew.-% Trockensubstanz in der Behandlungsflüssigkeit. Hierbei kann es erwünscht sein, farbgebende bzw. deckende Komponenten wie Pigmente oder gelöste Farbstoffe der Behandlungsflüssigkeit zuzusetzen, um eine farblich gedeckte oder/und farbig lasierende Lackschicht auszubilden. In einem gewissen Umfang lassen sich so auch Effekt- und Metallic-Lackierungen aufbringen.

[0049] Das nichtflüchtige, filmbildende Gemisch kann neben Harz(en) mindestens einen anorganischen Zusatz in gelöster Form oder/und als feinstverteiltes Pulver wie z.B. ein Carbonat, Chromat, Oxid, Silicat wie z.B. Schichtsilicat, Sulfat enthalten. Dieser Zusatz kann als transparenter oder deckender Farbstoff oder als transparenter Füllstoff oder/und zur Verlängerung des Diffusionsweges angreifender Medien im Trockenfilm zur Substratoberfläche eingesetzt werden. Hierbei sind insbesondere schuppenförmige Partikel von Vorteil.

[0050] Eine derartige einstufig aufgebrachte Beschichtung kann deutlich kostengünstiger aufgebracht werden als ein mindestens zweistufiges Lackierungsverfahren nach dem Stand der Technik. Außerdem kann durch die Vermeidung von over-spray weitestgehend verlustfrei gearbeitet werden. Die Trocknungszeit des nassen Films wird deutlich reduziert. Es kann in manchen Fällen - wie z.B. für verzinkte Konstruktionsteile für Häuser, Brücken usw. oder für verkehrssichernde Einrichtungen, insbesondere Ampeln, Lampen und Leitplanken - auf eine physikalische oder/und chemische Trocknung übergegangen werden, so daß kein zusätzlicher thermischer Trockenschritt erforderlich ist. Daher ist die einstufig aufgebrachte Beschichtung auch kostengünstiger als verwandte einstufig aufgebrachte Lackbeschichtungen nach dem Stand der Technik.

[0051] Mit einer Folie kann zusätzlich eine Dekoration oder/und ein besonderer Schutz gegen mechanische Einwirkungen erzielt werden. Dies ist insbesondere für kleine Haushaltsgeräte wie z.B. Toaster und Kannen oder für Abdeckungen von Maschinen interessant. Dekorative Folien wie z.B. bedruckte PVC-Folien sind hierbei Stand der Technik. Die Folien können selbstklebend sein oder mit einem getrennt aufgebrachten Kleber verklebt werden.

[0052] Mit einem Schaum, der oft in einer Dicke von 5 bis 100 mm aufgebracht wird, kann eine zusätzliche Geräuschabschirmung oder/und Wärmeisolation z.B. mit einem Polyurethanschaum erreicht werden.

[0053] Mit einer Klebeschicht ist es möglich, Klebeverbindungen zu anderen Komponenten, insbesondere Metallteilen, herzustellen. Derartige Verbindungen sind u.a. für Fahrzeugkarosserien, Anhänger, Wohnmobile, Flugzeuge einsetzbar. Daneben sind auch Klebeverbindungen zu Glas, Kunststoff, Holz oder anderen Materialien möglich, z.B. zum Einkleben von Glasscheiben.

[0054] Die Aufgabe wird ferner gelöst mit einer Behandlungsflüssigkeit zur Herstellung eines Kunststofffilmes oder kunststoffhaltigen Filmes auf einer Metalloberfläche während der Benetzung der Metalloberfläche mit der Behandlungsflüssigkeit, wobei die Behandlungsflüssigkeit 0,1 bis 50 Gew.-% eines ein oder mehrere Harze enthaltenden nichtflüchtigen filmbildenden Gemisches und 99,9 bis 50 Gew.-% eines wassermischbaren oder wasserlöslichen Lösemittels oder/und Wasser enthält und auf einer Temperatur von 10 bis 100 °C gehalten wird, wobei die Behandlungsflüssigkeit so eingestellt ist, daß ihre Bestandteile während der Betriebszeit, während der Standzeit und bei der Temperatur der Filmbildung nicht oder nahezu nicht koagulieren, nicht oder nicht wesentlich sedimentieren und nicht oder nicht wesentlich zersetzt werden, wobei sich die Molekulargewichtsverteilung und die Viskosität der Behandlungsflüssigkeit im Einsatz nicht wesentlich verändern.

[0055] Die Aufgabe wird schließlich gelöst mit einem Konzentrat zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Behandlungsflüssigkeit, wobei das Konzentrat nach Verdünnen die Behandlungsflüssigkeit ergibt, wobei das Konzentrat 1 bis 90 Gew.-% eines ein oder mehrere Harze enthaltenden nichtflüchtigen filmbildenden Gemisches und 99 bis 10 Gew.-% eines wassermischbaren oder/und wasserlöslichen Lösemittels oder/und Wasser enthält, wobei das Konzentrat bzw. die Behandlungsflüssigkeit so eingestellt sind, daß ihre Bestandteile während der Lagerungszeit, während der Betriebszeit, während der Standzeit und bei der Temperatur der Filmbildung nicht oder nahezu nicht koagulieren, nicht oder nicht wesentlich sedimentieren und nicht oder nicht wesentlich zersetzt werden und wobei sich die Molekulargewichtsverteilung und die Viskosität des Konzentrats und der Behandlungsflüssigkeit während der Lagerungszeit und im Einsatz nicht wesentlich verändern.

[0056] Unter der Betriebszeit wird das Arbeiten mit der erfindungsgemäßen Behandlungsflüssigkeit verstanden, bei dem heißere Teile mit der Behandlungsflüssigkeit in Kontakt gebracht werden, um darauf einen polymeren Film auszubilden. Die Stabilität des Konzentrats und der Behandlungsflüssigkeit soll insoweit gewährleistet sein, daß keine ernststen Störungen des Betriebs infolge der Instabilität eintreten.

[0057] Vorzugsweise enthält die Behandlungsflüssigkeit 0,1 bis 15 Gew.-% des nichtflüchtigen filmbildenden Gemisches und 99,9 bis 85 Gew.-% eines wassermischbaren oder/und wasserlöslichen Lösemittels oder/und Wasser. Besonders bevorzugt enthält die Behandlungsflüssigkeit 0,1 bis 5 Gew.-% des nichtflüchtigen filmbildenden Gemisches und 99,9 bis 95 Gew.-% eines wassermischbaren oder/und wasserlöslichen Lösemittels oder/und Wasser. Der bevorzugte Gehalt des nichtflüchtigen filmbildenden Gemisches in der Behandlungsflüssigkeit kann ebenfalls je nach Zusammensetzung der Behandlungsflüssigkeit und der gewünschten Schicht variieren. In vielen Fällen wird der Gehalt

des nichtflüchtigen filmbildenden Gemisches in der Behandlungsflüssigkeit vorteilhafterweise mindestens 0,8 Gew.-% oder höchstens 3 Gew.-% betragen, in machen Fällen mindestens 1 Gew.-% bzw. bis zu 2,5 Gew.-%. Der Gehalt an mindestens einem Lösemittel in der Behandlungsflüssigkeit beträgt dann höchstens 99,2 Gew.-% bzw. mindestens 97 Gew.-% bzw. höchstens 99 Gew.-% bzw. höchstens 97,5 Gew.-%.

- 5 **[0058]** Für die Passivierung von verzinkten Oberflächen eignen sich insbesondere Behandlungsflüssigkeiten, die einen Gehalt des nichtflüchtigen filmbildenden Gemisches im Bereich von 0,5 bis 5 Gew.-% vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-%, und 99,5 bis 95 Gew.-% mindestens eines Lösemittels aufweisen. Für die Vorbehandlung und Passivierung von Aluminium-reichen Oberflächen eignen sich insbesondere Behandlungsflüssigkeiten, die einen Gehalt des nichtflüchtigen filmbildenden Gemisches im Bereich von 0,5 bis 5 Gew.-% vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-%, und 99,5 bis 95 Gew.-% mindestens eines Lösemittels aufweisen. Für die farbige Beschichtung von Substraten eignen sich insbesondere Behandlungsflüssigkeiten, die einen Gehalt des nichtflüchtigen filmbildenden Gemisches im Bereich von 4 bis 12 Gew.-% vorzugsweise 6 bis 10 Gew.-%, und 96 bis 88 Gew.-% mindestens eines Lösemittels aufweisen.

- 10 **[0059]** Vorzugsweise enthält das Konzentrat 5 bis 80 Gew.-% eines ein oder mehrere Harze enthaltenden nichtflüchtigen filmbildenden Gemisches und 95 bis 20 Gew.-% eines wassermischbaren oder/und wasserlöslichen Lösemittels oder/und Wasser, besonders bevorzugt 10 bis 70 bzw. 90 bis 30 Gew.-%.

- 15 **[0060]** Vorzugsweise wird die Temperatur der Behandlungsflüssigkeit hierbei bei mindestens 35 °C, besonders bevorzugt bei mindestens 40 °C, ganz besonders bei 50 bis 70 °C gehalten. Die bevorzugten Temperaturbereiche können jedoch je nach der Zusammensetzung der Behandlungsflüssigkeit und der gewünschten Schicht variieren und auch beispielsweise zu Temperaturen im Bereich von 75 bis 95 °C verschoben sein.

- 20 **[0061]** Voraussetzung für einen erfolgreichen Dauereinsatz der erfindungsgemäßen Behandlungsflüssigkeit ist ihre Stabilität über mindestens einen Monat, vorzugsweise über mindestens 6 Monate, besonders bevorzugt über mindestens zwei Jahre, wobei die Behandlungsflüssigkeit während dieses Zeitraumes entsprechend ergänzt und an die Arbeitsbedingungen angepaßt wird: Die Bestandteile der Behandlungsflüssigkeit sollten während der Betriebszeit, während der Standzeit und bei der Temperatur der Filmbildung nicht oder nahezu nicht koagulieren, nicht oder nicht wesentlich sedimentieren und nicht oder nicht wesentlich zersetzt werden, und ihre Molekulargewichtsverteilung und Viskosität soll sich im Einsatz nicht wesentlich verändern. Hierbei kann eine gewisse Koagulation, Zersetzung, Sedimentation oder/und Änderung von Molekulargewicht bzw. Viskosität nicht gänzlich ausgeschlossen werden, da das Gleichgewicht der Behandlungsflüssigkeit durch das Eintauchen heißer Teile und durch den Eintrag von Fremdstoffen (Verschmutzung) stärker belastet werden kann.

- 25 **[0062]** Vorteilhafterweise hat die Behandlungsflüssigkeit eine Viskosität wie die von Wasser oder nur eine geringfügig erhöhte Viskosität, da sie dann auch schwierig erreichbare Bereiche der zu behandelnden Teile wie z.B. Bohrungen, Gewinde und Hohlräume erreicht.

- 30 **[0063]** Vorzugsweise wird die Behandlungsflüssigkeit durch Verdünnen eines Konzentrates mit Wasser oder/und einem Wasser enthaltenden Lösemittelgemisch hergestellt. Hierbei kann gegebenenfalls ein Entschäumer, ein Verlaufsmittel oder/und ein Netzmittel zugesetzt werden. Bei der Einstellung der Behandlungsflüssigkeit ist zu beachten, daß diese ausreichend neutralisiert ist. Auf den Anteil eines organischen Lösemittels kann insbesondere dann verzichtet werden, wenn die Neutralisationsmittel in ihrer Flüchtigkeit so abgestimmt sind, daß eine ausreichende Badstabilität unter erhöhten Arbeitstemperaturen gewährleistet ist.

- 35 **[0064]** Der erfindungsgemäße vernetzte polymere Trockenfilm ist in der Regel wasserresistenter, mechanisch beständiger, witterungsbeständiger und flexibler als ein verfilmter Trockenfilm, wie er z.B. durch physikalische Trocknung hergestellt worden ist. Der erfindungsgemäße vernetzte Trockenfilm ergibt manchmal auch einen höheren Glanz als Filme nach dem Stand der Technik, die durch physikalische Trocknung gebildet wurden. Die erfindungsgemäßen Filme sind überraschend gleichmäßig und geschlossen ausgebildet. Der erfindungsgemäße ausgehärtete polymere Film zeigt eine optimale Barrierewirkung gegen Witterungseinflüsse, gegen z.B. beim Automobil eingesetzte Chemikalien wie Treibstoffe, Öle, Batteriesäuren, Bremsflüssigkeiten usw.. Diese hohe Filmgüte wird mit einem verfilmten Trockenfilm nach dem Stand der Technik, der aus einer Dispersion durch physikalische Trocknung hergestellt wird, normalerweise nicht erreicht.

- 40 **[0065]** Das erfindungsgemäße Verfahren hat gegenüber den im Stand der Technik bekannten Verfahren zum Aufbringen eines polymeren Filmes den Vorteil, daß der polymere Film aus einer Behandlungsflüssigkeit im Tauchverfahren aufgetragen werden kann, die nur eine geringe Konzentration der nichtflüchtigen Anteile enthält und daher vergleichsweise kostengünstig ist. Das erfindungsgemäße Tauchverfahren hat den Vorteil, ohne aufwendige Anlagentechnik auszukommen, und führt trotzdem zu gleichmäßig verteilten Trockenschichtdicken auf geometrisch einfachen oder komplizierten Teilen.

- 45 **[0066]** Überraschenderweise wurde festgestellt, daß es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich ist, Vorbehandlungsschichten zu erzeugen, die denen der klassischen Chromatierung z.B. auf Aluminiumlegierungen gleichwertig sind, aber ohne Einsatz von Chrom-Verbindungen erzielt werden können. Teilweise sind die erfindungsgemäßen Schutzfilme sogar den Beschichtungen der klassischen Chromatierung überlegen.

- 50 **[0067]** Hierbei hat sich unerwartet ergeben, daß der Zusatz eines N-Ethylmorpholin-Komplexes besonders vorteil-

haft ist. Bei der Herstellung von Teilen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen, insbesondere von montierten und mit einer Haftvermittlerschicht versehenen Kraftfahrzeugkarosserien, kann das erfindungsgemäße Verfahren erfolgreich eingesetzt werden, indem die Wärme des Temperns oder Härtens als Ausgangstemperatur für das erfindungsgemäße Tauchverfahren eingesetzt wird. Hierbei können z.B. Temperaturen zu Beginn der Benetzung mit der Behandlungsflüssigkeit im Bereich von 220 bis 160 °C verwendet werden. Das erfindungsgemäße Verfahren zum Aufbringen des polymeren Films ist hervorragend geeignet, um die Werkstücke auf Basis Aluminium ohne weitere Beschichtung - wie mit einem zusätzlichen kathodischen Tauchlack - dauerhaft zu schützen. Ein Elektrotauchlack kann daher eingespart werden.

[0068] Unerwartet ist es gelungen, ein Verfahren zu entwickeln, das sowohl ohne Einsatz von Chrom-Verbindungen, als auch in manchen Fällen ohne Einsatz von organischen Lösemitteln zu Passivierungsschichten führt, die denen der Chromatierung und der Phosphatierung in etwa gleichwertig, in einzelnen Eigenschaften teilweise sogar überlegen sind.

[0069] Weiterhin hat es sich bei der Vorbehandlung von feuerverzinkten Werkstücken als vorteilhaft erwiesen, das erfindungsgemäße Verfahren sofort nach dem Feuerverzinken einzusetzen, wobei anstelle der langsamen Abkühlung der feuerverzinkten Teile unter Lufteinwirkung bei Raumtemperatur durch das Eintauchen in die erfindungsgemäße Behandlungsflüssigkeit eine deutliche Verkürzung der anschließenden Abkühlzeit erreicht werden kann.

[0070] Die Erfindung ist grundsätzlich auch für sog. endlose Werkstücke wie Drähte, Profile und Metallbänder - schmalbandig, mittelbandig und breitbandig - geeignet.

[0071] Die mit einem erfindungsgemäßen Film beschichteten Substrate können verwendet werden für die Herstellung von Blechen, Karosserien, Stoßstangen, Gestellen, Profilen, Leitplankenelemente, Regalelemente, Zaunelemente, Heizkörperelemente, Formteilen komplizierter Geometrie oder Kleinteilen. Sie können insbesondere verwendet werden für vormontierte Karosserien und deren Teile bei der Herstellung von Fahrzeugen, Anhängern, Wohnmobilen oder Flugkörpern, für Abdeckungen, Gehäuse, Lampen, Leuchten, Ampelelemente, Brillengestelle, Schrauben, Muttern, Federn, Flansche, Möbelstücke wie z.B. Gartenmöbel oder Möbelemente. Allgemein ist die Erfindung auch besonders vorteilhaft bei Teilen mit Hohlräumen wie z.B. Teilen gefertigt aus oder mit Rohren oder/und Profilen, die einer Lackierung nur begrenzt zugänglich sind, insbesondere Fenster- und Türrahmen, Karosserien, Fahrradrahmen, Rohrkonstruktionen zum Schutz von elektrischen Leitungen oder auch von Haushaltsgeräten wie z.B. Kannen und Toaster. Das erfindungsgemäße Verfahren kann vorteilhaft eingesetzt werden für Teile, die u.U. durch Umformen wie z.B. Kalt-, Kaltmassiv-, Warm-, Umformen-, Ziehen-, Pressen-, Fließpressen usw. oder durch Gießen geformt wurden.

Beispiele:

[0072] Die Erfindung wird im folgenden beispielhaft erläutert.

Erfindungsgemäße Beispiele 1 und 2: Feuerverzinkte Platten

[0073] Es wurden Platten von etwa 100 x 100 mm Größe und von einer Dicke von 2, 3 bzw. 5 mm aus einem handelsüblichen Stahl feuerverzinkt. Der Zinkgehalt der Zinkschicht betrug mehr als 98 %. Die Zinkschmelze hatte bei Entnahme der Platten eine Temperatur im Bereich von 445 bis 455 °C. Die Platten wurden ab Entnahme aus dem Feuerverzinkungsbad zeitlich verzögert in die Behandlungsflüssigkeit getaucht. Die Behandlungsflüssigkeit hatte eine Temperatur von etwa 60 °C, da das Bad hierbei im wesentlichen konstant auf dieser Temperatur gehalten wurde. Dadurch kam es zu einer spontanen Abkühlung der heißen Platten. Die Temperatur der Platten z.B. beim Eintauchen in die Behandlungsflüssigkeit wurde mit einem Temperaturmeßfühler an der Plattenoberfläche gemessen. Jeweils fünf Platten wurden unter gleichen Bedingungen beschichtet. Die Verweilzeit betrug 5 bis 10 Sekunden und wurde so gewählt, daß die Reaktionen in der Flüssigkeit bei Entnahme nahezu beendet waren. Der nichtflüchtige Anteil in der Behandlungsflüssigkeit betrug bei den Beispielen 1 und 2 jeweils 1,2 bzw. 2,4 Gew.-%.

[0074] Die Behandlungsflüssigkeit von Beispiel 1 enthielt die lufttrocknende, transparente Formulierung 1 aus 30 Gew.-% eines säurefunktionellen Acrylatharzes auf der Basis von Reinacrylat und Methacrylat und 70 Gew.-% eines säurefunktionellen Styrol-Acrylatharzes. Diese Behandlungsflüssigkeit war für die Chrom-freie Konservierung von stückgutverzinkten Oberflächen gedacht. Als Zusätze wurden Additive für die Einstellung der Entschäumung, der Oberflächenbenetzung und des Verlaufes verwendet. Zur Neutralisation der Säuregruppen der Harze wurden Ammoniak, 2-Dimethylaminoethanol und 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol im Verhältnis 1 : 1 : 1 und als Lösemittel vollentsalztes Wasser eingesetzt. Das Harzgemisch war daher im Temperaturbereich von 15 bis 100 °C über lange Prozeßzeiten gut wasserlöslich und war besonders gut geeignet für die Behandlung von etwa 400 bis 430 °C heißen Teilen, die unmittelbar vorher feuerverzinkt wurden. Trotz der hohen Temperaturen der eingetauchten Teile war die Behandlungsflüssigkeit auf Dauer stabil.

[0075] Die Behandlungsflüssigkeit von Beispiel 2 enthielt statt dessen 90 Gew.-% einer Formulierung 2 auf der Basis von Polyurethan, Acrylat und Polyester sowie 10 Gew.-% eines Melamin-Formaldehydharzes. Die übrigen Bedin-

gungen wurden wie bei Beispiel 1 gewählt. Diese Behandlungsflüssigkeit war für die ofentrocknende, bei erhöhter Temperatur vernetzende transparente Chrom-freie Vorbehandlung oder/und Behandlung von stückgutverzinkten Oberflächen bzw. der Oberflächen von Aluminium oder Aluminiumlegierungen gedacht. Die mit der Formulierung 2 erzeugten Filme mußten noch bei Temperaturen im Bereich von 140 bis 200 °C über 30 bis 10 Minuten zur endgültigen Aushärtung des Filmes behandelt werden. Diese Behandlungsflüssigkeit war zur Behandlung von verzinkten Oberflächen im Automobilbau besonders gut geeignet, weil sie auch bei den hohen Temperaturen dauerhaft stabil war.

[0076] Nach der Beschichtung der jeweiligen Platten der Beispiele 1 und 2 wurden die polymeren Filme optisch kontrolliert. Das Schichtgewicht des polymeren Films ließ sich nur näherungsweise bestimmen. Ein Schichtgewicht von 1 g/m² entspricht näherungsweise einer Schichtdicke von 1 µm. Die Schichtauflage im Bereich von 0,5 bis 5 µm wurde gravimetrisch bestimmt und über 5 Werte gemittelt. Die Schichtauflage größer 5 µm wurde mit Hilfe eines Permascopes der Fa. Fischer bestimmt und über 10 Werte gemittelt.

Tabelle 1: Versuche zum Beispiel 1 an feuerverzinkten Stahlplatten

Ver- such	Ansatz Tauchbad	Wand- dicke Tauch- objekte	Tempe- ratur Tauch- bad	Sub- strat- tempe- ratur vor dem Tau- chen	Sub- strat- tempe- ratur nach dem Tau- chen	Trok- ken- schicht- dicke *
1	98,8 Gew.-% Wasser 1,1 Gew.-% Formuliert. 1 0,1 Gew.-% Additive	2 mm	60 °C	400 °C	70 °C	0,7 µm
2				300 °C	70 °C	0,7 µm
3				200 °C	70 °C	0,7 µm
4				100 °C	60 °C	0,4 µm
5		3 mm		400 °C	90 °C	1,2 µm
6				300 °C	85 °C	1,0 µm
7				200 °C	80 °C	0,8 µm
8				100 °C	70 °C	0,7 µm
9		5 mm		400 °C	120 °C	2,7 µm
10				300 °C	110 °C	1,8 µm
11				200 °C	90 °C	1,2 µm
12				100 °C	70 °C	0,7 µm
13	97,6 Gew.-% Wasser 2,2 Gew.-% Formuliert. 1 0,2 Gew.-% Additive	2 mm	60 °C	400 °C	70 °C	1,6 µm
14				300 °C	70 °C	1,6 µm
15				200 °C	70 °C	1,6 µm
16				100 °C	60 °C	1,1 µm
17		3 mm		400 °C	90 °C	2,3 µm
18				300 °C	85 °C	2,1 µm
19				200 °C	80 °C	1,9 µm
20				100 °C	70 °C	1,7 µm
21		5 mm		400 °C	120 °C	5,2 µm
22				300 °C	110 °C	5,0 µm
23				200 °C	90 °C	4,4 µm
24				100 °C	70 °C	4,2 µm

* nach dem Verdunsten der flüchtigen Anteile, Mittelwert aus 5 Proben

[0077] Die Tabelle 1 deutet eine starke Abhängigkeit der Filmdicke in Abhängigkeit von der Plattenstärke und somit von dem Wärmeinhalt der Substrate an. Die Filme auf den 5 mm dicken Platten waren aufgrund des hohen Wärmeinhalts nicht nur dicker ausgebildet, sondern boten auch einen wesentlich besseren Korrosionsschutz als dünnere Filme. Alle Filme auf den verzinkten Stahlplatten waren optisch einwandfrei: Die transparenten Filme waren geschlossen. Die Schichtdickenverteilung schwankte auf jeweils einer Platte nur geringfügig. An den Ablaufkanten zeigte sich keine wesentliche Verdickung der Schutzfilme.

[0078] Bei dem Test von Platten der Beispiele 1 und 2 ergab sich, daß alle Filme auf den verzinkten Stahlplatten optisch einwandfrei waren: Die transparenten Filme waren geschlossen. Die Schichtdickenverteilung schwankte auf jeweils einer Platte nur geringfügig. An den Ablaufkanten zeigte sich keine wesentliche Verdickung der Schutzfilme. Es zeigten sich nur geringe Unterschiede zwischen den Filmen, die mit den Behandlungsflüssigkeiten der Beispiele 1 bzw. 2 erzeugt wurden.

Vergleichsbeispiele an feuerverzinkten Stahlplatten

[0079] Für die Vergleichsbeispiele 1 bis 6 wurden feuerverzinkte und danach abgekühlte Stahlbleche verwendet. Beim Vergleichsbeispiel 6 wurde die feuerverzinkte Platte nicht weiter beschichtet. Die Verweilzeit betrug 5 bis 10 Sekunden und wurde daher in etwa so gewählt wie bei den erfindungsgemäßen Beispielen, obwohl kein Sprudeln als Anzeichen einer Reaktion auftrat. Die Verweilzeit hatte hierbei auch keine signifikanten Einfluß auf die Ausbildung der Schichtdicken. Die beschichteten Platten wurden luftgetrocknet. Die übrigen Arbeitsbedingungen waren ansonsten die gleichen wie in Beispiel 1.

Tabelle 2

Versuche zu den Vergleichsbeispielen 1 bis 5 an feuerverzinkten Stahlplatten: Behandlungsflüssigkeit und Teile bei Raumtemperatur (ca. 20 °C)						
Vergleichs- beispiel	Ansatz Tauchbad	Wanddicke Tauchobjekte	Temperatur Tauchbad	Substrattem- peratur vor dem Tauchen	Substrattem- peratur nach dem Tauchen	Trocken- schichtdicke *
VB 1	98,8 Gew.-% Wasser 1,1 Gew.-% Formuliert. 1 0,1 Gew.-% Additive	2 mm	20 °C	20 °C	20 °C	0,1 µm
VB 2	92,5 Gew.-% Wasser 6,9 Gew.-% Formuliert. 1 0,6 Gew.-% Additive	2 mm	20 °C	20 °C	20 °C	1,0 µm
VB3	87,5 Gew.-% Wasser 11,5 Gew.-% Formuliert. 1 1,0 Gew.-% Additive	2 mm	20 °C	20 °C	20 °C	1,5 µm
VB 4	94,0 Gew.-% Wasser 6,0 Gew.-Tl. Formuliert. 4	2 mm	20 °C	20 °C	20 °C	1,0 µm
VB 5	90,0 Gew.-% Wasser 10,0 Gew.-Tl. Formuliert. 4	2 mm	20 °C	20 °C	20 °C	2,1 µm

* nach dem Verdunsten der flüchtigen Anteile, Mittelwert aus 5 Proben

Tabelle 3

Beispiel bzw. Vergleichsbeispiel	Freibewitterung nach 4 Wochen % Weißrost auf der Oberfläche	Freibewitterung nach 6 Monaten % Weißrost auf der Oberfläche	Freibewitterung nach 12 Monaten % Weißrost auf der Oberfläche	DIN 50 017 KK nach 360 h % Weißrost auf der Oberfläche
Versuch 1	0	2	10	10
Versuch 4	1	20	40	60
Versuch 5	0	0	2	0
Versuch 8	1	10	15	5
Versuch 17	0	0	0	0
VB 1	100	100	100	100
VB 2	5	20	40	60
VB 6: Substrat un- behandelt	100	100	100	100

[0080] Im Vergleich zu den Beispielen 1 und 2 zeigten die Vergleichsbeispiele 1 bis 5, daß die Tauchbehandlung von Oberflächen mit einer Temperatur von etwa 20 °C in einer Behandlungsflüssigkeit von etwa 20 °C eine ungefähr um den Faktor 7 dünnere Trockenschicht bei gleicher Konzentration der nichtflüchtigen filmbildenden Anteile in der Behandlungsflüssigkeit erzeugt als wenn die Behandlungsflüssigkeit auf 60 °C erwärmt und die zu behandelnden Substrate vorher eine Temperatur im Bereich von 200 bis 400 °C aufweisen. Das bedeutet, daß die Konzentration des nichtflüchtigen filmbildenden Anteiles in der Behandlungsflüssigkeit um etwa den Faktor 7 erhöht werden müßte, um bei Raumtemperatur gleichartige Schichtdicken zu erzielen, was sich auf die Investitionskosten sehr negativ auswirken würde. Besonders nachteilig ist, daß bei Raumtemperaturen an den Ablaufkanten und im Bereich von Bohrungen und Gewinden eine Überbeschichtung auftritt und die Teile aufgrund mangelnder Maßgenauigkeit unbrauchbar sind.

[0081] An ausgewählten Proben wurden Freibewitterungstests in Industriatmosphäre und Schwitzwasserkonstantklimatetests nach DIN 50 017 KK ausgeführt. Hierbei ergab sich aufgrund der auf jeweils einer einzelnen Platte stark schwankenden Schichtdickenverteilungen bei den Vergleichsbeispielen 1 und 2 ein an dünner beschichteten Stellen ungenügender Korrosionsschutz. Das Vergleichsbeispiel 1 zeigte dabei so schlechte Ergebnisse, daß der Korrosionsschutz nicht besser war als ohne die angeblich korrosionsschützende Beschichtung, wie Vergleichsbeispiel 6 belegt.

[0082] Die Ablaufkanten zeigten wesentlich stärkere Beschichtungen als die übrigen Flächen. Teilweise traten an den Ablaufkanten Schichtdicken von mehr als 50 µm auf.

Erfindungsgemäßes Beispiel 3: Formulierung 2 für Aluminiumlegierungen

[0083] Parallele Versuche mit der Behandlungsflüssigkeit von Beispiel 2 an einer im Automobilbau üblichen Aluminiumlegierung führten zu gleich guten Ergebnissen wie an verzinkten Platten. Hierzu wurden die Platten aus einer im Automobilbau häufig eingesetzten Aluminiumlegierung vorher auf Basis Ti/Zr passiviert. Die Platten wurden gleich im Anschluß an die Wärmebehandlung beim Tempern - ggfs. mit zeitlicher Verzögerung zur langsamen Abkühlung bzw. für die Vollständigkeit der Versuchsreihe noch ein wenig höher erhitzt - und in etwa bei der angegebenen Solltemperatur getaucht (Tabelle 4). Es wurde hierbei mit einer Konzentration der nichtflüchtigen Bestandteile der Behandlungsflüssigkeit von 2,4 Gew.-% gearbeitet. Die Behandlungsflüssigkeit ist insbesondere für eine Beschichtung von Teilen, die eine Temperatur im Bereich von 160 bis 250 °C aufweisen, hervorragend geeignet. Die übrigen Arbeitsbedingungen waren die gleichen wie bei Beispiel 2. Die Ergebnisse belegen, daß mit den gleichen Konzentrationen von chemisch sehr unterschiedlichen Formulierungen und mit den gleichen Tauchbadparametern gleiche Schichtdicken erzeugt werden können. Die Beschichtungen waren optisch einwandfrei: Die Schichten waren geschlossen, die Schichtdickenverteilung war gleichmäßig und an den Ablaufkanten traten keine wesentlichen Verdickungen auf.

Tabelle 4: Versuche zu Beispiel 3 (Versuche 25 - 28), Beispiel 4 (Versuche 29 - 32) und Beispiel 5 (Versuche 33 - 40) an Aluminiumlegierungen

Ver- such	Ansatz Tauchbad	Wand- dicke Tauch- objekte	Tempe- ratur Tauch- bad	Sub- strat- tempe- ratur vor dem Tau- chen	Sub- strat- tempe- ratur nach dem Tau- chen	Trok- ken- schicht- dicke *
25	97,6 Gew.-% Wasser	3 mm	60 °C	400 °C	90 °C	2,3 µm
26	2,2 Gew.-% Formuliert. 2			300 °C	85 °C	2,1 µm
27	0,2 Gew.-% Additive			200 °C	80 °C	1,9 µm
28				100 °C	70 °C	1,7 µm
29	97,6 Gew.-% Wasser	3 mm	60 °C	400 °C	90 °C	2,3 µm
30	2,2 Gew.-% Formuliert. 3			300 °C	85 °C	2,1 µm
31	0,2 Gew.-% Additive			200 °C	80 °C	1,9 µm
32				100 °C	70 °C	1,7 µm
33	94,0 Gew.-% Wasser	2 mm	60 °C	400 °C	70 °C	10 µm
34	6,0 Gew.-Tl. Formuliert. 4			300 °C	70 °C	10 µm
35				200 °C	70 °C	19 µm
36				100 °C	60 °C	8 µm
37	90,0 Gew.-% Wasser	2 mm	60 °C	400 °C	70 °C	22 µm
38	6,0 Gew.-Tl. Formuliert. 4			300 °C	70 °C	20 µm
39				200 °C	70 °C	20 µm
40				100 °C	60 °C	17 µm

* nach dem Verdunsten der flüchtigen Anteile, Mittelwert aus 5 Proben

Erfindungsgemäßes Beispiel 4: Filmbildung auf einer Aluminiumlegierung und anschließend aufgebracht Autodeck-
lack

[0084] Für dieses Beispiel wurden Substrate aus einer im Fahrzeugbau üblichen Aluminiumlegierung eingesetzt. Die Substrate wurden zuvor Cr-frei passiviert mit einer Beschichtung aus mindestens einer Zr-/Ti-Verbindung. Die Platten wurden gleich im Anschluß an die Wärmebehandlung beim Tempern - ggfs. mit zeitlicher Verzögerung zur langsamen Abkühlung bzw. für die Vollständigkeit der Versuchsreihe noch ein wenig höher erhitzt - und in etwa bei der angegebenen Solltemperatur getaucht (Tabelle 4). Die Behandlungsflüssigkeit von Beispiel 4 enthielt 95 Gew.-% einer Formulierung 3 auf der Basis von Polyurethan und Acrylat sowie 5 Gew.-% eines Melamin-Formaldehydharzes. Es wurde hierbei mit einer Konzentration der nichtflüchtigen Bestandteile der Behandlungsflüssigkeit von 2,4 Gew.-% gearbeitet. Die übrigen Bedingungen wurden wie bei Beispiel 2 beibehalten. Diese Behandlungsflüssigkeit war für die bei erhöhter Temperatur im Ofen trocknende, transparente, Chrom-freie Behandlung oder/und Vorbehandlung der Oberflächen von Aluminium oder Aluminiumlegierungen gedacht. Diese Behandlungsflüssigkeit war genau so gut geeignet wie die Behandlungsflüssigkeit der Beispiele 2 und 3. Die mit der Formulierung 3 erzeugten Filme mußten noch bei Temperaturen im Bereich von 140 bis 200 °C über 30 bis 10 Minuten zur endgültigen Aushärtung nachbehandelt werden.

delt werden. Die Qualität des polymeren Films wurde ohne aufgetragenen Autodecklack getestet. Die Beschichtungen waren optisch einwandfrei: Die Schichten waren geschlossen, die Schichtdickenverteilung war gleichmäßig und an den Ablaufkanten traten keine wesentlichen Verdickungen auf. Nach dem Aufbringen des Decklackes erbrachten alle Versuche zur Bestimmung der Haftfähigkeit durch Gitterschnittmethode einwandfreie Ergebnisse. Die gesamte Schichtfolge erfüllte die physikalisch-technischen Prüfungen einer Automobillackierung.

Erfindungsgemäßes Beispiel 5: Filmbildung auf einer Aluminiumlegierung als Einschichtlackbehandlung

[0085] Die Platten aus einer in der Automobilindustrie häufig eingesetzten Aluminiumlegierung wurden wasserbeseitzend gereinigt, um Ölrreste und Schmutz zu entfernen. Sie wurden nicht passiviert. Die Teile wurden auf eine Temperatur dicht oberhalb der Temperatur erhitzt, bei der die Teile in die Behandlungsflüssigkeit eingetaucht wurden (Tabelle 4). Die Verweilzeit betrug 5 bis 10 Sekunden und wurde so gewählt, daß die Reaktionen in der Flüssigkeit bei Entnahme nahezu beendet waren. Die Behandlungsflüssigkeit von Beispiel 5 enthielt 54,7 Gew.-% einer Formulierung 4 auf der Basis von Acrylat, Methacrylat, Styrol und Polyester sowie 30 Gew.-% eines Rutil-Weißpigments, 0,3 Gew.-% eines Farbruß-Schwarzpigments, 9,0 Gew.-% Silicat und 6,0 Gew.-% sonstige Additive für die Entschäumung, den Verlauf, die Benetzung, die Neutralisation und die Einstellung der Rheologie. Es wurde hierbei mit einer Konzentration der nichtflüchtigen Bestandteile der Behandlungsflüssigkeit von 6 bzw. 10 Gew.-% gearbeitet, um dickere farbige Schutzfilme zu erzeugen. Danach wurden die beschichteten Platten luftgetrocknet. Diese Behandlungsflüssigkeit war für die lufttrocknende, graue, Chrom-freie Konservierung diverser Kleinteile aus Stahl, verzinkter Stahl, Aluminium, Aluminiumguß, Zinkguß bzw. Eisenguß gedacht. Die Behandlungsflüssigkeit war für Aluminiumgußteile hervorragend geeignet, da sie dauerhaft stabil war. Die Beschichtungen waren optisch einwandfrei: Die Schichten waren geschlossen, die Schichtdickenverteilung war gleichmäßig und an den Ablaufkanten traten keine wesentlichen Verdickungen auf. Die Qualität der Beschichtung entsprach dem Qualitätsniveau einer mit den üblichen Verfahren aufgetragenen Einschichtspritzlackierung.

Vergleich von Beispiel 3 mit den Vergleichsbeispielen 7 bis 9: Aluminiumlegierungen

[0086] Für die Vergleichsbeispiele 7 bis 9 wurden konventionelle Beschichtungsverfahren an Blechen aus Aluminiumlegierungen eingesetzt.

Tabelle 5

Beurteilung der Schichtqualität ohne Nachfolgelackierung bezüglich der Qualität des Korrosionsschutzes auf Aluminiumlegierungen			
Beispiel bzw. Vergleichsbeispiel	Salzprühtest nach DIN 50 021 SS: % korrodierte Oberfläche	Wechseltest nach VDA 621-415: % korrodierte Oberfläche	Freibewitterung nach VDA 621-414: % korrodierte Oberfläche
Beispiel 3, Versuch 27	nach 720 h 0 % Korrosion	nach 5 Runden 0 % Korrosion	nach 6 Monaten 0 % Korrosion
	- -	nach 10 Runden < 5 % Korrosion	- -
VB 7: Gelbchromatierung	nach 720 h 0 % Korrosion	nach 5 Runden 0 % Korrosion	nach 6 Monaten 20 % Korrosion
VB 8: Grünchromatierung	nach 720 h 0 % Korrosion	nach 5 Runden < 5 % Korrosion	nach 6 Monaten 30 % Korrosion
VB 9: Zinkphosphat	nach 24 h 0 % Korrosion	nach 5 Runden 40 % Korrosion	nach 1 Monat 60 % Korrosion
	nach 168 h 20 % Korrosion	- -	nach 6 Monaten 100 % Korrosion

[0087] An ausgewählten Proben wurden Salzprühtests nach DIN 50 021 SS, Wechseltests nach VDA 621-415

und Freibewitterungstests nach VDA 621-414 ausgeführt. Hierbei ergab sich, daß das Beispiel 3, Versuch 27, im Salzsprühtest und im Wechsellast einen im Vergleich zu den Konversionsschichten der hochwertigsten konventionellen Verfahren (VB 7 und 8) gleichwertige Ergebnisse, gegenüber einer Zinkphosphatschicht jedoch überlegene Korrosionsbeständigkeit. Dagegen ist die erfindungsgemäße Beschichtung bezüglich der Freibewitterung weitaus besser als die hochwertigsten konventionellen Beschichtungen. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß nur Beispiel 3, Versuch 27, vorher mit Ti-/Zr-Fluor passiviert wurde, jedoch nicht die Substrate der Vergleichsbeispiele 7 bis 9, da letztere mit einer derartigen Passivierung nicht erfindungsgemäß beschichtbar sind. Die Schichtdicke im Bereich der Ablaufkanten war bei Beispiel 3, Versuch 27, nur minimal größer als auf den größeren Flächen.

10 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Kunststofffilmes oder eines kunststoffhaltigen Filmes auf einer Metalloberfläche, bei dem eine Behandlungsflüssigkeit, die zu Beginn der Benetzung mit der Behandlungsflüssigkeit 0,1 bis 50 Gew.-% eines ein oder mehrere Harze enthaltenden nichtflüchtigen filmbildenden Gemisches und 99,9 bis 50 Gew.-% eines wassermischbaren oder/und wasserlöslichen Lösemittels oder/und Wasser enthält, auf der Metalloberfläche einen Film ausbildet, wobei der flüchtige Anteil zumindest teilweise entweicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungsflüssigkeit zu Beginn der Benetzung mit der Behandlungsflüssigkeit eine Temperatur im Bereich von 10 bis 100 °C aufweist, daß die Metalloberfläche zu Beginn der Benetzung mit der Behandlungsflüssigkeit eine um mindestens 20 °C höhere Temperatur als die Behandlungsflüssigkeit und eine Temperatur im Bereich von 30 bis 700 °C aufweist und daß der Film der Behandlung der Metalloberfläche dient.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberfläche vor dem Benetzen mit der filmbildenden Behandlungsflüssigkeit mit einer Haftvermittlerschicht, vorzugsweise mit einer Phosphat, einer Silicat bzw. einer Zirkonium oder/und Titan, einer Phosphonat oder/und einer Silan enthaltenden Haftvermittlerschicht, versehen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz oder die Harze Kunstharze sind, insbesondere Acrylate, Polyester, Polyurethane, Siliconpolyester, Epoxide, Phenole, Styrole, Harze auf der Basis Harnstoff-Formaldehyd, deren Mischungen oder/und deren Mischpolymerisaten.
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Harze als Lösung oder Dispersion, insbesondere als Emulsion oder/und Suspension vorliegen, vorzugsweise als Lösung.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das nichtflüchtige, filmbildende Gemisch neben Harz(en) mindestens einen anorganischen Zusatz in gelöster Form oder/und als feinverteiltes Pulver wie z.B. ein Carbonat, Chromat, Oxid, Silicate, Sulfat enthält.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösemittel für die organischen Polymere mindestens ein wassermischbarer oder/und wasserlöslicher Alkohol, ein Glykolether bzw. N-Methylpyrrolidon oder/und Wasser verwendet wird, im Falle der Verwendung eines Lösemittelgemisches insbesondere eine Mischung aus mindestens einem langkettigen Alkohol, wie z.B. Propylenglykol, ein Esteralkohol, ein Glykolether oder/und Butandiol mit Wasser, vorzugsweise nur Wasser.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungsflüssigkeit mindestens ein flüchtiges oder/und nichtflüchtiges Additiv zur Einstellung der Entschäumung, der Haftung, der Konservierung, der Neutralisation, der Oberflächenbenetzung, der Rheologie oder/und des Verlaufs enthält.
8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungsflüssigkeit mindestens ein Neutralisationsmittel wie z.B. ein Amin, Ammoniak oder/und Natronlauge enthält, vorzugsweise mindestens zwei der Neutralisationsmittel aus der Gruppe von einem langflüchtigen Neutralisationsmittel wie z.B. 2-Amino-1-Methyl-1-Propanol, einem mittelflüchtigen Neutralisationsmittel wie z.B. 2-Dimethylaminoethanol und einem kurzflüchtigen Neutralisationsmittel wie z.B. Ammoniak oder Triethylamin.
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der Behandlungsflüssigkeit in einem Bereich von 1 bis 11 gehalten wird.
10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Film auch durch physikalisches Verfilmen gebildet wird.

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Film auf der Metalloberfläche durch Eintauchen des Substrates in die Behandlungsflüssigkeit und durch anschließende Trocknung aufgebracht wird, wobei das Substrat zu Beginn der Benetzung mit der Behandlungsflüssigkeit vorzugsweise eine Temperatur im Bereich von 100 bis 200 °C aufweist.
12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Film auf der Metalloberfläche durch Fluten des Substrates mit der Behandlungsflüssigkeit und durch anschließende Trocknung aufgebracht wird, wobei das Substrat zu Beginn der Benetzung mit der Behandlungsflüssigkeit vorzugsweise eine Temperatur im Bereich von 12 bis 150 °C aufweist.
13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Film auf der Metalloberfläche durch Besprühen des Substrates mit der Behandlungsflüssigkeit und durch anschließende Trocknung aufgebracht wird, wobei das Substrat zu Beginn der Benetzung mit der Behandlungsflüssigkeit vorzugsweise eine Temperatur im Bereich von 12 bis 70 °C aufweist.
14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Film auf der Metalloberfläche durch Benetzen des Substrates mit der Behandlungsflüssigkeit durch Aufrakeln, Aufstreichen oder Aufwalzen und durch anschließende Trocknung aufgebracht wird, wobei das Substrat zu Beginn der Benetzung mit der Behandlungsflüssigkeit vorzugsweise eine Temperatur im Bereich von 12 bis 70 °C aufweist.
15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat bei einem vorhergehenden Temperaturbehandlung wie z.B. einem Glühen, Schmelztauchbeschichten oder Tempern auf der für die Beschichtung erforderlichen Temperatur gebracht wird.
16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat stärker abgekühlt oder abgeschreckt wird, wobei die Temperatur des Substrates vorzugsweise mindestens 80 °C, besonders bevorzugt mindestens 100 °C oberhalb der Temperatur der Behandlungsflüssigkeit liegt.
17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Schichtdicke des Films nach dem Trocknen von 0,01 bis 50 µm, insbesondere von 0,1 bis 20 µm, besonders bevorzugt von 0,5 bis 5 µm ausgebildet wird.
18. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der teilweise getrocknete Film zur endgültigen chemischen Vernetzung bzw. physikalischen Aushärtung thermisch nachbehandelt wird, insbesondere bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 400 °C und insbesondere über eine Zeit von 2 Sekunden bis 2,5 Stunden.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der zu vernetzende Film mit UV-Strahlung ausgehärtet wird.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat erst lackiert wird, wenn die thermische Nachbehandlung für die endgültige chemische Vernetzung bzw. physikalische Aushärtung des Films durchgeführt wird, die gleichzeitig der Aushärtung der Lackschicht dienen kann.
21. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Aluminiumlegierungskomponenten, insbesondere von mit einer Haftvermittlerschicht versehenen Kraftfahrzeugkarossen bei der Temperatur mit einem Film beschichtet werden, die nach dem Verlassen einer Wärmebehandlungsanlage vorliegt, z.B. bei Temperaturen im Bereich von 260 bis 130 °C, vorzugsweise von 220 bis 160 °C.
22. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Korrosionsinhibitoren als Pigmente oder/und in gelöster Form zugesetzt werden wie z.B. mindestens ein Phosphat, Titanat oder/und Zirkonat, insbesondere Dicalciumphosphat, Dimagnesiumphosphat, Eisen-III-phosphat, modifiziertes Alkaliphosphat, Aluminiumtriphosphat bzw. eine Zirkoniumkomplexverbindung.
23. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich auf dem Substrat eine Lackschicht, eine Folie, ein Schaum oder/und ein Kleber aufgebracht wird, wobei das Substrat ggfs. mit einem weiteren Formkörper oder mit einer Folie verklebt wird.

24. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das zu beschichtende Substrat ein Blech, eine Karosserie oder ein Teil einer Karosserie, ein Teil eines Fahrzeugs, Anhängers, Wohnmobils oder Flugkörpers, eine Abdeckung, ein Gehäuse, eine Lampe, eine Leuchte, ein Ampelelement, ein Möbelstück oder Möbelement, ein Element eines Haushaltsgeräts, ein Gestell, ein Profil, ein Formteil komplizierter Geometrie, ein Leitplanken-, Heizkörper- oder Zaunelement, eine Stoßstange, ein Teil aus oder mit mindestens einem Rohr oder/und einem Profil, ein Fenster-, Tür- oder Fahrradrahmen oder ein Kleinteil wie z.B. eine Schraube, Mutter, Flansch, Feder oder ein Brillengestell ist.
25. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat durch Gießen oder/und Walzen hergestellt wurde und vorzugsweise im wesentlichen aus Aluminium, Eisen, Kupfer, Magnesium, Zink, Zinn oder deren Legierungen besteht und zusätzlich metallisch, insbesondere mit Aluminium, Kupfer, Zink, Zinn oder deren Legierungen, beschichtet sein kann.
26. Behandlungsflüssigkeit zur Herstellung eines Kunststofffilmes oder kunststoffhaltigen Filmes auf einer Metalloberfläche während der Benetzung der Metalloberfläche mit der Behandlungsflüssigkeit, wobei die Behandlungsflüssigkeit 0,1 bis 50 Gew.-% eines ein oder mehrere Harze enthaltenden nichtflüchtigen filmbildenden Gemisches und 99,9 bis 50 Gew.-% eines wassermischbaren oder wasserlöslichen Lösemittels oder/und Wasser enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Behandlungsflüssigkeit im Bereich von 10 bis 100 °C liegt, daß die Behandlungsflüssigkeit so eingestellt ist, daß ihre Bestandteile während der Betriebszeit, während der Standzeit und bei der Temperatur der Filmbildung nicht oder nahezu nicht koagulieren, nicht oder nicht wesentlich sedimentieren und nicht oder nicht wesentlich zersetzt werden und daß sich die Molekulargewichtsverteilung und die Viskosität der Behandlungsflüssigkeit im Einsatz nicht wesentlich verändern.
27. Konzentrat zur Herstellung einer Behandlungsflüssigkeit nach Anspruch 26, wobei das Konzentrat nach Verdünnen die Behandlungsflüssigkeit ergibt, dadurch gekennzeichnet, daß das Konzentrat 1 bis 90 Gew.-% eines ein oder mehrere Harze enthaltenden nichtflüchtigen filmbildenden Gemisches und 99 bis 10 Gew.-% eines wassermischbaren oder/und wasserlöslichen Lösemittels oder/und Wasser enthält, daß das Konzentrat bzw. die Behandlungsflüssigkeit so eingestellt sind, daß ihre Bestandteile während der Lagerungszeit, während der Betriebszeit, während der Standzeit und bei der Temperatur der Filmbildung nicht oder nahezu nicht koagulieren, nicht oder nicht wesentlich sedimentieren und nicht oder nicht wesentlich zersetzt werden und daß sich die Molekulargewichtsverteilung und die Viskosität des Konzentrats und der Behandlungsflüssigkeit während der Lagerungszeit und im Einsatz nicht wesentlich verändern.