



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 318 212 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**11.06.2003 Patentblatt 2003/24**

(51) Int Cl.7: **C23C 22/34, C23C 22/68**

(21) Anmeldenummer: **02024237.6**

(22) Anmeldetag: **31.10.2002**

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

(30) Priorität: **07.11.2001 JP 2001341357**

(71) Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf  
Aktien  
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Kato, Akira**  
**Hiratsuka-shi, Kanagawa Pref. 254-0017 (JP)**  
• **Hayashi, Yoshihiro**  
**Yokohama-shi, Kanagawa Pref. 245-0063 (JP)**  
• **Kuramoto, Minoru**  
**Ichikawa-shi, Chiba Pref. 272-0816 (JP)**

(54) **Mittel und Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Überzügen auf Zinkbasis**

(57) Wäßrige Lösung zur Oberflächenbehandlung von Überzügen auf Zinkbasis, dadurch gekennzeichnet, daß ihr pH-Wert bei 2,5 bis 7,0 liegt und sie eine dreiwertige Chromverbindung sowie eine Fluorverbindung

enthält, entsprechendes Behandlungsverfahren und hiermit erhältliche Oberflächenbeschichtung.

**EP 1 318 212 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft eine Technologie zur Erzeugung von Beschichtungen auf mit Zink oder Zinklegierungen überzogenen Gegenständen mittels einer Flüssigkeit zur Oberflächenbehandlung, die frei von für den menschlichen Körper und die Umwelt schädlichem sechswertigen Chrom ist, die eine hervorragend korrosionsbeständige und aus-

**[0002]** Das Verzinken ist ein gängiges Verfahren zum Korrosionsschutz für Metalle, insbesondere für Stahlwerkstoffe. Zur weiteren Verbesserung des von Zinküberzügen vermittelten Korrosionsschutzes und anderer Eigenschaften von Zinküberzügen werden darüber hinaus Überzüge aus Zinklegierungen aufgebracht. In der Beschreibung der vorlie-

**[0003]** Mit Überzügen auf Zinkbasis versehene Gegenstände (Formteile) werden üblicherweise oft weiteren Verarbeitungsschritten überzogen (z.B. durch Walzen, Biegeumformen, Schweißen, Schneiden), um daraus außer Schutzgeländer sowie U-, H- und L-Stahlprofile u.a. auch kleinere Objekte wie Schrauben und Muttern zu fertigen.

**[0004]** Da der kathodische Korrosionsschutz durch Überzüge auf Zinkbasis zugleich effektiv und wirtschaftlich ist, findet diese Technologie in zahlreichen Gebieten, etwa bei Baumaterialien, im Automobilbau und bei elektrischen Haushaltsgeräten, weite Anwendungsmöglichkeiten.

**[0005]** Beim kathodischen Korrosionsschutz durch Zink bilden die beiden Metalle Zink und Eisen bei gegenseitigem Kontakt ein galvanisches Element, wobei das unedlere Zink als Kathode und das Eisen als Anode fungieren. Hierdurch wird der anodische Abtrag (Lösen) von Eisen bei der Bildung von Eisen-Lokalelementen verhindert und somit die Korrosion des Stahlwerkstoffs unterbunden. Diese Korrosionsschutzwirkung unterbleibt daher, wenn das mit dem Stahlwerkstoff in Kontakt stehende Zink verbraucht ist, weshalb es, um eine langfristige Korrosionsschutzwirkung zu erreichen, erforderlich ist, die Korrosion der Zinküberzüge zu unterbinden. Als Mittel hierzu wurde bislang nach dem Aufbringen von Überzügen auf Zinkbasis chromatiert.

**[0006]** Von Formteilen, insbesondere jedoch von Leitplanken und U-Profilen u.ä., wird gefordert, daß die Oberfläche der Überzüge in hohem Maße glänzt. Um während der Lagerung bis zum Einsatz der Formteile einen Schutz gegen Rostbildung zu erreichen, wurden die Oberflächen bislang im allgemeinen mit sechswertigem Chrom in Gestalt von Chromsäureanhydrid behandelt. Nach einem gängigen Verfahren wurden die mit einem Überzug auf Zinkbasis versehenen Objekte in einer auf 60 bis 80 °C temperierte Lösung von sechswertigen Chromverbindungen (enthaltend 0,1 bis 0,4 g/l Natriumdichromat oder Ammoniumdichromat) behandelt, aus der Lösung herausgezogen und dann getrocknet. Alternativ zur Behandlung mit Chromsäureanhydrid sind zur Vermittlung von hohem Glanz und Primärkorrosionsschutz Technologien entwickelt worden, die eine Behandlung in wäßrigen Lösungen wasserbasierter Harze und eine sich daran anschließende Trocknung vorsehen.

**[0007]** In der jüngeren Zeit ist jedoch festzustellen, daß sich die Zeit von Anlieferung der verzinkten Formteile an ihren Einsatzort bis zu ihrem Verbauen tendenziell verlängert, weshalb hier mit Chromsäureanhydrid bzw. mit wasserbasierten Harzen behandelte Erzeugnisse nachteiligerweise anrosten.

**[0008]** Als Gegenmaßnahme hierzu wird zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit die Konzentration des eine sechswertige Chromverbindung darstellenden Chromsäureanhydrids auf 0,5 bis 2,0 g/l erhöht. Die Behandlung mit Lösungen mit hohem Chromgehalt kann jedoch nachteilig dazu führen, daß die Oberflächen nach der Behandlung angilben und somit einen tendenziell schlechteren Glanzeindruck vermitteln.

**[0009]** Wenn keine Primärkorrosionsschutzbehandlung vorgenommen wird, geht die Temperatur, da nicht erwärmt wird, üblicherweise auf Zimmertemperatur zurück, es kann hierbei jedoch nachteilhaft zu einer Zersetzung der wasserbasierten Harze kommen. Um die Korrosionsschutzwirkung wasserbasierter Harze zu verbessern, werden die in den Harzen enthaltenen Carbonsäuren durch flüchtiges Ammoniak o.ä. neutralisiert oder alkalisiert; hierbei ergeben sich jedoch bei höheren Temperaturen der Behandlungsflüssigkeit infolge langsamer Verflüchtigung verschiedene Nachteile. So ist eine Geruchsbeeinträchtigung der Arbeitsumgebung festzustellen. Außerdem sind Produktivitätsrückgänge in Hinblick auf das Aufbringen der Beschichtung auf die Formteile infolge von Hautbildung auf der Behandlungsflüssigkeit sowie infolge von Koagulation bzw. Ausfällung zu beobachten.

**[0010]** Ein weiterer Nachteil der Verwendung von Chromatierungslösungen mit sechswertigem Chrom (in Gestalt von Chromsäureanhydrid) besteht darin, daß im Zinküberzug enthaltendes Metall, insbesondere Zink, ätzungsbedingt in die Behandlungsflüssigkeit übergeht und hier letztendlich, u.a. in Gestalt von Zinkchromat, Schlämme bildet, die sich in Wärmetauschem festsetzen oder auf den verzinkten Erzeugnissen absetzen.

**[0011]** Es ist außerdem bekannt, daß aufgrund der schädlichen Wirkung sechswertiger Chromverbindungen auf den menschlichen Körper die Abwasserbehandlung bei Einsatz dieser Chromverbindungen mit nicht unerheblichen Kosten verbunden ist. Zusätzlich ist im Falle chromatierter verzinkter Stahlerzeugnisse nach deren Entsorgung eine Kontamination der Umwelt durch aus der Chromatschicht herausgelöstes Chrom zu befürchten.

**[0012]** Es wird daher nach Mitteln für die Konversionsbehandlung verlangt, die keine sechswertige Chromverbindungen enthalten.

**[0013]** Ausgehend von diesen Gesichtspunkten wurde in der JP-A 2000-234177 eine von sechswertigem Chrom

freie und darüber hinaus keine Fluoride, komplexe Fluoridanionen und keine Phosphorsauerstoffsäuren-Anionen enthaltende wäßrige Lösung für die Konversionsbehandlung von Zink- bzw. Zinklegierungsüberzügen vorgeschlagen, die eine dreiwertige Chromverbindung sowie mindestens eine Metallverbindung, ausgewählt aus Titan-, Cobalt-, Wolfram- und Siliciumverbindungen, enthält.

**[0014]** Die hier vorgeschlagene Technologie enthält zwar kein sechswertiges Chrom, sie ist jedoch unter Arbeitsspekten unpraktisch, da die behandelten Erzeugnisse nach der Konversionsbehandlung mit Wasser gewaschen werden müssen. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß eine Abwasserbehandlung erforderlich ist.

**[0015]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht angesichts dieser Ausgangslage darin, eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit vermittelnde und durch eine hervorragende Ausführbarkeit charakterisierte Technologie zur Oberflächenbehandlung von Überzügen auf Zinkbasis zu liefern, die mit Überzügen auf Zinkbasis versehenen Gegenständen auch bei längerer Lagerung einen guten Schutz gegen Rostbildung vermittelt, zu hochglänzenden Oberflächen mit einem von Verfärbungen, insbesondere von Vergilbungen freien Aussehen führt und deren Ausführung in Hinblick auf Geruchs-, Haut- und Schlammabildung unproblematisch ist.

**[0016]** Die Erfinder haben gefunden, daß durch Bilden einer schwerwasserlöslichen Beschichtung auf der Oberfläche von Überzügen auf Zinkbasis mittels Wasser, das eine dreiwertige Chromverbindung und Fluor enthält, eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit, ein hervorragender Glanz und eine hervorragende Ausführbarkeit erreicht wird, d. h. ein guter Schutz gegen Rostbildung und hochglänzende Oberflächen mit einem von Verfärbungen, insbesondere von Vergilbungen freien Aussehen erreicht werden und keine Probleme hinsichtlich Geruchs-, Haut- und Schlammabildung auftreten.

**[0017]** Die Aufgabe der Erfindung wird somit gelöst durch eine wäßrige Lösung zur Oberflächenbehandlung von Überzügen auf Zinkbasis, die dadurch gekennzeichnet ist, daß ihr pH-Wert bei 2,5 bis 7,0 liegt und sie eine dreiwertige Chromverbindung sowie eine Fluorverbindung enthält.

**[0018]** Der pH-Wert der erfindungsgemäßen wäßrigen Lösung zur Oberflächenbehandlung muß aus den folgenden Gründen bei mindestens 2,5 liegen: Wenn der pH-Wert der wäßrigen Lösung unter 2,5 liegt und die Flüssigkeit damit zu sauer eingestellt ist, wird Zink in größeren Mengen abgeätzt, was zu einer vermehrten Schlammabildung führt. Daher müßte dann ein Arbeitsschritt vorgesehen werden, in dem die Erzeugnisse mit Wasser gewaschen werden. Da in diesem Fall die resultierende Schicht zudem in größeren Mengen saure Bestandteile enthielte, würde außerdem die Schwerlöslichkeit der Beschichtung beeinträchtigt werden, was zu einer mangelhaften Korrosionsbeständigkeit führen würde. Vorzugsweise liegt der pH-Wert der Flüssigkeit bei mindestens 3,0 und in einer noch bevorzugteren Ausführung der Erfindung bei mindestens 3,5.

**[0019]** Die Obergrenze des pH-Wertes der erfindungsgemäßen wäßrigen Lösung ergibt sich aus den folgenden Gründen: Zum einen nimmt die Stabilität der wäßrigen Lösung bei einem zu hohen pH-Wert ab, da dreiwertige Chromverbindungen dann in Form von Chromhydroxid ausfallen würden. Zum anderen würde bei einem zu hohen pH-Wert Zink ausgelöst werden, da Zink ein Metall ist, daß sowohl in saurem als auch in alkalischem Milieu gelöst wird. Der pH-Wert liegt daher maximal bei 7, vorzugsweise jedoch bei höchstens 5 und in einer noch bevorzugteren Ausführung der Erfindung bei höchstens 4,5.

**[0020]** Zum Einstellen des pH-Wertes können je nach Bedarf sowohl Säuren als auch Alkalien eingesetzt werden. Als derartige Säuren bzw. Alkalien können beispielsweise anorganische Säuren, etwa Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure, organische Säuren, etwa Essigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure oder Maleinsäure, sowie alkalische Metallverbindungen wie Natrium- oder Kaliumhydroxid eingesetzt werden. Es versteht sich von selbst, daß in solchen Fällen, in denen diese Mittel zur Einstellung des pH-Wertes nicht verwendet werden müssen, ein Einsatz dieser Mittel unterbleiben kann.

**[0021]** In der Erfindung bezieht sich der Begriff dreiwertiger Chromverbindungen auf solche Verbindungen, die dreiwertige Chromionen liefern, d.h. auf dreiwertige Chromsalze. Als derartige Salze werden beispielhaft Salze anorganischer Säuren, etwa Phosphat, Nitrat, Sulfat und Chlorid, und Salze organischer Säuren, etwa Acetat, Oxalat und Succinat, genannt. Konkrete Beispiele für derartige Verbindungen sind Chrom(III)-fluorid, Chrom(III)-chlorid, Chrom(III)-nitrat, Chrom(III)-sulfat und Chrom(III)-acetat genannt. Von diesen wird bevorzugt insbesondere das Chrom(III)-fluorid verwendet. Die Konzentration dieser dreiwertigen Chromverbindungen liegt, gerechnet als Cr, vorzugsweise bei 0,05 bis 3,0 g/l und noch bevorzugter bei 0,1 bis 0,5 g/l.

**[0022]** Der Begriff der Fluorverbindungen bezieht sich in der Erfindung auf solche Verbindungen, die Fluoridionen liefern. Als Beispiele für derartige Verbindungen werden Chrom(III)-fluorid, Magnesium(II)-fluorid, Eisen(II)-fluorid, Cobalt(II)-fluorid und Nickel(II)-fluorid genannt. Von diesen wird bevorzugt insbesondere das Chrom(III)-fluorid verwendet. Die Konzentration dieser Fluorverbindungen liegt, gerechnet als F, vorzugsweise bei 0,05 bis 3,0 g/l und noch bevorzugter bei 0,1 bis 0,5 g/l.

**[0023]** Die erfindungsgemäße Oberflächenbehandlungslösung liefert eine weiter verbesserte Wirkung, wenn sie zusätzlich eine, zwei oder mehrere Metallverbindungen, ausgewählt aus Mangan-, Cobalt- und Nickelverbindungen, enthält. Unter Mangan-, Cobalt- und Nickelverbindungen sind hier solche Verbindungen zu verstehen, die das Kation des jeweiligen Metalls liefern. Als Beispiele für derartige Verbindungen werden Mangan-, Cobalt- und Nickelsalze genannt,

hierbei kann es sich sowohl um Salze anorganischer Säuren (z.B. Phosphate, Nitrate, Sulfate, Chloride) als auch um Salze organischer Säuren (z.B. Acetate, Oxalate, Succinate) handeln. Diese Verbindungen bewirken eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit bei bleibendem Oberflächenglanz, vermutlich weil sie mit in die aus einer dreiwertiges Cr und F enthaltenden Zusammensetzung bestehenden Beschichtung eingebaut werden und hier als eine Art Opferkathode fungieren. Die Konzentration von Manganverbindungen liegt, gerechnet als Mn, vorzugsweise bei 0,01 bis 3,0 g/l, noch bevorzugter jedoch bei 0,1 bis 0,5 g/l, die Konzentration von Nickelverbindungen, gerechnet als Ni, vorzugsweise bei 0,01 bis 3,0 g/l, noch bevorzugter jedoch bei 0,1 bis 0,5 g/l, und die Konzentration von Cobaltverbindungen, gerechnet als Co, vorzugsweise bei 0,01 bis 3,0 g/l, noch bevorzugter jedoch bei 0,1 bis 0,5 g/l. Bei geringeren Konzentrationen dieser Verbindungen wird die Beschichtung kaum mit einer zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit geeigneten Schichtdicke aufgebaut, während bei zu hohen Konzentrationen der Glanz der Überzugsflächen leidet und ihr Aussehen tendenziell in Form von Verfärbungen beeinträchtigt wird.

**[0024]** Die erfindungsgemäße Behandlungslösung wird üblicherweise in Form einer wässrigen Lösung angewendet. Sollte sich eine in der Erfindung verwendete Verbindung nicht in Wasser lösen, d.h. unlöslich oder schwerlöslich sein, wie es beispielsweise bei Einsatz von Chromfluorid der Fall ist, wird sie durch Verwendung etwa von anorganischen oder organischen Säuren gelöst. Zum Lösen unlöslicher Verbindungen eignen sich beispielsweise anorganische Säuren wie Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure und organische Säuren wie Essigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure oder Maleinsäure. Als weiteres denkbare Mittel zur Lösung unlöslicher Verbindungen steht das Erwärmen zur Verfügung.

**[0025]** Die erfindungsgemäße Behandlungslösung kann des weiteren in Wasser lösliche oder in Wasser dispergierbare Harze enthalten.

**[0026]** Weiterhin wird die oben beschriebene Aufgabe der Erfindung gelöst durch ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Überzügen auf Zinkbasis, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Verfahrensschritt, in welchem die oben beschriebene Lösung zur Oberflächenbehandlung von Überzügen auf Zinkbasis in Kontakt mit einem Überzug auf Zinkbasis gebracht wird, und nach diesem Kontaktschritt ein Trocknungsschritt vorgenommen wird.

**[0027]** Die Oberflächenbehandlung kann unter den gleichen Bedingungen wie bei der herkömmlichen Behandlung mit Chromsäureanhydrid (d. h. einer Chromatierung) erfolgen. So eignen sich beispielsweise Behandlungstemperaturen in einem Bereich von 40 bis 100 °C. Vorzugsweise liegt die Behandlungstemperatur jedoch bei höchstens 80 °C und in einer noch bevorzugteren Ausführung der Erfindung bei 60 bis 70 °C. Als Behandlungszeiten eignen sich Zeiten in einem Bereich von 1 bis 600 Sekunden. Vorzugsweise liegt die Behandlungszeit jedoch bei 10 bis 60 Sekunden und in einer noch bevorzugteren Ausführung der Erfindung bei 20 bis 30 Sekunden. Die Behandlung erfolgt im allgemeinen durch Tauchen. Es können jedoch auch andere Verfahren, etwa Sprühen oder Gießen Anwendung finden, d. h. es reicht aus, wenn die behandelten Gegenstände nach der Behandlung unforciert trocknen können. Im Falle von Tauchverfahren wird die Behandlungsflüssigkeit vorzugsweise gerührt, etwa durch Schwingen der verzinkten Formteile oder durch Druckluft, Pumpen, Rührwerke oder Ultraschall. Ein Nachschalten von Erwärmen nach natürlicher Trocknung ist unproblematisch.

**[0028]** Die wie beschrieben erhaltenen Beschichtungen sind insbesondere in dreiwertiges Cr und F enthaltendem Wasser schwer- bzw. unlöslich, dies gilt besonders für Beschichtungen mit einem Schichtgewicht, angegeben als Cr-Gehalt, von 0,5 bis 30 mg/m<sup>2</sup>, insbesondere jedoch mit einem Schichtgewicht, angegeben als Cr-Gehalt, von 3 bis 15 mg/m<sup>2</sup>. Derartige Beschichtungen bieten die oben geschilderten Vorzüge.

**[0029]** Die Aufgabe der Erfindung wird somit gelöst durch als Schutzbeschichtung auf Überzügen auf Zinkbasis aufgetragene Oberflächenbeschichtungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie in Wasser schwer- oder unlöslich sind und dreiwertiges Cr sowie F enthalten. Weiterhin wird die Aufgabe der Erfindung gelöst durch solche als Schutzbeschichtung auf Überzügen auf Zinkbasis aufgetragene Oberflächenbeschichtungen, die mittels der oben beschriebenen Lösung zur Oberflächenbehandlung von Überzügen auf Zinkbasis erzeugt worden sind, insbesondere jedoch durch in Wasser schwerlösliche oder unlösliche Oberflächenbeschichtungen, die mittels der oben beschriebenen Lösung zur Oberflächenbehandlung von Überzügen auf Zinkbasis erzeugt worden sind.

**[0030]** Die erfindungsgemäße Oberflächenbeschichtung für Überzüge auf Zinkbasis ist eine auf der Oberfläche von Überzügen auf Zinkbasis aufgetragene Schutzschicht, die in Wasser schwer- bzw. unlöslich ist und dreiwertiges Cr und F enthält und wird insbesondere mittels der oben beschriebenen Oberflächenbehandlungsflüssigkeit für Überzüge auf Zinkbasis erzeugt. Es handelt sich hierbei insbesondere um eine mittels der oben beschriebenen Oberflächenbehandlungsflüssigkeit für Überzüge auf Zinkbasis erzeugte, in Wasser schwer- bzw. unlösliche Beschichtung. Derartige Beschichtungen sind bei einem Schichtgewicht, angegeben als Cr-Gehalt, von 0,5 bis 30 mg/m<sup>2</sup>, insbesondere jedoch bei einem Schichtgewicht, angegeben als Cr-Gehalt, von 3 bis 15 mg/m<sup>2</sup> in dreiwertiges Cr und F enthaltendem Wasser schwer- bzw. unlöslich.

**[0031]** Diese durch Oberflächenbehandlung auf Überzügen auf Zinkbasis erzeugten Beschichtungen verleihen, wie anschließend anhand von Ausführungsbeispielen belegt wird, Überzügen auf Zinkbasis eine Korrosionsbeständigkeit, die herkömmlichen Beschichtungen auf Basis sechswertigen Chroms und solchen aus wasserbasierten Harzen gleichkommt bzw. diese noch übertrifft.

**[0032]** In meeresnahen bzw. maritimen Bereichen mit besonders anspruchsvollen Einsatzbedingungen ist mitunter eine besonders starke Korrosionsbeständigkeit erforderlich. In diesen Fällen kann eine weitere Verbesserung des Leistungsspektrums durch Lackieren erzielt werden.

**[0033]** Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungs- und Vergleichsbeispielen illustriert.

#### Ausführungsbeispiel 1

**[0034]** Ein Schutzgeländer-Formteil wurde verzinkt ( $300 \text{ g/m}^2$ ) und nach Abkühlung 30 Sekunden in eine auf  $70^\circ\text{C}$  temperierte Oberflächenbehandlungslösung (wässrige Lösung von  $1 \text{ g/l}$  Chromfluorid,  $\text{pH } 3,0$ , eingestellt mittels Ammoniak und Schwefelsäure) getaucht. Während der Behandlung wurde das Bad mittels Umlaufpumpe umgewälzt. Anschließend wurde das Formteil aus dem Bad herausgezogen und in diesem Zustand unforciert getrocknet. Das Schichtgewicht der auf der Oberfläche gebildeten Beschichtung lag, als Chrom-Gesamtgehalt, bei 5 bis  $10 \text{ mg/m}^2$ .

#### Ausführungsbeispiel 2

**[0035]** Anstelle der in Ausführungsbeispiel 1 eingesetzten Oberflächenbehandlungslösung wurde eine wässrige Lösung von  $1 \text{ g/l}$  Chromfluorid und  $0,5 \text{ g/l}$  Cobaltnitrat mit einem  $\text{pH}$ -Wert von  $3,0$  (eingestellt mittels Ammoniak und Schwefelsäure) verwendet, ansonsten wurde verfahren wie in Ausführungsbeispiel 1.

#### Ausführungsbeispiel 3

**[0036]** Anstelle der in Ausführungsbeispiel 1 eingesetzten Oberflächenbehandlungslösung wurde eine wässrige Lösung von  $1 \text{ g/l}$  Chromfluorid,  $0,5 \text{ g/l}$  Nickelsulfat und  $0,5 \text{ g/l}$  Cobaltnitrat mit einem  $\text{pH}$ -Wert von  $3,5$  (eingestellt mittels Ammoniak und Schwefelsäure) verwendet, ansonsten wurde verfahren wie in Ausführungsbeispiel 1.

#### Ausführungsbeispiel 4

**[0037]** Anstelle der in Ausführungsbeispiel 1 eingesetzten Oberflächenbehandlungslösung wurde eine wässrige Lösung von  $1 \text{ g/l}$  Ammoniumfluorid,  $1,5 \text{ g}$  Chromnitrat und  $0,5 \text{ g/l}$  Cobaltsulfat mit einem  $\text{pH}$ -Wert von  $3,5$  (eingestellt mittels Salpetersäure) verwendet, ansonsten wurde verfahren wie in Ausführungsbeispiel 1.

#### Ausführungsbeispiel 5

**[0038]** Anstelle der in Ausführungsbeispiel 1 eingesetzten Oberflächenbehandlungslösung wurde eine wässrige Lösung von  $1 \text{ g/l}$  Ammoniumfluorid,  $0,5 \text{ g}$  Chromphosphat und  $0,5 \text{ g/l}$  Mangansulfat mit einem  $\text{pH}$ -Wert von  $3,0$  (eingestellt mittels Schwefelsäure) verwendet, ansonsten wurde verfahren wie in Ausführungsbeispiel 1.

#### Ausführungsbeispiel 6

**[0039]** Anstelle der in Ausführungsbeispiel 1 eingesetzten Oberflächenbehandlungslösung wurde eine wässrige Lösung von  $2 \text{ g/l}$  Kaliumfluorid,  $1 \text{ g/l}$  Chromsulfat und  $0,5 \text{ g/l}$  Manganchlorid mit einem  $\text{pH}$ -Wert von  $3,0$  (eingestellt mittels Schwefelsäure) verwendet, ansonsten wurde verfahren wie in Ausführungsbeispiel 1.

#### Vergleichsbeispiel 1

**[0040]** Ein Schutzgeländer-Formteil wurde analog zu Ausführungsbeispiel 1 verzinkt und nach Abkühlung 30 s in eine auf  $70^\circ\text{C}$  temperierte Oberflächenbehandlungslösung (wässrige Lösung von  $0,2 \text{ g/l}$  Natriumdichromat) getaucht. Während der Behandlung wurde das Bad mittels Umlaufpumpe umgewälzt. Anschließend wurde das Formteil aus dem Bad herausgezogen und in diesem Zustand unforciert getrocknet. Das Schichtgewicht der auf der Oberfläche gebildeten Beschichtung lag, als Chrom-Gesamtgehalt, bei 3 bis  $5 \text{ mg/m}^2$ .

#### Vergleichsbeispiel 2

**[0041]** Ein Schutzgeländer-Formteil wurde analog zu Ausführungsbeispiel 1 verzinkt und nach Abkühlung 30 s in eine auf  $70^\circ\text{C}$  temperierte Oberflächenbehandlungslösung (wässrige Lösung von  $1,5 \text{ g/l}$  Ammoniumdichromat) getaucht. Während der Behandlung wurde das Bad mittels Umlaufpumpe umgewälzt. Anschließend wurde das Formteil aus dem Bad herausgezogen und in diesem Zustand unforciert getrocknet. Das Schichtgewicht der auf der Oberfläche gebildeten Beschichtung lag, als Chrom-Gesamtgehalt, bei 15 bis  $30 \text{ mg/m}^2$ .

Vergleichsbeispiel 3

**[0042]** Ein Schutzgeländer-Formteil wurde analog zu Ausführungsbeispiel 1 verzinkt und nach Abkühlung 30 s in eine auf 70 °C temperierte Oberflächenbehandlungslösung (CEBO #AW-20 [ex Toyo Pharmachemical Co., Ltd] und Wasser im Verhältnis 1:1 getaucht. Während der Behandlung wurde das Bad mittels Umlaufpumpe umgewälzt. Anschließend wurde das Formteil aus dem Bad herausgezogen und in diesem Zustand unforziert getrocknet. Das Schichtgewicht der auf der Oberfläche gebildeten Beschichtung lag bei 0,5 bis 1,0 g/m<sup>2</sup>.

Vergleichsbeispiel 4

**[0043]** Anstelle der in Ausführungsbeispiel 1 eingesetzten Oberflächenbehandlungslösung wurde eine wäßrige Lösung von 2 g/l Chromfluorid, 0,5 g/l Chromsulfat und 0,5 g/l Manganchlorid mit einem pH-Wert von 2,0 verwendet, ansonsten wurde verfahren wie in Ausführungsbeispiel 1.

Vergleichsbeispiel 5

**[0044]** Anstelle der in Ausführungsbeispiel 1 eingesetzten Oberflächenbehandlungslösung wurde eine wäßrige Lösung von 0,3 g/l Chromfluorid, 0,2 g/l Chromsulfat und 0,5 g/l Cobaltsulfat mit einem pH-Wert von 7,5 verwendet, ansonsten wurde verfahren wie in Ausführungsbeispiel 1.

Vergleichsbeispiel 6

**[0045]** Anstelle der in Ausführungsbeispiel 1 eingesetzten Oberflächenbehandlungslösung wurde eine wäßrige Lösung von 0,2 g/l Chromsulfat und 0,5 g/l Cobaltsulfat mit einem pH-Wert von 3,0 verwendet, ansonsten wurde verfahren wie in Ausführungsbeispiel 1.

Vergleichsbeispiel 7

**[0046]** Anstelle der in Ausführungsbeispiel 1 eingesetzten Oberflächenbehandlungslösung wurde eine wäßrige Lösung von 0,2 g/l Ammoniumfluorid und 0,5 g/l Mangansulfat mit einem pH-Wert von 4,0 verwendet, ansonsten wurde verfahren wie in Ausführungsbeispiel 1.

Vergleichsbeispiel 8

**[0047]** Anstelle der in Ausführungsbeispiel 1 eingesetzten Oberflächenbehandlungslösung wurde eine wäßrige Lösung von 0,2 g/l Mangansulfat und 0,005 g/l Cobaltchlorid mit einem pH-Wert von 4,5 verwendet, ansonsten wurde verfahren wie in Ausführungsbeispiel 1.

Vergleichsbeispiel 9

**[0048]** Anstelle der in Ausführungsbeispiel 1 eingesetzten Oberflächenbehandlungslösung wurde eine wäßrige Lösung von 45 g/l Chromsulfat-9-Wasser, 2 g/l 62,5%iger Schwefelsäure und 2 g/l Natriumfluorid mit einem pH-Wert von 1,0 verwendet, ansonsten wurde verfahren wie in Ausführungsbeispiel 1.

Eigenschaften

**[0049]** Die in den Ausführungs- und Vergleichsbeispielen erhaltenen Formteile wurden zur Bewertung der Korrosionsbeständigkeit einem Salzsprühtest (SST) nach JIS-Z-2371 unterzogen. Die Bewertung erfolgte durch Angabe der Flächenanteile (%), auf denen sich nach 24 h bzw. 48 h Sprühtest Rost gebildet hat.

**[0050]** Außerdem wurde der Glanz der Oberflächen geprüft. Die Bewertung des Oberflächenglanzes erfolgte im Vergleich zu einem unbehandelten Formteil Bewertungskriterien

1 gleicher Glanz wie unbehandeltes Formteil

2 etwas geringerer Glanz

3 deutlich geringerer Glanz

**[0051]** Zur Bewertung der Stabilität der Behandlungsflüssigkeiten wurden verzinkte Formteile (Blech, Maße: 7 cm x 15 cm) nach 8 h Eintauchen bei Zimmertemperatur aus dem Bad genommen und anschließend ein anderes Blech

## EP 1 318 212 A1

eingetaucht. Dies wurde wiederholt aus geführt und dabei mit bloßem Auge die Niederschlagsbildung mitverfolgt. Bewertungskriterien:

- 1 keine Niederschlagsbildung
- 2 geringe Niederschlagsbildung
- 3 Niederschlagsbildung

**[0052]** Außerdem wurde der Geruch bewertet. Hierzu wurden die Oberflächenbehandlungsflüssigkeiten auf 70 °C erwärmt und der Geruch der Flüssigkeiten beurteilt.

**[0053]** Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

|      | Korrosionsbeständigkeit (%) |           | Oberflächenglanz | Stabilität | Geruchsbildung |
|------|-----------------------------|-----------|------------------|------------|----------------|
|      | nach 24 h                   | nach 48 h |                  |            |                |
| A1   | 10                          | 20        | 1                | 1          | nein           |
| A2   | 7                           | 15        | 1                | 1          | nein           |
| A3   | 6                           | 14        | 1                | 1          | nein           |
| A4   | 5                           | 5         | 1                | 1          | nein           |
| A5   | 10                          | 15        | 1                | 1          | nein           |
| A6   | 5                           | 10        | 1                | 1          | nein           |
| V1   | 50                          | 100       | 1                | 1          | nein           |
| V2   | 20                          | 50        | 3                | 1          | nein           |
| V3   | 20                          | 70        | 2                | 2          | ja             |
| V4   | 10                          | 15        | 1                | 2          | nein           |
| V5   | 8                           | 12        | 1                | 2          | nein           |
| V6   | 25                          | 40        | 1                | 1          | nein           |
| V7   | 30                          | 35        | 1                | 1          | nein           |
| V8   | 40                          | 50        | 1                | 1          | nein           |
| V9   | 30                          | 50        | 3                | 1          | nein           |
| V10* | 100                         | 100       | -                | -          | -              |

\*) Vergleichsbeispiel 10: unbehandelt

### Vorteile der Erfindung

**[0054]** Die Erfindung liefert eine durch hervorragende Korrosionsbeständigkeit und Ausführbarkeit charakterisierte Oberflächenbehandlungstechnologie, die mit Überzügen auf Zinkbasis versehenen Gegenständen auch bei längerer Lagerung einen guten Schutz gegen Rostbildung vermittelt und zu hochglänzenden Oberflächen mit einem von Verfärbungen, insbesondere von Vergilbungen freien Aussehen führt und bei der Probleme hinsichtlich Geruchs- Haut- und Schlammabildung nicht auftreten.

### Patentansprüche

- Wäßrige Lösung zur Oberflächenbehandlung von Überzügen auf Zinkbasis, **dadurch gekennzeichnet, daß** ihr pH-Wert bei 2,5 bis 7,0 liegt und sie eine dreiwertige Chromverbindung sowie eine Fluorverbindung enthält.
- Wäßrige Lösung zur Oberflächenbehandlung von Überzügen auf Zinkbasis nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** ihr pH-Wert bei 3,0 bis 5,0 liegt.

## EP 1 318 212 A1

3. Wäßrige Lösung zur Oberflächenbehandlung von Überzügen auf Zinkbasis nach Anspruch 1, in welcher als dreiwertige Chromverbindung eine, zwei oder mehrere Chromverbindungen, ausgewählt aus der Gruppe, die Chromfluorid, Chromchlorid, Chromnitrat, Chromsulfat und Chromacetat umfaßt, verwendet werden.
- 5 4. Wäßrige Lösung zur Oberflächenbehandlung von Überzügen auf Zinkbasis nach Anspruch 1, in welcher als Fluorverbindung eine, zwei oder mehrere Chromverbindungen, ausgewählt aus der Gruppe, die Chromfluorid, Magnesiumfluorid, Eisenfluorid, Cobaltfluorid und Nickelfluorid umfaßt, verwendet werden.
- 10 5. Wäßrige Lösung zur Oberflächenbehandlung von Überzügen auf Zinkbasis nach Anspruch 1, in welcher als dreiwertige Chromverbindung und als Fluorverbindung Chromfluorid verwendet wird.
- 15 6. Wäßrige Lösung zur Oberflächenbehandlung von Überzügen auf Zinkbasis nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie zusätzlich eine, zwei oder mehrere Metallverbindungen, ausgewählt aus Mangan-, Cobalt- und Nickelverbindungen, enthält.
- 20 7. Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Überzügen auf Zinkbasis, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Verfahrensschritt, in welchem eine wäßrige Lösung zur Oberflächenbehandlung von Überzügen auf Zinkbasis nach einem der Ansprüche 1 bis 6 in Kontakt mit einem Überzug auf Zinkbasis gebracht wird (Kontaktschritt), und nach diesem Kontaktschritt ein Trocknungsschritt vorgenommen wird.
- 25 8. Als Schutzbeschichtung auf Überzügen auf Zinkbasis aufgebrachte Oberflächenbeschichtung, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie in Wasser schwer- oder unlöslich ist und dreiwertiges Cr sowie F enthält.
- 30 9. Als Schutzbeschichtung auf Überzügen auf Zinkbasis aufgebrachte Oberflächenbeschichtung, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie mittels einer wäßrigen Lösung zur Oberflächenbehandlung von Überzügen auf Zinkbasis nach einem der Ansprüche 1 bis 6 erzeugt worden ist.
- 35 10. Als Schutzbeschichtung auf Überzügen auf Zinkbasis aufgebrachte Oberflächenbeschichtung nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie in Wasser schwer- bzw. unlöslich ist.





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 02 02 4237

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                         | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                                                                                                                                                                                                                                                                | Betrifft Anspruch                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)         |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                 | EP 0 034 040 A (BNF METALS TECH CENTRE)<br>19. August 1981 (1981-08-19)<br>* Zusammenfassung *<br>* Seite 1, Zeile 23 - Seite 2, Zeile 19 *<br>* Seite 5, Zeile 23 - Zeile 29 *<br>* Seite 7, Zeile 4 - Zeile 10 *<br>* Seite 9, Zeile 3 - Zeile 30 *<br>* Seite 10, Zeile 26 - Seite 11, Zeile 17 *<br>* Seite 14 *<br>* Seite 16, Zeile 22 - Seite 17, Zeile 6 * | 1-3,6-10                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | C23C22/34<br>C23C22/68                          |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                 | US 4 761 189 A (MADY RASCHAD ET AL)<br>2. August 1988 (1988-08-02)<br>* Spalte 2, Zeile 6 - Spalte 3, Zeile 1 *                                                                                                                                                                                                                                                    | 1-5,7-10                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                 |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                 | US 1 957 354 A (PIERRE PRIER)<br>1. Mai 1934 (1934-05-01)<br>* das ganze Dokument *<br>* Beispiel 2 *                                                                                                                                                                                                                                                              | 1-5                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                 |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                 | US 3 072 516 A (BELLINGER KENNETH P ET AL)<br>8. Januar 1963 (1963-01-08)<br>* das ganze Dokument *                                                                                                                                                                                                                                                                | 1-5                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | RECHERCHIERTE<br>SACHGEBIETE (Int.Cl.7)<br>C23C |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                 | SU 1 448 767 A (PI OBSHCHEGO MASH<br>INOPREDPRIYA ;INST KHIM KHIM T AN LITSSR<br>(SU)) 7. November 1990 (1990-11-07)<br>* das ganze Dokument *                                                                                                                                                                                                                     | 1-6                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                 |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                 | DE 197 40 248 A (HENKEL KGAA)<br>18. März 1999 (1999-03-18)<br>* Seite 2, Zeile 26 - Zeile 30; Anspruch 1 *<br>* Seite 3, Zeile 43 - Zeile 50 *                                                                                                                                                                                                                    | 1,2,6                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                 |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                 |
| Recherchenort<br>MÜNCHEN                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Abschlußdatum der Recherche<br>15. April 2003                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Prüfer<br>Hintermaier, F                        |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE<br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : mündliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |                                                 |

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 02 4237

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

15-04-2003

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentedokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|-----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0034040 A                                        | 19-08-1981                    | AU 6707781 A                      | 31-08-1981                    |
|                                                     |                               | DK 440881 A                       | 05-10-1981                    |
|                                                     |                               | EP 0034040 A1                     | 19-08-1981                    |
|                                                     |                               | WO 8102311 A1                     | 20-08-1981                    |
|                                                     |                               | JP 57500248 T                     | 12-02-1982                    |
|                                                     |                               | NO 813368 A                       | 05-10-1981                    |
| US 4761189 A                                        | 02-08-1988                    | DE 3247729 A1                     | 05-07-1984                    |
|                                                     |                               | AT 23573 T                        | 15-11-1986                    |
|                                                     |                               | AU 557724 B2                      | 08-01-1987                    |
|                                                     |                               | AU 2272983 A                      | 28-06-1984                    |
|                                                     |                               | BR 8306981 A                      | 31-07-1984                    |
|                                                     |                               | CA 1219790 A1                     | 31-03-1987                    |
|                                                     |                               | DE 3367629 D1                     | 02-01-1987                    |
|                                                     |                               | EP 0111897 A1                     | 27-06-1984                    |
|                                                     |                               | ES 8406563 A1                     | 01-11-1984                    |
|                                                     |                               | GR 79449 A1                       | 30-10-1984                    |
|                                                     |                               | JP 7006071 B                      | 25-01-1995                    |
|                                                     |                               | JP 59133373 A                     | 31-07-1984                    |
|                                                     |                               | MX 7298 E                         | 26-04-1988                    |
|                                                     |                               | NO 834243 A ,B,                   | 25-06-1984                    |
|                                                     |                               | ZA 8309574 A                      | 29-08-1984                    |
| US 1957354 A                                        | 01-05-1934                    | BE 388139 A                       |                               |
|                                                     |                               | FR 732230 A                       | 15-09-1932                    |
|                                                     |                               | GB 392728 A                       | 25-05-1933                    |
| US 3072516 A                                        | 08-01-1963                    | DE 1207182 B                      | 16-12-1965                    |
|                                                     |                               | FR 1333493 A                      | 26-07-1963                    |
|                                                     |                               | GB 952255 A                       | 11-03-1964                    |
|                                                     |                               | US RE26130 E                      |                               |
| SU 1448767 A                                        | 07-11-1990                    | SU 1448767 A1                     | 07-11-1990                    |
|                                                     |                               | HU 40469 A2                       | 28-12-1986                    |
| DE 19740248 A                                       | 18-03-1999                    | DE 19740248 A1                    | 18-03-1999                    |
|                                                     |                               | CA 2303101 A1                     | 25-03-1999                    |
|                                                     |                               | WO 9914398 A1                     | 25-03-1999                    |
|                                                     |                               | EP 1017878 A1                     | 12-07-2000                    |
|                                                     |                               | ZA 9808356 A                      | 12-03-1999                    |

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82