



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 531 012 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**18.05.2005 Patentblatt 2005/20**

(51) Int Cl.7: **B05D 7/14, B05D 7/00**

(21) Anmeldenummer: **04022644.1**

(22) Anmeldetag: **23.09.2004**

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

(72) Erfinder:  
• **Quellhorst, Heike**  
**40227 Düsseldorf (DE)**  
• **Droniou, Patrick**  
**92700 Colombes (FR)**  
• **Koch, Alina Monica**  
**40225 Düsseldorf (DE)**

(30) Priorität: **14.11.2003 DE 10353149**

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

### (54) **Ergänzender Korrosionsschutz für Bauteile aus organisch vorbeschichteten Metallblechen**

(57) Verfahren zur Herstellung eines lackierten metallischen Bauteils auf Basis von verzinktem Stahl, wobei man a) Bleche aus verzinktem Stahl, die eine Beschichtung auf Basis organischer Polymere tragen, schneidet und/oder stanzt und/oder umformt und zu dem Bauteil zusammenfügt, wobei Bereiche der Metalloberfläche entstehen, die nicht von der Beschichtung auf Basis organischer Polymere bedeckt sind; b) das zusammengefügte Bauteil reinigt, c) das gereinigte zusammengefügte Bauteil mit einer chromfreien sauren wässrigen Behandlungslösung in Kontakt bringt, die auf den im Teilschritt a) entstandenen Bereichen der Metalloberfläche, die nicht von der Beschichtung auf Basis organischer Polymere bedeckt sind; eine Passivierungsschicht erzeugt, die keine Zinkphosphatschicht darstellt, d) erwünschtenfalls mit Wasser spült und e) mit

einer Lackschicht beschichtet, wobei das metallische Bauteil während der Durchführung der Teilschritte b) bis e) ausschließlich aus den Blechen aus verzinktem Stahl, die eine Beschichtung auf Basis organischer Polymere tragen, besteht und wobei der Teilschritt c) der einzige Behandlungsschritt nach dem Teilschritt a) ist, der eine Passivierungsschicht auf den im Teilschritt a) entstandenen Bereichen der Metalloberfläche, die nicht von der Beschichtung auf Basis organischer Polymere bedeckt sind, erzeugt. Die Behandlungslösung im Teilschritt c) enthält vorzugsweise Fluorokomplexe von Ti, Zr und/oder Si sowie organische Polymere. Die Erfindung umfasst auch ein entsprechend behandeltes metallisches Bauteil.

**EP 1 531 012 A2**

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Korrosionsschutzverfahren zur Anwendung bei der Herstellung von lackierten metallischen Bauteilen aus organisch vorbeschichteten Metallblechen. Hierbei werden Stellen aus unbeschichtetem Metall, die beim Schneiden, Umformen und Zusammenfügen der vorbeschichteten Metallbleche zwangsläufig entstehen, mit einer Korrosionsschutzschicht versehen, die gleichzeitig als Haftgrund für die nachfolgende Lackierung dient.

**[0002]** Aus Metallblechen zusammengefügte Bauteile wie beispielsweise Fahrzeugkarosserien, Gehäuse von Haushaltsgeräten oder metallische Möbelstücke können aus Metallblechen zusammengesetzt werden, die noch keine permanent korrosionsschützende Beschichtung aufweisen. In einer mehrere Stufen umfassenden Verfahrensfolge kann eine permanent korrosionsschützende Beschichtung bestehend aus einer Konversionsschicht und einer Lackierschicht nach dem Zusammenbau der metallischen Bauteile erzeugt werden. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist die Verfahrensfolge Phosphatierung und Lackierung, wie sie beispielsweise im Automobilbau üblich ist. Dabei ist die eigentliche Phosphatierung nur ein Schritt in einer Behandlungsfolge, die in der Regel neben Reinigungs- und Spülstufen eine Aktivierung vor der Phosphatierung, die eigentliche Phosphatierung und häufig eine Nachpassivierung nach der Phosphatierung umfaßt. Danach schließen sich mehrere Lackierstufen an. Die Vorbehandlung vor der Lackierung erfordert also mehrere Behandlungsschritte, die wiederum eine entsprechend umfangreiche und damit kostenaufwendige Vorbehandlungsanlage erforderlich machen. Außerdem entstehen bei der Phosphatierung Schwermetall-haltige Abfälle, die kostenaufwendig entsorgt werden müssen.

**[0003]** Außer einer Phosphatierung sind weitere Verfahren zum Erzeugen einer sogenannten Konversionsschicht bekannt, die das darunter liegende Metall vor Korrosion schützt und die einen Haftgrund für eine nachfolgende Lackierschicht darstellt. Dabei wird unter einer "Konversionsschicht" eine Schicht auf einer Metalloberfläche verstanden, die durch "Konversionsbehandlung" unter Einwirkung einer "Konversionslösung" gebildet wird und die sowohl Elemente aus der Metalloberfläche als auch aus der Konversionslösung enthält. Typische Beispiele sind Phosphatschichten oder Chromatierschichten. Außer Phosphatier- und Chromatierverfahren sind weitere Verfahren zur Konversionsbehandlung bekannt, beispielsweise mit Konversionslösungen auf Basis komplexer Fluoride von Bor, Silicium, Titan oder Zirkon. Meistens werden diese komplexen Fluoride zusammen mit organischen Polymeren eingesetzt. Beispiele derartiger Konversionsbehandlungen sind in DE-A-101 31 723 und der dort zitierten Literatur genannt. Jedoch konnte keines dieser alternativen Verfahren bisher die Phosphatierung als Vorbehandlung vor der Lackierung im Automobilbau verdrängen.

**[0004]** Prinzipiell wäre es ökonomisch und ökologisch günstiger, metallische Bauteile aus bereits vom Hersteller der Metallbänder vorbeschichtetem Material herzustellen und nach dem Zusammenbau nur noch zu reinigen und zu lackieren. Mit der Vorbehandlung verbundener Abfall fiele dann zentralisiert bei den Herstellern der Metallbänder und nicht weit verstreut bei den Weiterverarbeitern der Metallbänder an. Dementsprechend werden vorbeschichtete Metallbänder bereits am Markt angeboten. Zum einen können diese vorphosphatiert sein, d. h. eine Phosphatschicht, aber keine weitere Beschichtung auf Basis organischer Polymere tragen. In der Automobil- und Haushaltsgeräteindustrie werden in zunehmendem Maße auch Metallbänder verarbeitet, die bereits beim Hersteller der Bänder mit einer Korrosionsschutzschicht versehen sind. Derartige Materialien sind beispielsweise unter dem Namen Granocoat<sup>®</sup>, Durasteel<sup>®</sup>, Bonazinc<sup>®</sup> und Durazinc<sup>®</sup> bekannt. Sie tragen eine dünne organische Beschichtung über einer Konversionsschicht, beispielsweise einer Chromatier- oder Phosphatierschicht. Die organische Beschichtung besteht aus Polymersystemen wie beispielsweise Epoxy- oder Polyurethanharzen, Polyamiden und Polyacrylaten. Feste Additive wie Kieselsäuren, Zinkstaub und Ruß verbessern den Korrosionsschutz und erlauben es aufgrund ihrer elektrischen Leitfähigkeit, die mit Schichten einer Dicke von etwa 0,3 bis etwa 10 µm, vorzugsweise bis etwa 5 µm überzogenen Metallteile elektrisch zu schweißen und elektrolytisch zu lackieren. Die Beschichtung der Substratmaterialien erfolgt in der Regel in einem Zweistufenprozeß, bei dem zuerst die anorganische Konversionsschicht erzeugt und anschließend in einer zweiten Behandlungsstufe der organische Polymerfilm aufgebracht werden. Nähere Informationen hierzu können DE-A-100 22 075 und der darin zitierten Literatur entnommen werden.

**[0005]** Im Bandverfahren mit einer Beschichtung auf Basis organischer Polymere versehene Metallbleche werden also bereits teilweise beim Bau von Fahrzeugkarosserien, von Haushaltsgeräten und von Einrichtungsgegenständen eingesetzt. Dabei werden im Automobilbau die strengsten Anforderungen hinsichtlich Korrosionsschutz und Haftung eines nachträglich aufgetragenen Lacks gestellt, da Fahrzeuge den stärksten Korrosionsbeanspruchungen ausgesetzt sind. Derzeit werden noch keine Fahrzeugkarosserien ausschließlich aus organisch vorbeschichteten Metallblechen hergestellt. Vielmehr wird dieses Material allenfalls zusammen mit nicht vorbeschichteten Blechen zu den Fahrzeugkarosserien verbaut. Die zusammengebauten Karosserien durchlaufen daher derzeit noch das übliche Vorbehandlungsverfahren vor einer Lackierung, d. h. sie werden der aufwendigen Prozeßfolge der Phosphatierung unterzogen.

**[0006]** Prinzipiell könnte das Phosphatierverfahren durch ein weniger aufwendiges Vorbehandlungsverfahren ersetzt werden, wenn die Fahrzeugkarosserien ausschließlich aus organisch vorbeschichtetem Metallsubstrat hergestellt werden würden. Hierzu muß jedoch das Problem gelöst werden, daß beim Zusammenbau von Karosserien aus organisch vorbeschichteten Metallblechen zwangsläufig Stellen entstehen, an denen die organische Vorbeschichtung beschädigt

ist oder ganz fehlt. Dies ist beispielsweise an Schnittkanten, an Schweißpunkten und an geschliffenen Stellen der Fall.

**[0007]** Aus Gründen der besseren Korrosionsschutzwirkung werden im Fahrzeugbau häufig solche organisch vorbeschichteten Metallsubstrate eingesetzt, bei denen als Metallsubstrat elektrolytisch verzinkter oder schmelztauchverzinkter Stahl dient. Bei derartigen organisch beschichteten Metallsubstraten sind aber die genannten Stellen mit beschädigter organischer Schicht besonders schwierig zu behandeln, da sie sich hinsichtlich ihrer elektrochemischen Potentiale und ihrer chemischen Reaktivität von den üblichen Metalloberflächen unterscheiden. An solchen beschädigten Stellen liegen in der Regel sowohl Anteile des Stahlsubstrats (also Eisen) als auch der Zinkbeschichtung bloß. Dabei kann ein hohes lokales Flächenverhältnis von Stahl (Eisen) zu Zink vorliegen, beispielsweise ein Verhältnis von  $> 9 : 1$ . Insbesondere ist dies bei Schnittkanten der Fall, die einen Querschnitt durch das beschichtete Stahlsubstrat darstellen. Die Korrosionsverhältnisse weichen an diesen Grenzbereichen, die Zink und Eisen kombinieren, von den sonstigen Verhältnissen auf der homogenen Fläche ab. Je nach dem lokalen Verhältnis von Zink zu Eisen an den freiliegenden Metallstellen stellt sich ein unterschiedliches elektrochemisches Potential zwischen den Potentialen von Zink und Eisen ein. Weiterhin entstehen bei der Bearbeitung der Karosserien geschliffene Bereiche, die spezielle Verhältnisse und damit besondere elektrochemische Potentiale aufweisen. Denn durch den Schleifvorgang entsteht eine aktivierte Grenzfläche von Stahl (Eisen) mit fein verteiltem reaktiven Zink.

**[0008]** Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, im Rahmen eines Prozesses zur Herstellung lackierter metallischer Bauteile, die aus mit organischen Polymeren vorbeschichteten Metallblechen, zusammengesetzt sind, ein einfacheres Verfahren als eine Phosphatierung zur Verfügung zu stellen, mit dem an den diskutierten Schadstellen Korrosionsschutz und Lackhaftung erzeugt werden kann. Die vorliegende Erfindung betrifft in einem ersten Aspekt ein Verfahren zur Herstellung eines lackierten, Metallteile aus verzinktem Stahl enthaltenden Bauteils, wobei man

a) Bleche aus verzinktem Stahl, die eine Beschichtung auf Basis organischer Polymere tragen, schneidet und/oder stanzt und/oder umformt und die hierdurch erhaltenen Metallteile zur Herstellung des Bauteils zusammenfügt, wobei Bereiche der Metalloberfläche des verzinkten Stahls entstehen, die nicht von der Beschichtung auf Basis organischer Polymere bedeckt sind;

b) das zusammengefügte Bauteil reinigt,

c) das gereinigte zusammengefügte Bauteil mit einer chromfreien sauren wässrigen Behandlungslösung in Kontakt bringt, die auf den im Teilschritt a) entstandenen Bereichen der Metalloberfläche, die nicht von der Beschichtung auf Basis organischer Polymere bedeckt sind, eine Passivierungsschicht erzeugt, die keine Zinkphosphatschicht darstellt,

d) erwünschtenfalls, aber nicht zwingend das im Teilschritt c) behandelte Bauteil ein- oder mehrmals mit Wasser spült und

e) mit einer Lackschicht beschichtet,

wobei alle Metallteile des Bauteils während der Durchführung der Teilschritte b) bis e) ausschließlich aus den Blechen aus verzinktem Stahl, die eine Beschichtung auf Basis organischer Polymere tragen, bestehen und wobei der Teilschritt c) der einzige Behandlungsschritt nach dem Teilschritt a) ist, der eine Passivierungsschicht auf den im Teilschritt a) entstandenen Bereichen der Metalloberfläche, die nicht von der Beschichtung auf Basis organischer Polymere bedeckt sind, erzeugt.

**[0009]** Alle Metallteile des Bauteils sollen demnach aus organisch vorbeschichtetem verzinktem Stahl bestehen. Zusätzlich zu diesen Metallteilen kann das Bauteil jedoch noch Komponenten aus Kunststoff enthalten, wie es beispielsweise im Automobilbau der Fall sein kann. Zur Herstellung beispielsweise einer Fahrzeugkarosserie können also die metallischen Bauteile aus organisch vorbeschichtetem verzinktem Stahl mit Kunststoffteilen zusammengefügt werden.

**[0010]** Der Begriff "verzinkter Stahl" umfaßt im Schmelztauchverfahren verzinkte Stähle und elektrolytisch verzinkte Stähle. Weiterhin sind legierungsverzinkte Stähle umfaßt, bei denen die Beschichtung beispielsweise aus einer Zink-Nickel-Legierung oder einer Zink-Aluminium-Legierung bestehen kann. Die Stähle können nach der Verzinkung getempert sein, so daß sich an der Grenzschicht zwischen Stahl und Zink eine Eisen-Zink-Legierung bildet.

**[0011]** Das Zusammenfügen der Bleche zu dem Bauteil im Teilschritt a) kann nach den üblichen im Stand der Technik bekannten Methoden erfolgen, beispielsweise durch Kleben, Flanschen, Nieten, Bördeln und/oder Schweißen, insbesondere durch Elektroschweißen. Neben dem Schneiden und/oder Stanzen im Teilschritt a) führt ein Fügen durch Schweißen aufgrund der hiermit verbundenen Beschädigung der Beschichtung auf Basis organischer Polymere dazu, daß weitere Stellen an dem Bauteil entstehen, die nicht von der Beschichtung auf Basis organischer Polymere bedeckt sind. Auch diese werden im Teilschritt c) passiviert, ebenso wie blanke Metallbereiche, die durch Abschleifen entstehen.

**[0012]** Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders zur Herstellung von Bauteilen mit organisch vorbeschichteten Blechen geeignet, die eine Beschichtung auf Basis organischer Polymere mit einer Dicke im Bereich von 1 bis 10  $\mu\text{m}$  aufweisen, wobei die Beschichtung zusätzlich zu den organischen Polymeren elektrisch leitfähige Partikel enthält. Aufgrund dieser Merkmale der organischen Beschichtung können die Bauteile durch Elektroschweißen zusammen-

gefügt werden. Beispiele derartiger Beschichtungen sind in DE-A-197 48 764, DE-A-199 51 113, DE-A-100 22 075 sowie in der darin jeweils zitierten Literatur enthalten. Wie einleitend erwähnt, sind Metallbänder mit derartigen Beschichtungen unter unterschiedlichen Handelsnamen kommerziell erhältlich.

**[0013]** Die im Teilschritt c) erzeugte Passivierungsschicht soll also keine konventionelle Zinkphosphatschicht darstellen, da gemäß der vorliegenden Aufgabenstellung eine gegenüber einer Zinkphosphatierung verkürzte und damit wirtschaftlichere Verfahrensfolge verwendet werden soll. Eine Zinkphosphatschicht bildet sich nicht, wenn die Behandlungslösung nicht gleichzeitig mindestens 0,3 g/l Zinkionen und mindestens 3 g/l Phosphationen (als Phosphorsäure oder einer beliebigen Protolysestufe hiervon) enthält.

**[0014]** Im Teilschritt c) kann man das zusammengefügte Bauteil auf unterschiedliche Weise mit der sauren wäßrigen Behandlungslösung in Kontakt bringen, beispielsweise durch Eintauchen in die Behandlungslösung oder durch Bespritzen mit der Behandlungslösung. Nach diesem Schritt kann mit Wasser gespült werden, muß aber nicht. D. h. das Verfahren kann als "rinse"- oder als "no-rinse"-Verfahren eingesetzt werden.

**[0015]** Dabei stellt die Behandlung gemäß Teilschritt c) keine Nachpassivierung einer vorausgehenden hauptsächlichen Konversionsschichtsbildung dar, sondern sie ist der einzige Behandlungsschritt nach dem Zusammenbau der Bauteile, der auf den blanken Metallstellen eine Passivierungsschicht erzeugt.

**[0016]** Insbesondere kann die erfindungsgemäße Verfahrensfolge, bei der Herstellung von Fahrzeugkarosserien, Haushaltsgeräten, Möbelstücken, oder jeweils einem Teil hiervon eingesetzt werden.

**[0017]** Die wäßrige Behandlungslösung im Teilschritt c) hat vorzugsweise einen pH-Wert von mindestens 2, insbesondere von mindestens 2,5, bis höchstens 5, insbesondere bis höchstens 4. Bei geringeren pH-Werten besteht zunehmend die Gefahr eines zu starken Beizangriffs und einer Beschädigung der Beschichtung auf Basis organischer Polymere. Bei pH-Werten oberhalb von 5 fällt der Beizangriff zunehmend zu schwach aus, so daß sich nur eine unzureichende Passivierungsschicht bildet. Selbstverständlich sind die Übergänge in der Praxis jeweils fließend.

**[0018]** Im Teilschritt c) können chromfreie saure wäßrige Behandlungslösungen eingesetzt werden, die im Stand der Technik zur großflächigen Behandlung unbeschichteter Metallteile oder Metallbänder bekannt sind. Vorzugsweise wird eine Behandlungslösung eingesetzt, die insgesamt mindestens 0,01 g/l, vorzugsweise mindestens 0,025 g/l, und bis zu 10 g/l, vorzugsweise bis zu 1 g/l, insbesondere bis 0,5 g/l Ti- und/oder Zr- und/oder Si-Ionen sowie mindestens eine solche Menge an Fluorid enthält, dass das Atomverhältnis Ti zu F und/oder Zr zu F und/oder Si zu F im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 6 liegt, und die zusätzlich mindestens 0,005 g/l, vorzugsweise mindestens 0,01 g/l, und bis zu 20 g/l, vorzugsweise bis zu 1 g/l organische Polymere enthält. Dabei können die genannten Ti-, Zr- und /oder Si-Ionen vollständig in Form von Hexafluorokomplexen wie beispielsweise den Hexafluorosäuren oder ihrer im genannten Konzentrationsbereich wasserlöslichen Salze wie beispielsweise der Natriumsalze eingesetzt werden. In diesem Fall beträgt das Atomverhältnis 1 : 6. Es können jedoch auch Komplexverbindungen eingesetzt werden, bei denen jeweils weniger als sechs Fluoridionen mit den Zentralelementen Ti, Zr oder Si verbunden sind. Diese können sich in der Behandlungslösung von selbst bilden, wenn zu dieser sowohl Hexafluorokomplexe mindestens eines der Zentralelemente Ti, Zr oder Si als auch mindestens eine weitere Verbindung eines dieser Zentralelemente zugegeben werden. Als solche weitere Verbindungen kommen beispielsweise Nitrate, Carbonate, Hydroxide und/oder Oxide desselben oder eines anderen der drei genannten Zentralelemente in Betracht. Beispielsweise kann die Behandlungslösung Hexafluorozirkonationen sowie (vorzugsweise kolloiden) Kieselsäure (SiO<sub>2</sub>) oder deren Reaktionsprodukte enthalten. Nicht umgesetzte Kieselsäure kann in der Behandlungslösung suspendiert sein. Eine derartige Behandlungslösung lässt sich auch dadurch erhalten, dass man Fluorwasserstoffsäure oder deren (gegebenenfalls saure) Salze zusammen mit solchen Verbindungen von Ti, Zr und/oder Si einsetzt, die hiermit Fluorokomplexe bilden können. Beispiele sind die bereits genannten Nitrate, Carbonate, Hydroxide und/oder Oxide. Vorzugsweise setzt man insgesamt eine solche Menge an Ti, Zr und/oder Si als Zentralmetall und eine solche Menge an Fluorid ein, dass das Atomverhältnis Zentralmetall zu Fluorid kleiner oder gleich 1 zu 2, insbesondere kleiner oder gleich 1 zu 3 ist. Das Atomverhältnis kann auch kleiner als 1 zu 6 werden, wenn die Behandlungslösung mehr Fluorid, beispielsweise in Form von Fluorwasserstoffsäure oder deren Salze enthält, als stöchiometrisch zur Bildung der Hexafluorokomplexe der Zentralmetalle Ti, Zr und/oder Si erforderlich ist. Beispielsweise kann das Atomverhältnis so klein werden wie 1 zu 12 oder 1 : 18 oder noch darunter, wenn man einen entsprechenden Überschuss an Fluorid einsetzt, d.h. die zwei- oder dreifache oder noch mehrfache Menge dessen, was zur vollständigen Bildung der Hexafluorokomplexe erforderlich ist.

**[0019]** Dabei können Behandlungslösungen eingesetzt werden, die im Stand der Technik bekannte Kombinationen von Inhaltsstoffen enthalten, beispielsweise gemäß US-A-5 129 967 eine Behandlungslösung, die in Wasser mindestens folgende Komponenten enthält:

- a) Polyacrylsäure oder deren Homopolymere,
- b) Hexafluorozirkonsäure,
- c) 0,17 bis 0,3 g/l Fluorwasserstoffsäure und
- d) bis zu 0,6 g/l Hexafluorotitansäure,

## EP 1 531 012 A2

gemäß EP-B-8 942 eine Behandlungslösung, enthaltend

- 5 a) Polyacrylsäure oder eines Esters davon und  
 b) mindestens einer der Verbindungen  $H_2ZrF_6$ ,  $H_2TiF_6$  und  $H_2SiF_6$ , wobei der pH-Wert der Lösung unterhalb von 3,5 liegt,

(weitere Polymere, die in ähnlichen Behandlungsbädern eingesetzt werden können, sind in WO 02/20652 aufgeführt), gemäß US-A-4 992 116 eine Behandlungslösung mit pH-Werten zwischen etwa 2,5 und 5, die mindestens drei Komponenten enthält:

- 10 a) Phosphationen im Konzentrationsbereich zwischen  $1,1 \times 10^{-5}$  bis  $5,3 \times 10^{-3}$  mol/l, entsprechend 1 bis 500 mg/l,  
 b) mindestens eine Fluorosäure eines Elements der Gruppe Zr, Ti, und Si und  
 c) eine Polyphenolverbindung, erhältlich durch Umsetzung von Poly(vinylphenol) mit Aldehyden und organischen Aminen,

gemäß WO 92/07973 eine Behandlungslösung, die als wesentliche Komponenten in saurer wässriger Lösung  $H_2ZrF_6$  und ein 3-(N-C<sub>1-4</sub>alkyl-N-2-hydroxyethylaminomethyl)-4-hydroxystyrol-Polymer enthält.

20 **[0020]** Bevorzugt sind jedoch solche Behandlungslösungen, bei denen die organischen Polymere ausgewählt sind aus Homo- und Copolymeren von Vinylpyrrolidon. Derartige Behandlungslösungen sind beschrieben in DE-A-100 05 113 und DE-A-101 31 723. Sofern demgemäß im erfindungsgemäßen Verfahren eine Behandlungslösung eingesetzt wird, die Copolymere von Vinylpyrrolidon enthält, können diese Copolymere außer Vinylpyrrolidon eines oder mehrere andere Monomere enthalten. Sie können also beispielsweise als Copolymere aus 2 Komponenten oder als Copolymere aus 3 Komponenten (= Terpolymere) vorliegen. Weiterhin können Mischungen von Homo- und zweikomponentigen Copolymeren, Homo- und Terpolymeren oder zweikomponentigen Copolymeren und Terpolymeren eingesetzt werden.

25 **[0021]** Als Homo- oder Copolymere von Vinylpyrrolidon kommen beispielsweise die in Tabelle 1 aufgelisteten Polymere bzw. Polymere der dort angeführten Monomere in Betracht. Copolymere von Vinylpyrrolidon mit Monomeren, die Caprolactam- oder Imidazol-Gruppen aufweisen, sind besonders bevorzugt.

Tabelle 1:

30

Beispiele für Homo- oder Copolymere von Vinylpyrrolidon	
Bezeichnung	Handelsname bzw. Hersteller
Vinylpyrrolidon, Homopolymer	Luviskol <sup>R</sup> , BASF /ISP
Vinylpyrrolidon/Vinylacetat	Luviskol <sup>R</sup> , BASF /ISP
Vinylpyrrolidon/Vinylcaprolactam	Luvitec <sup>R</sup> , BASF
Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol	Luvitec <sup>R</sup> , BASF
Vinylpyrrolidon/Vinylimidazoliummethylsulfat	Luvitec, BASF
Vinylpyrrolidon/Na-methacrylat	Luvitec <sup>R</sup> , BASF
Vinylpyrrolidon/Olefine	ISPR, Antaron
Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat	ISPR
Vinylpyrrolidon/Dimethylaminopropylmethacrylamid	ISPR, Styleze
Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat Ammoniumsalz	ISPR, Gafquat
Vinylpyrrolidon/Vinylcaprolactam/Dimethylaminoethylmethacrylat	ISPR
Vinylpyrrolidon/Methacrylamidopropyltrimethylammonium-chlorid	ISPR, Gafquat
Vinylpyrrolidon/Vinylcaprolactam/Dimethylaminoethylmethacrylat	ISPR, Advantage
Vinylpyrrolidon/Styrol	ISPR, Antara

50

55 **[0022]** Die vorstehend beschriebenen bevorzugten Behandlungslösungen weisen vorzugsweise eine Temperatur im Bereich von 20 bis 45 °C, insbesondere von 30 bis 40 °C auf. Diese Behandlungslösung bringt man vorzugsweise für eine Zeitdauer im Bereich von 1 bis 5 Minuten, insbesondere von 2 bis 3 Minuten mit dem gereinigten zusammengeführten Bauteil in Kontakt.

[0023] Die einzusetzenden Behandlungslösungen sollen definitionsgemäß frei von Chrom sein. Dabei ist es weiterhin bevorzugt, daß die saure wäßrige Behandlungslösung außer Metallen der 4. Nebengruppe des Periodensystems (beispielsweise in Form komplexer Fluoride von Ti und/oder Zr) keine anderen Nebengruppenmetalle ("Übergangsmetalle") enthält. Hierdurch wird die Behandlung anfallender Abwässer vereinfacht.

[0024] Im Teilschritt e) kann das im Teilschritt c) vorbehandelte metallische Bauteil - mit oder ohne Zwischenspülung als Teilschritt d) - mit einem für die vorgesehene Verwendung üblichen Lack beschichtet werden. Beispielsweise kann dieser ausgewählt sein aus einem Tauchlack, einem Elektrotauchlack oder einem Pulverlack.

[0025] In einem zweiten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein lackiertes, Metallteile aus verzinktem Stahl enthaltendes Bauteil, das nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhältlich ist. Wie vorstehend erläutert, ist hierunter zu verstehen, daß alle Metallteile des Bauteils aus organisch vorbeschichtetem verzinktem Stahl bestehen. Zusätzlich zu diesen Metallteilen kann das Bauteil jedoch noch Komponenten aus Kunststoff enthalten, wie es beispielsweise im Automobilbau der Fall sein kann.

[0026] Durch das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich lackierte metallische Bauteile wie beispielsweise Fahrzeugkarosserien, Haushaltsgeräte, Möbel oder jeweils Teile hiervon erhalten, die alle derzeitigen Ansprüche an Aussehen, Korrosionsbeständigkeit und Lackhaftung erfüllen. Durch den ausschließlichen Einsatz von organisch vorbeschichtetem Rohmaterial kann beim Hersteller der Bauteile die erforderliche chemische Behandlung wesentlich verkürzt werden. Dies bringt für den Hersteller der Bauteile wirtschaftliche und ökologische Vorteile mit sich, da eine weniger aufwendige Vorbehandlungsanlage ausreicht und da weniger chemikalienbelastete Abwässer anfallen.

**Anwendungsbeispiele**

**Beispiel 1: Konversionsbehandlung von geformten Teilen (Material: Elektrolytisch verzinkt mit Granocoat® ZE Beschichtung)**

[0027] (Die in den Beispielen genannten "Granocoat®"-Produkte sind Beschichtungssysteme für verzinkten Stahl auf Basis von organischen Polymeren und Leitfähigkeitspigmenten, wie sie in der vorstehenden Beschreibung näher erläutert sind. Diese Produkte sind in den Patentanmeldungen DE-A-100 22 075 (Granocoat® ZE) und DE-A-100 22 075 (Granocoat® S) beschrieben.)

Prozessfolge (Tauchapplikation):		
1.	Reinigung	Ridoline® 1570, 2 %; Ridosol® 1237, 0,3 %; 5 Minuten; 55 °C
2.	Spüle	vollentsalztes Wasser
3.	Konversionsbehandlung	180 Sekunden; 30 °C; pH Wert 3.8; Badzusammensetzung: H <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> -Säure (45 %ig; entsprechend 150 mg/l Zr) Luvitec® VPI 55 K18P (Fa. BASF, Ludwigshafen), ein Vinylpyrrolidon-Vinylimidazol-Copolymer (CAS-Nr. 172890-92-5), entsprechend einem Festkörpergehalt von 40 mg/l Polymer
4.	Spüle	vollentsalztes Wasser
5.	Trocknen	Pressluft, anschließend 50 °C 10 Minuten

[0028] Test: SAE J 2334 Test 80 Runden

**Vergleichsbeispiel 1: Zinkphosphatierung von geformten Teilen (Material: Elektrolytisch verzinkt mit Granocoat® ZE Beschichtung)**

[0029]

Prozessfolge (Tauchapplikation):		
1.	Reinigung	Ridoline® 1570, 2 %; Ridosol® 1237, 0,3 %; 5 Minuten; 55°C
2.	Spüle	vollentsalztes Wasser
3.	Aktivierung	gemäß Stand der Technik
4.	Zinkphosphatierung	gemäß Stand der Technik
5.	Spüle	vollentsalztes Wasser
6.	Trocknen	Pressluft, anschließend 50 °C 10 Minuten

EP 1 531 012 A2

[0030] Test: SAE J 2334 Test 80 Runden

**Beispiel 2: Konversionsbehandlung von geformten Teilen (Material: Elektrolytisch verzinkt mit Granocoat® S Beschichtung)**

5

[0031]

<b>Prozessfolge (Tauchapplikation):</b>		
1.	Reinigung	Ridoline® 1570, 2 %; Ridosol® 1237, 0,3 %; 5 Minuten; 55 °C
2.	Spüle	vollentsalztes Wasser
3.	Konversionsbehandlung	180 Sekunden; 30 °C; pH Wert 3,8; Badzusammensetzung: H <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> -Säure (45 %ig; entsprechend 150 mg/l Zr)  Luvitec® VPI 55 K18P (Fa. BASF) entsprechend einem Festkörpergehalt von 40 mg/l Polymer
4.	Spüle	vollentsalztes Wasser
5.	Trocknen	Pressluft, anschließend 50 °C 10 Minuten

10

15

[0032] Test: SAE J 2334 Test 80 Runden

20

**Vergleichsbeispiel 2: Zinkphosphatierung von geformten Teilen (Material: Elektrolytisch verzinkt mit Granocoat® S Beschichtung)**

25

[0033]

<b>Prozessfolge (Tauchapplikation):</b>		
1.	Reinigung	Ridoline® 1570, 2 %; Ridosol® 1237, 0,3 %; 5 Minuten; 55 °C
2.	Spüle	vollentsalztes Wasser
3.	Aktivierung	gemäß Stand der Technik
4.	Zinkphosphatierung	gemäß Stand der Technik
5.	Spüle	vollentsalztes Wasser
6.	Trocknen	Pressluft, anschließend 50 °C 10 Minuten

30

35

[0034] Test: SAE J 2334 Test 80 Runden

**Beispiel 3: Konversionsbehandlung von geformten Teilen (Material: Feuerverzinkter Stahl mit Granocoat® ZE Beschichtung)**

40

[0035]

<b>Prozessfolge (Tauchapplikation):</b>		
1.	Reinigung	Ridoline® 1570, 2 %; Ridosol® 1237, 0,3 %; 5 Minuten; 55 °C
2.	Spüle	vollentsalztes Wasser
3.	Konversionsbehandlung	180 Sekunden; 30 °C; pH Wert 3,8; Badzusammensetzung: H <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> -Säure (45 %ig; entsprechend 150 mg/l Zr)  Luvitec® VPI 55 K18P (Fa. BASF) entsprechend einem Festkörpergehalt von 40 mg/l Polymer
4.	Spüle	vollentsalztes Wasser
5.	Trocknen	Pressluft, anschließend 50 °C 10 Minuten

45

50

[0036] Test: SAE J 2334 Test 80 Runden

55

**Vergleichsbeispiel 3: Zinkphosphatierung von geformten Teilen (Material: Feuerverzinkter Stahl mit Grano-coat® ZE Beschichtung)**

[0037]

5

<b>Prozessfolge (Tauchapplikation):</b>		
1.	Reinigung	Ridoline 1570, 2 %; Ridosol 1237, 0,3 %; 5 Minuten; 55°C
2.	Spüle	vollentsalztes Wasser
3.	Aktivierung	gemäß Stand der Technik
4.	Zinkphosphatierung	gemäß Stand der Technik
5.	Spüle	vollentsalztes Wasser
6.	Trocknen	Pressluft, anschließend 50 °C 10 Minuten

10

15

[0038] Test: SAE J 2334 Test 80 Runden

20

25

30

35

40

45

50

55

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

**Ergebnisse der Beispiele**

	Beispiel 1	Vergleichs- beispiel 1	Beispiel 2	Vergleichs- beispiel 2	Beispiel 3	Vergleichs- beispiel 3
Korrosion an Kan- ten	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Korrosion im Flanschbereich	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Korrosion in umge- formter Fläche	<input type="radio"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

- Keine Korrosionsprodukte vorhanden
- wenige Punkte Korrosion vorhanden
- Rotrostprodukte vorhanden

[0039] Die Testergebnisse zeigen, daß mit der erfindungsgemäßen, kürzeren Verfahrensfolge mindestens die selben Ergebnisse erzielt werden wie mit einer Zinkphosphatierung. Tendenziell sind die Ergebnisse gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren sogar besser als diejenigen, die man mit einer Zinkphosphatierung erzielt.

5

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines lackierten, Metallteile aus verzinktem Stahl enthaltenden Bauteils, wobei man

- 10 a) Bleche aus verzinktem Stahl, die eine Beschichtung auf Basis organischer Polymere tragen, schneidet und/oder stanzt und/oder umformt und die hierdurch erhaltenen Metallteile zur Herstellung des Bauteils zusammenfügt, wobei Bereiche der Metalloberfläche des verzinkten Stahls entstehen, die nicht von der Beschichtung auf Basis organischer Polymere bedeckt sind;
- 15 b) das zusammengefügte Bauteil reinigt,
- c) das gereinigte zusammengefügte Bauteil mit einer chromfreien sauren wässrigen Behandlungslösung in Kontakt bringt, die auf den im Teilschritt a) entstandenen Bereichen der Metalloberfläche, die nicht von der Beschichtung auf Basis organischer Polymere bedeckt sind, eine Passivierungsschicht erzeugt, die keine Zinkphosphatschicht darstellt,
- 20 d) erwünschtenfalls, aber nicht zwingend das im Teilschritt c) behandelte Bauteil ein- oder mehrmals mit Wasser spült und
- e) mit einer Lackschicht beschichtet,

wobei alle Metallteile des Bauteils während der Durchführung der Teilschritte b) bis e) ausschließlich aus den Blechen aus verzinktem Stahl, die eine Beschichtung auf Basis organischer Polymere tragen, besteht und wobei

25 der Teilschritt c) der einzige Behandlungsschritt nach dem Teilschritt a) ist, der eine Passivierungsschicht auf den im Teilschritt a) entstandenen Bereichen der Metalloberfläche, die nicht von der Beschichtung auf Basis organischer Polymere bedeckt sind, erzeugt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem metallischen Bauteil um eine Fahrzeugkarosserie, ein Haushaltsgerät, ein Möbelstück, oder jeweils einen Teil hiervon handelt.

3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtung auf Basis organischer Polymere eine Dicke im Bereich von 1 bis 10 µm aufweist und zusätzlich zu den organischen Polymeren elektrisch leitfähige Partikel enthält.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die saure wässrige Behandlungslösung im Teilschritt c) einen pH-Wert im Bereich von mindestens 2, vorzugsweise mindestens 2,5, bis höchstens 5, vorzugsweise bis höchstens 4 aufweist.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die saure wässrige Behandlungslösung insgesamt mindestens 0,01 g/l, vorzugsweise mindestens 0,025 g/l, und bis zu 10 g/l, vorzugsweise bis zu 1 g/l, insbesondere bis zu 0,5 g/l Ti- und/oder Zr- und/oder Si-Ionen sowie mindestens eine solche Menge an Fluorid enthält, dass das Atomverhältnis Ti zu F und/oder Zr zu F und/oder Si zu F im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 6 liegt, und dass die Behandlungslösung zusätzlich mindestens 0,005 g/l, vorzugsweise mindestens 0,01 g/l, und bis zu 20 g/l, vorzugsweise bis zu 1 g/l organische Polymere enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die organischen Polymere ausgewählt sind aus Homo- und Copolymeren von Vinylpyrrolidon.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die saure wässrige Behandlungslösung mit einer Temperatur im Bereich von 20 bis 45 °C, vorzugsweise von 30 bis 40 °C für eine Zeitdauer im Bereich von 1 bis 5 Minuten, vorzugsweise 2 bis 3 Minuten mit dem gereinigten zusammengefügte Bauteil in Kontakt bringt.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die saure wässrige Behandlungslösung außer Metallen der vierten Nebengruppe des Periodensystems keine anderen Nebengruppenmetalle ("Übergangsmetalle") enthält.

## EP 1 531 012 A2

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** man das metallische Bauteil im Teilschritt e) mit einem Lack beschichtet, der ausgewählt ist aus einem Tauchlack, einem Elektrotauchlack oder einem Pulverlack.

5 10. Lackiertes, Metallteile aus verzinktem Stahl enthaltendes Bauteil, das nach dem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 erhältlich ist.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55