

(19)



(11)

EP 1 816 234 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
08.08.2007 Patentblatt 2007/32

(51) Int Cl.:
C23C 22/53 (2006.01) C23C 22/34 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **06001930.4**

(22) Anmeldetag: **31.01.2006**

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

(71) Anmelder: **ATOTECH Deutschland GmbH
10553 Berlin (DE)**

(72) Erfinder:
• **Capper, Lee**
Wolverhampton WV112LY (GB)
• **Noack, Andreas**
13581 Berlin (DE)

(74) Vertreter: **Bressel, Burkhard**
Patentanwälte Bressel und Partner
Radickestrasse 48
12489 Berlin (DE)

(54) **Wässrige Reaktionslösung und Verfahren zur Passivierung von Zink- und Zinklegierungen sowie Verwendung einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Nicotinsäure, deren Salze und deren Derivate**

(57) Zur Herstellung von korrosionsfesten, gelben Passivierungsschichten auf Zink und Zinklegierungen wird eine wässrige Reaktionslösung eingesetzt, die dreiwertige Chromionen sowie mindestens eine Säure sowie

mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Nicotinsäure, deren Salze und deren Derivate, enthält.

EP 1 816 234 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige Reaktionslösung und ein Verfahren zur Passivierung von Zink- und Zinklegierungen sowie eine Verwendung einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Nicotinsäure, deren Salze und deren Derivate, zur Erzeugung farbiger Passivierungsschichten auf Zink- und Zinklegierungen.

[0002] Metallische Werkstoffe, insbesondere Eisen und Stahl, werden verzinkt oder verkadmet, um sie vor korrosiven Umwelteinflüssen zu schützen. Der Korrosionsschutz des Zinks beruht darauf, dass es noch unedler ist als das Grundmetall und deshalb den korrosiven Angriff zunächst ausschließlich auf sich zieht, es fungiert als Opferschicht. Das Grundmetall des betreffenden verzinkten Bauteils bleibt unverseht, solange es noch durchgehend mit Zink bedeckt ist, und die mechanische Funktionalität bleibt über längere Zeiträume erhalten als bei unverzinkten Teilen. Dicke Zinkschichten gewähren natürlich einen höheren Korrosionsschutz als dünne Schichten - der korrosive Abtrag von dicken Schichten dauert eben länger.

[0003] Der korrosive Angriff auf die Zinkschicht ihrerseits kann durch das Aufbringen einer Chromatierung stark verzögert werden, und somit wird auch die Grundmetallkorrosion noch weiter hinausgezogen als durch eine Verzinkung alleine. Der Korrosionsschutz durch das Schichtsystem Zink/Chromatierung ist erheblich besser als derjenige, der durch eine nur gleich dicke Zinkschicht gewährt wird. Ferner wird durch eine Chromatierung auch die optische Beeinträchtigung eines Bauteils durch Umwelteinflüsse hinausgezogen - auch die Korrosionsprodukte von Zink, der sogenannte Weißrost, wirken sich störend auf das Aussehen eines Bauteils aus.

[0004] Die Vorteile einer aufgetragenen Chromatierung sind so groß, dass fast jede galvanisch verzinkte Oberfläche zusätzlich auch chromatiert wird. Der Stand der Technik kennt vier nach ihren Farben benannte Chromatierungen, die jeweils durch Behandeln (Tauchen, Spritzen, Rollen) einer verzinkten Oberfläche mit der entsprechenden wässrigen Chromatierungslösung aufgebracht werden. Ferner sind Gelb- und Grünchromatierungen für Aluminium bekannt, die auf analoge Weise hergestellt werden. Es handelt sich jedenfalls um unterschiedlich dicke Schichten aus im Wesentlichen amorphem Zink/Chromoxid (bzw. Aluminium/Chromoxid) mit unstöchiometrischer Zusammensetzung, einem gewissen Wassergehalt und eingebauten Fremdionen. Bekannt und nach DIN 50960 Teil 1 in Verfahrensgruppen eingeteilt sind:

1) Farblos- und Blauchromatierungen, Gruppen A und B:

[0005] Die Blauchromatierungsschicht ist bis zu 80 nm dick, schwach blau in der Eigenfarbe und weist je nach Schichtdicke eine durch Lichtbrechung erzeugte goldene, rötliche, bläuliche, grünliche oder gelbe Irisierfarbe

auf. Sehr dünne Chromatschichten fast ohne Eigenfarbe werden als Farbloschromatierungen (Gruppe A) eingestuft. Die Chromatierungslösung kann in beiden Fällen sowohl aus sechswertigen als auch aus dreiwertigen Chromaten sowie Gemischen aus beiden, ferner aus Leitsalzen und Mineralsäuren bestehen. Es gibt fluoridhaltige und fluoridfreie Varianten. Die Chromatierungslösungen werden bei Raumtemperatur angewendet. Der Korrosionsschutz von unverletzten Blauchromatierungen (Gruppe B) beläuft sich auf 10 - 40 h im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS bis zum ersten Auftreten von Korrosionsprodukten. Die Mindestforderung für die Verfahrensgruppen A und B nach DIN 50961 Kapitel 10 Tabelle 3 beträgt 8 h für Trommelware und 16 h für Gestellware.

2) Gelbchromatierungen, Gruppe C:

[0006] Die Gelbchromatierungsschicht ist etwa 0,25 - 1 µm dick, goldgelb gefärbt und häufig stark rotgrün irisierend. Die Chromatierungslösung besteht im Wesentlichen aus in Wasser gelösten sechswertigen Chromaten, Leitsalzen und Mineralsäuren. Die gelbe Farbe rührt von dem signifikanten Anteil (80 - 220 mg/m²) sechswertigen Chroms her, das neben dem bei der Schichtbildungsreaktion durch Reduktion erzeugten dreiwertigen Chrom, eingebaut wird. Die Chromatierungslösungen werden bei Raumtemperatur angewendet. Der Korrosionsschutz von unverletzten Gelbchromatierungen beläuft sich auf 100 - 200 h im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS bis zum ersten Auftreten von Korrosionsprodukten. Die Mindestforderung für die Verfahrensgruppe C nach DIN 50961 Kapitel 10 Tabelle 3 beträgt 72 h für Trommelware und 96 h für Gestellware.

3) Olivchromatierungen, Gruppe D:

[0007] Die typische Olivchromatierungsschicht ist bis zu 1,5 µm dick, deckend olivgrün bis olivbraun. Die Chromatierungslösung besteht im Wesentlichen aus in Wasser gelösten sechswertigen Chromaten, Leitsalzen und Mineralsäuren, insbesondere Phosphaten bzw. Phosphorsäure, und kann auch Formiate enthalten. In die Schicht werden erhebliche Mengen von Chrom(VI) (300 - 400 mg/m²) eingelagert. Die Chromatierungslösungen werden bei Raumtemperatur angewendet. Der Korrosionsschutz von unverletzten Olivchromatierungen beläuft sich auf 200 - 400 h im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS bis zum ersten Auftreten von Korrosionsprodukten. Die Mindestforderung für die Verfahrensgruppe D nach DIN 50961 Kapitel 10 Tabelle 3 beträgt 72 h für Trommelware und 120 h für Gestellware.

4) Schwarzchromatierungen, Gruppe F:

[0008] Die Schwarzchromatierungsschicht ist im Grunde eine Gelb- oder Olivchromatierung, in die kolloidales Silber als Pigment eingelagert ist. Die Chromatie-

rungslösungen haben in etwa die gleiche Zusammensetzung wie Gelb- oder Olivchromatierungen und enthalten zusätzlich Silberionen. Auf Zinklegierungsschichten wie Zn/Fe, Zn/Ni oder Zn/Co lagert sich bei geeigneter Zusammensetzung der Chromatierungslösung Eisen-, Nickel- oder Cobaltoxid als Schwarzpigment in die Chromatschicht ein, so dass in diesen Fällen Silber nicht erforderlich ist. In die Chromatschichten werden erhebliche Mengen Chrom(VI) eingebaut, und zwar je nach dem, ob eine Gelb- oder eine Olivchromatierung die Basis darstellt, zwischen 80 und 400 mg/m². Die Chromatierungslösungen werden bei Raumtemperatur angewendet. Der Korrosionsschutz von unverletzten Schwarzchromatierungen auf Zink beläuft sich auf 50 - 150 h im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS bis zum ersten Auftreten von Korrosionsprodukten. Die Mindestforderung für die Verfahrensgruppe F nach DIN 50961 Kapitel 10 Tabelle 3 beträgt 24 h für Trommelware und 48 h für Gestellware. Schwarzchromatierungen auf Zinklegierungen liegen erheblich oberhalb der genannten Werte.

5) Grünchromatierungen für Aluminium, Gruppe E:

[0009] Nach dem Stand der Technik lassen sich dicke Chromatschichten mit hohem Korrosionsschutz > 100 h im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS bzw. ASTM B 117-73 bis zum Auftreten von ersten Korrosionsprodukten nach DIN 50961 (Juni 1987) Kapitel 10, insbesondere Kapitel 10.2.1.2, ohne Versiegelung und weitere besondere Nachbehandlung (DIN 50961, Kapitel 9) nur durch Behandlung mit gelösten ausgesprochen giftigen Chrom(VI)-Verbindungen herstellen. Dementsprechend enthalten die Chromatschichten mit den genannten Anforderungen an den Korrosionsschutz noch diese ausgesprochen giftigen und karzinogenen Chrom(VI)-Verbindungen, die zudem nicht vollständig in der Schicht immobilisiert sind. Die Chromatierung mit Chrom(VI)-Verbindungen ist hinsichtlich des Arbeitsschutzes problematisch. Der Gebrauch von verzinkten und mit Chrom(VI)-Verbindungen hergestellten Chromatierungen, wie z.B. die weit verbreiteten Gelbchromatierungen z.B. auf Schrauben, stellt ein Gefährdungspotential der Bevölkerung dar und erhöht das allgemeine Krebsrisiko.

[0010] Deshalb sind im Stand der Technik Passivierungsverfahren beschrieben, bei denen auf die Verwendung von Chrom(VI)-Verbindungen ganz oder teilweise verzichtet wird.

[0011] US-Patent 4,384,902 beschreibt insbesondere mit den Beispielen 1, 2, 4 und 5 Passivierungsschichten, die den Anforderungen im Salzsprühtest genügen. Es handelt sich dabei in allen Fällen um eine Cer-haltige Schicht, die eine durch das Cer(IV)-Ion hervor gehobene gelbliche Färbung aufweist. Die Beispiele enthalten in der Badlösung nur Cer(III) sowie Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel. In der Beschreibung ist diskutiert, dass Wasserstoffperoxid im Sauren zwar kein Oxidationsmittel für Ce(III) darstellt, dass der pH-Wert an der Oberfläche während der Abscheidung jedoch so weit ansteigt,

dass eine ausreichende Menge Ce(IV) entstehen kann. Die gelbliche Farbe, die mit der beschriebenen Badzusammensetzung erreicht worden ist, deutet in der Tat darauf hin, dass eine Oxidation stattgefunden hat, allerdings nur eine Oxidation von Cer(III) zu Cer(IV). Vierwertiges Cer ist ein noch stärkeres Oxidationsmittel als sechswertiges Chrom, weshalb Ce(IV) aus Cr(III) das zu vermeidende Cr(VI) erzeugen wird. Cr(VI) hat eine sehr starke gelbe Farbe und ist als Korrosionsschutzmittel bekannt. Die in dem US-Patent 4,384,902 beschriebene Schicht ist somit nicht frei von sechswertigem Chrom.

[0012] US-Patent 4,359,348 beschreibt ebenfalls Passivierungsschichten, die den oben genannten Anforderungen im Salzsprühtest genügen. Auch hier handelt es sich in allen Fällen um eine Cer-haltige Schicht, die eine durch das Cer(IV)-Ion hervor gehobene gelbliche Färbung aufweist. Dieses Dokument geht daher nicht über US-Patent 4,384,902 hinaus.

[0013] Ferner offenbart GB-A-2 097 024 die Behandlung von Metalloberflächen zur Verbesserung des Korrosionsschutzes auf Zink und Zinklegierungsoberflächen mit einer wässrigen sauren Lösung, die ein Oxidationsmittel und wenigstens ein Metall, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Aluminium, Lanthan, Lanthaniden-Mischungen oder Cerionen oder Mischungen davon und insbesondere Eisen- und Kobaltionen, enthält. Ferner offenbart GB-A-2 097 024 die Verwendung von dreiwertigen Chromionen und Eisenionen in Kombination mit einem zusätzlichen Metall, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den oben genannten Ionen oder Cerionen, jedoch werden hauptsächlich Kombinationen von Chrom(III) in Kombination mit einem Oxidationsmittel und Cer- oder Lanthanionen beschrieben.

[0014] DE 196 15 664 A1 beschreibt ein Verfahren, Chrom(VI)-freie Passivierungsschichten mit größerer Schichtdicke und höherem Korrosionsschutz zu erzeugen. Dabei werden der Reaktionslösung organische Chelatliganden, insbesondere Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren, wie etwa Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Maleinsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Ascorbinsäure, Apfelsäure, Weinsäure, oder Zitronensäure, zugesetzt. Diese Chelatliganden bilden kinetisch wenig stabile Komplexe mit Chrom(III), aus denen dieses rasch freigesetzt und mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit in die wachsende ZnCrO-Schicht eingelagert wird. Als zusätzlicher Katalysator werden Metallionen wie etwa zweiwertige Cobaltionen in Form löslicher Salze zugegeben, die die Reaktionsgeschwindigkeit und das Dickenwachstum der Chromatschicht steigern sollen. Die derart erzeugten Passivierungsschichten sind Chrom(VI)-frei und erlauben einen Korrosionsschutz von bis zu über 100 h, der etwa dem einer herkömmlichen Gelbchromatierung entspricht. Die so erzeugten Chromatschichten weisen eine grünliche, rot-grün irisierende Farbe auf. Ein alternatives, in DE 41 35 524 A1 beschriebene-

nes Verfahren der Passivierung, das auf einem Chrom (III)-Oxalatkomplex basiert, liefert wiederum einen blauen Passivierungsfilm.

[0015] DE 103 05 449 A1 beschreibt ein Stoffgemisch und ein Verfahren zur Erzeugung farbiger Passivierungsschichten, welche jeweils auf einer Kombination einer Chrom(III)-Ionen enthaltenen Reaktionslösung mit einem Chinolinfarbstoff basieren. Nachteilig ist hier die mangelnde Beständigkeit des Chinolinfarbstoffes sowohl in der Reaktionslösung als auch in der Passivierungsschicht. Unter anderem ist dies auf die mangelnde UV-Beständigkeit solcher Verbindungen zurückzuführen.

[0016] Die oben genannten Beispiele zeigen, dass Chrom(III)-Passivierungen nach wie vor nur begrenzte Anwendungsmöglichkeiten erlauben. Neben dem bei Blauchromatierungen meist schwachen Korrosionsschutz und dem Risiko von Chrom(VI)-Rückständen sind insbesondere die begrenzten Möglichkeiten der mit Chrom(III)-Passivierungen erreichbaren Farbgebung von Nachteil. Die durch Chrom(III)-Passivierung erzeugten Farben beschränken sich im Wesentlichen auf blaue und grünliche Chromatschichten, während Gelbchromatierungen auf Chrom(III)-Basis keine einheitliche und kräftige Gelbfärbung erlauben, sondern zu hellen, deutlich irisierenden oder ins bläuliche bzw. grünliche gehenden Beschichtungen führen.

[0017] Daher wurden wiederholt Versuche unternommen, gelbe Passivierungsschichten zu erzeugen, die nur einen geringen Chrom(VI)-Anteil aufweisen oder frei von Chrom(VI) sind. Die intensiv gelbe Färbung bei herkömmlichen Gelbchromatierungen wird durch Chrom(VI) selbst hervorgerufen.

[0018] Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine Lösung sowie ein Verfahren zur Herstellung von Chrom(III)-haltigen und Chrom(VI)-freien gelben Passivierungsschichten bereitzustellen, die farbintensiv und langzeitstabil sind.

[0019] Diese Aufgabe wird gelöst durch die wässrige Reaktionslösung gemäß Anspruch 1, durch das Verfahren zur Passivierung von Oberflächen aus Zink- und Zinklegierungen aufweisenden Werkstücken nach Anspruch 13 sowie durch die Verwendung einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Nicotinsäure, deren Salze und deren Derivate, zur Erzeugung farbiger Passivierungsschichten auf Zink- und Zinklegierungen nach Anspruch 18. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen gegeben.

[0020] Die Erfindung ist insbesondere geeignet zur Erzeugung gelber, weitgehend Chrom(VI)-freier Passivierungsschichten auf Zink und Zinklegierungen. Der Effekt der Gelbpassivierung wird gemäß der vorliegenden Erfindung durch eine wässrige Reaktionslösung erreicht, die Chrom(III)-Ionen, mindestens eine Säure sowie mindestens eine heteroaromatische Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Nicotinsäure, deren Salze und deren Derivate, erreicht. Durch den Zusatz

der heteroaromatischen Verbindungen werden stabile chemische Zusammensetzungen zur Passivierung von Zink und Zinklegierungen erhalten. Als bevorzugte heteroaromatische Verbindung wird Nicotinsäure verwendet. Statt der freien Säure können auch ihre Salze, insbesondere das Natrium- oder Kaliumsalz, eingesetzt werden. Dies erleichtert die Auflösung der Säure in wässrigen Lösungen.

[0021] Vorteilhafte Konzentrationen der heteroaromatischen Säuren hängen stark von der gewünschten Farbtintensität der Gelbpassivierung ab und können im allgemeinen bei mindestens 0,5 g/l liegen. Die obere Konzentrationsgrenze kann 40 g/l, vorzugsweise 30 g/l, betragen. Eine bevorzugte Konzentration der heteroaromatischen Verbindungen liegt bei mindestens 10 g/l, weiter bevorzugt bei mindestens 15 g/l. Die Konzentration dieser Verbindungen liegt vorzugsweise bei höchstens 20 g/l. Allgemein gilt, dass die Gelbfärbung umso intensiver ist je höher der Gehalt der Nicotinsäure gewählt wird. Bei einer Konzentration von über 20 g/l Nicotinsäure wird jedoch kaum noch eine Zunahme der Farbtintensität beobachtet. Sofern die vorgenannten Konzentrationsgrenzen in mol/l umgerechnet werden, gelten diese auch für die Salze der Nicotinsäure und für deren Derivate.

[0022] Die gelbe Farbe ist unter anderem deshalb von großem praktischem Nutzen, da sie in der Verarbeitung von Massenteilen, beispielsweise in der Automobilindustrie, zur Unterscheidung von Werkstücken dient. Beispielsweise können durch gezielte Einfärbung mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung rechts- und linkshändige Bauteile zuverlässig und einfach unterschieden werden. Dies erhöht die Prozesssicherheit enorm, insbesondere bei der Verarbeitung sehr ähnlicher Bauteile in großen Stückzahlen.

[0023] Die erfindungsgemäße Schicht ist jedoch ohne Oxidationsmittel hergestellt und daher frei von sechswertigem Chrom. Mit derartigen Schichten versehene Werkstücke weisen eine sehr hohe Korrosionsbeständigkeit auf, die mit derjenigen von mit einer Gelbchromatierung versehenen verzinkten Oberflächen vergleichbar oder sogar besser als diese ist.

[0024] Der zur Durchführung verwendete pH-Wert der Reaktionslösung kann beispielsweise mindestens etwa 1,5 betragen, vorzugsweise mindestens etwa 1,8. Die obere pH-Grenze kann bei 3,0, vorzugsweise bei 2,2, liegen. Dabei kann der gewünschte pH-Wert durch Zugabe von Wasserstoffionen, d.h. durch Zugabe der mindestens einen Säure, vorzugsweise Salpetersäure oder einer anderen Mineral- oder Carbonsäure, erzeugt und anschließend mit Natronlauge exakt eingestellt werden.

[0025] Die Konzentration der gelösten Chrom(III)-Ionen kann mindestens 0,2 g/l, vorzugsweise mindestens 1 g/l, betragen. Sie kann in einem Bereich bis maximal 30 g/l, vorzugsweise bis maximal 5 g/l, liegen. Grundsätzlich können die Chrom(III)-Verbindungen auch in einer Konzentration bis zur Sättigungsgrenze in der Reaktionslösung enthalten sein. Als Quelle für die Chrom(III)-Ionen kann Chromchlorid (CrCl_3), Chromnitrat (Cr

(NO₃)₃), Chromsulfat (Cr₂(SO₄)₃) oder ein anderes wasserlösliches Chrom(III)-Salz verwendet werden.

[0026] Als Katalysatoren können 2- bis 6-wertige Metallionen mindestens eines Elements, wie von Aluminium, Cobalt, Nickel, Eisen, Gallium, Indium, den Lanthaniden, Zirkonium, Scandium, Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Kupfer, Zink, Yttrium, Niob, Molybdän, Hafnium, Tantal und Wolfram, in der Reaktionslösung enthalten sein. Diese Metallionen können der Reaktionslösung als lösliche Salze zugegeben werden, vorzugsweise als Nitrate, Sulfate oder Halogenide. In einer bevorzugten Ausführungsform sind Cobalt(II)-Ionen in einer Konzentration von mindestens etwa 0,1 g/l enthalten. Deren Konzentration kann vorzugsweise bis zu 5 g/l reichen. Dabei stellen wasserhaltige oder wasserfreie Cobaltnitrate (Co(NO₃)₂), Cobaltsulfate (CoSO₄) oder Cobaltchlorid (CoCl₂) Beispiele für geeignete Cobalt(II)-Quellen dar.

[0027] Weiterhin kann die chemische Zusammensetzung mindestens ein säurestabiles wasserlösliches Silikat enthalten, um die passivierenden Eigenschaften zu verbessern und der Passivierungsschicht eine höhere Härte zu verleihen. Die Konzentration beträgt bevorzugt mindestens 0,5 g/l. Die obere Konzentrationsgrenze liegt vorzugsweise bei 10 g/l. Diese Konzentrationswerte beziehen sich jeweils auf SiO₂. Verwendbare Silikate können sowohl anorganisch als auch organisch sein, sofern sie in der Reaktionslösung löslich sind. Organische Silikate sind wegen deren stabilisierender Eigenschaft hinsichtlich der Badstandzeit vorzuziehen. Verwendbare anorganische Silikate können säurestabile kolloidale Lösungen von Siliziumdioxid sein. Organische Silikate können ebenfalls eingesetzt werden. Derartige Silikate können insbesondere Tetramethylammoniumsilikat, Phenyltrimethylammoniumsilikat, -disilikat und -trisilikat sowie Benzyltrimethylammoniumsilikat und -disilikat sein. Geeignet sind organische Silikate mit der allgemeinen chemischen Formel ROR':xSiO₂:yH₂O, wobei R ein quarternäres Ammoniumradikal ist, das mit vier organischen Resten substituiert ist, die ausgewählt sind aus der Gruppe, umfassend Alkyl-, Alkyl-, Alkanol-, Aryl-, Aralkyl-Reste und deren Mischungen, wobei R' entweder R oder Wasserstoff ist und wobei x=1-3 und y=0-15. Derartige organische Silikate können mit üblichen chemischen Methoden synthetisiert werden. Beispielsweise sind Synthesemethoden von Merrill und Spencer, "Some Quaternary Ammonium Silicates", Journal of Physical and Colloid Chemistry, 55, 187 (1951) sowie in US-Patent 3,993,548 beschrieben.

[0028] Als weitere Komponenten bzw. Leitionen kann die Reaktionslösung Halogenide, insbesondere Chlorid und Fluorid, Sulfationen, Nitrationen, Phosphorsäure, Phosphorsäureester oder Phosphationen, Silikationen, Kieselsäuren, Aminosäuren, Amine und Tenside enthalten. Geeignete Tenside sind beispielsweise aliphatische Fluorcarbonsulfonate, wie etwa die Produkte Fluorad® von 3M Comp., US, etwa Fluorad FC 98. Zusätzlich können Komplexbildner für Chrom(III)-Ionen, wie Malonsäure und Oxalsäure, vorhanden sein.

[0029] Mit der erfindungsgemäßen Reaktionslösung können vorzugsweise Werkstücke mit Oberflächen aus Zink- oder Zinklegierungen mit einer Passivierungsschicht versehen werden. Dabei sind sowohl Werkstücke passivierbar, die mit einem durch alkalische cyanidische oder durch saure nicht-cyanidische elektrolytische Zinkabscheidung erzeugten Zinküberzug versehen sind, als auch Werkstücke, die mittels einer Schmelze verzinkt sind oder die überhaupt aus Zink oder aus einer Zinklegierung bestehen. Zinklegierungen an den Werkstückoberflächen können beispielsweise Zn/Fe-, Zn/Ni- und Zn/Co-Legierungen sein. Weiterhin können mit der Reaktionslösung auch Werkstücke in erfindungsgemäßer Weise behandelt werden, an denen zusätzlich zu den Zink- oder Zinklegierungsoberflächen auch Oberflächen frei liegen, die nicht aus Zink oder einer Zinklegierung bestehen, beispielsweise Eisen enthaltende Oberflächen wie Stahloberflächen. Diese weiteren Oberflächen können zusammen mit den Zink- oder Zinklegierungsoberflächen passiviert werden. Grundsätzlich besteht auch die Möglichkeit, dass die erfindungsgemäße Reaktionslösung auch zur Passivierung von Aluminium-, Aluminiumlegierungsoberflächen sowie Oberflächen, die aus Cadmium bestehen, zu verwenden.

[0030] Das Passivierungsverfahren umfasst das In-Kontakt-Bringen der Oberflächen aus Zink- oder Zinklegierungen aufweisenden Werkstücke mit der Reaktionslösung. Die Reaktion erfolgt bevorzugt ab einer Mindestbadtemperatur von ca. 10°C. Die obere Badtemperatur kann beispielsweise 80°C betragen. Besonders bevorzugte Badtemperaturen liegen im Bereich von 30°C bis 50°C.

[0031] Die Werkstücke können mit der Reaktionslösung bevorzugt durch Tauchen in Kontakt gebracht werden, d.h. die Werkstücke werden in die in einem Behälter befindliche Reaktionslösung eingetaucht. Hierzu können die Werkstücke entweder an Gestellen gehalten werden und mit den Gestellen in die Reaktionslösung eintauchen oder sich in einer Trommel oder auf einer Horde befinden und mit der Trommel oder der Horde in die Reaktionslösung eintauchen. In einer alternativen Verfahrensweise werden die Werkstücke auch durch Spritztauchen mit der Reaktionslösung in Kontakt gebracht. In einer weiteren Verfahrensweise werden die Werkstücke auch durch Sprühen mit der Reaktionslösung in Kontakt gebracht. Ferner können die Werkstücke auch mit der Reaktionslösung beschwallt werden, etwa mittels einer Düse, aus der ein Schwall der Reaktionslösung austritt. Eine noch andere Behandlungsweise besteht darin, die Reaktionslösung durch Pinseln, Rollen oder eine andere Auftragstechnik auf die Werkstückoberflächen aufzubringen. Die Behandlung kann in herkömmlichen Anlagen stattfinden, in denen die Werkstücke chargenweise behandelt werden, oder in Durchlaufanlagen, durch die die Werkstücke kontinuierlich hindurchgeführt und dabei behandelt werden.

[0032] Werden die Werkstücke durch Tauchen in der Reaktionslösung behandelt, kann die Behandlungszeit

in einem Bereich von 20 bis 200 s liegen; in einer bevorzugten Ausführungsform liegt sie in einem Bereich von etwa 30 s bis etwa 90 s. Je nach der Technik, mit der die Werkstücke mit der Reaktionslösung in Kontakt gebracht werden, können auch längere oder kürzere Behandlungszeiten erforderlich werden.

[0033] Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Passivierung werden die Werkstücke vor dem In-Kontakt-Bringen mit der Reaktionslösung gegebenenfalls zunächst gereinigt. Dies kann allerdings dann entfallen, wenn die Werkstücke unmittelbar nach dem elektrolytischen Verzinken und anschließenden Abspülen der Verzinkungslösung mit der Reaktionslösung in Kontakt gebracht werden. Nach Abschluss des erfindungsgemäßen Passivierungsverfahrens werden die Werkstücke vorzugsweise getrocknet, beispielsweise mit warmer Luft. Zusätzlich können die Werkstücke vor dem Trocknen auch gespült werden, um überschüssige Reaktionslösung von der Oberfläche zu entfernen.

[0034] Die nachstehenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung:

Beispiel 1:

[0035] Es wurde eine Reaktionslösung mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

2 g/l Cr(III) als Chromnitrat
1,5 g/l Ammoniumhydrogenfluorid
1 ml/l Salpetersäure (konz.)
10 g/l Nicotinsäure als Natriumsalz
in Wasser

[0036] Der pH-Wert der Reaktionslösung wurde mit Salpetersäure oder Natronlauge auf pH 2,0 eingestellt. Die Lösung wurde auf 45°C erwärmt. Verzinkte Teile wurden an einem Gestell gehalten für 60 Sekunden in die Reaktionslösung eingetaucht, anschließend abgespült und getrocknet. Die resultierende Passivierungsschicht wies eine einheitliche gelb-grün irisierende Farbgebung auf. Ihre Korrosionsbeständigkeit nach DIN 50021 SS wurde zu ca. 72 h bis zum ersten Auftreten von Weißkorrosion bestimmt.

Beispiel 2:

[0037] Der Versuch gemäß der Beschreibung von Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei der Lösung zusätzlich 0,5 g/l Cobalt(II)-Nitrat zugesetzt wurden. Die Korrosionsbeständigkeit der Schicht nach DIN 50021 SS wurde zu 96 h bis zum Auftreten von Weißkorrosionen bestimmt.

Beispiel 3:

[0038] Der Versuch gemäß der Beschreibung von Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei die Zusammensetzung wie folgt verändert wurde:

3 g/l Cr(III) als Chromnitrat
2 g/l Natriumfluorid
1 ml/l Salpetersäure (konz.)
1 g/l Malonsäure
5 g/l Nicotinsäure als Natriumsalz
in Wasser

[0039] Die resultierende Passivierungsschicht wies eine einheitliche gelb-grün irisierende Farbgebung auf. Ihre Korrosionsbeständigkeit nach DIN 50021 SS wurde zu ca. 96h bis zum ersten Auftreten von Weißkorrosion bestimmt.

Patentansprüche

1. Wässrige Reaktionslösung zur Passivierung von Zink- und Zinklegierungen, enthaltend dreiwertige Chromionen sowie mindestens eine Säure, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reaktionslösung mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Nicotinsäure, deren Salze und deren Derivate, enthält.
2. Wässrige Reaktionslösung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Salz der Nicotinsäure das Natriumsalz ist.
3. Wässrige Reaktionslösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** Nicotinsäure in einer Konzentration von 0,5 - 30 g/l enthalten ist.
4. Wässrige Reaktionslösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** Nicotinsäure in einer Konzentration von 10 - 20 g/l enthalten ist.
5. Wässrige Reaktionslösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die dreiwertigen Chromionen in einer Konzentration von 0,2 - 30 g/l enthalten sind.
6. Wässrige Reaktionslösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die dreiwertigen Chromionen in einer Konzentration von 1 - 5 g/l enthalten sind.
7. Wässrige Reaktionslösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** 2 - 6-wertige Metallionen von mindestens einem Element, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Al, Co, Ni, Fe, Ga, In, Lanthanide, Zr, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Y, Nb, Mo, Hf, Ta und W, enthalten sind.
8. Wässrige Reaktionslösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,**

- dass** Cobalt(II)-Ionen in einer Konzentration von etwa 0,1 bis etwa 5 g/l enthalten sind.
9. Wässrige Reaktionslösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine Säure ausgewählt ist aus der Gruppe, umfassend Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure. 5
 10. Wässrige Reaktionslösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens ein säurestabiles wasserlösliches Silikat enthalten ist. 10
 11. Wässrige Reaktionslösung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens eine Halogenidionenquelle enthalten ist. 15
 12. Wässrige Reaktionslösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens eine Fluoridionenquelle enthalten ist. 20
 13. Verfahren zur Passivierung von Oberflächen aus Zink- und Zinklegierungen aufweisenden Werkstücken, umfassend In-Kontakt-Bringen der Werkstücke mit einer wässrigen Reaktionslösung, die dreiwertige Chromionen sowie mindestens eine Säure enthält, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reaktionslösung mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Nicotinsäure, deren Salze und deren Derivate, enthält. 25
30
 14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Werkstücke mit der wässrigen Reaktionslösung bei einer Reaktionstemperatur von etwa 10°C bis etwa 80°C in Kontakt gebracht werden. 35
40
 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 und 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Werkstücke mit der wässrigen Reaktionslösung bei einer Reaktionstemperatur von etwa 30°C bis etwa 50°C in Kontakt gebracht werden. 45
 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 - 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Werkstücke durch Tauchen mit der wässrigen Reaktionslösung während einer Tauchzeit von etwa 20 Sekunden bis etwa 200 Sekunden in Kontakt gebracht werden. 50
 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 - 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Werkstücke durch Tauchen mit der wässrigen Reaktionslösung während einer Tauchzeit von etwa 30 bis etwa 90 Sekunden in Kontakt gebracht werden. 55
 18. Verwendung einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Nicotinsäure, deren Salze und deren Derivate, zur Erzeugung farbiger Passivierungsschichten auf Zink- und Zinklegierungen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 06 00 1930

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 2003/234063 A1 (STURGILL JEFFREY ALLEN ET AL) 25. Dezember 2003 (2003-12-25) * Seite 3, Absatz 23-26 * * Seite 4, Absatz 39 * * Seite 5, Absatz 41-43 * * Seite 6, Absatz 57-63 * * Seite 7, Absatz 68-72 * * Seite 53, Zeile 8, Absatz 230 * * Seite 60, Zeile 36, Absatz 278 * * Seite 61, Zeilen 38,41, Absatz 281 * * Seite 117, Absätze 433,434 * * Seite 125, Absatz 516 * * Seite 135, Absätze 598,599 * * Seite 146, Absatz 716 * * Seite 147, Absatz 718 - Seite 148, Absatz 719 * * Seite 148, Absatz 720-725; Tabelle 3 * * Seite 149; Tabellen 4,L) * * Seite 150, Absatz 732-734 - Seite 151; Tabelle 5 * * Seite 151, Absatz 735 - Seite 153, Absatz 748 * * Seite 154, Absatz 751-780 * * Seite 159, Absatz 819; Tabelle 14 * * Ansprüche 1-8,12-32,37-39,43-45,47,49-66,68-77 * -----	1,2,7, 9-15,18	INV. C23C22/53 C23C22/34
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C23C
X	US 6 190 780 B1 (SHOJI HIROMASA ET AL) 20. Februar 2001 (2001-02-20) * Spalte 2, Zeile 63 - Spalte 3, Zeile 64 * * Spalte 7, Zeilen 5-20 * * Spalte 10, Zeilen 28-38 * * Spalte 10, Zeile 53 - Spalte 11, Zeile 18 * * Ansprüche 1-13 * ----- -/--	1,7,13, 18	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		30. Juni 2006	
		Prüfer	
		Handrea-Haller, M	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

2

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 06 00 1930

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	US 6 200 672 B1 (TADOKORO KENICHIRO ET AL) 13. März 2001 (2001-03-13) * Spalte 11, Zeilen 27-44 * * Spalte 12, Zeilen 26-38; Tabelle 1 * -----	1-18	
A	US 2003/145909 A1 (DIADDARIO, LEONARD L ET AL) 7. August 2003 (2003-08-07) * das ganze Dokument * -----	1-18	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 30. Juni 2006	Prüfer Handrea-Haller, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

2
EPO FORM 1503 03.82 [P4/C03]

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

EP 06 00 1930

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

30-06-2006

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2003234063 A1	25-12-2003	AU 2002361738 A1	30-07-2003
		WO 03060191 A2	24-07-2003
		US 2004020568 A1	05-02-2004

US 6190780 B1	20-02-2001	KEINE	

US 6200672 B1	13-03-2001	AU 7081398 A	13-11-1998
		CA 2288666 A1	29-10-1998
		WO 9848075 A1	29-10-1998

US 2003145909 A1	07-08-2003	KEINE	

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 4384902 A [0011] [0011] [0012]
- US 4359348 A [0012]
- GB 2097024 A [0013] [0013]
- DE 19615664 A1 [0014]
- DE 4135524 A1 [0014]
- DE 10305449 A1 [0015]
- US 3993548 A [0027]