



(11) **EP 1 978 131 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
08.10.2008 Patentblatt 2008/41

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

(21) Anmeldenummer: **07105237.7**

(22) Anmeldetag: **29.03.2007**

(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 MT NL PL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK RS

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

(72) Erfinder:
• **Hofmann, Udo, Dr.**
64319 Pfungstadt (DE)

• **Donsbach, Hermann**
65468 Trebur (DE)
• **Unger, Jörg**
65468 Trebur (DE)

(74) Vertreter: **Seiffert, Klaus et al**
Patentanwälte Weber, Seiffert, Lieke
Taunusstrasse 5a
65183 Wiesbaden (DE)

(54) **Mittel zur Herstellung von Korrosionsschutzschichten auf Metalloberflächen**

(57) Mittel zur Herstellung von Korrosionsschutzschichten auf Metalloberflächen, hergestellt durch die folgenden Stufen:

A) Herstellen einer wässrigen Lösung, die wenigstens folgendes enthält:

a) Oxo-Kationen, ausgewählt unter MnO_3^+ , VO^{3+} , VO^{2+} , WO_2^{2+} , MoO_2^{2+} , TiO^{2+} , ZrO^{2+} und Gemischen davon,
b) Halogen-Komplexanionen der Struktur MX_a^{b-} , wobei M unter B, Ti, Zr, Si, Al ausgewählt ist, X unter F, Cl, Br, I ausgewählt ist, a eine ganze Zahl von 3 bis 6 ist und b eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist,

B) Bildung von Nanopartikeln mit einem mittleren Teilchendurchmesser $< 500 \text{ nm}$ in der Lösung *in situ* durch physikalische und/oder chemische Behandlung der Lösung, wobei die physikalische und/oder chemische Behandlung ausgewählt ist unter Veränderung der Temperatur, Veränderung der Ionen-Konzentration, Veränderung des pH-Wertes, Veränderung des Drucks, Übersättigung der Lösung, Rühren der Lösung, Zugabe eines Oxidationsmittels und/oder Zugabe eines Reduktionsmittels.

EP 1 978 131 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Mittel zur Herstellung von Korrosionsschutzschichten auf Metalloberflächen, Verfahren zur Herstellung solcher Mittel und deren Verwendung.

[0002] Die erfindungsgemäßen Mittel dienen insbesondere der Erzeugung von korrosionsschützenden Konversionsschichten bzw. Passivierungsschichten auf Metalloberflächen, wie den Oberflächen reiner Metallsubstrate wie Zink, Aluminium, Magnesium oder deren Legierungen und galvanisch erzeugten Oberflächen aus Zink oder deren Legierungen.

Hintergrund der Erfindung

[0003] Metallteile werden zum Schutz vor Korrosion beispielsweise galvanisch mit unedlen Metallen beschichtet, wie z. B. Zink, Nickel, Chrom, Aluminium, Magnesium und Legierungen der vorgenannten, und die Korrosionsbeständigkeit der Metallbeschichtung durch Erzeugung einer Konversionsschicht, häufig einer Passivierungsschicht, weiter verbessert. Zur Erzeugung einer Passivierungsschicht werden die Metalloberflächen vielfach mit Chrom(VI) enthaltenden Lösungen behandelt. Aufgrund der hohen Toxizität und Kanzerogenität von Chrom(VI)-Verbindungen ist man in jüngerer Zeit jedoch dazu übergegangen, derartige Konversionsschichten mit Chrom(III)-haltigen Lösungen herzustellen. Diesen Chrom(III)-haltigen Behandlungsflüssigkeiten werden zur Erhöhung der Korrosionsschutzwirkung der hergestellten Konversionsschichten vielfach hohe Mengen an Kobalt(II)-Verbindungen zugegeben. Allerdings stellen auch diese Behandlungslösungen ein Problem dar, da sowohl Chrom(III) als auch Kobalt(II) hinsichtlich ihrer Toxizität nicht unbedenklich sind und aufgrund von analytischen Problemen nicht sichergestellt werden kann, daß die Konversionsschichten frei von Chrom(VI) sind. Daher besteht ein dringender Bedarf, vollständig chrom- und kobaltfreie Korrosionsschutzschichten herzustellen.

[0004] Neuere Verfahren erzeugen Schutzschichten mit einem Bindemittelsystem auf organischer bzw. siliziumorganischer Basis, denen korrosionshemmende bzw. schichtverstärkende Zusatzstoffe auf Basis von Molybdän, Wolfram, Titan, Zirkonium, Vanadium und anderen Metallen zugegeben werden.

[0005] Die US-A-6,524,403 beschreibt eine chromfreie Zusammensetzung zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von Zink- oder Zinklegierungsoberflächen, wobei die Zusammensetzung eine Quelle für Titanionen oder Titanaten, ein Oxidationsmittel und Fluoride sowie Verbindungen von Metallen der Gruppe II enthält und die Zusammensetzung im wesentlichen frei von Silikaten und Siliziumdioxid ist. Als Metall der Gruppe II wird insbesondere Strontium eingesetzt.

[0006] Die EP 0 760 401 offenbart eine Korrosionsschutzzusammensetzung, die ein Oxidationsmittel, ein Silikat und/oder Siliziumdioxid und Metallkationen, ausgewählt unter Ti, Zr, Ce, Sr, V, W und Mo, Oximetallanionen davon und/oder Fluorometallanionen davon enthält.

[0007] Die bislang bekannten chromfreien Korrosionsschutzmittel haben den Nachteil, daß sie entweder keine hinreichenden Korrosionsschutzeigenschaften der Konversionsschichten liefern oder nicht ausreichend stabil sind, um sie in einem kontinuierlichen Verfahren einzusetzen oder beides.

Aufgabe der Erfindung

[0008] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, die Nachteile der im Stand der Technik bekannten Mittel zur Herstellung von Korrosionsschutzschichten bzw. Konversionsschichten auf Metalloberflächen, insbesondere Oberflächen von Zink, Aluminium, Magnesium oder deren Legierungen, zu überwinden, wobei die Mittel frei von Chrom und Kobalt sein sollen.

Beschreibung der Erfindung

[0009] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Mittel zur Herstellung von Korrosionsschutzschichten auf Metalloberflächen, hergestellt durch die folgenden Stufen:

A) Herstellen einer wässrigen Lösung, die wenigstens folgendes enthält:

- a) Oxo-Kationen, ausgewählt unter MnO_3^+ , VO^{3+} , VO^{2+} , WO_2^{2+} , MoO_2^{2+} , TiO^{2+} , ZrO^{2+} und Gemischen davon,
- b) Halogen-Komplexanionen der Struktur MX_a^b , wobei M unter B, Ti, Zr, Si, Al ausgewählt ist, X unter F, Cl, Br, I ausgewählt ist, a eine ganze Zahl von 3 bis 6 ist und b eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist,

B) Bildung von Nanopartikeln mit einem mittleren Teilchendurchmesser < 500 nm in der Lösung *in situ* durch physikalische und/oder chemische Behandlung der Lösung, wobei die physikalische und/oder chemische Behandlung ausgewählt ist unter Veränderung der Temperatur, Veränderung der Ionen-Konzentration, Veränderung des

pH-Wertes, Veränderung des Drucks, Übersättigung der Lösung, Rühren der Lösung, Zugabe eines Oxidationsmittels und/oder Zugabe eines Reduktionsmittels.

[0010] Das erfindungsgemäße Mittel zeichnet sich unter anderem dadurch aus, daß es *in situ* erzeugte Nanopartikel enthält, die stabil oder wenigstens metastabil sind. Bei der Behandlung von Metalloberflächen mit dem erfindungsgemäßen Mittel wird eine Konversionsschicht bzw. Passivierungsschicht gebildet. Die in der Behandlungslösung *in situ* erzeugten Nanopartikel werden bei der Bildung der Konversionsschicht in diese eingebaut und bewirken dadurch eine besonders hohe Korrosionsschutzwirkung der behandelten Metalloberflächen. Bei dem erfindungsgemäßen Mittel werden diese Nanopartikel *in situ* durch Hydrolyse oder Oxidation der in der Ausgangslösung enthaltenen Stoffe erzeugt. Die Nanopartikel werden der Lösung nicht als bereits vorhandene nanopartikuläre Teilchen von außen zugesetzt. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß die erfindungsgemäß *in situ* erzeugten Nanopartikel besser in die Konversionsschichten eingebaut werden und hierdurch diese Schichten dichter und somit korrosionsbeständiger werden als solche, die durch Aufbringen einer Korrosionsschutzlösung herstellbar sind, der Nanopartikel von außen zugegeben wurden, beispielsweise in Form einer Silica- oder Silikatlösung.

[0011] Die Nanopartikel in dem erfindungsgemäßen Mittel werden *in situ* durch physikalische und/oder chemische Behandlung der Ausgangslösung erzeugt, wobei eine kolloide Lösung entsteht. Mittels einer Tyndall-Lampe läßt sich die Bildung der Nanopartikel leicht nachweisen. Die Nanopartikel haben einen mittleren Teilchendurchmesser < 500 nm. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung haben die in Stufe B) gebildeten Nanopartikel einen mittleren Teilchendurchmesser < 250 nm, vorzugsweise < 200 nm, besonders bevorzugt < 150 nm.

[0012] Die Nanopartikel entstehen aus den Halogen-Komplexanionen und/oder Oxo-Kationen durch Hydrolyse oder Oxidation. Die Nanopartikel bestehen somit im wesentlichen aus den Oxiden der Metalle oder Metalloide.

[0013] Ohne daß sich die Anmelderin hiermit an eine Theorie bindet, wird angenommen, daß die Bildung von Nanopartikeln *in situ* durch die physikalische und/oder chemische Behandlung dadurch erfolgt, daß man den zunächst vorliegenden Gleichgewichtszustand der Ausgangslösung in einen Ungleichgewichtszustand überführt und das System sich in einem metastabilen Zustand stabilisiert. Die Überführung aus dem Gleichgewichtszustand in einen Ungleichgewichtszustand kann durch Veränderung der Temperatur, Veränderung der Ionen-Konzentration, Veränderung des pH-Wertes, Veränderung des Drucks, Übersättigung der Lösung, Rühren der Lösung, Zugabe eines Oxidationsmittels und/oder Zugabe eines Reduktionsmittels erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Bildung der Nanopartikel *in situ* durch Übersättigung der Lösung und/oder Rühren der Lösung.

[0014] Das erfindungsgemäße Mittel kann in verschiedenen Formen und Fertigstellungsstufen vor der Behandlung von Metalloberflächen als Handelsprodukt bereitgestellt werden. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Mittel als ein Konzentrat bereitgestellt, das vor der Verwendung noch zu verdünnen ist. Als Handelsprodukt geeignet ist das erfindungsgemäße Mittel, sobald die Oxo-Kationen und Halogen-Komplexanionen enthaltende wäßrige Lösung gemäß Stufe A) hergestellt und die Nanopartikel gemäß B) *in situ* gebildet sind.

[0015] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird in einer weiteren Stufe C) der gemäß B) hergestellten Lösung eine oxidative Substanz zugegeben, ausgewählt unter Wasserstoffperoxid, organischen Peroxiden, Alkalimetallperoxiden, Persulfaten, Perboraten, Nitraten und Gemischen davon, wobei die Zugabe von Wasserstoffperoxid als oxidative Substanz besonders bevorzugt ist. Die Zugabe der oxidativen Substanz erfolgt zweckmäßigerweise vor der Verwendung des erfindungsgemäßen Mittels zur Herstellung von Korrosionsschutzschichten, wobei das erfindungsgemäße Mittel bereits mit der darin enthaltenen oxidativen Substanz bereitgestellt werden kann oder die oxidative Substanz erst kurz vor der Verwendung des erfindungsgemäßen Mittels beim Hersteller der Korrosionsschutzschichten zugegeben wird.

[0016] Die Zugabe der oxidativen Substanz vor der Verwendung des erfindungsgemäßen Mittels zur Herstellung von Korrosionsschutzschichten bewirkt u.a. eine Vorpaktivierung der metallischen Oberfläche, insbesondere einer Zink- oder Zinklegierungsoberfläche, was vorteilhaft ist, da die Behandlungslösung äußerst aggressiv gegen die metallische Oberfläche sein kann und diese wenigstens teilweise auflösen könnte.

[0017] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Mittels wird in einer weiteren Stufe D) der pH-Wert mittels einer Säure oder Base auf einen Wert im Bereich von 0,5 bis 5,0, vorzugsweise im Bereich von 1,0 bis 3,0, besonders bevorzugt im Bereich von 1,3 bis 2,0 eingestellt. Dies ist besonders vorteilhaft, wenn das erfindungsgemäße Mittel zur Herstellung von Korrosionsschutzschichten auf Zink- oder Zinklegierungsoberflächen verwendet wird. Die Einstellung des erfindungsgemäß bevorzugten sauren pH-Wertes gewährleistet einen ausreichenden Abtrag des metallischen Untergrundes, so daß die Metalloberfläche im wesentlichen vollständig von anhaftenden Verunreinigungen befreit wird und sich die Korrosionsschutzschicht anschließend vollständig und lückenlos über die gesamte Oberfläche ausbilden kann.

[0018] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das erfindungsgemäße Mittel hergestellt, indem die Bildung von Nanopartikeln gemäß Stufe B) bei einer Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis 100 °C, vorzugsweise im Bereich von 30 °C bis 80 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 35 °C bis 50 °C durchgeführt wird. Bei einer zu niedrigen Temperatur erfolgt die Bildung von Nanopartikeln in einer unwirtschaftlich langsamen Ge-

schwindigkeit. Darüber hinaus besteht die Gefahr, daß sich die Teilchen zusammenlagern und der nanopartikuläre Charakter verloren geht. Eine zu hohe Temperatur hat den Nachteil, daß der metastabile Zustand nicht erreicht wird und keine Nanopartikel gebildet werden.

[0019] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Mittel hergestellt, indem die Halogen-Komplexanionen b) der wäßrigen Lösung in Stufe A) in der Form ihrer Metallsalze, vorzugsweise ihrer Alkalimetallsalze, besonders bevorzugt ihrer Natrium- und Kaliumsalze zugegeben werden. Ganz besonders bevorzugt ist die Zugabe der Feststoffe, indem man zunächst eine wäßrige Lösung der Oxo-Kationen a) bereitstellt und den die Halogen-Komplexanionen enthaltenden Feststoff zugibt und löst.

[0020] Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt sind die Halogen-Komplexanionen b) Fluoroanionen, die unter BF_4^{1-} , TiF_6^{2-} , ZrF_6^{2-} , SiF_6^{2-} , AlF_6^{3-} und Gemischen davon ausgewählt sind.

[0021] In einer weiteren erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform werden der wäßrigen Lösung in Stufe A) weitere Metallsalze zugegeben, vorzugsweise Salze der Metalle B, Ti, Zr, Si und/oder Al. Vorzugsweise werden die Metalle in der Form der Metallhalogenide, Metallnitrate und/oder Metallsulfate zugegeben. Hierdurch kann die farbliche Gestaltung der Schutzschicht verändert und/oder der Korrosionsschutz erhöht werden.

[0022] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die in Stufe A) hergestellte wäßrige Lösung die Oxo-Kationen in einer Konzentration von 0,1 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise in einer Konzentration von 0,1 bis 0,3 Gew.-%.

[0023] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die in der Stufe A) hergestellte wäßrige Lösung die Halogen-Komplexanionen in einer Konzentration von 0,1 bis 3,0 Gew.-%, vorzugsweise in einer Konzentration von 0,5 bis 2,0 Gew.-%.

[0024] Wie oben bereits ausgeführt wurde, kann das erfindungsgemäße Mittel als ein Konzentrat bereitgestellt werden, das vor der Anwendung zu verdünnen ist. Alternativ kann das erfindungsgemäße Mittel bereits in der für die Anwendung geeigneten Konzentration bzw. Verdünnung bereitgestellt werden. In diesem Fall wird die in Stufe B) erhaltene Lösung zweckmäßigerweise vor oder nach der Zugabe einer oxidativen Substanz in Stufe C) mit Wasser in einem Verhältnis von 1:3 bis 1:5 verdünnt.

[0025] Die Anwendung des erfindungsgemäßen Mittels zur Herstellung von Korrosionsschutzschichten erfolgt durch direkte Behandlung der Metalloberflächen mit dem Mittel, vorzugsweise durch Eintauchen oder Schwenken der Gegenstände mit Metalloberflächen in das bzw. dem Mittel. Die Anwendung durch Eintauchen oder Schwenken erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur des Behandlungsbades im Bereich von 20 bis 100°C, vorzugsweise von 30 bis 70°C, bevorzugter von 40 bis 60°C und besonders bevorzugt bei etwa 50°C.

[0026] Die geeignetste Behandlungsdauer zur Herstellung von Korrosionsschutzschichten durch Eintauchen oder Schwenken der Gegenstände mit Metalloberflächen in das bzw. dem Behandlungsbad variiert in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern, wie z. B. der Zusammensetzung der Behandlungslösung, der Behandlungstemperatur, der Art der Metalloberfläche und dem Grad des gewünschten Korrosionsschutzes. Bei Metalloberflächen aus Zink oder Zinklegierung liegt eine geeignete Behandlungsdauer im Bereich von 10 bis 120 Sekunden, vorzugsweise im Bereich von 20 bis 60 Sekunden.

[0027] Weitere Vorteile, Merkmale und Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden anhand der nachfolgenden Beispiele deutlich.

Beispiele und Vergleichsbeispiele

[0028] Zur Herstellung erfindungsgemäßer Mittel und von Vergleichszusammensetzungen wird eine wäßrige Lösung von Oxo-Anionen a) hergestellt. Unter leichtem Rühren wird anschließend die Halogen-Komplexanionen-Komponente b), in diesem Beispiel eine Fluoroanionen-Komponente, als Feststoff in 800 ml der zuvor hergestellten Lösung gelöst. Anschließend wird diese Lösung einer physikalischen und/oder chemischen Behandlung durch starkes Rühren (Propellerrührer, 700 bis 1000 Upm) unterzogen. Die Bildung von Nanopartikeln wird mittels einer Tyndall-Lampe überprüft. Anschließend wird die erhaltene Lösung mit Wasser auf 1 l aufgefüllt.

[0029] Die zuvor hergestellte Lösung wird vor der Verwendung zur Herstellung von Korrosionsschutzschichten im Verhältnis 1 zu 4 mit Wasser verdünnt (1 l Lösung plus 3 l Wasser). Anschließend wird 1 Liter 10 %-ige H_2O_2 -Lösung hinzugefügt und der pH-Wert mit NaOH oder HNO_3 auf einen Wert von 1,5 bis 1,8 eingestellt. Die einzelnen Komponenten der hergestellten Lösungen (5 Liter Lösung je Ansatz) und die physikalischen und/oder chemischen Behandlungen sind in der nachfolgenden Tabelle 1 wiedergegeben.

EP 1 978 131 A1

Tabelle 1

Behandlungs- Lsg. Nr.	Oxo-Anionen a) (Gew.-%)	Fluoroanionen-Komponente b)	physikalische und/oder chemische Behandlung	Tyndall-Effekt
1a (Erfindung)	VOSO ₄ 0,25 Gew.-%	K ₂ TiF ₆ 13,6 g	Rühren, 40°C, 30 min	positiv
1b (Vgl.-Bsp.)	VOSO ₄ 0,25 Gew.-%	K ₂ TiF ₆ 13,6 g	Stehen, 40°C, 30 min	negativ
2a (Vgl.-Bsp.)	VOSO ₄ 0,25 Gew.-%	H ₂ TiF ₆ 9,1 g	Rühren, 40°C, 30 min	negativ
2b (Vgl.-Bsp.)	VOSO ₄ 0,25 Gew.-%	H ₂ TiF ₆ 9,1 g	Stehen, 40°C, 30 min	negativ
3a (Erfindung)	TiOSO ₄ 0,25 Gew.-%	K ₂ TiF ₆ 13,6 g	Rühren, 40°C, 30 min	positiv
3b (Vgl.-Bsp.)	TiOSO ₄ 0,25 Gew.-%	K ₂ TiF ₆ 13,6 g	Stehen, 40°C, 30 min	negativ
4a (Vgl.-Bsp.)	TiOSO ₄ 0,25 Gew.-%	H ₂ TiF ₆ 9,1 g	Rühren, 40°C, 30 min	negativ
4b (Vgl.-Bsp.)	TiOSO ₄ 0,25 Gew.-%	H ₂ TiF ₆ 9,1 g	Stehen, 40°C, 30 min	negativ
5a (Erfindung)	TiOSO ₄ 0,25 Gew.-%	K ₂ AlF ₆ 14,2 g	Rühren, 40°C, 30 min	positiv
5b (Vgl.-Bsp.)	TiOSO ₄ 0,25 Gew.-%	K ₂ AlF ₆ 14,2 g	Stehen, 40°C, 30 min	negativ
6a (Erfindung)	TiOSO ₄ 0,25 Gew.-%	K ₂ SiF ₆ 12,5 g	Rühren, 40°C, 30 min	positiv
6b (Vgl.-Bsp.)	TiOSO ₄ 0,25 Gew.-%	K ₂ SiF ₆ 12,5 g	Stehen, 40°C, 30 min	negativ
7a (Vgl.-Bsp.)	TiOSO ₄ 0,25 Gew.-%	H ₂ SiF ₆ 7,9 g	Rühren, 40°C, 30 min	negativ
7b (Vgl.-Bsp.)	TiOSO ₄ 0,25 Gew.-%	H ₂ SiF ₆ 7,9 g	Stehen, 40°C, 30 min	negativ
8a (Erfindung)	TiOSO ₄ 0,25 Gew.-%	K ₂ ZrF ₆ 16,0 g	Rühren, 40°C, 30 min	positiv
8b (Vgl.-Bsp.)	TiOSO ₄ 0,25 Gew.-%	K ₂ ZrF ₆ 16,0 g	Stehen, 40°C, 30 min	negativ
9a (Vgl.-Bsp.)	TiOSO ₄ 0,25 Gew.-%	H ₂ ZrF ₆ 9,7 g	Rühren, 40°C, 30 min	negativ
9b (Vgl.-Bsp.)	TiOSO ₄ 0,25 Gew.-%	H ₂ ZrF ₆ 9,7 g	Stehen, 40°C, 30 min	negativ
10a (Erfindung)	ZrOSO ₄ 0,25 Gew.-%	K ₂ TiF ₆ 13,6 g	Rühren, 40°C, 30 min	positiv
10b (Vgl.-Bsp.)	ZrOSO ₄ 0,25 Gew.-%	K ₂ TiF ₆ 13,6 g	Stehen, 40°C, 30 min	negativ
11a (Vgl.-Bsp.)	ZrOSO ₄ 0,25 Gew.-%	H ₂ TiF ₆ 9,1 g	Rühren, 40°C, 30 min	negativ

(fortgesetzt)

Behandlungs-Lsg. Nr.	Oxo-Anionen a) (Gew.-%)	Fluoroanionen-Komponente b)	physikalische und/oder chemische Behandlung	Tyndall-Effekt
11b (Vgl.-Bsp.)	ZrOSO ₄ 0,25 Gew.-%	H ₂ TiF ₆ 9,1 g	Stehen, 40°C, 30 min	negativ

[0030] Tabelle 1 zeigt, daß ohne Behandlung der Lösungen durch Rühren (Lösungen 1b bis 11b) kein Tyndall-Effekt beobachtet und somit keine Bildung von Nanopartikeln erzielt wurde. Das gleiche wurde beobachtet, wenn die Fluoroanionen-Komponente in der Form ihrer freien Säure mit und ohne Rühren verwendet wurde (Lösungen 2a, 2b, 4a, 4b, 7a, 7b, 9a, 9b, 11a und 11b).

[0031] Galvanisch verzinkte Bleche wurden mit den zuvor hergestellten und in Tabelle 1 angegebenen Behandlungslösungen durch Eintauchen in die Lösungen für 60 Sekunden bei 50°C behandelt. Anschließend wurden die Bleche mit Wasser gespült und einem Korrosionstest nach DIN 50021 SS (Salzsprühstest) für Trommelware unterzogen und die Dauer bis zum Auftreten von i) ersten Korrosionserscheinungen und ii) 5% Weißrost verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

Behandlungs-Lsg. Nr.	erste Korrosionserscheinungen	5% Weißrost
1a (Erfindung)	8 h	24 h
1b (Vgl.-Bsp.)	3 h	8 h
2a (Vgl.-Bsp.)	2 h	7 h
2b (Vgl.-Bsp.)	2 h	7 h
3a (Erfindung)	24 h	72 h
3b (Vgl.-Bsp.)	4 h	10 h
4a (Vgl.-Bsp.)	3 h	10 h
4b (Vgl.-Bsp.)	8 h	24 h
5a (Erfindung)	12 h	48 h
5b (Vgl.-Bsp.)	4 h	12 h
6a (Erfindung)	120 h	168 h
6b (Vgl.-Bsp.)	5 h	28 h
7a (Vgl.-Bsp.)	5 h	20 h
7b (Vgl.-Bsp.)	8 h	24 h
8a (Erfindung)	48 h	96 h
8b (Vgl.-Bsp.)	3 h	16 h
9a (Vgl.-Bsp.)	4 h	12 h
9b (Vgl.-Bsp.)	8 h	24 h
10a (Erfindung)	72 h	120 h
10b (Vgl.-Bsp.)	8 h	28 h
11a (Vgl.-Bsp.)	5 h	24 h
11b (Vgl.-Bsp.)	5 h	24 h

Patentansprüche

1. Mittel zur Herstellung von Korrosionsschutzschichten auf Metalloberflächen, hergestellt durch die folgenden Stufen:

A) Herstellen einer wässrigen Lösung, die wenigstens folgendes enthält:

- a) Oxo-Kationen, ausgewählt unter MnO_3^+ , VO^{3+} , VO^{2+} , WO_2^{2+} , MoO_2^{2+} , TiO^{2+} , ZrO^{2+} und Gemischen davon,
- b) Halogen-Komplexanionen der Struktur MX_a^{b-} , wobei M unter B, Ti, Zr, Si, Al ausgewählt ist, X unter F, Cl, Br, I ausgewählt ist, a eine ganze Zahl von 3 bis 6 ist und b eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist,

B) Bildung von Nanopartikeln mit einem mittleren Teilchendurchmesser $< 500 \text{ nm}$ in der Lösung *in situ* durch physikalische und/oder chemische Behandlung der Lösung, wobei die physikalische und/oder chemische Behandlung ausgewählt ist unter Veränderung der Temperatur, Veränderung der Ionen-Konzentration, Veränderung des pH-Wertes, Veränderung des Drucks, Übersättigung der Lösung, Rühren der Lösung, Zugabe eines Oxidationsmittels und/oder Zugabe eines Reduktionsmittels.

2. Mittel nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** die weitere Stufe, in der man

C) der gemäß Stufe B) hergestellten Lösung eine oxidative Substanz zugibt, ausgewählt unter Wasserstoffperoxid, organischen Peroxiden, Alkalimetallperoxiden, Persulfaten, Perboraten, Nitraten und Gemischen davon.

3. Mittel nach Anspruch 2, **gekennzeichnet durch** die weitere Stufe, in der man

D) den pH-Wert der gemäß Stufe C) hergestellten Lösung mittels einer Säure oder einer Base auf einen Wert im Bereich von 0,5 bis 5,0, vorzugsweise im Bereich von 1,0 bis 3,0, besonders bevorzugt im Bereich von 1,3 bis 2,0 einstellt.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Bildung von Nanopartikeln gemäß Stufe B) durch Übersättigung der Lösung an Halogen-Komplexanionen b) und/oder durch Rühren der Lösung erfolgt.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Bildung von Nanopartikeln gemäß Stufe B) bei einer Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis 100°C , vorzugsweise im Bereich von 30°C bis 80°C , besonders bevorzugt im Bereich von 35°C bis 50°C durchgeführt wird.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Halogen-Komplexanionen b) der wässrigen Lösung in Stufe A) in der Form ihrer Metallsalze, vorzugsweise ihrer Alkalimetallsalze, besonders bevorzugt ihrer Natrium- und Kaliumsalze zugegeben werden.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** der wässrigen Lösung in Stufe A) weitere Metallsalze zugegeben werden, vorzugsweise Salze der Metalle B, Ti, Zr, Si und/oder Al und vorzugsweise in der Form der Metallhalogenide, Metallnitratre und/oder Metallsulfate.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die in Stufe A) hergestellte wässrige Lösung die Oxokationen in einer Konzentration von 0,1 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise in einer Konzentration von 0,1 bis 0,3 Gew.-% enthält.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** die in Stufe A) hergestellte wässrige Lösung die Halogen-Komplexanionen in einer Konzentration von 0,1 bis 3,0 Gew.-%, vorzugsweise in einer Konzentration von 0,5 bis 2,0 Gew.-% enthält.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die in Stufe B) erhaltene Lösung vor der Zugabe einer oxidativen Substanz in Stufe C) mit Wasser in einem Verhältnis von 1 zu 3 bis 1 zu 5 verdünnt.

11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Halogen-Komplexanionen b) unter BF_4^{1-} , TiF_6^{2-} , ZrF_6^{2-} , SiF_6^{2-} , AlF_6^{3-} und Gemischen davon ausgewählt sind.

12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** in Stufe B) gebildeten Nanopartikel

EP 1 978 131 A1

einen mittleren Teilchendurchmesser < 250 nm, vorzugsweise < 200 nm, besonders bevorzugt < 150 nm aufweisen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 07 10 5237

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A,D	US 6 524 403 B1 (BARTLETT IAN [GB] ET AL) 25. Februar 2003 (2003-02-25) * Ansprüche *	1-12	INV. C23C22/34
A	WO 01/86016 A (HENKEL CORP [US]; SAKO RYOUSUKE [JP]; UENO KEIICHI [JP]; YAMAMOTO MAYU) 15. November 2001 (2001-11-15) * Seite 7, Zeile 4 - Seite 12, Zeile 13; Ansprüche; Beispiele 3,5,6 *	1-12	
A	EP 0 358 338 A2 (ALCAN INT LTD [CA]) 14. März 1990 (1990-03-14) * Ansprüche; Beispiele 5,6 *	1-12	
A	JP 04 132636 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 6. Mai 1992 (1992-05-06) * Zusammenfassung *	1-12	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 13. Juli 2007	Prüfer Mauger, Jeremy
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	

1
EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

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

EP 07 10 5237

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.

13-07-2007

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 6524403	B1	25-02-2003	CN	1541284 A	27-10-2004
			EP	1419288 A1	19-05-2004
			JP	2005526902 T	08-09-2005
			TW	227750 B	11-02-2005
			WO	03018872 A1	06-03-2003

WO 0186016	A	15-11-2001	AU	6154401 A	20-11-2001
			CA	2408675 A1	15-11-2001

EP 0358338	A2	14-03-1990	AT	109217 T	15-08-1994
			AU	625900 B2	16-07-1992
			AU	3951189 A	15-02-1990
			BR	8904061 A	27-03-1990
			CA	1337145 C	03-10-1995
			CN	1040811 A	28-03-1990
			DE	68917059 D1	01-09-1994
			DE	68917059 T2	17-11-1994
			DK	394089 A	13-02-1990
			ES	2059772 T3	16-11-1994
			IN	176027 A1	23-12-1995
			JP	2085373 A	26-03-1990
			NO	893250 A	13-02-1990
			PT	91432 A	08-03-1990

JP 4132636	A	06-05-1992	JP	2870170 B2	10-03-1999

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 6524403 A [0005]
- EP 0760401 A [0006]