



Europäisches
Patentamt
European
Patent Office
Office européen
des brevets



(11)

EP 2 014 793 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
20.11.2013 Patentblatt 2013/47

(51) Int Cl.:
C23C 22/83 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07011720.5**

(22) Anmeldetag: **14.06.2007**

(54) Korrosionsschutzbehandlung für Konversionsschichten

Anti-corrosion treatment for conversion coatings

Traitement anti-corrosion pour couches de conversion

(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**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

14.01.2009 Patentblatt 2009/03

(73) Patentinhaber: **AtoTech Deutschland GmbH
10553 Berlin (DE)**

(72) Erfinder:

- **Dingwerth, Björn
58706 Menden (DE)**
- **Noack, Andreas
13591 Berlin (DE)**

(74) Vertreter: **Beckmann, Claus et al
Kraus & Weisert
Patent- und Rechtsanwälte
Thomas-Wimmer-Ring 15
80539 München (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A1-102005 025 830 JP-A- 2003 293 156

- **DATABASE WPI Week 200511 Derwent
Publications Ltd., London, GB; AN 2005-096020
XP002483258 -& JP 2005 023372 A (DIPSOL KK)
27. Januar 2005 (2005-01-27)**

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem
Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die
nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

5 [0001] Die Erfindung betrifft den Korrosionsschutz von metallischen Werkstoffen, insbesondere von solchen, die mit einer Konversionsschicht versehen sind.

Hintergrund der Erfindung

10 [0002] Zum Schutz metallischer Werkstoffoberflächen vor korrosiven Umwelteinflüssen stehen im Stand der Technik unterschiedliche Methoden zur Verfügung. Die Beschichtung des zu schützenden metallischen Werkstücks mit einem Überzug aus einem anderen Metall ist dabei eine in der Technik weit verbreitete und etablierte Methode. Das Beschichtungsmetall kann sich im korrodierenden Medium dabei entweder elektrochemisch edler oder unedler als das Werkstoffgrundmetall verhalten. Verhält sich das Beschichtungsmetall unedler, so fungiert es im korrodierenden Medium gegenüber dem Basismetall als Opferanode (kathodischer Korrosionsschutz). Diese mit der Bildung von Korrosionsprodukten des Überzugsmetalls verbundene Schutzfunktion ist damit zwar erwünscht, die Korrosionsprodukte des Überzugs führen aber oft zu unerwünschten dekorativen und nicht selten auch zu funktionellen Beeinträchtigungen des Werkstücks. Um die Korrosion des Überzugsmetalls zu reduzieren bzw. möglichst lange zu verhindern, werden speziell auf kathodisch schützenden unedlen Überzugsmetallen wie z.B. Zink oder Aluminium sowie deren Legierungen oft so genannte Konversionsschichten eingesetzt. Hierbei handelt es sich um in wässrigen Medien in einem weiten pH-Bereich unlösliche Reaktionsprodukte des unedlen Beschichtungsmetalls mit der Behandlungslösung. Beispiele für diese so genannten Konversionsschichten sind so genannte Phosphatierungen und Chromatierungen.

15 [0003] Im Falle von Phosphatierungen wird die zu schützende Schicht in eine saure, Phosphationen enthaltende Lösung getaucht (siehe z.B. WO 00/47799). Das saure Medium führt zur partiellen Auflösung von Zink aus der Beschichtung. Die freigesetzten Zn^{2+} -Kationen bilden mit den Phosphationen der Behandlungslösung eine schwerlösliche Zinkphosphatschicht auf der Oberfläche. Da Zinkphosphatschichten selbst nur einen vergleichsweise schlechten Korrosionsschutz ausbilden, aber ein ausgezeichneter Haftgrund für hierauf aufgebrachte Lacke und Farben sind, liegt ihr Anwendungsschwerpunkt in der Funktion als Grundierung für Lackierungen und Anstriche.

20 [0004] Im Falle von Chromatierungen wird die zu behandelnde Oberfläche in eine saure, Chrom(VI)-ionen enthaltende Lösung getaucht (siehe EP 0 553 164 A1). Handelt es sich beispielsweise um eine Zink-Oberfläche, so löst sich ein Teil des Zinks auf. Unter den hierbei herrschenden reduzierenden Bedingungen wird Chrom(VI) zu Chrom(III) reduziert, das in dem durch die Wasserstoffentwicklung alkalischeren Oberflächenfilm u.a. als Chrom(III)-hydroxid bzw. als schwerlöslicher μ -Oxo- oder μ -Hydroxoverbrückter Chrom(III)-Komplex abgeschieden wird. Parallel wird schwerlösliches Zinkchromat(VI) gebildet. Insgesamt entsteht ein dicht geschlossener, sehr gut vor dem Korrosionsangriff durch Elektrolyte schützender Konversions-Überzug auf der Zinkoberfläche.

25 [0005] Chrom(VI)-Verbindungen sind jedoch akut toxisch und stark karzinogen, so dass ein Ersatz der mit diesen Verbindungen einhergehenden Verfahren notwendig ist.

30 [0006] Als Ersatz für Chromatierungsverfahren mit sechswertigen Chromverbindungen haben sich mittlerweile eine Vielzahl von Verfahren etabliert, die unterschiedliche Komplexe dreiwertiger Chromverbindungen verwenden (siehe DE 196 38 176 A1). Da der damit erzielte Korrosionsschutz in der Regel dem der mit sechswertigem Chrom arbeitenden Verfahren unterlegen ist, wird oftmals zusätzlich eine organische Versiegelung, die meist aus wässrigen Polymerdispersionen abgeschieden wird, auf der Oberfläche des Werkstücks aufgebracht. Insbesondere bei Verwendung so genannter Schwarzpassivierungen, also Verfahren, die mit Hilfe von dreiwertigen Chromverbindungen auf zinkhaltigen Oberflächen schwarze Schichten ausbilden, ist eine Nachbehandlung dieser ersten Konversionsschicht zur Steigerung von deren Korrosionsschutz im Stand der Technik (siehe WO 02/07902 A2) unerlässlich. Nachteilig an diesem zusätzlichen Verfahrensschritt unter Anwendung von Polymerdispersionen ist das Auftreten von Ablautropfen bei Beschichtung von am Gestell gefertigten Werkstücken und / oder das Verkleben von beschichtetem Schüttgut; außerdem ergeben sich Probleme wie Maßhaltigkeit von Gewinden u.dgl., die mit der Schichtdicke dieser organischen Versiegelungen einhergehen. Weisen derartige Versiegelungen einen hohen Korrosionsschutz auf, ist in der Regel die Haftung zum beschichteten Untergrund sehr gut. Dies bedeutet auch eine sehr gute Haftung zu Maschinenteilen der Beschichtungsanlagen, was deren Reinigung erschwert. Ware mit Beschichtungsfehlern, die erneut den gesamten Beschichtungsprozess durchlaufen soll, muss zudem aufwendig wieder entschichtet werden, wofür meist ein zusätzlicher Verfahrensschritt erforderlich ist.

35 [0007] Darüber hinaus erschweren Oberflächen, die durch Behandlung mit den bekannten Polymerdispersionen erhalten werden und deren Zustand im wesentlichen durch die Charakteristika des dispergierten Polymers bestimmt werden, die Einstellung von Reibbeiwerten $\mu_{ges.} > 0,25$ (DIN 946).

40 [0008] Die JP 2005 023372 A beschreibt eine passivierende Nachbehandlung für mit einer Konversionsbeschichtung versehene Zinkoberflächen. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wurde dabei eine Zinkoberfläche mit einer

Schwarzpassivierung auf der Basis von Cr(III) und Co versehen. Die Passivierung wurde nachbehandelt mit einer Lösung enthaltend 10 g/l Cr(III), 30 g/l Phosphat, 10 g/l Zn und 25 g/l Zitronensäure. Der pH des Bades betrug 4,0; die Behandlung wurde bei 50°C durchgeführt; die Behandlungszeit betrug 3 bis 30 Sekunden; das Zink wurde als eine Mischung von Zinkoxid und Zinkcarbonat zugegeben. Das genannte Dokument beschreibt auch die Zugabe von wasserlöslichen Polymeren wie Polyacrylaten zu der Behandlungslösung.

5

Beschreibung der Erfindung

[0009] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Verfahren zur Steigerung des Korrosionsschutzes metallischer, insbesondere zinkhaltiger, mit Konversionsschichten versehener Oberflächen bereitzustellen. Dabei sollen die dekorativen und funktionellen Eigenschaften der Oberflächen erhalten oder verbessert werden. Außerdem sollen die oben genannten Probleme beim Einsatz von Chrom(VI)-haltigen Verbindungen oder von Nachbehandlungen mit Polymerdispersionen vermieden werden.

[0010] Zur Lösung dieser Aufgabe stellt die Erfindung ein Verfahren zur Erzeugung einer korrosionsschützenden Überzugsschicht bereit, wobei eine zu behandelnde metallische, mit einer Konversionsschicht versehene Oberfläche mit einer wässrigen Behandlungslösung in Kontakt gebracht wird, die Chrom(III)-Ionen und mindestens eine Phosphatverbindung enthält, wobei das Verhältnis der Stoffmengenkonzentration (d.h. der Konzentration in mol/l) von Chrom (III)-Ionen zur Stoffmengenkonzentration der mindestens einen Phosphatverbindung (bezogen auf Orthophosphat berechnet) ([Chrom(III)-Ionen] : [Phosphatverbindung]) zwischen 1 : 1,5 und 1 : 3 liegt und wobei die mindestens eine Phosphatverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus den Estern von ortho-Phosphorsäure, Polyphosphorsäuren und meta-Phosphorsäure mit organischen Resten mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen sowie Gemischen dieser Verbindungen.

[0011] Phosphatverbindungen sind von Phosphor in der Oxidationsstufe +V abgeleitete Oxoverbindungen sowie deren Ester mit organischen Resten mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen sowie die Salze der Mono- und Diester. Geeignete Phosphatverbindungen sind Phosphorsäurealkylester mit Alkylgruppen mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen.

[0012] Beispiele für geeignete Phosphatverbindungen sind Phosphorsäuremethylester (Mono-, Di- und Triester), Phosphorsäureethylester (Mono-, Di- und Triester), Phosphorsäure-n-propylester (Mono-, Di- und Triester), Phosphorsäureisopropylester (Mono-, Di- und Triester), Phosphorsäure-n-butylester (Mono-, Di- und Triester), Phosphorsäure-2-butylester (Mono-, Di- und Triester), Phosphorsäure-*tert*-butylester (Mono-, Di- und Triester), die Salze der genannten Mono- und Diester und Gemische dieser Verbindungen. Der Begriff "Salze" umfasst nicht nur die Salze der vollständig deprotonierten Säuren, sondern Salze in allen möglichen Protonierungsstufen, z.B. Hydrogenphosphate und Dihydrogenphosphate.

[0013] Die Behandlungslösung enthält bevorzugt zwischen 0,2 g/l und 20 g/l Chrom(III)-Ionen, mehr bevorzugt zwischen 0,5 g/l und 15 g/l Chrom(III)-Ionen und besonders bevorzugt zwischen 1 g/l und 10 g/l Chrom(III)-Ionen.

[0014] Das Verhältnis der Stoffmengenkonzentration von Chrom(III)-Ionen zur Stoffmengenkonzentration der mindestens einen Phosphatverbindung (bezogen auf Orthophosphat berechnet) liegt zwischen 1 : 1,5 und 1 : 3, bevorzugt zwischen 1 : 1,7 und 1 : 2,5.

[0015] Chrom(III) kann der Behandlungslösung entweder in Form von anorganischen Chrom(III)-Salzen wie z.B. basisches Chrom(III)-sulfat, Chrom(III)-hydroxid, Chrom(III)-dihydrogenphosphat, Chrom(III)-chlorid, Chrom(III)-nitrat, Kaliumchrom(III)-sulfat oder Chrom(III)-Salzen organischer Säuren wie z.B. Chrom(III)-methansulfonat, Chrom(III)-citrat zugegeben werden oder durch Reduktion geeigneter Chrom(VI)-Verbindungen in Gegenwart geeigneter Reduktionsmittel erzeugt werden. Geeignete Chrom(VI)-Verbindungen sind z.B. Chrom(VI)-oxid, Chromate wie Kalium- oder Natriumchromat, Dichromate wie z.B. Kalium- oder Natriumdichromat. Geeignete Reduktionsmittel zur in situ Erzeugung von Chrom(III)-Ionen sind z.B. Sulfite wie z.B. Natriumsulfit, Schwefeldioxid, Phosphite wie z.B. Natriumhypophosphit, phosphorige Säure, Wasserstoffperoxid, Methanol.

[0016] Die Behandlungslösung besitzt bevorzugt einen pH-Wert zwischen pH 2,5 und pH 7, bevorzugt zwischen pH 3 und pH 6 und besonders bevorzugt zwischen pH 3,5 und pH 5.

[0017] Die Behandlungslösung kann zusätzlich (optional) einen oder mehrere Komplexbildner enthalten. Geeignete Komplexbildner sind insbesondere organische Chelatliganden.

[0018] Beispiele für geeignete Komplexbildner sind Polycarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, Hydroxypolycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren oder Hydroxyphosphonsäuren. Beispiele für geeignete Carbonsäuren sind Citronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Gluconsäure, Glucuronsäure, Ascorbinsäure, Isozitronensäure, Gallussäure, Glycolsäure, 3-Hydroxypropionsäure, 4-Hydroxybuttersäure, Salicylsäure, Nicotinsäure, Alanin, Glycerin, Asparagin, Asparaginsäure, Cystein, Glutaminsäure, Glutamin, Lysin. Als Hydroxyphosphonsäuren eignet sich z.B. Dequest 2010™ (von Solutia Inc.); als Aminophosphonsäuren eignet sich z.B. Dequest 2000™ (von Solutia Inc.).

[0019] Im allgemeinen wird der Behandlungslösung zur Steigerung des Korrosionsschutzes mindestens ein Metall oder Metalloid wie z.B. Sc, Y, Ti, Zr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, B, Al, Si, P zugesetzt. Diese Elemente können in Form ihrer Salze oder in Form komplexer Anionen oder der entsprechenden Säuren dieser Anionen wie Hexafluoroborsäure,

Hexafluorokieselsäure, Hexafluorotitansäure oder Hexafluorozirkonsäure, Tetrafluoroborsäure oder Hexafluorophosphorsäure oder deren Salzen zugegeben werden.

[0020] Besonders bevorzugt wird Zink zugesetzt, das in Form von Zink(II)-salzen wie z.B. Zinksulfat, Zinkchlorid, Zinkphosphat, Zinkoxid oder Zinkhydroxid zugegeben werden kann. Bevorzugt werden der Behandlungslösung zwischen 5 0,5 g/l und 25 g/l, besonders bevorzugt zwischen 1 g/l und 15 g/l Zn^{2+} zugesetzt. Die Auflistung der Zinkverbindungen gibt lediglich Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Verbindungen an, schränkt die Menge geeigneter Zinkverbindungen aber nicht auf die genannten Substanzen ein.

[0021] Die Behandlungslösung kann zur Verbesserung der Filmbildung auf der zu behandelnden Oberfläche und zur Steigerung der Hydrophobie der Oberfläche zusätzlich (optional) ein oder mehrere in Wasser lösliche oder in Wasser dispergierbare Polymere enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Polyethylenglykolen, Polyvinylpyrrolidonen, Polyvinylalkoholen, Polyitaconsäuren, Polyacrylaten und Copolymeren der jeweils zugrunde liegenden Monomere.

[0022] Die Konzentration des mindestens einen Polymers liegt bevorzugt im Bereich zwischen 50 mg/l und 20 g/l.

[0023] Durch die Zugabe der genannten Polymere zu der Behandlungslösung werden die Schichteigenschaften der abgeschiedenen Korrosionsschutzschicht signifikant verbessert.

[0024] Die Behandlungslösung kann zusätzlich (optional) ein oder mehrere Netzmittel enthalten. Dadurch wird insbesondere auf komplexen Teilen oder auf schwerer benetzbarer Oberflächen ein gleichmäßigerer Schichtaufbau und ein besseres Ablaufverhalten erzielt. Besonders vorteilhaft ist insbesondere die Verwendung fluoroaliphatischer polymerer Ester wie z.B. Fluorad FC-4432™ (von 3M).

[0025] Die erfindungsgemäß behandelten Oberflächen sind metallische, bevorzugt zinkhaltige, mit einer Chrom(III)-haltigen Konversionsschicht versehene Oberflächen.

[0026] Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird auf der behandelten Oberfläche eine Schicht abgeschieden, die Chrom, Phosphat(e), sowie optional ein Metall, wie z.B. Zink, und optional eine oder mehrere polymere Komponenten enthält. Das erfindungsgemäße Verfahren führt auf unbehandelten, dass heißt frisch abgeschiedenen, nicht mit einer Konversionsschicht versehenen Zink- bzw. Zinklegierungs-Oberflächen nicht zu signifikant zum Korrosionsschutz beitragenden Schichten.

[0027] Das Inkontaktbringen der Behandlungslösung mit der zu behandelnden Oberfläche kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nach an sich bekannten Verfahren, insbesondere durch Eintauchen erfolgen.

[0028] Die Temperatur der Behandlungslösung liegt bevorzugt zwischen 10 °C und 90 °C, mehr bevorzugt zwischen 20 °C und 80 °C, besonders bevorzugt zwischen 40 °C und 60 °C.

[0029] Die Dauer des Inkontaktbringens liegt bevorzugt zwischen 0,5 s und 180 s, mehr bevorzugt zwischen 5 s und 60 s, am meisten bevorzugt zwischen 10 s und 30 s.

[0030] Die Behandlungslösung kann vor Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens durch Verdünnen einer entsprechend höher konzentrierten Konzentrationslösung hergestellt werden.

[0031] Die erfindungsgemäß behandelten Gegenstände werden nach dem Inkontaktbringen nicht mehr gespült, sondern getrocknet.

Beispiele

[0032] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert; diese liegen jedoch nicht im beanspruchten Bereich gemäß Anspruch 1.

Beispiel 1

[0033] Es wurde eine erfindungsgemäße Behandlungslösung hergestellt, die folgende Bestandteile enthielt:

7 g/l	Cr^{3+} aus Chrom(III)-hydroxid
28 g/l	PO_4^{3-} aus ortho-Phosphorsäure
9 g/l	Zn^{2+} aus Zinkoxid
18 g/l	Zitronensäure

[0034] Der pH-Wert der Lösung wurde mit 20 %iger Natronlauge auf pH 3,9 eingestellt.

[0035] Insgesamt zwölf Probeteile aus Stahl wurden in einem schwach sauren Verfahren (Protolux 3000™ von Atotech Deutschland GmbH) mit einer 8 - 10 μm dicken Zink-Auflage beschichtet und mit demineralisiertem Wasser gespült.

[0036] Drei der Probeteile (Gruppe A; zum Vergleich) wurden nur bei 70 °C für 20 min im Umluftofen getrocknet.

[0037] Drei weitere Probeteile (Gruppe B; zum Vergleich) wurden ohne weitere Behandlung für 20 s in die erfindungsgemäße, auf 60 °C aufgeheizte Behandlungslösung getaucht. Die Teile wurden dann ohne sie zu spülen bei 70 °C für

20 min im Umluftofen getrocknet.

[0038] Drei weitere Probeteile (Gruppe C; zum Vergleich) wurden mit einer dreiwertige Chromionen enthaltenden Lösung zur Blaupassivierung (Corrotrible™ von Atotech Deutschland GmbH) behandelt, um eine chromhaltige Konversionsschicht auf der Oberfläche zu erzeugen, mit demineralisiertem Wasser gespült und bei 70 °C für 20 min im Umluftofen getrocknet.

[0039] Drei weitere Probeteile (Gruppe D; erfundungsgemäß) wurden mit einer dreiwertige Chromionen enthaltenden Lösung zur Blaupassivierung (Corrotrible™ von Atotech Deutschland GmbH) behandelt, um eine chromhaltige Konversionsschicht auf der Oberfläche zu erzeugen, mit demineralisiertem Wasser gespült und für 20 s in die erfundungsgemäße, auf 60 °C aufgeheizte Behandlungslösung getaucht. Die Teile wurden dann ohne sie zu spülen bei 70 °C für 20 min im Umluftofen getrocknet.

[0040] Die Probenteile der Gruppen A bis D (jeweils drei Teile) wurden anschließend im neutralen Salzsprühnebeltest nach DIN 50021 SS auf ihre Korrosionseigenschaften untersucht. Die Zeiten bis zum Auftreten einer Zinkkorrosion betrugen:

15	Gruppe A: 3 h
	Gruppe B: 3 h
	Gruppe C: 24 h
	Gruppe D: 72 h

Beispiel 2

[0041] Es wurde eine erfundungsgemäße Behandlungslösung mit der gleichen Zusammensetzung wie in Beispiel 1 hergestellt; der pH-Wert der Lösung wurde mit 20 %iger Natronlauge auf pH 3,9 eingestellt.

[0042] Als Probeteil wurde ein verzinktes Stahlteil eingesetzt, das durch Behandeln mit einer Lösung zur Schwarzpassivierung, die im wesentlichen Cr³⁺, NO₃⁻, F⁻, und Fe²⁺ enthält (Tridur Zn H1™ von Atotech Deutschland GmbH), mit einer schwarzen Konversionsschicht versehen wurde. Das so behandelte Probeteil wurde nach dem Schwarzpassivieren gespült und ohne zwischengeschalteten Trocknungsschritt für 20 s in die erfundungsgemäße, auf 60 °C aufgeheizte Behandlungslösung getaucht. Das Teil wurde dann ohne es zu spülen bei 60 - 80 °C für 5 min im Umluftofen getrocknet.

[0043] Das so behandelte Teil wies eine schwarze, leicht irisierende Oberfläche auf. Es waren deutlich Ablaufspuren erkennbar. Im neutralen Salzsprühnebeltest nach DIN 50021 SS zeigte sich bis zu 48 h keine Weißkorrosion.

Beispiele 3 bis 6

[0044] Die Beispiele 3 bis 6 wurden wie Beispiel 2 durchgeführt, wobei jedoch die Zusammensetzung der Behandlungslösung wie in Tabelle 1 angegeben variiert wurde. (Außerdem betrug die Trocknungszeit bei den Beispielen 4 bis 6 jeweils 15 min.) Das Aussehen der Oberfläche der erhaltenen Probenteile und die Korrosionseigenschaften sind (zusammen mit den Daten zu Beispiel 2) ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1.

Zusammensetzung der Behandlungslösung und Eigenschaften der erhaltenen Probenteile in den Beispielen 2 bis 6					
	Bsp.2	Bsp.3	Bsp.4	Bsp.5	Bsp.6
45 Cr ³⁺ (g/l)	7	7	7	7	7
PO ₃ ⁴⁻ (g/l)	28	28	28	28	23
Zn ²⁺ (g/l)	9	9	9	9	9
50 Zitronensäure (g/l)	18	18	18	18	18
Polyvinylpyrrolidon [1] (g/l)		1			
55 ionisches Tensid [2] (ml/l)		1			
Polyvinylalkohol [3] (g/l)			1	1	1

(fortgesetzt)

Zusammensetzung der Behandlungslösung und Eigenschaften der erhaltenen Probenteile in den Beispielen 2 bis 6

	Bsp.2	Bsp.3	Bsp.4	Bsp.5	Bsp.6
5	Fluorotensid [4] (g/l)			1	1
10	Isopropylphosphat[5] (g/l)				8,5
15	Aussehen	schwarz, leicht irisierend, deutliche Ablaufspuren	homogen schwarz, nicht irisierend	homogen schwarz, nicht irisierend	homogen, glänzend schwarz, nicht irisierend
20	Korrosion	48 h	72 h	120 h	168 h
	[1] Als Polyvinylpyrrolidon wurde eingesetzt: Sokalan HP 59™ von BASF [2] Als ionisches Tensid wurde eingesetzt: Lutensit TC-APS 35™ von BTC [3] Als Polyvinylalkohol wurde eingesetzt: Mowiol 5-88™ von Kuraray Specialties Europe GmbH [4] Als Fluorotensid wurde eingesetzt: Fluorad FC-4432™ von 3M [5] Als Isopropylphosphat wurde eingesetzt: ein Gemisch der Mono- und Diester von Merck				

[0045] Unter "Aussehen" ist das Aussehen der Oberfläche des Probenteils nach der Behandlung mit der erfindungsgemäßen Behandlungslösung und dem Trocknen abgegeben.

[0046] Unter "Korrosion" ist die Zeitdauer angegeben, bis zu der im neutralen Salzsprühnebeltest nach DIN 50021 SS keine Weißkorrosion (< 1 %) beobachtet wurde.

Patentansprüche

- Verfahren zur Erzeugung einer korrosionsschützenden Überzugsschicht, wobei eine zu behandelnde metallische, mit einer Konversionsschicht versehene Oberfläche mit einer wässrigen Behandlungslösung in Kontakt gebracht wird, die Chrom(III)-Ionen und mindestens eine Phosphatverbindung enthält, wobei das Verhältnis der Stoffmengenkonzentration von Chrom(III)-Ionen zur Stoffmengenkonzentration der mindestens einen Phosphatverbindung (bezogen auf Orthophosphat berechnet) zwischen 1 : 1,5 und 1 : 3 liegt, wobei die mindestens eine Phosphatverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus den Estern von ortho-Phosphorsäure, Polyphosphorsäuren und meta-Phosphorsäure mit organischen Resten mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen sowie Gemischen dieser Verbindungen.
- Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Konzentration der Chrom(III)-Ionen im Bereich zwischen 0,2 g/l und 20 g/l liegt.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Behandlungslösung zusätzlich ein oder mehrere in Wasser lösliche oder in Wasser dispergierbare Polymere enthält, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethylenglykolen, Polyvinylpyrrolidonen, Polyvinylalkoholen, Polyitaconsäuren, Polyacrylaten und Copolymeren der jeweils zugrunde liegenden Monomere.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Behandlungslösung zusätzlich einen oder mehrere Komplexbildner enthält, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polycarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, Hydroxypolycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren oder Hydroxyphosphonsäuren und Aminophosphonsäuren.
- Verfahren nach Anspruch 4, wobei der Komplexbildner ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Citronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Gluconsäure, Glucuronsäure, Ascorbinsäure, Isozitronensäure, Gallussäure, Glycolsäure, 3-Hydroxypropionsäure, 4-Hydroxybuttersäure, Salicylsäure, Nicotinsäure, Alanin, Glycerin, Asparagin, Asparaginsäure, Cystein, Glutaminsäure, Glutamin und Lysin.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Behandlungslösung zusätzlich ein oder mehrere Metalle oder Metalloide enthält.
- Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Metall oder Metalloid ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Sc, Y,

Ti, Zr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, B, Al, Si und P.

8. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Metall Zink ist und die Konzentration des Zinks im Bereich zwischen 0,5 g/l und 25 g/l liegt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, wobei das Metall oder Metalloid in Form eines seiner Salze oder in Form eines komplexen Anions oder der entsprechenden Säuren dieser Anionen wie Hexafluoroborsäure, Hexafluorokieselsäure, Hexafluorotitansäure oder Hexafluorozirkonsäure, Tetrafluoroborsäure oder Hexafluorophosphorsäure oder deren Salzen zu der Behandlungslösung zugegeben worden ist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei der pH-Wert der Behandlungslösung zwischen pH 2,5 und pH 7 liegt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei der pH-Wert der Behandlungslösung zwischen pH 3,5 und pH 5 liegt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei der pH-Wert der Behandlungslösung zwischen pH 3,8 und pH 4,5 liegt.
20. 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei die Temperatur der Behandlungslösung zwischen 10 °C und 90 °C liegt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei die Temperatur der Behandlungslösung zwischen 20 °C und 80 °C liegt.
25. 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei die Temperatur der Behandlungslösung zwischen 40 °C und 60 °C liegt.
16. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 15, wobei die Behandlungslösung durch Verdünnen einer entsprechend höher konzentrierten Konzentrationslösung hergestellt worden ist.
30. 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, wobei die Dauer des Inkontaktbringens zwischen 0,5 s und 180 s liegt.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, wobei die Dauer des Inkontaktbringens zwischen 5 s und 60 s liegt.
35. 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, wobei die Dauer des Inkontaktbringens zwischen 10 s und 30 s liegt.

Claims

40. 1. A process for preparing an anti-corrosion coating layer, where a metallic surface to be treated which is provided with a conversion layer is contacted with an aqueous treatment solution containing chromium (III) ions and at least one phosphate compound, where the ratio of the molar concentration of chromium (III) ions to the molar concentration of the at least one phosphate compound (calculated on the basis of orthophosphate) is between 1 : 1.5 and 1 : 3, where the at least one phosphate compound is selected from the group consisting of the esters of orthophosphoric acid, poly-phosphoric acids and meta-phosphoric acid with organic residues comprising up to 12 carbon atoms and mixtures of these compounds.
50. 2. A process according to claim 1, where the concentration of the chromium (III) ions is in the range between 0.2 g/l and 20 g/l.
3. A process according to claim 1 or 2 where the treatment solution additionally contains one or more polymers soluble in water or dispersible in water, selected from the group consisting of polyethylene glycols, polyvinyl pyrrolidones, polyvinyl alcohols, polyitaconic acids, polyacrylates and copolymers of the monomers forming the basis of each.
55. 4. A process according to any of claims 1 to 3 where the treatment solution additionally contains one or more complexing agents, selected from the group consisting of polycarboxylic acids, hydroxy carboxylic acids, hydroxy polycarboxylic acids, amino carboxylic acids or hydroxy phosphonic acids and amino phosphonic acids.

- 5 5. A process according to claim 4 where the complexing agent is selected from the group consisting of citric acid, tartaric acid, malonic acid, lactic acid, gluconic acid, glucoronic acid, ascorbic acid, isocitric acid, gallic acid, glycolic acid, 3-hydroxy propionic acid, 4-hydroxy butyric acid, salicylic acid, nicotinic acid, alanine, glycine, asparagine, asparaginic acid, cysteine, glutamic acid, glutamine and lysine.
- 10 6. A process according any of the claims 1 to 5, where the treatment solution additionally contains one or more metals or metalloids.
- 15 7. A process according to claim 6, where the metal or metalloid is selected from the group consisting of Sc, Y, Ti, Zr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, B, Al, Si and P.
- 20 8. A process according to claim 6, where the metal is zinc and the concentration of the zinc is in the range between 0.5 g/l and 25 g/l.
- 25 9. A process according to any of the claims 6 to 8, where the metal or metalloid has been added to the treatment solution in the form of one of its salts or in the form of a complex anion or the respective acids of these anions such as hexafluoro boric acid, hexafluoro silicic acid, hexafluoro titanic acid, or hexafluoro zirconic acid, tetrafluoro boric acid or hexafluoro phosphoric acid or salts thereof.
- 30 10. A process according to any of the claims 1 to 9, where the pH value of the treatment solution is between pH 2.5 and pH 7.
- 35 11. A process according to any of the claims 1 to 9, where the pH value of the treatment solution is between pH 3.5 and pH 5.
- 40 12. A process to any of the claims 1 to 9, where the pH value of the treatment solution is between pH 3.8 and pH 4.5.
- 45 13. A process according to any of the claims 1 to 12, where the temperature of the treatment solution is between 10°C and 90°C.
- 50 14. A process according to any of the claims 1 to 12, where the temperature of the treatment solution is between 20°C and 80°C.
- 55 15. A process according to any of the claims 1 to 12, where the temperature of the treatment solution is between 40°C and 60°C.
- 60 16. A process according to claims 1 to 15, where the treatment solution has been prepared by diluting a concentrate solution having a correspondingly higher concentration.
- 65 17. A process according to any of the claims 1 to 16, where the duration of contacting is between 0.5 seconds and 180 seconds.
- 70 18. A process according to any of the claims 1 to 16, where the duration of contacting is between 5 seconds and 60 seconds.
- 75 19. A process according to any of the claims 1 to 16, where the duration of contacting is between 10 seconds and 30 seconds.

50 **Revendications**

- 55 1. Procédé de production d'une couche de revêtement anticorrosion, dans lequel une surface métallique à traiter, dotée d'une couche de conversion, est mise en contact avec une solution de traitement aqueuse qui contient des ions chrome (III) et au moins un composé de phosphate, dans lequel le rapport de la concentration en quantité de matière des ions chrome (III) à la concentration en quantité de matière d'au moins un composé de phosphate (calculé par rapport à un orthophosphate) se situe entre 1:1,5 et 1:3, dans lequel l'au moins un composé de phosphate est choisi dans le groupe comprenant des esters d'acide orthophosphorique, d'acides polyphosphoriques et un acide méta-phosphorique avec des radicaux organiques comportant jusqu'à 12 atomes de carbone et des mélanges

de ces composés.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la concentration en ions chrome (III) se situe dans une plage entre 0,2 g/l et 20 g/l.
5
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la solution de traitement contient en outre un ou plusieurs polymères solubles ou dispersibles dans l'eau, choisi(s) dans le groupe comprenant des polyéthylène glycols, des polyvinyl-pyrrolidones, des alcools polyvinyliques, des acides poly-itaconiques, des polyacrylates et des copolymères des monomères respectifs constituant la base de ceux-ci.
10
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel la solution de traitement contient en outre un ou plusieurs agents complexants, choisis dans le groupe comprenant des acides polycarboxyliques, des acides hydroxycarboxyliques, des acides hydroxypolycarboxyliques, des acides aminocarboxyliques ou des acides hydroxyphosphoniques et des acides aminophosphoniques.
15
5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel l'agent complexant est choisi dans le groupe comprenant l'acide citrique, l'acide tartrique, l'acide malique, l'acide lactique, l'acide gluconique, l'acide glucuronique, l'acide ascorbique, l'acide isocitrique, l'acide gallique, l'acide glycolique, l'acide 3-hydroxypropionique, l'acide 4-hydroxybutyrique, l'acide de salicylique, l'acide nicotinique, lalanine, la glycine, l'asparagine, l'acide aspartique, la cystéine, l'acide glutamique, la glutamine et la lysine.
20
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel la solution de traitement contient en outre un ou plusieurs métaux ou métalloïdes.
25
7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le métal ou le métalloïde est choisi dans le groupe comprenant les Sc, Y, Ti, Zr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, B, Al, Si et P.
30
8. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le métal est le zinc et la concentration en zinc se situe dans une plage entre 0,5 g/l et 25 g/l.
9. Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, dans lequel le métal ou le métalloïde est ajouté à la solution de traitement sous la forme d'un sel ou sous la forme d'un anion complexe ou des acides correspondants de ces anions tels que l'acide hexafluoroboronique, l'acide hexafluorosilicique, l'acide hexafluorotitanique ou l'acide hexafluorozirconique, l'acide tétrafluoroboronique ou l'acide hexafluorophosphorique ou leurs sels.
35
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel le pH de la solution de traitement se situe entre pH 2,5 et pH 7.
40
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel le pH de la solution de traitement se situe entre pH 3,5 et pH 5.
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel le pH de la solution de traitement se situe entre pH 3,8 et pH 4,5.
45
13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, dans lequel la température de la solution de traitement se situe entre 10° C et 90° C.
14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, dans lequel la température de la solution de traitement se situe entre 20° C et 80° C.
50
15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, dans lequel la température de la solution de traitement se situe entre 40° C et 60° C.
16. Procédé selon les revendications 1 à 15, dans lequel la solution de traitement est produite par dilution d'une solution de concentré présentant une concentration supérieure correspondante.
55
17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, dans lequel la durée de la mise en contact se situe entre 0,5 s et 180 s.

EP 2 014 793 B1

- 18.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, dans lequel la durée de la mise en contact se situe entre 5 s et 60 s.
- 19.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, dans lequel la durée de la mise en contact se situe entre 10 s et 30 s.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

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

- WO 0047799 A [0003]
- EP 0553164 A1 [0004]
- DE 19638176 A1 [0006]
- WO 0207902 A2 [0006]
- JP 2005023372 A [0008]