



(11) **EP 2 281 923 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
09.02.2011 Patentblatt 2011/06

(51) Int Cl.:
C23C 22/17 (2006.01) **C23C 22/83** (2006.01)
C23C 18/12 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **09164575.4**

(22) Anmeldetag: **03.07.2009**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL
PT RO SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA RS

- **Hofmann, Udo**
64319 Pfungstadt (DE)
- **Donsbach, Hermann**
65468 Trebur (DE)
- **Krenzel, Volker**
65439 Flörsheim (DE)

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

(74) Vertreter: **Wonnemann, Jörg**
Atotech Deutschland GmbH
Patent Management
Erasmusstrasse 20
10553 Berlin (DE)

(72) Erfinder:
• **Unger, Jörg**
65468 Trebur (DE)

(54) **Korrosionsschutzbehandlung für Oberflächen aus Zink und Zinklegierungen**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung einer korrosionsschützenden Überzugsschicht, wobei eine zu behandelnde Oberfläche mit einer wässrigen Behandlungslösung in Kontakt gebracht wird, die Chrom(III)-Ionen und mindestens eine Phosphatverbindung und ein Organosol enthält. Durch das Verfahren wird der Korrosionsschutz metallischer, insbesondere zinkhaltiger, und zinkhaltiger, mit Konversionsschichten versehener Oberflächen verbessert. Dabei werden die

dekorativen und funktionellen Eigenschaften der Oberflächen erhalten oder verbessert. Außerdem werden die bekannten Probleme beim Einsatz von Chrom(VI)-haltigen Verbindungen oder von mehrstufigen Verfahren umgangen, bei denen nacheinander eine Chrom-Ionen haltige Passivierungsschicht und eine Versiegelung appliziert werden.

EP 2 281 923 A1

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

- 5 **[0001]** Die Erfindung betrifft den Korrosionsschutz von metallischen Werkstoffen, insbesondere von solchen, die mit einer Oberfläche aus Zink oder Zinklegierungen 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 Beschichtungs-
 15 metall 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 Überzugmetalls 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 Überzugmetalls 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
 20 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.

- [0003]** 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
 25 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.

- 30 **[0004]** Chrom(VI)-Verbindungen sind jedoch akut toxisch und stark karzinogen, so dass ein Ersatz der mit diesen Verbindungen einhergehenden Verfahren notwendig ist.

- [0005]** 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
 35 Verfahren unterlegen ist, wird oftmals zusätzlich eine Versiegelung auf der Oberfläche des Werkstücks aufgebracht. Solche Versiegelungen können auf Basis z. B. anorganischer Silikate, organofunktioneller Silane, organischer Polymere und hybriden Systemen, die sowohl organische als auch anorganische Bestandteile als Filmbildner aufweisen, ausgeführt werden. Nachteilig an diesem zusätzlichen Verfahrensschritt ist das Auftreten von Abauftropfen bei Beschichtung von am Gestell gefertigten Werkstücken und / oder das Verkleben von beschichtetem Schüttgut; außerdem ergeben sich
 40 Probleme wie Maßhaltigkeit von Gewinden und dergleichen, die mit der Schichtdicke dieser Versiegelungen einhergehen.

- [0006]** Ansätze, die Korrosionsschutzeigenschaften von Beschichtungen aus Chrom-haltigen Passivierungen und sich anschließenden Versiegelungen in einer einzigen Schicht zu kombinieren sind im Stand der Technik beschrieben:

- [0007]** Die Schrift EP 0 479 289 A1 beschreibt ein Chromatierungsverfahren, bei dem die Substrate in eine Behandlungslösung getaucht werden, die neben Chrom(VI)- und Chrom(III)-Ionen, Flusssäure und Phosphorsäure ein Silan-Kopplungsmittel enthalten.
 45

- [0008]** Das Patent EP 0 922 785 B1 beschreibt eine Behandlungslösung und ein Verfahren zur Herstellung von Schutzschichten auf Metallen, bei dem die zu schützende Oberfläche mit einer Behandlungslösung, die Chrom(III)-Ionen, ein Oxidationsmittel und eine Oxysäure oder ein Oxysäuresalz des Phosphors oder ein entsprechendes Anhydrid enthält. Diese Behandlungslösung kann ferner ein monomeres Silan-Kopplungsmittel enthalten. In der Schrift EP 1 051 539 B1
 50 wird eine Behandlungslösung zur Erhöhung des Korrosionsschutzes von Substraten beschrieben, die neben Chrom(VI)- und Chrom(III)-Ionen weiterhin Phosphorsäure, Flusssäure, kolloidales Siliciumdioxid und ein monomeres Epoxyfunktionalisiertes Silan enthält.

- [0009]** Die im Stand der Technik beschriebenen Behandlungslösungen weisen die folgenden Nachteile auf: entweder enthalten sie toxische Substanzen, wie Chrom(VI)-Ionen und Flusssäure oder monomere Silane. Eine gut kontrollierbare Hydrolyse und Kondensation von monomeren Silanen ist in derartigen Matrices nicht durchführbar und führt daher zu schwankenden Eigenschaften der resultierenden Beschichtungen.
 55

Beschreibung der Erfindung

[0010] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Verfahren zur Steigerung des Korrosionsschutzes metallischer, insbesondere zinkhaltiger und zinkhaltiger, mit einer Konversionsschicht versehenen, 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 und Flusssäure oder von Nachbehandlungen zur Versiegelung vermieden werden. Weiterhin soll der üblicherweise in zwei separaten Stufen durchgeführte Prozess der Aufbringung eines Chrom(III)-Ionen-haltigen Passivierungsschritts gefolgt von einer Versiegelung durch einen einstufigen Prozess ersetzt werden, in dem die Funktionalität einer Chrom(III)-Ionen-haltigen Passivierungsschicht und einer Versiegelung vereint sind. Ein weiterer Aspekt der Erfindung besteht darin, dass auf die üblicherweise bei den aus dem Stand der Technik bekannten zweistufigen Verfahren notwendigen Spülschritte zwischen Aufbringung der Chrom(III)-Ionen enthaltenden Passivierung und der Versiegelung verzichtet werden kann. Dadurch wird die Menge von mit Schwermetall belasteten Abwässern deutlich reduziert. Weiterhin soll die Handhabung von Silanen und anderen Metallalkoxiden kontrollierbar gemacht werden, indem separat unter dafür geeigneten Reaktionsbedingungen Organosole ausreichender Stabilität und Filmbildender Eigenschaften hergestellt und dann erst mit den restlichen Komponenten der Behandlungslösung (Chrom(III)-Ionen, Phosphatquelle und weitere, optionale Komponenten) vermischt werden.

[0011] Zur Lösung dieser Aufgabe stellt die Erfindung ein Verfahren zur Erzeugung einer korrosionsschützenden Überzugsschicht bereit, wobei eine zu behandelnde 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) ([Chrom(III)-Ionen]: [Phosphatverbindung]) bevorzugt zwischen 1:1.5 und 1 : 3 liegt. Weiterhin enthält diese Behandlungslösung ein separat durch Hydrolyse und Kondensation hergestelltes Organosol, welches durch Reaktion

- eines oder mehrerer Alkoxysilane der Formel (1)



wobei die Reste R gleich oder verschieden voneinander, jeweils eine substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 22 Kohlenwasserstoffatomen darstellen und x gleich 1, 2 oder 3 ist und R¹ für eine substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 Kohlenwasserstoffatomen steht, und

- eines oder mehrerer Alkoxide der Formel (2) enthält



wobei Me für Ti, Zr, Hf, Al, Si und n für die Oxidationsstufe von Me stehen und R² ausgewählt wird aus substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffgruppen, die 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten, erhalten wird.

[0012] 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 insbesondere Phosphorsäurealkylester mit Alkylgruppen mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen.

[0013] Beispiele für geeignete Phosphatverbindungen sind ortho-Phosphorsäure (H₃PO₄) und ihre Salze, Polyphosphorsäure und ihre Salze, meta-Phosphorsäure und ihre Salze, 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 sowie di-Phosphorpentoxid 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.

[0014] 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.

[0015] Das Verhältnis der Stoffmengenkonzentration von Chrom(III)-Ionen zur Stoffmengenkonzentration der mindestens einen Phosphatverbindung (bezogen auf Orthophosphat) liegt zwischen 1 : 1.5 und 1 : 3, bevorzugt zwischen 1 : 1.7 und 1 : 2.5.

[0016] Chrom(III)-Ionen können 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)-ni-

trat, 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, Hydroxycarbonsäuren und Hydroxydicarbonsäuren wie z.B. Gluconsäure, Zitronensäure und Äpfelsäure.

[0017] Die Behandlungslösung besitzt bevorzugt einen pH-Wert zwischen pH 2 und pH 7, besonders bevorzugt zwischen pH 2.5 und pH 6 und ganz besonders bevorzugt zwischen pH 2.5 und pH 3.

[0018] Das obengenannte Organosol kann durch an sich bekannte Hydrolyse und Kondensation des mindestens einen Alkoxysilans gemäß Formel (1) erhalten werden. Beispielsweise ist es möglich, ein Alkoxysilan gemäß Formel (1) mit einer wässrigen sauren Lösung zu versetzen, so dass ein klares Hydrolysat erhalten wird. Beispiele für Reste R^1 in der Formel (1) sind lineare und verzweigte Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Arylalkyl-, Arylalkenyl-, Alkenylaryl-Reste (vorzugsweise mit jeweils 1 bis 22 und insbesondere 1 bis 16 Kohlenstoffatomen und cyclische Formen einschließend), die durch Sauerstoff-, Stickstoffatome oder die Gruppe NR^2 (R^2 = Wasserstoff oder C_{1-14} -Alkyl) unterbrochen sein können und einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe der Halogene, Amino-, Amid-, Carboxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Alkoxy-carbonyl-, Acryloxy-, Methacryloxy- oder Epoxy- Gruppen tragen können. Besonders bevorzugt befindet sich unter den obigen Alkoxysilanen der Formel (1) mindestens eines, in welchem mindestens ein Rest R über eine Gruppierung verfügt, die eine Polyadditions-(einschließlich Polymerisations-) oder Polykondensationsreaktion eingehen kann. Bei dieser zur Polyadditions- oder Polykondensationsreaktion befähigten Gruppierung handelt es sich vorzugsweise um eine Epoxygruppe oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen, wobei eine (Meth)acrylatgruppe ein besonders bevorzugtes Beispiel für die letztgenannten Gruppierungen ist. Besonders bevorzugte Alkoxysilane gemäß Formel (1) sind solche, in denen x gleich 2 oder 3 und insbesondere 3 ist und ein Rest R für ω -Glycidioxy- C_{2-6} -Alkyl oder ω -(Meth)acryloxy- C_{2-6} -Alkyl steht. Beispiele für derartige Alkoxysilane sind 3-Glycidioxypropyltri(m)ethoxysilan, 3,4-Epoxybutyltri(m)ethoxysilan und 2-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyltri(m)ethoxysilan, 3-(Meth)acryloxypropyltri(m)ethoxysilan und 2-(Meth)acryloxyethyltri(m)ethoxysilan, 3-Glycidioxypropyldimethyl(m)ethoxysilan, 3-Glycidioxypropylmethyl(m)ethoxysilan, 3-(Meth)acryloxypropylmethyl(m)ethoxysilan und 2-(Meth)acryloxyethylmethyl-di(m)ethoxysilan.

[0019] Weitere Alkoxysilane gemäß Formel (1), die bevorzugt in Kombination mit Alkoxysilanen mit den obigen zur Polyadditions- bzw. Polykondensationsreaktion befähigten Gruppierungen eingesetzt werden können, sind beispielsweise Hexadecyltri(m)ethoxysilan, Cyclohexyltri(m)ethoxysilan, Cyclopentyltri(m)ethoxysilan, Ethyltri(m)ethoxysilan, Phenylethyltri(m)ethoxysilan, Phenyltri(m)ethoxysilan, n-Propyltri(m)ethoxysilan, Cyclohexyl(m)ethylmethoxysilan, Dimethyl(m)ethoxysilan, Diisopropyldi(m)ethoxysilan und Phenylmethyl(m)ethoxysilan.

[0020] Im Verlauf der Reaktion wird dann wenigstens ein Alkoxid gemäß Formel (2) mit dem Hydrolysat des mindestens einem Alkoxysilans der Formel (1) zusammengegeben. Die Alkoxide gemäß Formel (2) sind sehr reaktiv, so dass in Abwesenheit eines Komplexbildners die Komponenten gemäß Formeln (1) und (2) bei Kontakt mit Wasser sehr schnell hydrolysieren und kondensieren würden. Erfindungsgemäß ist es jedoch nicht erforderlich, die reaktionsfähigen Alkoxide direkt in komplexierter Form einzusetzen. Vielmehr ist es möglich, den oder die Komplexbildner kurz nach dem Start der Reaktion der Komponenten gemäß Formeln (1) und (2) hinzuzugeben.

[0021] Beispiele für Alkoxide gemäß Formel (2) sind Aluminium-sek.-butylat, Titanisopropoxid, Titanpropoxid, Titanbutoxid, Zirkoniumisopropoxid, Zirkoniumpropoxid, Zirkoniumbutoxid, Zirkoniummethoxid, Tetraethoxysilan, Tetramethoxysilan, Tetrapropoxyloxysilan und Tetrabutyloxysilan. Bei den reaktionsfähigeren Alkoxiden gemäß Formel (2) mit Me = Al, Ti, Si, Zr und Hf, kann es sich jedoch empfehlen, diese direkt in komplexierter Form einzusetzen, wobei Beispiele für geeignete Komplexbildner gesättigte wie auch ungesättigte Carbonsäuren und 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen, wie Essigsäure, Milchsäure, Methacrylsäure, Acetylaceton und Acetessigsäurethylester sind.

[0022] Ebenfalls geeignet als Komplexbildner sind Ethanolamine sowie Alkylphosphate, wie Tri-, Diethanolamin und Butylphosphat. Beispiele für derartig komplexierte Alkoxide gemäß Formel (2) sind Titanacetylacetonate, Titanbisethylacetoacetate, Triethanolamintitanate, Triethanolaminzirconate und Zirkoniumdiethylcitrate. Der Komplexbildner, insbesondere eine Chelat-Verbindung, bewirkt eine gewisse Komplexbildung des Metallkations, so dass die Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeit der Komponenten gemäß Formeln (1) und (2) reduziert wird.

[0023] Als weiteren, optionalen Bestandteil umfasst das Organosol ein wasservertägliches oder mit Wasser mischbares Lösemittel mit einem Siedepunkt von wenigstens 150 °C. Beispielsweise können Diethylenglykol, Triethylenglykol, Butyldiglykol, Propylenglykole, Butylenglykole, und Polyethylenglykole hierfür verwendet werden. Die Aufgabe der hochsiedenden Lösungsmittel besteht darin, dass im Austausch gegen den bei der Hydrolyse frei werdenden niedermolekularen Alkohol eine verbesserte Beständigkeit der Organosole erreicht werden kann.

[0024] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Organosol **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gewichtsverhältnis der Komponente gemäß Formel (1) zu der Komponente gemäß Formel (2) im Bereich 1 zu 1 bis 1 zu 100, besonders bevorzugt im Bereich 1 zu 1 bis 1 zu 25 liegt. Da die Komponente gemäß Formel (2) auch als Vernetzungsmittel für die Alkoxysilane gemäß Formel (1) dienen, sollten diese wenigstens in äquimolaren

Mengen bezogen auf die Komponente gemäß Formel (1) in den Organosolen anwesend sein.

[0025] Das Organosol wird der erfindungsgemäßen Behandlungslösung bezogen auf einen Wirkstoffgehalt von 25 % im Organosol in einer Menge von 1 g/l bis 50 g/l, bevorzugt 3 g/l bis 20 g/l und am meisten bevorzugt 5 g/l bis 15 g/l zugegeben.

[0026] Die Behandlungslösung kann zusätzlich (optional) einen oder mehrere weitere Komplexbildner enthalten. Geeignete weitere Komplexbildner sind insbesondere organische Chelatliganden. Beispiele für geeignete weitere 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, Glycin, 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.).

[0027] Optional 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 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.

[0028] 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 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. 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, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkoholen, Polyitaconsäuren, Polyacrylaten und Copolymeren der jeweils zugrunde liegenden Monomere.

[0029] Die Konzentration des mindestens einen Polymers liegt bevorzugt im Bereich zwischen 50 mg/l und 20 g/l.

[0030] Durch die Zugabe der genannten Polymere zu der Behandlungslösung werden die Schichteigenschaften der abgeschiedenen Korrosionsschutzschicht signifikant verbessert.

[0031] Die Behandlungslösung kann zusätzlich (optional) ein oder mehrere Netzmittel enthalten. Dadurch wird insbesondere auf komplexen Teilen oder auf schwerer benetzbaren Oberflächen ein gleichmäßiger Schichtaufbau und ein besseres Ablaufverhalten erzielt. Besonders vorteilhaft ist insbesondere die Verwendung fluoroaliphatischer polymerer Ester wie z.B. Fluorad FC-4432™ (von 3M).

[0032] Die Behandlungslösung kann zusätzlich (optional) ein oder mehrere Schmiermittel enthalten. Dadurch können gezielt gewünschte Reibungswerte der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Oberflächen eingestellt werden. Geeignete Schmiermittel sind beispielsweise Polyether-modifizierte Siloxane, Polyetherwachse, emulsionen, ethoxylierte Alkohole, PTFE, PVDF, Ethylencopolymere, Paraffinemulsionen, Polypropylenwachse, MoS₂ und Dispersionen hiervon, WS₂ und Emulsionen hiervon, Polyethylenglycole, Polypropylen, Fischer-Tropsch Hartwachse, micronisierte und synthetische Hartwachse, Graphit, Metallseifen und Polyharnstoff. Besonders bevorzugte Schmiermittel sind PTFE, micronisierte Hartwachse und Polyetherwachse.

[0033] Die optionalen Schmiermittel werden in einer Menge von 0.1 g/l bis 300 g/l, bevorzugt 1 g/l bis 30 g/l der erfindungsgemäßen Behandlungslösung zugegeben.

[0034] Die erfindungsgemäß behandelten Oberflächen sind metallische, bevorzugt zinkhaltige, und zinkhaltige Oberflächen, die optional mit einer Chrom(III)-haltigen Konversionsschicht versehen sind.

[0035] Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird auf der behandelten Oberfläche eine Schicht abgeschieden, die Chrom(III)-Ionen, Phosphat(e), ein Silicium-/Metallorganisches Netzwerk sowie optional weitere Metall-Ionen, wie z.B. Zink-Ionen, und optional eine oder mehrere polymere Komponenten enthält.

[0036] Das Inkontaktbringen der Behandlungslösung mit der zu behandelnden Oberfläche kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nach an sich bekannten Verfahren, insbesondere durch Eintauchen erfolgen.

[0037] Die Temperatur der Behandlungslösung liegt bevorzugt zwischen 10°C und 90 °C, mehr bevorzugt zwischen 20 °C und 80 °C, besonders bevorzugt zwischen 25 °C und 50 °C.

[0038] 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.

[0039] Die Behandlungslösung kann vor Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens durch Verdünnen einer entsprechend höher konzentrierten Konzentratlösung hergestellt werden.

[0040] Die erfindungsgemäß behandelten Gegenstände werden nach dem Inkontaktbringen nicht mehr gespült, sondern direkt getrocknet.

[0041] Das erfindungsgemäße Verfahren führt bei Gegenständen, die eine zinkhaltige Oberfläche aufweisen zu einem

erhöhten Korrosionsschutz. Im Falle von vollmetallischen Zink- und Zinklegierungs-Oberflächen, die durch Verfahren wie galvanische Abscheidung, Feuerverzinken, mechanische Abscheidung und Sherardizing erhalten werden, kann das erfindungsgemäße Verfahren ebenfalls angewendet werden. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird das erfindungsgemäße Verfahren nach Applikation einer sogenannten Konversionsschicht (siehe WO 02/07902 A2) auf vollmetallischen Zink- und Zinklegierungs-Oberflächen angewandt. Konversionsschichten können aus Behandlungslösungen abgeschieden werden, die beispielsweise Chrom(III)-Ionen und ein Oxidationsmittel enthalten.

[0042] In einer weiteren Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren auf vollmetallischen Zink- und Zinklegierungs-Oberflächen nach einer oxidativen Aktivierung angewandt. Diese oxidative Aktivierung besteht zum Beispiel darin, das verzinkte Substrat in eine wässrige Lösung zu tauchen, die ein Oxidationsmittel enthält. Hierfür geeignete Oxidationsmittel sind Nitrate und Salpetersäure, Peroxide wie Wasserstoffperoxid, Persulfate und Perborate. Im Falle sogenannter Zinklamellenbeschichtungen wird das erfindungsgemäße Verfahren direkt nach Applikation und Aushärtung der Zinklamellenbeschichtung angewandt.

Beispiele

[0043] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

Vergleichsbeispiel 1

[0044] Probeteile aus Stahl wurden zunächst in einem schwach sauren galvanischen Verfahren (Unizinc ACZ 570 von Atotech Deutschland GmbH) mit einer 8-10 µm dicken Zink-Auflage beschichtet und mit demineralisiertem Wasser gespült.

[0045] Anschließend wurden die Probeteile mit einer Chrom(III)-Ionen- und Nitrat-haltigen Konversionsschicht (EcoTri® HC2 von Atotech Deutschland GmbH) versehen und getrocknet.

[0046] Anschließend wurde eine Behandlungslösung (= Behandlungslösung A) mit einem pH-Wert von 3,9 appliziert, die folgende Bestandteile enthielt:

4.5 g/l	Cr ³⁺ aus Chrom(III)-hydroxid
18 g/l	PO ₄ ³⁻ aus ortho-Phosphorsäure
5.5 g/l	Zn ²⁺ aus Zinkoxid
11 g/l	Citronensäure

[0047] Danach wurden die so beschichteten Probeteile getrocknet.

[0048] Die Korrosionsbeständigkeit (Bildung von Rotkorrosion nach EN ISO 9227) wurde mit einem neutralen Salzsprühtest überprüft. Die Bildung von Rotkorrosion wurde nach 864 h beobachtet.

Beispiel 1

[0049] Probeteile aus Stahl wurden in einem schwach sauren galvanischen Verfahren (Unizinc ACZ 570 von Atotech Deutschland GmbH) mit einer 8-10 µm dicken Zink-Auflage beschichtet und mit demineralisiertem Wasser gespült.

[0050] Danach wurden die Probeteile mit einer Chrom(III)-Ionen- und Nitrat-haltigen Konversionsschicht (EcoTri®HC2 von Atotech Deutschland GmbH) versehen und getrocknet.

[0051] Anschließend wurde einer erfindungsgemäßen Behandlungslösung mit einem pH-Wert von 2.8 appliziert, die folgende Bestandteile enthielt:

4.5 g/l	Cr ³⁺ aus Chrom(III)-hydroxid
18 g/l	PO ₄ ³⁻ aus ortho-Phosphorsäure
5.5 g/l	Zn ²⁺ aus Zinkoxid
11 g/l	Citronensäure

50 g/l eines Organosols mit einem Wirkstoffgehalt von 25 % (in Gew.-%), das aus Tetraethoxysilan als Alkoxysilan gemäß Formel (1) und 3-Glycidylxypropyltriethoxysilan als Metallalkoxid gemäß Formel (2) hergestellt wurde.

[0052] Danach wurden die so beschichteten Probeteile getrocknet.

[0053] Die Korrosionsbeständigkeit (Bildung von Rotkorrosion nach EN ISO 9227) wurde mit einem neutralen Salzsprühtest überprüft.

sprühtest überprüft. Die Bildung von Rotkorrosion wurde nach 1500 h beobachtet.

Beispiel 2

- 5 **[0054]** Probeteile aus Stahl wurden mit Hilfe einer Zinklamellen-enthaltenden Behandlungslösung (Zintek® 800 WD 1 von Atotech Deutschland GmbH) mit einer 10 µm dicken Zinklamellen-enthaltenden Auflage beschichtet.
- [0055]** Anschließend wurde die erfindungsgemäße Behandlungslösung aus Beispiel 1 appliziert und die so beschichteten Probeteile getrocknet.
- 10 **[0056]** Die Korrosionsbeständigkeit (Bildung von Rotkorrosion nach EN ISO 9227) wurde mit einem neutralen Salzsprühtest. Die Bildung von Rotkorrosion wurde nach 3500 h beobachtet.

Patentansprüche

- 15 1. Verfahren zur Erzeugung einer korrosionsschützenden Überzugsschicht, wobei eine zu behandelnde Oberfläche mit einer wässrigen Behandlungslösung in Kontakt gebracht wird, die
- Chrom(III)-Ionen,
 - mindestens eine Phosphatverbindung und
 - 20 • ein durch Hydrolyse und Kondensation hergestelltes Organosol enthält, welches durch Reaktion eines oder mehrerer Alkoxysilane der Formel (1)



- 25 wobei die Reste R gleich oder verschieden voneinander, jeweils eine substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 22 Kohlenwasserstoffatomen darstellen und x gleich 1, 2 oder 3 ist und R¹ für eine substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 Kohlenwasserstoffatomen darstellen, und einem oder mehreren Alkoxide der Formel (2)



wobei Me für Ti, Zr, Hf, Al, Si und n für die Oxidationsstufe von Me stehen und R² ausgewählt wird aus substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffgruppen, die 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten.

- 35 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verhältnis der Stoffmengenkonzentration von Chrom(III)-Ionen zur Stoffmengenkonzentration der mindestens einen Phosphatverbindung in der wässrigen Behandlungslösung (bezogen auf Orthophosphat) zwischen 1 : 1.5 und 1 : 3 liegt.
- 40 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, wobei die mindestens eine Phosphatverbindung in der wässrigen Behandlungslösung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus ortho-Phosphorsäure, Polyphosphorsäuren, meta-Phosphorsäure, den Salzen dieser Säuren, den Estern dieser Säuren mit organischen Resten mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen sowie Gemischen dieser Verbindungen.
- 45 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Konzentration der Chrom(III)-Ionen in der wässrigen Behandlungslösung im Bereich zwischen 0.2 g/l und 20 g/l liegt.
- 50 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das mindestens eine Alkoxysilan gemäß Formel (1) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Trialkoxysilanen und Dialkoxysilanen und R¹ für gleiche oder verschiedene über ein C-Atom an das Siliziumatom gebundene, gegebenenfalls verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen steht, die durch Sauerstoff, Stickstoff oder die Gruppe NR², mit R² gleich Wasserstoff oder C₁ bis C₆-Alkyl unterbrochen sind und einen oder mehrere Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe der Halogene und der gegebenenfalls Amino-, Amido-, Carboxy-, Acryloxy-, Methacryloxy- und Epoxy- Alkylgruppen tragen können.
- 55 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das mindestens eine Alkoxysilan gemäß Formel (1) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidoxypropyltriethoxysilan, 3,4-Epoxybutyltrimethoxysilan, 3,4-Epoxybutyltriethoxysilan, 2-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethyltrimethoxysilan und 2-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethyltriethoxysilan.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei Me in mindestens einer Verbindung gemäß Formel (2) Silizium ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Organosol ein mit Wasser mischbares Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von wenigstens 150 °C enthält.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Organosol zusätzlich einen oder mehrere Komplexbildner enthält, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus gesättigte und ungesättigte Carbonsäuren, 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen, Ethanolamine, Alkylphosphate, Polycarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, Hydroxypolycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren oder Hydroxyphosphonsäuren und Aminophosphonsäuren.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die wässrige Behandlungslösung mindestens einen weiteren Komplexbildner enthält, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Essigsäure, Methacrylsäure, Acetylaceton, Acetessigsäureethylester, Triethanolamin, Diethanolamin, Butylphosphat, Citronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Gluconsäure, Glucuronsäure, Ascorbinsäure, Isozitronensäure, Gallussäure, Glycolsäure, 3-Hydroxypropionsäure, 4-Hydroxybuttersäure, Salicylsäure, Nicotinsäure, Alanin, Glycin, Asparagin, Asparaginsäure, Cystein, Glutaminsäure, Glutamin und Lysin.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Behandlungslösung zusätzlich ein oder mehrere in Wasser lösliche oder in Wasser dispergierbare Polymere enthält, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethylenglykolen, Polypropylenglykolen, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkoholen, Polyitaconsäuren, Polyacrylaten und Copolymeren der jeweils zugrunde liegenden Monomere.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die wässrige Behandlungslösung zusätzlich mindestens ein Schmiermittel enthält.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei die wässrige Behandlungslösung zusätzlich ein oder mehrere Metalle oder Metalloide, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sc, Y, Ti, Zr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, B, Al, Si und P enthält.
14. Verfahren nach Anspruch 13, 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.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei der pH-Wert der wässrigen Behandlungslösung zwischen pH 1.5 und pH 9 liegt.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 09 16 4575

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 2008/141666 A1 (OCAS NV [BE]; PROCOAT TECNOLOGIAS S L [ES]; CONDE MORAGUES LUIS [ES];) 27. November 2008 (2008-11-27)	1-4,7-15	INV. C23C22/17 C23C22/83 C23C18/12
Y	* Seite 7, Zeile 30 - Seite 10, Zeile 32; Beispiele 4,15 *	5-6	
Y	----- WO 97/15700 A1 (LORD CORP [US]) 1. Mai 1997 (1997-05-01) * Ansprüche *	5-6	
A	----- EP 1 992 718 A1 (NIPPON PAINT CO LTD [JP]) 19. November 2008 (2008-11-19) * Absätze [0008] - [0023]; Ansprüche; Beispiele *	1-15	
A	----- EP 0 839 931 A2 (NIHON HYOMEN KAGAKU KABUSHIKI [JP]) 6. Mai 1998 (1998-05-06) * Ansprüche *	1-15	
A	----- WO 2008/041976 A2 (GE ADVANCED MATERIALS [US]; SU SHIU-CHIN H [US]; GUYER KENDALL L [US];) 10. April 2008 (2008-04-10) * Absätze [0044] - [0048]; Ansprüche *	1-15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C23C
A	----- DE 198 14 605 A1 (KUNZ GMBH [DE]) 7. Oktober 1999 (1999-10-07) * Ansprüche *	1-15	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 16. November 2009	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 : 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	

1
EPO FORM 1503 03.02 (P04C03)

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

EP 09 16 4575

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

16-11-2009

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2008141666 A1	27-11-2008	KEINE	
WO 9715700 A1	01-05-1997	CA 2242256 A1 EP 0859870 A1 JP 11515056 T US 5902645 A US 5728203 A	30-12-1999 26-08-1998 21-12-1999 11-05-1999 17-03-1998
EP 1992718 A1	19-11-2008	CN 101400825 A JP 2007239016 A WO 2007102557 A1	01-04-2009 20-09-2007 13-09-2007
EP 0839931 A2	06-05-1998	DE 69737195 T2 DE 69737728 T2 JP 3392008 B2 JP 10183364 A US 6096140 A	26-04-2007 10-01-2008 31-03-2003 14-07-1998 01-08-2000
WO 2008041976 A2	10-04-2008	CA 2664664 A1 EP 2099953 A2	10-04-2008 16-09-2009
DE 19814605 A1	07-10-1999	AU 3515199 A BR 9909333 A WO 9951793 A1 DE 19980594 D2 EP 1070156 A1 ES 2328537 T3 US 6478886 B1	25-10-1999 12-12-2000 14-10-1999 13-06-2001 24-01-2001 13-11-2009 12-11-2002

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

- EP 0553164 A1 **[0003]**
- DE 19638176 A1 **[0005]**
- EP 0479289 A1 **[0007]**
- EP 0922785 B1 **[0008]**
- EP 1051539 B1 **[0008]**
- WO 0207902 A2 **[0041]**