



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
09.03.2011 Patentblatt 2011/10

(51) Int Cl.:
C23C 2/26 (2006.01) C23C 18/54 (2006.01)
C23C 18/16 (2006.01) C23C 22/78 (2006.01)
C25D 5/48 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **10187987.2**

(22) Anmeldetag: **30.04.2008**

(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 MT NL NO PL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA MK RS

(30) Priorität: **04.05.2007 DE 102007021364**

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en) nach Art. 76 EPÜ:
08749904.2 / 2 145 031

(71) Anmelder: **Henkel AG & Co. KGaA**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **Hackbarth, Karsten**
40237, Düsseldorf (DE)
• **Wolpers, Michael**
40699, Erkrath (DE)

• **Lorenz, Wolfgang**
40699, Erkrath (DE)
• **Kuhm, Peter**
40724, Hilden (DE)
• **Meagher, Kevin K.**
40476 Düsseldorf (DE)
• **Rosenkranz, Christian**
40589, Düsseldorf (DE)
• **Roth, Marcel**
40589, Düsseldorf (DE)
• **Wark, Reiner**
42103, Wuppertal (DE)
• **Sanchis Otero, Guadalupe**
40227, Düsseldorf (DE)
• **Wilke, Eva**
42781, Haan (DE)

Bemerkungen:

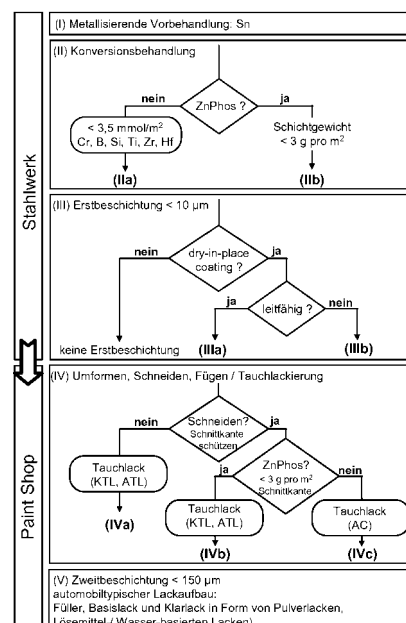
Diese Anmeldung ist am 19-10-2010 als Teilanmeldung zu der unter INID-Code 62 erwähnten Anmeldung eingereicht worden.

(54) **Metallisierende Vorbehandlung von Zinkoberflächen**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur metallisierenden Vorbehandlung verzinkter und/oder legierungsverzinkter Stahloberflächen oder zusammengefügtter metallischer Bauteile, die zumindest teilweise Oberflächen aus Zink aufweisen, in einer mehrere Prozessschritte umfassenden Oberflächenbehandlung. Im erfindungsgemäßen Verfahren werden metallische Schichtauflagen von insbesondere nicht mehr als 100 mg/m² an Zinn auf den behandelten Zinkoberflächen erzeugt. In einem weiteren Aspekt umfasst die Erfindung ein unbeschichtetes oder nachfolgend beschichtetes metallisches Bauteil, welchem die erfindungsgemäße metallisierende Vorbehandlung zuteil wurde, sowie die Verwendung eines solchen Bauteils im Karosseriebau bei der automobilen Fertigung, im Schiffsbau, im Baugewerbe sowie für die Herstellung von Weißer Ware.

Abbildung 1

Übersichtsdiagramm über bevorzugte korrosionsschützende Beschichtungsverfahren, die auf der erfindungsgemäßen metallisierenden Vorbehandlung basieren.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur metallisierenden Vorbehandlung verzinkter und/oder legierungsverzinkter Stahloberflächen oder zusammengefügt metallischer Bauteile, die zumindest teilweise Oberflächen aus Zink aufweisen, in einer mehrere Prozessschritte umfassenden Oberflächenbehandlung. Im erfindungsgemäßen Verfahren werden metallische Schichtauflagen von insbesondere nicht mehr als 100 mg/m² an Zinn auf den behandelten Zinkoberflächen erzeugt. Derart metallisierte Zinkoberflächen eignen sich hervorragend als Ausgangsmaterial für nachfolgende Passivierungs- und Beschichtungsschritte (Abbildung 1, Verfahren II-V) und bewirken eine deutlich höhere Effizienz der Korrosionsschutzbeschichtung insbesondere nach der erfindungsgemäßen Vorbehandlung verzinkter Metalloberflächen. Die Applikation des Verfahrens auf verzinktem Bandstahl unterbindet dabei die korrosive Lackunterwanderung speziell an den Schnittkanten. In einem weiteren Aspekt umfasst die Erfindung daher ein unbeschichtetes oder nachfolgend beschichtetes metallisches Bauteil, welchem eine erfindungsgemäße metallisierende Vorbehandlung zuteil wurde, sowie die Verwendung eines solchen Bauteils im Karosseriebau bei der automobilen Fertigung, im Schiffsbau, im Baugewerbe sowie für die Herstellung von Weißer Ware.

[0002] Gegenwärtig wird in der Stahlindustrie eine Vielzahl oberflächenveredelter Stahlwerkstoffe hergestellt und nahezu 80 % der Feinblechprodukte in Deutschland werden heute in oberflächenveredelter Ausführung geliefert. Für die Produktion von Erzeugnissen werden diese Feinblechprodukte weiterverarbeitet, so dass unterschiedlichste metallische Werkstoffe oder verschiedenste Kombinationen von metallischem Grund- und Oberflächenmaterial in einem Bauteil vorliegen können und für bestimmte Produktanforderungen vorliegen müssen. Bei der Weiterverarbeitung, speziell von oberflächenveredelten Bandstählen, wird der Werkstoff zugeschnitten, umgeformt und mittels Schweiß- oder Klebverfahren zusammengefügt. Diese Verarbeitungsprozesse sind im hohen Maße typisch für den Karosseriebau in der Automobilindustrie. Dort wird hauptsächlich verzinkter Bandstahl aus der Coil-Coating-Industrie weiterverarbeitet und beispielsweise mit unverzinktem Bandstahl und/oder Bandaluminium zusammengefügt. So bestehen Autokarosserien aus einer Vielzahl von Blechteilen, die durch Punktschweißen miteinander verbunden werden.

[0003] Aus dieser Kombinationsvielfalt von metallischer Bandmaterialien in einem Bauteil und der vornehmlichen Verwendung von oberflächenveredelten Bandstählen ergeben sich besondere Anforderungen an den Korrosionsschutz, der in der Lage sein muss, sowohl die Folgen der Bimetallkorrosion als auch der Schnittkantenkorrosion abzumindern. Zwar vermitteln metallische Zinküberzüge, die elektrolytisch oder im Schmelztauchverfahren auf das Stahlband aufgebracht

werden, eine kathodische Schutzwirkung, die eine aktive Auflösung des edleren Kernmaterials an Schnittkanten und mechanisch hervorgerufenen Verletzungen des Zinküberzuges verhindert, doch ebenso bedeutend für die Gewährleistung der Materialeigenschaften des Kernmaterials ist die Unterbindung der Korrosionsrate an sich. Entsprechend hoch sind die Anforderungen an die Korrosionsschutzbeschichtung bestehend zumeist aus einer anorganischen Konversionsschicht und einer organischen Barrierschicht.

[0004] An Schnittkanten und an durch die Bearbeitung oder sonstige Einflüsse auftretenden Verletzungen an der Zinkauflage bewirkt die galvanische Kopplung zwischen Kernmaterial und metallischem Überzug eine aktive, ungehinderte lokale Auflösung des Überzugsmaterials, die wiederum eine Aktivierungsstelle für die korrosive Unterwanderung der organischen Barrierschicht darstellt. Das Phänomen der Lackenthftung oder des "Biistering" wird speziell an den Schnittkanten beobachtet, an denen eine ungehinderte Korrosion des unedleren Überzugsmaterials stattfindet. Gleiches gilt prinzipiell für die Stellen eines Bauteils, an denen unterschiedliche metallische Materialien durch Fügetechniken unmittelbar miteinander verbundenen sind. Die lokale Aktivierung eines solchen "Defektes" (Schnittkante, Verletzung im metallischen Überzug, Punktschweißstelle) und damit die korrosive Lackenthftung, die von diesen "Defekten" ausgeht, ist umso ausgeprägter je größer der elektrische Potentialunterschied zwischen den Metallen im unmittelbaren Kontakt ist. Entsprechend gute Ergebnisse bezüglich der Lackenthftung an Schnittkanten bietet Bandstahl mit Zinküberzügen, die mit edleren Metallen legiert sind, z.B. eisenlegierte Zinküberzüge (Galvannealed Steel).

[0005] Da die Bandstahlproduzenten verstärkt dazu übergehen, neben der Oberflächenveredelung mit metallischen Überzügen weitere Korrosionsbeschichtungen, insbesondere Lackbeschichtungen, in der Bandanlage zu integrieren, besteht dort und in der verarbeitenden Industrie, insbesondere in der automobilen Fertigung, ein erhöhter Bedarf an Korrosionsschutzbehandlungen, die die mit der Schnittkanten- und Kontaktkorrosion verbundenen Probleme in der Lackenthftung effektiv verhindern.

[0006] Im Stand der Technik sind verschiedene Vorbehandlungen beschrieben, die das Problem des Kantenschutzes adressieren. Als wesentliche Strategie wird dabei die Verbesserung der Lackenthftung der organischen Barrierschicht auf dem oberflächenveredelten Bandstahl verfolgt.

[0007] Als nächstliegender Stand der Technik ist die deutsche Offenlegungsschrift DE19733972 anzusehen, die ein Verfahren zur alkalischen passivierenden Vorbehandlung von verzinkten und legierungsverzinkten Stahloberflächen in Bandanlagen beinhaltet. Hier wird das oberflächenveredelte Stahlband mit einem alkalischen Behandlungsmittel enthaltend Magnesium-Ionen, Eisen(III)-Ionen sowie einen Komplexbildner in Kontakt gebracht. Bei dem vorgegebenen pH-Wert von oberhalb

von 9,5 wird die Zinkoberfläche dabei unter Ausbildung der Korrosionsschutzschicht passiviert. Eine derartig passivierte Oberfläche bietet gemäß der Lehre von DE19733972 bereits eine Lackhaftung, die mit Nickel- und Cobalt-haltigen Verfahren vergleichbar ist. Fakultativ können sich dieser Vorbehandlung zur Verbesserung des Korrosionsschutzes weitere Behandlungsschritte wie eine chromfreie Nachpassivierung anschließen, bevor das Lacksystem aufgetragen wird. Dennoch zeigt sich, dass dieses Vorbehandlungssystem die durch die Korrosion an den Schnittkanten hervorgerufene Lackenthaftung nicht zufrieden stellend zu unterbinden vermag.

[0008] Es stellt sich also als Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Vorbehandlung von verzinkten und legierungsverzinkten Stahloberflächen bereitzustellen, welches die von Defekten in der Zinkauflage des Bandstahls ausgehende Lackenthaftung, insbesondere an den Schnittkanten, im Vergleich zum Stand der Technik deutlich verbessert.

[0009] Diese Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur metallisierenden Vorbehandlung von verzinkten und legierungsverzinkten Stahloberflächen, wobei die Zinkoberfläche mit einem wässrigen Mittel (1) in Kontakt gebracht wird, dessen pH-Wert nicht größer als 9 ist, dadurch gekennzeichnet, dass Kationen und/oder Verbindungen eines Metalls (A) im Mittel (1) enthalten sind, deren Redoxpotential E_{Redox} gemessen an einer Metallelektrode des Metalls (A) bei vorgegebener Verfahrenstemperatur und Konzentration an Kationen und/oder Verbindungen des Metalls (A) im wässrigen Mittel (1) anodischer liegt als das Elektrodenpotential E_{Zn} der verzinkten oder legierungsverzinkten Stahloberfläche im Kontakt mit einem wässrigen Mittel (2), welches sich vom Mittel (1) nur dadurch unterscheidet, dass es keine Kationen und/oder Verbindungen des Metalls (A) enthält, wobei die Kationen und/oder Verbindungen des Metalls (A) im Mittel (1) ausgewählt sind aus Kationen und/oder Verbindungen von Zinn in den Oxidationsstufen +II und/oder +IV.

[0010] Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich für sämtliche Metalloberflächen, beispielsweise Bandstahl, und/oder zusammengeführten metallischen Bauteile, die zumindest teilweise auch aus Zinkoberflächen bestehen, beispielsweise Automobilkarosserien. Bevorzugt ist die Werkstoffkombination aus Eisen-haltigen Oberflächen und Zinkoberflächen.

[0011] Unter Vorbehandlung wird im Sinne dieser Erfindung ein der Passivierung mittels anorganischer Barrierschichten (z.B. Phosphatierung, Chromatierung) oder ein der Lackbeschichtung vorausgehender Prozessschritt zur Konditionierung der gereinigten metallischen Oberfläche bezeichnet. Eine solche Konditionierung der Oberfläche bewirkt für das gesamte, am Ende einer Prozesskette zur korrosionsschützenden Oberflächenbehandlung resultierende Schichtsystem eine Verbesserung des Korrosionsschutzes und der Lackhaftung. In der Abbildung 1 sind typische Prozessketten im Sinne der vorliegenden Erfindung zusammengefasst, die

von der erfindungsgemäßen Vorbehandlung in besonderem Maße profitieren.

[0012] In der spezifizierenden Bezeichnung der Vorbehandlung als "metallisierend" ist ein Vorbehandlungsprozess zu verstehen, der unmittelbar eine metallische Abscheidung von Metall-Kationen (A) auf der Zinkoberfläche bewirkt, wobei nach erfolgter metallisierender Vorbehandlung mindestens 50 At.-% des Elements (A) entsprechend der im Beispielteil dieser Anmeldung definierten Analysenmethode auf der Zinkoberfläche im metallischen Zustand vorliegen.

[0013] Das Redoxpotential E_{Redox} wird erfindungsgemäß direkt im Mittel (1) an einer Metallelektrode des Metalls (A) gegenüber einer kommerziellen Standardreferenzelektrode, z.B. Silber-Silberchlorid-Elektrode, gemessen. Beispielsweise in einer elektrochemischen Messkette der folgender Art:

E_{Redox} in Volt: Ag / AgCl / 1M KCl // Metall(A) / M(1)
mit Ag / AgCl / 1M KCl = 0,2368 V gegenüber Standardwasserstoffelektrode (SHE)
mit M(1) das erfindungsgemäße Mittel (1) enthaltend Kationen und/oder Verbindungen des Metalls (A) bezeichnend

[0014] Gleiches gilt für das Elektrodenpotential E_{Zn} , welches an einer Zinkelektrode im Mittel (2), welches sich vom Mittel (1) lediglich durch die Abwesenheit der Kationen und/oder Verbindungen des Metalls (A) unterscheidet, gegenüber einer kommerziellen Standardreferenzelektrode bestimmt wird:

E_{Zn} in Volt: Ag / AgCl / 1M KCl // Zn / M(2)

[0015] Das erfindungsgemäße Verfahren kennzeichnet sich nun dadurch aus, dass eine metallisierende Vorbehandlung der Zinkoberfläche dann erfolgt, wenn das Redoxpotential E_{Redox} anodischer liegt als das Elektrodenpotential E_{Zn} . Dies ist der Fall, wenn $E_{\text{Redox}} - E_{\text{Zn}} > 0$ ist.

[0016] Als elektromotorische Kraft (EMK), also als thermodynamische Triebkraft für die stromlose metallisierende Vorbehandlung, ist die Potentialdifferenz von Redoxpotential E_{Redox} und Elektrodenpotential E_{Zn} gemäß obigen Definitionen anzusehen. Die elektromotorische Kraft (EMK) entspricht dabei einer elektrochemischen Messkette der folgenden Art:

Zn / M(2) // Metall(A) / M(1)
mit M(1) das Mittel (1) enthaltend Kationen und/oder Verbindungen des Metalls (A) bezeichnend, und
mit M(2) das Mittel (2) bezeichnend, welches sich von M(1) nur dadurch unterscheidet, dass es keine Kationen und/oder Verbindungen des Metalls (A) enthält.

[0017] Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es dabei vorteilhaft, wenn das Redoxpotential E_{Redox} der Kat-

ionen und/oder Verbindungen des Metalls (A) im wässrigen Mittel (1) um mindestens +50 mV, vorzugsweise mindestens +100 mV und besonders bevorzugt mindestens +300 mV, aber höchstens +800 mV anodischer liegt als das Elektrodenpotential E_{Zn} der Zinkoberfläche im Kontakt mit dem wässrigen Mittel (2). Ist die EMK kleiner als +50 mV kann eine hinreichende Metallisierung der verzinkten Oberfläche in technisch relevanten Kontaktzeiten nicht erzielt werden, so dass in einer nachfolgenden passivierenden Konversionsbehandlung die Metallaufgabe des Metalls (A) vollständig von der verzinkten Oberfläche entfernt wird und die Wirkung der Vorbehandlung damit aufgehoben wird. Umgekehrt kann eine zu hohe EMK von mehr als +800 mV in kurzen Zeiten zu einer vollständigen und massiven Belegung der verzinkten Oberfläche mit dem Metall (A) führen, so dass in einer nachfolgenden Konversionsbehandlung die gewünschte Ausbildung einer anorganischen korrosionsschützenden und haftvermittelnden Schicht ausbleibt oder zumindest gehindert ist. Es zeigt sich, dass die Metallisierung besonders effektiv ist, wenn die Konzentration an Kationen und/oder Verbindungen des Metalls (A) mindestens 0,001 M und vorzugsweise mindestens 0,01 M beträgt, aber 0,2 M, vorzugsweise 0,1 M nicht überschreitet.

[0018] Des Weiteren sind solche Kationen und/oder Verbindungen des Metalls (A) bevorzugt, die im Mittel (1) sowohl die Bedingung für die elektromotorische Kraft (EMK) wie zuvor beschrieben erfüllen als auch ein Standardpotential E^0_{Me} des Metalls (A) aufweisen, das kathodischer liegt als das Normalpotential $E^0_{H_2}$ der Standardwasserstoffelektrode (SHE), vorzugsweise um mehr als 100 mV, besonders bevorzugt um mehr als 200 mV kathodischer als das Normalpotential $E^0_{H_2}$, wobei sich das Standardpotential E^0_{Me} des Metalls (A) auf die reversible Redoxreaktion $Me^0 \rightarrow Me^{n+} + n e^-$ in einer wässrigen Lösung des Metall-Kations Me^{n+} mit der Aktivität 1 bei 25 °C bezieht.

[0019] Liegt diese zweite Bedingung nicht erfüllt vor, so werden in einer dem erfindungsgemäßen Verfahren nachfolgenden Konversionsbehandlung aufgrund reduzierter Beizraten der Substratoberfläche Passivierungsschichten ausgebildet, die weniger homogen sind und vermehrt Defekte aufweisen. Im Extremfall unterbleibt im nachfolgenden Verfahrensschritt die passivierende Konversion der im erfindungsgemäßen Verfahren vorbehandelten Substratoberfläche. Gleiches gilt für eine der erfindungsgemäßen Vorbehandlung unmittelbar nachfolgenden organischen Beschichtung, die auf einen Selbstabscheidungsprozess beruht, der durch den Beizangriff des Substrates eingeleitet wird (Autophoretische Tauchlackbeschichtung, Abk.: AC für "Autodepositable Coating").

[0020] Vorzugsweise werden im erfindungsgemäßen Vorbehandlungsverfahren zur Erhöhung der Abscheidungsrate der Kationen und/oder Verbindungen des Metalls (A), also der Metallisierung der verzinkten oder legierungsverzinkten Oberfläche, Beschleuniger mit Reduktionswirkung dem wässrigen Mittel (1) hinzugesetzt.

Als mögliche Beschleuniger kommen Oxosäuren von Phosphor oder Stickstoff sowie deren Salze in Frage, wobei mindestens ein Phosphoratom oder Stickstoffatom in einer mittleren Oxidationsstufe vorliegen muss. Derartige Beschleuniger sind beispielsweise Hyposalpetrige Säure, Hyposalpetersäure, Salpetrige Säure, Hypophosphorsäure, Hypodiphosphonsäure, Diphosphor (III, V)-säure, Phosphonsäure, Diphosphonsäure und besonders bevorzugt Phosphinsäure sowie deren Salze.

[0021] Des Weiteren können Beschleuniger eingesetzt werden, die dem Fachmann aus dem Stand der Technik in der Phosphatierung bekannt sind. Diese haben neben ihren Reduktionseigenschaften auch depolarisierende Eigenschaften, d.h. sie wirken als Wasserstofffänger, und begünstigen so zusätzlich die Metallisierung der verzinkten Stahloberfläche. Hierzu gehören Hydrazin, Hydroxylamin, Nitroguanidin, N-Methylmorpholin-N-oxid, Glucoheptonat, Ascorbinsäure und reduzierende Zucker.

[0022] Das molare Verhältnis von Beschleuniger zur Konzentration der Kationen und/oder Verbindungen des Metalls (A) im wässrigen Mittel (1) ist vorzugsweise nicht größer als 2:1, besonders bevorzugt nicht größer als 1:1 und unterschreitet vorzugsweise 1:5 nicht.

[0023] Optional kann das wässrige Mittel (1) im erfindungsgemäßen Verfahren zusätzlich geringe Mengen an Kupfer(II)-Kationen enthalten, die ebenfalls simultan mit den Kationen und/oder Verbindungen des Metalls (A) auf der verzinkten Oberfläche metallisch abgeschieden werden können. Allerdings ist hier zu beachten, dass keine massive, nahezu vollständig oberflächenbedeckende Zementation von Kupfer eintritt, da sonst eine nachfolgende Konversionsbehandlung vollständig unterbunden wird und/oder sich die Lackhaftung deutlich verschlechtert. Daher sollte das wässrige Mittel (1) nicht mehr als 50 ppm, vorzugsweise nicht mehr als 10 ppm, aber mindestens 0,1 ppm Kupfer(II)-Kationen zusätzlich enthalten.

[0024] Darüber hinaus kann das wässrige Mittel (1) für die metallisierende Vorbehandlung zusätzlich Tenside enthalten, die die metallische Oberfläche von Verunreinigungen zu befreien vermag, ohne selbst die Oberfläche durch die Ausbildung kompakter Adsorbatschichten für die Metallisierung zu inhibieren. Hierfür können vorzugsweise Niotenside mit mittleren HLB-Werten von mindestens 8 und höchstens 14 eingesetzt werden.

[0025] Der pH-Wert des wässrigen Mittels (1) ist vorzugsweise nicht kleiner als 4 und vorzugsweise nicht größer als 8, besonders bevorzugt nicht größer als 6.

[0026] Für das erfindungsgemäße Vorbehandlungsverfahren, welches einen Teil der Prozesskette der Oberflächenbehandlung von verzinkten und/oder legierungsverzinkten Stahloberflächen darstellt, sind die in der Bandstahlherstellung und Bandstahlveredelung üblichen Applikationsmethoden praktikabel. Hierzu gehören insbesondere Tauch- und Spritzverfahren. Die Kontaktzeit oder Vorbehandlungsdauer mit dem wässrigen Mittel (1) sollte jedoch mindestens 1 Sekunde, aber nicht länger

als 30 Sekunden, vorzugsweise nicht länger als 10 Sekunden betragen. Innerhalb dieser Kontaktzeit resultieren bei erfindungsgemäßer Ausführung des Verfahrens metallische Überzüge des Metalls (A) mit einer Schichtauflage von vorzugsweise mindestens 1 mg/m², aber von vorzugsweise nicht mehr als 100 mg/m², und besonders bevorzugt von nicht mehr als 50 mg/m². Die metallische Schichtauflage ist im Sinne der vorliegenden Erfindung definiert als flächenbezogener Massenanteil des Elements (A) auf der verzinkten oder legierungsverzinkten Stahloberfläche unmittelbar nach der erfindungsgemäßen Vorbehandlung.

[0027] Sowohl die bevorzugten Kontaktzeiten und Schichtauflagen als auch die bevorzugten Applikationsmethoden gelten ebenso für die erfindungsgemäße Vorbehandlung von aus mehreren metallischen Werkstoffen zusammengeführten Bauteilen, insofern diese zumindest teilweise Zinkoberflächen aufweisen.

[0028] Zum vorliegenden Erfindungsgegenstand gehören auch diejenigen Kombinationen von legierungsverzinkten Stahloberflächen und wässrigen Mittel (1), bei denen ein Legierungsbestandteil der verzinkten Stahloberfläche dasselbe Element (A) darstellt wie das Metall (A) in Form seiner Kationen und/oder Verbindungen im wässrigen Mittel (1).

[0029] Das erfindungsgemäße Vorbehandlungsverfahren ist auf die nachfolgenden Prozessschritte der Oberflächenbehandlung von verzinkten und/oder legierungsverzinkten Stahloberflächen hinsichtlich eines optimierten Korrosionsschutzes und einer hervorragenden Lackhaftung insbesondere an Schnittkanten, Oberflächendefekten und Bimetallkontakten abgestimmt. Konsequenterweise werden von der vorliegenden Erfindung verschiedene Nachbehandlungsverfahren, also Konversions- und Lackbeschichtungen, umfasst, die in Verbindung mit der zuvor beschriebenen Vorbehandlung die gewünschten Ergebnisse hinsichtlich des Korrosionsschutzes liefern. Die Abbildung 1 illustriert verschiedene im Sinne der vorliegenden Erfindung bevorzugte Prozessketten zur korrosionsschützenden Beschichtung von metallischen Oberflächen in der automobilen Fertigung, die bereits beim Stahlerzeuger ("Coit Industry") begonnen und im Lackierbetrieb ("Paint Shop") beim Automobilhersteller fortgesetzt und vollendet werden.

[0030] Die Erfindung betrifft daher in einem weiteren Aspekt die Erzeugung einer passivierenden Konversionsbeschichtung auf der metallisierend vorbehandelten verzinkten und/oder legierungsverzinkten Stahloberfläche mit oder ohne dazwischenliegendem Spül- und/oder Trocknungsschritt (Abbildung 1, Verfahren IIa).

[0031] Hierfür kann eine chromhaltige oder vorzugsweise chromfreie Konversionslösung eingesetzt werden. Bevorzugte Konversionslösungen, mit denen die gemäß der vorliegenden Erfindung vorbehandelten Metalloberflächen vor den Aufbringen einer permanent korrosionsschützenden organischen Beschichtung behandelt werden können, können der DE-A-199 23 084 und der hierin zitierten Literatur entnommen werden. Nach dieser Leh-

re kann ein chromfreies wässriges Konversionsmittel außer Hexafluoro-Anionen von Ti, Si und/oder Zr als weitere Wirkstoffe enthalten: Phosphorsäure, eine oder mehrere Verbindungen von Co, Ni, V, Fe, Mn, Mo oder W, ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares filmbildendes organisches Polymer oder Copolymer und Organophosphonsäuren, die komplexierende Eigenschaften haben. Auf Seite 4 dieses Dokuments ist in Zeilen 17 bis 39 eine ausführliche Liste organischer filmbildender Polymere aufgeführt, die in den genannten Konversionslösungen enthalten sein können.

[0032] Im Anschluss hieran offenbart dieses Dokument eine sehr umfangreiche Liste komplexbildender Organophosphonsäuren als weitere mögliche Komponenten der Konversionslösungen. Konkrete Beispiele dieser Komponenten können der genannten DE-A-199 23 084 entnommen werden.

[0033] Des Weiteren können wasserlösliche und/oder wasserdispergierbare polymere Komplexbildner mit Sauerstoff- und/oder Stickstoff-Liganden auf der Basis von Mannich-Additionsprodukten von Polyvinylphenolen mit Formaldehyd und aliphatischen Aminoalkoholen enthalten sein. Derartige Polymere sind in der Patentschrift US 5,298,289 offenbart.

[0034] Die Verfahrensparameter für eine Konversionsbehandlung im Sinne dieser Erfindung wie beispielsweise Behandlungstemperatur, Behandlungsdauer und Kontaktzeit sind dabei derart zu wählen, dass eine Konversionsschicht erzeugt wird, die pro m² Oberfläche mindestens 0,05, vorzugsweise mindestens 0,2, aber nicht mehr als 3,5, vorzugsweise nicht mehr als 2,0 und besonders bevorzugt nicht mehr als 1,0 mmol des Metalls M enthält, das die wesentliche Komponente der Konversionslösung darstellt. Beispiele für Metalle M sind Cr(III), B, Si, Ti, Zr, Hf. Die Belegungsdichte der Zinkoberfläche mit dem Metall M kann beispielsweise mit einer Röntgenfluoreszenzmethode ermittelt werden.

[0035] In einem besonderen Aspekt eines erfindungsgemäßen Verfahrens (IIa), das eine der metallisierenden Vorbehandlung folgende Konversionsbehandlung umfasst, enthält das chromfreie Konversionsmittel zusätzlich Kupfer-Ionen. Das molare Verhältnis von Metallatomen M ausgewählt aus Zirkon und/oder Titan zu Kupferatomen in einem solchen Konversionsmittel ist dabei vorzugsweise derart gewählt, dass dieses eine Konversionsschicht erzeugt, in der mindestens 0,1, vorzugsweise mindestens 0,3, aber nicht mehr als 2 mmol Kupfer zusätzlich enthalten sind.

[0036] Die vorliegende Erfindung betrifft also auch ein Verfahren (IIa), welches folgende Prozessschritte einschließlich der metallisierenden Vorbehandlung und einer Konversionsbehandlung der verzinkten und/oder legierungsverzinkten Stahloberfläche umfasst:

i) gegebenenfalls Reinigung / Entfettung der Werkstoffoberfläche

ii) metallisierende Vorbehandlung mit einem wäss-

rigen Mittel (1) gemäß der vorliegenden Erfindung

iii) gegebenenfalls Spül- und/oder Trocknungsschritt

iv) chrom(VI)freie Konversionsbehandlung, bei der eine Konversionsschicht erzeugt wird, die pro m² Oberfläche 0,05 bis 3,5 mmol des Metalls M enthält, das die wesentliche Komponente der Konversionslösung darstellt, wobei die Metalle M ausgewählt sind aus Cr(III), B, Si, Ti, Zr, Hf.

[0037] Alternativ kann zu einem Verfahren (IIa), in dem der metallisierenden Vorbehandlung eine Konversionsbehandlung unter Ausbildung einer dünnen amorphen anorganischen Beschichtung folgt, auch ein Verfahren (Abbildung 1, IIb) angewandt werden, in dem der erfindungsgemäßen Metallisierung eine Zinkphosphatierung unter Ausbildung einer kristallinen Phosphatschicht mit einem bevorzugten Schichtgewicht von nicht weniger als 3 g/m² folgt. Bevorzugt gemäß der vorliegenden Erfindung ist jedoch wegen des deutlich geringeren Prozessaufwandes und der deutlichen Verbesserung des Korrosionsschutzes von Konversionsschichten auf verzinkten Oberflächen, die zuvor metallisierend behandelt wurden, ein Verfahren (IIa).

[0038] Darüber hinaus schließen sich der metallisierenden Vorbehandlung und der nachfolgenden Konversionsbehandlung üblicherweise weitere Verfahrensschritte zur Aufbringung zusätzlicher Schichten, insbesondere organischer Lacke oder Lacksysteme an (Abbildung 1, Verfahren III-V).

[0039] Die vorliegende Erfindung betrifft daher in einem weiteren Aspekt ein Verfahren (III), welches die Prozesskette (i-iv) des Verfahrens (II) erweitert, wobei ein organisches Beschichtungsmittel (1) aufgebracht wird, das in einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gelöste oder dispergierte organische Harzkomponenten enthält, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel (1) mindestens folgende organische Harzkomponenten enthält:

- a) als Hydroxylgruppen-haltiger Polyether vorliegendes Epoxidharz auf Basis eines Bisphenol-Epichlorhydrin-Polykondensationsproduktes,
- b) blockiertes aliphatisches Polyisocyanat,
- c) nicht blockiertes aliphatisches Polyisocyanat,
- d) mindestens eine Reaktionskomponente ausgewählt aus Hydroxylgruppen-haltigen Polyestern und Hydroxylgruppen-haltigen Poly(meth)acrylaten.

[0040] Bei der Komponente a) handelt es sich um ein durchreagiertes Polykondensationsprodukt von Epichlorhydrin und einem Bisphenol. Dieses weist im Wesentlichen keine Epoxidgruppen als reaktive Gruppen mehr auf. Das Polymer liegt dann in Form eines Hydroxylgruppen-haltigen Polyethers vor, der über diese Hydroxylgruppen Vernetzungsreaktionen mit beispielsweise Polyisocyanaten eingehen kann.

[0041] Die Bisphenol-Komponente dieses Polymers kann beispielsweise ausgewählt sein aus Bisphenol A und Bisphenol F. Die mittlere Molmasse (gemäß Herstellerangaben, beispielsweise bestimmbar durch Gelpermeationschromatographie) liegt vorzugsweise im Bereich von 20.000 bis 60.000, insbesondere im Bereich von 30.000 bis 50.000. Die OH-Zahl liegt vorzugsweise im Bereich von 170 bis 210 und insbesondere im Bereich von 180 bis 200. Insbesondere sind Polymere bevorzugt, deren Hydroxylgehalt bezogen auf das Estherharz im Bereich von 5 bis 7 Gew.-% liegt.

[0042] Die aliphatischen Polyisocyanate b) und c) basieren vorzugsweise auf HDI, insbesondere auf HDI-Trimer. Als Blockierungsmittel in dem blockierten aliphatischen Polyisocyanat b) können die üblichen Polyisocyanat-Blockierungsmittel eingesetzt sein. Beispielsweise seien genannt: Butanonoxim, Dimethylpyrazol, Malonester, Diisopropylamin/Malonester, Diisopropylamin/Triazol sowie ϵ -Caprolactam. Bevorzugt wird eine Kombination von Malonester und Diisopropylamin als Blockierungsmittel verwendet.

[0043] Der Gehalt an blockierten NCO-Gruppen der Komponente b) liegt vorzugsweise im Bereich von 8 bis 10 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 8,5 bis 9,5 Gew.-%. Das Äquivalentgewicht liegt vorzugsweise im Bereich von 350 bis 600, insbesondere im Bereich von 450 bis 500 g/mol.

[0044] Das nicht-blockierte aliphatische Polyisocyanat c) hat vorzugsweise ein Äquivalentgewicht im Bereich von 200 bis 250 g/mol und einen NCO-Gehalt im Bereich von 15 bis 23 Gew.-%. Beispielsweise kann ein aliphatisches Polyisocyanat ausgewählt werden, das ein Äquivalentgewicht im Bereich von 200 bis 230 g/mol, insbesondere im Bereich von 210 bis 220 g/mol und einen NCO-Gehalt im Bereich von 18 bis 22 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 19 bis 21 Gew.-% aufweist. Ein weiteres geeignetes aliphatisches Polyisocyanat hat beispielsweise ein Äquivalentgewicht im Bereich von 220 bis 250 g/mol, insbesondere im Bereich von 230 bis 240 g/mol und einen NCO-Gehalt im Bereich von 15 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 16,5 bis 19 Gew.-%. Dabei kann jedes dieser genannten aliphatischen Polyisocyanate die Komponente c) darstellen. Als Komponente c) kann jedoch auch ein Gemisch dieser beiden Polyisocyanate vorliegen. Setzt man ein Gemisch der beiden genannten Polyisocyanate ein, so liegt das Mengenverhältnis des erstgenannten Polyisocyanats zum letztgenannten Polyisocyanat für die Komponente c) vorzugsweise im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 3.

[0045] Die Komponente d) ist ausgewählt aus Hydroxylgruppen-haltigen Polyestern und Hydroxylgruppen-haltigen Poly(meth)acrylaten. Beispielsweise kann ein Hydroxylgruppenhaltiges Poly(meth)acrylat mit einer Säurezahl im Bereich von 3 bis 12, insbesondere im Bereich von 4 bis 9 mg KOH/g eingesetzt werden. Der Gehalt an Hydroxylgruppen liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 5 und insbesondere im Bereich von 2 bis 4 Gew.-%. Das Äquivalentgewicht liegt vorzugsweise im

Bereich von 500 bis 700, insbesondere im Bereich von 550 bis 600 g/mol.

[0046] Setzt man als Komponente d) einen Hydroxylgruppen-haltigen Polyester ein, so kann man hierfür einen verzweigten Polyester mit einem Äquivalentgewicht im Bereich von 200 bis 300, insbesondere im Bereich von 240 bis 280 g/mol auswählen. Weiterhin ist beispielsweise ein schwach verzweigter Polyester mit einem Äquivalentgewicht im Bereich von 300 bis 500, insbesondere im Bereich von 350 bis 450 g/mol geeignet. Diese unterschiedlichen Polyester-Typen können jedes für sich oder als Gemisch die Komponente d) bilden. Selbstverständlich kann als Komponente d) auch eine Mischung von Hydroxylgruppen-haltigen Polyestern und Hydroxylgruppen-haltigen Poly(meth)acrylaten vorliegen.

[0047] Das Beschichtungsmittel (1) im erfindungsgemäße Verfahren (III) enthält also sowohl ein blockiertes aliphatisches Polyisocyanat b) als auch ein nicht-blockiertes aliphatisches Polyisocyanat c). Als potenzielle Reaktionskomponenten für diese beiden Polyisocyanat-Typen stehen die Hydroxylgruppen-haltigen Komponenten a) und d) zur Verfügung. Durch mögliche Reaktion jeder der Komponenten a) und d) mit jeder der Komponenten b) und c) entsteht beim Aushärten des Mittels (2) ein komplexes Polymer-Netzwerk aus Polyurethanen. Zusätzlich können in dem Fall, dass als Komponente d) Hydroxylgruppen-haltige Poly(meth)acrylate eingesetzt werden, weitere Vernetzungen über die Doppelbindungen dieser Komponenten eintreten. Soweit nicht alle Doppelbindungen der Poly(meth)acrylate beim Aushärten vernetzen, können insbesondere oberflächlich vorhandene Doppelbindungen eine verbesserte Verknüpfung zu einem nachträglich aufgetragenen Lack bewirken, falls dieser ebenfalls Komponenten mit polymerisierbaren Doppelbindungen enthält. Unter diesem Gesichtspunkt ist es bevorzugt, dass die Komponente d) zumindest teilweise aus Hydroxylgruppen-haltigen Poly(meth)acrylaten besteht.

[0048] Beim Aushärten des Beschichtungsmittels (1) im erfindungsgemäßen Verfahren (III) ist zu erwarten, dass zunächst das nicht-blockierte aliphatische Polyisocyanat c) mit einer oder beiden der Komponenten a) und d) reagiert. Sofern die Hydroxylgruppen der Komponenten d) reaktiver sind als diejenigen der Komponente a), tritt beim Aushärten zunächst bevorzugt eine Reaktion der Komponente c) mit der Komponente d) ein.

[0049] Dem gegenüber reagiert das blockierte aliphatische Polyisocyanat b) erst dann mit einer oder beiden der Komponenten a) und d), wenn die Deblockierungstemperatur erreicht ist. Zur Polyurethanbildung steht dann nur noch derjenige der Reaktionspartner a) und d) zur Verfügung, der die weniger reaktionsfreudigen OH-Gruppen aufweist. Für das sich ausbildende Polyurethan-Netzwerk bedeutet dies beispielsweise, dass dann, wenn die OH-Gruppen der Komponenten a) reaktionsträger sind als diejenigen der Komponenten d), sich zwei Polyurethan-Netzwerke aus der Reaktion der Komponenten c) und d) einerseits und der Komponenten a)

und b) andererseits aufbauen.

[0050] Das Beschichtungsmittel (1) im erfindungsgemäßen Verfahren (III) enthält die Komponenten a) und b) einerseits und c) und d) andererseits vorzugsweise in folgenden relativen Gewichtsverhältnissen:

$$a) : b) = 1:0,8 \text{ bis } 1 : 1,3$$

$$c) : d) = 1 : 1,4 \text{ bis } 1 : 2,3$$

[0051] Die Komponenten a) und d) einerseits sowie b) und c) andererseits liegen vorzugsweise in folgendem relativen Gewichtsverhältnis vor:

$$a) : d) = 1 : 2 \text{ bis } 1:6 \text{ und (vorzugsweise } 1 : 3 \text{ bis } 1 : 5)$$

$$b) : c) = 1 : 0,5 \text{ bis } 1 : 5 \text{ (vorzugsweise } 1 : 1 \text{ bis } 1 : 3).$$

[0052] Bevorzugte absolute Mengenbereiche der genannten vier Komponenten a) bis d) werden weiter unten angegeben, da diese von der Dichte fakultativ vorhandener Leitfähigkeitspigmente (Abbildung 1, Verfahren IIIb) abhängen. Vorzugsweise enthält das Beschichtungsmittel (1) zusätzlich zu den Komponenten a) bis d) ein Leitfähigkeitspigment oder eine Mischung von Leitfähigkeitspigmenten. Diese können eine relativ geringe Dichte wie beispielsweise Ruß und Graphit oder eine relativ hohe Dichte wie beispielsweise metallisches Eisen aufweisen. Der Absolutgehalt des Beschichtungsmittels (1) an Leitfähigkeitspigmenten hängt von deren Dichte ab, da es für die Wirkung als Leitfähigkeitspigment weniger auf den Massenanteil als vielmehr auf den Volumenanteil des Leitfähigkeitspigments in der ausgehärteten Beschichtung ankommt.

[0053] Allgemein gilt, dass das Beschichtungsmittel (1), bezogen auf die Gesamtmasse des Mittels, (0,8 bis 8), p Gew.-% an Leitfähigkeitspigment enthält, wobei p die Dichte des Leitfähigkeitspigments oder die mittlere Dichte der Mischung von Leitfähigkeitspigmenten in g/cm³ bedeutet. Vorzugsweise enthält das Beschichtungsmittel (1) bezogen auf seine Gesamtmasse (2 bis 6), p Gew.-% an Leitfähigkeitspigment.

[0054] Beispielsweise bedeutet dies: Enthält das Beschichtungsmittel (1) als Leitfähigkeitspigment nur Graphit mit einer Dichte von 2,2 g/cm², so enthält es vorzugsweise mindestens 1,76, insbesondere mindestens 4,4 Gew.-% und vorzugsweise nicht mehr als 17,6, insbesondere nicht mehr als 13,2 Gew.-% Graphit. Wird Eisenpulver mit einer Dichte von 7,9 g/cm² als alleiniges Leitfähigkeitspigment verwendet, enthält das Beschichtungsmittel (1), bezogen auf seine Gesamtmasse, vorzugsweise mindestens 6,32, insbesondere mindestens 15,8 Gew.-% und nicht mehr als 63,2, insbesondere nicht mehr als 47,4 Gew.-% Entsprechend errechnen sich die Gew.-Anteile, wenn als Leitfähigkeitspigment beispielsweise ausschließlich MoS₂ mit einer Dichte von 4,8 g/cm³, Aluminium mit einer Dichte von 2,7 g/cm³ oder Zink mit einer Dichte von 7,1 g/cm³ eingesetzt wird.

[0055] Es kann jedoch zu einer günstigen Eigenschaft-Kombination kommen, wenn das Beschichtungsmit-

tel (1) nicht nur ein einziges Leitfähigkeitspigment, sondern eine Mischung aus mindestens zwei Leitfähigkeitspigmenten enthält, die sich dann vorzugsweise in ihrer Dichte stark unterscheiden. Beispielsweise kann eine Mischung eingesetzt werden, bei der der erste Mischungs-partner ein leichtes Leitfähigkeitspigment wie beispielsweise Ruß, Graphit oder Aluminium und der zweite Partner der Mischung ein schweres Leitfähigkeitspigment wie beispielsweise Zink oder Eisen darstellt. In diesen Fällen wird für die Dichte ρ in der vorstehend genannten Formel die mittlere Dichte der Mischung eingesetzt, die sich aus den Gew.-Anteilen der Komponenten in der Mischung und aus ihrer jeweiligen Dichte errechnen lässt.

[0056] Demgemäß ist eine spezielle Ausführungsform eines Beschichtungsmittels (1) im Verfahren (IIIb) dadurch gekennzeichnet, dass es sowohl ein Leitfähigkeitspigment mit einer Dichte von kleiner als 3 g/cm^3 als auch ein Leitfähigkeitspigment mit einer Dichte von größer als 4 g/cm^3 enthält, wobei die Gesamtmenge an Leitfähigkeitspigment, bezogen auf die Gesamtmasse des Mittels (2), $(0,8 \text{ bis } 8) \cdot \rho \text{ Gew.-%}$ beträgt, wobei ρ die mittlere Dichte der Mischung der Leitfähigkeitspigmente in g/cm^3 bedeutet.

[0057] Beispielsweise kann das Beschichtungsmittel (1) als Leitfähigkeitspigment eine Mischung aus Ruß oder Graphit einerseits und Eisenpulver andererseits enthalten. Dabei können die Gewichtsverhältnisse von Ruß und/oder Graphit einerseits und Eisen andererseits im Bereich von $1 : 0,1$ bis $1 : 10$, insbesondere im Bereich von $1 : 0,5$ bis $1 : 2$ liegen.

[0058] Das Beschichtungsmittel (1) kann also als leichtes elektrisch leitfähiges Pigment Aluminiumflocken, Graphit und/oder Ruß enthalten. Dabei ist die Verwendung von Graphit und/oder Ruß bevorzugt. Ruß und insbesondere Graphit bewirken nicht nur eine elektrische Leitfähigkeit der erhaltenen Beschichtung, sondern tragen auch dazu bei, dass diese Schicht eine erwünschte geringe Mohs'sche Härte von nicht mehr als 4 aufweist und gut umformbar ist. Insbesondere die Schmierwirkung von Graphit trägt zu einem verringerten Verschleiß der Umformwerkzeuge bei. Diese Wirkung kann noch gefördert werden, indem man zusätzlich Pigmente mit Schmierwirkung wie beispielsweise Molybdänsulfid mit einsetzt. Als weitere Gleitmittel oder Umformhilfen kann das Beschichtungsmittel (1) Wachse und/oder Teflon enthalten.

[0059] Das elektrisch leitfähige Pigment mit einem spezifischen Gewicht von maximal 3 g/cm^3 kann in Form kleiner Kugeln oder Aggregate solcher Kugeln vorliegen. Dabei ist es bevorzugt, dass die Kugeln bzw. die Aggregate dieser Kugeln einen Durchmesser von weniger als $2 \text{ }\mu\text{m}$ aufweisen. Vorzugsweise liegen diese elektrisch leitfähigen Pigmente jedoch in Form von Plättchen vor, deren Dicke vorzugsweise geringer ist als $2 \text{ }\mu\text{m}$.

[0060] Das Beschichtungsmittel (1) im erfindungsgemäßen Verfahren (III) enthält zumindest die weiter oben beschriebenen Harzkomponenten sowie Lösungsmittel. Die Harzkomponenten a) bis d) liegen in ihrer Handels-

form in der Regel als Lösung bzw. Dispersion in organischen Lösungsmitteln vor. Das hieraus zubereitete Beschichtungsmittel (1) enthält dann ebenfalls diese Lösungsmittel.

[0061] Diese sind erwünscht, um trotz der zusätzlichen Anwesenheit des elektrisch leitfähigen Pigments wie beispielsweise Graphit und ggf. weiterer Pigmente wie insbesondere Korrosionsschutzpigmente eine Viskosität einzustellen, die es erlaubt, das Beschichtungsmittel (1) im Coil-Coating-Verfahren auf das Substrat aufzubringen. Erforderlichenfalls kann zusätzlich Lösungsmittel zugesetzt werden. Die chemische Natur der Lösungsmittel ist in der Regel durch die Wahl der Rohstoffe, die das entsprechende Lösungsmittel enthalten, vorgegeben. Beispielsweise kann als Lösungsmittel vorliegen: Cyclohexanon, Diacetonalkohol, Diethylen glykolmonobutyletheracetat, Diethylen glykol, Propylen glykolmethylether, Propylen glykol-n-Butylether, Methoxypropylacetat, n-Butylacetat, Xylol, Glutarsäuredimethylester, Adipinsäuredimethylester und/oder Bernsteinsäuredimethylester.

[0062] Der bevorzugte Anteil an Lösungsmittel einerseits und organischen Harzkomponenten andererseits in dem Beschichtungsmittel (1) hängt, wenn man ihn in Gew.-% ausdrückt, von dem Anteil an Leitfähigkeitspigment in Gew.-% in dem Beschichtungsmittel (1) ab. Je höher die Dichte des Leitfähigkeitspigments, desto höher ist dessen bevorzugter Gewichtsanteil an dem gesamten Beschichtungsmittel (1), und desto geringer sind die Gewichtsanteile an Lösungsmittel und Harzkomponenten. Die bevorzugten Gew.-Anteile von Lösungsmittel und Harzkomponenten hängen daher von der Dichte ρ des eingesetzten Leitfähigkeitspigments bzw. der mittleren Dichte ρ einer Mischung von Leitfähigkeitspigmenten ab.

[0063] Allgemein gilt für das Beschichtungsmittel (1) im erfindungsgemäßen Verfahren (III), dass es vorzugsweise, bezogen auf die Gesamtmasse des Beschichtungsmittels (1), $[(25 \text{ bis } 60) \cdot \text{Anpassungsfaktor}] \text{ Gew.-%}$, vorzugsweise $[(35 \text{ bis } 55) \cdot \text{Anpassungsfaktor}] \text{ Gew.-%}$ organisches Lösungsmittel und $[(20 \text{ bis } 45) \cdot \text{Anpassungsfaktor}] \text{ Gew.-%}$, vorzugsweise $[(25 \text{ bis } 40) \cdot \text{Anpassungsfaktor}] \text{ Gew.-%}$, organische Harzkomponenten enthält, wobei die Summe der Gewichtsprozentanteile von organischer Harzkomponente und Lösungsmittel nicht größer als $[93 \cdot \text{Anpassungsfaktor}] \text{ Gew.-%}$, vorzugsweise nicht größer als $[87 \cdot \text{Anpassungsfaktor}] \text{ Gew.-%}$ ist und wobei der Anpassungsfaktor $[100 - 2,8\rho]$: $93,85$ ist und ρ die Dichte des Leitfähigkeitspigments oder die mittlere Dichte der Mischung von Leitfähigkeitspigmenten in g/cm^3 bedeutet.

[0064] Hinsichtlich der einzelnen Harzkomponente a) gilt vorzugsweise, dass das Beschichtungsmittel (1), bezogen auf die Gesamtmasse des Beschichtungsmittels (1), $[(2 \text{ bis } 8) \cdot \text{Anpassungsfaktor}] \text{ Gew.-%}$, vorzugsweise $[(3 \text{ bis } 5) \cdot \text{Anpassungsfaktor}] \text{ Gew.-%}$ der Harzkomponente a) enthält, wobei der Anpassungsfaktor $[100 - 2,8\rho]$: $93,85$ ist und ρ die Dichte des Leitfähigkeitspigments oder die mittlere Dichte der Mischung von Leitfähigkeits-

spigmenten in g/cm^3 bedeutet. Aus dem Mengenanteil der Harzkomponente a) lassen sich mit den weiter oben angegebenen bevorzugten Mengenverhältnissen der einzelnen Harzkomponenten die bevorzugten Mengenanteile der Harzkomponenten b) bis d) im Beschichtungsmittel (1) berechnen. Beispielsweise kann der Anteil der Komponenten b) an der Gesamtmasse des Beschichtungsmittels [(2 bis 9) · Anpassungsfaktor] Gew.-%, vorzugsweise [(3 bis 6) · Anpassungsfaktor] Gew.-% betragen, der Anteil der Harzkomponenten c) [(4 bis 18) · Anpassungsfaktor] Gew.-%, vorzugsweise [(6 bis 12) · Anpassungsfaktor] Gew.-% und der Anteil der Harzkomponenten d) [(7 bis 30) · Anpassungsfaktor] Gew.-%, vorzugsweise [(10 bis 20) · Anpassungsfaktor] Gew.-%. Der "Anpassungsfaktor" hat dabei die vorstehend angegebene Bedeutung.

[0065] Weiterhin ist es bevorzugt, dass die Schicht b) zusätzlich Korrosionsinhibitoren und/oder Korrosionsschutzpigmente enthält. Hierbei können Korrosioninhibitoren oder Korrosionsschutzpigmente eingesetzt werden, die im Stand der Technik für diesen Zweck bekannt sind. Beispielsweise genannt seien: Magnesiumoxidpigmente, insbesondere in nanoskaliger Form, feinteiliges und sehr feinteiliges Bariumsulfat oder Korrosionsschutzpigmente basieren auf Calciumsilicat. Der bevorzugte Gewichtsanteil der Korrosionsschutzpigmente an der Gesamtmasse des Beschichtungsmittels (1) hängt wiederum von der Dichte der eingesetzten Korrosionsschutzpigmente ab. Vorzugsweise enthält das Beschichtungsmittel (1) im erfindungsgemäßen Verfahren (III), bezogen auf die Gesamtmasse des Beschichtungsmittels, [(5 bis 25) · Anpassungsfaktor] Gew.-%, insbesondere [(10 bis 20) · Anpassungsfaktor] Gew.-% Korrosionsschutzpigment, wobei der Anpassungsfaktor [100-2,8p]:93,85 ist und ρ die Dichte des Leitfähigkeitspigments oder die mittlere Dichte der Mischung von Leitfähigkeitspigmenten in g/cm^3 bedeutet.

[0066] Die mechanischen und chemischen Eigenschaften der nach dem Einbrennen des Beschichtungsmittels (1) im erfindungsgemäßen Verfahren (III) erhaltenen Beschichtung können weiterhin dadurch verbessert werden, dass diese zusätzlich Füllstoffe enthält. Beispielsweise können diese ausgewählt sein aus Kieselsäuren oder Siliziumoxiden (gegebenenfalls hydrophobiert), Aluminiumoxiden (einschließlich basischen Aluminiumoxid), Titandioxid und Bariumsulfat. Hinsichtlich deren bevorzugten Mengen gilt, dass das Beschichtungsmittel (1) [(0,1 bis 3) · Anpassungsfaktor] Gew.-%, vorzugsweise [(0,4 bis 2) · Anpassungsfaktor] Gew.-% Füllstoff ausgewählt aus Kieselsäuren bzw. Siliziumoxiden, Aluminiumoxiden, Titandioxid und Bariumsulfat enthält, wobei der Anpassungsfaktor [100-2,8 p]:93,85 ist und ρ die Dichte des Leitfähigkeitspigments oder die mittlere Dichte der Mischung von Leitfähigkeitspigmenten in g/cm^3 bedeutet.

[0067] Werden Gleitmittel oder Umformhilfen zusätzlich mit eingesetzt, so gilt, dass das Beschichtungsmittel (1) bezogen, auf seine Gesamtmasse, Gleitmittel oder

Umformhilfen, vorzugsweise ausgewählt aus Wachsen, Molybdänsulfid und Teflon, vorzugsweise in einer Menge von [(0,5 bis 20) · Anpassungsfaktor], insbesondere in einer Menge von [(1 bis 10) · Anpassungsfaktor] Gew.-% enthält, wobei der Anpassungsfaktor [100-2,8p]:93,85 ist und ρ die Dichte des Leitfähigkeitspigments oder die mittlere Dichte der Mischung von Leitfähigkeitspigmenten in g/cm^3 bedeutet.

[0068] Das erfindungsgemäße Verfahren (III), welches die Aufbringung organischer Lacke mit umfasst, besteht demgemäß aus folgender Prozesskette:

i) gegebenenfalls Reinigung / Entfettung der Werkstoffoberfläche

ii) metallisierende Vorbehandlung mit einem wässrigen Mittel (1) gemäß der vorliegenden Erfindung

iii) gegebenenfalls Spül- und/oder Trocknungsschritt

iv) chrom(VI)freie Konversionsbehandlung, bei der eine Konversionsschicht erzeugt wird, die pro m^2 Oberfläche 0,01 bis 0,7 mmol des Metalls M enthält, das die wesentliche Komponente der Konversionslösung darstellt, wobei die Metalle M ausgewählt sind aus Cr(III), B, Si, Ti, Zr, Hf.

v) gegebenenfalls Spül- und/oder Trocknungsschritt

vi) Beschichtung mit einem Beschichtungsmittel (1) gemäß vorstehender Beschreibung und Aushärten bei einer Substrattemperatur im Bereich von 120 bis 260 °C, vorzugsweise im Bereich von 150 bis 170 °C.

[0069] Dabei führt man vorzugsweise sämtliche Schritte (i-vi) als Bandbehandlungsverfahren durch, wobei man im Schritt (vi) das flüssige Beschichtungsmittel (1) in einer solchen Menge aufbringt, dass man nach dem Aushärten die gewünschte Schichtdicke im Bereich von 0,5 bis 10 μm erhält. Vorzugsweise wird also das Beschichtungsmittel (1) im so genannten Coil-Coating-Verfahren aufgebracht. Hierbei werden laufende Metallbänder kontinuierlich beschichtet. Das Beschichtungsmittel (1) kann dabei nach unterschiedlichen Verfahren aufgetragen werden, die im Stand der Technik geläufig sind. Beispielsweise können Auftragswalzen verwendet werden, mit denen sich direkt die erwünschte Nassfilmdicke einstellen lässt. Alternativ hierzu kann man das Metallband in das Beschichtungsmittel (1) eintauchen oder es mit dem Beschichtungsmittel (1) besprühen, wonach man mit Hilfe von Abquetschwalzen die erwünschte Nassfilmdicke einstellt.

[0070] Sofern Metallbänder beschichtet werden, die unmittelbar zuvor mit einer Metallaufgabe, beispielsweise mit Zink oder Zinklegierungen, elektrolytisch oder im Schmelztauchverfahren überzogen wurden, ist eine Reinigung der Metalloberflächen vor der Durchführung der metallisierenden Vorbehandlung (ii) nicht erforderlich.

Sind die Metallbänder jedoch bereits gelagert worden und insbesondere mit Korrosionsschutzölen versehen, ist ein Reinigungsschritt (i) notwendig, bevor man den Schritt (ii) durchführt.

[0071] Nach dem Auftragen des flüssigen Beschichtungsmittels (1) im Schritt (vi) wird das beschichtete Blech auf die erforderliche Trocknungs- bzw. Vernetzungstemperatur für die organische Beschichtung erwärmt. Das Erwärmen des beschichteten Substrats auf die erforderliche Substrattemperatur ("Peak-metal-temperature" = TMP) im Bereich von 120 bis 260°C, vorzugsweise im Bereich von 150 bis 170°C kann in einem aufgeheizten Durchlaufofen erfolgen. Das Behandlungsmittel kann jedoch auch durch Infrarotstrahlung, insbesondere durch nahe Infrarotstrahlung, auf die entsprechende Trocknungs- bzw. Vernetzungstemperatur gebracht werden.

[0072] Derart vorbeschichtete Metallbleche werden in der automobilen Fertigung für die Herstellung von Karosserien entsprechend zugeschnitten und umgeformt. Das zusammengefügte Bauteil bzw. die zusammengefügte Rohkarosse weist folglich ungeschützte Schnittkanten auf, die zusätzlich korrosionsschützend behandelt werden müssen. Im sogenannten "Paint Shop" erfolgt daher eine weitere korrosionsschützende Behandlung und letztendlich die Realisierung des automobiltypischen Lackaufbaus.

[0073] Die vorliegende Erfindung betrifft daher in einem weiteren Aspekt ein Verfahren (IV), welches die Prozesskette (i-vi) des Verfahrens (III) erweitert, wobei zunächst auf den freiliegenden Metalloberflächen, insbesondere auf den Schnittkanten, eine kristalline Phosphatschicht abgeschieden wird, um anschließend mittels Tauchlack einen finalen Korrosionsschutz, insbesondere Schutz vor Unterwanderung des Lacksystems an den Schnittkanten zu realisieren. Für den Fall, dass die Erstbeschichtung im Verfahren (III) mit einem organischen Beschichtungsmittel (1) zu einer leitfähigen Beschichtung führt, kann das gesamte metallische Bauteil einschließlich der phosphatierten Schnittkanten und der im Verfahren (III) erstbeschichteten Flächen elektrotauchlackiert werden (Abbildung 1, Verfahren IVb). Bei nicht ausreichender Leitfähigkeit der Erstbeschichtung werden ausschließlich die phosphatierten Schnittkanten elektrotauchlackiert, ohne dass ein weiterer Lackaufbau auf den erstbeschichteten Flächen realisiert wird. Gleiches gilt, wenn die Schnittkanten nicht phosphatiert, aber mit einem selbstabscheidenden Tauchlack (AC) beschichtet werden (Abbildung 1, Verfahren IVc). Die vorliegende Erfindung zeichnet sich jedoch dadurch aus, dass die erfindungsgemäß metallisierend vorbehandelten Zinkoberflächen insbesondere die Kantenkorrosion hervorragend unterbinden. In einer erfindungsgemäßen Prozesskette, die die Elektrotauchlackierung (KTL, ATL) im Verfahren (IV) und die Auftragung weiterer Lackschichten in einem Verfahren (V) umfasst, kann daher die Menge an abgeschiedenen Tauchlack pro m² des Bauteils bestehend aus erfindungsgemäß vorbehandel-

ten Zinkoberflächen (Abbildung 1, Verfahren I) und/oder die Menge an aufzutragendem Füller, welcher vor allem die Aufgabe hat, die Karosseriebleche vor Steinschlag zu schützen und vorhandene Unebenheiten der Metalloberfläche auszugleichen, in der Zweitbeschichtung (Abbildung 1, Verfahren V) deutlich verringert werden, ohne dass ein Verlust an Performance hinsichtlich Korrosionsschutz und Lackhaftung die Folge ist.

[0074] Die vorliegende Erfindung betrifft in einem weiteren Aspekt die verzinkte und/oder legierungsverzinkte Stahloberfläche sowie das metallische Bauteil, welches zumindest teilweise aus einer Zinkoberfläche besteht, das gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren mit dem wässrigen Mittel (1) metallisierend vorbehandelt ist oder nachfolgend dieser Vorbehandlung mit weiteren passivierenden Konversionsschichten und/oder Lacken, z.B. entsprechend der erfindungsgemäßen Verfahren (II-IV), beschichtet ist.

[0075] Eine derartig behandelte Stahloberfläche oder behandeltes Bauteil findet Verwendung im Karosseriebau bei der automobilen Fertigung, im Schiffsbau, im Baugewerbe sowie für die Herstellung Weißer Ware.

25 Patentansprüche

1. Verfahren zur metallisierenden Vorbehandlung von verzinkten oder legierungsverzinkten Stahloberflächen, wobei die verzinkte oder legierungsverzinkte Stahloberfläche mit einem wässrigen Mittel (1) in Kontakt gebracht wird, dessen pH-Wert nicht größer als 9 ist, **dadurch gekennzeichnet**, wobei Kationen und/oder Verbindungen eines Metalls (A) im Mittel (1) enthalten sind, deren Redoxpotential E_{Redox} gemessen an einer Metallelektrode des Metalls (A) bei vorgegebener Verfahrenstemperatur und Konzentration an Kationen und/oder Verbindungen des Metalls (A) im wässrigen Mittel (1) anodischer liegt als das Elektrodenpotential E_{Zn} der verzinkten oder legierungsverzinkten Stahloberfläche im Kontakt mit einem wässrigen Mittel (2), welches sich vom Mittel (1) nur **dadurch** unterscheidet, dass es keine Kationen und/oder Verbindungen des Metalls (A) enthält, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kationen und/oder Verbindungen des Metalls (A) im Mittel (1) ausgewählt sind aus Kationen und/oder Verbindungen von Zinn in den Oxidationsstufen +II und/oder +IV.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Redoxpotential E_{Redox} der Kationen und/oder Verbindungen des Metalls (A) im wässrigen Mittel (1) um mindestens +50 mV, vorzugsweise mindestens +100 mV und besonders bevorzugt mindestens +300 mV, aber höchstens +800 mV anodischer liegt als das Elektrodenpotential E_{Zn} der verzinkten oder legierungsverzinkten Stahloberfläche im Kontakt mit dem wässrigen Mittel (2).

3. Verfahren gemäß einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration an Kationen und/oder Verbindungen des Metalls (A) mindestens 0,001 M und vorzugsweise mindestens 0,01 M beträgt, aber 0,2 M, vorzugsweise 0,1 M nicht überschreitet. 5
4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der pH-Wert des wässrigen Mittels nicht kleiner als 4 und nicht größer als 8, vorzugsweise nicht größer als 6 ist. 10
5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wässrige Mittel zusätzlich Beschleuniger ausgewählt aus Oxosäuren von Phosphor oder Stickstoff sowie deren Salzen enthält, wobei mindestens ein Phosphoratom oder Stickstoffatom in einer mittleren Oxidationsstufe vorliegt. 15
6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wässrige Mittel zusätzlich Beschleuniger ausgewählt aus Hydrazin, Hydroxylamin, Nitroguanidin, N-Methylmorpholin-N-oxid, Glucoheptonat, Ascorbinsäure und reduzierenden Zuckern enthält. 20
7. Verfahren gemäß einem oder beiden der Ansprüche 5 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das molare Verhältnis von Beschleuniger zur Konzentration der Kationen und/oder Verbindungen des Metalls (A) nicht größer ist als 2:1, vorzugsweise nicht größer als 1:1, aber 1:5 nicht unterschreitet. 25
8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wässrige Mittel zusätzlich nicht mehr als 50 ppm, vorzugsweise nicht mehr als 10 ppm, aber mindestens 0,1 ppm Kupfer(II)-Kationen enthält. 30
9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wässrige Mittel zusätzlich Tenside enthält. 35
10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die verzinkte oder legierungsverzinkte Stahloberfläche mit dem wässrigen Mittel für mindestens 1 Sekunde, aber nicht länger als 30 Sekunden, vorzugsweise nicht länger als 10 Sekunden in Kontakt gebracht wird. 40
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach dem in Kontakt Bringen der verzinkten oder legierungsverzinkten Stahloberfläche mit dem wässrigen Mittel ein metallischer Überzug mit Metall (A) in einer Schichtauflage von mindestens 1 mg/m², aber nicht mehr als 100 mg/m², vorzugsweise nicht mehr als 50 mg/m² vorliegt. 45
12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach dem in Kontakt Bringen der verzinkten oder legierungsverzinkten Stahloberfläche mit dem wässrigen Mittel mit oder ohne dazwischenliegendem Spül- und/oder Trocknungsschritt eine passivierende Konversionsbehandlung der metallisierend vorbehandelten verzinkten oder legierungsverzinkten Stahloberfläche erfolgt. 50
13. Verfahren gemäß Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** weitere Verfahrensschritte zur Aufbringung zusätzlicher Schichten, insbesondere organischer Lacke oder Lacksysteme folgen. 55
14. Metallisches Bauteil bestehend zumindest teilweise aus einer verzinkten oder legierungsverzinkten Stahloberfläche metallisiert gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11.
15. Metallisches Bauteil gemäß Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** weitere Schichten, insbesondere Konversionsschichten und/oder Lacke aufgebracht sind.

Abbildung 1

Übersichtsdiagramm über bevorzugte korrosionsschützende Beschichtungsverfahren, die auf der erfindungsgemäßen metallisierenden Vorbehandlung basieren.

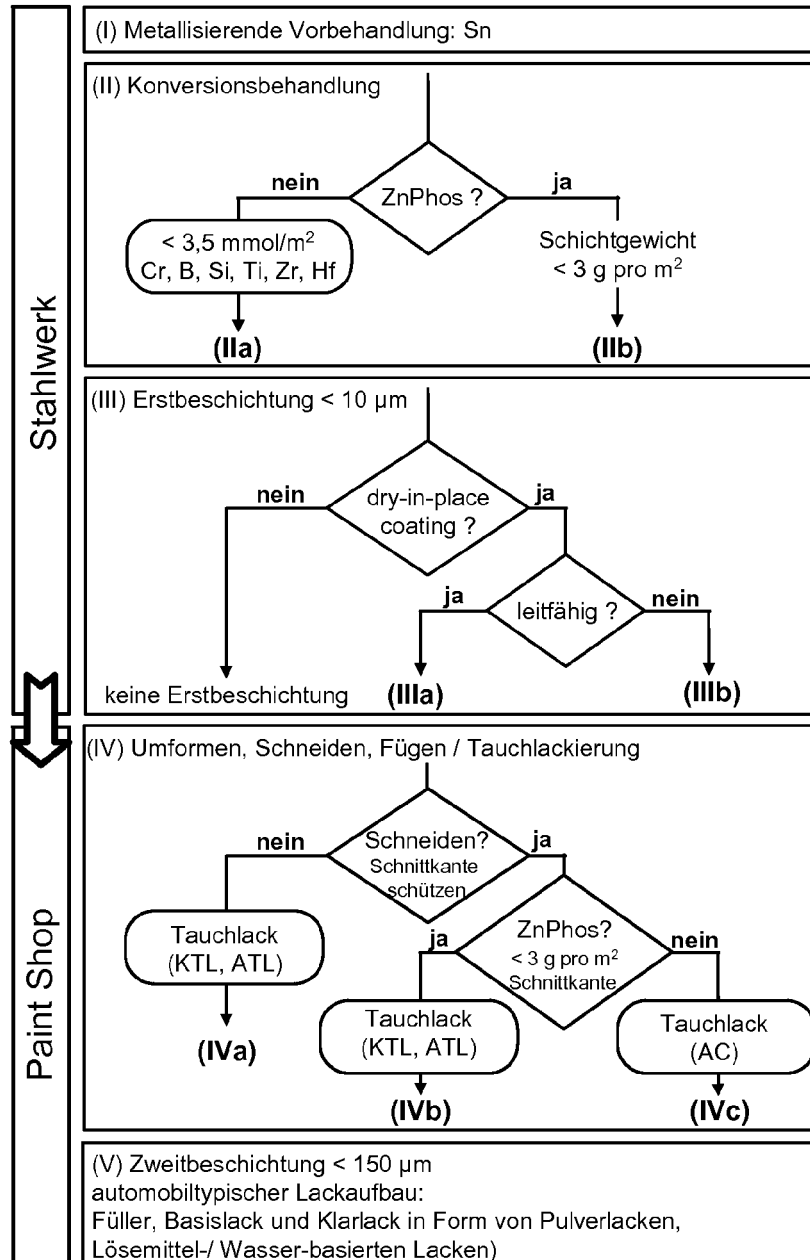
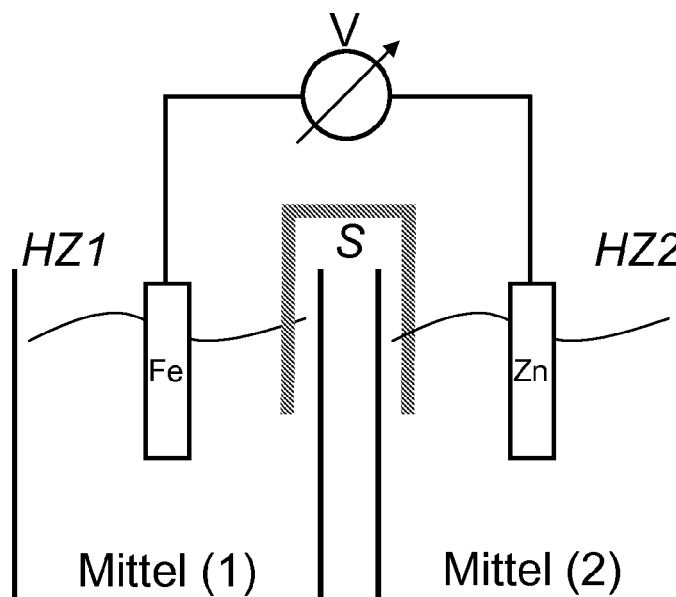


Abbildung 2

Schematische Darstellung einer elektrochemischen Messkette zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft für die erfindungsgemäße Metallisierung einer Zinkoberfläche mit Eisen mittels außenstromloser Messung der Potentialdifferenz (V) von mit einer Salzbrücke (S) verbundenen galvanischen Halbzellen (HZ1, HZ2).





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 10 18 7987

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
E	WO 2009/041616 A1 (NIPPON PAINT CO LTD [JP]; CHEMETALL GMBH [DE]; INBE TOSHIO; KAMEDA HIR) 2. April 2009 (2009-04-02) * das ganze Dokument *	1-15	INV. C23C2/26 C23C18/54 C23C18/16 C23C22/78 C25D5/48
X	JP 57 188663 A (KOGYO GIJUTSUIN) 19. November 1982 (1982-11-19) * das ganze Dokument *	1-15	
X	JP 4 048095 A (NIPPON STEEL CORP) 18. Februar 1992 (1992-02-18) * das ganze Dokument *	1-15	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C23C C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 25. Januar 2011	Prüfer Ramos Flores, Cruz
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

 2
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 10 18 7987

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.

25-01-2011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2009041616 A1	02-04-2009	CA 2700400 A1	02-04-2009
		CN 101809200 A	18-08-2010
		EP 2206802 A1	14-07-2010
		JP 2009097093 A	07-05-2009
		US 2010243465 A1	30-09-2010

JP 57188663 A	19-11-1982	JP 1187057 C	20-01-1984
		JP 58017254 B	06-04-1983

JP 4048095 A	18-02-1992	KEINE	

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 19733972 [0007]
- DE 19923084 A [0031] [0032]
- US 5298289 A [0033]