



(11) **EP 2 309 027 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
13.04.2011 Patentblatt 2011/15

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

(21) Anmeldenummer: **09171140.8**

(22) Anmeldetag: **23.09.2009**

(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**

- **Thom, Kostantin**
13593, Berlin (DE)
- **Bedrník, Lukas**
46841, Tanvald (CZ)

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

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

(72) Erfinder:

- **Dingwerth, Björn**
14129, Berlin (DE)
- **Sazanov, Zdenek**
46841, Tanvald (CZ)

Bemerkungen:

Geänderte Patentansprüche gemäss Regel 137(2)
EPÜ.

(54) **Behandlungslösung zur Erzeugung Chrom- und Cobalt-freier schwarzer Konversionsschichten**

(57) Die Erfindung betrifft Chrom- und Cobalt-freie Behandlungslösungen zur Erzeugung schwarzer korrosionsschützender Überzugsschichten. Die Erfindungsgemässe Behandlungslösung enthält Oxo-Kationen, oder

Halogen-Komplexion oder Gemische aus Oxo-Kationen und Halogen-Komplexion, ein Oxidationsmittel und eine organische Schwefelverbindung.

EP 2 309 027 A1

Beschreibung**Hintergrund der Erfindung**

- 5 **[0001]** 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, beispielsweise Zink und dessen Legierungen, ist dabei eine in der Technik weit verbreitete und etablierte Methode. Um die Korrosion des Überzugmetalls zu reduzieren bzw. möglichst lange zu verhindern, werden speziell auf kathodisch schützenden unedlen Überzugsmetallen wie Zink und dessen Legierungen oft
- 10 sogenannte Konversionsschichten eingesetzt. Hierbei handelt es sich um in wässrigen Medien in einem weiten pH-Bereich unlösliche Reaktionsprodukte des unedlen Beschichtungsmetalls oder seiner Legierung mit der Reaktionslösung. Beispiele für diese sogenannten Konversionsschichten sind Phosphatierungen und Chromatierungen.
- [0002]** Im Falle von Chromatierungen wird die zu behandelnde Oberfläche in eine saure, Chrom(VI)-Ionen enthaltende Lösung getaucht. Handelt es sich beispielsweise um eine Zink-Oberfläche, so löst sich ein Teil des Zinks auf. Unter den
- 15 hierbei herrschenden reduzierenden Bedingungen wird Chrom(VI) zu Chrom(III) reduziert, das in dem u.a. durch die Wasserstoffentwicklung alkalischeren Oberflächenfilm u.a. als Chrom(III)-hydroxid bzw. als schwerlöslicher μ -Oxo- oder μ -Hydroxo-verbrückter Chrom(III)-Komplex abgeschieden wird. Parallel wird schwerlösliches Zinkchromat(VI) gebildet. Insgesamt entsteht eine dicht geschlossene, sehr gut vor dem Korrosionsangriff durch Elektrolyte schützende Konversionsschicht auf der Zinkoberfläche.
- 20 **[0003]** Chrom(VI)-Verbindungen zeichnen sich neben ihrer akuten Toxizität durch ihr hohes karzinogenes Potential aus, so dass ein Ersatz der mit diesen Verbindungen einhergehenden Verfahren notwendig ist.
- [0004]** Als Ersatz für Chromatierungsverfahren mit sechswertigen Chromverbindungen haben sich mittlerweile eine Vielzahl von Verfahren etabliert, die unterschiedliche Komplexe dreiwertiger Chromverbindungen verwenden.
- [0005]** Alternativ zu Verfahren, die auf dreiwertigen Chromverbindungen basieren, beschreibt der Stand der Technik
- 25 auch Prozesse, die auf andere Metalle zum Aufbau einer Konversionsschicht zurück greifen. In der Anmeldeschrift WO 2008/119675 werden Behandlungslösungen zur Erzeugung von Chrom- und Cobalt-freien Konversionsschichten beschrieben, die Oxo-Kationen und Halogen-Komplexionen enthalten, die zu farblosen und leicht irisierenden Schichten führen.
- [0006]** Nachteilig an diesen im Stand der Technik beschriebenen Chrom- und Cobalt-freien Konversionsschichten ist jedoch, dass sie bisher nur in Farben, die auf Interferenzphänomenen beruhen, existieren. Dies umfasst nahezu transparente, bläuliche oder bunt irisierende und gelbliche Schichten.
- 30 **[0007]** Farbstoffe, wie sie auch bei Cr(III)-basierten Passivierungen eingesetzt werden können prinzipiell auch bei Chrom-freien Konversionsschichten verwendet werden.
- [0008]** Es gelingt jedoch hier wie auch bei den Cr(III)-basierten Konversionsschichten aufgrund der geringen Schichtdicke (≤ 500 nm) nicht, eine hinreichende Absorption des von der Oberfläche reflektierten Lichtes über alle Wellenlängen des sichtbaren Lichtes zu erzeugen, die als schwarzer Farbeindruck wahrgenommen würde.
- 35 **[0009]** Bei schwarz färbenden Verfahren auf Grundlage Cr(III)-haltiger Konversionsschichten wird in der Regel ein Übergangsmetall wie Cobalt oder Eisen als Co(II) oder Fe(II) oder Fe(III) der Passivierung zugesetzt, um in situ feinverteilte, schwarze Pigmente in der Konversionsschicht zu erzeugen.
- 40 **[0010]** Behandlungslösungen zur Erzeugung solcher Schwarzpassivierungen werden zum Beispiel in der Schrift EP 1 970 470 A1 beschrieben. Solche Behandlungslösungen enthalten neben Cr^{3+} - und Co^{2+} -Ionen Nitrat-Ionen und mindestens zwei unterschiedliche Carbonsäuren.
- [0011]** Eisen hat dabei den Nachteil, daß der Korrosionsschutz des Systems durch Einbau eisenhaltiger Pigmente deutlich geschwächt wird.
- 45 **[0012]** Cobalt erlaubt zwar Systeme mit besserem Konversionsschutz, hat aber den Nachteil unter bestimmten Bedingungen gesundheitlich nicht unbedenklich zu sein.
- [0013]** Die Patentschrift JP 2005-206872 beschreibt eine Cr^{6+} -Ionen freie Behandlungslösung zur Erzeugung von Schwarzpassivierungen, die neben Cr^{3+} -Ionen mindestens ein weiteres Ion, ausgewählt aus der Gruppe von Sulfat, Chlorid, Ionen der Oxosäuren von Chlor und Nitrat, sowie eine Schwefelverbindung enthält. Die so erzeugten schwarzen
- 50 Konversionsschichten enthalten Chromionen.
- [0014]** Die Schrift JP 2005-187925 beschreibt Behandlungslösungen zur Herstellung von gefärbten Passivierungsschichten, die Cr^{3+} -Ionen, weitere Metallionen und eine organische Schwefelverbindung enthalten. Die so erzeugten schwarzen Konversionsschichten enthalten Chromionen.
- [0015]** Die Schrift JP 2005-187838 beschreibt ebenfalls wässrige Behandlungslösungen zur Erzeugung von schwarz gefärbten Passivierungsschichten, die Ionen mindestens ausgewählt aus Ni und Co, sowie einer Schwefelverbindung
- 55 enthalten. Die so erzeugten schwarzen Konversionsschichten enthalten Nickel- und/oder Cobaltionen.

Aufgabe der Erfindung

[0016] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Reaktionslösungen und Verfahren zur Steigerung des Korrosionsschutzes und zur Schwarzfärbung zinkhaltiger Oberflächen zur Verfügung zu stellen, die frei sind von giftigen Metallen wie Chrom und Cobalt.

[0017] Ein Verfahren, das den ökologischen und arbeitsmedizinischen Vorteil einer Chrom- und Cobalt-freien Passivierung mit einem dekorativ hochwertigen schwarzen Farbeindruck verbindet ist daher wünschenswert.

Beschreibung der Erfindung

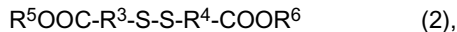
[0018] Die Erfindung basiert auf der Verwendung schwefelhaltiger Verbindungen in einer Chromionen- und Cobaltionen-freien, wässrigen, sauren Matrix. Mit solchen Behandlungslösungen können schwarz gefärbte Konversionsschichten auf Zink und dessen Legierungen erzeugt werden.

[0019] Die erfindungsgemäßen Behandlungslösungen enthalten

a) mindestens ein komplexes, wasserlösliches Metall-Kation ausgewählt aus der Gruppe umfassend Oxo-Kationen der Formel $M'O_c^{d+}$, wobei c eine ganze Zahl von 1 bis 3 und d eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist und Halogen-Komplexion der Formel $M''X_a^{b-}$, wobei X ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend F, Cl, Br und I, a eine ganze Zahl von 3 bis 6 ist, eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist und M' und M'' ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Mn, V, Ti, W, Mo, Zr, B, Si und Al;

b) mindestens ein Oxidationsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Wasserstoffperoxid, organische Peroxide, Alkalimetallperoxide, Perborate, Persulfate, Nitrate, organische Nitroverbindungen, organische N-Oxide und Gemische davon;

c) mindestens eine organische Schwefelverbindung, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Verbindungen der Formeln (1) und (2)



wobei R^1 ausgewählt ist aus C1-C8-Alkyl, linear und verzweigt, Aryl, bevorzugt ist C1-C2-Alkyl;

R^2 ausgewählt ist aus H, einem geeigneten Kation (NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , K^+) und C1-C4-Alkyl, linear und verzweigt;

R^3 und R^4 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus C1-C8-Alkyl, linear und verzweigt, Aryl, besonders bevorzugt sind die Reste R^3 und R^4 gleich und C1-C2-Alkyl; und

R^5 und R^6 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus H, einem geeigneten Kation (NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , K^+) und C1-C4-Alkyl, linear und verzweigt, bevorzugt sind die Reste R^5 und R^6 gleich.

[0020] Durch Zusatz geeigneter Schwefelverbindungen gemäß der Formeln (1) und (2) wird eine Schwarzfärbung der Konversionsschicht auch in Abwesenheit von Chrom, Eisen, Cobalt und Nickel erreicht. Die Liste der sich daraus ergebenden Verbindungen ist nicht abgeschlossen und umfasst insbesondere solche Verbindungen, die durch Hydrolyse oder dgl. unter den Bedingungen der zum Ansatz der Reaktionslösung benutzenden Lösungen oder unter den Bedingungen der Reaktionslösung bzw. der Reaktion mit der Metalloberfläche geeignete, den oben genannten Formeln entsprechende Verbindungen freisetzen können wie die Salze und Ester dieser Verbindungen. Die am meisten bevorzugten Schwefelverbindungen sind Thioglykolsäure, 3-Thiopropionsäure, Dithiodiglykolsäure und Thiomilchsäure.

[0021] Die Schwefelverbindungen gemäß Formel (1) und (2) werden der erfindungsgemäßen Behandlungslösung in einer Menge von 0.2 g/l bis 500 g/l, bevorzugt 1 g/l bis 100 g/l und am meisten bevorzugt 3 g/l bis 20 g/l zugegeben.

[0022] Die Oxo-Kationen der Formel $M'O_c^{d+}$ werden bevorzugt in Form ihrer Nitrate, Sulfate und Halogenide der erfindungsgemäßen Behandlungslösung zugesetzt, aus denen sich durch Hydrolyse in der Behandlungslösung die Oxo-Kationen bilden. Beispielsweise wird als Quelle für ZrO^{2+} Zirkonoylsulfat ($ZrO(SO_4)$) verwendet.

[0023] Beispiele für geeignete Metalle M' sind Mn, V, W, Mo, Ti und Zr. Beispiele für geeignete Oxo-Kationen sind MnO^+ , VO^{3+} , VO^{2+} , WO_2^{2+} , MoO_2^{2+} , TiO^{2+} , ZrO^{2+} und Gemische davon. Besonders bevorzugte Oxo-Kationen sind die des Titans und des Zirkoniums. Die Oxo-Kationen werden der Behandlungslösung in einer Menge von 0.02 g/l bis 50 g/l, bevorzugt 0.05 g/l bis 10 g/l und am meisten bevorzugt 0.1 g/l bis 5 g/l zugegeben.

[0024] Die Halogen-Komplexionen der Formel $M''X_a^{b-}$ werden in Form ihrer Metallsalze, vorzugsweise ihrer Alkalimetallsalze, besonders bevorzugt ihrer Natrium- und Kaliumsalze, zugegeben. Bevorzugt sind die Halogen-Komplexanionen der Formel $M''X_a^{b-}$, die aus der Gruppe, umfassend BF_4^- , TiF_6^{2-} , ZrF_6^{2-} , SiF_6^{2-} , AlF_6^{3-} , und Gemischen davon

ausgewählt sind. Besonders bevorzugt sind die Halogen-Komplexionen SiF_6^{2-} , TiF_6^{2-} und ZrF_6^{2-} . Die Halogen-Komplexanionen der Formel $\text{M}^n\text{X}_a^{b-}$ werden zu der erfindungsgemäßen Behandlungslösung in einer Menge von 0.02 g/l bis 100 g/l, bevorzugt 0.05 g/l bis 50 g/l und am meisten bevorzugt 0.1 g/l bis 10 g/l zugegeben.

[0025] Die erfindungsgemäße Behandlungslösung kann entweder mindestens ein Oxo-Kationen der Formel $\text{M}'\text{O}_c^{d+}$ mit M' gleich Mn, V, Ti, W, Mo, Zr oder mindestens ein Halogen-Komplexion der Formel $\text{M}^n\text{X}_a^{b-}$ enthalten. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält die Behandlungslösung eine Mischung aus sowohl mindestens einem Oxo-Kation als auch mindestens einem Halogen-Komplexionen. Diese Ausführungsform ist bevorzugt, da sie in einer erhöhten Korrosionsbeständigkeit der Metallschicht resultiert (vgl. Beispiele 3 bis 7).

[0026] Das mindestens eine Oxidationsmittel in der erfindungsgemäßen Behandlungslösung wird ausgewählt aus der Gruppe umfassend Wasserstoffperoxid, organische Peroxide, Alkalimetallperoxide, Persulfate, Perborate, Nitrate und Gemische davon. Das am meisten bevorzugte Oxidationsmittel ist Wasserstoffperoxid. Das mindestens eine Oxidationsmittel wird der Behandlungslösung in einer Menge von 0.2 g/l bis 100 g/l, bevorzugt 1 g/l bis 50 g/l und am meisten bevorzugt 5 g/l bis 30 g/l zugegeben.

[0027] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Behandlungslösung wird der pH-Wert mittels einer Säure oder Base auf einen Wert im Bereich von 0.5 bis 5.0, vorzugsweise im Bereich von 1.0 bis 3.0, besonders bevorzugt im Bereich von 1.3 bis 2.0 eingestellt. Als bevorzugte Säure wird HNO_3 oder H_2SO_4 , als bevorzugte Base Natronlauge verwendet.

[0028] Die Anwendung der erfindungsgemäßen Behandlungslösung zur Herstellung von Korrosionsschutzschichten erfolgt durch direkte Behandlung der Metalloberflächen mit der Behandlungslösung, durch Eintauchen oder Schwenken des zu beschichtenden Substrats in die bzw. mit der Behandlungslösung. Die Anwendung durch Eintauchen oder Schwenken erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur der Behandlungslösung im Bereich von 20 bis 100°C, vorzugsweise von 30 bis 70°C, bevorzugter von 40 bis 60 °C und besonders bevorzugt bei etwa 50°C. Die am meisten geeignete Behandlungsdauer zur Herstellung von Korrosionsschutzschichten durch Eintauchen oder Schwenken des zu beschichtenden Substrats in die bzw. mit der Behandlungslösung variiert in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern, wie z. B. der Zusammensetzung der Behandlungslösung, der Behandlungstemperatur, der Art der Metalloberfläche und dem Grad des gewünschten Korrosionsschutzes und kann anhand von Routineversuchen ermittelt werden. Im Allgemeinen liegt die Behandlungsdauer im Bereich von 5 bis 180 s, vorzugsweise im Bereich von 30 bis 120 s.

[0029] Die so abgeschiedenen schwarzen Konversionsschichten erzeugen bereits einen guten Korrosionsschutz bezogen auf die Bildung von Zinkkorrosionsprodukten auf zinkhaltigen Oberflächen.

[0030] Um den Korrosionsschutz der erzeugten schwarzen Konversionsschichten weiter zu steigern, können die beschriebenen Konversionsschichten gängigen Nachbehandlungsverfahren ausgesetzt werden. Dies umfasst beispielsweise Versiegelungen auf Basis von Silikaten, organofunktionellen Silanen und nanoskaligem SiO_2 , sowie Polymerdispersionen.

[0031] Die durch die anschließende Behandlung erzeugten Versiegelungsschichten verbessern die Barrierewirkung der darunterliegenden Konversionsschicht und verbessern so zusätzlich den Korrosionsschutz des gesamten Beschichtungssystems.

Beispiele

Vergleichsbeispiel

[0032] 800 ml einer Lösung aus 0.25 Gew.-% Zirkonylsulfat wird unter Rühren mit 13.6 g/l Kaliumhexafluorotitanat versetzt und für 30 min stark gerührt. Die Lösung wird anschließend auf 1000 ml aufgefüllt. Die Lösung wird 1:4 mit Wasser verdünnt (1 l Lösung + 3 l Wasser) und anschließend 1 l einer Wasserstoffperoxid Lösung (10 Gew.-%) hinzugefügt.

[0033] Der pH-Wert wird mit NaOH auf pH 1.6 bei 50 °C eingestellt.

[0034] Ein Blech aus niedriglegiertem Stahl wird nach geeigneter Vorbehandlung in einem alkalischen Verzinkungselektrolyten (Protolux® 3000, ein Produkt von Atotech Deutschland GmbH, enthaltend 12 g/l Zink und 120 g/l NaOH) mit 10 µm Zink beschichtet.

[0035] Das Blech wird nach dem Verzinken gespült und direkt in die oben bereitete Behandlungslösung eingetaucht. Nach 60 s Behandlungszeit unter leichter Bewegung wird das Blech entnommen, gespült und getrocknet. Es weist eine mehrfarbig irisierende Oberfläche auf.

Ausführungsbeispiel 1

[0036] Eine Behandlungslösung zur Erzeugung von Konversionsschichten wie sie im Vergleichsbeispiel 1 beschrieben ist, wird mit 10 g/l Thioglykolsäure versetzt und der pH-Wert mit NaOH auf pH 1.6 (50 °C) eingestellt.

[0037] Ein Blech aus niedriglegiertem Stahl wird nach geeigneter Vorbehandlung in einem alkalischen Verzinkungs-

elektrolyten (Protolux® 3000, ein Produkt der Atotech Deutschland GmbH, enthaltend 12 g/l Zink und 120 g/l NaOH) mit 8-15 µm Zink beschichtet.

[0038] Das Blech wird nach dem Verzinken gespült und direkt in die oben bereitete Behandlungslösung eingetaucht. Nach 60 s Behandlungszeit unter leichter Bewegung wird das Blech entnommen, gespült und getrocknet. Es weist eine tiefschwarze Oberfläche auf.

Ausführungsbeispiel 2

[0039] Eine Behandlungslösung zur Erzeugung von Konversionsschichten wie sie im Vergleichsbeispiel 1 beschrieben ist wird mit 11 g/l 3-Thiopropionsäure versetzt und der pH-Wert mit NaOH auf pH 1.6 (50 °C) eingestellt.

[0040] Ein Blech aus niedriglegiertem Stahl wird nach geeigneter Vorbehandlung in einem alkalischen Verzinkungselektrolyten (Protolux® 3000) mit 10 µm Zink beschichtet.

[0041] Das Blech wird nach dem Verzinken gespült und direkt in die oben bereitete Behandlungslösung eingetaucht. Nach 60 s Behandlungszeit unter leichter Bewegung wird das Blech entnommen, gespült und getrocknet. Es weist eine tiefschwarze Oberfläche auf.

Ausführungsbeispiel 3

[0042] Eine Behandlungslösung zur Erzeugung von Konversionsschichten wie sie im Vergleichsbeispiel 1 beschrieben ist, wird mit 11 g/l Dithiodiglykolsäure versetzt und der pH-Wert mit NaOH auf pH 1.6 (50 °C) eingestellt.

[0043] Ein Blech aus niedriglegiertem Stahl wird nach geeigneter Vorbehandlung in einem alkalischen Verzinkungselektrolyten (Protolux® 3000) mit 10 µm Zink beschichtet.

[0044] Das Blech wird nach dem Verzinken gespült und direkt in die oben bereitete Behandlungslösung eingetaucht. Nach 60 s Behandlungszeit unter leichter Bewegung wird das Blech entnommen, gespült und getrocknet. Es weist eine tiefschwarze Oberfläche auf.

[0045] Das Blech mit der so erzeugten Oberfläche wird bei 80 °C im Umluftofen für 15 min getrocknet und der Korrosionsschutz im neutralen Salzsprühnebeltest nach ISO 9227 NSS geprüft. Das Blech erzielte eine Standzeit von 48 h bis zum Auftreten von Zinkkorrosionsprodukten > 5 % der Fläche.

Ausführungsbeispiel 4

[0046] Ein Blech mit einer gemäß Ausführungsbeispiel 3 erzeugten Oberfläche wird gespült, in eine Versiegelungslösung bestehend aus einer silikathaltigen Polyurethandispersion (Corrosil® Plus 501, ein Produkt der Atotech Deutschland GmbH) getaucht und bei 80 °C im Umluftofen für 15 min getrocknet. Der Korrosionsschutz im neutralen Salzsprühnebeltest nach ISO 9227 NSS geprüft. Das Blech erzielte eine Standzeit von 120 h bis zum Auftreten von Zinkkorrosionsprodukten > 5 % der Fläche. Eine üblicherweise zur Erhöhung des Korrosionsschutzes eingesetzte Versiegelungslösung kann also auch auf den erfindungsgemäßen Chrom- und Cobalt-freien schwarzen Konversionsschichten verwendet werden.

Ausführungsbeispiel 5

[0047] Eine Behandlungslösung zur Erzeugung von Konversionsschichten wie sie im Vergleichsbeispiel 1 beschrieben ist, wird mit 13 g/l Thiomilchsäure versetzt und der pH-Wert mit NaOH auf pH 1.6 (50 °C) eingestellt.

[0048] Ein Blech aus niedriglegiertem Stahl wird nach geeigneter Vorbehandlung in einem alkalischen Verzinkungselektrolyten (Protolux® 3000) mit 10 µm Zink beschichtet.

[0049] Das Blech wird nach dem Verzinken gespült und direkt in die oben bereitete Behandlungslösung eingetaucht. Nach 60 s Behandlungszeit unter leichter Bewegung wird das Blech entnommen, gespült und getrocknet. Es weist eine tiefschwarze Oberfläche auf.

[0050] Das Blech mit der so erzeugten Oberfläche wird bei 80 °C im Umluftofen für 15 min getrocknet und der Korrosionsschutz im neutralen Salzsprühnebeltest nach ISO 9227 NSS geprüft. Das Blech erzielte eine Standzeit von 48 h bis zum Auftreten von Zinkkorrosionsprodukten > 5 % der Fläche.

Ausführungsbeispiel 6

[0051] 1000 ml einer Lösung von 3.5 g/l Kaliumhexafluorotitanat werden unter Rühren mit 250 ml einer Wasserstoffperoxid Lösung (10 Gew.-%) versetzt und 10 g/l Thioglykolsäure zugegeben.

[0052] Der pH-Wert wird mit HNO₃ auf pH 1.6 bei 50 °C eingestellt.

[0053] Ein Blech aus niedriglegiertem Stahl wird nach geeigneter Vorbehandlung in einem alkalischen Verzinkungs-

elektrolyten (Protolux® 3000) mit 10 µm Zink beschichtet.

[0054] Das Blech wird nach dem Verzinken gespült und direkt in die oben bereitete Behandlungslösung eingetaucht. Nach 60 s Behandlungszeit unter leichter Bewegung wird das Blech entnommen, gespült und getrocknet. Es weist eine tiefschwarze Oberfläche auf.

[0055] Das Blech mit der so erzeugten Oberfläche wird bei 80 °C im Umluftofen für 15 min getrocknet und der Korrosionsschutz im neutralen Salzsprühnebeltest nach ISO 9227 NSS geprüft. Das Blech erzielte eine Standzeit von 24 h bis zum Auftreten von Zinkkorrosionsprodukten > 5 % der Fläche.

Ausführungsbeispiel 7

[0056] 1000 ml einer Lösung von 2.5 g/l Zirkonylsulfat werden unter Rühren mit 250 ml einer Wasserstoffperoxid Lösung (10 Gew.-%) versetzt und 10 g/l Thioglykolsäure zugegeben.

[0057] Der pH-Wert wird mit NaOH auf pH 1.6 bei 50 °C eingestellt.

[0058] Ein Blech aus niedriglegiertem Stahl wird nach geeigneter Vorbehandlung in einem alkalischen Verzinkungselektrolyten (Protolux® 3000) mit 10 µm Zink beschichtet.

[0059] Das Blech wird nach dem Verzinken gespült und direkt in die oben bereitete Behandlungslösung eingetaucht. Nach 60 s Behandlungszeit unter leichter Bewegung wird das Blech entnommen, gespült und getrocknet. Es weist eine tiefschwarze Oberfläche auf.

[0060] Das Blech mit der so erzeugten Oberfläche wird bei 80 °C im Umluftofen für 15 min getrocknet und der Korrosionsschutz im neutralen Salzsprühnebeltest nach ISO 9227 NSS geprüft. Das Blech erzielte eine Standzeit von 24 h bis zum Auftreten von Zinkkorrosionsprodukten > 5 % der Fläche.

Patentansprüche

1. Behandlungslösung zur Herstellung von schwarzen Chrom- und Cobalt-freien Konversionsschichten, enthaltend

a) mindestens ein komplexes, wasserlösliches Metall-Kation ausgewählt aus der Gruppe umfassend Oxo-Kationen der Formel $M'O_c^{d+}$, wobei c eine ganze Zahl von 1 bis 3 und d eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist und Halogen-Komplexion der Formel $M''X_a^{b-}$, wobei X ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend F, Cl, Br und I, a eine ganze Zahl von 3 bis 6 ist, b eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist und M' und M'' ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Mn, V, Ti, W, Mo, Zr, B, Si und Al

b) mindestens ein Oxidationsmittel

c) mindestens eine organische Schwefelverbindung, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Verbindungen der Formeln (1) und (2)



wobei R¹ ausgewählt ist aus C1-C8-Alkyl, linear und verzweigt und Aryl,

R² ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend H, NH₄⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺ und C1-C4-Alkyl, linear und verzweigt;

R³ und R⁴ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend C1-C8-Alkyl, linear und verzweigt und Aryl; und

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend H, NH₄⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺ und C1-C4-Alkyl, linear und verzweigt.

2. Behandlungslösung gemäß Anspruch 1, wobei M' ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend Mn, V, Ti, W, Mo und Zr.

3. Behandlungslösung gemäß Anspruch 1, wobei M'' ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend B, Al, Si, Ti und Zr.

4. Behandlungslösung, gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 die mindestens ein Oxo-Kation der Formel $M'O_c^{d+}$ und mindestens ein Halogen-Komplexion der Formel $M''X_a^{b-}$ enthält.

5. Behandlungslösung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem das Oxidationsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe, umfassend Wasserstoffperoxid, organische Peroxide, Alkalimetallperoxide, Perborate, Persulfate, Nitrate, organische Nitroverbindungen und organische N-Oxide und Gemische davon.

6. Behandlungslösung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem die Reste der Verbindungen gemäß Formel (1) und (2) ausgewählt werden aus:

R¹ ist C1-C2-Alkyl, und

R³ und R⁴ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus C1-C2-Alkyl.

7. Behandlungslösung gemäß Anspruch 6, bei der R³ und R⁴ gleich sind.

8. Behandlungslösung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, bei der die organische Schwefelverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe, umfassend Thioglykolsäure, Dithiodiglykolsäure, Thiomilchsäure und 3-Thiopropionsäure.

9. Behandlungslösung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 bei der das Oxidationsmittel ein Peroxid ist.

10. Behandlungslösung gemäß Anspruch 9, bei der das Peroxid Wasserstoffperoxid ist.

11. Behandlungslösung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, bei dem das mindestens eine Oxo-Kation der Formel M'O_c^{d+} ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus MnO⁺, VO³⁺, VO²⁺, WO₂²⁺, MoO₂²⁺, TiO²⁺, ZrO²⁺ und Gemischen davon.

12. Behandlungslösung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, bei dem das mindestens eine Halogen-Komplexion der Formel M'X_a^{b-} ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus SiF₆²⁻, TiF₆²⁻ und ZrF₆²⁻.

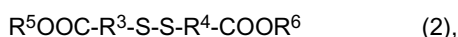
Geänderte Patentansprüche gemäß Regel 137(2) EPÜ.

1. Behandlungslösung zur Herstellung von schwarzen Chrom-und Cobaltfreien Konversionsschichten, enthaltend

a) mindestens ein komplexes, wasserlösliches Metall-Kation ausgewählt aus der Gruppe umfassend Oxo-Kationen der Formel M'O_c^{d+}, wobei c eine ganze Zahl von 1 bis 3 und d eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist und / oder Halogen-Komplexion der Formel M'X_a^{b-}, wobei X ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend F, Cl, Br und I, a eine ganze Zahl von 3 bis 6 ist, b eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist und M' und M" ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Mn, V, Ti, W, Mo, Zr, B, Si und Al

b) mindestens ein Oxidationsmittel

c) mindestens eine organische Schwefelverbindung, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Verbindungen der Formeln (1) und (2)



wobei R¹ ausgewählt ist aus C1-C8-Alkyl, linear und verzweigt und Aryl,

R² ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend H, NH₄⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺ und C1-C4-Alkyl, linear und verzweigt;

R³ und R⁴ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend C1-C8-Alkyl, linear und verzweigt und Aryl; und

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend H, NH₄⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺ und C1-C4-Alkyl, linear und verzweigt.

2. Behandlungslösung gemäß Anspruch 1, wobei M' ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend Mn, V, Ti, W, Mo und Zr.

3. Behandlungslösung gemäß Anspruch 1, wobei M" ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend B, Al, Si, Ti und Zr.

4. Behandlungslösung, gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 die mindestens ein Oxo-Kation der Formel M'O_c^{d+} und mindestens ein Halogen-Komplexion der Formel M'X_a^{b-} enthält.

5. Behandlungslösung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem das Oxidationsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe, umfassend Wasserstoffperoxid, organische Peroxide, Alkalimetallperoxide, Perborate, Persulfate, Nitrate, organische Nitroverbindungen und organische N-Oxide und Gemische davon.

6. Behandlungslösung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem die Reste der Verbindungen gemäß Formel (1) und (2) ausgewählt werden aus:

R¹ ist C1-C2-Alkyl, und

R³ und R⁴ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus C1-C2-Alkyl.

7. Behandlungslösung gemäß Anspruch 6, bei der R³ und R⁴ gleich sind.

8. Behandlungslösung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, bei der die organische Schwefelverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe, umfassend Thioglykolsäure, Dithiodiglykolsäure, Thiomilchsäure und 3-Thiopropionsäure.

9. Behandlungslösung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, bei der das Oxidationsmittel ein Peroxid ist.

10. Behandlungslösung gemäß Anspruch 9, bei der das Peroxid Wasserstoffperoxid ist.

11. Behandlungslösung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, bei dem das mindestens eine Oxo-Kation der Formel M'O_c^{d+} ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus MnO⁺, VO³⁺, VO²⁺, WO₂²⁺, MoO₂²⁺, TiO²⁺, ZrO²⁺ und Gemischen davon.

12. Behandlungslösung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, bei dem das mindestens eine Halogen-Komplexion der Formel M'X_a^{b-} ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus SiF₆²⁻, TiF₆²⁻ und ZrF₆²⁻.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 09 17 1140

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	JP 2005 187838 A (NIHON PARKERIZING) 14. Juli 2005 (2005-07-14) * Zusammenfassung *	1-12	INV. C23C22/34 C23C22/53
A	EP 1 970 470 A1 (ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 17. September 2008 (2008-09-17) * das ganze Dokument *	1-12	
A	EP 0 405 340 A1 (HENKEL CORP [US]) 2. Januar 1991 (1991-01-02) * das ganze Dokument *	1-12	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 7. Dezember 2009	Prüfer Brown, Andrew
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 Patentedokument, 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 03/92 (P04C03)

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

EP 09 17 1140

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.

07-12-2009

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 2005187838	A	14-07-2005	KEINE		
EP 1970470	A1	17-09-2008	WO	2008107039 A1	12-09-2008
EP 0405340	A1	02-01-1991	AU	632589 B2	07-01-1993
			AU	5783990 A	03-01-1991
			BR	9003013 A	20-08-1991
			CA	2019810 A1	27-12-1990
			CN	1050572 A	10-04-1991
			JP	3031484 A	12-02-1991
			US	5091223 A	25-02-1992
			ZA	9004845 A	24-04-1991

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

- WO 2008119675 A [0005]
- EP 1970470 A1 [0010]
- JP 2005206872 A [0013]
- JP 2005187925 A [0014]
- JP 2005187838 A [0015]