



(11)

EP 2 373 770 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
18.04.2018 Patentblatt 2018/16

(51) Int Cl.:
C10M 105/74 ^(2006.01) **C23F 11/167** ^(2006.01)
C10N 30/12 ^(2006.01) **C10N 40/20** ^(2006.01)
C10N 40/24 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **09756508.9**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2009/065753

(22) Anmeldetag: **24.11.2009**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2010/063618 (10.06.2010 Gazette 2010/23)

(54) **VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON FORMKÖRPERN AUS EINSEITIG ODER BEIDSEITIG VERZINKTEM STAHLBLECH**

METHOD FOR PRODUCING FORM BODIES FROM SHEET STEEL GALVANIZED ON ONE OR BOTH SIDES

PROCÉDÉ DE FABRICATION DE CORPS DE FORMAGE À PARTIR DE TÔLE D'ACIER ZINGUÉE UNILATÉRALEMENT OU BILATÉRALEMENT

(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

- **WITTELER, Helmut**
67157 Wachenheim (DE)
- **FEßENBECKER, Achim**
68753 Waghäusel (DE)
- **STELLNBERGER, Karl-Heinz**
A-4491 Niederneukirchen (AT)
- **FLEISCHANDERL, Martin**
A-4261 Rainbach im Mühlkreis (AT)

(30) Priorität: **04.12.2008 EP 08170658**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.10.2011 Patentblatt 2011/41

(73) Patentinhaber: **voestalpine Stahl GmbH**
4020 Linz (AT)

(74) Vertreter: **Jell, Friedrich**
Patentanwaltskanzlei Jell
Bismarckstrasse 9
4020 Linz (AT)

(72) Erfinder:
• **HÜFFER, Stephan**
67063 Ludwigshafen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A1- 2 756 747 US-A- 5 555 756
US-B1- 6 602 833

EP 2 373 770 B1

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Formkörpern aus einseitig oder beidseitig verzinktem Stahlblech ausgehend von verzinktem Stahlband, wobei es sich bei mindestens einem der Verfahrensschritte um einen Transportvorgang handelt, und bei dem man zum Schutz vor "Blackspot-Korrosion" ein Korrosionsschutzöl aufbringt, welches mindestens einen Phosphorsäurepolyoxyalkylenester umfasst.

[0002] Die Herstellung von flächigen metallischen Fertigprodukten aus verzinktem Stahl, wie beispielsweise Automobilkarosserien oder Teilen davon, Geräteverkleidungen, Fassadenverkleidungen, Deckenverkleidungen oder Fensterprofilen ist ein vielstufiger Prozess. Das Rohmaterial hierzu sind üblicherweise verzinkte Stahlbänder, die durch Walzen des Metalls gefolgt von Verzinken hergestellt und zum Lagern und Transportieren zu Rollen (so genannten "Coils") aufgewickelt werden. Diese werden zur Verarbeitung wieder aufgewickelt, in kleinere Stücke getrennt, mittels geeigneter Techniken wie Stanzen, Bohren, Falzen, Profilieren und/oder Tiefziehen ausgeformt. Größere Bauteile, wie beispielsweise Automobilkarosserien werden gegebenenfalls durch Zusammenfügen mehrerer Einzelteile erhalten. Nach dem Ausformen und Fügen kann das Produkt beispielsweise lackiert werden.

[0003] Es ist charakteristisch für den genannten Herstellprozess, dass die genannten Verfahrensschritte nicht alle in einer Fertigungsstätte vorgenommen werden, sondern dass Vorprodukte und/oder Halbzeuge in aller Regel einmal oder mehrmals von einer zu einer anderen Fertigungsstätte transportiert werden müssen. Beispielhaft sei auf die Herstellung von Automobilen verwiesen: Die Herstellung der Metallbänder erfolgt bei einem Stahlhersteller. Das Zerteilen der Bänder und das Umformen zu einer Automobilkarosserie oder Karosserieteilen erfolgt in einem Presswerk und die gefertigten Karosserien oder Teile davon werden anschließend zu einem Automobilhersteller zur Lackierung und Endmontage transportiert.

[0004] In diesem Zusammenhang ist auch die "Completely-Knocked-Down"- oder die "Partly-Knocked-Down"-Fertigungstechnik für Automobile zu nennen, bei der für den Export bestimmte Fahrzeuge bewusst nicht in fertig montiertem Zustande, sondern in Form von Einzelteilen in das Importland transportiert und erst im Importland endmontiert werden. Bei dieser Fertigungstechnik müssen ganze Karosserien oder Karosserieteile vom Exportland ins Importland transportiert werden, unter Umständen auch in mehrwöchigen Seetransporten.

[0005] Beim Transport, beispielsweise auf Eisenbahnwaggons oder in Schiffen, sind die Vorprodukte und/oder Halbzeuge atmosphärischen Einflüssen ausgesetzt und müssen daher zum Transport vor Korrosion geschützt werden.

[0006] Zum Korrosionsschutz beim Transport wird in der Regel eine so genannter "temporärer Korrosionsschutz" aufgebracht, d.h. es handelt sich noch nicht um die endgültige Korrosionsschutzbeschichtung, welche dem fertigen Produkt dauerhaften Schutz verleihen soll, sondern um eine Beschichtung, welche zu einem späteren Zeitpunkt des Verfahrens wieder entfernt und durch die endgültige Korrosionsschutzbeschichtung ersetzt wird. Zum temporären Korrosionsschutz werden die Stahlbänder im Regelfalle mit einer Beschichtung aus einem Korrosionsschutzöl versehen. Korrosionsschutzöle haben häufig eine doppelte Funktion und fungieren auch als Hilfsmittel zum Umformen, beispielsweise beim Tiefziehen. Das Umformöl soll die notwendige Lubrizität beim Verformungsprozess gewährleisten um einen Bruch oder Reißen des Blechs zu verhindern.

[0007] Beim Transport von Formkörpern aus verzinktem Stahl tritt eine spezielle Form der Korrosion in den Vordergrund, nämlich die so genannte "Blackspot-Korrosion". Hierbei handelt es sich nicht um eine flächenförmige Form der Korrosion, sondern um eine lokal begrenzte Form der Korrosion. Eine mögliche Ursache hierfür ist es, dass die Metalloberflächen während des Transports mit Partikeln kontaminiert werden können. Infolge dieser Partikel-Kontamination kommt es dann häufig um die Partikel herum zu lokal sehr begrenzten Formen der Korrosion. Bei den Partikeln kann es sich beispielsweise um Schmutz- und/oder Salzpartikel oder mit Schmutz vergesellschaftete Salzpartikeln handeln.

[0008] Speziell bei elektrolytisch verzinktem Stahl hat diese Form der Korrosion auch in eine signifikante Veränderung der Oberflächenmorphologie zur Folge. In der Seitenansicht beobachtet man beispielsweise kraterförmige Erhebungen auf der Metalloberfläche. Beim Automobilbau sind derartige kraterförmige Erhebungen äußerst störend, weil sie durch die nachfolgende kationische Tauchlackierung eher noch verstärkt, keinesfalls aber egalisiert werden. Infolge der "Blackspot-Korrosion" sind enorm aufwändige Nacharbeiten an der bereits assemblierten Karosserie notwendig. Die Nacharbeiten führen einerseits zu hohen Kosten für die Automobilhersteller und stören außerdem den zeitlichen Ablauf der Serienfertigung. Außerdem wird auch die Korrosionsbeständigkeit der fertigen Karosserie beeinträchtigt, da nachgebesserte Spots Keimzellen für die Korrosion des Gebrauchsgutes repräsentieren.

[0009] Es ist bekannt, Phosphorsäureester mit Alkoxygruppen als Korrosionsinhibitoren zu verwenden.

[0010] DE 27 56 747 A1 offenbart die Verwendung von Phosphorsäureestern, welche durch Umsetzung von Phosphorsäuren mit alkoxylierten Polyolen, beispielsweise Polypropylenglykol erhältlich sind, als schaumarme Korrosionsschutz- und Schmiermittel.

[0011] US 4,360,474 offenbart Derivate von Polyphosphorsäurehalbestern sowie deren Verwendung als Korrosionsinhibitoren, wobei es sich bei den Estergruppen um Polyalkylengruppen handelt.

[0012] US 4,684,475 offenbart eine Kühlerschutzmischung, welche neben anderen Komponenten als Korrosionsinhibitor ein Alkylenoxide enthaltendes Organophosphat enthält.

[0013] WO 00/42135 offenbart die Bearbeitung von Metallen unter Verwendung von Metallbearbeitungsflüssigkeiten, welche Oxyalkylengruppen umfassende Phosphorsäureester enthalten.

[0014] US 5,555,756 offenbart ein Verfahren zur Verbesserung der Verstreckbarkeit eines Stahlbandes. Hierzu wird das Stahlband zunächst erwärmt und danach ein flüssiges Gleitmittel auf die Oberfläche aufgetragen, welches anschließend getrocknet wird und einen Trockenfilm auf der Oberfläche bildet. Die aufgetragene Menge beträgt mindestens 10,8 mg/m². Anschließend wird das Stahlband ausgewalzt. Das flüssige Gleitmittel umfasst bevorzugt Wasser, ein Tensid sowie einen Alkylphosphatester der allgemeinen Formeln RO-P(=O)(OH)₂ oder (RO)₂-P(=O)OH, wobei es sich bei R um eine Alkylgruppe mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen handelt. Phosphorsäureester aus alkoxylierten Alkoholen sind nicht offenbart.

[0015] Keine der genannten Schriften beschäftigt sich aber mit der Problematik der "Blackspot-Korrosion" beim Transport von Vorprodukten, Halbzeugen oder Fertigprodukten aus verzinktem Stahl in atmosphärischer Umgebung.

[0016] Aufgabe der Erfindung war es, einen verbesserten Korrosionsschutz für den Transport von Vorprodukten, Halbzeugen oder Fertigprodukten aus verzinktem Stahl zu schaffen, mit dem Salzkorn- bzw. Blackspot-Korrosion wirkungsvoll unterbunden werden kann.

[0017] In einem ersten Aspekt der Erfindung wurde eine temporäre Korrosionsschutzbeschichtung für verzinkten Stahl gefunden, welche Phosphorsäurepolyoxyalkylenester enthält, und die sich ganz besonders gut zur Verhinderung der "Blackspot-Korrosion" beim Transport von Vorprodukten, Halbzeugen oder Fertigprodukten aus verzinktem Stahl eignet.

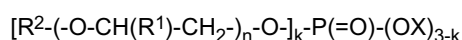
[0018] Dem entsprechend wurde ein Verfahren zum Herstellen von Formkörpern aus einseitig oder beidseitig verzinktem Stahlblech gefunden, wobei das Verfahren -in dieser Reihenfolge- mindestens die nachfolgenden Schritte umfasst

(1) Auftragen eines Korrosionsschutzöls auf die Oberfläche eines verzinkten Stahlbandes in einer Menge von 0,25 bis 5 g/m²,

(2) Transportieren des beschichteten, verzinkten Stahlbandes zu einer Fabrikationsstätte für Formkörper, sowie

(3) Trennen und Umformen des verzinkten Stahlbandes zu Formkörpern aus einseitig oder beidseitig verzinktem Stahlblech,

wobei das Korrosionsschutzöl mindestens 20 bis 100 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmenge aller Komponenten des Korrosionsschutzöls, mindestens eines Phosphorsäureesters (A) der allgemeinen Formel



umfasst, und wobei R¹, R², X, n und k die folgende Bedeutung haben:

k: 1 oder 2,

n: eine Zahl von 10 bis 70,

R¹: unabhängig voneinander ein Rest ausgewählt aus der Gruppe von H, C₁-bis C₁₀-Alkylresten oder arylsubstituierten C₂- bis C₁₀-Alkylresten, mit der Maßgabe, dass es sich bei mindestens 50 mol % der Reste R¹ um einen Methylrest handelt,

R²: H oder ein C₁- bis C₃₀-Alkylrest,

X: H oder ein Kation 1/mY^{m+}, wobei m für eine natürliche Zahl von 1 bis 3 steht.

[0019] Weiterhin wurden eine derartige Korrosionsschutzbeschichtung aufweisende Formkörper aus verzinktem Stahl gefunden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei den Formkörpern um Teile von Automobilkarosserien oder um Automobilkarosserien.

[0020] Diese Lösung war deswegen besonders überraschend, weil es sich bei Polyoxyalkylenphosphorsäureestern um kommerziell erhältliche Korrosionsinhibitoren handelt, deren Verwendung für verschiedenste Zwecke bereits bekannt ist. Dennoch wurden derartige Verbindungen bislang noch nicht zur Verhinderung von "Blackspot-Korrosion" im Zuge des Transports von Formkörpern aus verzinktem Stahl vorgeschlagen.

[0021] Zu der Erfindung ist im Einzelnen das Folgende auszuführen:

Testverfahren

[0022] Bei den bekannten Salzsprühtests zur Ermittlung der Korrosionsbeständigkeit von Metallblechen wird die gesamte Oberfläche des Testbleches einem feinen Nebel aus salzhaltigem Wasser ausgesetzt, d.h. es handelt sich um eine gleichmäßige Korrosionsbelastung der gesamten Metalloberfläche.

[0023] Bei dem erfindungsgemäß eingesetzten Verfahren zum Test von verzinkten Stahlblechen im Hinblick auf ihre Beständigkeit gegen "Blackspot-Korrosion" wird hingegen die gleichmäßige Korrosionsbelastung durch eine punktuelle Korrosionsbelastung ersetzt.

[0024] Zur Durchführung des Tests werden die zu testenden verzinkten Stahlbleche waagrecht in einer Klimakammer gelagert. Die verzinkten Stahlbleche sind zum Test mit der zu testenden Beschichtung beschichtet, selbstverständlich können zu Vergleichszwecken aber auch unbeschichtete Bleche getestet werden. Typische Testbleche weisen eine Oberfläche von ca. 0,01 m² auf, selbstverständlich können aber auch Testbleche anderer Flächen eingesetzt werden.

Eine Größe von 0,0025 m² sollte aber im Regelfalle nicht unterschritten werden.

[0025] Zur Durchführung des Tests wird die Oberseite der Bleche mit salzhaltigen Testkörnern bestreut. Hierbei kann es sich im einfachsten Falle um Salzkörner, insbesondere NaCl-Körner handeln, es ist aber auch denkbar Testkörner aus anderen Materialien, wie beispielsweise mit NaCl verunreinigten Sand einzusetzen, um Schmutzkörner besser modellieren zu können. Bei den Körnern kann es sich selbstverständlich auch um Agglomerate aus kleineren Körnern handeln. Die Körner sollten im Regelfalle einen Durchmesser von 0,1 bis 1 mm, bevorzugt 0,2 bis 0,6 mm aufweisen. Entsprechende Kornfraktionen können leicht durch Sieben bereitgestellt werden. Die Oberfläche wird hierbei derart bestreut, dass die Körner im Wesentlichen jeweils einzeln auf der Oberfläche angeordnet sind. Die Menge an Körnern sollte in der Regel 1000 bis 25000 Körner / m² betragen, bevorzugt 5000 bis 15000 Körner / m² und beispielsweise ca. 10000 Körner / m², also bei einer Blechgröße von 1 dm² ca. 100 Körner.

[0026] Die derart präparierten Bleche werden anschließend für eine definierte Zeit bei definierter Luftfeuchte und Temperatur in einer geeigneten Vorrichtung zur Einstellung der klimatischen Bedingungen gelagert. Der Test wird bevorzugt bei 15 bis 40°C, besonders bevorzugt bei Raumtemperatur durchgeführt, selbstverständlich sind aber auch andere Testtemperaturen denkbar. Bewährt hat sich eine relative Luftfeuchte von 60 bis 90 %, beispielsweise 85 % und eine Testzeit von 12 bis 96 h, beispielsweise 24 h. Selbstverständlich sind aber auch andere Testzeiten denkbar. Insbesondere kann man auch die Korrosion im zeitlichen Verlauf studieren. Die Testbedingungen kann der Fachmann beispielsweise an die beim Transport vorherrschenden klimatischen Bedingungen anpassen.

[0027] Nach Ablauf der jeweiligen Testzeit wird die Oberfläche des Bleches optisch im Hinblick auf die Korrosion um die Testkörner herum ausgewertet. Die Auswertung kann insbesondere fotografisch erfolgen. Bewertet werden kann die Anzahl aufgetretener "Blackspots" auf dem Blech sowie auch die jeweilige Größe der korrodierten Flächen um die Testkörner herum. Weiterhin kann auch der zeitliche Verlauf der Korrosion protokolliert werden. Beispielsweise kann festgehalten werden, wann erstmals "Blackspots" beobachtet werden, oder es kann die Anzahl der "Blackspots" in Abhängigkeit der Zeit festgehalten werden.

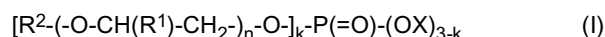
[0028] Mittels des erfindungsgemäßen Tests lässt sich eine praxishere Beurteilung des Korrosionsverhaltens verzinkter Formkörper im Zuge von Transportvorgängen erreichen als mit den bekannten Salzprüftests.

[0029] So ergab beispielsweise der Test des erfindungsgemäß verwendeten Korrosionsschutzöls mit dem Inhibitor (A) mittels eines Salzprüftests nur mäßige Ergebnisse, so dass man diesen Inhibitor aufgrund des Salzprüftests nicht für die vorliegende Anwendung in Betracht gezogen hätte. Erst der erfindungsgemäß entwickelte Test ergab die besondere Eignung des Korrosionsinhibitors (A) zur Verhinderung von "Blackspot"-Korrosion.

Eingesetztes Korrosionsschutzöl

[0030] Erfindungsgemäß wird zum Schutz vor "Blackspot-Korrosion" im Zuge der Lagerung und des Transportes von einseitig oder beidseitig verzinktem Stahlblech ein Korrosionsschutzöl auf die Metalloberfläche aufgetragen, wobei das Korrosionsschutzöl 20 bis 100 Gew. % mindestens eines Phosphorsäurepolyoxyalkylenesters (A) umfasst. Die Mengenangabe bezieht sich auf die Gesamtmenge aller Komponenten des Korrosionsschutzöls. Das Korrosionsschutzöl enthält weiterhin bevorzugt ein Verdünnungsmittel in einer Menge von bis zu 80 Gew. % bezüglich aller Komponenten des Korrosionsschutzöls und kann darüber hinaus weitere Komponenten umfassen. Zu nennen sind hier die typischen Additive und Zusatzstoffe von Korrosionsschutzölen.

[0031] Die eingesetzten Phosphorsäurepolyoxyalkylenester weisen die allgemeine Formel (I)



auf.

[0032] Die Reste R¹ stehen hierbei unabhängig voneinander für einen Rest ausgewählt aus der Gruppe von H, C₁- bis C₁₀-Alkylresten oder arylsubstituierten C₂- bis C₁₀-Alkylresten, mit der Maßgabe, dass es sich bei mindestens 50 mol % der Reste R¹ um einen Methylrest handelt.

[0033] Beispiele von C₁- bis C₁₀-Alkylresten umfassen Methyl-, Ethyl-, 1-Propyl-, 1-Butyl-, 1-Pentyl-, 1-Hexyl- oder 1-Octylreste. Beispiele arylsubstituierter C₂- bis C₁₀-Alkylreste umfassen 2-Arylethylreste, insbesondere 2-Phenylethylreste. Bevorzugt handelt es sich bei R¹ um Reste ausgewählt aus der Gruppe von H, Methyl- oder Ethylresten, d.h. bei dem Polyoxyalkylenblock handelt es sich um Blöcke auf Basis von Ethylen-, Propylen- oder Butylenoxideinheiten. Bevorzugt handelt es sich bei mindestens 60 mol %, besonders bevorzugt bei mindestens 80 mol % und ganz besonders bevorzugt bei mindestens 95 mol % der Reste R¹ um einen Methylrest. Es kann sich bei R¹ selbstverständlich auch ausschließlich um Methylreste handeln.

[0034] Bei dem Rest R^2 handelt es sich um H oder einen geradkettigen oder verzweigten C_1 - bis C_{30} -Alkylrest. Im Falle von Alkylresten handelt es sich bevorzugt um geradkettige oder verzweigte C_1 - bis C_6 -Alkylreste und besonders bevorzugt um Methyl- oder Ethylreste.

[0035] Bevorzugt handelt es sich bei R^2 um H.

[0036] Bei der Zahl n handelt es sich um eine Zahl von 10 bis 70. Dem Fachmann auf dem Gebiet der Alkoxylierung ist bekannt, dass es sich hierbei um Durchschnittswerte handelt. Bevorzugt beträgt n 20 bis 60 und besonders bevorzugt 25 bis 40.

[0037] Sofern die Polyoxyalkylenblöcke verschiedene Reste R^1 aufweisen, können die verschiedenen Alkylenoxideinheiten statistisch in den Block eingebaut sein oder es kann sich um Blockcopolymere oder Gradientencopolymere handeln. Dem Fachmann auf dem Gebiet der Alkoxylierung ist ebenfalls bekannt, dass die Orientierung, in der eine Alkylenoxideinheit in einen Polyoxyalkylenoxidkette eingebaut wird, von den Reaktionsbedingungen abhängig sein kann; mit der obigen Formel sollen also Strukturen der Art $R^2-(O-CH(R^1)-CH_2)_n-O-$ wie auch $R^2-(O-CH_2-CH(R^1))_n-O-$ umfasst sein.

[0038] Bei X handelt es sich um H oder um ein Kation $1/mY^{m+}$, wobei m für eine natürliche Zahl von 1 bis 3 steht, d.h. es kann sich also um einen sauren Ester oder um ein Salz davon handeln. Selbstverständlich kann es sich auch um mehrere verschiedene Reste X handeln.

[0039] Bei den Kationen Y^{m+} kann es sich um Alkalimetallionen, beispielsweise Li^+ , Na^+ oder K^+ , um Erdalkalimetallionen oder Ammoniumionen handeln. Als Ammoniumionen zu nennen sind NH_4^+ oder organische Reste aufweisende Ammoniumionen $[NR_4]^+$, wobei es sich bei den Resten R^4 jeweils unabhängig voneinander um H oder Kohlenwasserstoffreste, insbesondere Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen handelt, wobei die Reste auch noch weiter substituiert sein können. Zu nennen sind insbesondere von Di- oder Triethanolamin sowie von Fettaminen abgeleitete Ammoniumionen.

[0040] Bevorzugt handelt es sich bei X um H, d.h. die Phosphorsäureester werden bevorzugt in der Säureform eingesetzt.

[0041] Die Zahl k kann den Wert 1 oder 2 aufweisen, d.h. es handelt sich um Phosphorsäuremonoester oder um Phosphorsäurediester. Bevorzugt weist k den Wert 1 auf.

[0042] Die Herstellung der beschriebenen Phosphorsäurepolyoxyalkylenester kann in prinzipiell bekannter Art und Weise erfolgen, indem man Alkohole der allgemeinen Formel $R^2-(O-CH(R^1)-CH_2)_n-OH$ mit Phosphorsäuren oder Phosphorpentoxid verestert. Vorteilhaft kann hierzu Polyphosphorsäure eingesetzt werden, welche im Zuge der Veresterung gebildetes Wasser binden kann. Eine geeignete Herstellmethode ist beispielsweise in DE 27 56 747 A1 beschrieben. Bei der Umsetzung entsteht im Regelfalle ein Gemisch aus Monoestern und Diestern, wohingegen Triester im Regelfalle nicht gebildet werden. Bevorzugte Gemische zur Ausführung der Erfindung sind solche, in denen die Monoester in einer Menge von mindestens 80 mol % bezüglich der Menge aller Ester vorhanden sind. Die Reaktionsgemische können als NebenkompONENTEN noch Reste von Phosphorsäure und/oder Polyphosphorsäure enthalten sowie ggf. auch noch andere Produkte enthalten. Für den Fall $R^2 = H$ können beispielsweise Diester der Formel $(OH)_2P(=O)-(O-CH(R^1)-CH_2)_n-O-P(=O)(OH)_2$ gebildet werden. Derartige NebenkompONENTEN können vor dem Einsatz abgetrennt werden; es ist im Regelfalle aber möglich, die ungereinigten Produkte direkt im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzen.

[0043] Selbstverständlich können auch Gemische mehrerer verschiedener Phosphorsäurepolyoxyalkylenester (I) eingesetzt werden. Die Menge der Phosphorsäurepolyoxyalkylenester (I) beträgt 20 bis 100 Gew. % bezüglich der Menge aller Komponenten des Korrosionsschutzöls, bevorzugt 25 bis 80 Gew. %, besonders bevorzugt 30 bis 70 Gew. % und ganz besonders bevorzugt 30 bis 60 Gew. %.

[0044] Neben den Phosphorsäurepolyoxyalkylenestern (A) kann das Korrosionsschutzöl darüber hinaus mindestens ein Verdünnungsmittel (B) umfassen. Mit Hilfe von Verdünnungsmitteln lässt sich die Viskosität des Korrosionsschutzöls auf den gewünschten Wert einstellen, so dass eine optimale Verarbeitung möglich ist. Die Auswahl von Verdünnungsmitteln ist nicht beschränkt, vorausgesetzt sie sind mit dem Phosphorsäurepolyoxyalkylenestern (A) mischbar. Geeignet sind insbesondere organische Lösemittel, welche eine gewisse Polarität aufweisen, während Wasser oder unpolare organische Lösemittel wie Kohlenwasserstoffe nicht verwendet werden sollten. Geeignete Verdünnungsmittel umfassen sauerstoffhaltige organische Lösemittel, insbesondere solche, die Ether- und/oder Alkoholfunktionen umfassen.

[0045] Geeignete Verdünnungsmittel umfassen insbesondere Oligo- und Polyoxyalkandiole bzw. die entsprechenden veretherten Produkte wie beispielsweise Di-, Tri-, Tetra-, Oligo- und Polypropylenglykole. Bevorzugt handelt es sich um Verdünnungsmittel (B) der allgemeinen Formel $R^3-(O-CH(CH_3)-CH_2)_m-O-R^3$ (II), wobei die Reste R^3 unabhängig voneinander für H oder einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, bevorzugt H oder Methyl und besonders bevorzugt um H stehen. Der Rest m in Formel (II) steht für eine Zahl von 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 12 und besonders bevorzugt 2 bis 5. Besonders geeignet als Verdünnungsmittel ist Dipropylenglykol.

[0046] Die Menge aller eingesetzten Verdünnungsmittel (B) zusammen beträgt bis zu 80 Gew. %, bevorzugt 20 bis 75 Gew. %, besonders bevorzugt 30 bis 70 Gew. % und ganz besonders bevorzugt 40 bis 70 Gew. %, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge aller Komponenten der eingesetzten Formulierung.

[0047] Das erfindungsgemäß eingesetzte Korrosionsschutzöl kann optional weiterhin Additive bzw. Hilfsstoffe (C) ent-

halten. Mit derartigen Zusätzen lassen sich die Eigenschaften des Öls an den gewünschten Zweck anpassen.

[0048] Beispiele derartiger Additive (C) umfassen Carbonsäureester, freie oder teilneutralisierte Carbonsäuren, Emulgatoren, wie beispielsweise Alkylsulfonate oder Antioxidantien wie phenolische Komponenten, Imidazole, Polyetherphosphate, Alkylphosphate oder Succinimide, insbesondere mit Oligoaminen wie Tetraethylenpentamin bzw. Ethanolaminen umgesetzte Polyisobutylen succinimide. Weiterhin können auch Phosphor- oder Phosphorsäureester eingesetzt werden oder auch Verschleißschutz-Mittel, wie beispielsweise Zinkdithiophosphat. Der Fachmann trifft unter den Additiven je nach den gewünschten Eigenschaften der Formulierung eine geeignete Auswahl.

[0049] Die Menge der aller eingesetzten Additive und Hilfsstoffe zusammen beträgt 0 bis 30 Gew. %, bevorzugt 0 bis 20 Gew. %, besonders bevorzugt 0,5 bis 20 Gew. % und ganz besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew. %, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge aller Komponenten der eingesetzten Formulierung.

[0050] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können 20 bis 80 Gew. % des Phosphorsäurepolyoxalkylenesters (A) im Gemisch mit 80 bis 20 Gew. % eines Verdünnungsmittels (B) der allgemeinen Formel (II) eingesetzt werden, bevorzugt 30 bis 70 Gew. % (A) im Gemisch mit 70 bis 30 Gew. % (B) der Formel (II), wobei die Summe von (A) und (B) bezüglich der Summe aller Komponenten eines solchen Gemisches mindestens 80 Gew. %, bevorzugt mindestens 90 Gew. % und besonders bevorzugt 100 Gew. % beträgt.

[0051] Zum Einsatz werden die Komponenten (A) sowie optional (B) und/oder (C) miteinander gemischt.

[0052] Das beschriebene Korrosionsschutzöl wird erfindungsgemäß zum Korrosionsschutz im Zuge der Lagerung und/oder des Transports von Formkörpern aus verzinktem Stahlblech verwendet. Die Stahlbleche weisen üblicherweise eine Dicke von 0,2 bis 3 mm auf. Das Stahlblech kann einseitig oder beidseitig verzinkt sein.

[0053] Der Begriff "verzinkt" umfasst selbstverständlich auch Stahlbleche, welche mit Zn-Legierungen beschichtet sind. Es kann sich hierbei um feuerverzinkte oder um elektrolytisch verzinkte Stahlbänder handeln. Zn-Legierungen zum Beschichten von Stahl sind dem Fachmann bekannt. Je nach dem gewünschten Anwendungszweck wählt der Fachmann Art und Menge von Legierungsbestandteilen aus. Typische Bestandteile von Zink-Legierungen umfassen insbesondere Al, Mg, Si, Mg, Sn, Mn, Ni, Co und Cr, bevorzugt Al oder Mg. Es kann sich auch um Al-Zn-Legierungen handeln, bei denen Al- und Zn in annähernd gleicher Menge vorhanden sind. Bei den Beschichtungen kann es sich um weitgehend homogene Beschichtungen oder auch um Konzentrationsgradienten aufweisende Beschichtungen handeln. Weiterhin bevorzugt kann es sich um Zn-Mg-Legierungen handeln. Hierbei kann es sich um mit einer Zn-Mg-Legierung beschichteten Stahl handeln, bspw. feuerverzinkten Stahl, oder es kann es sich um verzinkten Stahl handeln, der zusätzlich mit Mg bedampft wurde. Hierdurch kann oberflächlich eine Zn/Mg-Legierung entstehen.

[0054] Bei den Formkörpern handelt es sich insbesondere um solche, die zur Verkleidung, Verblendung oder Auskleidung verwendet werden können. Beispiele umfassen Automobilkarosserien oder Teile davon, LKW-Aufbauten, Rahmen für Zweiräder wie Motorräder oder Fahrräder oder Teile für derartige Fahrzeuge wie beispielsweise Schutzbleche oder Verkleidungen, Verkleidungen für Haushaltgeräte wie beispielsweise Waschmaschinen, Geschirrspülmaschinen, Wäschetrockner, Gas- und Elektroherde, Mikrowellengeräte, Tiefkühltruhen oder Kühlschränke, Verkleidungen für technische Geräte oder Einrichtungen wie beispielsweise Maschinen, Schaltschränke, Computergehäuse oder dergleichen, Bauelemente im Architekturbereich wie Wandteile, Fassadenelemente, Deckenelemente, Fenster- oder Türprofile oder Trennwände, Möbel aus metallischen Materialien wie Metallschränke, Metallregale, Teile von Möbeln oder auch Beschläge. Weiterhin kann es sich auch um Hohlkörper zu Lagerung von Flüssigkeiten oder andern Stoffen handeln, wie beispielsweise um Dosen, Büchsen oder auch Tanks. Der Begriff "Formkörper" umfasst auch Vorprodukte zur Fertigung der genannten Materialien wie beispielsweise Stahlbänder oder Stahlbleche.

[0055] Die Verwendung erfolgt, indem man das Korrosionsschutzöl vor der Lagerung und/oder dem Transport in einer Menge von 0,25 bis 5 g/m², bevorzugt 0,5 bis 3 g/m² und besonders bevorzugt 1 bis 2,5 g/m² auf die verzinkte Oberfläche aufträgt.

[0056] Unter "Transport" sind hierbei alle Arten von Transportvorgängen zu verstehen, bei denen die Formkörper von einem Ort zu einem anderen Ort bewegt werden. Bei dem ersten Ort kann es sich insbesondere um die Fabrikationsstätte der Formkörper handeln, es kann sich aber beispielsweise auch um ein Zwischenlager handeln. Bei dem zweiten Ort handelt es sich insbesondere um eine andere Fabrikationsstätte, in der die erhaltenen Formkörper weiter verarbeitet werden. Beispielsweise kann es sich bei dem ersten Ort um ein Presswerk handeln, in dem Automobilkarosserien oder Karosserieteile gefertigt werden und bei dem zweiten Ort um eine Automobilfertigung.

[0057] Unter "Lagerung" sind alle Arten von Lagervorgängen zu verstehen. Es kann sich um eine nur kurze Zwischenlagerung von einigen Stunden bis einigen Tagen handeln oder auch um eine längere Lagerung von einigen Wochen bis einigen Monaten.

Verfahren zum Herstellen von Formkörpern

[0058] In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens erfolgt die Verwendung des Korrosionsschutzöls mittels des nachfolgend beschriebenen, erfindungsgemäßen Verfahrens, bei dem Formkörper aus einseitig oder beidseitig verzinktem Stahlblech hergestellt werden.

[0059] Als Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren werden verzinkte Stahlbänder eingesetzt. Verzinkte Stahlbänder weisen üblicherweise eine Dicke von 0,2 bis 3 mm und eine Breite von 0,5 bis 2,5 m auf. Verzinkte Stahlbänder sind für verschiedenste Anwendungen kommerziell erhältlich. Es kann sich um einseitig oder beidseitig verzinkte Stahlbänder handeln. Der Fachmann wählt je nach dem gewünschten Verwendungszweck ein geeignetes Stahlband aus.

[0060] Der Begriff "verzinkt" umfasst selbstverständlich auch Stahlbänder, welche mit Zn-Legierungen beschichtet sind. Geeignete Zinklegierungen wurden bereits dargestellt.

Verfahrensschritt (1)

[0061] In Verfahrensschritt (1) wird das eingangs beschriebene Korrosionsschutzöl auf die Oberfläche des verzinkten Stahlbandes aufgetragen. Sofern es sich um ein einseitig verzinktes Band handelt, wird die erfindungsgemäß verwendete Formulierung zumindest auf die verzinkte Seite aufgebracht, sie kann selbstverständlich auch auf die unverzinkte Seite aufgebracht werden. Die unverzinkte Seite kann aber auch mit einem anderen Korrosionsschutzöl behandelt werden.

[0062] Das Auftragen kann beispielsweise durch Aufsprühen erfolgen, insbesondere auch mit Unterstützung durch ein elektrostatisches Feld. Weiterhin kann die Auftragung unter Verwendung eines Chemcoaters erfolgen oder auch durch Eintauchen in ein Ölbad gefolgt von Abquetschen bzw. alternativ Aufsprühen des Öls auf das Blech gefolgt von Abquetschen.

[0063] Die Menge des auf die Oberfläche aufgetragenen Korrosionsschutzöls beträgt in der Regel 0,25 bis 5 g/m², bevorzugt 0,5 bis 3 g/m² und besonders bevorzugt 1 bis 2,5 g/m².

[0064] Das Auftragen des Korrosionsschutzöls kann bevorzugt unmittelbar im Anschluss an die Herstellung des Stahlbandes erfolgen, also typischerweise in einem Stahl- bzw. Walzwerk. Dies schließt aber nicht aus, das Korrosionsschutzöl erst zu einem späteren Zeitpunkt aufzutragen.

[0065] Der erfindungsgemäß verwendete Korrosionsinhibierende Wirkstoff (A) sorgt weiterhin auch für eine besonders gleichmäßige Verteilung des Öls auf der Metalloberfläche. Weiterhin weist der Wirkstoff starke IR-Absorptionen auf, insbesondere die > P=O - Bande, so dass das Aufbringen des Öls besonders gut mittels IR-Spektroskopie überwacht und gesteuert werden kann.

Verfahrensschritt (2)

[0066] In Verfahrensschritt (2) wird das eingeölte, verzinkte Stahlband zu einer Fabrikationsstätte für Formkörper transportiert. Bei Fabrikationsstätten für Formkörper handelt es sich beispielsweise um Presswerke, in denen Automobilkarosserien und/oder Teile von Automobilkarosserien hergestellt werden.

Zum Transport sind die verzinkten Stahlbänder üblicherweise zu Rollen ("Coils") aufgerollt. Bevorzugt handelt es sich um einen LKW- und/oder Bahntransport. Die Stahlbänder können unmittelbar im Anschluss an Verfahrensschritt (1) transportiert werden oder sie können erst einmal zwischengelagert werden, bevor sie transportiert werden.

Verfahrensschritt (3)

[0067] In der Fabrikationsstätte für Formkörper werden die eingeölte, verzinkten Stahlbänder getrennt und zu Formkörpern umgeformt. Bei Fabrikationsstätten für Formkörper handelt es sich beispielsweise um Presswerke, in denen Automobilkarosserien und/oder Teile von Automobilkarosserien hergestellt werden.

[0068] Beim Trennen wird das verzinkte, eingeölte Stahlband in passende Stücke zerteilt sowie gegebenenfalls Werkstoffteilchen vom unzerlegten Material zur weiteren Formgebung abgetrennt. Es kann sich sowohl um spanende wie nicht spanende Trenntechniken handeln. Das Trennen kann beispielsweise durch Stanzen oder Schneiden mittels geeigneter Werkzeuge vorgenommen werden. Das Schneiden kann auch thermisch, beispielsweise mittels Lasern vorgenommen werden oder auch mittels scharfen Wasserstrahlen. Beispiele weiterer Trenntechniken umfassen Techniken wie Sägen, Bohren, Fräsen oder Feilen. Das Schneiden des Metallbandes wird manchmal auch als "Tafeln" bezeichnet.

[0069] Beim Umformen werden aus den beim Trennen erhaltenen Einzelblechen Formkörper durch plastische Formveränderung erzeugt. Es kann sich um eine Kalt- oder um eine Warmumformung handeln. Bevorzugt handelt es sich um eine Kaltumformung. Es kann sich beispielsweise um Druckumformen, wie Walzen oder Prägen handeln, um Zugdruckumformen, wie Durchziehen, Tiefziehen, Kragenziehen oder Drücken, Zugumformen wie Längen oder Weiten, Biegeumformen wie Biegen, Rundwalzen oder Abkanten sowie Schubumformen wie Verdrehen oder Verschieben handeln. Einzelheiten zu derartigen Umformtechniken sind dem Fachmann bekannt. Sie sind beispielsweise auch in Form einschlägiger Normen festgehalten, wie beispielsweise DIN 8580 oder DIN 8584. Ein zur Ausführung der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugtes Verfahren ist Tiefziehen.

[0070] In einer Ausführungsform der Erfindung bleibt das in Verfahrensschritt (1) aufgetragene Korrosionsschutzöl auf der Oberfläche und fungiert auch als Schmiermittel zum Umformen.

[0071] In einer anderen Ausführungsform des Verfahrens kann man die Einzelbleche nach dem Trennen aber auch zunächst reinigen. Dies kann beispielsweise durch Abspülen mit Wasser erfolgen. Nach dem Abspülen mit Wasser können die Bleche abgequetscht werden. Anschließend kann man erneut das erfindungsgemäß verwendete Korrosionsschutz bzw. Umformöl in einer Menge von 0,5 bis 50 g/m² aufbringen.

[0072] Die erhaltenen Formkörper können in weiteren Verfahrensschritten in der gleichen Fertigungsstätte weiter verarbeitet werden, beispielsweise durch Reinigen, Aufbringen eines permanenten Korrosionsschutzes und Lackieren, gegebenenfalls auch nach Fügen zu assemblierten Formkörpern.

Verfahrensschritt (4)

[0073] In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens werden die in Schritt (3) erhaltenen Formkörper, beispielsweise Teile von Automobilkarosserien in einem weiteren Verfahrensschritt (4) in eine weitere Fabrikationsstätte transportiert, beispielsweise eine Automobilfertigung. Bevorzugt handelt es sich hierbei um einen LKW- oder Bahntransport. Die Formkörper können unmittelbar im Anschluss an Verfahrensschritt (3) transportiert werden oder sie können erst einmal zwischengelagert werden, bevor sie transportiert werden. In der weiteren Fabrikationsstätte werden die gemäß Schritt (3) erhaltenen Formkörper weiter verarbeitet.

Verfahrensschritt (5)

[0074] Bei der bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens umfasst die weitere Verarbeitung mindestens einen Verfahrensschritt (5), bei dem die gemäß Schritt (3) erhaltenen Formkörper mit anderen Formkörpern zu assemblierten Formkörpern gefügt werden. Dies kann beispielsweise durch Pressen, Schweißen, Löten, Kleben, Schrauben oder Nieten erfolgen. Beispielsweise kann eine Automobilkarosserie aus mehreren Einzelteilen zusammengefügt werden. Zum Fügen können mehrere, gleiche oder verschiedene gemäß Schritt (3) erhaltene Formteile eingesetzt werden, oder es können auch verschiedenartige Formkörper eingesetzt werden. Beispielsweise können Formkörper aus verzinktem Stahl, unverzinktem Stahl und Aluminium miteinander zu einem assemblierten Formkörper kombiniert werden.

[0075] Die assemblierten Formkörper aus verzinktem Stahl können anschließend in üblicher Art und Weise zu den Zwischen- bzw. Endprodukten weiterverarbeitet werden, beispielsweise durch Reinigen, Phosphatieren und dem Aufbringen verschiedener Lackschichten.

Formkörper

[0076] In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung Formkörper aus einseitig oder beidseitig verzinktem Stahlblech, welche eine auf der verzinkten Oberfläche aufgebrachte Schicht eines Korrosionsschutzöls in einer Menge von 0,25 bis 5 g/m² umfassen, wobei das Korrosionsschutzöl die bereits geschilderte Zusammensetzung hat. Bevorzugte Zusammensetzungen und bevorzugte Schichtdicken sind die bereits genannten Werte. Beispiele für derartige Formkörper wurden ebenfalls oben genannt. Bei den Formkörpern kann es sich auch um Tafelbleche oder lasergeschweißte Platinen handeln. Bevorzugt handelt es sich um Automobilkarosserien oder Teile von Automobilkarosserien.

[0077] Die Herstellung der Formkörper kann bevorzugt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgen. Sie kann aber grundsätzlich auch nach anderen Verfahren erfolgen. So kann man beispielsweise den Korrosionsschutz der Stahlbänder und/oder den Korrosionsschutz im Zuge des Trennens und des Umformens zu den Formkörpern mittels anderer Verfahren gewährleisten, also beispielsweise unter Verwendung anderer Korrosionsinhibitoren und das erfindungsgemäß verwendete Korrosionsschutzöl erst nach der Herstellung des Formkörpers aufbringen. Hierdurch kann der Formkörper für den Transport geschützt werden. Das Aufbringen kann beispielsweise durch Aufsprühen erfolgen.

Verwendung eines Korrosionsschutzöles

[0078] In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung die Verwendung eines Korrosionsschutzöls zum Korrosionsschutz im Zuge der Lagerung und des Transports von Formkörpern aus verzinktem Stahlblech, indem man das Öl in einer Menge von 0,25 bis 5 g/m² auf die Oberfläche des Formkörpers aufträgt, wobei das Korrosionsschutzöl die bereits geschilderte Zusammensetzung hat und wobei bevorzugte Zusammensetzungen, bevorzugte Schichtdicken sowie Beispiele für Formkörper bereits genannt wurden. Bei den Formkörpern kann es sich auch um Metallbänder, insbesondere aufgerollte Metallbänder, Tafelbleche oder lasergeschweißte Platinen handeln. Bevorzugt handelt es sich um Automobilkarosserien oder Teile von Automobilkarosserien. Das Auftragen des Öls kann mittels verschiedener Techniken, beispielsweise durch Aufsprühen erfolgen.

Vorteile der Erfindung

[0079] Mittels der Verwendung des beschriebenen Korrosionsschutzöls mit den korrosionsinhibierenden Wirkstoffen (B1) kann das Auftreten von "Blackspot-Korrosion" besonders wirksam vermieden oder zumindest deutlich verringert werden. Weiterhin unterstützt das erfindungsgemäß verwendete Korrosionsschutzöl die Umformung, insbesondere das Tiefziehen, Schlitzten und die Rollumformung durch eine ausgezeichnete Schmierleistung. Weiterhin können die erfindungsgemäß beschichteten Formkörper problemlos verklebt werden, ohne dass das Korrosionsschutzöl die Verklebung behindert und schließlich können die Formkörper gereinigt und phosphatiert werden, ohne dass die Phosphatierung im Hinblick auf Phosphatschichtgewicht, Homogenität der Schicht oder der Größe der Kristalle beeinträchtigt wird.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

Eingesetzte Korrosionsschutzformulierung:

[0080] Für die Versuche wurde ein Phosphorsäurepolyoxyalkylenester ausgehend von Polypropylenglykol und Polyphosphorsäure gemäß der von DE 27 56 747 A1, Beispiel 2 beschriebenen Vorgehensweise hergestellt (n ca. 34). Für die Versuche wurde eine 35 %-ige Mischung des erhaltenen Phosphorsäurepolyoxyalkylenesters mit Dipropylenglykol eingesetzt.

[0081] Für Vergleichsversuche wurde ein handelsüblicher Alkylphosphorsäureester (C₁₆/C₁₈-Alkylphosphorsäureester) als Korrosionsschutzöl verwendet. Er wurde ohne Verdünnungsmittel eingesetzt.

[0082] Zu Vergleichszwecken wird weiterhin ein handelsübliches Weißöl für den Korrosionsschutz mit den folgenden Eigenschaften eingesetzt:

Siedepunkt:	> 300°C
Dichte bei 15°C:	0,887 kg/l;
Viskosität bei 20°C (gemessen nach ASTM D 445):	145 mm ² /s
Viskosität bei 40°C (gemessen nach ASTM D 445):	36 mm ² /s
Flammpunkt (gemessen nach ASTM D 92):	214°C
Stockpunkt (Gemessen nach ASTM D 97):	3°C

Beschichtung und Test der Bleche:

[0083] Mit den beschriebenen Formulierungen bzw. dem Weißöl wurden Testbleche aus verzinktem Stahl (10 cm x 15 cm) mit den beschriebenen Formulierungen in einer Menge von 1,5 g/m² beschichtet. Hierzu wurde das Testblech auf eine Präzisionswaage gelegt und die Formulierung mittels einer feinen Spritze in der genannten Menge auf die Oberfläche des Bleches gegeben. Die aufgebrachte Menge wurde anschließend mittels eines Kautschukrollers mit einer glatten Oberfläche und einer Shore A Härte von 50 unter kräftigem Anpressen auf der Metalloberfläche verteilt.

"Black-Spot-Test"

[0084] Die so präparierten Bleche werden mit Salzkörnern (NaCl) einer Größe von ca. 0,1 bis 1 mm Größe bestreut. Die Flächendichte beträgt ca. 25000 Salzkörner / m² (ca. 250 Salzkörner / dm²). Anschließend werden die Bleche waagrecht 96 h in einer Klimakammer bei 20°C und 85 % Luftfeuchte gelagert, und es wird die Rostbildung fotografisch verfolgt. Nach der Lagerung werden die Bleche gespült und getrocknet und photographisch ausgewertet.

Salzsprühtest

[0085] Weiterhin wurde mit den Blechen zu Vergleichszwecken ein üblicher Salzspühtest gemäß DIN EN ISO 7253 durchgeführt, d.h. die gesamte Metalloberfläche wurde in einer Testkammer gleichmäßig einem feinen Salznebel ausgesetzt.

Diskussion der Ergebnisse

[0086] In den Salzsprühtests ergaben die erfindungsgemäß verwendeten Phosphorsäurepolyoxyalkylenester wie die zur Vergleichszwecken eingesetzten Alkylphosphorsäureester eine durchschnittliche, etwa gleiche Korrosionsschutzwirkung.

[0087] Im "Black-Spot-Test" zeigen sich hingegen sehr deutliche Unterschiede zwischen den mit Alkylphosphorsäureestern bzw. mit einem üblichen Korrosionsschutzöl beschichteten Blech sowie den erfindungsgemäß verwendeten

Phosphorsäurepolyoxyalkylenestern.

[0088] Abbildung 1 zeigt den Vergleichsversuch, bei dem ein übliches Weißöl als Korrosionsschutzöl eingesetzt wird nach 24 h Versuchsdauer. Bereits nach 24 h ist eine deutliche Zahl von "Blackspots" erkennbar.

[0089] Abbildung 2 zeigt hingegen eine Aufnahme des mit dem erfindungsgemäßen Korrosionsschutzöl beschichteten Bleches nach 96 h Versuchsdauer. Hier sind auch nach 96 h nur wenige, relative kleine "Blackspots" erkennbar.

[0090] Abbildung 3 zeigt eine Aufnahme des zu Vergleichszwecken mit einem handelsüblichen Alkylphosphorsäureester beschichteten Bleches nach 96 h Versuchsdauer. Auch auf diesem Blech ist bereits eine deutliche Anzahl von "Blackspots" zu erkennen.

[0091] Die Beispiele und Vergleichsbeispiele zeigen die besondere Eignung der erfindungsgemäß verwendeten Phosphorsäurepolyoxyalkylenester zum Transport-Korrosionsschutz, bei dem "Black-Spot-Korrosion" das wesentliche Korrosionsphänomen ist. Die als Korrosionsinhibitoren bekannten Alkylphosphorsäureester zeigen in dieser Anwendung kaum Wirkung.

Patentansprüche

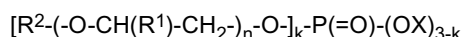
1. Verfahren zum Herstellen von Formkörpern aus einseitig oder beidseitig verzinktem Stahlblech umfassend -in dieser Reihenfolge- mindestens die folgenden Schritte:

(1) Auftragen eines Korrosionsschutzöls auf die Oberfläche eines verzinkten Stahlbandes in einer Menge von 0,25 bis 5 g/m²,

(2) Transportieren des eingeölkten, verzinkten Stahlbandes zu einer Fabrikationsstätte für Formkörper, sowie

(3) Trennen und Umformen des eingeölkten, verzinkten Stahlbandes zu Formkörpern aus einseitig oder beidseitig verzinktem Stahlblech,

dadurch gekennzeichnet, dass das Korrosionsschutzöl 20 bis 100 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmenge aller Komponenten des Korrosionsschutzöls, mindestens eines Phosphorsäureesters (A) der allgemeinen Formel



umfasst, und wobei R¹, R², X, n und k die folgende Bedeutung haben:

k: 1 oder 2,

n: eine Zahl von 10 bis 70,

R¹: unabhängig voneinander ein Rest ausgewählt aus der Gruppe von H, C₁-bis C₁₀-Alkylresten oder arylsubstituierten C₂- bis C₁₀-Alkylresten, mit der Maßgabe, dass es sich bei mindestens 50 mol % der Reste R¹ um einen Methylrest handelt,

R²: H oder ein C₁- bis C₃₀-Alkylrest,

X: H oder ein Kation 1/mY^{m+}, wobei m für eine natürliche Zahl von 1 bis 3 steht.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren nach Schritt (3) zusätzlich mindestens den folgenden Verfahrensschritt umfasst:

(4) Transport der in Verfahrensschritt (3) hergestellten Formkörper in eine weitere Fabrikationsstätte,

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren nach Schritt (4) zusätzlich mindestens den folgenden Verfahrensschritt umfasst:

(5) Fügen der Formkörper mit anderen Formkörpern zu assemblierten Formkörpern.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei den in Schritt (3) hergestellten Formkörpern um Teile von Automobilkarosserien handelt.

5. Verfahren gemäß Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei den in Schritt (5) hergestellten, assemblierten Formkörpern um Automobilkarosserien handelt.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** man das Metallband im Zuge von Verfahrensschritt (3) zunächst in Einzelbleche trennt, reinigt und vor dem Umformen erneut ein Korrosionsschutzöl

der angegebenen Zusammensetzung in einer Menge von 0,25 bis 5 g/m² aufbringt.

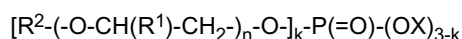
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Transport gemäß der Verfahrensschritte (2) und/oder (4) um einen LKW- oder einen Bahntransport handelt.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Korrosionsschutzöl zusätzlich 20 bis 80 Gew. % mindestens ein Verdünnungsmittel (B) umfasst.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem mindestens einen Verdünnungsmittel um R³-(-O-CH(CH₃)-CH₂)_m-O-R³ handelt, wobei die Reste R³ unabhängig voneinander für H oder einen C₁- bis C₄-Alkylrest stehen und m für eine Zahl von 2 bis 20 steht.

10. Verfahren gemäß Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem mindestens einen Verdünnungsmittel um Dipropylenglykol handelt.

11. Formkörper aus einseitig oder beidseitig verzinktem Stahlblech, umfassend eine auf der verzinkten Oberfläche aufgebraute Schicht eines Korrosionsschutzöls in einer Menge von 0,25 bis 5 g/m², **dadurch gekennzeichnet, dass** das Korrosionsschutzöl 20 bis 100 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmenge aller Komponenten des Korrosionsschutzöls, mindestens eines Phosphorsäureesters (A) der allgemeinen Formel



umfasst, und wobei R¹, R², X, n und k die folgende Bedeutung haben:

k: 1 oder 2,

n: eine Zahl von 10 bis 70,

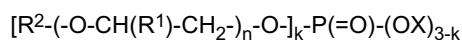
R¹: unabhängig voneinander ein Rest ausgewählt aus der Gruppe von H, C₁- bis C₁₀-Alkylresten oder arylsubstituierten C₂- bis C₁₀-Alkylresten, mit der Maßgabe, dass es sich bei mindestens 50 mol % der Reste R¹ um einen Methylrest handelt,

R²: H oder ein C₁- bis C₃₀-Alkylrest,

X: H oder ein Kation 1/mY^{m+}, wobei m für eine natürliche Zahl von 1 bis 3 steht.

12. Formkörper gemäß Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich hierbei um Teile von Automobilkarosserien oder um Automobilkarosserien handelt.

13. Verwendung eines Korrosionsschutzöls zum Korrosionsschutz im Zuge der Lagerung und/oder des Transports von Formkörpern aus verzinktem Stahlblech, indem man das Öl in einer Menge von 0,25 bis 5 g/m² auf die Oberfläche des Formkörpers aufträgt, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Korrosionsschutzöl mindestens 20 bis 100 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmenge aller Komponenten des Korrosionsschutzöls, mindestens eines Phosphorsäureesters (A) der allgemeinen Formel



umfasst, und wobei R¹, R², X, n und k die folgende Bedeutung haben:

k: 1 oder 2,

n: eine Zahl von 10 bis 70,

R¹: unabhängig voneinander ein Rest ausgewählt aus der Gruppe von H, C₁- bis C₁₀-Alkylresten oder arylsubstituierten C₂- bis C₁₀-Alkylresten, mit der Maßgabe, dass es sich bei mindestens 50 mol % der Reste R¹ um einen Methylrest handelt,

R²: H oder ein C₁- bis C₃₀-Alkylrest,

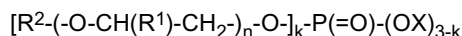
X: H oder ein Kation 1/mY^{m+}, wobei m für eine natürliche Zahl von 1 bis 3 steht.

14. Verwendung gemäß Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei den Formkörpern um Automobilkarosserien handelt.

Claims

1. A method of producing shaped articles made from single-sidedly or double-sidedly galvanized steel sheet, comprising -in order- the following steps:

(1) applying a corrosion preventive oil to the surface of a galvanized steel strip in an amount of 0.25 to 5 g/m²,
 (2) transporting the oiled, galvanized steel strip to a fabrication site for shaped articles, and
 (3) separating and forming the oiled, galvanized steel strip into shaped articles made from single-sidedly or double-sidedly galvanized steel sheet,
characterized in that the corrosion preventive oil comprises 20 to 100% by weight, based on the total amount of all of the components of the corrosion preventive oil, of at least one phosphoric ester (A) of the general formula



and where R¹, R², X, n, and k have the following definitions:

k: 1 or 2,

n: a number from 10 to 70,

R¹: independently at each occurrence a radical selected from the group consisting of H, C₁ to C₁₀ alkyl radicals or aryl-substituted C₂ to C₁₀ alkyl radicals, with the proviso that for at least 50 mol % of the radicals R¹ is a methyl radical,

R²: H or a C₁ to C₃₀ alkyl radical,

X: H or a cation $\frac{1}{m} Y^{m+}$, where m is a natural number from 1 to 3.

2. The method according to claim 1, **characterized in that** the method subsequent to step (3) additionally at least comprises following step:

(4) transporting the shaped articles produced in step (3) to a further fabrication site.

3. The method according to claim 1 or 2, **characterized in that** the method subsequent to step (4) additionally at least comprises following step:

(5) joining the shaped articles to other shaped articles to form assembled shaped articles.

4. The method according to claim 1, **characterized in that** the shaped articles produced in step (3) are parts of automobile bodies.

5. The method according to claim 3, **characterized in that** the assembled shaped articles produced in step (5) are automobile bodies.

6. The method according to one of the claim 1 to 5, **characterized in that** in the course of step (3), the metal strip is first separated into individual sheets and cleaned and, prior to forming, a corrosion preventive oil of the stated composition is applied again in an amount of 0.25 to 5 g/m².

7. The method according to one of the claim 1 to 6, **characterized in that** the transport of step (2) and/or (4) is transport by truck or by rail.

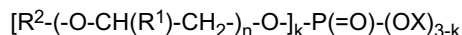
8. The method according to one of the claim 1 to 7, **characterized in that** the corrosion preventive oil further comprises 20 to 80% by weight of at least one diluent (B).

9. The method according to claim 8, **characterized in that** the at least one diluent comprises R³-(-O-CH(CH₃)-CH₂)_m-O-R³, where the radicals R³ independently of one another are H or a C₁ to C₄ alkyl radical and m is a number from 2 to 20.

10. The method according to claim 8, **characterized in that** the at least one diluent comprises dipropylene glycol.

11. A shaped article made from a single-sidedly or double-sidedly galvanized steel sheet, comprising a film of a corrosion

preventive oil applied to the galvanized surface in an amount of 0.25 to 5 g/m², **characterized in that** the corrosion preventive oil comprises 20 to 100% by weight, based on the total amount of all of the components of the corrosion preventive oil, of at least one phosphoric ester (A) of the general formula



and where R¹, R², X, n, and k have the following definitions:

k: 1 or 2,

n: a number from 10 to 70,

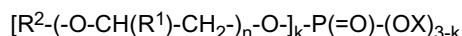
R¹: independently at each occurrence a radical selected from the group consisting of H, C₁ to C₁₀ alkyl radicals or aryl-substituted C₂ to C₁₀ alkyl radicals, with the proviso that for at least 50 mol % of the radicals R¹ is a methyl radical,

R²: H or a C₁ to C₃₀ alkyl radical,

X: H or a cation $\frac{1}{m} Y^{m+}$, where m is a natural number from 1 to 3.

12. The shaped article according to claim 11, **characterized in that** the shaped article is a part of automobile bodies or is an automobile bodies.

13. Use of corrosion-prevention oil for corrosion protection in the course of storage and/or transport of shaped articles made from galvanized steel sheet, by applying to the shaped-article surface a corrosion-prevention oil in an amount of 0.25 to 5 g/m², **characterized in that** the corrosion preventive oil comprises 20 to 100% by weight, based on the total amount of all of the components of the corrosion preventive oil, of at least one phosphoric ester (A) of the general formula



and where R¹, R², X, n, and k have the following definitions:

k: 1 or 2,

n: a number from 10 to 70,

R¹: independently at each occurrence a radical selected from the group consisting of H, C₁ to C₁₀ alkyl radicals or aryl-substituted C₂ to C₁₀ alkyl radicals, with the proviso that for at least 50 mol % of the radicals R¹ is a methyl radical,

R²: H or a C₁ to C₃₀ alkyl radical,

X: H or a cation $\frac{1}{m} Y^{m+}$, where m is a natural number from 1 to 3.

14. The method according to claim 13, **characterized in that** the shaped articles are automobile bodies.

Revendications

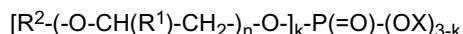
1. Procédé de fabrication d'articles moulés en tôle d'acier galvanisé d'un côté ou des deux côtés, comprenant - dans cet ordre - au moins les étapes suivantes :

(1) l'application d'une huile anti-corrosion sur une bande d'acier galvanisé à hauteur de 0,25 à 5 g/m²,

(2) le transport de la bande d'acier galvanisé huilée jusqu'à une unité de fabrication d'articles moulés, ainsi que

(3) la séparation et le remodelage de la bande d'acier galvanisé huilée de la bande d'acier galvanisé huilée en des articles moulés en tôle d'acier galvanisé d'un côté ou des deux côtés,

caractérisé en ce que l'huile anti-corrosion contient 20 à 100 % en poids, rapporté au poids total de tous les composants de l'huile anti-corrosion, d'au moins un ester d'acide phosphorique (A) de formule générale



et où R¹, R², X, n et k ont la signification suivante :

k : 1 ou 2

n : un nombre entre 10 et 70,

R¹ : indépendamment les uns des autres un résidu choisi dans le groupe constitué de H, des résidus C₁₋₁₀-alkyles ou des résidus C₂₋₁₀-alkyles aryl-substitués, à condition qu'au moins 50 % des résidus R¹ soient un résidu méthyle,

R² : H ou un résidu C₁₋₃₀-alkyle,

X : H ou un cation $\frac{1}{m} Y^{m+}$, où m est un entier naturel entre 1 et 3.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**après l'étape (3), le procédé comprend en plus au moins l'étape de procédé suivante :

(4) le transport des articles moulés fabriqués à l'étape (3) dans une autre unité de fabrication.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le procédé après l'étape (4) comprend en outre au moins l'étape de procédé suivante :

(5) Ajout des articles moulés à d'autres articles moulés pour former des articles moulés assemblés.

4. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les articles moulés fabriqués à l'étape (3) sont des pièces de carrosserie automobile.

5. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** les articles moulés assemblés fabriqués à l'étape (5) sont des carrosseries automobiles.

6. Procédé selon une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** la bande de métal est séparée en tôles unitaires au cours de l'étape de procédé (3), est nettoyée et subit à nouveau l'application d'une huile anti-corrosion de la composition indiquée à hauteur de 0,25 à 5 g/m² avant sa mise en forme.

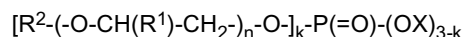
7. Procédé selon une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le transport selon les étapes de procédés (2) et/ou (4) sont un transport par camion ou par chemin de fer.

8. Procédé selon une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** l'huile anti-corrosion contient en plus 20 à 80 % en poids d'au moins un diluant (B).

9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** l'au moins un diluant est R³-(O-CH(CH₃)-CH₂)_m-O-R³, où les résidus R³ représentent, indépendamment les uns des autres, H ou un résidu C₁₋₄-alkyle, et m est un nombre entre 2 et 20.

10. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** l'au moins un diluant est du dipropylène glycol.

11. Articles moulés en tôle d'acier galvanisé d'un côté ou des deux côtés, comprenant une couche appliquée sur la surface galvanisée d'une huile anti-corrosion à hauteur de 0,25 à 5 g/m², **caractérisés en ce que** l'huile anti-corrosion contient 20 à 100 % en poids, rapporté au poids total de tous les composants de l'huile anti-corrosion, d'au moins un ester d'acide phosphorique (A) de formule générale



et où R¹, R², X, n et k ont la signification suivante :

k : 1 ou 2

n : un nombre entre 10 et 70,

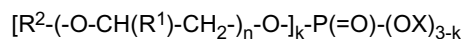
R¹ : indépendamment les uns des autres un résidu choisi dans le groupe constitué de H, des résidus C₁₋₁₀-alkyles ou des résidus C₂₋₁₀-alkyles aryl-substitués, à condition qu'au moins 50 % des résidus R¹ soient un résidu méthyle,

R² : H ou un résidu C₁₋₃₀-alkyle,

X : H ou un cation $\frac{1}{m} Y^{m+}$, où m est un entier naturel entre 1 et 3.

12. Article moulé selon la revendication 11, **caractérisé en ce qu'il** s'agit de pièces de carrosserie automobiles ou de carrosseries automobiles.

13. Utilisation d'une huile anti-corrosion pour la protection anti-corrosion au cours du stockage et/ou du transport d'articles moulés en tôle d'acier galvanisé, où on applique l'huile à hauteur de 0,25 à 5 g/m² sur la surface de l'article moulé, **caractérisée en ce que** l'huile anti-corrosion contient au moins 20 à 100 % en poids, rapporté au poids total de tous les composants de l'huile anti-corrosion, d'au moins un ester d'acide phosphorique (A) de formule générale



où R¹, R², X, n et k ont la signification suivante :

k : 1 ou 2

n : un nombre entre 10 et 70,

R¹ : indépendamment les uns des autres un résidu choisi dans le groupe constitué de H, des résidus C₁₋₁₀-alkyles ou des résidus C₂₋₁₀-alkyles aryl-substitués, à condition qu'au moins 50 % des résidus R¹ soient un résidu méthyle,

R² : H ou un résidu C₁₋₃₀-alkyle,

X : H ou un cation $\frac{1}{m} Y^{m+}$, où m est un entier naturel entre 1 et 3.

14. Utilisation selon la revendication 13, **caractérisée en ce que** les articles moulés sont des carrosseries automobiles.

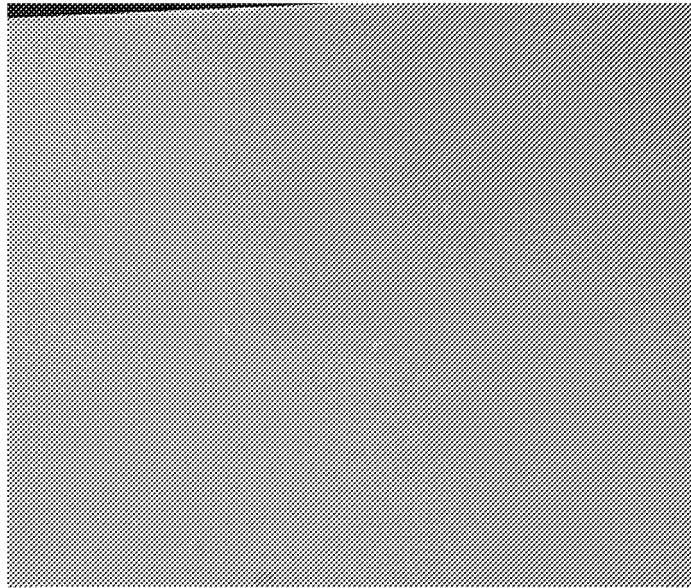


Abbildung 2

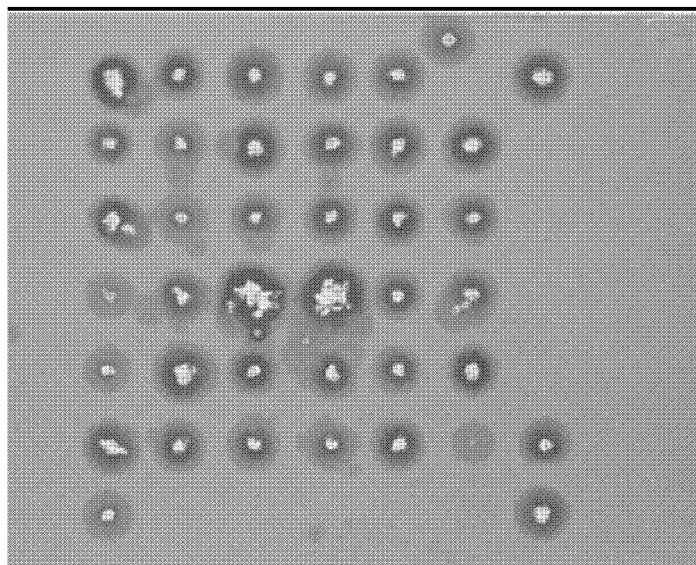


Abbildung 1

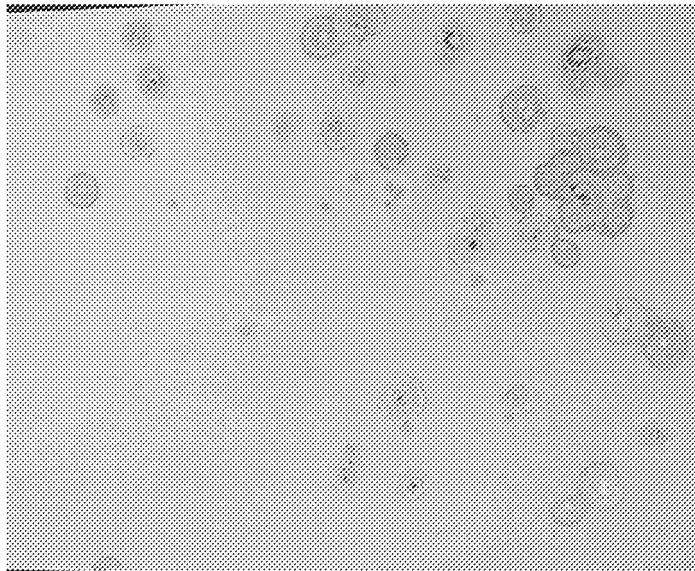


Abbildung 3

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 2756747 A1 [0010] [0042] [0080]
- US 4360474 A [0011]
- US 4684475 A [0012]
- WO 0042135 A [0013]
- US 5555756 A [0014]