



(11) **EP 3 431 638 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
23.01.2019 Patentblatt 2019/04

(51) Int Cl.:
C25D 13/20 ^(2006.01) **C23C 22/34** ^(2006.01)
C23C 22/36 ^(2006.01) **C23C 22/83** ^(2006.01)
C25D 13/16 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **18184865.6**

(22) Anmeldetag: **20.07.2018**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL 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 RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(71) Anmelder: **Chemische Werke Kluthe GmbH**
69115 Heidelberg (DE)

(72) Erfinder: **YÜKSEL, Nurtekin**
69190 Walldorf (DE)

(74) Vertreter: **Beyer, Carsten**
BEYER.PRO Patent
Kaiserring 48
68161 Mannheim (DE)

(30) Priorität: **21.07.2017 DE 102017116580**

(54) **VERFAHREN ZUR CHEMISCHEN VORBEHANDLUNG VON OBERFLÄCHEN VOR DEM LACKIEREN**

(57) Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei der chemischen Vorbehandlung von Oberflächen (Substraten) vor einem Lackauftrag Prozesszeiten zu verkürzen sowie den Aufwand für Energie, Kontrollen, Messvorgänge, Wasser und Abwasser im Vergleich zu derzeitigen Verfahren zu reduzieren, und somit die Gesamtkosten zu senken. Einen Beitrag zur Lösung dieser Aufgabe leistet dabei ein Verfahren zur chemischen Vorbehandlung von Oberflächen von Substraten, insbesondere zur Vorbereitung eines Lackierens der

Substrate, wobei das Verfahren die folgenden Schritte aufweist: (a) Eisenphosphatieren, (b) Passivieren mit einer chromfreien Konversionsbehandlung. Mit dem neuen Verfahren gelingt es in überraschender Weise, die Vielzahl an Badfolgen, den hohen Aufwand zur Einstellung des Badwertes und den Energieaufwand der gesamten Anlage zu reduzieren, wobei mindestens ein gleichbleibender Korrosionsschutz und gleichbleibende Lackhaftungs-Ergebnisse (im Vergleich zu vorbekannten Verfahren zur Vorbehandlung) erzielbar sind.

EP 3 431 638 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur chemischen Vorbehandlung von Oberflächen vor dem Lackieren, wobei auf die Vorbehandlung folgend verschiedene Lacksysteme, wie z.B. Nasslack, Pulverlack, KTL (kathodische Tauchlackierung), ATL (anodische Tauchlackierung), etc. zum Einsatz kommen können.

Stand der Technik

[0002] Zunächst soll insbesondere der Ansatz bekannter Behandlungsbäder und die Unterschiede der verschiedenen bekannten Systeme erläutert werden.

[0003] Bekannte Verfahren zur chemischen Vorbehandlung von Oberflächen, nämlich insbesondere von Substraten aus Metall, betreffen u.a. Entfetten, klassisches Eisenphosphatieren, Zinkphosphatieren, Chromatieren, oder Dünn-schicht-Technologie (Zirkon- oder Polymerbasierend).

[0004] Dabei sind bisher immer Spülen bzw. Spülschritte zwischen aktiven Zonen (Bädern) des Verfahrens oder spätestens am Ende, nämlich vor dem Trocknen, vorgeschrieben.

[0005] Herkömmlich werden die aktiven Bäder mit Stadtwasser angesetzt, und auch in den aktiven Zonen wird der pH-Wert auf den sogenannten Arbeits-pH-Wert angepasst. Zudem sind herkömmlich immer Spülschritte zwischen den einzelnen aktiven Zonen implementiert.

[0006] Die meisten bekannten Verfahren sind dabei mindestens 3-4 Zonen lang. Dabei kann i.A. festgestellt werden, dass, je kürzer die Systeme sind, umso geringer der in dem Prozess erreichte Korrosionsschutz (unter der Lackschicht) ausfällt.

[0007] Aktuelle Verfahren sind, was ihre Flexibilität angeht, nur begrenzt oder gar nicht in einem einzigen System multimetallfähig, und sind somit auch meistens nur auf einen Materialtyp (Art des Metallsubstrats) ausgerichtet, oder zumindest hierfür prädestiniert.

[0008] Die überwiegend Verwendung findenden Vorbehandlungen für einen möglichst hohen Korrosionsschutz sind derzeit die Zinkphosphatierung für Stahlsubstrate bzw. die Chromatierung für Aluminiumsubstrate.

[0009] Diese Verfahren sind für sich gesehen dem Fachmann bekannt.

[0010] Bei der Zinkphosphatierung sind mindestens 11-14 Badfolgen nötig, und eine permanente Entschlammung ist bei der Zinkphosphatierung unabdingbar. Dies bedeutet, dass sehr viel Abwasser und Schlamm entsteht und entsorgt werden muss.

[0011] Zudem entstehen i.A. Verkrustungen bis hin zu Verstopfungen in der Anlage und den Leitungen / Düsen, dies kann bis zu einer sog. "Schlammexplosion" (extremer Anstieg des Schlammvolumens) im Zinkphosphatbad führen.

[0012] Chromatierungen weisen i.A. stark giftige Bäder auf und produzieren viele Ablagerungen in der Anlage.

Aufgabe der Erfindung

[0013] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei der chemischen Vorbehandlung von Oberflächen (Substraten) vor einem Lackauftrag Prozesszeiten zu verkürzen sowie den Aufwand für Energie, Kontrollen, Messvorgänge, Wasser und Abwasser im Vergleich zu derzeitigen Verfahren zu reduzieren, und somit die Gesamtkosten zu senken.

[0014] Gleichzeitig sollen die mit dem Verfahren erreichten Oberflächenqualitäten im Vergleich zu bekannten Verfahren zumindest gleichwertig gehalten, insbesondere aber weiter verbessert werden. Vor allem bei der Kombination verschiedener Substrate (Oberflächen) mit einem System der Vorbehandlung (Multimetall) soll dem Anwender eine erweiterte Flexibilität gewährleistet werden.

[0015] Ferner liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine Verbesserung der Oberflächenvergrößerung (Aufrauen) bei behandelten Materialien (Substraten) zu erreichen.

[0016] Schließlich liegt die Aufgabe zugrunde, den Aufbau eines chemischen Korrosionsschutzes unter nachfolgend aufgetragenen Lacksystemen zu verbessern.

Darstellung der Erfindung und vorteilhafter Ausführungsbeispiele

[0017] Einen Beitrag zur Lösung zumindest einer der oben angegebenen Aufgaben leistet dabei ein Verfahren nach den Merkmalen des Anspruchs 1. Danach wird ein Verfahren zur chemischen Vorbehandlung von Oberflächen von Substraten vorgeschlagen, insbesondere zur Vorbereitung eines Lackierens der Substrate, wobei das Verfahren die folgenden Schritte aufweist:

- (a) Eisenphosphatieren
- (b) Passivieren mit einer chromfreien Konversionsbehandlung

[0018] Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der nachgeordneten Ansprüche.

[0019] In einer besonders vorteilhaften Weiterbildung des Verfahrens weist der Schritt (a) einen kombinierten Entfettungs- und Phosphatierungsschritt (Eisenphosphatieren) auf.

5 **[0020]** Die nachfolgende Tabelle 1 zeigt eine Gegenüberstellung von beispielhaften aktuellen Verfahren (nach dem Stand der Technik) und bevorzugten Ausführungsbeispielen "VBH neu" (vorletzte und letzte Spalte der Tabelle; "VBH" steht dabei für "Vorbehandlung") des neuen Verfahrens (nach der vorliegenden Erfindung) im Vergleich. Für die Verfahren nach dem Stand der Technik werden dabei die Mindestanzahl an Bädern (aktive Bäder sowie Spülen) angegeben.

10 **[0021]** Verdeutlicht werden dabei für das jeweilige Verfahren (benannt in der Spalte ganz links) die jeweiligen Badfolgen und Gesamtzeiten (Minstdauer des jeweiligen Verfahrens), ob jeweils ein Trocknungsschritt erforderlich ist, sowie die jeweils erreichbaren Korrosionsschutzergebnisse im Salzsprühtest (SST). In der rechten Spalte ist für das jeweilige Verfahren eine Auswahl geeigneter Substrate angegeben, deren Oberfläche mit dem jeweiligen Verfahren behandelt werden kann.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1:

Typ des Verfahrens	Bad 1	Bad 2	Bad 3	Bad 4	Bad 5	Bad 6	Bad 7	Bad 8	Bad 9	t gesamt	Trocknen	SST h/max.	Substrate / Material
Entfetten	DG ³	SP ¹	VE ²	VESK ²						5-10min	ja	24h	Stahl, Alu, Zink
Eisenphosphatierung	FePhos. ³	SP ¹	VE ²	VESK ²						5-10min	ja	<240h - 300h	Stahl, Zink u. Alu bedingt
Zinkphosphatierung	DG ³	DG ³	SP ¹	AC ³	ZinPhos ³	SP ¹	PV	VE ²		18-45min	ja	<750h - 1100h	Stahl, Zink, Alu bedingt
Zinkphosphatierung EC	DG ³	DG ³	SP ¹	AC ³	ZinPhos ³	SP ¹	PV	VE ²	VESK ²	18-45min	ja	>750h - 1100h	Stahl, Zink, Alu bedingt
Gelb- u. Grünchromatierung (nur Alu)	DG ³	SP ¹	BZ ³	SP ¹	CR	SP ¹	VE ²			8-15min	ja	>750h - 1100h	Alu, Rest bedingt bis gar nicht
Chromfrei	DG ³	SP ¹	BZ ³	SP ¹	ZirCon ³	SP ¹	VE ²			5-18min	ja	< 1000h	Alu, Zink u. Stahl bedingt
Zirkon basiert Konversion	DG ³	SP ¹	VE ²	ZirCon ³	VE ²	VESK ²				5-10min	ja	< 1000h	Stahl, Zink bedingt, Alu
Zirkon basiert Konversion	NBDG ³	SP ¹	VE ²	ZirCon ³	VE ²	VESK ²							
Zirkon basiert Konversion	FePhos. ³	SP ¹	VE ²	ZirCon ³	VE ²	VESK ²							
Polymer basiert Konversion	DG ³	SP ¹	VE ²	PolCon ³						5-10min	ja	< 1000h	Überwiegend Stahl
Polymer basiert Konversion	NBDG ³	SP ¹	VE ²	PolCon ³									
Polymer basiert Konversion	FePhos. ³	SP ¹	VE ²	PolCon ³									
VBH Neu	FePhos. ³	ZirCon ³								2min	ja	< 750h	Stahl, Alu, Zink etc.
VBH Neu (mit KTL (E-Coat))	FePhos. ³	ZirCon ³	VESK ²							3min	WiW	> 750h	Stahl, Alu, Zink etc.

Legende und Erläuterungen zu Tabelle 1:

Die in Tabelle 1 angegebenen Zeiten sind durchschnittliche Gesamt-Prozesszeiten für das jeweilige Verfahren. In Tabelle 1 sind in Bezug auf die verschiedenen Verfahren die angegebenen Badfolgen als Mindestanforderung zu verstehen. Die ersten zwölf dargestellten Verfahren entsprechen dem aktuellen Stand der Technik, und sind, je nach benötigter Qualität, als Anwendung im Einsatz.

KTL= Kathodische Tauchlackierung; ATL = Anodische Tauchlackierung

SST = Salzsprühtest (Neutraler Salzsprühtest), die Werte sind als Durchschnitts- bzw. Erfahrungswerte zu verstehen und können je nach Anwender, Einsatzfall und Substrat variieren.

VBH = Vorbehandlung

VBH Neu = Entfetten u. Phosphatieren + Passivierung (bei diesem Ausführungsbeispiel das Produkt „Decorrdal® 40-28-4 SAZ“ der Chemische Werke Kluthe GmbH, Heidelberg, Deutschland (CWK), zum Entfetten / Phosphatieren; und das Produkt „Decorrdal® AL 240 A“ der Fa. CWK als Zirkon-basierende Passivierung und Chromatierungs-Ersatz.

VBH Neu ist die gegenüber dem Stand der Technik verkürzte Variante mit und ohne Spülen am Ende des Prozesses, wobei sich das Spülen bevorzugt auf einen Spülkranz beschränken kann (vorzugsweise 40-80 Liter/h)

EC = E-Coat = für nachfolgende Elektrotauchlackierung, nämlich insbesondere KTL oder ATL.

RT=Raumtemperatur

VE=Vollentsalztes Wasser = DI-Wasser

SP=Spülen mit Stadt-/Brauchwasser sind mit ¹ gekennzeichnet und als SP verkürzt dargestellt (in der Regel (im Folgenden auch: i.d.R.) bei Raumtemperatur 16-20°C)

VE-Spülen (DI-Spülen) sind mit ² gekennzeichnet (VE=Vollentsalztes Wasser). (i.d.R. bei Raumtemperatur 16-20°C)

VESK=VE Spülkranz sind mit ² gekennzeichnet (VE=Vollentsalztes Wasser) (i.d.R. bei Raumtemperatur 16-20°C)

Aktive Bäder / Chemiebäder sind mit ³ gekennzeichnet

DG=Degreasing / Entfetten (i.d.R. bei 40-80°C)

FePhos.=Eisenphosphatieren, immer mit Entfettung (i.d.R. bei 40-80°C)

AC=Activation, Aktivierung für Zinkphosphatierung (i.d.R. bei Raumtemperatur 16-20°C)

ZinPhos.=Zinkphosphatierung (i.d.R. bei 40-80°C)

NBDG=Neutralbeize mit Entfettung (i.d.R. bei 40-80°C)

BZ=Beizen (i.d.R. bei Raumtemperatur 16-20°C)

ZirCon=Zirkon Konversion (i.d.R. bei Raumtemperatur 16-20°C)

PolCon=Polymer Konversion (i.d.R. bei Raumtemperatur 16-20°C)

CR=Chromatierung (i.d.R. Chrom III, seltener Chrom IV) (i.d.R. bei Raumtemperatur 16-20°C)

PV=Passivieren (i.d.R. bei Raumtemperatur 16-20°C)

t_{gesamt}= Dauer des Gesamtprozesses in Minuten als ca.-Wert ohne Trocknung

WiW=Wet in Wet / ohne Trocknung

[0022] Mit dem Ausführungsbeispiel "VBH neu" kann in überraschender Weise ein Verfahren zur Vorbehandlung von Oberflächen angegeben werden, welches gänzlich auf Spülschritte verzichten kann und lediglich aus zwei aktiven Bädern besteht.

[0023] Das Beispiel "VBH Neu (mit KTL (E-Coat))" sieht im Vergleich hierzu lediglich einen einzigen Spülschritt vor, wobei durch das Nachspülen mit vorzugsweise lediglich einem leichtem VE Spülkranz (mehr Nebeln als Spülen) das Ergebnis ggf. nochmals gesteigert werden kann, auch mit anderen Lacksystemen als KTL/ATL (mit Versuchen nachgewiesen). Dieses Verfahren eignet sich jedoch im Vergleich zu "VBH neu" insbesondere zur Vorbereitung elektrischer Tauchlackierungen, wo oftmals seitens der Lackhersteller Tropfleitwerte des letzten Spülwassers von <50 µS vorgeschrieben sind.

[0024] Mit dem neuen Verfahren gelingt es in überraschender Weise, die Vielzahl an Badfolgen, den hohen Aufwand zur Einstellung des Badwertes und den Energieaufwand der gesamten Anlage zu reduzieren, wobei mindestens ein gleichbleibender Korrosionsschutz und gleichbleibende Lackhaftungs-Ergebnisse (im Vergleich zu vorbekannten Verfahren zur Vorbehandlung) erzielbar sind.

[0025] Ebenso kann in einer Anlage die Nutzbarkeit im Rahmen einer Multimetall-Fähigkeit gegeben sein, und somit werden eine hohe Flexibilität und Kosteneffizienz erreicht. Eine Kosten-Nutzen-Betrachtung untermauert die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Vorbehandlung.

[0026] Zur weiteren Erläuterung der Vorteile der Erfindung werden in der nachfolgenden Tabelle 2 für die bereits in Tabelle 1 berücksichtigten Verfahren der jeweilige Mess- und EinstellungsAufwand (Erfahrungs- bzw. Schätzwerte) wiedergegeben und verglichen.

[0027] In der linken Spalte wird das jeweilige Verfahren benannt, in den rechts hiervon angeordneten Spalten finden sich wiederum die Bäder 1 bis 9 (soweit vorhanden), und in der Spalte ganz rechts ist der gesamte Zeitaufwand (Einstellen und Messen, Erfahrungs- bzw. Schätzwerte) für das jeweilige Verfahren angegeben. In der jeweils darunterliegenden Spalte wird für das darüber beschriebene Verfahren der mit dem jeweiligen Bad verbundene Mess- und Einstellungs-aufwand angegeben.

Tabelle 2:

Typ des Verfahrens	Bad 1	Bad 2	Bad 3	Bad 4	Bad 5	Bad 6	Bad 7	Bad 8	Bad 9	Zeit
Entfetten	DG ³	SP ¹	VE ²	VESK ²						15min
Was ist zu messen?	% / pH	LW	LW	LW						
Eisenphosphatierung	FePhos. ³	SP ¹	VE ²	VESK ²						30min
Was ist zu messen?	% / pH	LW	LW	LW						
Zinkphosphatierung	DG ³	DG ³	SP ¹	AC ³	ZinPhos ³	SP ¹	PV	VE ²		60min
Was ist zu messen?	% / pH	% / pH	LW	% / pH	% / pH	LW	% / pH	LW		
Zinkphosphatierung EC	DG ³	DG ³	SP ¹	AC ³	ZinPhos ³	SP ¹	PV	VE ²	VESK ²	60min
Was ist zu messen?	% / pH	% / pH	LW	% / pH	% / pH	LW	% / pH	LW	LW	
Gelbu. Grünchromatierung (nur Alu)	DG ³	SP ¹	BZ ³	SP ¹	CR	SP ¹	VE ²			45min
Was ist zu messen?	% / pH	LW	% / pH	LW	% / pH	LW	LW			
Chromfrei	DG ³	SP ¹	BZ ³	SP ¹	ZirCon ³	SP ¹	VE ²			20min
Was ist zu messen?	% / pH	LW	% / pH	LW	% / pH	LW	LW			
Zirkon basiert Konversion	DG ³	SP ¹	VE ²	ZirCon ³	VE ²	VESK ²				20min
Was ist zu messen?	% / pH	LW	LW	% / pH	LW	LW				
Zirkon basiert Konversion	NBDG ³	SP ¹	VE ²	ZirCon ³	VE ²	VESK ²				20min
Was ist zu messen?	LW / pH	LW	LW	% / pH	LW	LW				
Zirkon basiert Konversion	FePhos. ³	SP ¹	VE ²	ZirCon ³	VE ²	VESK ²				20min
Was ist zu messen?	% / pH	LW	LW	% / pH	LW	LW				
Polymer basiert Konversion	DG ³	SP ¹	VE ²	PolCon ³						20min
Was ist zu messen?	% / pH	LW	LW	% / pH						
Polymer basiert Konversion	NBDG ³	SP ¹	VE ²	PolCon ³						20min
Was ist zu messen?	LW / pH	LW	LW	% / pH						
Polymer basiert Konversion	FePhos. ³	SP ¹	VE ²	PolCon ³						20min
Was ist zu messen?	% / pH	LW	LW	% / pH						
VBH Neu	FePhos. ³	ZirCon ³								20min

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

(fortgesetzt)

<i>Typ des Verfahrens</i>	<i>Bad 1</i>	<i>Bad 2</i>	<i>Bad 3</i>	<i>Bad 4</i>	<i>Bad 5</i>	<i>Bad 6</i>	<i>Bad 7</i>	<i>Bad 8</i>	<i>Bad 9</i>	<i>Zeit</i>
Was ist zu messen?	% / pH	% / pH								
VBH Neu (mit KTL (E-Coat))	FePhos. ³	ZirCon ³	VESK ²							20min
Was ist zu messen?	% / pH	% / pH	LW							
Legende und Erläuterungen zu Tabelle 2 (soweit nicht bereits anhand Tab. 1 dargelegt): %=Konzentration (Messen sowie Einstellen) pH=pH-Wert (Messen sowie Einstellen) LW=Leitwert (Messen)										

[0028] Es folgen beispielhafte Angaben zur Badeinstellung bei der ersten Befüllung / Neuansatz für die in Tab. 1 und 2 angegebenen Systeme. Die hierunter aufgeführten erfindungsgemäßen Beispiele sind dabei als bevorzugte und nicht einschränkende Ausführungsformen zu verstehen.

[0029] Die Konzentration von Bädern wird stets in Vol.-% des jeweiligen Produkts bezogen auf das Badvolumen angegeben.

Entfetten (Stand der Technik):

[0030]

Bad 1: Stadtwasser und 4 - 10 % Entfettungsprodukt (bezogen auf das Badvolumen), Titration zur Bestimmung der Konzentration

Bad 2: Spülen mit Stadtwasser oder VE-Wasser

Eisenphosphatierung (Stand der Technik):

[0031]

Bad 1: Stadtwasser und 1,4 - 4,0 % Entfettungs- und Phosphatierungs-Kombinationsprodukt (bezogen auf das Badvolumen),

Anpassen des pH-Wertes auf pH 4,5 - 5,5 mit Natronlauge

Bad 2: Spülen (Stadtwasser)

Bad 3: Spülen (VE-Wasser)

Bad 4: Passivieren (je nach System, als Ergänzung) mit Zirkonpassivierung 0,6 - 2,0 % und Anpassung pH-Wert

Zinkphosphatierung (lange Ausführung) mit Beizen (Stand der Technik):

[0032]

Bad 1: Stadtwasser und 4 - 10 % Entfettungsprodukt (bezogen auf das Badvolumen), Titration zur Bestimmung der Konzentration

Bad 2: Stadtwasser und 4 - 10 % Entfettungsprodukt (bezogen auf das Badvolumen), Titration zur Bestimmung der Konzentration

Bad 3: Spülen (Stadtwasser)

Bad 4: Spülen (VE-Wasser)

Bad 5: Beizen (sauer, Konzentration des Beizmittels 5 - 10%)

Bad 6: Spülen (Stadtwasser)

Bad 7: Spülen (VE-Wasser), bei Bedarf mit Korrosionsschutzinhibitor

Bad 8: Aktivierung (Ansatz in VE-Wasser) bei 1,0 - 2,0 %, Einstellung auf Arbeitswert-pH

Bad 9: Zinkphosphatierung, Ansatz 2,0 - 10 % in Stadtwasser, Einstellung auf Arbeitswert-pH

Bad 10: Spülen (VE-Wasser)

Bad 11: Spülen (VE-Wasser)

Bad 12: Passivieren in VE-Wasser mit Zirkonpassivierung bei 0,6 - 2,0 %

Bad 13: Spülen (VE-Wasser)

[0033] Gelb- und Grünchromatierung (Chrom(VI)- oder Chrom(III)-haltig), lange Ausführung (Stand der Technik):

Bad 1: Stadtwasser und 4 - 10 % Entfettungsprodukt (bezogen auf das Badvolumen), Titration zur Bestimmung der Konzentration

Bad 2: Spülen (Stadtwasser)

Bad 3: Spülen (Stadtwasser)

Bad 4: Beizen sauer mit 5,0 - 10,0 % Produkt bezogen auf das Badvolumen

Bad 5: Spülen (Stadtwasser)

Bad 6: Spülen (VE-Wasser)

Bad 7: Gelb- oder Grünchromatierung, Ansatz in Stadtwasser bei 0,5 - 2,0 % Produkt bezogen auf das Badvolumen

Bad 8: VE-Spülen / VE-Spülkranz

Dünnschicht-Verfahren: sauer (mit Zirkon) und alkalisch (auf Polymerbasis)

(Stand der Technik):

5 **[0034]**

Bad 1: Entfetten (siehe oben) oder Neutralbeizen

Bei der Neutralbeize wird bezogen auf das Badvolumen 5,0 - 10,0 % Produkt zugegeben Messung und Dosierung über den Leitwert, da nicht titrierbar

10 Bad 2: Bei Bedarf zweimal Entfetten / Neutralbeizen und Entfetten (siehe oben) oder Neutralbeizen

Bei der Neutralbeize wird auf das Badvolumen bezogen 5,0 - 10,0 % Produkt zugegeben Messung und Dosierung über den Leitwert, da nicht titrierbar

Bad 3: Spülen (Stadtwasser)

Bad 4: VE Spülen

15 Bad 5: Dünnschicht-Passivierung, Zirkon- oder polymerbasierend, bei 0,6 - 2,0 % Produkt bezogen auf das Badvolumen

nur bei Zirkon (sauer): Einstellung des pH-Werts auf Arbeits-pH

Bad 6: VE-Spülen / VE-Spülkranz

20 **[0035]** In allen Systemen ist die automatische Dosierung der aktiven Bäder durch pH- oder Leitwertgesteuerte Dosierpumpen möglich. Lediglich bei der Entfettung wird i.A. über die Badergängung mit einer Venturidüse, die im Frischwasserzulauf installiert ist, oder über eine Permanentdosierpumpe (Membranpumpe), dosiert. ➤

➤ VBH Neu für Nasslack- und Pulverlack-Systeme (erfindungsgemäß):

25 **[0036]** Durch die Kombination zweier aufeinander abgestimmter Produkte (Eisenphosphatierung und Zirkonpassivierung) ist es in überraschender Weise möglich, die klassischen und aktuellen Systeme zu verkürzen. Dabei wird vorzugsweise ganz auf das Zwischenspülen verzichtet und beide aktiven Bäder werden bevorzugt in VE-Wasser angesetzt. Die Eisenphosphatierung wird vorzugsweise bezogen auf das Badvolumen mit 2,0 % des Produkts angesetzt. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführung wird in diesem ersten aktiven Bad kein pH-Wert eingestellt (pH ist ca. 2,6).
30 Die Zirkonpassivierung wird vorzugsweise bezogen auf das Badvolumen mit 1,0 % des Produkts angesetzt. Vorzugsweise wird in diesem zweiten aktiven Bad kein pH-Wert eingestellt (pH ist ca. 2,4).

➤ Bad 1: Entfetten / Phosphatieren

➤ Bad 2: Passivieren

35 **[0037]** Am Ende wird wie bei allen Systemen (außer KTL und ATL) bevorzugt im Haftwassertrockner getrocknet, bei vorzugsweise 110 °C.

➤ VBH Neu KTL (Kathodische Tauchlackierung) und ATL (Anodische Tauchlackierung) (erfindungsgemäß)

40 **[0038]** Die Eisenphosphatierung wird vorzugsweise bezogen auf das Badvolumen mit 2,0 % angesetzt, und in einer bevorzugten Ausführungsform wird kein pH-Wert eingestellt (pH ist ca. 2,6). Die Zirkonpassivierung wird vorzugsweise bezogen auf das Badvolumen mit 1,0 % angesetzt, und es wird bevorzugt auch kein pH-Wert eingestellt (pH ist ca. 2,4).

➤

45 Bad 1: Entfetten / Phosphatieren

➤ Bad 2: Passivieren

➤ Bad 3: VE-Spülen

50 ➤ Bad 4: VE-Spülkranz

[0039] Hier wird am Ende vorzugsweise nicht getrocknet, sondern nass in nass gefahren. Dies bedeutet, dass die nassen, vorbehandelten (VBH)-Teile direkt in die KTL / ATL getaucht werden. Um den vom Lackhersteller vorgeschriebenen Leitwert vor der KTL / ATL einhalten zu können, wird hier vorzugsweise am Ende gespült, dies wäre ansonsten nicht erforderlich.

55 **[0040]** Im Rahmen der Erfindung ist es, im Rahmen einer bevorzugten Ausgestaltung, durch die Kombination zweier aufeinander abgestimmter Produkte möglich, eine Vorbehandlung ohne Zwischen- und Endspülung durchzuführen. Dabei ist es vorteilhaft, wenn in der Folge direkt getrocknet wird (vgl. Darstellung "VBH neu" in Tabelle 1).

[0041] Vorzugsweise kann dabei eine Einstellung des pH-Werts auf einen Zielwert / Arbeits-pH-Wert in aktiven Bädern des Verfahrens, insbesondere im Phosphatierungsbad und/oder im Passivierungsbad, entfallen.

[0042] Bevorzugt wird die Eisenphosphatierung durch Benetzen der vorzubehandelnden Oberflächen mit der wässrigen Lösung eines Eisenphosphatierungsmittels durchgeführt.

[0043] Bevorzugte Anwendungsgebiete eines geeigneten Eisenphosphatierungsmittels betreffen ein flüssiges, kombiniertes Entfettungs- u. Phosphatierungsmittel, insbesondere zur Vorbehandlung von Stahl-, Zink-, Leicht- und Buntmetalloberflächen vor der Lackierung, Pulverbeschichtung oder zur Zwischenreinigung.

[0044] Das Eisenphosphatierungsmittel zeigt bevorzugt eine gute Reinigungs- u. Entfettungswirkung und bildet eine gleichmäßige, die Lackhaftung verbessernde Phosphatschicht aus. Es handelt sich bevorzugt um eine wässrige saure Lösung mit Tensiden und Hilfsstoffen.

[0045] Das Eisenphosphatierungsmittel weist demnach bevorzugt ein kombiniertes Entfettungs- und Eisenphosphatierungsmittel auf.

[0046] Bei dem Eisenphosphatierungsmittel selber handelt es sich vorzugsweise um eine handelsübliche konzentrierte Zusammensetzung, welche beim Ansatz des Bades nochmals, in fachüblicher Weise, stark mit Wasser verdünnt wird. Zur weiteren Veranschaulichung wird auch auf die vorgenannten sowie nachstehend aufgeführten Ausführungsformen verwiesen.

[0047] Das Eisenphosphatierungsmittel kann dabei bevorzugt u.a. aufweisen (in Massenanteilen): Phosphorsäure 10 - < 25 %, Laurylamin ethoxyliert 3 - < 5 %, Natrium-3-Nitrobenzolsulfonat 0,5 - < 1 %, Fluorwasserstoffsäure 0,1 - < 0,5 %, Natriumhydrogendifluorid 0,1 - < 0,5 %.

[0048] Ein solches Eisenphosphatierungsmittel kann bevorzugt "Decorrdal® 40-28-4 SAZ" aufweisen oder hieraus bestehen. Dabei handelt es sich um ein flüssiges Spritzentfettungs- und Eisenphosphatierungsmittel des Herstellers Chemische Werke Kluthe GmbH, Heidelberg, Deutschland (CWK).

[0049] Ein alternativ oder zusätzlich bevorzugtes Eisenphosphatierungsmittel kann u.a. aufweisen (in Massenanteilen): Phosphorsäure 10 - < 25 %, Kokosamin ethoxyliert 1 - < 3 %, Salpetersäure 1 - < 3 %, L-Weinsäure 1 - < 3 %, Fluorwasserstoffsäure 0,1 - < 0,5 %, Natriumhydrogendifluorid 0,1 - < 0,5 %.

[0050] Ein solches Eisenphosphatierungsmittel kann bevorzugt "Decorrdal® 40-45" des Herstellers CWK aufweisen oder hieraus bestehen. Dabei handelt es sich um ein flüssiges Niedrig-Temperatur-Phosphatierungsmittel bzw. Spritzentfettungs- und Eisenphosphatierungsmittel.

[0051] Ein alternativ oder zusätzlich bevorzugtes Eisenphosphatierungsmittel kann ein molybdänfreies Eisenphosphatierungsmittel sein. Ein solches Eisenphosphatierungsmittel kann bevorzugt "Decorrdal® 40-28 SAZ" des Herstellers CWK aufweisen oder hieraus bestehen.

[0052] Beim Einsatz molybdänhaltiger Eisenphosphatierungsmittel ist je nach behandeltem Substrat eine unerwünschte Anreicherung von Molybdän auf der Substratoberfläche beobachtet worden. Durch den Einsatz eines molybdänfreien Eisenphosphatierungsmittels lässt sich dieser Effekt verhindern.

[0053] Bevorzugt wird das Passivieren der vorzubehandelnden Oberflächen mit der wässrigen Lösung eines chromfreien Konversionsbehandlungsmittels durchgeführt.

[0054] Dabei weist das verwendete chromfreie Konversionsbehandlungsmittel bevorzugt Zirkon (in Ionenform), insbesondere als Dihydrogenhexafluorzirkonat, und insbesondere als Zirkon-Passivierungsmittel, auf.

[0055] Vorzugsweise weist das chromfreie Konversionsbehandlungsmittel "Decorrdal® AL 240 A" auf oder besteht hieraus. Bei diesem Konversionsbehandlungsmittel selber handelt es sich um eine handelsübliche konzentrierte Zusammensetzung, welche beim Ansatz des Bades nochmals stark mit Wasser verdünnt wird. Zur weiteren Veranschaulichung wird auch auf die vorgenannten sowie nachstehend aufgeführten Ausführungsformen verwiesen. Die konzentrierte Zusammensetzung ist eine wässrige saure Lösung mit Hilfsstoffen, und weist 5 - < 10 % Massenanteile an Dihydrogenhexafluorzirkonat auf.

[0056] Vorzugsweise ist das Konversionsbehandlungsmittel als Nachspüllösung für phosphatierte Oberflächen geeignet, es verbessert die Haftung für nachfolgende Beschichtungen und kann ohne vorherigen Spülvorgang angewendet werden.

[0057] Lediglich falls auf die Vorbehandlung folgend ein KTL-Tauchlack aufgebracht werden soll, der im Nass-in-Nass-Verfahren meistens Anwendung findet, kann, im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung, in vorteilhafter Weise ein auf die aktiven Zonen folgender Spülschritt vorgesehen werden (vgl. Darstellung "VBH neu mit KTL" in Tabelle 1). Dabei wird gespült, um den Leitwert auf dem Teil (d.h. auf dem Substrat) zu reduzieren und den Tropfleitwert zu senken.

[0058] Auch der Einstellungsaufwand und die Badpflege kann im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens reduziert und optimiert werden. Hierbei kann bevorzugt sogar auf die pH-Wert Einstellung in beiden Produkten, d.h. in den beiden aktiven Zonen des Verfahrens, verzichtet werden.

[0059] Mit der Summe der Anpassungen wird bzw. werden Wasser, Energie, Chemie (Produkte), Abwasser und Anlagentechnik eingespart. Der bisher hohe Kontroll- und Einstellungs- / Messaufwand wird hiermit auf ein Minimum reduziert.

[0060] Eine erhöhte Flexibilität kann geschaffen werden durch eine erzielbare Multimetallfähigkeit des Verfahrens, dabei lässt sich das Schlamm- und Aufkommen auf ein Minimum reduzieren, wodurch lange Badstandzeiten erreicht werden können (abhängig vom Badvolumen und der gefahrenen Substratfläche in m²).

5 Weiteres Ausführungsbeispiel eines Badansatzes gemäß VBH Neu:

[0061] Anstelle von Stadtwasser (was bei den heute laufenden Verfahren üblich ist) wird zum Ansetzen der aktiven Zonen vorzugsweise vollentsalztes (VE-) Wasser, bevorzugt mit einem maximalen Leitwert von 30 µS, verwendet.

10 **[0062]** Es werden speziell im Hinblick auf das erfindungsgemäße Verfahren ausgewählte Produkte (vorzugsweise als Basis eine Eisenphosphatierung sowie eine Zirkonpassivierung, vgl. auch die unterhalb Tabelle 1 oben angegebenen Erläuterungen; dort sind auch bevorzugte konkrete Produkte benannt) in einer vorgegebenen Konzentration (volumenbezogen) zugegeben. Dabei kann eine zusätzliche Einstellung bzw. ein Ausgleich des pH-Werts auf den "Arbeits-pH-Wert" in vorteilhafter Weise entfallen.

[0063] Die eingestellte Konzentration variiert je nach nachfolgendem Lacksystem, bspw. Tauch- oder Spritzverfahren.

15 **[0064]** Im Betriebseinsatz kann bevorzugt in der ersten Zone nur die Konzentration in beiden Zonen gemessen und anhand des Leitwertes in der zweiten Zone der Zustand der Passivierung ermittelt und beurteilt werden, um somit den Badwechsel, respektive die Absenkung des Leitwerts, durch Teilverwurf oder täglichen, gesteuerten Badüberlauf zu regeln und im Bereich eines Sollwerts zu halten.

20 **[0065]** Wenn in der Folge keine KTL oder ATL (nass in nass) zum Einsatz kommt, bedarf es in bevorzugter Weise keiner weiteren Spüle, und das Substrat kann direkt in den Haftwasser-Trockner laufen. Danach kann lackiert werden (z.B. Pulver- oder Nasslack).

[0066] Für den Fall, dass in der Folge, nämlich im Anschluss an die Vorbehandlung, eine KTL oder ATL zum Einsatz kommt, wird vorzugsweise ein bis zwei Mal gespült, um den Leitwert am Teil (Substrat) auf die Vorgaben des KTL / ATL-Herstellers anzupassen, respektive zu senken.

25 **[0067]** "Nass in nass" bedeutet, dass die Teile nass aus der Vorbehandlung entnommen und ohne zu trocknen in die KTL / ATL geführt und dort eingetaucht werden.

Ausführungsformen

30 **[0068]** Ergänzend bzw. zusätzlich zu den bereits erörterten vorteilhaften Ausgestaltungen und Weiterbildungen wird die Erfindung nachfolgend anhand weiterer konkreter bevorzugter Ausführungsformen beschrieben, welche die Erfindung jedoch nicht auf die beschriebenen Ausführungsformen einschränken. Diese Ausführungsformen sind ausdrücklich Teil der Beschreibung zu der vorliegenden Erfindung.

35 Ausführungsform 1: Verfahren zur chemischen Vorbehandlung von Oberflächen von Substraten, insbesondere zur Vorbereitung eines Lackierens der Substrate, wobei das Verfahren die folgenden Schritte aufweist:

- (a) Eisenphosphatieren
- (b) Passivieren mit einer chromfreien Konversionsbehandlung

40 Ausführungsform 2: Verfahren nach Ausführungsform 1, wobei Schritt (a) einen kombinierten Entfettungs- und Phosphatierungsschritt aufweist.

45 Ausführungsform 3: Verfahren nach Ausführungsform 1 oder 2, wobei zwischen Schritt (a) und Schritt (b) kein Spülschritt erfolgt.

Ausführungsform 4: Verfahren nach zumindest einer der vorangehenden Ausführungsformen, wobei nachfolgend auf Schritt (b)

50 (c) ein Lackauftrag auf die vorbehandelten Oberflächen erfolgt, wobei zwischen den Schritten (b) und (c) kein Spülschritt erfolgt.

Ausführungsform 5: Verfahren nach zumindest einer der Ausführungsformen 1 bis 3, wobei nachfolgend auf Schritt (b)

55 (c) ein Lackauftrag auf die vorbehandelten Oberflächen erfolgt, wobei zwischen den Schritten (b) und (c) ein Spülschritt durchgeführt wird, insbesondere wobei Schritt (c) ein Lackieren gemäß KTL oder ATL aufweist.

[0069] Die vorstehenden Ausführungsformen 4 und 5 geben somit jeweils ein kombiniertes Verfahren zur chemischen

Vorbehandlung und zum Lackieren an.

Ausführungsform 6: Verfahren nach zumindest einer der vorangehenden Ausführungsformen, wobei Schritt (a) das Benetzen der Oberflächen mit der wässrigen Lösung eines Eisenphosphatierungsmittels aufweist.

Ausführungsform 7: Verfahren nach Ausführungsform 6, wobei das verwendete Eisenphosphatierungsmittel ein kombiniertes Entfettungs- und Eisenphosphatierungsmittel aufweist oder ist.

Ausführungsform 8: Verfahren nach Ausführungsform 6 oder 7, wobei das verwendete Eisenphosphatierungsmittel einen der folgenden Inhaltsstoffe aufweist (in Massenanteilen): Phosphorsäure 10 - < 25 %, Laurylamin ethoxyliert 3 - < 5 %, Natrium-3-Nitrobenzolsulfonat 0,5 - < 1 %, Fluorwasserstoffsäure 0,1 - < 0,5 %, Natriumhydrogendifluorid 0,1 - < 0,5 %, oder eine Mischung hiervon, oder sämtliche hiervon.

Ausführungsform 9: Verfahren nach zumindest einer der Ausführungsformen 6 bis 8, wobei das Eisenphosphatierungsmittel "Decorrdal® 40-28-4 SAZ" aufweist oder hieraus besteht.

Ausführungsform 10: Verfahren nach Ausführungsform 6 oder 7, wobei das verwendete Eisenphosphatierungsmittel einen der folgenden Inhaltsstoffe aufweist (in Massenanteilen): Phosphorsäure 10 - < 25 %, Kokosamin ethoxyliert 1 - < 3 %, Salpetersäure 1 - < 3 %, L-Weinsäure 1 - < 3 %, Fluorwasserstoffsäure 0,1 - < 0,5 %, Natriumhydrogendifluorid 0,1 - < 0,5 %, oder eine Mischung hiervon, oder sämtliche hiervon.

Ausführungsform 11: Verfahren nach zumindest einer der Ausführungsformen 6, 7 oder 10, wobei das Eisenphosphatierungsmittel "Decorrdal® 40-45" aufweist oder hieraus besteht.

Ausführungsform 12: Verfahren nach zumindest einer der vorangehenden Ausführungsformen 6 bis 11, wobei das verwendete Eisenphosphatierungsmittel ein molybdänfreies Eisenphosphatierungsmittel ist.

Ausführungsform 13: Verfahren nach Ausführungsform 12, wobei das verwendete Eisenphosphatierungsmittel "Decorrdal® 40-28 SAZ" ist.

Ausführungsform 14: Verfahren nach zumindest einer der vorangehenden Ausführungsformen 6 bis 13, wobei die verwendete wässrige Lösung des Eisenphosphatierungsmittels eine Konzentration (bezogen auf das Badvolumen) von 1,0 - 3,0 %, bevorzugt von 1,5 - 2,5 %, besonders bevorzugt von 2,0 %, aufweist.

Ausführungsform 15: Verfahren nach zumindest einer der vorangehenden Ausführungsformen, wobei das Eisenphosphatieren bei einer Temperatur von 30 - 60 °C, bevorzugt von 35 - 45 °C, besonders bevorzugt von 40 °C, und/oder mit einer Behandlungszeit von 1 - 3 min, bevorzugt von 1,5 - 2,5 min, besonders bevorzugt von 2,0 min, durchgeführt wird.

Ausführungsform 16: Verfahren nach zumindest einer der vorangehenden Ausführungsformen, wobei Schritt (b) das Benetzen der Oberflächen mit der wässrigen Lösung eines chromfreien Konversionsbehandlungsmittels aufweist.

Ausführungsform 17: Verfahren nach Ausführungsform 16, wobei das verwendete chromfreie Konversionsbehandlungsmittel Zirkon (in Ionenform), insbesondere als Dihydrogenhexafluorzirkonat, und insbesondere als Zirkon-Passivierungsmittel, aufweist.

Ausführungsform 18: Verfahren nach Ausführungsform 16 oder 17, wobei das verwendete chromfreie Konversionsbehandlungsmittel eine wässrige Lösung, bevorzugt eine saure Lösung, ggf. mit Hilfsstoffen, mit 5 - < 10 % Massenanteilen an Dihydrogenhexafluorzirkonat aufweist.

Ausführungsform 19: Verfahren nach zumindest einer der Ausführungsformen 16 bis 18, wobei das chromfreie Konversionsbehandlungsmittel "Decorrdal® AL 240 A" aufweist oder hieraus besteht.

Ausführungsform 20: Verfahren nach zumindest einer der Ausführungsformen 16 bis 19, wobei die verwendete wässrige Lösung des chromfreien Konversionsbehandlungsmittels eine Konzentration (bezogen auf das Badvolumen) von 0,25 - 1,75 %, bevorzugt von 0,5 - 1,5 %, besonders bevorzugt von 1,0 %, aufweist.

Ausführungsform 21: Verfahren nach zumindest einer der vorangehenden Ausführungsformen, wobei das Passivieren bei einer Temperatur von 15 - 40 °C, besonders bevorzugt von 18 °C, und/oder mit einer Behandlungszeit von 1 - 3 min, bevorzugt von 1,5 - 2,5 min, besonders bevorzugt von 2,0 min, durchgeführt wird.

Ausführungsform 22: Verfahren nach zumindest einer der vorangehenden Ausführungsformen, wobei Spülschritte mit VE-Wasser oder mit Stadtwater durchgeführt werden.

Ausführungsform 23: Verfahren nach zumindest einer der vorangehenden Ausführungsformen, wobei aktive Bäder, insbesondere ein Eisenphosphatierungsbad und/oder ein Passivierungsbad, mit VE-Wasser oder mit Stadtwater angesetzt werden.

Ausführungsform 24: Verfahren nach zumindest einer der vorangehenden Ausführungsformen, wobei in aktiven Bädern, insbesondere im Eisenphosphatierungsbad und/oder im Passivierungsbad, keine aktive Einstellung des pH-Werts erfolgt.

Ausführungsform 25: Verfahren nach zumindest einer der vorangehenden Ausführungsformen, wobei die Oberflächenbehandlung in aktiven Bädern, insbesondere im Eisenphosphatierungsbad und/oder im Passivierungsbad, durch Eintauchen oder Besprühen der Substrate erfolgt.

Ausführungsform 26: Verfahren nach zumindest einer der vorangehenden Ausführungsformen, wobei das Verfahren die zusätzlichen Merkmale zumindest eines der in obenstehender Beschreibung dargelegten Ausführungsbeispiele aufweist.

Ausführungsform 27: Verfahren nach zumindest einer der vorangehenden Ausführungsformen, wobei das Verfahren nach einem der in obenstehender Beschreibung dargelegten Ausführungsbeispiele ausgebildet ist.

Ausführungsform 28: Verfahren nach zumindest einem der in obenstehender Beschreibung dargelegten Ausführungsbeispiele, wobei das Verfahren die zusätzlichen Merkmale zumindest einer der vorangehenden Ausführungsformen aufweist.

Versuche

[0070] Es wurden an verschiedenen Substraten (Testbleche) Versuche mit erfindungsgemäßen Vorbehandlungsverfahren und nachfolgendem Lackauftrag mit Pulverlacksystemen durchgeführt. Die Qualität / Haltbarkeit des Lackauftrags auf den entsprechend vorbehandelten Substraten wurde anhand fachüblicher Testverfahren beurteilt.

[0071] Diese Auswertung soll die üblichen Prüfungen für Lackhaftung, Unterwanderungsstabilität, Korrosionsschutz bei Beschädigung des Lackes, Lackhaftung unter mechanischer Beanspruchung wiedergeben und darstellen.

Verwendeter Versuchsaufbau (Verfahren) zur Vorbehandlung und zum nachfolgenden Lackauftrag:

[0072]

- Entfetten / Phosphatieren (im Spritzverfahren)

- Decorrda® 40-28-4 SAZ

- Konzentration: 1,4 - 1,8 %

- pH: 3,4 - 4,0

- VBH Zeit: 120 sek.

- Abtropfen

- 60 sek.

- Passivierung (im Spritzverfahren)

EP 3 431 638 A1

- Decorrdal® AL 240 A
- Konzentration: 0,8 - 1,2 %
- 5 ◦ pH: 3,6 - 4,0
- VBH Zeit: 60 sek.
- 10 • Abtropfen
 - 60 sek.
- Abnebeln (Spülkranz) mit VE Wasser beim Ausfahren der Teile
- 15 ◦ 40 - 60 Ltr. / Std.
 - Nebeldüsen (sehr feine Vernebelung / Spritzbild)
- 20 • Haftwassertrockner
 - 5 min. / 90 °C
- Abkühlzone
- 25 • Pulverlackierung
 - Hybrid Pulver Epoxid / Polymer Mischung
 - Statisch aufgeladen
 - 30 ◦ Wagner Pulver System
- Einbrennofen
- 35 ◦ 180 °C Objekttemperatur
 - ca. 10 - 30 min.
- 40 • Abkühlzone

Ergebnisse der Testreihen an den wie vorstehend behandelten Testblechen:

A. Kochtest

- 45 **[0073]** Die Testbleche werden für eine Dauer von 2 Stunden in kochendem Wasser behandelt. Danach erfolgt die Beurteilung des Lackauftrags durch die angewandten normierten Testverfahren.
- [0074]** Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

50	Substrat	Schichtdicke ISO 2178 / 2360	Gitterschnittprüfung ISO 2409 (Beurteilung vor / nach der Belastung)	Blasenbildung ISO 4628-2
	Stahl, 7056s	48,8 µm	Gt 0 / Gt 0	0 (S0)
	Elektrolytisch verzinkter Stahl, 7001s	58,4 µm	Gt 0 / Gt 1	0 (S0)
55	Sendzimir-verzinkter Stahl, 7035s	70,5 µm	Gt 0 / Gt 0	0 (S0)

EP 3 431 638 A1

(fortgesetzt)

Substrat	Schichtdicke ISO 2178 / 2360	Gitterschnittprüfung ISO 2409 (Beurteilung vor / nach der Belastung)	Blasenbildung ISO 4628-2
Aluminium	43,8 µm	Gt 0 / Gt 0	0 (S0)

[0075] Nach dem Kochtest sind praktisch perfekte Ergebnisse in Bezug auf den Lackauftrag verzeichnet worden.

B. Machu-Test

[0076] Durchführung gemäß: <https://www.tqc.eu/de/produkt/machu-test-bad-de/> (Abruf am 19.07.2018). Bei dem sog. Machu-Test handelt es sich um einen Kurzzeit-Korrosionstest. Der Test wird in einer sauren Testlösung bei einer Prüftemperatur von 37°C über einen Zeitraum von 48 Stunden durchgeführt. Die Testlösung besteht aus Natriumchlorid, Eisessig und Wasserstoffperoxid. Nach 24 Stunden wird erneut eine Wasserstoffperoxid-Lösung zugesetzt und der pH-Wert mit Eisessig korrigiert. Vor dem Eintauchen ist am Testblech ein Kreuzschnitt mit einem Machu-Testritzgerät durch die Beschichtung hindurch bis auf das Metall anzubringen. Gute Werte für die festgestellte Unterwanderung (Delamination) liegen dabei bei bis zu 0,5 mm auf beiden Seiten der Ritzspur.

[0077] Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Substrat	Schichtdicke ISO 2178 / 2360	Delamination ISO 4628-8
Stahl, 7056s	67,1 µm	d = 0,3 mm
Elektrolytisch verzinkter Stahl, 7001s	74,0 µm	d = 2,4 mm
Sendzimir-verzinkter Stahl, 7035s	92,1 µm	d = 1,2 mm
Aluminium	47,9 µm	d = 0,0 mm

[0078] Der festgestellte Wert der Delamination für Aluminium ist perfekt, jener für Stahl sehr gut. Die verzinkten Stähle zeigen hier erwartungsgemäß größere Werte der Delamination.

D. Kondenswasserkonstantklimatest

[0079] Die Testsubstrate (Testbleche) werden im Klimaschrank bei 40°C einer Luftfeuchtigkeit von 100% ausgesetzt.

[0080] Es wurden folgende Ergebnisse nach 480 Stunden erzielt:

Substrat / Nr.		Schichtdicke ISO 2178 / 2360	Blasenbildung ISO 4628-2	Rostgrad Fläche ISO 4628-3	Kantenkorrosion ISO 4628-1	Delamination ISO 4628-8
Elektrolytisch verzinkter Stahl, 7001s	1	63,3 µm	0 (S0)	Ri 0	KR 0	d = 0,0 mm
	2	63,3 µm	0 (S0)	Ri 0	KR 0	d = 0,0 mm
	3	58,5 µm	0 (S0)	Ri 0	KR 0	d = 0,0 mm
Sendzimir- verzinkter Stahl, 7035s	1	80,7 µm	0 (S0)	Ri 0	KR 0	d = 0,0 mm
	2	75,3 µm	0 (S0)	Ri 0	KR 0	d = 0,0 mm
	3	75,0 µm	0 (S0)	Ri 0	KR 0	d = 0,0 mm

[0081] Bei dem Kondenswasserkonstantklimatest sind bei allen untersuchten Substraten mit den angewendeten normierten Testverfahren hervorragende Ergebnisse erzielt worden.

C. Neutraler Salzsprühtest

[0082] Die Durchführung wird erläutert gemäß <https://de.wikipedia.org/wiki/Salzsprühtest> (Abruf am 19.07.2018).

[0083] Gute Werte für die festgestellte Delamination liegen dabei für Aluminium und Stahl bei bis zu 1,0 mm, und für Zink bei bis zu 3,0 mm.

EP 3 431 638 A1

[0084] Stahlsubstrate sind i.A. eher auf die Anwendung im Innenbereich ausgerichtet, daher wird hier bis 480 Stunden getestet. Aluminiumsubstrate werden oft im Außenbereich eingesetzt, daher wird hier bis über 1000 Stunden getestet.

[0085] Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Substrat / Testdauer / Nr.			Schichtdicke ISO 2178 / 2360	Blasenbildung ISO 4628-2	Rostgrad Fläche ISO 4628-3	Kantenkorrosion ISO 4628-1	Delamination ISO 4628-8
Stahl, 7046s	240 h	1	46,0 µm	0 (S0)	Ri 0	KR 1	d = 1,4 mm
		2	45,8 µm	0 (S0)	Ri 0	KR 1	d = 0,6 mm
		3	46,8 µm	0 (S0)	Ri 0	KR 1	d = 0,3 mm
	480 h	1	55,7 µm	0 (S0)	Ri 0	KR 1	d = 1,5 mm
		2	56,7 µm	0 (S0)	Ri 0	KR 1	d = 0,9 mm
		3	50,8 µm	0 (S0)	Ri 0	KR 1	d = 0,8 mm
Elektrolytisch verzinkter Stahl, 7001s	240 h	1	66,6 µm	Kanten S2	Ri 0	KR 1	d = 1,8 mm
		2	68,6 µm	Kanten S2	Ri 0	KR 1	d = 1,6 mm
		3	63,9 µm	Kanten S2	Ri 0	KR 1	d = 1,8 mm
Sendzimir- verzinkter Stahl, 7035s	240 h	1	85,5 µm	Kanten S2	Ri 0	KR 1	d = 4,5 mm
		2	80,4 µm	Kanten S2	Ri 0	KR 1	d = 3,3 mm
		3	84,7 µm	Kanten S2	Ri 0	KR 1	d = 2,8 mm
Aluminium	480 h	1	70,5 µm	0 (S0)	Ri 0	KR 0	d = 0,0 mm
		2	78,6 µm	0 (S0)	Ri 0	KR 0	d = 0,0 mm
		3	58,3 µm	0 (S0)	Ri 0	KR 0	d = 0,0 mm
	1008 h	1	81,3 µm	0 (S0)	Ri 0	KR 0	d = 0,0 mm
		2	80,7 µm	0 (S0)	Ri 0	KR 0	d = 0,0 mm
		3	80,1 µm	0 (S0)	Ri 0	KR 0	d = 0,0 mm

[0086] Die festgestellten Werte für Aluminium sind durchweg perfekt, jene für Stahl gut bis sehr gut. Die verzinkten Stähle zeigen hier erwartungsgemäß etwas schwächere Werte bei der Blasenbildung sowie bei der Delamination.

Patentansprüche

1. Verfahren zur chemischen Vorbehandlung von Oberflächen von Substraten, insbesondere zur Vorbereitung eines Lackierens der Substrate, wobei das Verfahren die folgenden Schritte aufweist:

- (a) Eisenphosphatieren
- (b) Passivieren mit einer chromfreien Konversionsbehandlung

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** Schritt (a) einen kombinierten Entfettungs- und Phosphatierungsschritt aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** zwischen Schritt (a) und Schritt (b) kein Spülschritt erfolgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf Schritt (b) folgend

- (c) ein Lackauftrag auf die vorbehandelten Oberflächen erfolgt,

wobei zwischen den Schritten (b) und (c) kein Spülschritt erfolgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf Schritt (b) folgend

(c) ein Lackauftrag auf die vorbehandelten Oberflächen erfolgt,

wobei zwischen den Schritten (b) und (c) ein Spülschritt durchgeführt wird, insbesondere wobei Schritt (c) ein Lackieren gemäß kathodischer Tauchlackierung (KTL) oder anodischer Tauchlackierung (ATL) aufweist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** Schritt (a) das Benetzen der Oberflächen mit der wässrigen Lösung eines Eisenphosphatierungsmittels, insbesondere eines kombinierten Entfettungs- und Eisenphosphatierungsmittels und/oder eines molybdänfreien Eisenphosphatierungsmittels, aufweist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das verwendete Eisenphosphatierungsmittel einen der folgenden Inhaltsstoffe aufweist (in Massenanteilen): Phosphorsäure 10 - < 25 %, Laurylamin ethoxyliert 3 - < 5 %, Natrium-3-Nitrobenzolsulfonat 0,5 - < 1 %, Fluorwasserstoffsäure 0,1 - < 0,5 %, Natriumhydrogendifluorid 0,1 - < 0,5 %, oder eine Mischung hiervon, oder sämtliche hiervon, und insbesondere "Decorral® 40-28-4 SAZ" aufweist oder hieraus besteht.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die verwendete wässrige Lösung des Eisenphosphatierungsmittels eine Konzentration (bezogen auf das Badvolumen) von 1,0 - 3,0 %, bevorzugt von 1,5 - 2,5 %, besonders bevorzugt von 2,0 %, aufweist, und/oder dass das Eisenphosphatieren bei einer Temperatur von 30 - 60 °C, bevorzugt von 35 - 45 °C, besonders bevorzugt von 40 °C, und/oder mit einer Behandlungszeit von 1 - 3 min, bevorzugt von 1,5 - 2,5 min, besonders bevorzugt von 2,0 min, durchgeführt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** Schritt (b) das Benetzen der Oberflächen mit der wässrigen Lösung eines chromfreien Konversionsbehandlungsmittels aufweist.

10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das verwendete chromfreie Konversionsbehandlungsmittel Zirkon (in Ionenform), insbesondere als Dihydrogenhexafluorzirkonat, und insbesondere als Zirkon-Passivierungsmittel, aufweist.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das chromfreie Konversionsbehandlungsmittel 5 - < 10 % Massenanteile an Dihydrogenhexafluorzirkonat aufweist, und insbesondere "Decorral® AL 240 A" aufweist oder hieraus besteht.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die verwendete wässrige Lösung des chromfreien Konversionsbehandlungsmittels eine Konzentration (bezogen auf das Badvolumen) von 0,25 - 1,75 %, bevorzugt von 0,5 - 1,5 %, besonders bevorzugt von 1,0 %, aufweist, und/oder dass das Passivieren bei einer Temperatur von 15 - 40 °C, besonders bevorzugt von 18 °C, und/oder mit einer Behandlungszeit von 1 - 3 min, bevorzugt von 1,5 - 2,5 min, besonders bevorzugt von 2,0 min, durchgeführt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** Spülschritte mit vollentsalztem Wasser (VE-Wasser) durchgeführt werden.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** aktive Bäder, insbesondere ein Eisenphosphatierungsbad und/oder ein Passivierungsbad, mit VE-Wasser angesetzt werden.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** in aktiven Bädern, insbesondere im Eisenphosphatierungsbad und/oder im Passivierungsbad, keine aktive Einstellung des pH-Werts erfolgt.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 18 18 4865

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 03/093532 A2 (PPG IND OHIO INC [US]) 13. November 2003 (2003-11-13) * Zusammenfassung * * Beispiele 43, 52-56 * * Ansprüche 1, 26, 31, 34 *	1,2,4-15	INV. C25D13/20 C23C22/34 C23C22/36 C23C22/83
X	WO 97/31135 A1 (BRENT INT PLC [GB]; AFFINITO JOHN C [US]) 28. August 1997 (1997-08-28) * Zusammenfassung * * Beispiel 1 * * Ansprüche 1, 11-16 *	1,2,4-15	ADD. C25D13/16
X	DE 10 2010 001686 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 11. August 2011 (2011-08-11) * Zusammenfassung * * Beispiel 1 * * Ansprüche 1, 15 *	1-15	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C25D C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 16. November 2018	Prüfer Lange, Ronny
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

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

EP 18 18 4865

5

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

16-11-2018

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03093532 A2	13-11-2003	AU 2003225207 A1	17-11-2003
		BR 0309706 A	09-02-2005
		CA 2484103 A1	13-11-2003
		CN 1714171 A	28-12-2005
		CN 101435080 A	20-05-2009
		EP 1504139 A2	09-02-2005
		ES 2311702 T3	16-02-2009
		HK 1132534 A1	05-10-2012
		KR 20050006211 A	15-01-2005
		MX PA04010701 A	17-02-2005
		US 2003230364 A1	18-12-2003
		US 2008241577 A1	02-10-2008
		WO 03093532 A2	13-11-2003
WO 9731135 A1	28-08-1997	AT 196323 T	15-09-2000
		AU 703739 B2	01-04-1999
		BR 9707620 A	27-07-1999
		CA 2245521 A1	28-08-1997
		CN 1212027 A	24-03-1999
		DE 69703105 D1	19-10-2000
		DE 69703105 T2	22-02-2001
		DK 0902844 T3	02-01-2001
		EA 199800757 A1	25-02-1999
		EP 0902844 A1	24-03-1999
		ES 2150756 T3	01-12-2000
		HU 9900783 A2	28-07-1999
		IL 125434 A	26-08-2001
		JP 2000506216 A	23-05-2000
		NZ 331242 A	29-11-1999
		PL 328655 A1	15-02-1999
		PT 902844 E	31-01-2001
		TR 199801634 T2	21-12-1998
DE 102010001686 A1	11-08-2011	US 5662746 A	02-09-1997
		WO 9731135 A1	28-08-1997
		ZA 9701532 B	23-02-1998
		BR 112012019916 A2	26-04-2016
		CA 2788639 A1	18-08-2011
		CN 102753728 A	24-10-2012
		DE 102010001686 A1	11-08-2011
		EP 2534279 A1	19-12-2012
		ES 2488397 T3	27-08-2014
		JP 5722350 B2	20-05-2015
		JP 2013518988 A	23-05-2013
		KR 20120120984 A	02-11-2012
		US 2013202800 A1	08-08-2013

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

