



(11)

EP 2 907 894 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
10.04.2019 Patentblatt 2019/15

(51) Int Cl.:
C23C 22/44 ^(2006.01) **C23C 22/34** ^(2006.01)
C23C 22/83 ^(2006.01) **C23C 22/60** ^(2006.01)
C23C 22/46 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **14155058.2**

(22) Anmeldetag: **13.02.2014**

(54) **Verfahren zum Herstellen eines mit einer Chrom-VI-freien und kobaltfreien Passivierung versehenen Substrats**

Method for production of a substrate with a chromium VI free and cobalt-free passivation

Procédé de fabrication d'un substrat avec passivation exempte de chrome VI et de cobalt

(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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.08.2015 Patentblatt 2015/34

(73) Patentinhaber: **EWALD DÖRKEN AG**
58313 Herdecke (DE)

(72) Erfinder:
• **Grossmann, Verena**
58313 Herdecke (DE)
• **Klüppel, Ingo**
44791 Bochum (DE)
• **Köster, Christopher**
58313 Herdecke (DE)
• **Reusmann, Gerhard**
45259 Essen (DE)
• **Roth, Marcel**
40589 Düsseldorf (DE)

(74) Vertreter: **Von Rohr Patentanwälte Partnerschaft mbB**
Rüttenscheider Straße 62
45130 Essen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A2- 0 337 411 **WO-A1-95/24517**
DE-A1-102009 042 861 **GB-A- 2 097 024**
US-A1- 2006 054 248 **US-B1- 6 478 886**

- **Strle M ET AL: "Silane treatment of silicate fillers-II", Amphibia-Reptilia, 1 January 1984 (1984-01-01), pages 269-279, XP055394263, The Netherlands DOI: 10.1163/156853884X00156 Retrieved from the Internet: URL:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921883108605531/pdf?md5=c0a8518141757a4d6c47971ff756ec12&pid=1-s2.0-S0921883108605531-main.pdf>**

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 2 907 894 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 Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines mit einer Chrom(VI)-freien und kobaltfreien Passivierung versehenen Substrats.

[0002] Die Passivierung von metallischen Substraten ist bewährt, allerdings haben sich Bestandteile der Passivierungslösungen unter gesundheitlichen und Umweltschutz-Aspekten als bedenklich erwiesen. So können Chrom(VI)-Verbindungen häufig nicht mehr eingesetzt werden und auch Elemente wie Kobalt und Nickel sind häufig nicht mehr erwünscht.

[0003] Eine Chrom(VI)-freie und kobaltfreie Zusammensetzung zur Passivierung wird in der US 4,578,122 offenbart. Es werden Nitrationen und Chrom(III)-Verbindungen in wässriger saurer Lösung eingesetzt, wobei zusätzlich aktivierende Metallionen, z. B. Eisen, Aluminium, Lanthan- oder Cerionen zugesetzt werden. Das Verhältnis von Nitrationen einerseits zu Chrom(III)-Ionen und aktivierenden Metallionen andererseits soll nicht unter 4:1 betragen.

[0004] Der Zusatz der in der US 4,578,122 genannten, aktivierenden Metallionen ist entweder aus Gründen des Gesundheits- oder Umweltschutzes zukünftig nicht mehr erwünscht oder der Einsatz der Metallionen ist aufwändig.

[0005] Die DE-OS 3 213 384 offenbart eine erste saure und eine zweite alkalische Passivierung, die Chrom(VI)-frei und kobaltfrei ist. Allerdings ist diese zweistufige Passivierung noch nicht hinsichtlich des Korrosionsschutzes optimiert.

[0006] Die WO 95/24517 A1 betrifft ein beschichtetes Metallblech, welches mit einer unlöslichen Kompositlage, welche ein Siloxan enthält, vorbehandelt ist. Die Kompositlage wird erhalten durch Spülen des Metallbleches mit einer basischen Lösung, welche mindestens 0,005 mol/L eines gelösten Silikats oder eines gelösten Aluminats, mindestens 0,1 Vol.-% eines organofunktionalen Silans und mindestens 0,02 Vol.-% eines Vernetzungsmittels mit 2 oder 3 Trialkoxysilylgruppen aufweist.

[0007] Die US 2006/0054248 A1 betrifft ein Verfahren zum Färben und Korrosionsschutz von Metallteilen durch Aufbringung einer Lösung, welche eine dreiwertige Chromverbindung und mindestens ein weiteres Metallsalz ausgewählt aus der Gruppe von Eisensalzen, Nickelsalzen und Kobaltsalzen, welche in der Lage sind, gemeinsam mit der Chromverbindung die Oberfläche des Metallteils zu färben, und ein Phosphat sowie einen pH-Wert im Bereich von 0,5 bis 5 aufweist, auf eine Oberfläche des Metallteils, um eine gefärbte Oberfläche zu erhalten. Anschließend wird eine Deckschicht (top coat) auf die gefärbte Oberfläche aufgebracht, um eine hohe Korrosionsbeständigkeit zu erzielen. Die Deckschicht kann dabei bspw. auf Basis einer Organosilan-Silikat-Beschichtung ausgebildet sein.

[0008] Weiterhin betrifft die GB 0297024 A ein Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen, insbesondere Zinkoberflächen und Zinklegierungsoberflächen, durch Behandlung mit einer wässrigen sauren Lösung, enthaltend wirksame Mengen von A) Wasserstoffionen, um einen pH-Wert von etwa 1,5 bis etwa 2,2 zu erzielen, B) ein Oxidationsmittel, C) mindestens ein Element ausgewählt aus Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Molybdän-, Mangan-, Aluminium-, Lanthan-, Lanthaniden-Mischungs- oder Cer-Ionen oder deren Mischungen, oder anstelle von C) Eisen- und Kobaltionen. Andere Lösungen zur Behandlung der Metalloberflächen enthalten weiterhin D) Chromionen, welche im Wesentlichen in der Oxidationsstufe +3 vorliegen, und Eisenionen in Kombination mit einem weiteren Metall ausgewählt aus C) oder Cer-Ionen, oder A), B), C) und D) und F), eine lösliche und zu der Behandlungslösung kompatible Silikatverbindung oder A), B), C) und D) und G), eine Mischung von 1-Hydroxyethyliden-1.1-diphosphonsäure und Zitronensäure oder Mischungen von A), B), C) und D) mit zwei oder mehr Verbindungen ausgewählt aus E), F) und G). Die Lösung kann darüber hinaus optional Halogenide enthalten oder ein Benetzungsmittel.

[0009] Die US 6,478,886 B1 betrifft ein Mittel zur Versiegelung von metallischen Substraten, insbesondere Zink- oder Zinklegierungssubstraten, welches aus einer wässrigen Dispersion von A) mindestens einem Silanderivat und B) mindestens einem kolloidalen Siliciumdioxid und/oder einem kolloidalen Silikat besteht. Das Mittel wird vorzugsweise zur unmittelbaren Beschichtung von metallischen Substraten ohne vorhergehende Chromatierung verwendet.

[0010] Die EP 0 337 411 B1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines sauren Chrom(III)-haltigen und fluoridhaltigen Passivierungsbades für Oberflächen aus Zink, Zinklegierungen und Cadmium.

[0011] Die DE 10 2009 042 861 A1 betrifft eine Zusammensetzung zur Passivierung von Zink und seinen Legierungen, bestehend aus einer Passivierungslösung und einer Aktivierungslösung, wobei die Passivierungslösung aus 20 bis 200 g/l Chrom(III)-Verbindungen, z. B. als Chromchlorid oder Chromnitrat, 20 bis 600 g/l lösliches Nitrat, ausgewählt aus Natrium-, Kalium- oder Ammoniumnitrat, 5 bis 100 g/l Fluorid, ausgewählt aus Natrium-, Kalium- oder Ammoniumchlorid, 5 bis 20 g/l organische Säuren, ausgewählt aus Oxalsäure, Malonsäure, Weinsäure, Ameisensäure, Essigsäure und Zitronensäure, Salz- oder Salpetersäure, besteht und wobei die Aktivierungslösung aus 1 bis 200 g/l eines Zinn(II)- oder Zinn(IV)-Salzes und 10 bis 700 g/l einer Phosphonsäure oder ihren Derivaten besteht.

[0012] Schließlich betrifft die wissenschaftliche Veröffentlichung M. Strle, B. Kurbus, S. Pejovnik und I. Kadivec, "Silane treatment of silicate fillers - II", Advanced Powder Technol., Vol. 5, No. 3, 1994, Seiten 269 bis 279 ein Verfahren zur Oberflächenmodifizierung von silikathaltigen Füllstoffen durch Silanisierung und den Einsatz der modifizierten Füllstoffe in organischen Polymeren.

[0013] Es besteht daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Passivierung von metallischen Substraten bereitzustellen, das guten Korrosionsschutz erzeugt, und dass unnötige Risiken für Gesundheit und Umwelt vermeidet.

[0014] Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren nach Anspruch 1.

[0015] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zum Herstellen eines mit einer Chrom(VI)-freien und kobaltfreien Passivierung versehenen metallischen Substrats durch Aufbringen

(a) einer ersten sauren Passivierung, wobei zur Herstellung der ersten, sauren Passivierung eine wässrige saure Zusammensetzung auf das Substrat aufgebracht wird, die eine Chrom(III)-Verbindung, die ausgewählt ist aus der Gruppe von Chrom(III)-Sulfat, Chrom(III)-Hydroxid, Chrom(III)-Dihydrogenphosphat, Chrom(III)-Chlorid, Chrom(III)-Nitrat, Natriumchrom(III)-Sulfat, Kaliumchrom(III)-Sulfat und Chrom(III)-Salzen organischer Säuren, wobei die Zusammensetzung die Chrom(III)-Verbindung in Mengen von mindestens 0,05 g/L, bezogen auf die wässrige saure Zusammensetzung, und eine Phosphonsäure und/oder deren Derivate in Mengen von 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die wässrige saure Zusammensetzung, aufweist, und

(b) einer zweiten alkalischen Passivierung auf das metallische Substrat, wobei zum Herstellen der zweiten alkalischen Passivierung eine wässrige alkalische Zusammensetzung eingesetzt wird, die silanmodifizierte und/oder siloxanmodifizierte Silikate aufweist.

[0016] Das erfindungsgemäße Verfahren sieht zum Herstellen eines mit einer Chrom(VI)-freien und kobaltfreien Passivierung versehenen metallischen Substrats vor, dass eine erste saure und eine zweite alkalische Passivierung aufgebracht werden, wobei eine zum Herstellen der zweiten alkalischen Passivierung eingesetzte wässrige alkalische Zusammensetzung silanmodifizierte Silikate enthält. Die Kombination der beiden Passivierungen, sauer und alkalisch, bewirkt einen guten Korrosionsschutz.

[0017] Die erste saure und die zweite alkalische Passivierung werden als wässrige Zusammensetzungen aufgebracht. Der Begriff Passivierung wird im Zusammenhang mit dieser Erfindung sowohl für die wässrige Zusammensetzung zum Passivieren des Substrats bzw. für das Aufbringen der wässrigen Zusammensetzungen als auch für den auf die Oberfläche des metallischen Werkstücks aufgetragenen Überzug verwendet. Das Behandeln der Oberfläche des metallischen Substrats mit den sauren und alkalischen wässrigen Zusammensetzungen führt zur Ablagerung von darin enthaltenen chemischen Komponenten, die auf der Oberfläche des Substrats einen Überzug, also die Passivierung, bilden. Der bzw. die Überzüge bewirken einen verbesserten Schutz gegen Korrosion.

[0018] Die erste, saure Passivierung ist nach Maßgabe der Erfindung Chrom(VI)-frei und kobaltfrei. Bevorzugt ist sie auch nickelfrei

[0019] Das mit einer ersten sauren Passivierung beschichtete Substrat oder Werkstück wird erfindungsgemäß mit einer zweiten Passivierung überzogen, wobei es sich bei der zweiten Passivierung um eine alkalische Passivierung handelt. Der Korrosionsschutz wird durch diese zweite alkalische Passivierung deutlich gesteigert. Werkstücke, bei denen die saure Passivierung kein Vanadium oder Wolfram enthält, werden durch eine auf die erste, saure Passivierung aufgebrachte zweite, alkalische Passivierung wesentlich beständiger gegen Korrosion. In besonderer Weise wird der Korrosionsschutz jedoch verbessert, wenn die erste, saure Passivierung unter Verwendung einer wässrigen sauren Zusammensetzung hergestellt wird, die Vanadium und/oder Wolfram oder deren Verbindungen enthält.

[0020] Wesentliches Merkmal der Erfindung ist das Aufbringen einer Silikat enthaltenden wässrigen Zusammensetzung als zweite, alkalische Passivierung zum Überziehen der ersten sauren Passivierung. Auf diese Weise wird eine silikatische Verbindung auf die erste saure Passivierung aufgebracht. Typische silikatische Verbindungen sind Wassergläser, aber auch wässrige Polysilikate oder kolloidale Silikate sind gut geeignet für die zweite, alkalische Passivierung. Bevorzugt ist, dass die zweite alkalische Passivierung Natrium-, Kalium-, Lithium- und/oder Ammoniumsilikat aufweist. Es kann auch eine zweite alkalische Passivierung auf dem Werkstück aufgebracht sein, die eine Mischung von Silikat-Verbindungen aufweist. Es können sowohl kolloidal vorliegende Silikate eingesetzt werden als auch gelöste Silikate. Als gut geeignet für die Umsetzung der Erfindung haben sich auch silanmodifizierte oder siloxanmodifizierte Silikate erwiesen, bei denen Silane oder Siloxane an die Silikate, bevorzugt Polysilikate, angebunden sind. Die meisten Silikate bilden in Gegenwart von Wasser alkalische Lösungen oder Suspensionen. Bei Bedarf kann jedoch durch Zusatz von Laugen, z. B. Natronlauge, die Alkalinität erhöht werden.

[0021] Als besonders vorteilhaft zum Herstellen der zweiten alkalischen Passivierung hat sich der Einsatz von Lithiumpolysilikat in der wässrigen Zusammensetzung zum Passivieren von metallischen Substraten erwiesen. Das Aufbringen einer wässrigen Zusammensetzung von Lithiumpolysilikat oder die Mischung von Lithiumpolysilikat mit anderen Wassergläsern (Natrium- und/oder Kaliumsilikat) oder kolloidalen Silikasolen auf die erste saure Passivierung bewirkt einen außerordentlich verbesserten Korrosionsschutz. Gleichzeitig wird bei Einsatz von Lithiumpolysilikat zur Herstellung der zweiten alkalischen Passivierung erreicht, dass die Bildung von Grauschleiern auf der Oberfläche des erfindungsgemäß passivierten metallischen Substrats vermieden wird, die für Passivierungen aus wässrigen Zusammensetzungen mit Natrium- oder Kaliumwassergläsern üblich ist.

[0022] Erfindungsgemäß weist die wässrige alkalische Zusammensetzung, die für die zweite alkalische Passivierung eingesetzt wird, ein Silan oder Siloxan auf. Der Zusatz des Silans oder Siloxans dient der weiteren Steigerung des

Korrosionsschutzes. Bevorzugt wird ein Vinyl- und/oder Aminosilan zum Herstellen der zweiten alkalischen Passivierung eingesetzt; geeignet sind aber auch Expoxysilane sowie die Siloxane der vorstehend und nachfolgend genannten Silane. Insbesondere Alkylalkoxysilane, hier: Mono-, Di- oder Trialkylalkoxysilane, sind einzeln oder in Mischung in Kombination mit Silikaten geeignet, auf dem bereits mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung behandelten, metallischen Werkstück einen korrosionsschützenden Überzug aufzubauen. Verschiedene Silan-Verbindungen können miteinander in Mischung eingesetzt werden. Besonders geeignete Silanverbindungen sind Methacryloxymethyltriethoxysilan, 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Methyltrimethoxysilan sowie 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan.

[0023] Silan oder Siloxan können, bezogen auf die Gesamtmenge der wässrigen Zusammensetzung der zweiten alkalischen Passivierung, in einer Menge von 1 Gewichts-% bis 99 Gewichts-% eingesetzt werden. Allerdings zeigen bereits wässrige Zusammensetzungen, die nur geringe Mengen an Silan, z. B. bis zu 20 Gewichts-% aufweisen, einen deutlich verbesserten Korrosionsschutz.

[0024] Erfindungsgemäß wird eine wässrige alkalische Zusammensetzung zum Herstellen der zweiten alkalischen Passivierung verwendet, die sowohl Silikate als auch Silane und/oder Siloxane oder Mischungen von Silikaten und Silanen bzw. Siloxanen bzw. Verbindungen aus einer silikatischen und einer Silan Komponente im Folgenden: silanmodifizierte Silikate, oder Verbindungen aus einer silikatischen und einer Siloxan Komponente, im Folgenden: siloxanmodifizierte Silikate aufweist. Die Silane bzw. Siloxane werden hier typischerweise z. B. durch Hydrolyse als kovalente Seitenketten an das oder die Silikate gebunden. Diese silanmodifizierten oder siloxanmodifizierten Silikate bilden auf einer ersten sauren Passivierung einen hervorragenden Korrosionsschutz, der den Effekt einer einfachen sauren oder alkalischen Passivierung weit übersteigt. Die silanmodifizierten oder siloxanmodifizierten Silikate sind mittels NMR-Spektroskopie auf dem metallischen Substrat nachweisbar. Insbesondere können Silizium-Kohlenstoff-Bindungen (SiC-Bindungen) detektiert werden. Gleichzeitig bildet die zweite alkalische Passivierung eine ausgezeichnete Basis für weitere Beschichtungen, z. B. farbgebende Beschichtungen oder Beschichtungen, die Schmiermittel oder andere Additive enthalten, die die Nutzung der beschichteten Oberfläche weiter verbessern. Sofern im Zusammenhang mit dieser Erfindung silanmodifizierte Silikate erwähnt oder beschrieben werden, ist stets auch die Verwendung von siloxanmodifizierten Silikaten mit gemeint und erfasst.

[0025] Die zweite alkalische Passivierung kann nach einer weiter bevorzugten Ausführung der Erfindung aus teilweise oder -bevorzugt- vollständig hydrolysierten Silikat- und Silan- bzw. Siloxan-Verbindungen hergestellt sein. Durch die gemeinsame Hydrolyse von Silikaten und Silanen bzw. Siloxanen in wässriger Lösung erfolgt zum einen die Ausbildung der silanmodifizierten bzw. siloxanmodifizierten Silikate. Zum anderen können durch die werkseitig erfolgte Hydrolyse frei werdende Alkohole entfernt werden, so dass den Anwendern wässrige alkalische Zusammensetzungen bereitgestellt werden können, die arm an flüchtigen organischen Verbindungen sind (VOC-arm) oder die frei von flüchtigen organischen Verbindungen sind (VOC-frei). Die durch die Hydrolyse freiwerdenden Alkohole können beispielsweise durch Ultrafiltration oder Umkehrosmose, aber auch durch Destillation, z. B. Vakuumdestillation entfernt werden. Typische erfindungsgemäße wässrige alkalische Zusammensetzungen zum Passivieren von metallischen Substraten enthalten maximal 1 Gewichts-% Alkohol, bevorzugt maximal 0,3 Gewichts-% Alkohol.

[0026] Falls gewünscht, ist es ohne weiteres möglich, der wässrigen Zusammensetzung für die zweite alkalische Passivierung Additive zuzusetzen. Die Additive werden in der Regel bereits der flüssigen Zusammensetzung zugesetzt, aus der die zweite alkalische Passivierung hergestellt wird. Sie entfalten ihre Wirkung entweder, wie zum Beispiel bei Entschäumen oder Stabilisatoren, während des Aufbringens oder aber, zum Beispiel bei Schmiermitteln oder Farbstoffen, nach dem Auftragen und gegebenenfalls Trocknen der zweiten alkalischen Passivierung.

[0027] Nach einer vorteilhaften Ausführung der Erfindung wird zum Herstellen der ersten sauren Passivierung des metallischen Substrats vorgeschlagen, eine wässrige, saure Kobalt- und Chrom(VI)-freie Zusammensetzung einzusetzen, die eine Chrom(III)-Verbindung, eine anorganische Säure und optional eine Fluorquelle aufweist, und die dadurch gekennzeichnet ist, dass die wässrige Zusammensetzung eine Verbindung der Metalle Vanadium oder Wolfram aufweist, wobei diese Metallverbindung jeweils einzeln oder in Mischung mit anderen Vanadium- oder Wolframverbindungen eingesetzt sein kann.

[0028] Molybdän-, Vanadium- und Wolframverbindungen bewirken in Verbindung mit den vorgenannten, bekannten Bestandteilen der ersten sauren Passivierung bereits einen ausgezeichneten Korrosionsschutz, wobei die erfindungsgemäße Zusammensetzung sowohl bei der Handhabung der wässrigen Zusammensetzung z. B. während des Beschichtens aber auch als fertig aufgebrachte Passivierung ein erheblich reduziertes Risiko von Gesundheits- und Umweltschäden aufweist und dadurch mit hoher Betriebssicherheit verwendet werden kann. Molybdän-, Vanadium- und Wolframverbindungen werden in die erste saure Passivierung eingebaut und bewirken dort eine Verbesserung des Korrosionsschutzes.

[0029] Die erfindungsgemäß eingesetzten wässrigen sauren und alkalischen Zusammensetzungen zum Passivieren metallischer Substrate allgemein eignen sich für alle metallischen Oberflächen bzw. Substrate, jedoch besonders gut für Werkstücke mit einer Oberfläche aus Stahl, Eisen, Aluminium oder Zink, insbesondere aber auch für Werkstücke,

deren Oberfläche mit einer Legierung von einem oder beiden der Metalle Aluminium und Zink mit weiteren Metallen versehen ist. Typisch sind beispielsweise geeignet eine Zink-Aluminiumlegierung, eine Aluminium- oder eine Zinklegierung mit weiteren Metallen wie z. B. Eisen oder Magnesium, z. B. mit einer Zink-Eisen-Legierung, die sämtlich mit einer Korrosionsschutzbeschichtung versehen werden können. Die Schichtstärke der aufgetragenen Beschichtung aus Metall

oder Legierung beträgt zwischen 5 μm und 100 μm . Die auf ein Substrat aufgebrachte metallische Legierung zeigt sich als diskrete Schicht. Ein typischer Anwendungsfall ist das Coil-Coating, also das Passivieren von Bandstahl.

[0030] Vorteilhaft werden Metall-Sauerstoff-Verbindungen der Metalle Molybdän, Vanadium und/oder Wolfram in der wässrigen sauren Zusammensetzung zum Passivieren genutzt. Bevorzugt werden eine oder mehrere der nachfolgend aufgeführten Verbindungen in der wässrigen sauren Zusammensetzung eingesetzt: Kaliumorthovanadat, Kaliummetavanadat, Natriumorthovanadat, Natriummetavanadat, Natriumwolframat, Natriumparawolframat und Vanadiumpentoxid sowie Natriummolybdat und Kaliummolybdat. Es werden vorteilhafterweise Verbindungen der Metalle Molybdän, Vanadium und/oder Wolfram eingesetzt, die in der wässrigen sauren Zusammensetzung zum Passivieren dissoziieren und dadurch Molybdat-, Vanadat- und/oder Wolframat anionen freisetzen. Molybdat-, Vanadat- und Wolframat anionen werden in die Passivierungsschicht eingebaut und bewirken den Aufbau eines sehr guten Korrosionsschutzes bereits in der sauren Passivierung allein.

[0031] Erfindungsgemäß enthält die saure wässrige Zusammensetzung eine Phosphonsäure oder eine Mischung von Phosphonsäuren. Besonders bevorzugt werden organische Phosphonsäuren eingesetzt, zum Beispiel (1-Hydroxyethan-1,1-diyl)-bisphosphonsäure, 2-Phosphonbutanol-1,2,4-tricarboxylsäure, Aminotrimethylenphosphonsäure, Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure oder Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure oder deren Mischungen. Auch der Einsatz von Salzen der Phosphonsäure kann sich im Zusammenhang mit der Erfindung als vorteilhaft erweisen. Besonders geeignet sind die nachfolgend aufgeführten Phosphonate, jeweils einzeln oder auch in Mischung eingesetzt: Tetranatrium (1-Hydroxyethan-1,1-diyl)bisphosphonat, Trinatrium (1-Hydroxyethan-1,1-diyl) bisphosphonat, Pentanatrium-Ethylendiamintetramethylenphosphonat oder Heptanatrium-Diethylentriaminpentamethylenphosphonat. Diese Salze dissoziieren in der wässrigen, sauren Passivierungszusammensetzung, so dass die Phosphonate als Komplexbildner zur Verfügung stehen. Phosphonsäuren und deren Derivate können weiter vorteilhaft auch in Verbindung mit Vanadium- und Wolframverbindungen in sauren wässrigen Zusammensetzungen eingesetzt werden. Hier hat sich der Einsatz von Phosphonsäure als Komplexbildner bewährt.

[0032] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es bevorzugt, wenn die sauren wässrigen Zusammensetzungen zum Passivieren von metallischen Substraten eine oder mehrere Elemente oder Verbindungen der Gruppe aufweisen, die Molybdän, Mangan, Cer und Lanthan umfasst. Durch Zusatz dieser Elemente oder deren Verbindungen, bevorzugt deren Salze und Oxide, wird eine weitere Verbesserung der antikorrosiven Eigenschaften der erfindungsgemäßen Passivierung erreicht.

[0033] Die wässrige, saure Zusammensetzung zum Passivieren weist im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Chrom(III)-Verbindung oder eine Mischung von Chrom(III)-Verbindungen auf, die ausgewählt ist aus der Gruppe Chrom(III)-Sulfat, Chrom(III)-Hydroxid, Chrom(III)-Dihydrogenphosphat, Chrom(III)-Chlorid, Chrom(III)-Nitrat, Natrium-Chrom(III)-Sulfat, Kalium-Chrom(III)-Sulfat und Chrom(III)-Salze organischer Säuren enthält. Es hat sich erwiesen, dass eine wässrige, saure Zusammensetzung zum Passivieren auch ohne den Einsatz einer Chrom(VI)-Verbindung gute Korrosionsschutzeigenschaften aufweist. Die Chrom(III)-Verbindung wird in einer Menge von mindestens 0,05 g/l bis maximal zur Sättigung eingesetzt.

[0034] Es hat sich weiter als vorteilhaft erwiesen, der sauren wässrigen Zusammensetzung zum Passivieren eine Nitratverbindung oder eine Mischung von Nitratverbindungen zuzusetzen. Dabei werden bevorzugt neben stickstoffhaltigen Säuren wie zum Beispiel Salpetersäure auch Salze dieser Säuren eingesetzt. Typische Salze, die sich zum Einsatz in der Zusammensetzung zum Passivieren besonders eignen sind Salze der Alkalimetalle, Ammoniumsalze oder Salze der in der Zusammensetzung zum Passivieren enthaltenen Metallionen, z. B. Chrom(III)-Nitrat. Die vorstehend beschriebenen Stickstoff- und Chrom(III)-Verbindungen liegen in der wässrigen, sauren Zusammensetzung zum Passivieren im Wesentlichen in dissoziierter Form vor. Der Anteil der Nitratverbindungen beträgt vorzugsweise 5 Gewichts-% bis 20 Gewichts-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, die zur Passivierung eingesetzt wird.

[0035] Auch vorteilhaft ist der Einsatz einer wässrigen, sauren Kobalt- und Chrom(VI)-freien Zusammensetzung zur Passivierung von metallischen Substraten, die eine Chrom(III)-Verbindung, eine Säure, Metallionen, Nitrationen und optional eine Fluorquelle sowie eine Phosphonsäure und/oder deren Derivate aufweist und die dadurch gekennzeichnet ist, dass Nitrationen zu der Summe aus Chrom- und Metallionen in einem Verhältnis von maximal 3 : 1, bevorzugt von maximal 1 : 3 eingesetzt sind. Der reduzierte Nitrategieinsatz erweist sich bei der Verwendung dieser wässrigen sauren Zusammensetzung zum Passivieren als vorteilhaft, weil weniger Nitrosegase freigesetzt werden.

[0036] Empfehlenswert für das sichere Aufbringen der Beschichtung und den Aufbau eines guten Korrosionsschutzes ist jedoch, dass die saure wässrige Zusammensetzung zum Passivieren auf einen pH-Wert < 4 , bevorzugt einen pH-Wert < 3 eingestellt wird. Um dies zu gewährleisten, werden eine Säure oder eine Mischung von Säuren zugesetzt. Als besonders vorteilhaft hat sich der Einsatz von organischen und/oder anorganischen Säuren gezeigt, typischerweise eine oder mehrere der Säuren aus der Gruppe, die umfasst Phosphorsäure, Salzsäure, Salpetersäure und/oder Schwe-

felsäure als anorganische Säuren und Ameisensäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, Oxalsäure, Peressigsäure Salicylsäure und Zitronensäure als organische Säuren. Die organischen Säuren allein gewährleisten nicht immer das Erreichen des gewünschten pH-Werts, ihr Zusatz erweist sich dennoch als zweckmäßig, denn die organischen Säuren wirken zudem als Komplexbildner in der sauren wässrigen Zusammensetzung.

[0037] Um ein gutes Anhaften der Passivierung zu bewirken, weist die wässrige, saure Zusammensetzung bevorzugt eine Fluorquelle auf. Eine solche Fluorquelle ist bevorzugt eine Verbindung oder eine Mischung von Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe, die umfasst Flusssäure, Hexafluorotitansäure, Hexafluorozirkonsäure, Natriumfluorid (NaF), Kaliumfluorid (KF), Ammoniumfluorid (NH₄F), Natriumbifluorid (NaHF₂), Kaliumbifluorid (KHF₂) und Ammoniumbifluorid (NH₄HF₂). Die als Fluorquelle eingesetzten Fluorverbindungen werden in einer Menge von 0,1 Gewichts-% bis 5 Gewichts-% bezogen auf die wässrige Zusammensetzung eingesetzt. Die Fluorverbindungen werden bevorzugt als technisch reine, lösliche Pulver eingesetzt.

[0038] Es wird hier ausdrücklich angemerkt, dass die vorstehend beschriebene Verwendung von Elementen oder Verbindungen, die Vanadium, Wolfram, Molybdän, Mangan, Cer oder Lanthan sowie von Phosphonsäure und deren Derivaten jeweils einzeln oder in beliebiger Kombination erfolgen kann. Wässrige saure Zusammensetzungen, die eines oder mehrere dieser Elemente oder Verbindungen enthalten, bewirken bereits als saure Passivierung allein einen guten Korrosionsschutz.

[0039] Die bevorzugte wässrige, saure Zusammensetzung zum Passivieren von metallischen Substraten ist im Wesentlichen aus gesundheitlich weitgehend unbedenklichen und die Umwelt nicht bzw. nur wenig belastenden Substanzen zusammengesetzt. Sie ist frei von Kobalt-, Nickel- und Chrom(VI)-Verbindungen. Sie ist weiter bevorzugt auch frei von Peroxid-Verbindungen und kann ohne Verwendung von Carbonsäuren hergestellt werden. Außerdem wird in bevorzugten Ausführungen der Einsatz von Nitratverbindungen minimiert, so dass die Emission von nitrosen Gasen stark reduziert wird.

[0040] Das Aufbringen der wässrigen sauren Zusammensetzung zum Passivieren erfolgt bei Raumtemperatur, maximal bei Temperaturen bis zu 80 °C. Das metallische Substrat wird in den meisten Fällen in ein Bad der wässrigen sauren und anschließend der wässrigen alkalischen Zusammensetzung zum Passivieren getaucht, die Zusammensetzungen zum Passivieren können aber auch mittels anderer üblicher und bekannter Auftragsverfahren (Sprühen, Tauchen, Tauch-Schleudern, Rakeln, Walzen) auf das metallische Substrat aufgebracht werden. Das Aufbringen der wässrigen Zusammensetzungen zum Passivieren erfolgt meist mit einer Behandlungsdauer, die zwischen 1 Sekunde und 180 Sekunden, bevorzugt ca. 30 Sekunden bis 120 Sekunden beträgt. An das Aufbringen der Zusammensetzung zum Passivieren kann sich die Trocknung anschließen, die bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und ca. 250 °C durchgeführt werden kann. Die Trocknung richtet sich nur auf das Entfernen überschüssiger Flüssigkeit; ein Ausreagieren, z. B. ein Hydrolysieren oder Kondensieren der Komponenten, die den passivierenden Überzug auf dem metallischen Substrat bilden, ist nicht erforderlich.

[0041] Gegebenenfalls kann das metallische Substrat vor dem Aufbringen der Zusammensetzung zum Passivieren gereinigt, insbesondere entfettet werden. Wässrige Lösungen zum Reinigen und Entfetten sind aus dem Stand der Technik bekannt.

[0042] Die erste saure Passivierung wird in einer Schichtstärke von 10 nm bis 1 µm aufgetragen, bevorzugt in einer Schichtstärke von 20 nm bis 500 nm. Die zweite alkalische Passivierung wird in einer Schichtstärke von 10 nm bis 1 µm aufgetragen, bevorzugt in einer Schichtstärke von 10 nm bis 500 nm. Diese dünnen Schichten ergeben sich durch das Anhaften der wässrigen Lösungen auf dem Substrat bzw. auf vorangegangenen Passivierungsschichten, ein nachfolgendes Aushärten ist nicht erforderlich. Die Schichtstärke ändert sich nach dem Auftragen und Trocknen nicht.

[0043] Die wässrigen sauren und alkalischen Zusammensetzungen, die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens benötigt werden, werden bevorzugt als Konzentrat geliefert, dass zur Anwendung in einem Verhältnis Konzentrat: Wasser von 1:5 bis 1:20, häufig von 1:10 mit Wasser verdünnt wird. Die jeweiligen wässrigen sauren oder alkalischen Zusammensetzungen werden jeweils als Ein-Komponenten-Produkte angeboten.

[0044] Erfindungsgemäß wird der hervorragende Korrosionsschutz erreicht, indem zuerst eine saure Passivierung und anschließend eine alkalische Passivierung auf das metallische Substrat aufgetragen werden. Entsprechend zeigt eine Analyse des fertig beschichteten Substrats, dass, ausgehend vom Substrat, zuerst eine erste Passivierungsschicht detektiert wird, die Chrom und Stickstoff sowie ggf. Fluor, Vanadium und/ oder Wolfram, alternativ auch weitere metallische oder Seltenerdelemente aufweist. Diese erste Passivierungsschicht enthält jedoch üblicherweise kein Silizium sowie keines der Elemente Natrium, Kalium oder Lithium. Auf diese erste Passivierungsschicht wird eine zweite Passivierungsschicht aufgetragen. Die zweite Passivierungsschicht wird also nicht unmittelbar auf das metallische Substrat aufgetragen. In der zweiten Passivierungsschicht können typischerweise Silizium sowie Natrium, Kalium und/oder Lithium detektiert werden. Diese zweite Passivierungsschicht weist jedoch in der Regel kein Chrom, Fluor, Wolfram, Vanadium oder weitere metallische oder Seltenerdelemente auf. Nicht-metallische Elemente wie z. B. Kohlenstoff, Phosphor oder Stickstoff können ggf. in beiden Passivierungsschichten detektiert werden.

[0045] Details der Erfindung werden an Hand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele erläutert:

Für sämtliche nachfolgenden Beispiele gilt, dass die Mengenangaben in Gewichts-% bezogen auf die Gesamtzusam-

mensetzung der jeweiligen wässrigen Zusammensetzung gemacht werden, die zum Herstellen der Passivierung verwendet wird. Ist nichts Gegenteiliges ausgeführt, sind reine Substanzen (100 %) eingesetzt worden. Das Herstellen der wässrigen sauren oder alkalischen Zusammensetzung zum Passivieren erfolgt durch Mischen bzw. Lösen der einzelnen Bestandteile.

[0046] Das Wasser wird bei der sauren wässrigen Zusammensetzung vor allem z. B. durch die wässrige Chrom(III)-Salzlösung, hier ein Sulfat oder ein Nitrat, in die flüssige Zusammensetzung zum Passivieren eingebracht. Kleinere Mengen werden abschließend zugesetzt. Diese Zusammensetzungen weisen einen pH-Wert von 1,5 bis 1,8 auf. Sie können ohne weiteres über mehr als sechs Monate gelagert werden.

[0047] Das Herstellen der wässrigen alkalischen Zusammensetzung erfolgt typischerweise durch Einstellen des Feststoffgehalts bzw. Mengenanteils von wässrigen Silikaten durch Zugaben entsprechender Mengen Wasser und, soweit vorgesehen, durch Einmischen von Silanen. Werden Silikate und ganz oder teilweise hydrolysierte ggf. Silane oder Siloxane eingesetzt, wird die Hydrolyse werkseits durchgeführt, so dass die anwendungsfertigen Produkte einen gegenüber den nicht hydrolysierten Produkten reduzierten Alkoholgehalt aufweisen bzw. in der Verarbeitung weniger Alkohol freisetzen.

[0048] Durch das Aufbringen der wässrigen sauren Zusammensetzung zum Passivieren durch Walzen bei Raumtemperatur auf Stahlbleche mit einer Oberfläche, die hier z. B. aus einer Zink-Eisen-Legierung besteht, auf dem metallischen Substrat wird eine Passivierungsschicht erzeugt. Das Aufbringen erfolgt durch eine Walzenanordnung, die von dem Stahlblech passiert wird. Anschließend wird gespült, um überschüssige saure Zusammensetzung zu entfernen. Das anschließende Trocknen erfolgt hier durch einen Trockenofen bei 150 °C, den das mit der ersten Passivierung versehene Stahlblech innerhalb von maximal 10 Minuten durchläuft. In gleicher Weise wird die zweite alkalische Beschichtung erzeugt.

Ausführungsbeispiele der Tabellen 1 und 2

[0049] Die Tabellen 1 und 2 zeigen überwiegend Zusammensetzungen einer wässrigen sauren Zusammensetzung für eine erste saure Passivierung, die Vanadium- und Wolframverbindungen enthält.

[0050] Chrom(III)-sulfat und Chrom(III)-nitrat sind, einzeln oder - wie im Versuch 11 - auch zusammen der Hauptbestandteil der Zusammensetzung zum Passivieren. Eingesetzt jeweils als 20%-ige Lösung beträgt der Anteil der Chrom(III)-Verbindung an der Zusammensetzung zum Passivieren zwischen 64,0 Gewichts-% und 77,2 Gewichts-%.

[0051] Zwar kann eine Nitratverbindung auch in Form von Chrom(III)-nitrat zugesetzt werden, bevorzugt wird jedoch - wie in Tabellen 1, 2 dargestellt - ein Nitratsalz zugesetzt, hier Natriumnitrat. Der Anteil der Nitratverbindung beträgt bevorzugt zwischen 13 Gewichts-% und 16 Gewichts-%, kann aber auch bei 5 Gewichts-% bis 10 Gewichts-% liegen.

[0052] Als optionale Fluorquelle wird bevorzugt ein Fluorsalz eingesetzt. Bei den Ausführungen gemäß Tabelle 1 und 2 handelt es sich um Natriumhydrogendifluorid; geeignet sind jedoch auch andere Fluorverbindungen, die vorstehend benannt sind.

[0053] Die Ausführungen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in Tabellen 1, 2 zeigen, dass organische Säuren einzeln oder in Kombination eingesetzt werden können. Diese Säuren wirken als Komplexbildner, unterstützen aber auch einen niedrigen pH-Wert. Wesentlich für das Einstellen des pH-Werts ist jedoch vor allem der Zusatz einer anorganischen Säure, bevorzugt Salpetersäure.

Tabelle 1 Zusammensetzungen zum sauren Passivieren (Chrom(III)-sulfat)

Versuch Nr.:	1	2	3	4	5
	n. e. ¹	n. e. ¹	n. e. ¹	n. e. ¹	erf. ²
Chrom-(III)-Verbindung					
Chrom(III)-sulfat (Lösung 20%ig)	77,2%	72,7%	72,2%	64,0%	70,0%
Nitratverbindung					
Natriumnitrat	9,7%	15,8%	15,8%	13,5%	13,5%
Fluorverbindung					
Natriumhydrogendifluorid	3,5%	2,8%	2,8%	2,8%	1,2%
Organische Säure					
Zitronensäure			2,5%	2,5%	2,5%
Oxalsäure	2,5%	2,5%			

(fortgesetzt)

Anorganische Säure					
Salpetersäure HNO ₃	3,1%	2,2%	2,2%	2,2%	2,2%
Vanadium- oder Wolframverbindung					
Natriumvanadat		1,5%	1,5%		
Kaliumvanadat					
Vanadylsulfat				15,0%	
Natriumwolframat					
Natriummolybdat			0,5%		
Kaliummolybdat					
Phosphonsäure					
1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure					1,5%
Wasser	4,0%	2,5%	2,5%		9,1%
Summe	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%
¹ n.e. = nicht erfindungsgemäß					
² erf. = erfindungsgemäß					

[0054] Der Einsatz von Salpetersäure wird jedoch nur deshalb bevorzugt, weil sie als zusätzliche Quelle von Nitrationen anzusehen ist. Der pH-Wert von bevorzugt unter 4 lässt sich auch gut mit z.B. Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure einstellen, ebenso wie auch Mischungen anorganischer und/oder organischer Säuren einsetzbar sind, siehe Versuche 11, 12 in Tabelle 2. Geringe Einsatzmengen von bis zu 5 Gewichts-% anorganischer Säure reichen in der Regel aus, um einen pH-Wert < 4 einzustellen.

[0055] Der Zusatz von Vanadaten und Wolframaten erfolgt in Mengen zwischen 0,1 Gewichts-% und 5 Gewichts-%, bevorzugt in Mengen von 0,5 Gewichts-% bis 3 Gewichts-%. Die Ausführungen gemäß Tabellen 1, 2 zeigen, dass bereits geringe Mengen Vanadate oder Wolframate oder Mischungen von Vanadaten und Wolframaten die Korrosionsschutzwirkung einer Passivierungszusammensetzung deutlich steigern.

[0056] Die antikorrosive Wirkung dieser ersten, sauren Passivierungslösung wird weiter gesteigert, wenn Molybdate oder Manganate oder Mischungen von Molybdaten und Manganaten eingesetzt werden. Mengen von 0,05 Gewichts-% bis 3 Gewichts-% je Molybdän-Verbindung genügen, um einen deutlichen Synergieeffekt beim Korrosionsschutz zu erreichen. Bevorzugt werden bis zu 1,5 Gewichts-% Molybdate und bis zu 0,5 Gewichts-% Manganate eingesetzt.

[0057] Weiterhin erweist sich der Zusatz von Phosphonsäuren als vorteilhaft. Sie wirken als Komplexbildner. Der Zusatz einzelner Phosphonsäuren ist bereits wirkungsvoll. Aber auch der Zusatz von Mischungen verschiedener Phosphonsäuren zeigt gute Ergebnisse. Phosphonsäuren werden in Mengen von 0,01 Gewichts-% bis 5 Gewichts-% zugesetzt, vorzugsweise in Mengen von 0,5 Gewichts-% bis 3 Gewichts-%. Es wird hier nochmals ausdrücklich angemerkt, dass die Verwendung von Elementen oder Verbindungen, die Vanadium, Wolfram, Molybdän, Mangan, Cer oder Lanthan sowie von Phosphonsäure und deren Derivaten, jeweils einzeln oder in beliebiger Verbindung gute Korrosionsschutzeigenschaften bereits bei einer ersten sauren Passivierung gewährleistet.

Tabelle 2 Zusammensetzung zum sauren Passivieren (Chrom(III)-nitrat und -sulfat)

Versuch Nr.:	6	7	8	9	10	11	12
	erf. ²	n.e. ¹	erf. ²	n.e. ¹	erf. ²	erf. ²	erf. ²
Chrom-(III)-Verbindung	Anteil	Anteil	Anteil	Anteil	Anteil	Anteil	Anteil
Chrom(III)-sulfat Lösung 20%ig						5,0%	70,0%
Chrom(III)-nitrat Lösung 20%ig	65,7%	65,7%	65,7%	65,7%	65,7%	65,7%	
Nitratverbindung							
Natriumnitrat	15,8%	15,8%	15,8%	15,8%	15,8%	15,8%	15,8%
Fluorverbindung							

EP 2 907 894 B1

(fortgesetzt)

	Versuch Nr.:	6	7	8	9	10	11	12
5		erf. ²	n.e. ¹	erf. ²	n.e. ¹	erf. ²	erf. ²	erf. ²
	Natriumhydrogendifluorid	0,2%	0,2%	0,2%	1,7%	1,7%	1,7%	1,7%
	Organische Säure							
	Zitronensäure	1,0%		1,0%	2,5%	2,5%	0,1%	0,1%
10	Oxalsäure		2,5%					
	Salicylsäure		2,5%					
	Bernsteinsäure	1,0%		1,0%	1,0%	1,0%	1,0%	1,0%
15	Anorganische Säure							
	Salpetersäure HNO ₃	2,2%	2,2%	2,2%	2,2%	2,2%	1,2%	1,2%
	Schwefelsäure						1,5%	1,5%
20	Vanadium- oder Wolframverbindung							
	Natriumvanadat							
	Kaliumvanadat				1,5%			
	Vanadylsulfat			1,3%	1,3%			
25	Natriumwolframat	1,0%		1,0%	1,0%			
	Natriumolybdat					1,0%	1,0%	1,0%
	Kaliummolybdat					0,5%	0,5%	0,5%
30	Phosphonsäure							
	1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure	1,0%					1,0%	1,0%
35	Amino-tris (methylenphosphonsäure)							
	Ethylendiamin-tetra (methylenphosphonsäure)	1,0%		0,7%				
40	Diethylentriamin-penta (methylenphosphonsäure)					1,5%	1,0%	1,0%
	Hexamethyldiamin-tetra (methylenphosphonsäure)							
45	Hydroxyethyl-amino-di (methylenphosphonsäure)					0,5%	0,5%	0,5%
	2-Phosfonobutan-1,2,4-tricarbonsäure						0,5%	0,5%
50	Bis(hexamethylentriaminpent a (methylenphosphonsäure)					0,2%	0,2%	0,2%
	Natriumpermanganat					0,1%	0,1%	0,1%
	Wasser	11,1%	11,1%	11,1%	7,3%	7,3%	3,2%	3,9%
	Summe	100,0%	100,0 %	100,0 %	100,0 %	100,0 %	100,0 %	100,0 %
55	¹ n.e. = nicht erfindungsgemäß ² erf. = erfindungsgemäß							

[0058] Die erste, saure Passivierung wird auf Stahlbleche mit einer Zink-Eisen-Legierungsoberfläche aufgebracht, die in bekannter Weise vorbehandelt sein können, die insbesondere z.B. gereinigt oder entfettet wurden.

Ausführungsbeispiele der Tabellen 3 und 4

[0059] Auf die getrocknete erste saure Passivierung, die aus einer wässrigen sauren Zusammensetzung auf dem Stahlblech mit Eisen-Zink-Legierungsoberfläche aufgebracht wurde, wird erfindungsgemäß eine zweite alkalische Passivierung aufgebracht. Vorliegend werden auf die erste saure Passivierung gemäß der Ausführungsbeispiele 1 und 2 die nachfolgend näher erläuterten wässrigen alkalischen Zusammensetzungen zum Herstellen einer zweiten alkalischen Passivierung aufgebracht.

[0060] Diese zweite Passivierung wird als eine wässrige Zusammensetzung aufgebracht. Die wässrige Beschichtungszusammensetzung ist alkalisch, wobei ein pH-Wert > 9 , bevorzugt zwischen pH 10 und pH 12, zwar auch durch den Einsatz von Laugen erreicht werden kann. Üblicherweise stellt sich ein alkalischer pH-Wert jedoch bereits durch Einsatz von Silikaten, z.B. von Alkalisilikaten, ein. Zur Durchführung der Ausführungsbeispiele 3 und 4 werden Polysilikate eingesetzt. Der Feststoffgehalt (Feststoff bezogen auf die Gesamtmenge der wässrigen Lösung) beträgt für die bevorzugt eingesetzten Lithiumpolysilikate 20%, für Natrium- und Kaliumsilikatlösungen (Wassergläser) 40% und für kolloidale Silikate 20%, wobei auch kolloidale Silikate mit einem Feststoffgehalt von bis zu 30% verfügbar und geeignet sind. Das Molgewicht des Lithiumpolysilikats beträgt zwischen 200 und 300 g/mol und liegt damit geringer als das Molgewicht der eingesetzten Wassergläser. Silan wird jeweils mit 100% Feststoff eingesetzt.

Tabelle 3 Zweite, alkalische Passivierung (Wässrige Zusammensetzung Polysilikat und Silan)

Silan-Komponente	Versuch Nr.	Lithiumpolysilikat	Versuch Nr.	Natronwasserglas	Versuch Nr.	kolloidales Silikat
Methacryloxymethyltriethoxysilan	1	0	14	0	27	0
Methacryloxymethyltriethoxysilan	2	15,2	15	1,3	28	27,8
3-Aminopropylmethyldiethoxysilan	3	4,1	16	41,5	29	17,3
3-Aminopropyltriethoxysilan	4	7,5	17	33,2	30	47,5
N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilan	5	70,8	18	1,5	31	13,9
3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan	6	19,3	19	2,9	32	28,9
Vinyltrimethoxysilan	7	5,9	20	70,2	33	55,5
Vinyltriethoxysilan	8	30,1	21	23,2	34	5,2
Methyltrimethoxysilan	9	100,0	22	100,0	35	100,0
Methyltrimethoxysilan	10	20,3	23	7,9	36	48,7
3-Mercaptopropyltrimethoxysilan	11	7,5	24	21,3	37	2,3
CoatOSil MP 200*	12	27,5	25	3,9	38	45,0
N-[3-(Trimethyloxysilyl)propyl]ethylendi amin	13	25,6	26	9,2	39	44,1
*CoatOSil MP 200 ist ein Oligomeres des Gammaglycidyloxypropyltrimethoxysilans						

[0061] Tabelle 3 zeigt Zusammensetzungen für eine zweite alkalische Passivierung, die, zwei Referenzversuche mit Lithiumpolysilikat (Versuch Nr. 1) und Methyltrimethoxysilan (Versuch Nr. 9) ausgenommen, jeweils aus einem silanmodifizierten Silikat besteht. Die Zahlenwerte geben jeweils die Einsatzmenge des Silans in Gewichts-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Silans und des Silikats an. Es wird mit Silikat auf 100 Gewichts-% ergänzt. So setzt sich z.B. eine wässrige alkalische Zusammensetzung zum Herstellen einer zweiten alkalischen Passivierung aus Vinyltrimethoxysilan und Lithiumpolysilikat (Versuch Nr. 7) aus 5,9 Gewichts-% Silan und 94,1 Gewichts-% Lithiumpolysilikat (Feststoffgehalt 20%) zusammen. Hier weist die wässrige alkalische Zusammensetzung also ein aminofunktionelles, silanmodifiziertes Lithiumpolysilikat auf. Eine alternative zweite alkalische Passivierung wird aus einer wässrigen alkalischen Zusammensetzung aufweisend Vinyltrimethoxysilan und Natronwasserglas (Versuch Nr. 20) hergestellt; diese wässrige alkalische Zusammensetzung setzt sich aus 70,2 Gewichts-% Silan und 29,8 Gewichts-% Silikat (Feststoffgehalt 40%) zusammen. Hier weist die wässrige alkalische Zusammensetzung also ein vinylfunktionelles, silanmodifiziertes Silikat auf. Eingesetzt werden kolloidales Silikat, Natronwasserglas (Natriumpolysilikat) und Lithiumpolysilikat, wobei letzteres bevorzugt ist. Es wird ein vollständig hydrolysiertes Produkt eingesetzt, so dass ein im Wesentlichen VOC-freies Aufbringen der zweiten alkalischen Passivierung ermöglicht wird.

[0062] Das mit der ersten, sauren Passivierung gemäß der Ausführungsbeispiele 1 und 2 behandelte Stahlblech wird in die wässrige Zusammensetzung oder Beschichtungsflüssigkeit aus einem silanmodifizierten Silikat getaucht und anschließend getrocknet, wobei die gleichen Bedingungen zur Anwendung kommen wie zur Herstellung der ersten sauren Passivierung beschrieben.

[0063] Ebenfalls gut geeignet als zweite alkalische Passivierung sind alkalische, wässrige Zusammensetzungen, die ein Silikat aufweisen, dass mit verschiedenen Silanen modifiziert ist. Tabelle 4 zeigt solche Zusammensetzungen, bei denen bis zu acht unterschiedliche Silane eingesetzt sind, jeweils zur Modifikation eines Silikats.

[0064] Die Versuche in Tabellen 3, 4 zeigen, dass für das silanmodifizierte Silikat die Mengenanteile von Silan und Silikat in einem weiten Bereich variiert werden können. Der Silikatanteil kann zwischen 1 Gewichts-% und 99 Gewichts-% variieren; bevorzugt beträgt er zwischen 20 Gewichts-% und 90 Gewichts-%. Das Silan kann in den gleichen Mengen eingesetzt werden wie das Silikat; beide werden jeweils in komplementären Anteilen eingesetzt, so dass sie sich bei den hier angegebenen Rezepturen zu 100 Gewichts-% addieren. Bevorzugt werden bis zu 20 Gewichts-% Silan eingesetzt. Bezogen auf den Feststoffgehalt werden nach einer besonders vorteilhaften Ausführung Lithiumpolysilikat und Silan in einem Verhältnis von etwa 1:1 eingesetzt.

[0065] Mit der ersten, sauren Passivierung werden sehr dünne Schichten von bis zu 300 nm aufgetragen, meist von bis zu 150 nm, bevorzugt von bis zu 100 nm. Trotz der geringen Schichtstärke bewirkt die erfindungsgemäße erste Passivierung einen guten Korrosionsschutz. Die zweite alkalische Passivierung wird in einer Schichtstärke von bis zu 1 µm aufgetragen, vorteilhaft von 10 nm bis 500 nm. Bevorzugt beträgt die Stärke der zweiten Schicht hier 300 nm.

Tabelle 4 Zweite alkalischen Passivierung (Wässrige Zusammensetzung Polysilikat und mehrere Silane)

Silan-Komponente / Versuch Nr.	40	41	42	43	44
Methacryloxymethyltriethoxysilan	1,0 %	15,0 %	0,0 %	5,0 %	2,0 %
3-Aminopropylmethyl-diethoxysilan			5,0 %		1,0 %
3-Aminopropyltriethoxysilan				1,3 %	
N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilan			15,0 %		
3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan	4,0 %	20,0 %		21,0 %	5,0 %
Vinyltrimethoxysilan		5,0 %	2,0 %	2,7 %	5,0 %
Vinyltriethoxysilan					1,5 %
3-Mercaptopropyltrimethoxysilan				5,0 %	3,0 %
CoatOSil MP 200*	5,0 %	25,0 %	2,0 %	5,0 %	45,0 %
N-[3-(Trimethyloxysilyl) propyl] Ethylendiamin		15,0 %	6,0 %	5,0 %	7,5 %
Silikat-Komponente, jeweils als Polysilikat eingesetzt					
Lithiumpolysilikat	90,0 %				
Natronwasserglas			70,0 %	55,0 %	

(fortgesetzt)

Silikat-Komponente, jeweils als Polysilikat eingesetzt

kolloidales Silikat

20,0 %

30,0 %

*CoatOSil MP 200 ist ein Oligomeres des Gammaglycidloxypropyltrimethoxysilans

[0066] Die wässrige Zusammensetzung für die zweite alkalische Passivierung wurde durch gemeinsame Hydrolyse der Silane bzw. Siloxane und der Silikate, hier Polysilikate, und anschließendes entfernen der freigesetzten Alkohole mittels Vakuumdestillation hergestellt.

[0067] Die in den Tabellen 1- 4 beschriebenen Zusammensetzungen für die erste, saure Passivierung (Tabellen 1,2) und die zweite, alkalische Passivierung (Tabellen 3, 4) wurden nacheinander auf Stahlbleche aufgetragen, so wie vorstehend im Zusammenhang mit dem Aufbringen der ersten, sauren Passivierung erläutert.

[0068] Zum Vergleich wurden aber auch unbehandelte Stahlbleche sowie Stahlbleche getestet, die nur mit einer ersten sauren Passivierung oder nur mit einer zweiten Passivierung versehen wurden. Diese Vergleichsobjekte und die erfindungsgemäß mit beiden sauren und alkalischen Passivierungen versehenen Stahlbleche wurden dann dem neutralen Salzsprühtest DIN EN ISO 9227 unterzogen. Die Ergebnisse dieses Tests sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Sämtliche zur Durchführung der Ausführungsbeispiele 1 bis 4 eingesetzten Stahlbleche weisen eine Zinklegierungsoberfläche auf.

[0069] Zeile 1 der Tabelle 5 zeigt jeweils die Korrosionsschutzergebnisse für Stahlbleche, die mit erster saurer Passivierung, aber ohne zweite alkalische Passivierung geprüft wurden. Spalte 1 der Tabelle 5 zeigt Stahlbleche, die ohne erste saure Passivierung, aber mit zweiter alkalischer Passivierung geprüft wurden. Das Versuchsergebnis in Spalte 1 und Zeile 1 zeigt die Prüferergebnisse für ein Stahlblech ohne Passivierung.

[0070] Spalten 1-12 der Tabelle 5 zeigen jeweils die Korrosionsschutzergebnisse für die in den Tabellen 1 und 2 aufgeführten wässrigen Zusammensetzungen der ersten, sauren Passivierung. Zeilen 1-44 zeigen in Tabelle 5 die auf diese sauren Passivierungen jeweils aufgebrachten zweiten alkalischen Passivierungen.

[0071] Die Zusammensetzungen der ersten, sauren Passivierung der Versuche 1, 5 und 7 wurden ohne Vanadium- oder Wolframverbindungen durchgeführt.

[0072] Die in Tabelle 5 dargestellten Ergebnisse wurden wie folgt bewertet:

- kein Korrosionsschutz: Standzeit im Salzsprühtest < 24 Stunden
- mäßiger Korrosionsschutz: Standzeit im Salzsprühtest >24 Stunden
- durchschnittlicher Korrosionsschutz: Standzeit im Salzsprühtest >48 Stunden
- + guter Korrosionsschutz: Standzeit im Salzsprühtest >150 Stunden
- ++ hervorragender Korrosionsschutz: Standzeit im Salzsprühtest >360 Stunden (Weissrost), Standzeit im Salzsprühtest >720 Stunden (Rotrost)

[0073] Im Einzelnen zeigt sich im Vergleich der jeweils ersten Spalte in Tabelle 5 mit den weiteren Spalten, dass ohne erste saure Passivierung auch mit einer ansonsten sehr gut wirksamen zweiten alkalischen Passivierung bestenfalls ein durchschnittlicher Korrosionsschutz erreichbar ist. Andererseits zeigt sich, dass es zum Aufbau eines guten oder hervorragenden Korrosionsschutzes zwar von Bedeutung ist, dass eine saure Passivierung bereits vorab aufgetragen wurde, dass die Qualität des gemessenen Korrosionsschutzes für die erfindungsgemäße zweischichtige Passivierung jedoch eher von der Zusammensetzung der zweiten alkalischen Passivierung abhängt. Dies lässt sich daraus ablesen, dass die Ergebnisse in einer Zeile (ausgenommen Spalte "ohne") jeweils gleich einzuordnen sind.

[0074] Weiter zeigt sich, dass Zusammensetzungen für die zweite alkalische Passivierung, die ein silanmodifiziertes Lithiumpolysilikat enthalten, ganz überwiegend hervorragenden Korrosionsschutz bewirken, wenn sie auf eine saure Passivierung aufgetragen werden (Versuche 1-13 der zweiten Passivierung). Besonders gute Ergebnisse liefern erfindungsgemäße saure und alkalische Passivierungen, wenn die saure Passivierung Vanadium, Wolfram oder deren Verbindungen enthält. Aber auch die wässrigen alkalischen Zusammensetzungen aus einem mit mehreren Silanen modifizierten Silikat bewirken ganz überwiegend einen hervorragenden Korrosionsschutz auf der Unterlage einer sauren Passivierung.

[0075] Eine alkalische Passivierung, bei der kolloidales Silikat oder Wasserglas in Kombination mit Silan, also silanmodifiziert, eingesetzt werden, und die auf eine saure Passivierung aufgetragen ist, führt zu guten, teilweise auch hervorragenden Ergebnissen beim neutralen Salzsprühtest.

Tabelle 5 Ergebnisse der Korrosionsschutz-Prüfung

		1. Passivierung												
		Variante												
		ohne	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
			n.e. ¹	n.e. ¹	n.e. ¹	n.e. ¹	e. ²	e. ²	n.e. ¹	e. ²	n.e. ¹	e. ²	e. ²	e. ²
2. Passivierung	ohne	--	-	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0
	1	-	-	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0
	2	0	0	++	++	++	++	++	0	++	++	++	++	++
	3	0	0	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+
	4	0	0	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+
	5	0	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
	6	0	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
	7	0	0	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+
	8	0	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
	9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	10	0	0	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+
	11	0	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
	12	0	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
	13	0	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
	14	-	-	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0
	15	0	0	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+
	16	0	0	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+
	17	0	0	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+
	18	0	-	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+
	19	0	0	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+
	20	0	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
	21	0	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
	22	0	-	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0
	23	0	0	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+

5	24	o	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
	25	o	o	+	+	+	+	+	o	+	+	+	+	+
	26	o	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
	27	-	-	o	o	o	o	o	-	o	o	o	o	o
	28	o	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
10	29	o	o	+	+	+	+	+	o	+	+	+	+	+
15	30	o	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
	31	o	-	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+
	32	o	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
	33	o	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
	34	o	o	+	+	+	+	+	o	+	+	+	+	+
20	35	o	-	o	o	o	o	o	-	o	o	o	o	o
25	36	o	o	+	+	+	+	+	o	+	+	+	+	+
	37	o	o	+	+	+	+	+	o	+	+	+	+	+
	38	o	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
	39	o	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
	40	o	o	+	+	+	+	+	o	+	+	+	+	+
30	41	o	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
35	42	o	o	++	++	++	++	++	o	++	++	++	++	++
	43	o	o	++	++	++	++	++	o	++	++	++	++	++
	44	o	o	++	++	++	++	++	o	++	++	++	++	++

¹ n.e. = nicht erfindungsgemäß

² e. = erfindungsgemäß

[0076] Die gar nicht oder nur mit einer sauren oder mit einer alkalischen Passivierung versehenen Stahlbleche mit einer Oberfläche, die mit einer Zink-Eisen-Legierung beschichtet ist und auch die erfindungsgemäß mit einer ersten sauren Passivierung und einer zweiten alkalischen Passivierung versehenen, eine Zink-Eisen-Legierungsoberfläche aufweisenden Stahlbleche wurden im neutralen Salzprühtest wie vorstehend erläutert auf ihre Korrosionsbeständigkeit getestet. Ein Stahlblech mit einer Oberfläche aus einer Zink-Eisen-Legierung, jedoch ohne jegliche Beschichtung zeigt eine Korrosionsbeständigkeit von weniger als 24 Stunden (Versuch Spalte 1, Zeile 1: --). Zink-Eisen-Legierungsbeschichtete Stahlbleche, die immerhin eine saure Passivierung erhalten hatten (Versuche der Zeile 1) oder die allein eine alkalische Passivierung erhalten hatten (Versuche der Spalte 1) weisen eine geringe bis durchschnittliche Korrosionsbeständigkeit im Salzprühtest auf.

[0077] Stahlbleche mit einer Zink-Eisen-Legierungsoberfläche, auf die sowohl eine erste saure Passivierung als auch eine zweite, alkalische Passivierung aufweisend silanmodifizierte Silikate aufgetragen wurde, zeigen in der Regel mindestens guten, häufig aber hervorragenden Korrosionsschutz.

[0078] Besonders hervorzuheben sind die Ergebnisse für die unter Verwendung von Vanadium- und Wolframverbindungen hergestellten, sauer passivierten Substrate (Versuche 2-4, 6, 8-12), die dann erfindungsgemäß mit einer zweiten alkalischen Passivierung behandelt wurden.

[0079] Bei der Auswertung des Effekts, den die zweite alkalische Passivierung zum Korrosionsschutz beiträgt, zeigt sich, dass alkalische Passivierungen mit Lithiumpolysilikat überwiegend (Versuche Zeilen 1-13) hervorragenden Kor-

rosionsschutz bieten, insbesondere dann, wenn Lithiumpolysilikat mit einem oder mehreren Silanen oder Siloxanen modifiziert wird.

[0080] Auch kolloidale Silikate bzw. Silikasole führen zu guter Korrosionsschutzbeständigkeit, insbesondere, wenn die kolloidalen Silikate in Verbindung mit Silanen oder Siloxanen modifiziert werden (Versuche Zeilen 28-39; 41, 44). Gleiches gilt für Silikate, die in Mischung mit mehreren Silanen oder Siloxanen gleichzeitig modifiziert werden. Hier werden ganz überwiegend hervorragende Ergebnisse im Salzsprühstest erzielt.

[0081] Aber auch die Wassergläser sind sehr gut zur Herstellung von wässrigen, alkalischen Passivierungslösungen geeignet; Passivierungen, die mit solchen Lösungen hergestellt wurden, zeigen insbesondere dann, wenn die eingesetzten Silikate mit Silanen oder Siloxanen modifiziert wurden, gute Korrosionsschutzergebnisse (Versuche 14-26; 42, 43).

[0082] Es ist hervorzuheben, dass diese Passivierungen, die guten bis hervorragenden Korrosionsschutz bieten, ohne Kobalt und ohne Chrom(VI)-Verbindungen auskommen. Es ist weiter hervorzuheben, dass diese sauren und alkalischen Passivierungen im Wesentlichen VOC-frei aufgetragen und getrocknet werden können, nicht zuletzt, weil bevorzugt vollständig hydrolysierte silanmodifizierte Silikate, insbesondere Polysilikate, eingesetzt werden.

[0083] Weiter zeigt sich, dass der Effekt der zweiten alkalischen Passivierung nicht von der Zusammensetzung der ersten sauren Passivierung abhängt. Es zeigt sich vielmehr, dass in der Kombination einer sauren und einer alkalischen Passivierung ein guter bis sehr guter Korrosionsschutz auch dann erreicht werden kann, wenn z. B. wenige oder keine Vanadium- oder Wolframverbindungen oder Phosphonsäure in der sauren Passivierung enthalten sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines mit einer Chrom-VI-freien und kobaltfreien Passivierung versehenen metallischen Substrats durch Aufbringen

- (a) einer ersten sauren Passivierung, wobei zur Herstellung der ersten, sauren Passivierung eine wässrige saure Zusammensetzung auf das Substrat aufgebracht wird, die eine Chrom(III)-Verbindung, die ausgewählt ist aus der Gruppe von Chrom(III)-Sulfat, Chrom(III)-Hydroxid, Chrom(III)-Dihydrogenphosphat, Chrom(III)-Chlorid, Chrom(III)-Nitrat, Natriumchrom(III)-Sulfat, Kaliumchrom(III)-Sulfat und Chrom(III)-Salzen organischer Säuren, wobei die Zusammensetzung die Chrom(III)-Verbindung in Mengen von mindestens 0,05 g/l, bezogen auf die wässrige saure Zusammensetzung, und eine Phosphonsäure und/oder deren Derivate in Mengen von 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die wässrige saure Zusammensetzung, aufweist, und
- (b) einer zweiten alkalischen Passivierung auf das metallische Substrat, wobei zum Herstellen der zweiten alkalischen Passivierung eine wässrige alkalische Zusammensetzung eingesetzt wird, die silanmodifizierte und/oder siloxanmodifizierte Silikate aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** mit der zweiten alkalischen Passivierung eine wässrige alkalische Zusammensetzung auf das Substrat aufgebracht wird, die ein silanmodifiziertes und/oder siloxanmodifiziertes Silikat mit einem Anteil von 1 Gewichts-% bis 99 Gewichts-% Silan aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** zum Herstellen der zweiten alkalischen Passivierung eine wässrige alkalische Zusammensetzung auf das metallische Substrat aufgebracht wird, die ein oder mehrere Silikate aus der Gruppe aufweist, die kolloidale Silikasole, Natrium-, Kalium-, Lithium- und Ammoniumsilikat, alle Silikate auch vorliegend als Polysilikate umfasst.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** zum Herstellen der zweiten alkalischen Passivierung eine wässrige alkalische Zusammensetzung aufgebracht wird, die Lithiumpolysilikat oder eine Mischung von Lithiumpolysilikat mit kolloidalen Silikasolen, Natrium-, Kalium- und/oder Ammoniumsilikat aufweist.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zum Herstellen der zweiten alkalischen Passivierung aufgebrachte wässrige alkalische Zusammensetzung ein vinyl-, amino- oder epoxifunktionelles Silan und/oder ein Siloxan oder eine Mischung dieser Silane oder Siloxane aufweist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zur Herstellung der zweiten alkalischen Passivierung aufgebrachte wässrige Lösung ein oder mehrere Silane aus der Gruppe aufweist, die Methacryloxymethyltriethoxysilan, Methacryloxymethyltriethoxysilan, 3-aminopropylmethyldiethoxysilan, 3-aminopropyltriethoxysilan, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilan, 3-glycidyloxypropyl-trimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Methyltrimethoxysilan sowie 3-Mercaptopropyltrimethoxy-silan sowie Siloxane umfasst.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zur Herstellung der zweiten alkalischen Passivierung eingesetzte wässrige alkalische Zusammensetzung Silikate, Silane, Siloxane, silanmodifizierte und/oder siloxanmodifizierte Silikate aufweist, die in teilweise oder vollständig hydrolysierte Form eingesetzt werden.
8. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Substrat beschichtet wird, das eine metallische Oberfläche aufweist, aus der Gruppe, die eine Oberfläche aus Zink, Aluminium, einer Zink-Aluminiumlegierung, einer Zink-Eisen-Legierung oder einer Legierung von Zink oder Aluminium mit einem oder mehreren anderen Metallen umfasst.
9. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zweite alkalische Passivierung eine Schichtstärke von 10 nm bis 1 µm aufweist, bevorzugt von 20 nm bis 500 nm.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine erste saure Passivierung aufgebracht wird, die ggf. anschließend getrocknet wird, und dass auf die getrocknete, erste Passivierung eine zweite alkalische Passivierung aufgetragen wird.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Herstellung der ersten, sauren Passivierung eine wässrige saure Zusammensetzung auf das Substrat aufgebracht wird, die eine Nitratverbindung aufweist.
12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Herstellung der ersten, sauren Passivierung eine wässrige saure Zusammensetzung auf das Substrat aufgebracht wird, die eine Fluorquelle aufweist, wobei als Fluorquelle eine Verbindung ausgewählt ist, aus der Gruppe, die umfasst Fluorwasserstoffsäure, Hexafluorantimontrifluorid, Hexafluorantimontrifluorid, Natriumfluorid, Kaliumfluorid, Ammoniumfluorid, Natriumbifluorid, Kaliumbifluorid und Ammoniumbifluorid.
13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Herstellung der ersten, sauren Passivierung eine wässrige saure Zusammensetzung auf das Substrat aufgebracht wird, die eine oder mehrere Verbindungen der Metalle Molybdän, Vanadium oder Wolfram aufweist.
14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Herstellung der ersten, sauren Passivierung eine wässrige saure Zusammensetzung auf das Substrat aufgebracht wird, die eine oder mehrere der Verbindungen aus der Gruppe aufweist, die Kaliummolybdat, Natriummolybdat, Kaliumorthovanadat, Kaliummetavanadat, Natriumorthovanadat, Natriummetavanadat, Natriumwolframat, Natriumparawolframat und Vanadiumpentoxid umfasst.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Herstellung der ersten sauren Passivierung eine wässrige saure Zusammensetzung auf das Substrat aufgebracht wird, bei der eine oder mehrere Säuren eingesetzt werden aus der Gruppe, die umfasst (1-Hydroxyethan-1,1-diyl) Biphosphonsäure, 2-Phosphonbutan-1,2,4-tricarboxylsäure, Amino-trimethylenphosphonsäure, Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure oder Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Herstellung der ersten sauren Passivierung eine wässrige saure Zusammensetzung auf das Substrat aufgebracht wird, die Phosphonate einzeln oder in Mischung aufweist, aus der Gruppe, die umfasst, Tetranatrium (1-Hydroxyethan-1,1-diyl)biphosphonat, Trinatrium (1-Hydroxy-ethan-1,1-diyl) biphosphonat, Pentanatrium-Ethylendiamintetramethylenphosphonat oder Heptanatrium-Diethylentriaminpentamethylenphosphonat.
17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Herstellung der ersten sauren Passivierung eine wässrige saure Zusammensetzung auf das Substrat aufgebracht wird, die eines oder mehrere der Elemente oder deren Verbindungen aufweist, aus der Gruppe, die umfasst Molybdän, Mangan, Cer, Lanthan.
18. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erste saure Passivierung eine Schichtstärke von 10 nm bis 1 µm aufweist, bevorzugt bis 500 nm.

Claims

1. A method for the manufacture of a metallic substrate provided with a passivation which is free of chromium VI and cobalt, by applying
 - (a) a first acidic passivation, wherein for the manufacture of the first acidic passivation an aqueous acidic composition is applied to the substrate, the composition containing a chromium (III) compound which is selected from the group consisting of chromium (III) sulphate, chromium (III) hydroxide, chromium (III) dihydrogen phosphate, chromium (III) chloride, chromium (III) nitrate, sodium chromium (III) sulphate, potassium chromium (III) sulphate and chromium (III) salts of organic acids, wherein the composition contains the chromium (III) compound in quantities of at least 0.05 g/l, based on the aqueous acidic composition, and a phosphorous acid and/or the derivatives thereof in quantities of 0.5 % by weight to 3 % by weight, based on the aqueous acidic composition, and
 - (b) a second alkaline passivation to the metallic substrate, wherein for the manufacture of the second alkaline passivation an aqueous alkaline composition is used, which contains silane-modified and/or siloxane-modified silicates.
2. The method according to claim 1, **characterised in that** with the second alkaline passivation, an aqueous alkaline composition is applied to the substrate, the composition containing a silane-modified and/or a siloxane-modified silicate with a 1 % by weight to a 99 % by weight proportion of silane.
3. The method according to claim 1 or claim 2, **characterised in that** for the manufacture of the second alkaline passivation an aqueous alkaline composition is applied to the metallic substrate, the composition containing one or more silicates from the group comprising colloidal silica sols, sodium silicate, potassium silicate, lithium silicate and ammonium silicate, with all silicates in this case also comprising polysilicates.
4. The method according to claim 3, **characterised in that** for the manufacture of the second alkaline passivation an aqueous alkaline composition is applied which contains lithium polysilicate or a mixture of lithium polysilicate with colloidal silica sols or sodium silicate, potassium silicate and/or ammonium silicate.
5. The method according to at least one of claims 1 to 4, **characterised in that** the aqueous alkaline composition applied for the manufacture of the second alkaline passivation contains a vinyl silane, amino silane or epoxy-functional silane and/or a siloxane or a mixture of these silanes or siloxanes.
6. The method according to claim 5, **characterised in that** the aqueous solution applied for the manufacture of the second alkaline passivation contains one or more silanes from the group comprising methacryloxy methyltriethoxy silane, methacryloxy methyltriethoxy silane, 3-aminopropyl methyldiethoxy silane, 3-aminopropyl triethoxy silane, N-(2-aminoethyl) 3-aminopropyl methyldimethoxy silane, 3-glycidylloxy propyltrimethoxy silane, vinyl trimethoxy silane, vinyl triethoxy silane, methyl trimethoxy silane, as well as 3-mercaptopropyl trimethoxy silane and siloxanes.
7. The method according to one of claims 1 to 6, **characterised in that** the aqueous alkaline composition used for the manufacture of the second alkaline passivation contains silicates, silanes, siloxanes and silane-modified and/or siloxane-modified silicates which are used in a partly or completely hydrolysed form.
8. The method according to at least one of the preceding claims 1 to 7, **characterised in that** a substrate is coated which has a metallic surface from the group comprising a surface of zinc, aluminium, a zinc-aluminium alloy, a zinc-iron alloy or an alloy of zinc or aluminium with one or more other metals.
9. The method according to at least one of the preceding claims 1 to 9, **characterised in that** the second alkaline passivation has a layer thickness of 10 nm to 1 μ m, preferably of 20 nm to 500 nm.
10. The method according to at least one of claims 1 to 10, **characterised in that** a first acidic passivation is applied, which is optionally subsequently dried, and **in that** a second alkaline passivation is applied to the dried first passivation.
11. The method according to at least one of claims 1 to 10, **characterised in that** for the manufacture of the first acidic passivation an aqueous acidic composition is applied to the substrate, the composition containing a nitrate compound.
12. The method according to at least one of claims 1 to 11, **characterised in that** for the manufacture of the first acidic

passivation an aqueous acidic composition is applied to the substrate, the composition containing a source of fluorine, wherein as the source of fluorine a compound is selected from the group comprising hydrofluoric acid, hexafluorotitanic acid, hexafluorozirconic acid, sodium fluoride, potassium fluoride, ammonium fluoride, sodium bifluoride, potassium bifluoride and ammonium bifluoride.

13. The method according to at least one of claims 1 to 12, **characterised in that** for the manufacture of the first acidic passivation an aqueous acidic composition is applied to the substrate, the composition containing one or more compounds of the metals molybdenum, vanadium or tungsten.
14. The method according to at least one of claims 1 to 13, **characterised in that** for the manufacture of the first acidic passivation an aqueous acidic composition is applied to the substrate, the composition containing one or more of the compounds from the group comprising potassium molybdate, sodium molybdate, potassium orthovanadate, potassium metavanadate, sodium orthovanadate, sodium metavanadate, sodium tungstate, sodium paratungstate and vanadium pentoxide.
15. The method according to one of claims 1 to 14, **characterised in that** for the manufacture of the first acidic passivation an aqueous acidic composition is applied to the substrate, in which one or more acids are used from the group comprising (1-hydroxyethane-1,1-diyl) biphosphonic acid, 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid, aminotrimethylene phosphonic acid, ethylenediamine tetramethylene phosphonic acid or diethylenetriamine pentamethylene phosphonic acid.
16. The method according to one of claims 1 to 14, **characterised in that** for the manufacture of the first acidic passivation an aqueous acidic composition is applied to the substrate, the composition containing phosphonates individually or in a mixture, from the group comprising tetrasodium (1-hydroxyethane-1,1-diyl) biphosphonate, trisodium (1-hydroxyethane-1,1-diyl) biphosphonate, pentasodium ethylenediamine tetramethylene phosphonate or heptasodium diethylenetriamine pentamethylene phosphonate.
17. The method according to at least one of claims 1 to 16, **characterised in that** for the manufacture of the first acidic passivation an aqueous acidic composition is applied to the substrate, the composition containing one or more of the elements or compounds thereof from the group comprising molybdenum, manganese, cerium and lanthanum.
18. The method according to at least one of the preceding claims 1 to 17, **characterised in that** the first acidic passivation has a layer thickness of 10 nm up to 1 μ m, preferably up to 500 nm.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un substrat métallique pourvu d'une passivation sans chrome-VI et sans cobalt, par application
 - (a) d'une première passivation acide, une composition acide aqueuse étant appliquée sur le substrat pour la fabrication de la première passivation acide, composition qui présente un composé du chrome(III) qui est choisi dans le groupe sulfate de chrome(III), hydroxyde de chrome(III), dihydrogénophosphate de chrome(III), chlorure de chrome(III), nitrate de chrome(III), sulfate de sodium et de chrome(III), sulfate de potassium et de chrome(III) et sels de chrome(III) d'acides organiques, la composition présentant le composé de chrome(III) en des quantités d'au moins 0,05 g/l rapporté à la composition acide aqueuse, et un acide phosphonique et/ou ses dérivés en des quantités de 0,5 à 3 % en poids, rapporté à la composition acide aqueuse, et
 - (b) d'une seconde passivation alcaline sur le substrat métallique, une composition alcaline aqueuse qui présente des silicates modifiés par un silane et/ou modifiés par un siloxane étant utilisée pour la fabrication de la seconde passivation alcaline.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'on** applique sur le substrat, avec la seconde passivation alcaline, une composition alcaline aqueuse qui présente un silicate modifié par un silane et/ou modifié par un siloxane, selon une proportion comprise entre 1 % en poids et 99 % en poids de silane.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'on** applique sur le substrat métallique, pour la fabrication de la seconde passivation alcaline, une composition alcaline aqueuse qui présente un ou plusieurs silicates du groupe comprenant les sels de silice colloïdaux, le silicate de sodium, de potassium, de lithium et d'ammonium,

tous les silicates, même présents sous forme de polysilicates.

4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce qu'on** applique pour la fabrication de la seconde passivation alcaline une composition alcaline aqueuse qui présente du polysilicate de lithium ou un mélange de polysilicate de lithium et de sels de silice colloïdaux, du silicate de sodium, de potassium et/ou d'ammonium.
5. Procédé selon au moins l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la composition alcaline aqueuse appliquée pour la fabrication de la seconde passivation alcaline présente un silane à fonctionnalité vinylique, amino ou époxy et/ou un siloxane ou un mélange de ces silanes ou siloxanes.
6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** la solution aqueuse appliquée pour la fabrication de la seconde passivation alcaline présente un ou plusieurs silanes du groupe qui comprend le méthacryloxyméthyltriéthoxysilane, le méthacryloxyméthyltriéthoxysilane, le 3-aminopropylméthyl-diéthoxysilane, le 3-aminopropyltriéthoxysilane, le N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropylméthyl-diéthoxysilane, le 3-glycidyloxypropyl-triméthoxysilane, le vinyltriméthoxysilane, le vinyltriéthoxysilane, le méthyltriméthoxysilane, ainsi que le 3-mercaptopropyltriméthoxysilane, ainsi que les siloxanes.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la composition alcaline aqueuse utilisée pour la fabrication de la seconde passivation alcaline présente des silicates, des silanes, des siloxanes, des silicates modifiés par un silane et/ou modifiés par un siloxane, qui sont utilisés sous forme partiellement ou complètement hydrolysée.
8. Procédé selon au moins l'une des revendications précédentes 1 à 7, **caractérisé en ce qu'on** revêt un substrat qui présente une surface métallique du groupe qui comprend une surface de zinc, d'aluminium, d'un alliage zinc-aluminium, d'un alliage zinc-fer ou d'un alliage de zinc ou d'aluminium avec un ou plusieurs autres métaux.
9. Procédé selon au moins l'une des revendications précédentes 1 à 9, **caractérisé en ce que** la seconde passivation alcaline présente une épaisseur de couche de 10 nm à 1 μ m, de préférence de 20 nm à 500 nm.
10. Procédé selon au moins l'une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce qu'on** applique une première passivation acide, qui éventuellement est ensuite séchée, et qu'on applique sur la première passivation séchée une seconde passivation alcaline.
11. Procédé selon au moins l'une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce qu'on** applique sur le substrat, pour la fabrication de la première passivation acide, une composition acide aqueuse qui présente un composé nitré.
12. Procédé selon au moins l'une des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce qu'on** applique sur le substrat pour la fabrication de la première passivation acide une composition acide aqueuse qui présente une source de fluor, en choisissant pour la source de fluor un composé du groupe qui comprend l'acide fluorhydrique, l'acide hexafluorotitanique, l'acide hexafluorozirconique, le fluorure de sodium, le fluorure de potassium, le fluorure d'ammonium, le bifluorure de sodium, le bifluorure de potassium et le bifluorure d'ammonium.
13. Procédé selon au moins l'une des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce qu'on** applique sur le substrat pour la fabrication de la première passivation acide une composition acide aqueuse qui présente un ou plusieurs composés des métaux molybdène, vanadium ou tungstène.
14. Procédé selon au moins l'une des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce qu'on** applique sur le substrat pour la fabrication de la première passivation acide une composition acide aqueuse qui présente un ou plusieurs des composés du groupe qui comprend le molybdate de potassium, le molybdate de sodium, l'orthovanadate de potassium, le méthavanadate de potassium, l'orthovanadate de sodium, le méthavanadate de sodium, le tungstate de sodium, le paratungstate de sodium et le pentaoxyde de vanadium.
15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, **caractérisé en ce qu'on** applique sur le substrat pour la fabrication de la première passivation acide une composition acide, par utilisation d'un ou plusieurs acides du groupe qui comprend l'acide (1-hydroxyéthane-1,1-diyl)biphosphonique, l'acide 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylique, l'acide aminotriméthylène phosphonique, l'acide éthylènediaminotétraméthylène phosphonique ou l'acide diéthylène triaminopentaméthylène phosphonique.

16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, **caractérisé en ce qu'on** applique sur le substrat pour la fabrication de la première passivation acide une composition acide aqueuse qui présente des phosphonates seuls ou en mélange, du groupe qui comprend le (1-hydroxyéthane-1,1-diyl)biphosphonate tétrasodique, le (1-hydroxyéthane-1,1-diyl)biphosphonate trisodique, l'éthylènediaminetétraméthylène phosphonate pentasodique ou le diéthylènetriaminepentaméthylène phosphonate heptasodique.
17. Procédé selon au moins l'une des revendications 1 à 16, **caractérisé en ce qu'on** applique sur le substrat pour la fabrication de la première passivation acide une composition acide aqueuse qui présente un ou plusieurs des éléments, ou de leurs composés, du groupe qui comprend le molybdène, le manganèse, le cérium, le lanthane.
18. Procédé selon au moins l'une des revendications précédentes 1 à 17, **caractérisé en ce que** la première passivation acide présente une épaisseur de couche de 10 nm à 1 μm , de préférence allant jusqu'à 500 nm.

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

- US 4578122 A [0003] [0004]
- DE OS3213384 A [0005]
- WO 9524517 A1 [0006]
- US 20060054248 A1 [0007]
- GB 0297024 A [0008]
- US 6478886 B1 [0009]
- EP 0337411 B1 [0010]
- DE 102009042861 A1 [0011]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **M. STRLE ; B. KURBUS ; S. PEJOVNIK ; I. KADI-VEC.** Silane treatment of silicate fillers - II. *Advanced Powder Technol.*, 1994, vol. 5 (3), 269-279 [0012]