

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer: 86115172.8

⑥① Int. Cl. 4: **C23C 22/24** , C23C 22/30 ,  
C23C 22/37

⑳ Anmeldetag: 01.11.86

⑳ Priorität: 04.11.85 US 794821

⑦① Anmelder: **PARKER CHEMICAL COMPANY**  
**32100 Stephenson Highway**  
**Madison Heights Michigan 48071(US)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
20.05.87 Patentblatt 87/21

⑦② Erfinder: **Prescott, Thomas J.**  
**1601 Brentwood**  
**Troy Michigan 48098(US)**

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE DE FR IT NL SE**

⑦④ Vertreter: **Rieger, Harald, Dr.**  
**Reuterweg 14**  
**D-6000 Frankfurt a.M.(DE)**

⑤④ **Verfahren zum Aufbringen von organischen Überzügen auf Metalloberflächen.**

⑤⑦ Bei einem Verfahren zum Aufbringen von organischen Überzügen auf Metalloberflächen, bei dem man zuvor auf der Metalloberfläche mittels einer wässrigen Chromatierlösung eine Chromatierschicht erzeugt, trägt man auf die saubere Metalloberfläche einen Film einer Chromatierlösung auf, die Chrom(VI)-ionen, gegebenenfalls Chrom(III)-ionen, Zinkionen und Fluoridionen in zur Schichtausbildung ausreichenden Mengen enthält, trocknet den Film und bringt unmittelbar danach den organischen Überzug auf. Vorzugsweise liegt der Gehalt an Gesamtchrom im Bereich von 3 bis 18 g/l und der Anteil des Chrom(VI) bei mindestens 50 Gew.-%.

Die Konzentrationen der einzelnen Komponenten betragen bei Zink und Fluorid zweckmäßigerweise 0,1 bis 10 g/l. Das erzeugte Schichtgewicht sollte im Bereich von 3,23 bis 53,8 mg/m<sup>2</sup> liegen.

**EP 0 222 282 A2**

## Verfahren zum Aufbringen von organischen Überzügen auf Metalloberflächen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen von organischen Überzügen auf Metalloberflächen, bei dem man zuvor auf der Metalloberfläche mittels einer wäßrigen Chromatierlösung eine Chromatschicht erzeugt.

Es ist bekannt, Metalloberflächen, z.B. aus Stahl, Aluminium und/oder Zink mit einer Konversionsschicht zu versehen, um dadurch den Korrosionswiderstand und die Haftung organischer Überzüge zu erhöhen. Derartige Konversionsschichten sind Phosphatschichten, Chromatschichten, komplexe Oxidschichten und dgl. Weiterhin ist es bekannt, die Konversionsschicht mit einer verdünnten chromhaltigen Nachspüllösung passivierend nachzubehandeln, damit der Korrosionswiderstand und die Haftung des nachfolgend aufgetragenen organischen Überzuges weiterhin verbessert wird.

Aus Gründen des Umweltschutzes sind chromhaltige Nachspüllösungen in einem gewissen Ausmaß durch chromfreie Nachspüllösungen ersetzt worden, um die Behandlung der verschiedenen Abwasserströme bei Metallbehandlungsprozessen möglichst einfach halten zu können.

Ein typisches Beispiel zur Behandlung von Zinkoberflächen, die mit einer Konversionsschicht versehen sind, mit Nachbehandlung durch eine wäßrige chromhaltige Nachspüllösung zwecks Erhöhung des Korrosionswiderstandes und der Lackhaftung ist in der US-PS 3 501 352 beschrieben. Hierbei erfolgt die Erzeugung der Konversionsschicht unmittelbar vor der Applikation der Nachspüllösung.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zum Aufbringen von organischen Überzügen auf Metalloberflächen bereitzustellen, das auf die Nachbehandlung mit chromhaltigen Nachspüllösungen verzichten kann, einfach und wirtschaftlich arbeitet, zu Produkten mit hohem Korrosionswiderstand und hoher Haftung des organischen Überzuges führt und Folgebehandlungen gestattet, ohne daß der organische Überzug bricht bzw. abblättert.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man auf die saubere Metalloberfläche einen Film einer Chromatierlösung aufträgt, die Chrom(VI)-Ionen, Zinkionen und Fluoridionen in zur Schichtausbildung ausreichenden Mengen enthält, den Film trocknet und unmittelbar danach den organischen Überzug aufbringt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere zur Behandlung von Stahl-, Aluminium- und Zinkoberflächen bestimmt. Die Zinkoberfläche kann beispielsweise durch Schmelztauch-Verzinkung erhalten worden sein.

Im allgemeinen ist es vorteilhaft, Chromatierlösungen einzusetzen, die zusätzlich Chrom(III)-Ionen enthalten.

Die Chrom(VI)-Ionen werden in die Chromatierlösung beispielsweise in Form von Chromsäure und/oder Chromaten eingebracht. Sofern erwünscht, geschieht der Eintrag von Chrom(III)-Ionen über die Halogenide einschließlich Chromfluorid bzw. Mischungen hiervor. Dabei ist auf die Verträglichkeit einzelner Bestandteile der Komponenten der zugesetzten Verbindungen zu achten. Eine besonders geeignete Quelle für den Chromgehalt der Chromatierlösung ist eine Chromchromatverbindung, deren Erzeugung in der US-PS 3 501 352 beschrieben ist. Hierzu werden einer Lösung von Chromsäure in Wasser verschiedene Reduktionsmittel zugegeben, die Chrom(VI) zu Chrom(III) reduzieren. Derartige Reduktionsmittel sind Verbindungen mit aktiven Hydroxylgruppen, Aldehydgruppen oder Carbonylgruppen. Hierzu zählen einwertige Alkohole, wie Methylalkohol, Ethylalkohol, Propylalkohol, Isopropylalkohol, Butylalkohol und dergl., zweiwertige Alkohole, wie Glykol, Polyethylenglykol und dergl., mehrwertige Alkohole, wie Glycerin, Manitol, Sorbitol und dergl., aliphatische und aromatische Aldehyde, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Benzaldehyd und dergl., Phenol und Carbonsäuren, wie Zitronensäure, Weinsäure und dgl. Es können jedoch auch anorganische Reduktionsmittel Verwendung finden. Geeignete Reduktionsmittel sind beispielsweise Lithium, Aluminium und Zink und Metallverbindungen hiervon. Von den insgesamt genannten Reduktionsmitteln ist Methylalkohol besonders geeignet.

Eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, auf die Metalloberfläche einen Film einer Chromatierlösung aufzubringen, deren Gesamtgehalt an Chromionen im Bereich von 0,5 g/l bis zur Sättigungsgrenze liegt.

Besonders vorteilhaft ist es, den Film mit einer Chromatierlösung aufzubringen, deren Gesamtgehalt an Chromionen im Bereich von 3 bis 18 g/l liegt.

Beispielsweise kann der Chromgehalt in der arbeitenden Chromatierlösung auf ca. 6 g/l konstant gehalten werden.

Weiterhin ist es vorteilhaft, dafür Sorge zu tragen, daß der Chromgehalt der Chromatierlösung zu wenigstens 50 Gew.-% aus Chrom(VI) besteht. Die gegebenenfalls vorhandene Differenz zu 100 % liegt in der Regel in Form von Chrom(III)-ionen vor. Am vorteilhaftesten hat es sich erwiesen, die Gehalte der Chromtierlösung hinsichtlich der Chromionen derart zu bemessen, daß 60 bis 80 Gew.-% des Gesamtchroms aus Chrom(VI)-ionen bestehen.

Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, auf die Metalloberflächen einen Film einer Chromatierlösung aufzubringen, die Zinkionen im Bereich von 0,1 bis 10 g/l, vorzugsweise im Bereich von 0,3 bis 3 g/l, enthält. Beispielsweise wird der Zinkgehalt konstant auf ca. 1 g/l gehalten.

Als Quelle für Zink können alle in der Chromatierlösung löslichen Verbindungen verwendet werden, vorausgesetzt, daß sie mit anderen Lösungsbestandteilen verträglich sind und keinen nachteiligen Einfluß auf die zu behandelnde Metalloberfläche besitzen. Besonders geeignete Zinkverbindungen sind Zinkoxid, Zinkhydroxid, Zinkcarbonat und metallisches Zink.

Außer Chrom- und Zinkionen enthält die im erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommende Chromatierlösung Fluorid. Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung bringt man auf die Metalloberfläche einen Film einer Chromatierlösung auf, die Fluoridionen im Bereich von 0,1 bis 10 g/l, vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 5 g/l, enthält. Eine typische Fluoridkonzentration liegt bei ca. 2 g/l.

Auch das Fluorid ist als in der Chromatierlösung lösliche und mit den anderen Lösungsbestandteilen verträgliche Verbindung einzubringen. Hierbei handelt es sich insbesondere um Alkalifluoride, wie Natrium-, Kalium- und Ammoniumfluorid. Das Fluorid kann auch als Zinkfluorid eingebracht werden, wodurch gleichzeitig das Zink zugesetzt wird. Eine besonders geeignete Fluoridverbindung ist Flußsäure. Es hat sich herausgestellt, daß einfache Fluoride, z.B. der vorgenannten Art, zweckmäßiger sind als komplexe Fluoride, wie etwa Fluorosilikat oder Fluoroborat.

Außer den vorgenannten 3 Komponenten enthält die Chromatierlösung Wasserstoffionen, um sie auf einen pH-Wert im sauren Bereich einzustellen. Besonders vorteilhaft ist es, auf die Metalloberfläche einen Film einer Chromatierlösung aufzubringen, deren pH-Wert im Bereich von 2 bis 4,5 liegt. Ein typischer pH-Wert ist ca. 3. Der jeweils günstigste pH-Wert ist in gewissem Ausmaß abhängig von der Konzentration der Komponenten der Chromatierlösung, von der Temperatur, bei der die Chromatierlösung ein-

gesetzt wird, und von der Dauer des Kontaktes zwischen Flüssigkeitsfilm und zu behandelndem Metall. Für eiserne Metalloberflächen z.B. werden gute Ergebnisse im pH-Bereich von 2,5 bis 3,5 erzielt.

Es ist zweckmäßig, die Komponenten der Chromatierlösung als Konzentrat zu formulieren, das dann mit Wasser auf die erforderliche Konzentration verdünnt wird. Derartige Konzentrate können auch zur Ergänzung der Behandlungslösung verwendet werden.

Die Chromatierlösung wird auf die gereinigten Metalloberflächen durch Rollenauftrag, Bürsten, Spritzen, Fluten, Tauchen und dgl. appliziert. Nach der Applikation wird überschüssige Chromatierlösung, z.B. durch Abquetschrollen, entfernt. Besonders vorteilhaft ist es, die Entfernung derart vorzunehmen, daß ein Flüssigkeitsfilm von 2,54 bis 20,3 µm Dicke verbleibt. Anschließend wird getrocknet.

Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung sollte eine Chromatschicht mit einem Schichtgewicht im Bereich von 3,23 bis 53,8 mg/m<sup>2</sup> aufgebracht werden. Entsprechend einer weiteren bevorzugten Arbeitsweise empfiehlt es sich, die Chromatierlösung vor dem Abquetschen 1 bis 10 sec, insbesondere 1 bis 3 sec, auf der Metalloberfläche zu belassen.

Nach dem Entfernen der überschüssigen Chromatierlösung wird der Film durch Verdampfen des Wassers getrocknet, wodurch eine haftfeste, einheitliche chromhaltige Schicht entsteht.

Gemäß einer weiteren zweckmäßigen Ausführungsform der Erfindung wird auf die Metalloberfläche ein Film einer Chromatierlösung aufgebracht, deren Temperatur im Bereich von 21,1 bis 71,1°C, vorzugsweise im Bereich von 32,2 bis 60°C, liegt. Wegen der Wärmekapazität des Werkstückes und des Flüssigkeitsfilmes selbst ist zur Verdampfung des Wassers und zum Trocknen der Chromatschicht im allgemeinen keine zusätzliche äußere Wärmeeinwirkung erforderlich. Allerdings läßt sich durch eine zusätzliche Wärmezufuhr, z.B. in Form von erhitzter Luft, der Trockenvorgang beschleunigen.

Nach der Trocknung der Chromatschicht erfolgt keine Nachspülung, so daß auch kein chromhaltiges Abwasser, das vor dem Verwerfen eine besondere Behandlung erfordert, anfällt. Die getrocknete Chromatschicht wird statt dessen direkt mit einem organischen Überzug, z.B. mit Farbe, Lack und dgl., versehen. Typische organische, Überzugsbildende Substanzen sind auf Kunststoffbasis und enthalten Acrylat-, Epoxy-, oder Alkydverbindungen. Der organische Überzug kann einschichtig und z.B. ein Lack vom Polyester typ sein. Er kann auch einen mehrschichtigen Aufbau, z.B. mit einer Grundschicht vom Epoxytyp und einer Deckschicht vom Polyester typ, besitzen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielte chromatierte und lackierte Metalloberfläche weist einen hervorragenden Korrosionswiderstand und eine gute Haftung hinsichtlich des organischen Überzuges zum Substrat auf. Die Chromatschicht zeichnet sich durch gute Verformbarkeit aus, so daß sie und der anschließend aufgebrachte organische Überzug die nachträgliche Verformung in zahlreiche Gestalten zuläßt, ohne daß die organische Schicht bricht oder abblättert.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele beispielsweise und näher erläutert.

#### Beispiel 1

Zunächst erfolgte die Herstellung eines wäßrigen sauren Konzentrats: Hierzu wurden in 300 Gew.-Teilen Wasser 227 Gew.-Teile Chromsäure unter Rühren gelöst und mit Reduktionsmittel versetzt. Das Reduktionsmittel bestand aus einer wäßrigen Lösung von 12,5 Gew.-Teilen Methanol in 50 Gew.-Teilen Wasser. Danach wurde auf 77°C erhitzt und zur Vervollständigung der Reaktion 2 h bei dieser Temperatur belassen. Im Anschluß daran erfolgte eine Zugabe von 14 Gew.-Teilen Flußsäure (70 Gew.-%) und 17,4 Gew.-Teilen Zinkoxid. Abschließend wurde mit 459 Gew.-Teilen Wasser versetzt.

Zur Herstellung der Chromatierlösung wurden 0,27 l Konzentrat mit Wasser auf 6 l aufgefüllt und mit 45 ml Flußsäure (20 Gew.-%) versetzt.

Frisch gereinigte, kaltgewalzte Stahlbleche wurden mit der vorgenannten Chromatierlösung für die Dauer von 2 bis 3 sec bei 48,9 bis 54,4°C in Kontakt gebracht. Nach dem Abquetschen überschüssiger Chromatierlösung erfolgte kurzzeitiges Trocknen. Die Analyse der trockenen Chromatschicht ergab einen Gehalt von 16,1 mg/m<sup>2</sup> Chrom.

Anschließend wurden die so behandelten Bleche mit einem Einschichtlack auf Polyesterbasis (Produktbezeichnung 408-I-W 374 der Fa. Specialty Coatings Co.) versehen. Ein zweiter Satz von Blechen erhielt einen zweischichtigen Lackaufbau mit einem Epoxy-Primer (Produktbezeichnung 3465-B der Fa. Lilly Industrial Coatings Inc.) als Grundschicht und einem Polyesterlack - (Produktbezeichnung 78101-1017A der Fa. Lilly Industrial Coatings Inc.) als Deckschicht.

Die Bleche wurden dann Tests zur Ermittlung der Lackhaftung und des Korrosionswiderstandes unterworfen. Die Lackhaftung (Verformbarkeit) wurde nach Standardmethoden gemäß Biegetest um 180° und Schlagtest geprüft. Die Tests zur Ermittlung des Korrosionswiderstandes erfolgten gemäß Salzsäuretest ASTM B 117, Essigsäuretest ASTM B

287 (nur für Al-Bleche) und Feuchtigkeitstest ASTM D 2247. Die erzielten Ergebnisse überstiegen die für die eingesetzten Lacke spezifizierten Anforderungen.

#### Beispiel 2

Es wurde eine Chromatierlösung hergestellt, indem 0,27 l des in Beispiel 1 genannten Konzentrates mit Wasser auf 6 l verdünnt und mit einem Zusatz von 90 ml Flußsäure (20 Gew.-%) und 15 g Zinkoxid versehen wurden. Die Chromatierung gereinigter Stahlbleche erfolgte wie in Beispiel 1 angegeben, wobei man Chromatschichten mit einem Chromgehalt von 26,9 bis 32,3 mg/m<sup>2</sup> erzielte.

Die Lackierung und Prüfung der Ergebnisse geschah wie in Beispiel 1 angegeben. Es wurden wiederum hervorragende Resultate hinsichtlich Haftung und Korrosionswiderstand erhalten.

#### Beispiel 3

Zur Herstellung der Chromatierlösung dienten 0,31 l Konzentrat von Beispiel 1, das mit Wasser auf 6 l verdünnt und mit 52 ml Flußsäure (20 Gew.-%) versetzt wurde.

Zur Durchführung der Tests dienten frisch gereinigte Aluminiumbleche, die ca. 3 sec in die Chromatierlösung einer Temperatur von 32,2 bis 35°C getaucht wurden. Im Anschluß an die Entfernung überschüssiger Chromatierlösung durch Abquetschen erfolgte eine kurzzeitige Trocknung. Die erhaltene Chromatschicht enthielt 10,8 mg/m<sup>2</sup> Chrom.

Es wurde ein erster Satz Bleche mit einem Einschichtlack auf Polyesterbasis (Produktbezeichnung Glidden White Polyure 602-W-166 der Firma Glidden) und ein zweiter Satz Bleche mit einem Einschichtlack auf Acrylatbasis (Produktbezeichnung DuPont 884-5001 Lucite 2100 Series der Firma DuPont) versehen.

Die anschließend vorgenommenen Test hinsichtlich Lackhaftung und Korrosionswiderstand führten zu dem Ergebnis, daß die für die Lacke spezifizierten Erfordernisse zumindest erreicht wurden.

#### Beispiel 4

Die Herstellung der Chromatierlösung geschah durch Verdünnen von 0,26 l Konzentrat gemäß Beispiel 1 mit Wasser auf 6 l und Zugabe von 10 ml Flußsäure (20 Gew.-%).

Frisch gereinigte, feuerverzinkte Stahlbleche wurden, wie in Beispiel I beschrieben, behandelt, wodurch eine Chromatschicht mit 16,1 mg/m<sup>2</sup> Chrom resultierte. Anschließend wurde ein Blechsatz mit einem Einschichtlack auf Polyesterbasis (Produktbezeichnung PFM-I406-368I-I5 der Fa. Midland-Dexter) und ein weiterer Blechsatz mit einem zweischichtigen Lackaufbau mit einem Epoxy-Primer als Grundschrift (Produktbezeichnung PFM-0624-362I-I9 der Fa. P.P.G.) und einem Polyesterlack als Deckschicht (PFM-I806-74I9-I9 der Fa. P.P.G.) versehen.

Die anschließend vorgenommenen Tests bezüglich Lackhaftung und Korrosionswiderstand führten wiederum zu dem Ergebnis, daß die für die Lacksysteme spezifizierten Anforderungen erfüllt werden.

### Ansprüche

1. Verfahren zum Aufbringen von organischen Überzügen auf Metalloberflächen, bei dem man zuvor auf der Metalloberfläche mittels einer wäßrigen Chromatierlösung eine Chromatschicht erzeugt, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die saubere Metalloberfläche einen Film einer Chromatierlösung aufträgt, die Chrom(VI)-ionen, Zinkionen und Fluoridionen in zur Schichtausbildung ausreichenden Mengen enthält, den Film trocknet und unmittelbar danach den organischen Überzug aufbringt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Metalloberfläche einen Film einer Chromatierlösung aufbringt, die zusätzlich Chrom(III)-ionen enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Metalloberfläche einen Film einer Chromatierlösung aufbringt, deren Gesamtgehalt an Chromionen (Chrom(VI), Chrom(III)) im Bereich von 0,5 g/l bis zur Sättigungskonzentration liegt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Metalloberfläche einen Film einer Chromatierlösung aufbringt, deren Gesamtgehalt an Chromionen (Chrom(VI), Chrom(III)) im Bereich von 3 bis 18 g/l liegt.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Metalloberfläche einen Film einer Chromatierlösung aufbringt, deren Chromgehalt zu wenigstens 50 Gew.-%, vorzugsweise zu 60 bis 80 Gew.-%, aus Chrom(VI) besteht.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Metalloberfläche einen Film einer Chromatierlösung aufbringt, die Zinkionen im Bereich von 0,1 bis 10 g/l, vorzugsweise im Bereich von 0,3 bis 3 g/l, enthält.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Metalloberfläche einen Film einer Chromatierlösung aufbringt, die Fluoridionen im Bereich von 0,1 bis 10 g/l, vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 5 g/l, enthält.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Metalloberfläche einen Film einer Chromatierlösung aufbringt, deren pH-Wert im Bereich von 2 bis 4,5 liegt.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Metalloberfläche einen Film von 2,54 bis 20,3 µm Dicke aufbringt.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Metalloberfläche eine Chromatschicht mit einem Schichtgewicht im Bereich von 3,23 bis 53,8 mg/m<sup>2</sup> aufbringt.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Metalloberfläche einen Film einer Chromatierlösung aufbringt, deren Temperatur im Bereich von 21,1 bis 71,1°C, vorzugsweise im Bereich von 32,2 bis 60°C, liegt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5