

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. Juli 2002 (04.07.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/052065 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C23C 28/00 (DE). KRUSE, Thomas [DE/DE]; Spissenagelstrasse 94, 44229 Dortmund (DE). GRÜN, Martin [DE/DE]; Altes Feld 22, 58313 Herdecke (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/14975
- (22) Internationales Anmeldedatum: 18. Dezember 2001 (18.12.2001) (74) Anwalt: WENZEL & KALKOFF; Flasskuhle 6, 58452 Witten (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CN, JP, KR, MX, US.
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (30) Angaben zur Priorität: 100 64 733.2 22. Dezember 2000 (22.12.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): EWALD DÖRKEN AG [DE/DE]; Wetterstrasse 58, 58313 Herdecke (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHULZE-KADEL-BACH, Roland [DE/DE]; Grünstr. 31, 58313 Herdecke

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PIECE FINISHED WITH A COATING OF ZINC AND APPLIED ELECTROPHORETIC DIP VARNISH AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: MATERIALSTÜCK, VEREDELT MIT EINEM ZINKÜBERZUG UND MIT APPLIZIERTEM ELEKTROTAUHLACK SOWIE VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a piece comprising, for anticorrosion purposes, a multi-layer covering which has a lower layer containing zinc for the cathodic protection against corrosion, or which is formed by phosphatising layers for temporary protection against corrosion. The aim of the invention is to be able to apply an outer electrophoretic dip varnish to the piece. To this end, the covering is constructed as follows, from the inside to the outside in relation to the piece: a) the layer containing zinc, b) optionally a passivation layer, c) a layer of adhesive agent consisting of a cross-linking material which can be baked and has such a thickness and porosity that it does not electrically isolate the layer containing zinc, and d) an outer, electrophoretically applied organic layer (cathodic protection against corrosion). In another form of embodiment, the covering is constructed as follows, from the inside to the outside in relation to the piece: a) the phosphatising layer, b) a layer of adhesive agent consisting of a cross-linking material which can be baked and has such a thickness and porosity that it does not electrically isolate the phosphatising layer, and c) an outer, electrophoretically applied organic layer (temporary protection against corrosion). The invention also relates to a method for producing such pieces.

(57) Zusammenfassung: Bei einem Materialstück, das zu Korrosionsschutzzwecken eine mehrschichtige Bedeckung mit einer untersten Schicht, die für kathodischen Korrosionsschutz Zink enthält oder für temporären Korrosionsschutz von Phosphatierschicht gebildet wird, aufweist, besteht das Problem, das Aufbringen einer äußeren elektrophoretischen Tauchlackierung zu ermöglichen. Dieses Problem wird dadurch gelöst, daß die Bedeckung, bezogen auf das Materialstück, von innen nach außen wie folgt aufgebaut ist: a) die Zink enthaltende schicht, b) wahlweise eine Passivierungsschicht, c) eine Haftvermittlerschicht, die aus einem einbrennbaren, vernetzenden Material besteht und eine solche Dicke und Porigkeit aufweist, daß sie die Zink enthaltende Schicht nicht elektrisch isoliert, und d) eine äußere, elektrophoretisch aufgetragene organische Schicht (kathodischer Korrosionsschutz) oder daß die Bedeckung, bezogen auf das Materialstück, von innen nach außen wie folgt aufgebaut ist: a) die Phosphatierschicht, b) eine Haftvermittlerschicht, die aus einem einbrennbaren, vernetzenden material besteht und eine solche Dicke und Porigkeit aufweist, daß sie die Phosphatierschicht nicht elektrisch isoliert, und c) eine äußere, elektrophoretisch aufgetragene organische Schicht (temporärer Korrosionsschutz). Die Erfindung betrifft außerdem Verfahren zur Herstellung solcher Materialstücke.



WO 02/052065 A2

- 1 -

Materialstück, veredelt mit einem Zinküberzug und mit appliziertem Elektrottauchlack sowie Verfahren zu seiner Herstellung

5

Die Erfindung bezieht sich auf ein Materialstück, das zu Korrosionsschutzzwecken eine mehrschichtige Bedeckung mit einer untersten Schicht, die für kathodischen Korrosionsschutz Zink enthält oder für temporären Korrosionsschutz von einer Phosphatierschicht gebildet wird, aufweist, und auf Verfahren zu seiner Herstellung.

Beispielsweise Materialstücke aus Eisenwerkstoffen oder Stahl, die in einer feuchten Umgebung eingesetzt werden, sind für ihre dauerhafte Haltbarkeit vor Korrosion zu schützen. Zu diesem Zweck sind im Stand der Technik einige Verfahren bekannt, bei denen unmittelbar auf das Materialstück als kathodischer Korrosionsschutz eine Zink enthaltende Schicht aufgebracht wird, beispielsweise ein nicht elektrolytisch aufgebracht Zinklamellenüberzug mit ggf. gleitmittelhaltiger organischer Deckschicht oder chromatierte Zink-/Zinklegierungsüberzüge, bei denen zunächst durch kathodische Metallabscheidung aus einer Elektrolytlösung ein metallischer Überzug erzeugt wird, wonach eine Behandlung mit Lösungen, die hierfür unter anderem geeignete Chromverbindungen enthalten, erfolgt, um Umwandlungsüberzüge herzustellen. Mögliche Zinklegierungen sind ZnNi-, ZnFe-, ZnCo- und ZnFeCo-Legierungen. Weitere Details zu chromatierten Zinklegierungsüberzügen auf Eisenwerkstoffen gehen aus der gleichnamigen DIN 50962: 1997-11 hervor, während im Hinblick auf die zuvor beschriebenen nicht elektrolytisch aufgetragenen Zinklamellenüberzüge auf die im Entwurf vorliegende DIN EN ISO 10683: 1999-04 zu verweisen ist.

35

- 2 -

Als Materialstücke kommen von der Form her Massenkleinteile/schüttbare Materialstücke und Gestellteile in Frage. Die Art des Materialstücks entscheidet über das jeweils einzusetzende Verfahren zum Aufbringen der Zink enthaltenden Schicht. Bei Massenkleinteilen wird hauptsächlich das Tauch-Schleuder-Verfahren, auch Tauch-Zentrifugier-Verfahren genannt, eingesetzt, während für andere Materialstückarten das Gestell-, das Spincoating- und diverse Spritzverfahren (Elektrostatik, HVLP, etc.) zum Einsatz kommen.

10

Gerade Zinklamellenüberzüge mit einer organischen Deckschicht auf Eisenwerkstoffen haben folgende Nachteile: Die Dicke der Bedeckung insgesamt unterliegt entlang der Oberfläche des beschichteten Materialstücks großen Schwankungen. Diese können beispielsweise zwischen 1 und 30 μm liegen. Außerdem verfügt die organische Deckschicht über eine geringe Dichtigkeit, so daß der von ihr bewirkte Korrosionsschutz begrenzt ist. Außerdem können bei Kanten aufweisenden Materialstücken sogenannte Kantenfluchtenphänomäne auftreten, die zu einem verminderten Korrosionsschutz im Bereich der Kanten führen. Auch ist die Widerstandsfähigkeit der Bedeckung insgesamt gegenüber Schlagbeanspruchung, gerade bei mittels Tauch-Schleuder-Verfahren beschichteten Teilen, gering. Eine solche Schlagbeanspruchung tritt beispielsweise beim Schütten von Massenkleinteilen auf.

Der Eintrag von Zink-/Aluminiumlamellen (Zinklamellenüberzüge weisen häufig einen Anteil von 3 bis 15 Gew.-% Aluminiumlamellen auf) in das Tauchbad der organischen Deckschicht hat zur Folge, daß der Schutz gegenüber der sogenannten Überzugskorrosion vermindert wird.

Das Problem des Abflitterns von Zink-/Aluminiumlamellen verbietet auch eine nachfolgende elektrophoretische Tauchlackierung auf nicht elektrolytisch applizierten Zinklamellen-

35

- 3 -

überzügen, da durch Rücklösungen eine Konstanthaltung der Badparameter unmöglich ist. Im übrigen ist die Haftung der elektrophoretisch abgeschiedenen organischen Deckschichten an einem Zinklamellenüberzug grundsätzlich relativ gering, so daß bei mechanischer Beanspruchung in kurzer Zeit eine Enthftung der Deckschicht bewirkt werden kann, die bei chromfreien Zinküberzügen eine sehr frühe und großflächige Überzugskorrosion bei korrosiver Belastung nach sich zieht.

10 Gerade im Bereich des Automobilbaus werden beispielsweise zu Befestigungszwecken Materialstücke, wie Schrauben oder Nieten, eingesetzt, und zwar beispielsweise im Innenraum eines Kraftfahrzeugs. Bei diesem Anwendungsgebiet der Materialstücke ist ein kathodischer Korrosionsschutz nicht unbedingt
15 erforderlich, jedoch können solche Materialstücke über einen temporären Korrosionsschutz verfügen, der von einer Phosphatierschicht bereitgestellt wird, die auf die Materialstücke aufgebracht ist. Zinkphosphat- und Eisenphosphatschichten werden üblicherweise verwendet. Die Phosphatierschichten werden häufig in einer beispielsweise zirkonhaltigen Spüllösung versiegelt. Anschließend erfolgt das Aufbringen eines organischen Topcoats. Auch solche Materialstücke zeigen bei mechanischer Beanspruchung häufig Fehlstellen in der Bedeckung, so daß der Korrosionsschutz örtlich nicht vorliegt.

25
Ausgehend hiervon liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Materialstück der eingangs genannten Art zu schaffen, bei dem das Aufbringen einer äußeren elektrophoretischen Tauchlackierung (ATL, KTL) ermöglicht wird, und ein Verfahren zu seiner Herstellung anzugeben.
30

Diese Aufgabe wird hinsichtlich des Materialstücks der eingangs genannten Art dadurch gelöst, daß die Bedeckung für kathodischen Korrosionsschutz, bezogen auf das Materialstück, von innen nach außen wie folgt aufgebaut ist:
35

- 4 -

- a) die Zink enthaltende Schicht,
- b) wahlweise eine Passivierungsschicht,
- 5 c) eine Haftvermittlerschicht, die aus einem einbrennbaren, vernetzenden Material besteht und eine solche Dicke und Porigkeit aufweist, daß sie die Zink enthaltende Schicht nicht elektrisch isoliert, und
- 10 d) eine äußere, elektrophoretisch aufgebraachte organische Schicht.

Zur Klarstellung wird darauf hingewiesen, daß zwischen der Zink enthaltenden Schicht und dem unbeschichteten Materialstück Schichten vorhanden sein können, die auf Vorbehandlungen des Materialstücks zurückzuführen sind. Beispielsweise kann zwischen der Zink enthaltenden Schicht und dem Materialstück im Ausgangszustand eine Vorbehandlungsschicht liegen, die von einer Zink- oder Eisenphosphatierschicht gebildet wird, die einen temporären Korrosionsschutz bietet. 20 Zwar enthält eine Zinkphosphatierschicht ebenfalls Zinkverbindungen. Eine solche Schicht wird jedoch nicht als die Zink enthaltende Schicht im Zusammenhang mit Bedeckungen für kathodischen Korrosionsschutz im Sinne der Erfindung identifiziert. 25 Allgemein schließt die Zink enthaltende Schicht Schichten für temporären Korrosionsschutz von Materialstücken nicht mit ein.

Ein wesentliches Merkmal der Erfindung ist es, daß auf die Zink enthaltende Schicht eine organische Haftvermittlerschicht aufgebracht wird, die es aufgrund ihrer Beschaffenheit gestattet, daß das mit einer Zink enthaltenden Schicht überzogene Materialstück als Elektrode bei einer elektrophoretischen Tauchlackierung wirken kann und damit im Gegensatz 35 zum Stand der Technik eine elektrophoretische Tauchlackie-

- 5 -

5 rung ermöglicht. Neben der Schichtdicke der Haftvermittlerschicht ist insbesondere ihre Porigkeit von Bedeutung, die gewährleistet, daß bei einer elektrophoretische Tauchlackierung im Tauchbad fließende Ionen von dem Materialstück angezogen bzw. abgestoßen werden können. Aufgrund des Vorhandenseins der Haftvermittlerschicht sind die Voraussetzungen für eine nachträgliche Elektrotauchlackbeschichtung (KTL/ATL) geschaffen, so daß sich aufgrund ihrer Eigenschaften weitere Vorteile ergeben.

10

Versuche haben gezeigt, daß die äußere Oberfläche des beschichteten Materialstücks selbst nach 240 Stunden Belastung im Salzsprühnebeltest nach der einschlägigen Norm DIN 50021-SS keine systembedingte Veränderung zeigte. Darüber hinaus kann ein Schichtdickenbereich von 6 bis 14 μm elektrophoretischer Tauchlackierung in einem einstufigen Beschichtungs-
15 vorgang aufgebracht werden. Im Vergleich dazu wurde im Stand der Technik bei Deckschichten auf Zinklamellenüberzügen eine dreistufige organische Beschichtung, jeweils mit dem Deck-
20 schichtmaterial, vorgenommen, die von 120 bis 144 Stunden ohne flächige Überzugskorrosion (Weißkorrosion) standgehalten hat.

Es ergibt sich auch eine gleichmäßige Gesamtschichtdicken-
25 verteilung auf dem Materialstück, da Schichtdickenschwankungen, die von dem Oberflächenprofil der Zink enthaltenden Schicht herrühren und sich auf die Oberfläche der Haftvermittlerschicht im wesentlichen übertragen, durch die elektrophoretische Tauchlackierung weitestgehend ausgeglichen
30 werden. Auch innerhalb einer Beschichtungscharge ist die Gesamtschichtdickenverteilung im Vergleich zum Stand der Technik gleichmäßiger.

Auch die im Stand der Technik bekannten Kantenfluchtphänomene
35 werden vermieden. Dies bedeutet insbesondere für Kanten

- 6 -

aufweisende Materialstücke, daß die Gesamtschichtdicke an einer Kante im wesentlichen derjenigen in einer Fläche des Materialstücks entspricht. Weiter werden Lösungsmittellemissionen aus der Bedeckung gegenüber dem Stand der Technik
5 vermindert. Je nach eingesetzter elektrophoretischer Tauchlackierung kann entweder eine Witterungsbeständigkeit oder auch eine Chemikalienbeständigkeit der Bedeckung des Materialstücks erzielt werden.

10 Die Haftvermittlerschicht übt neben ihrer Funktion als Verbindungsschicht zwischen beispielsweise der äußeren, elektrophoretisch aufgetragenen und der Zink enthaltenden Schicht noch die Funktion einer Sperrschicht in Bezug auf die Zink enthaltende Schicht aus, insbesondere sofern es
15 sich bei der Zink enthaltenden Schicht um einen Zinklamellenüberzug handelt. Die Haftvermittlerschicht bewirkt nämlich, daß das Abflittern von Zink- und Aluminiumlamellen deutlich reduziert wird, so daß eine vorbestimmte Zusammensetzung für ein Bad zur elektrophoretischen Tauchlackierung
20 durch das Einbringen der mit Zinklamellen überzogenen Materialstücke unverändert bleibt. Dies bezieht sich hauptsächlich auf die Größen Leitfähigkeit, pH-Wert und Siebbarkeit der Tauchbadflüssigkeit. Auch negative Beeinflussungen der Ultrafiltrations-, Dialyse- und Filteranlagen, wie sie
25 bei ATL-/KTL-Bädern eingesetzt werden, werden deutlich reduziert.

Die Zink enthaltende Schicht enthält bevorzugt mindestens 60 Gew.-% an Zink und kann von einem Zinklamellenüberzug, einer
30 galvanisch aufgetragenen Zinkschicht oder einer Zinklegierungsschicht gebildet sein.

Die Zink enthaltende Schicht, die im vorliegenden Zusammenhang auch Basecoat genannt wird, kann, wenn sie in Form eines
35 Zinklamellenüberzugs vorliegt, aus mindestens 70 Gew.-%

- 7 -

Zink und Aluminium, davon ca. 5 Gew.-% Aluminium, ca. 5 Gew.-% eines inneren organischen Trockenschmiermittels, Rest anorganischer Binder, beispielsweise auf der Basis von Titan/Siliziummischoxiden, bestehen. Andere Zusammensetzungen der Zink enthaltenden Schicht sind möglich, insbesondere die eingangs genannten Zink- und Zinklegierungsüberzüge, die galvanisch auf einem Materialstück abgeschieden werden, sowie auch Cr⁶⁺-haltige Zinklamellenüberzüge und deren Cr⁶⁺-freie Weiterentwicklungen.

10

Die wahlweise vorgesehene Passivierungs-Zwischenschicht wird bevorzugt in einem Tauchbad, das eine saure, wässrige Cr³⁺-haltige Lösung enthält, aufgebracht. Die Zwischenschicht kommt hauptsächlich bei galvanisch abgeschiedenen, Zink enthaltenden Schichten, wie Zink- bzw. Zinklegierungsüberzügen, zum Einsatz. Allgemein wird die Zwischenschicht als Passivierung bezeichnet. Sie kann auch chromfrei sein.

Bei der Haftvermittlerschicht handelt es sich bevorzugt um eine pigmentierte Mischung aus einem Epoxidharz-Bindemittel und einem passenden Vernetzer-Harz zum Aushärten des Epoxidharz-Bindemittels in dem Temperaturbereich von 100° bis 300° C. Zur Verbesserung der Leitfähigkeit der Haftvermittlerschicht können insbesondere elektrisch leitfähige Pigmente eingesetzt werden, die jedoch den Nachteil haben können, daß bei starker Beschädigung eine höhere Korrosionsanfälligkeit des Grundmetalls des Materialstücks gegeben ist. Hier muß zwischen Vor- und Nachteil des Einsatzes leitfähiger Pigmente abgewägt werden. Allgemein bewirken Pigmente und Füllstoffe eine Porigkeit der Haftvermittlerschicht, die, wie oben bereits erläutert, dafür wichtig ist, daß nachträglich eine elektrophoretische Tauchlackierung (KTL/ATL) aufgebracht werden kann.

35 Als Epoxidharz-Bindemittel sind bekannte, zur Lackherstel-

- 8 -

lung verwendete Epoxidharze möglich, die bei gegenüber Raumtemperatur erhöhter Temperatur mit passenden Vernetzer-Harzen, wie Harnstoff-, Melamin- oder Phenolharzen, ausgehärtet werden können.

5

Die durch Einbrennen in Gegenwart eines Vernetzers hergestellten Epoxidharz-Haftvermittlerschichten zeichnen sich durch hohe Flexibilität, Haftung, Chemikalienbeständigkeit und Korrosionsschutz aus. Alternativ einsetzbar sind auch
10 einbrennbare, vernetzende Polyester, die jedoch eine geringere Chemikalienbeständigkeit aufweisen. Auch können Haftvermittlerschichten aus Epoxidphenolharz, Epoxidharzestern und epoxidierten Alkydharzen bestehen. Die Haftvermittlerschicht kann organische und/oder anorganische Pigmente sowie
15 Füllstoffe enthalten. Ist eine schwarze Färbung der Haftvermittlerschicht gewünscht, werden als Pigmente beispielsweise Rußpartikel (Farbruß) verwendet. Gerade im Bereich der Automobilindustrie, bei der für Materialstücke der hier in Rede stehenden Art häufig eine dauerhafte schwarze Färbung erwünscht ist, ergibt sich aus einer Schwarzfärbung des Haftvermittlers eine erhöhte Deckkraft, denn die Färbung ist weitgehend identisch mit der Färbung der später aufgetragenen elektrophoretischen Tauchlackierung.
20

25 Das Molekulargewicht der Haftvermittlerschicht ist bevorzugt größer als 700. Es kann beispielsweise ein niedrig siedendes, lösliches Epoxidharz, Typ 10, zu vernetzen mit Harnstoffharz in einem Lösungsmittel, das Glykoläther/Ester, Alkohole, aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten kann,
30 verwendet werden.

Die verschiedenen Schichten der Bedeckung für kathodischen Korrosionsschutz eines Materialstücks liegen bevorzugt in folgenden Dickebereichen:

35

- 9 -

Zink enthaltende Schicht: 1 bis 20 μm , bevorzugt 4 bis 12 μm . Bei Überschreiten der Obergrenze des Dickebereichs ergibt sich bei nicht elektrolytisch applizierten Zinkschichten eine geringe Adhäsion der Zink enthaltenden Schicht am Materialstück sowie eine verminderte Kohäsion in der betreffenden Schicht, so daß Kohäsionsbrüche möglich sind. Des weiteren können sich bei hohen Schichtdicken für die Zink enthaltende Schicht auf Materialstücken, bei denen, wie bei Schrauben im Gewindebereich, enge Toleranzen eingehalten werden müssen, Schwierigkeiten ergeben. Wird die oben genannte Untergrenze unterschritten, ist der kathodische Korrosionsschutz, der Zweck der Zink enthaltenden Schicht ist, vermindert, denn die kathodische Schutzwirkung/Barrierewirkung der im Falle eines Zinklamellenüberzugs vorliegenden Zink-/Aluminiumlamellen ist vermindert. Bei Zink enthaltenden Schichten führt ein Überschreiten von 12 μm zu Schwierigkeiten beim Einhalten enger Toleranzen, beispielsweise bei der Verschraubung von beschichteten Materialstücken mit Gewinde. Wird ein Wert von 4 μm für diese Schicht unterschritten, wird der kathodische Korrosionsschutz gering.

Zwischenschicht (Passivierungen): 10 nm bis 1 μm . Oberhalb von 1 μm für die Dicke der Zwischenschicht ergibt sich ein geringer Haftverbund zur darunterliegenden Zink enthaltenden Schicht sowie eine hohe Sprödigkeit der Zwischenschicht. Dem gegenüber ist es im unteren Bereich für die Dicke der Zwischenschicht nachteilig, daß die Passivierungswirkung immer mehr vermindert wird.

Haftvermittlerschicht: 1 bis 4 μm . Größere Schichtdicken als 4 μm für die Haftvermittlerschicht vermindern die Möglichkeit, nachträglich auf elektrophoretischem Wege eine Tauchlackierung aufzubringen. Im unteren Bereich des Dickeintervalls ist die Deckkraft der Schicht gering. Gleiches gilt

- 10 -

für die Schutzwirkung vor Abflittern von Zink-/Aluminiumlamellen oder Partikeln bzw. Chromatpartikeln. Zu hohe Schichtdicken reduzieren die Abscheidefähigkeit des KTL-/ATL-Materials.

5

Elektrophoretisch aufgebraachte Schicht (Topcoat): 6 bis 14 μm . Bei zu hohen Schichtdicken nimmt die Verklebungsneigung zu und es liegt eine geringe Naßhaftung/mechanische Belastbarkeit vor. Im unteren Bereich nimmt die Dichtigkeit der
10 Schicht immer mehr ab.

Allgemein sollten die genannten Obergrenzen für die Dickebereiche der einzelnen Schichten auch aus dem Grunde nicht überschritten werden, daß sich hohe Gesamtschichtdicken er-
15 geben, was gerade bei Materialstücken, bei denen enge Toleranzen einzuhalten sind, von Nachteil sein kann.

Die oben genannte Aufgabe wird hinsichtlich eines Materialstücks, das zu Korrosionsschutzzwecken eine mehrschichtige
20 Bedeckung mit einer untersten Schicht, die von einer Phosphatierschicht gebildet wird, aufweist, dadurch gelöst, daß

die Bedeckung, bezogen auf das Materialstück, von innen nach außen aufgebaut ist:

25

a) die Phosphatierschicht

b) eine Haftvermittlerschicht, die aus einem einbrennbaren, vernetzenden Material besteht und eine solche
30 Dicke und Porigkeit aufweist, daß sie die Phosphatierschicht nicht elektrisch isoliert, und

c) eine äußere elektrophoretisch aufgebraachte organische Schicht.

35

- 11 -

Die oben angegebene Aufgabe wird hinsichtlich des Verfahrens gelöst durch ein Verfahren zum Herstellen eines Materialstücks, das zu Korrosionsschutzzwecken eine mehrschichtige Bedeckung mit einer untersten Schicht, die für kathodischen Korrosionsschutz Zink enthält, aufweist, mit den aufeinanderfolgenden Schritten:

- 10 a) Aufbringen der Zink enthaltenden Schicht auf ein Materialstück,
- b) wahlweises Aufbringen einer Passivierungsschicht auf der Zink enthaltenden Schicht,
- 15 c) Aufbringen einer Haftvermittlerschicht, die aus einem einbrennbaren, vernetzenden Material besteht und eine solche Dicke und Porigkeit aufweist, daß sie die Zink enthaltende Schicht nicht elektrisch isoliert, auf die Zink enthaltende Schicht oder die Passivierungsschicht und
- 20 d) elektrophoretisches Aufbringen einer Tauchlackierung auf die Haftvermittlerschicht.

Die Phospatierschicht kann durch Zink-Phospatieren oder Eisen-Phospatieren erzeugt sein. Sie entspricht Ausführungsformen der Passivierungsschicht, die bei Materialstücken mit kathodischem Korrosionsschutz zwischen der Zink enthaltenden Schicht und der Haftvermittlerschicht angeordnet ist.

30 Die bevorzugte Dicke einer Zink-Phospatierschicht beträgt bis zu 5 μm , diejenige einer Eisen-Phospatierschicht weniger als 3 μm . Für die darauf folgenden Schichten, nämlich die Haftvermittlerschicht und die ATL-/KTL-Schicht gilt das, was anhand des Materialstücks mit kathodischem Korrosionsschutz
35 erläutert worden ist.

- 12 -

Die Verfahrensbedingungen zur Durchführung der Schritte sind den jeweils mit einer Bedeckung zu versehenen Materialstücken anzupassen. Selbstverständliche Voraussetzung zur Durchführung des Verfahrens ist es, daß die Materialstücke von
5 ihrer Geometrie und Masse her grundsätzlich eine Beschichtung mit elektrophoretischen Tauchlacken zulassen.

Als Materialstücke kommen sämtliche Teile aus Eisenwerkstoffen bzw. Stahl in Frage, für die ein hoher Korrosionsschutz
10 neben einer optisch ansprechenden, beispielsweise tief-schwarzen Oberfläche über mehrere Jahre gefordert wird. Beispielsweise handelt es sich um Funktionsteile aus der Automobilindustrie, die im Sichtbereich liegen und alle zur Montage benötigten Verbindungselemente. Beispiele für Funktionsteile sind Gußteile, Umformteile, wie spanend oder spanlos
15 geformte Stanz-Biegeteile, Scher- und Schneidteile, Frästeile, Schmiedeteile, Tiefziehteile, Pressteile und Schweißkonstruktionen. Solche Funktionsteile kommen beispielsweise bei Frontklappenschlössern und Türschloßgehäusen zum Einsatz.
20 Beispiele für Verbindungselemente sind Schrauben mit metrischen Gewinden, gewindefurchende Schrauben mit oder ohne Innenangriffe (großer Vorteil bei Innenangriffen, da durch eine gleichmäßige Schichtdickenverteilung Beschichtungsmaterialanhäufungen weitgehend vermieden werden), Klammern, Federn, Klipse, Nieten, Dübel, Schlauchschellen, Bolzen usw.
25 Bei Schrauben sind insbesondere Befestigungsschrauben gemeint, während Federn für Frontklappenschlösser oder Türschloßgehäuse eingesetzt werden.

30 Sofern es sich bei den Materialstücken um Massenkleinteile handelt, werden in Schritt a) die Unterschritte des Beschichtens der Materialstücke mit einem Zinklamellenüberzug und des Einbrennens des Zinklamellenüberzugs durchgeführt. Die Unterschritte des Beschichtens und Einbrennens können
35 auch wiederholt werden, so daß zwei eingebrannte Zinklamellen-

- 13 -

lenüberzüge übereinander hergestellt werden. Chromfreie Zinklamellenüberzüge werden bei 180° bis 220° C eingebrannt, während bei Cr⁶⁺-haltigen Zinklamellenüberzügen bzw. deren Cr⁶⁺- bzw. chromfreien Weiterentwicklungen Temperaturen von
5 mehr als 280° C zum Einbrennen erforderlich sind.

Der Schritt c) umfaßt bevorzugt die Unterschritte des Beschichtens des eingebrannten Zinklamellenüberzugs mit dem Haftvermittler und des Einbrennens des Haftvermittlers. Die
10 Einbrenntemperaturen sind dem Fachmann gut bekannt und lassen sich von dem jeweils eingesetzten Haftvermittlermaterial ableiten.

Bevorzugt kann als Haftvermittler in Schritt c) eine pigmentierte Mischung aus einem Epoxidharz-Bindemittel und einem passenden Vernetzer-Harz, gelöst in organischen Lösemitteln oder Wasser in Kombination mit organischen Co-Lösern, eingesetzt werden. Die Art des Aufbringens der Haftvermittlerschicht richtet sich nach der Art des zu beschichtenden Materialstücks, nämlich ob es sich um Gestell- oder schüttgutfähige Massenkleinteile handelt. Da die Beschichtung solcher Materialstücke grundsätzlich seit langem bekannt ist, wird hier auf eine nähere Erläuterung der jedoch im einleitenden Teil aufgezählten Verfahren verzichtet.
25

Der Schritt d) kann vorzugsweise die Unterschritte des Beschichtens der Haftvermittlerschicht mit einer elektrophoretischen Tauchlackierung und des Einbrennens der elektrophoretischen Tauchlackierung umfassen. Wird die Farbe schwarz
30 für das Materialstück gewünscht, ist die entsprechende Wahl für das Tauchbad der elektrophoretischen Tauchlackierung zu treffen. Es können sowohl ATL- als auch KTL-Verfahren zum Einsatz kommen.

35 Im Hinblick auf temporär gegen Korrosion geschützte Materi-

- 14 -

alstücke wird die oben genannte Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zum Herstellen eines Materialstücks, das zu Korrosionsschutzzwecken eine mehrschichtige Bedeckung mit einer untersten Schicht, die von einer Phosphatierschicht gebildet wird, aufweist, mit den aufeinanderfolgenden Schritten:

- a) Aufbringen der Phosphatierschicht auf das Materialstück,
- 10 b) Aufbringen einer Haftvermittlerschicht, die aus einem einbrennbaren, vernetzenden Material besteht und eine solche Dicke und Porigkeit aufweist, daß sie die Phosphatierschicht nicht elektrisch isoliert, auf die Phosphatierschicht und
- 15 c) elektrophoretisches Aufbringen einer organischen Tauchlackierung auf die Haftvermittlerschicht.

Bevorzugte Ausführungsformen dieses Verfahrens ergeben sich aus den Beschreibungen des zugehörigen Materialstücks mit temporärem Korrosionsschutz, das oben beschrieben ist, sowie aus den Erläuterungen des Verfahrens zum Herstellen eines Materialstücks mit kathodischem Korrosionsschutz, wobei die dort beschriebene Zink enthaltende Schicht (Zinklamellenüberzug) durch die Phosphatierschicht zu ersetzen ist.

Nachfolgend werden mehrere Ausführungsbeispiele der Erfindung erläutert:

30 Bei sämtlichen Ausführungsbeispielen wird vorausgesetzt, daß die Materialstücke einer üblichen Vorbehandlung unterzogen wurden. Dazu gehört als erster Schritt das Entfetten der mit einer Bedeckung zu versehenen Materialstücke. Darauf folgt eine Strahlvorbehandlung. Alternativ zur Strahlvorbehandlung
35 kann ein Zinkphosphatieren, Eisenphosphatieren oder eine Be-

- 15 -

handlung mittels Korrosionsinhibitoren durchgeführt werden. Nach jedem Einbrennen erfolgt ein Abkühlen auf Umgebungstemperatur.

5 Bei den nachfolgenden Beispielen beziehen sich die Beispiele 1 bis 9 auf Materialstücke mit kathodischem Korrosionsschutz, während die Beispiele 10 und 11 temporär geschützte Materialstücke betreffen.

10 Beispiel 1

Massenkleinteile, nämlich M10-Schrauben, die mit einem Zinklamellenüberzug versehen sind, der in der Trockenschicht ca. 70 Gew.-% Zink, 5 Gew.-% Aluminium, 5 Gew.-% Gleitmittel so-
15 wie anorganische Bindemittel auf der Basis von Titan/Silizium-Mischoxiden enthält, werden weiteren Beschichtungsschritten unterzogen. Die Dicke des silberfarbenen Zinklamellenüberzugs variiert über ein Materialstück in dem Bereich zwischen 4 und 10 μm .

20

Anschließend wird der nichtelektrolytisch applizierbare Zinklamellenüberzug eingebrannt. In diesem Beispiel ist der Zinklamellenüberzug chromfrei, so daß das Einbrennen in dem Temperaturbereich von 180° bis 220° C durchgeführt wird.

25

Danach werden die Verfahrensschritte des Beschichtens mit dem Zinklamellenüberzug und des Einbrennens wiederholt. Bei den vorliegenden Massenkleinteilen wird für das Aufbringen des Zinklamellenüberzugmaterials das Tauch-Schleuderverfahren
30 eingesetzt.

Nach dem Einbrennen wird die Haftvermittlerschicht auf den Zinklamellenüberzug aufgebracht. Es wird ebenfalls das Tauch-Schleuderverfahren eingesetzt. Die Lösung für die
35 Haftvermittlerschicht umfaßt ein niedrig siedendes lösliches

- 16 -

Epoxidharz, Typ 10, ein Harnstoffharz sowie als Lösungsmittel Glykoläther/-ester, Alkohole und aromatische Kohlenwasserstoffe. Die Dicke der Haftvermittlerschicht variiert über ein Materialstück zwischen 1 und 4 μm . Die Haftvermittlerschicht, die als Pigment Rußpartikel und weitere Pigmente und anorganische Füllstoffe, wie Magnesiumsilikate und BaSO_4 und Zinkphosphate, enthält, weist zudem eine Porigkeit auf, die es gewährleistet, daß das Materialstück mit dem Zinklamellenüberzug bei einer nachfolgenden Elektrotauchlackierung als Elektrode wirken kann. Die Pigmente gewährleisten außerdem eine Schwarzfärbung der Haftvermittlerschicht.

Die aufgebrauchte Haftvermittlerschicht wird eingebrannt, und zwar bei einer Objekttemperatur zwischen 120° bis 200° C für etwa 15 bis 30 Minuten.

Anschließend erfolgt das Aufbringen einer Elektrotauchlackierung, beispielsweise in einer Vorrichtung, wie sie in dem deutschen Patent Nr. 199 07 863 beschrieben ist.

20

Die Tauchbadzusammensetzung ist wie folgt:

32,3 % Luhydran E 45 K (Kondensationsprodukt aus Epoxidharz und aliphatischem Amin),

25

7,0 % Cymel 1130 (methylierter, butylierter Melamin-Formaldehyd-Vernetzer),

8,0 % Iso-Butanol,

30

1,2 % Essigsäure,

2,0 % Farbruß,

35 15,0 % ASP 600 (Aluminium-Hydrosilikat),

- 17 -

7,5 % mod-synth.Wachs (Polyäthylen/halogenierter Kohlenwasserstoff),

27,0 % Wasser,

5

PVK = 18,5 (PVK: Pigmentvolumenkonzentration)

Diese pigmentreiche Tauchbadzusammensetzung führt zu einer matten KTL-Beschichtung. Die Schichtdicke der elektrophoretischen Tauchlackierung liegt in dem Bereich von 6 - 14 μm und gleicht insbesondere Unebenheiten der Oberfläche der Haftvermittlerschicht aus. Die Gesamtschichtdicke der Haftvermittlerschicht und der elektrophoretischen Tauchlackierung variiert über ein Materialstück in dem Bereich von 7 bis 18 μm .

Abschließend wird der Elektrotauchlack eingebrannt.

Beispiel 2

20

Wie Beispiel 1, jedoch ist das Tauchbad für eine KTL-Beschichtung wie folgt zusammengesetzt:

46,5 % E 45 K Luhydran,

25

10,0 % Cymel 1130,

8,0 % Iso-Butanol,

30

5,0 % Talkum (Magnesiumsilikathydrat),

2,0 % Iso-Decanol (Isomergemisch aus $\text{C}_{10} \text{H}_{21} \text{OH}$),

35

- 18 -

25,3 % Wasser,

2,0 % Farbruß,

5 PVK = 7,1

Diese Badzusammensetzung ergibt eine glänzendere KTL-Beschichtung als bei Beispiel 1.

10 Beispiel 3

Wie Beispiel 1 oder Beispiel 2, jedoch wird die Zink enthaltende Schicht von einem Zinklegierungsüberzug aus Zink/Eisen auf galvanischem Wege gebildet. Die Dicke der Zink enthaltenden Schicht beträgt 8 μm . Jedoch wird die Zink enthaltende Schicht durch Zinkphosphatieren passiviert (Zinkphosphatdicke: von 1 bis 3 μm).

Beispiel 4

20

Wie Beispiel 1 oder 2, jedoch wird auf die Zink enthaltende Schicht eine Zwischenschicht aufgebracht, und zwar durch Eintauchen in eine saure wässrige Cr^{3+} -haltige Lösung (Farblospassivierung). Alternativ kann auch eine nichtchromhaltige Lösung zum Passivieren eingesetzt werden. Die Schichtdicke liegt in dem Bereich zwischen 10 nm bis 1 μm .

Beispiel 5

30 Wie Beispiele 3 und 4, jedoch wird die Zwischenschicht aus den Beispielen 3 und 4 ersetzt durch eine mit anodischer Oxidation erzeugte schwarze Umwandlungsschicht. Diese wird in einer wässrigen Lösung mit einem pH-Wert von mehr als 13, die eine NaNO_3 -Konzentration von 45 g/l hat, bei einer
35 Tauchbadtemperatur entsprechend Zimmertemperatur und Gleich-

- 19 -

spannung hergestellt, wobei die Stromdichte im Bereich von 0,01 bis 0,05 A/cm² liegt. Alternativ sind andere Verfahrensbedingungen für die anodische Oxidation möglich, wie sie in dem deutschen Patent Nr. 198 58 795 beschrieben sind.

5

Beispiel 6

Wie Beispiel 1 oder Beispiel 2, jedoch wird die Zink enthaltende Schicht aus zwei Unterschichten aufgebaut. Auf das
10 vorbehandelte Materialstück wird zunächst auf galvanischem Wege Zink abgeschieden (Dicke 2 bis 4 µm), wonach ein nicht elektrolytisch applizierbarer Zinklamellenüberzug folgt. Die Zink enthaltende Schicht im Sinne der Erfindung wird somit von den zwei genannten Schichten gemeinsam gebildet.

15

Beispiel 7

Wie Beispiel 6, jedoch wird die galvanisch abgeschiedene Zinkschicht durch eine galvanisch abgeschiedene Zinklegierungsschicht ersetzt.
20

Beispiel 8

Wie Beispiele 1 oder 2, jedoch wird die Zink enthaltende
25 Schicht von einer organischen, zinkhaltigen, elektrisch leitfähigen Schicht gebildet. Diese Schicht ist nicht elektrolytisch applizierbar und basiert auf Epoxidharzen mit einem Molekulargewicht von mindestens 700, die mit einem phenolischen Vernetzer kombiniert sind. Die Schicht ist aufgrund vorliegender Zinkpigmente und Aluminiumpigmente elektrisch leitfähig. Die Lösung enthält als Lösungsmittel Glykol, Glykoläther, Glykolätherester.
30

Beispiel 9

35

- 20 -

Hinsichtlich der Haftvermittlerschicht und der KTL-/ATL-Schicht wie Beispiel 1 oder 2. Unter der Haftvermittlerschicht befindet sich eine Passivierungsschicht, darunter ein Zinklamellenüberzug mit einer Dicke von 2 bis 6 μm und
5 zwischen dem Zinklamellenüberzug und dem Materialstück ist die Zink enthaltende Schicht aus dem vorhergehenden Beispiel angeordnet.

Grundsätzlich ist anzumerken, daß die für das Aufbringen der
10 Zinklamellenschicht und der Haftvermittlerschicht eingesetzten Verfahren überwiegend identisch sein werden. Bei anderen Materialstücken als Massenkleinteilen kommen statt des in den Ausführungsbeispielen beschriebenen Tauch-Schleuder-Verfahrens Gestellteilebeschichtungsverfahren wie Spincoating-,
15 diverse Spritzverfahren (Druckluftspritzen, elektrostatisch, High Volume Low Pressure) oder Tauchverfahren zum Einsatz. Für eine Vielzahl von schüttfähigen Massenkleinteilen und auch die oben aufgezählten Verbindungselemente wird aus Gründen der Wirtschaftlichkeit hauptsächlich das Tauch-
20 Schleuder-Verfahren eingesetzt werden.

Beispiel 10

Wie Beispiel 1 oder 2, jedoch wird die dort beschriebene
25 Zink enthaltende Schicht durch eine Zink-Phosphatierungsschicht mit einer Dicke von bis zu 5 μm ersetzt.

Beispiel 11

30 Wie Beispiel 1 oder 2, jedoch wird die Zink enthaltende Schicht durch eine Eisen-Phosphatierungsschicht mit einer Dicke von weniger als 3 μm ersetzt.

- 21 -

Ansprüche

1. Materialstück, das zu Korrosionsschutzzwecken eine
5 mehrschichtige Bedeckung mit einer untersten Schicht,
die Zink enthält, aufweist,

dadurch gekennzeichnet, daß
- 10 die Bedeckung, bezogen auf das Materialstück, von in-
nen nach außen wie folgt aufgebaut ist:
- a) die Zink enthaltende Schicht,
- 15 b) wahlweise eine Passivierungsschicht,
- c) eine Haftvermittlerschicht, die aus einem einbrenn-
baren, vernetzenden Material besteht und eine sol-
che Dicke und Porigkeit aufweist, daß sie die Zink
20 enthaltende Schicht nicht elektrisch isoliert, und
- d) eine äußere, elektrophoretisch aufgebraachte organi-
sche Schicht.
- 25 2. Materialstück nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die Zink enthaltende Schicht mindestens 60 Gew.-%
Zink enthält.
3. Materialstück nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
30 daß die Zink enthaltende Schicht von einem Zinklamel-
lenüberzug gebildet ist.
4. Materialstück nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
daß die Zink enthaltende Schicht von einer galvanisch
35 aufgebraachten Schicht gebildet ist.

- 22 -

5. Materialstück nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zink enthaltende Schicht von einer Zink- oder Zinklegierungsschicht gebildet wird.
- 5 6. Materialstück nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Passivierungsschicht durch Zink-Phosphatieren erzeugt ist.
- 10 7. Materialstück nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Passivierungsschicht durch Passivieren in einer sauren, wässrigen Cr^{3+} -haltigen Lösung aufgebracht ist.
- 15 8. Materialstück, das zu Korrosionsschutzzwecken eine mehrschichtige Bedeckung mit einer Phosphatierschicht als unterster Schicht aufweist,
- dadurch gekennzeichnet, daß
- 20 die Bedeckung, bezogen auf das Materialstück, von innen nach außen wie folgt aufgebaut ist:
- a) die Phosphatierschicht,
- 25 b) eine Haftvermittlerschicht, die aus einem einbrennbaren, vernetzenden Material besteht und eine solche Dicke und Porigkeit aufweist, daß sie die Phosphatierschicht nicht elektrisch isoliert, und
- 30 c) eine äußere, elektrophoretisch aufgebrachte organische Schicht.
9. Materialstück nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierschicht durch Zink-Phosphatieren erzeugt ist.
- 35

- 23 -

10. Materialstück nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierschicht durch Eisen-Phosphatieren erzeugt ist.
- 5 11. Materialstück nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftvermittlerschicht von einer pigmentierten Mischung aus einem Epoxidharz-Bindemittel und einem passenden Vernetzer-Harz zum Aushärten des Epoxidharz-Bindemittels in dem Temperaturbereich von 100° bis 300° C gebildet wird.
- 10
12. Materialstück nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Vernetzer-Harz ein Harnstoffharz eingesetzt wird.
- 15
13. Materialstück nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Molekulargewicht der Haftvermittlerschicht größer als 700 ist.
- 20 14. Materialstück nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Haftvermittlerschicht im Bereich zwischen 50 nm bis 6 µm liegt.
15. Materialstück nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Haftvermittlerschicht in dem Bereich zwischen 1 und 4 µm liegt.
- 25
16. Materialstück nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der äußeren, elektrophoretisch aufgetragenen Schicht in dem Bereich von 1 bis 20 µm liegt.
- 30
17. Materialstück nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der äußeren, elektrophoretisch aufgetragenen Schicht von 6 bis 14 µm liegt.
- 35

- 24 -

18. Verfahren zum Herstellen eines Materialstücks, das zu Korrosionsschutzzwecken eine mehrschichtige Bedeckung mit einer untersten Schicht, die Zink enthält, aufweist, mit den aufeinanderfolgenden Schritten:
- 5
- a) Aufbringen der Zink enthaltenden Schicht auf das Materialstück,
- b) wahlweises Aufbringen einer Passivierungsschicht
10 auf der Zink enthaltenden Schicht,
- c) Aufbringen einer Haftvermittlerschicht, die aus einem einbrennbaren, vernetzenden Material besteht und eine solche Dicke und Porigkeit aufweist, daß
15 sie die Zink enthaltende Schicht nicht elektrisch isoliert, auf die Zink enthaltende Schicht oder die Passivierungsschicht und
- d) elektrophoretisches Aufbringen einer organischen
20 Tauchlackierung auf die Haftvermittlerschicht.
19. Verfahren nach Anspruch 18, bei dem die Materialstücke als Massenteile vorliegen und Schritt a) die Unterschritte des Beschichtens der Materialstücke mit
25 einem Zinklamellenüberzug und des Einbrennens des Zinklamellenüberzugs umfaßt.
20. Verfahren nach Anspruch 18, bei dem die Materialstücke als Gestellteile vorliegen und Schritt a) die Unterschritte des Beschichtens der Materialstücke mit einem
30 Zinklamellenüberzug und des Einbrennens des Zinklamellenüberzugs umfaßt.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 20, bei dem
35 der Schritt c) die Unterschritte des Beschichtens des

- 25 -

eingebraunten Zinklamellenüberzugs mit dem Haftvermittler und des Einbrennens des Haftvermittlers umfaßt.

- 5 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 21, bei dem
der Schritt d) die Unterschritte des Beschichtens der
Haftvermittlerschicht mit einer elektrophoretischen
Tauchlackierung und des Einbrennens der elektrophore-
tischen Tauchlackierung umfaßt.
- 10 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 22, bei dem
in Schritt c) als Haftvermittler eine pigmentierte Mi-
schung aus einem Epoxidharz-Bindemittel und einem pas-
senden Vernetzer-Harz, gelöst in einem organischen Lö-
15 sungsmittel oder in einer Wasser-organisches Co-Löse-
mittel-Kombination, eingesetzt wird.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 22, bei dem
in Schritt c) als Haftvermittler eine pigmentierte Mi-
20 schung aus einem Polyesterharz-Bindemittel und einem
passenden Vernetzer-Harz, gelöst in Wasser und Glykol-
äther/Glykol, eingesetzt wird.
- 25 25. Verfahren zum Herstellen eines Materialstücks, das zu
Korrosionsschutzzwecken eine mehrschichtige Bedeckung
mit einer untersten Schicht, die von einer Phosphatier-
ungsschicht gebildet wird, aufweist, mit den aufeinanderfolgenden Schritten:
- 30 a) Aufbringen der Phosphatierungsschicht auf das Mate-
rialstück
- b) Aufbringen einer Haftvermittlerschicht, die aus
einem einbrennbaren, vernetzenden Material besteht
35 und eine solche Dicke und Porigkeit aufweist, daß

- 26 -

sie die Zink enthaltende Schicht nicht elektrisch isoliert, auf die Phosphatierungsschicht und

- 5 c) elektrophoretisches Aufbringen einer organischen Tauchlackierung auf die Haftvermittlerschicht.