

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **89118116.6**

51 Int. Cl.⁵: **C25D 13/20 , B05D 3/10 ,**
C23C 22/00 , C23F 11/00

22 Anmeldetag: **29.09.89**

30 Priorität: **29.09.88 DE 3833119**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.05.90 Patentblatt 90/19

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE

71 Anmelder: **SEP GESELLSCHAFT FÜR**
TECHNISCHE STUDIEN ENTWICKLUNG
PLANUNG mbH
Kistlerhofstrasse 168
D-8000 München 70(DE)

72 Erfinder: **Huss, Rainer, Professor Dr.**
Liechtensteinerstrasse 2
D-8960 Kempten(DE)

74 Vertreter: **Türk, Gille, Hrabal**
Brucknerstrasse 20
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

54 **Verfahren zur elektrophoretischen Tauchlackierung von chromatierbaren Metalloberflächen.**

57 Beschrieben wird ein Verfahren zur elektrophoretischen Tauchlackierung chromatierbarer Metalloberflächen. Es wird eine Haftverbesserung des Lacks erzielt durch eine Chromatier-Vorbehandlung der Metalloberflächen, wobei die chromatierten Metalloberflächen von der Chromatierung bis zum Einbringen in das Bad zur elektro-phoretischen Tauchlackierung naß gehalten werden.

EP 0 366 941 A1

Verfahren zur elektrophoretischen Tauchlackierung von chromatierbaren Metalloberflächen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrophoretischen Tauchlackierung chromatierbarer Metalloberflächen. Chromatierbare Metalloberflächen sind in erster Linie Oberflächen der Metalle Zink, Cadmium, Aluminium, Magnesium, sowie deren chromatierbare Legierungen. Das Verfahren ist daher auch zur elektrophoretischen Tauchlackierung von Eisen und Stahloberflächen geeignet, die mit derartigen Metallen
5 oder deren Legierungen überzogen sind, beispielsweise zur Lackierung von verzinkten Eisen- oder Stahloberflächen.

Metalloberflächen werden nicht nur zu dekorativen Zwecken lackiert, häufig -vor allem bei der Lackierung von Eisen- und Stahlteilen- steht der Korrosionsschutz im Vordergrund. Durch eine Lackierung von Eisen- und Stahlteilen wird ein sehr guter Korrosionsschutz erreicht, solange der Lack einen lückenlosen
10 Überzug bildet. Weist die Lackschicht Poren, Löcher, Risse oder ähnliche Fehler aufgrund von Verletzungen, Alterungsprozessen oder aufgrund fehlerhafter Herstellung der Lackschicht auf, so kommt es, ausgehend von diesen Fehlern, zu einer schnellen Rostbildung und einem blumenkohllartigen Abheben der von Korrosionsprozessen unterwanderten Lackschicht ("Blumenkohl"-Korrosion und Filiformkorrosion). Der Korrosionsschaden bleibt also nicht auf den Ort des Fehlers in der Lackschicht begrenzt, sondern breitet sich
15 schnell aus.

Ein Korrosionsschutz, der auch bei kleineren Verletzungen der Schutzschicht erhalten bleibt, kann durch eine Verzinkung gebildet werden. Durch eine Feuerverzinkung von Stahlteilen wird wegen der dicken Zinkschicht von typischerweise 50 bis 200 μm zusammen mit der Eisen-Zink-Legierung als Übergangsschicht von Zink an der Oberfläche zum Basismaterial Stahl ein ausgezeichneter Korrosionsschutz erreicht.

Bei einer galvanischen Verzinkung kommt man mit weit geringeren Dicken an Zinkschicht aus. Außerdem weisen galvanisch verzinkte Stahlbleche keine spröden Zwischenschichten aus Eisen-Zink-Legierungen auf. Die galvanische Verzinkung ermöglicht als einziges kostengünstiges Verfahren einen kathodischen Korrosionsschutz des Stahls, der dazu führt, daß auch bei Kratzern bis zu einer Breite von ca.
20 0,7 mm durch die Zinkschicht die Korrosion des Stahls elektrochemisch unterdrückt wird.

Die Zinkschicht als alleiniger Schutz für Stahl ist bei den geringen Schichtdicken, die bei galvanischen Verfahren aufgebracht werden (durchschnittlich 10 μm) jedoch nur ein völlig unzureichender Korrosionsschutz. Dies gilt insbesondere für glänzende, glatte Schichten. Diese sind nicht einmal griffest. Der im Salzsprühtest nach DIN 50021 festgestellte Korrosionsschutz ist nur minimal; bereits nach etwa 6 bis 8
25 Stunden ist die Zinkschicht wegkorrodiert, und Braunrost erscheint.

Eine deutliche Verbesserung des Korrosionsschutzes ist durch Chromatieren oder Phosphatieren der Zinkoberfläche erreichbar. So sind im Salzsprühtest bei Blauchromatierungen Zeiten von 24 Stunden, bei Gelbchromatierungen bis etwa 200 Stunden bis zum Erscheinen des ersten Weißrostes üblich.

Phosphatierungen auf galvanischen Zinkschichten erhöhen ebenfalls den Korrosionsschutz. Diese Oberflächen sind jedoch rau und zeigen bei Beschädigung nicht den Selbstheilungsmechanismus, wie er
35 von den Chromatierungen her bekannt ist. Daher werden Phosphatierungen nur als Haftgrund für nachfolgende Lackierungen eingesetzt. Im Salzsprühtest sind diese Schichten korrosionsfest bis zu etwa 150 Stunden Testdauer.

Diese Werte gelten jedoch nur für glattwandige Teile und nicht für kritische Stellen, wie sie einspringende Winkel (z.B. Einsenkungen, Sacklöcher, Gewinde) darstellen. In diesen Bereichen scheidet sich häufig
40 aufgrund elektrischer Feldeffekte zu wenig Zink ab, um einen guten Korrosionsschutz zu erzielen.

Die Schutzwirkung von Chromatierungen läßt sich durch Nachtauchen frisch chromatierter Teile in speziellen wäßrigen sogenannten Versiegelungslösungen erhöhen, was sich im Salzsprühtest deutlich auswirkt. In ähnlicher Weise werden bei dem aus der DE-AS 20 46 449 bekannten Verfahren zum Schutz korrosionsgefährdeter sicherheitsrelevanter Teile, wie Bremsleitungen, galvanisch verzinkte Metallteile chromatiert, gespült und danach spülnaß in eine Dispersion von Kunststoffen getaucht, wobei man eine
45 elastische, innig verzahnte Verbundschicht ungleichmäßiger Dicke aus Chromatierung und Kunststoff erhält, die einen guten Schutz gegen Korrosion ergibt.

In der DE-AS 15 21 656 wird die Chromatierung von Zink und Zinklegierungen beschrieben. Die chromatierten Metalloberflächen können nach dem Spülen und anschließendem Lufttrocknen mit einem Sikkativanstrich auf der Basis sogenannter trocknender Öle (ungesättigte Fettsäuren), die unter Sauerstoffaufnahme aus der Luft vernetzen, versehen werden.
50

Aus Umweltschutzgründen wird für die Kombination aus galvanischer Verzinkung und nachfolgender porenfreier Lackierung bei Großanlagen (z.B. Automobilindustrie) meist wasserverdünnbarer Lack, insbesondere Elektrotauchlack, eingesetzt.

Die Elektrotauchlackierung ist besonders geeignet, da bei diesem Verfahren gleichmäßig dicke Schich-

ten entstehen, so daß hohe Ansprüche an die Maßhaltigkeit der lackierten Teile erfüllt werden können. Im Gegensatz zur galvanischen Abscheidung von Metallen werden auch kritische Hohlräume, wie Sacklöcher oder Rohrrinnenwände durchgehend lackiert. Diese unzugänglichen Stellen sind in der Regel vor Verletzungen durch äußere Einflüsse gut geschützt. Eine elektrophoretische Tauchlackierung von galvanisch verzinkten Stahlteilen kann daher zu einer wesentlichen Verbesserung des Korrosionsschutzes führen. Sehr problematisch bei dieser Kombination ist jedoch die Haftung zwischen Zink und den organisch aufgebauten Lacken. Es hat sich gezeigt, daß unter Belastung durch Witterung und/oder mechanischer Spannungen der Lack binnen kurzer Zeit abblättert. Für den Lackauftrag ist daher eine Haftvermittlung erforderlich. Eine Haftvermittlung ist auch in jedem Fall erforderlich, wenn Metalle mit ähnlichen Eigenschaften wie Zink, Beispiel Cadmium oder Aluminium, lackiert werden sollen. Auch bei Stahl wird häufig ein Haftvermittler eingesetzt.

Bei den Basismetallen Stahl, Zink (als Druckguß oder Schichtauftrag, beispielsweise auf Stahl), Cadmium (als Schichtauftrag) Aluminium (oder dessen Legierungen), sowie Magnesium (oder dessen Legierungen), besteht die Haftvermittlung in der Regel aus einer Phosphatierung.

Das Phosphatierverfahren weist jedoch einige gravierende Nachteile auf:

- Das gesamte Verfahren zur Haftvermittlung mittels Phosphatierung ist ziemlich umfangreich:
- Aktivieren (Impfen mit TiO_2 -Partikeln, um feinkörnige, gleichmäßige Phosphatierschichten zu erhalten)
- Phosphatieren; Spülen
- Chromsäuretauchen; Spülen.

Es erfordert deshalb entsprechende Anlageninvestitionen und führt zu langen Durchlaufzeiten; außerdem sind die eingesetzten Chemikalien teuer.

-Die Phosphatierlösung muß ständig filtriert werden, um ausgefallenes, unlösliches tertiäres Phosphat zu entfernen; dieses würde den Phosphatierprozeß stören.

-Die Konzentration der Phosphatierlösung ist mit 100 bis 200 g/l Phosphatiersalz sehr hoch; dies erfordert nach dem Phosphatieren einen erheblichen Aufwand bei der Spülung. Sowohl die Filtration, als auch die Spülung, führen zu erheblichem Anfall an phosphathaltigem Schlamm; dieser ist aufgrund des Schwermetallgehaltes als Sondermüll zu entsorgen.

-Die Analyse der Phosphatierlösung ist aufwendig und nur schwer automatisierbar; um gleichbleibende Qualität bei Dauerbetrieb zu gewährleisten, sollte das Verfahren jedoch automatisiert werden.

Bisher mußte der Fachmann davon ausgehen, daß eine Haftvermittlung für Elektrotauchlacke durch Chromatieren nicht möglich ist. Wurden nämlich Metalloberflächen, die beispielsweise mit chromatierten Verbindungsteilen, wie Schrauben, versehen waren, durch elektrophoretische Tauchabscheidung lackiert, so zeigte sich an diesen Teilen eine mangelhafte Lackierung bzw. Lackabplatzungen wie z.B. in "Galvanotechnik 80 (1989), Seiten 1615-1621 und in "Versiegelung und Lackierung von galvanisch verzinkten Oberflächen, Vortrags- und Diskussionstagung vom 21. und 22.02.1989, Düsseldorf", Deutsche Forschungsgesellschaft für Oberflächenbehandlung e.V.(DFO) gemeinsam mit der deutschen Gesellschaft für Galvano- und Oberflächentechnik e.V.(DGO), Seite 143-153, beschrieben.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens, durch das Elektrotauchlacke auf chromatierbaren Metalloberflächen mit wesentlich besserer Haftung als es dem Stand der Technik entspricht, abgeschieden werden können und durch das die erwähnten Nachteile der Phosphatierung zur Haftvermittlung vermieden werden können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur elektrophoretischen Tauchlackierung chromatierbarer Metalloberflächen gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Metalloberflächen durch Chromatieren vorbehandelt werden und die chromatierten Metalloberflächen von der Chromatierung bis zum Einbringen in das Bad zur elektrophoretischen Tauchlackierung naß gehalten werden. Unter Naßhalten ist zu verstehen, daß die nach dem Chromatieren erhaltene wäßrig naße chromatierte Metalloberfläche bis zur Elektrotauchlackierung unter derartigen Bedingungen gehalten wird, daß keine Trocknung eintreten kann.

Überraschenderweise hat es sich im Rahmen der Erfindung gezeigt, daß Chromatierschichten als Haftvermittler für Elektrotauchlacke verwendet werden können, soweit diese nach der Herstellung bis zur Elektrotauchlackierung im naßen Zustand gehalten werden. Im Rahmen der Erfindung hat es sich gezeigt, daß frisch hergestellte, noch naße Chromatierschichten eine hydrophile Oberfläche aufweisen, die zur Elektrotauchlackierung geeignet ist. Diese Eignung wird beibehalten, wenn die frisch hergestellten Chromatierschichten bis zur Elektrotauchlackierung naß gehalten oder feucht gelagert werden. Nach der Trocknung der chromatierten Oberflächen können Elektrotauchlacke jedoch nur mit schlechter Haftung abgeschieden werden. Es wurde auch gefunden, daß nach der Trocknung ein erneutes Benetzen der einmal getrockneten Chromatierschicht mit Wasser zu keiner Verbesserung der Haftung von durch Elektrotauchlackierung aufgetragenen Überzugsmitteln führt. Dieser Sachverhalt gilt in gleicher Weise für sämtliche durch übliche

Verfahrensweisen aufgetragenen Chromatierschichten.

Erfindungsgemäß wird eine Chromatierung als Haftgrundlage vor der Elektrottauchlackierung aufgebracht. Im Gegensatz zur bisher verwendeten Phosphatierung weist eine derartige Chromatierung eine glatte, glänzende Oberfläche auf. Wenn die chromatierete Oberfläche erfindungsgemäß naß gehalten wird, so weist die Oberfläche eine derart hohe Oberflächenspannung auf, daß bei Benetzung mit Wasser an der Grenzfläche, also am Rand des Wassertropfens, ein Randwinkel in der Größenordnung von 0 Grad entsteht. Erfolgt eine Trocknung, so wird dieser Randwinkel stark erhöht, beispielsweise auf 20 bis 50 Grad, wodurch sich eine schlechte Benetzbarkeit einstellt.

Die qualitativ hochwertige Abscheidung des Elektrottauchlackes auf der Chromatierschicht kann dadurch sichergestellt werden, daß die Lackabscheidung direkt nach der Chromatierung ohne Zwischentrocknung erfolgt.

Die qualitativ hochwertige Abscheidung des Elektrottauchlackes auf der Chromatierschicht kann ferner dadurch sichergestellt werden, daß die Chromatierschichten bis zum Beginn der Lackabscheidung durch Besprühen mit Wasser oder durch Lagerung in Luft mit einer hohen relativen Feuchte dauernd feucht gehalten werden. Ein Besprühen mit Wasser kommt vor allem dann infrage, wenn die gesamte Oberfläche besprüht werden kann.

Unter einer hohen relativen Feuchte ist eine solche Feuchte zu verstehen, die benötigt wird, daß von der chromatierten Oberfläche kein Wasser verdampfen kann und eine Austrocknung verhindert wird. Sie hängt von der Dauer ab, die bis zum Beginn der Lackabscheidung überbrückt werden muß. Im allgemeinen ist beispielsweise von einer relativen Feuchte von >90% auszugehen; sie kann bei langer Lagerung bis zum 100% betragen.

Eine Lagerung der frischen Schichten unter Wasser bis zum Beginn der Elektrottauchlackierung ist dagegen weniger bevorzugt, da dabei Bestandteile der Chromatierung (insbesondere Chromationen) in Lösung gehen können und es zu dem sogenannten Ausbluten der Chromatierschicht kommen kann.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann eine Haftverbesserung von durch elektrophoretische Tauchlackierung abgeschiedenen Überzügen auf Oberflächen chromatierbarer Metalle erzielt werden. Derartige Metalle sind beispielsweise Zink, Cadmium, Aluminium, Magnesium und deren chromatierbare Legierungen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist somit beispielsweise für Eisen- bzw. Stahloberflächen wie Bleche geeignet, die mit derartigen chromatierbaren Metallen, wie Zink, überzogen sind.

Die Chromatierung der Metalloberflächen erfolgt in dem Fachmann geläufiger üblicher Weise. Es ist jedes bekannte Chromatierverfahren verwendbar, wie es beispielsweise in dem Buch T.W. Jelinek, "Galvanisches Verzinken", Leuze Verlag 1982, beschrieben wird.

Bevorzugt erfolgt die Chromatierung mittels einer Chromatierlösung, die nur aus anorganischen Komponenten besteht. Eine derartige Chromatierlösung weist beispielsweise eine Konzentration von 1 bis 10 g/l Chromsäure (H_2CrO_4), insbesondere etwa 4g/l Chromsäure bei einem pH-Wert von 0 bis 3 vorzugsweise von 2,3 bis 2,7 auf. Es ist günstig, jedoch nicht notwendig, wenn die Chromatierlösung ein oder mehrere Salze des zu chromatierenden Metalls enthält. Beispiele für derartige Salze sind Chloride, Nitrate und/oder Fluoride. Die Konzentration derartiger gegebenenfalls vorhandener Salze liegt beispielsweise bei 0,001 bis 0,1 mol/l, vorzugsweise bei 0,05 mol/l. Der pH-Wert einer frisch anzusetzenden Chromatierlösung kann beispielsweise mit einem Oxid oder Hydroxid des zu chromatierenden Metalls eingestellt werden. Er kann während des Betriebs durch Messung, beispielsweise mit einer Glaselektrode oder durch Leitfähigkeitsmessung kontrolliert werden und erneut durch Säure- oder Oxid- bzw. Hydroxidzusatz auf den gewünschten Wert eingestellt werden.

Die gängigen Chromatierungen stellen die letzte Schicht, das sogenannte "Finish" für chromatierbare Metalle dar und sind für diesen Zweck optimiert; d.h. sie bieten einen gewissen Korrosionsschutz (bei Zink: Gelb- und Olivchromatierung) oder verbessern das Aussehen (bei Zink: Blau- und Schwarzchromatierung). Andere Aspekte wie Umweltfreundlichkeit, lange Lebensdauer, Regenerierbarkeit etc., welche nicht unmittelbar die Qualität der Chromatierschicht berühren, finden dagegen derzeit kaum Beachtung.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren dagegen wird die Chromatierung nur zur Haftvermittlung benötigt, die Anforderungen an das Aussehen und teilweise auch an den Korrosionsschutz werden vom Lack bzw. von der Kombination galvanisch abgeschiedene Zinkschicht/Lackschicht erfüllt.

Für das erfindungsgemäße Verfahren besonders geeignet ist daher jede übliche Chromatierung, die eine lange Lebensdauer, eine einfache Regenerierbarkeit und einen geringen Chemikalienverbrauch der Chromatierbäder gewährleistet.

Beispielsweise sind Chromatierlösungen, die nur anorganische Komponenten enthalten, besonders geeignet, da sie nach dem aus der DE-PS 31 38 503 bekannten Verfahren regeneriert werden können. Nach der Lehre der DE-PS 31 38 503 werden störende Abbauprodukte aus den Chromatierlösungen mit Hilfe von Ionenaustauschern, Elektrodialyse, Elektrolyse oder chemische Oxidation entfernt, der pH-Wert

oder die Leitfähigkeit werden während des Betriebs gemessen, die Cr^{6+} - und Cr^{3+} -Konzentrationen werden photometrisch bestimmt und nach Maßgabe dieser Analysewerte werden Ergänzungslösungen zugegeben und der Durchfluß durch die Ionenaustauscher bzw. die Trenn-, Austausch-, oder Reaktionsvorrichtungen werden so geregelt, daß die Zusammensetzung der Chromatierlösung in einem vorgegebenen Konzentrationsbereich gehalten wird. Zur Haftvermittlung zwischen galvanisch abgeschiedenem Zink und Elektrotauchlack reichen sehr niedrig konzentrierte Chromatierlösungen aus. Wegen der Ausschleppung der Chromatierlösung mit den chromatierten Metallteilen können sich unerwünschte Abbauprodukte in den Chromatierlösungen nicht bis zu störenden Werten aufkonzentrieren. Auf eine Entfernung der unerwünschten Abbauprodukte, wie sie in der DE-PS 31 38 503 z.B. mit Hilfe von Ionenaustauschern vorgesehen ist, kann daher verzichtet werden; es genügt eine Ergänzung zur Kompensation ausgeschleppter Chromatierlösung.

Erfindungsgemäß können auch die bekannten Chromatierverfahren verwendet werden, die ohne sechswertiges Chrom, also chromatfrei arbeiten. Auch diese Verfahren sind dem Fachmann geläufig und werden beispielsweise in dem vorstehend genannten Buch von T.W. Jelinek beschrieben. Derartige Chromatierungen sind zwar schlecht für Korrosionsschutzzwecke geeignet, sie ergeben jedoch eine gute Haftvermittlung und haben den Vorteil, daß die eingesetzten Bäder umweltfreundlich sind, da sie kein sechswertiges Chrom enthalten. Derartige Bäder enthalten Chrom(III)-Salze, wie beispielsweise Kaliumchromsulfat; sie können Säuren, wie Salpetersäure und Salze, wie Fluoride, beispielsweise Ammoniumhydrogenfluorid, enthalten. Sie können, wie vorstehend beschrieben, allein durch Zugabe von Ergänzungslösung regeneriert werden. Für das erfindungsgemäße Verfahren sind sämtliche üblichen Chromatierungen geeignet. In der Bundesrepublik Deutschland sind die Chromatierverfahren nach der Vorschrift DIN 50960, Teil 1, genormt. Man unterscheidet Farbloschromatierung, Blauschromatierung, Gelbchromatierung, Olivchromatierung sowie auch Schwarzchromatierung. Diese Chromatierungen sind beispielsweise für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet. Nach T. W. Jelinek, "Galvanisches Verzinken", Leuze Verlag 1982, Seite 140 werden bei der Farbloschromatierung Schichtdicken bis zu $0,01 \mu\text{m}$ bei einem Schichtgewicht von $0,03 \text{ mg/dm}^2$, bei der Blauschromatierung Schichtdicken von bis $0,08 \mu\text{m}$ bei einem Schichtgewicht von $0,5$ bis 5 mg/dm^2 , bei der Gelbchromatierung Schichtdicken bis zu $1 \mu\text{m}$ bei Schichtgewichten von 5 bis 20 mg/dm^2 und bei der Olivchromatierung Schichtdicken von bis zu $1,25 \mu\text{m}$ bei einem Schichtgewicht von 20 mg/dm^2 erzielt. Sämtliche dieser Schichtdicken (die sich im angegebenen Zustand jeweils auf Trockenschichtdicken beziehen) sind für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet, wobei es für das erfindungsgemäße Verfahren auch genügt, die dünnen Farblos- bzw. Blauschromatierungen auszubilden, die normalerweise nur für dekorative Zwecke, nicht jedoch für den Korrosionsschutz, eingesetzt werden.

Ein Spülen mit Wasser kann zur Entfernung überschüssiger Chromatierlösung direkt im Anschluß an die Chromatierung günstig sein. Ob ein solcher Spülprozeß durchgeführt wird, hängt von den Konzentrationen der in der Chromatierlösung eingesetzten chemischen Verbindungen und Ionen sowie von der Verfahrensführung ab. Bei einer elektrophoretischen Lackabscheidung sollen möglichst wenig Ionen in das Lackbad verschleppt werden. Sollen die chromatierten Metallteile ohne Verzögerung in das Bad zur Elektrotauchlackierung eingebracht werden, so kann unabhängig von der Zusammensetzung der eingesetzten Chromatierlösung ein Spülprozeß vor der Elektrotauchlackierung besonders günstig sein. Werden die chromatierten Metallteile dagegen durch Besprühen mit Wasser bis zum Einbringen in das Bad zur Elektrotauchlackierung naß gehalten, kann bei geeigneter Zusammensetzung der Chromatierlösung auf einen zusätzlichen Spülprozeß eher verzichtet werden.

Die erfindungsgemäß durch Chromatierung und Naßhalten vorbehandelten Metalloberflächen können durch übliche elektrophoretische Tauchlackierung beschichtet bzw. lackiert werden. Geeignet sind sämtliche üblichen, dem Fachmann geläufige elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel bzw. elektrophoretischen Tauchlackierungsverfahren. Eine Beschränkung bezüglich der einsetzbaren Überzugsmittel bzw. elektrophoretischen Tauchlackierungsverfahren besteht nicht. Von den beiden prinzipiellen Möglichkeiten der elektrophoretischen Tauchlackierung, der Anaphorese und der Kataphorese ist für das erfindungsgemäße Verfahren die Kataphorese, d.h. die kataphoretische Tauchlackierung besonders bevorzugt. Jedoch ist auch die anodische Abscheidung (Anaphorese) geeignet.

Die auf die erfindungsgemäße Weise hergestellten Lackschichten sind glänzend, glatt und porenfrei und ergeben einen ausgezeichneten Korrosionsschutz. Diese Lackschichten können beispielsweise als Grundierungen dienen, auf denen eine konventionelle Weiterverarbeitung mit beispielsweise Füll- und Decklacken erfolgen kann.

Im folgenden ist ein Beispiel für die Behandlung eines verzinkten Stahlblechs nach dem erfindungsgemäßen Verfahrens angegeben.

BEISPIEL:

Ein Stahlblech wurde nach folgenden Verfahrensschritten behandelt:

- Entfetten (mit Lösungsmittel oder wäßrig-alkalisch); Spülen
- 5 - Beizen (mit Mischsäure oder Schwefelsäure); Spülen
- elektrolytisch Entfetten; Spülen
- galvanisch Verzinken (cyanidisch, alkalisch oder sauer); Spülen
- Aufhellen (10 s; 3g/l HNO₃); Spülen kann entfallen
- Chromatieren (1-3 min), Spülen ; nicht trocknen;
- 10 - kataphoretisches Tauchlackieren mit einem handelsüblichen Elektrotauchlack; Spülen mit Wasser
- Trocknen, Einbrennen

Bei diesem Beispiel hat das Chromatierbad folgende Zusammensetzung:

- 1 - 5g/l H₂CrO₄
- 2 - 10 g/l Zn(NO₃)₂
- 15 pH ca. 2,5; eingestellt mit ZnO oder NaOH

Die Chromatierschicht ist nahezu transparent und führt zu sehr guter Haftung der Lackschicht. Die Lackschicht ist glänzend, glatt, eben, porenfrei und ergibt einen guten Korrosionsschutz.

Die Chromatierlösung zeigt keine Selbstersetzung. Da zudem die Auflösung von Zink (und Eisen an den nichtverzinkten Bereichen) während des Chromatiervorganges sehr gering ist, reichern sich Abbauprodukte nicht bis zu einer störenden Konzentration an; eine Reinigung der Lösung mittels Kationenaustauscher erübrigt sich somit. Für den Dauerbetrieb ist es zweckmäßig, kontinuierlich die ausgeschleppten Badbestandteile zu ergänzen und den pH-Wert konstant zu halten (von Hand nach Analyse oder vollautomatisch und kontinuierlich entsprechend DE-PS 31 38 503).

25

Beispiel für eine chromatfreie Chromatierlösung	
Ammoniumhydrogenfluorid (NH ₄)HF ₂	2,0 g/l
Salpetersäure	4,0 g/l
Kaliumchromsulfat KCr(SO ₄) ₂ ×12H ₂ O	3,0 g/l

30

35 **Ansprüche**

1. Verfahren zur elektrophoretischen Tauchlackierung chromatierbarer Metalloberflächen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Metalloberflächen durch Chromatieren vorbehandelt werden und die chromatierten Metalloberflächen von der Chromatierung bis zum Einbringen in das Bad zur elektrophoretischen Tauchlackierung naß gehalten werden.

40

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die frisch chromatierten Metalloberflächen ohne Verzögerung mit noch nassen Oberflächen in das Bad zur elektrophoretischen Tauchlackierung eingebracht werden, bis zum Einbringen in das Bad zur elektrophoretischen Tauchlackierung mit Wasser besprüht werden oder in Luft mit hoher relativer Feuchte gelagert werden.

45

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrophoretische Tauchlackierung kataphoretisch erfolgt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3 dadurch gekennzeichnet, daß die frisch chromatierten Metalloberflächen direkt nach der Chromatierung mit Wasser gespült werden.

50

5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzeugung der Chromatierschicht eine Chromatierlösung eingesetzt wird, welche nur anorganische Komponenten enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Chromatierlösung eine wäßrige Lösung eingesetzt wird, die Chromsäure und gegebenenfalls Salze des zu chromatierenden Metalls enthält.

55

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Chromatierlösung niedrige Konzentrationen der anorganischen Bestandteile, insbesondere weniger als 10 g/l H₂CrO₄ und weniger als 0,1 mol/l an gegebenenfalls in der Chromatierlösung vorhandenen Salzen des zu chromatierenden Metalls enthält.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Chromatierlösung allein durch Zugabe

von Ergänzungslösungen regeneriert wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine Ergänzungslösung aus konzentrierter Chromsäure zur Einstellung der gewünschten Konzentration an CrO_4^{2-} eingesetzt wird, und gegebenenfalls eine zweite Ergänzungslösung, die Salzsäure, Salpetersäure und/oder Flußsäure, sowie Chlorid, Nitrat
5 und/oder Fluorid des zu chromatierenden Metalls enthält, zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes eingesetzt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Chromatierung ohne Einsatz von Chrom(VI) durchgeführt wird.

11. Verwendung von nach der Herstellung im naßen Zustand gehaltenen Chromatierschichten als
10 Haftvermittler bei der elektrophoretischen Tauchlackierung von chromatierbaren Metalloberflächen.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 89118116.6
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.) ⁵
X	GB - A - 1 242 435 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) * Ansprüche; Seite 3, Zeilen 33-44 *	1	C 25 D 13/20 B 05 D 3/10 C 23 C 22/00 C 23 F 11/00
X	DERWENT ACCESSION NR. 85-149 983, Questel Tele- systemes (WPIL) DERWENT PUBLICATIONS LTD., London * Abstract * & JP-A-60-082 696 (SHIMIZU SYOUJI)	1	
X	DERWENT ACCESSION Nr. 85-009 541, Questel Tele- systemes DERWENT PUBLICATIONS LTD., London * Abstract * & JP-A-59-208 098 (SHIMIZU SHOJI)	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) ⁵
			C 25 D B 05 D C 23 C C 23 F
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
WIEN	16-11-1989	PAMMINGER	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN		E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist:	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund			
O : mündliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überein- stimmendes Dokument	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			