



(11) **EP 0 948 666 B2**

(12) **NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

- | | |
|--|--|
| (45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
26.09.2007 Patentblatt 2007/39 | (51) Int Cl.:
C23C 22/78 (2006.01) |
| (45) Hinweis auf die Patenterteilung:
19.03.2003 Patentblatt 2003/12 | (86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP1997/007100 |
| (21) Anmeldenummer: 97954820.3 | (87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 1998/029580 (09.07.1998 Gazette 1998/27) |
| (22) Anmeldetag: 18.12.1997 | |

(54) **VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG METALLISCHER OBERFLÄCHEN**
METHOD FOR TREATING METALLIC SURFACES
PROCEDE DE TRAITEMENT DE SURFACES METALLIQUES

- | | |
|---|--|
| (84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB IT LI LU NL SE | <ul style="list-style-type: none">• JUNG, Christian
D-96173 Oberhaid (DE)• MÄGE, Iris
D-01129 Dresden (DE)• RUDOLPH, Jürgen
D-67591 Mörsstadt (DE)• SEBRALLA, Lars
D-63486 Bruchköbel (DE)• STRATMANN, Martin
D-91077 Neukirchen-Brand (DE) |
| (30) Priorität: 28.12.1996 DE 19654642 | |
| (43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.10.1999 Patentblatt 1999/41 | |
| (73) Patentinhaber: Chemetall GmbH
60487 Frankfurt (DE) | |
| (72) Erfinder: <ul style="list-style-type: none">• ADLER, Hans-Jürgen, P.
D-01795 Pirna (DE)• BRAM, Christian
D-55278 Udenheim (DE)• FESER, Ralf
D-58644 Iserlohn (DE)• JÄHNE, Evelin
D-01458 Ottendorf-Okrilla (DE) | (74) Vertreter: Hübner, Günter et al
c/o Chemetall GmbH
Patente, Marken & Lizenzen
Trakehner Strasse 3
60487 Frankfurt (DE) |
| | (56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 2 614 234 DE-A- 3 137 525
DE-A- 4 133 102 US-A- 3 634 146
US-A- 5 059 258 |
-

EP 0 948 666 B2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Behandlung metallischer Oberflächen, die aus Zink, Magnesium oder Aluminium oder aus den Legierungen- des Zinks, des Magnesiums oder des Aluminiums bestehen und auf die nach der Behandlung Lacke, Kunststoffschichten, Anstriche, Dichtungsmassen oder Klebstoffe aufgebracht werden.

[0002] Es ist bekannt, daß die Korrosion von polymerbeschichteten, metallischen Oberflächen auf elektrochemische Reaktionen an der Phasengrenze Metall / Polymer zurückzuführen ist. Bei vielen in der Technik angewendeten Beschichtungsverfahren werden daher Metalloberflächen vor dem Auftragen einer Lack- oder Kunststoffschicht mit einer anorganischen Konversionsschicht (z.B. Zinkphosphat) überzogen. Durch Konversionsbehandlung mittels schichtbildender Phosphatierung oder Chromatierung wird die metallische Oberfläche passiviert und für die sich meist anschließende Beschichtung mit einem Lack oder mit einem Kunststoff vorbereitet.

[0003] Die Konversionsbehandlung von Aluminiumoberflächen erfolgt auch heute noch durch Gelbchromatierung, wobei eine saure Chromatlösung mit einem pH-Wert von 1 bis 2 verwendet wird, durch die sich auf dem Aluminium eine Schutzschicht ausbildet. Die Schutzschicht besteht aus einem unlöslichen

Aluminium-Chrom-(III)-Mischoxid und bewirkt die hohe Passivität der Oberfläche gegen Korrosion. Der in der Oxidschicht deponierte Restgehalt unverbrauchter Chromationen bewirkt zusätzlich einen Selbstheilungseffekt bei einer beschädigten Lack- oder Kunststoffbeschichtung. Die Gelbchromatierung von Aluminiumoberflächen hat allerdings den Nachteil, daß sie gegenüber einer Lack- und Kunststoffschicht nur unzureichende haftungsvermittelnde Eigenschaften aufweist. Es kommt hinzu, daß Chromationen aus freibewitterten Schichten in nachteiliger Weise ausgewaschen werden.

[0004] Als Alternative zur Chromatierung wurde ein Verfahren entwickelt, daß mit Zirkonsalzen, Fluoriden, Phosphaten und organischen Polymeren (z.B. Polyacrylate und Polyvinylalkohole) arbeitet. Mit diesem Verfahren werden auf Aluminiumoberflächen Schichten gebildet, die dem Substrat einen gewissen Korrosionsschutz und ein recht gutes Haftungsvermögen für Lack- und Kunststoffbeschichtungen verleihen. Allerdings ist der erzielte Korrosionsschutz nicht immer befriedigend.

[0005] Es hat auch nicht an Versuchen gefehlt, metallische Oberflächen aus Zink, Magnesium, Aluminium und deren Legierungen durch Behandlung mit organischen Substanzen für das Aufbringen von Lack- und Kunststoffbeschichtungen optimal auszurüsten.

[0006] So ist aus der DE-A 31 37 525 ein Verfahren zur Korrosionshemmung in einem wässrigen System bekannt, bei dem das wässrige System wenigstens ein wasserlösliches anorganisches Nitrit und wenigstens eine organische Diphosphonsäure oder wenigstens ein Salz der Diphosphonsäure enthält. Die Diphosphonsäure liegt im wässrigen System mit einer Konzentration von 0,1 bis 20 ppm vor. Mit dem bekannten wässrigen System sollen insbesondere Korrosionsprobleme in Kühlsystemen vermieden werden. Im wässrigen System sind besonders die Hydroxyethylidendiphosphonsäure und deren anorganische Salze bevorzugt.

[0007] Aus der EP-A 0 012 909 ist bekannt, daß Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren und deren Salze eine ausgeprägte korrosionsinhibierende Wirkung haben und als Korrosionsinhibitoren verwendet werden können. Zur Korrosionsinhibition können sie einzeln, untereinander kombiniert oder zusammen mit anderen bekannten Korrosionsinhibitoren eingesetzt werden. Die Verbindungen werden zur Korrosionsinhibition im allgemeinen wässrigen, wässrig-alkoholischen, alkoholischen und/oder ölhaltigen Medien zugesetzt. Beispielsweise können sie als Korrosionsinhibitoren in Wärmeträgern von Kühl- oder Heizkreisläufen, Kühlschmierstoffen, Mineralölen oder Sparbeizen eingesetzt werden. Durch Zusatz der Verbindungen und/oder deren Salzen zu den genannten Medien oder Kreislaufflüssigkeiten wird die Korrosion von Metallen, insbesondere von Kupfer und dessen Legierungen, verhindert. Die Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren enthalten eine Phosphonsäuregruppe, einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, bivalenten, ggf. substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen und einen substituierten Benzimidazolrest, wobei der geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffrest und der Benzimidazolrest über die Position 2 des Benzimidazolrestes miteinander verknüpft sind.

[0008] Aus der US-A 4 351 675 ist eine wäßrige Lösung zur Behandlung von Zink, Zinklegierungen oder Cadmium bekannt, die Salpetersäure, ein Oxidationsmittel (H_2O_2 , Nitrat, Nitrit, Chlorat) und eine Diphosphonsäure enthält, wobei die beiden Phosphonsäuregruppen über ein Kohlenstoffatom miteinander verbunden sind, das außerdem eine OH-Gruppe und einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen aufweist.

[0009] DE-AS 1 013 814 lehrt Einkomponenten-Reaktionsgrundierlösungen (Einkomponenten-"Wash-Primer") für die Verbesserung der Bedruckbarkeit von Aluminiumfolien, die neben hydroxylgruppenhaltigem acetalisierten Kunstharz als Bindemittel eine oder zwei sauerstoffhaltige anorganische Säuren in hydroxylgruppenhaltigen Lösungsmitteln und 0,1 bis 5 % eines Zusatzes von organischen hydroxylgruppenhaltigen Säuren oder Estern wie z.B. von Oxybuttersäure oder Weinsäure enthalten.

[0010] Schließlich ist aus der US-A 5 059 258 ein Verfahren bekannt, bei dem zunächst auf einem Aluminiumsubstrat bei einem pH-Wert von 2 bis 14 eine Schicht aus Aluminiumhydroxid erzeugt wird und bei dem danach auf der Aluminiumhydroxidschicht durch Behandlung mit einer organischen Phosphinsäure oder einer organischen Phosphonsäure eine weitere Schicht abgeschieden wird. Der organische Rest der Phosphin- und Phosphonsäure enthält jeweils 1 bis

10 organische Gruppen und 1 bis 30 C-Atome. Im Molekül der organischen Phosphin- und Phosphonsäuren sind 1 bis 10 Phosphin- und Phosphonsäure-Gruppen enthalten. Zur Erzeugung der Hydroxidschicht wird eine wäßrige Lösung verwendet, in der Amine, Aminalkohole, Alkalihydroxide, Erdalkalihydroxide, Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonate oder Ammoniak enthalten sind.

[0011] Zur Erzeugung der zweiten Schicht wird eine Lösung verwendet, in der die Phosphin- und Phosphonsäuren in einer Konzentration von 0,001 mol/l bis zur Sättigungskonzentration vorliegen und die als Lösungsmittel Wasser, einen Alkohol oder ein organisches Lösungsmittel enthält. Die Phosphin- und Phosphonsäuren enthalten als organische Gruppen beispielsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, organische Säuren, Aldehyde, Ketone, Amine, Amide, Thioamide, Imide, Lactame, Aniline, Piperidine, Pyridine, Kohlehydrate, Ester, Lactone, Ether, Alkene, Alkohole, Nitrile, Oxime, Silikone, Harnstoffe, Thioharnstoffe, perfluorierte organische Gruppen, Silane und Kombinationen dieser Gruppen. Die zweite Schicht soll auf dem Substrat insbesondere als guter Haftvermittler für Lack- und Kunststoffbeschichtungen sowie für Anstriche wirken.

[0012] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu schaffen, gemäß dem metallische Oberflächen, die aus Zink, Magnesium oder Aluminium oder aus den Legierungen des Zinks, des Magnesiums oder des Aluminiums bestehen, behandelt werden, um den metallischen Oberflächen insbesondere ein gutes Haftungsvermögen für Lacke, Kunststoffschichten, Anstriche, Dichtungsmassen und Klebstoffe zu verleihen und die metallischen Oberflächen gegen Korrosion zu schützen.

[0013] Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die metallischen Oberflächen bei 10 bis 100°C durch Tauchen, Spritzen oder Walzen mit einer wäßrigen Lösung behandelt werden, die einen pH-Wert von 2 bis 13 hat und 10^{-5} bis 1 mol/l einer oder mehrerer Verbindungen des Typs XYZ enthält, wobei Y eine unverzweigte geradkettige Alkyl-Gruppe mit 10 bis 20 C-Atomen ist, wobei X eine COOH- , $\text{HSO}_3\text{-}$, $\text{HSO}_4\text{-}$, $(\text{OH})_2\text{PO-}$, $(\text{OH})_2\text{PO}_2\text{-}$, $(\text{OH})(\text{OR}')\text{PO}$ oder $(\text{OH})(\text{OR}')\text{PO}_2\text{-}$ Gruppe ist, wobei Z eine OH- , SH- , $\text{NH}_2\text{-}$, NHR'- , CN- , $\text{CH}=\text{CH}_2\text{-}$, OCN- , Epoxy-, $\text{CH}_2=\text{CR'-COO-}$, Acrylsäureamid-, $(\text{OH})_2\text{PO-}$, $(\text{OH})_2\text{PO}_2\text{-}$, $(\text{OH})(\text{OR}')\text{PO-}$ oder $(\text{OH})(\text{OR}')\text{PO}_2\text{-}$ Gruppe ist und wobei R' eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, wobei R" ein H-Atom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, und wobei die Gruppen X und Z an die Gruppe Y jeweils in deren Endstellung gebunden sind, wobei die wäßrige Lösung nicht als Kunstharz enthaltende Reaktionsgrundierlösung (Einkomponenten-"Wash-Primer") auf Aluminiumfolien verwendet wird.

[0014] Die Wirkung des erfindungsgemäßen Verfahrens beruht auf der Fähigkeit der Verbindungen XYZ, sich spontan zu organisieren und auf metallischen Oberflächen sehr dünne, geschlossene Filme auszubilden, wobei insbesondere eine Orientierung der sauren Gruppen in Richtung der metallischen Oberfläche erfolgt und zwischen den auf der metallischen Oberfläche befindlichen Hydroxylgruppen sowie den sauren Gruppen der Verbindung XYZ eine chemische Bindung entsteht. Die Struktur der Verbindungen XYZ wurde erfindungsgemäß so gewählt, daß sich sowohl eine reaktive Anbindung des dünnen Films an die Metalloberfläche als auch an die Matrix von Lacken, Kunststoffbeschichtungen, Anstrichen, Dichtungsmassen und Klebstoffen ergibt. Die geradkettige organische Gruppe Y wirkt als "Abstandhalter" zwischen den Gruppen X und Z; sie verleiht der Verbindung XYZ quasi die Eigenschaften eines Tensids, da die organische Gruppe Y hydrophobe Eigenschaften aufweist. Die Gruppe Z verleiht der beschichteten Oberfläche eine gute Benetzbarkeit und Reaktivität gegenüber Lacken, Kunststoffbeschichtungen, Anstrichen, Dichtungsmassen und Klebstoffen. Wenn auf die dünnen Filme Lacke, Kunststoffbeschichtungen, Anstriche, Dichtungsmassen und Klebstoffe aufgebracht werden, bleiben die vorteilhaften Eigenschaften der dünnen Filme auch unter der Einwirkung korrosiver Medien erhalten, so daß die metallischen Oberflächen gegen Korrosion geschützt sind. Die reaktive Gruppe Z sollte insbesondere auf die einzelnen Lacke abgestimmt sein.

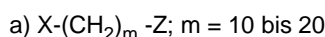
[0015] In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß in der wäßrigen Lösung 0,1 bis 50 % des Wassers durch einen Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen, durch Aceton, durch Dioxan oder durch Tetrahydrofuran ersetzt sind. Diese organischen Lösungsmittel bewirken eine höhere Löslichkeit der Verbindungen XYZ, bei denen es sich in der Regel um größere Moleküle handelt, deren Löslichkeit in reinem Wasser nicht sehr hoch ist. Andererseits enthält die Lösung immer eine große Menge an Wasser, so daß auch bei Anwesenheit organischer Lösungsmittel noch von einem wäßrigen System gesprochen werden kann.

[0016] Nach der Erfindung ist es besonders vorteilhaft, wenn die wäßrige Lösung eine oder mehrere Verbindungen des Typs XYZ in einer Konzentration enthält, die im Bereich der kritischen Mizellbildungskonzentration liegt. Die kritische Mizellbildungskonzentration cmc ist eine für das jeweilige Tensid charakteristische Konzentration, bei der die Aggregation der Tensidmoleküle zu Mizellen einsetzt. Die Aggregation ist reversibel. Unterhalb der cmc, d. h. beim Verdünnen der Lösungen, zerfallen die Mizellen wieder in monomere Tensidmoleküle. Der Zahlenwert der cmc hängt für jedes Tensid von seiner Konstitution sowie von äußeren Parametern, wie Ionenstärke, Temperatur und Konzentration von Additiven, ab. Als Methoden zur Bestimmung der cmc eignen sich u. a. Oberflächenspannungsmessungen. Dabei wird mit Hilfe der Ring- oder Plattenmethode die Oberflächenspannung δ einer Tensidlösung in Abhängigkeit von ihrer Konzentration c bei konstanter Temperatur bestimmt. Die cmc erkennt man als Knickpunkt in der Meßkurve $\delta = f(\lg c)$. Beispiele zur Bestimmung der cmc verschiedener Tenside finden sich in "Die Tenside" Hrsg. v. Kosswig und Stache, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1993.

[0017] Nach der Erfindung hat es sich besonders bewährt, wenn die wäßrige Lösung einen Entschäumer und/oder einen Lösungsvermittler jeweils in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-% enthält. Der Entschäumer erleichtert die Handhabung der erfindungsgemäßen Lösung, die aufgrund der Tenseideigenschaften der Verbindungen XYZ zur Schaumbildung neigt. Der Lösungsvermittler begrenzt in vorteilhafter Weise die Verwendung organischer Lösungsmittel und begünstigt die Verwendung von reinem Wasser. Sowohl als Entschäumer als auch als Lösungsvermittler können beispielsweise Aminoalkohole verwendet werden.

[0018] Nach der Erfindung hat es sich in einigen Fällen bewährt, wenn die Verbindungen des Typs XYZ in der wäßrigen Lösung als Salze vorliegen. Die Salze sind in der Regel besser löslich als die Verbindungen selbst, und außerdem sind die gelösten Salze sehr stabil, so daß die Handhabung der erfindungsgemäßen Lösung durch die Verwendung der Salze der Verbindungen XYZ verbessert wird. In der Praxis werden insbesondere die Natrium- und Kaliumsalze eingesetzt.

[0019] Gemäß der Erfindung ist Y eine unverzweigte, geradkettige Alkylgruppe mit 10 bis 20 C-Atomen. Alle erfindungsgemäßen Gruppen Y sind also durch eine geradkettige, unverzweigte Molekülstruktur gekennzeichnet, die bestens geeignet ist, als "Abstandhalter" zwischen den Gruppen X und Z zu wirken. Die Gruppen Y können also erfindungsgemäß folgende Struktur haben:



[0020] Nach der Erfindung ist es besonders vorteilhaft, wenn Y eine unverzweigte, geradkettige Alkylgruppe mit 10 bis 12 C-Atomen ist. Diese Gruppen Y verleihen den erfindungsgemäßen Verbindungen XYZ sehr gute haftvermittelnde Eigenschaften für Lacke und andere organische Beschichtungen. Ferner ist es besonders vorteilhaft, wenn X eine $(\text{OH})_2\text{PO}_2^-$ oder $(\text{OH})(\text{OR}')\text{PO}_2^-$ -Gruppe ist und wenn Z eine $(\text{OH})_2\text{PO}_2^-$, $(\text{OH})(\text{OR}')\text{PO}_2^-$, $\text{OH}-$, $\text{SH}-$, $\text{NHR}'-$, $\text{CH}=\text{CH}_2-$ oder $\text{CH}_2=\text{CR}''-\text{COO}-$ Gruppe ist. Verbindungen des Typs XYZ, die mit den vorgenannten Gruppen X und Z ausgestattet sind, haben ebenfalls gute haftvermittelnde Eigenschaften für Lacke und Kunststoffbeschichtungen und gehen darüber hinaus mit den metallischen Oberflächen eine feste chemische Bindung ein.

[0021] Wäßrige Lösungen, welche die nachfolgend genannten Verbindungen des Typs XYZ enthalten, haben sehr gute haftvermittelnde und korrosionshemmende Eigenschaften: 1-Phosphonsäure-12-mercaptododecan, 1-Phosphonsäure-12-(N-ethylamino)dodecan, 1-Phosphonsäure-12-Dodecan, 1,10-Decandiphosphonsäure, 1,12-Dodecandiphosphonsäure, 1-Phosphorsäure-12-Hydroxydodecan, 1-Phosphorsäure-12(N-ethylamino)dodecan, 1-Phosphorsäure-12-mercaptododecan, 1,10-Decandiphosphorsäure, 1,12-Dodecandiphosphorsäure, 1-Phosphorsäure-12-Acryloyldodecan. Diese Verbindungen gehen mit den metallischen Oberflächen über die Phospon- und Phosphorsäure-Gruppe eine Bindung ein und wirken sowohl durch ihre aliphatische Gruppe als auch durch ihre funktionelle Gruppe Z als Haftvermittler gegenüber den verschiedenen organischen Bestandteilen der Lacke, der Kunststoffbeschichtungen, der Anstriche, der Dichtungsmassen und der Klebstoffe.

[0022] In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß die wäßrige Lösung durch das an sich bekannte Tauchen, Spritzen oder Walzen bei 10 bis 100°C auf die metallischen Oberflächen aufgebracht wird, wobei die Tauchzeit 5 Sekunden bis 20 Minuten, die Spritzzeit 5 Sekunden bis 15 Minuten und die Walzzeit 2 bis 120 Sekunden beträgt. Es hat sich gezeigt, daß auf den metallischen Oberflächen ein dünner Film entsteht, wenn die wäßrige Lösung durch Tauchen, Spritzen oder Walzen aufgebracht wird, wobei eine Spülung der behandelten metallischen Oberflächen nicht unbedingt erforderlich ist, aber vorteilhaft sein kann.

[0023] Nach der Erfindung ist vorgesehen, daß die metallischen Oberflächen vor dem Aufbringen der wäßrigen Lösung alkalisch und/oder sauer gebeizt sowie danach mit Wasser gespült werden. Das verwendete Wasser kann entsalzt oder nicht entsalzt sein. Die aus Zink, Magnesium, Aluminium und deren Legierungen bestehenden metallischen Oberflächen sind stets von oxidischen Schichten bedeckt und zusätzlich durch die oberflächliche Adsorption von Kohlendioxid, Wasser und/oder Kohlenwasserstoffen kontaminiert. Diese kontaminierten Deckschichten sind nicht in der Lage, Lacke, Kunststoffbeschichtungen, Anstriche, Dichtungsmassen und Klebstoffe dauerhaft zu binden und einen langfristigen Korrosionsschutz zu gewährleisten. Daher werden die metallischen Oberflächen in der erfindungsgemäßen Weise vor der Behandlung mit der wäßrigen Lösung gereinigt.

[0024] In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß die metallischen Oberflächen, auf welche die wäßrige Lösung durch Tauchen oder Spritzen aufgebracht wurde, danach mit Wasser gespült und gegebenenfalls im Stickstoff- oder Luftstrom getrocknet werden, wobei die Temperatur des Stickstoff- oder Luftstroms 15 bis 150°C beträgt. Durch das Spülen und Trocknen wird die Ausbildung des dünnen Films auf den metallischen Oberflächen nicht behindert. Das zum Spülen verwendete Wasser kann entsalzt oder nicht entsalzt sein.

[0025] Es ist besonders vorteilhaft, wenn das erfindungsgemäße Verfahren zur Behandlung metallischer Oberflächen eingesetzt wird, auf die anschließend ein kathodischer oder anodischer Elektrotauchlack, ein Pulverlack, ein Coil-Coating-Lack, ein lösungsmittelarmer High-Solid-Lack oder ein mit Wasser verdünnter Lack aufgebracht wird. Bei allen Lackierverfahren hat sich die Vorbehandlung der metallischen Oberflächen mit der erfindungsgemäßen wäßrigen Lösung besonders bewährt.

[0026] Der Gegenstand der Erfindung wird nachfolgend anhand mehrerer Ausführungsbeispiele näher erläutert:

Beispiel 1:

5 Verfahren

[0027] Als Substrat werden Bleche verwendet, die aus der Legierung AlMg1 bestehen.

a) Tauchverfahren

10

[0028] Zunächst werden die Bleche bei Raumtemperatur während 3 Minuten in eine alkalische Beizlösung getaucht, die 32 g/l NaOH und 8 g/l Na₂CO₃ enthält. Anschließend wird mit entsalztem Wasser gespült. Danach werden die alkalisch gebeizten Bleche während 3 Minuten bei 40°C in eine saure Beizlösung getaucht, die 10 g/l H₂ SO₄ und 33 g/l H₂ O₂ enthält. Anschließend wird mit entsalztem Wasser gespült. Schließlich werden die gebeizten Bleche bei 40°C während 3 Minuten in die erfindungsgemäße wässrige Lösung getaucht, welche die erfindungsgemäße Verbindung XYZ in einer Konzentration von ca. 10⁻³ mol/l enthält. Anschließend erfolgt eine Spülung mit entsalztem Wasser und eine Trocknung bei Raumtemperatur im Stickstoffstrom.

15

b) Spritzverfahren

20

[0029] Die Bleche werden zunächst bei 65°C während 10 Sekunden mit einer alkalischen Beizlösung besprüht, die 10 g/l Bonder V338M® enthält. Anschließend werden die Bleche durch Besprühen mit Wasser gespült. Danach werden die alkalisch gebeizten Bleche bei 50°C während 30 Sekunden mit einer sauren Beizlösung besprüht, die 16 g/l Bonder V450M® enthält. Anschließend werden die gebeizten Bleche durch Besprühen mit entsalztem Wasser gespült. Schließlich werden die Bleche mit der erfindungsgemäßen wässrigen Lösung bei 40°C während 30 Sekunden besprüht. Es folgt eine Spülung mit entsalztem Wasser und eine Trocknung im Luftstrom bei Raumtemperatur. Die erfindungsgemäße Verbindung XYZ liegt in der wässrigen Lösung in einer Konzentration von ca. 10⁻³ mol/l vor. (® eingetragene Marke der Metallgesellschaft AG, Frankfurt/Main, DE)

25

c) Walzverfahren (Rollcoating)

30

[0030] Zunächst werden die Bleche entsprechend dem Spritzverfahren alkalisch und sauer gebeizt sowie gespült. Anschließend wird die erfindungsgemäße wässrige Lösung auf die Bleche während zwei Sekunden bei Raumtemperatur aufgewalzt, wobei die Walze mit 25 U/Minute gefahren wird. In der erfindungsgemäßen wässrigen Lösung liegt die Verbindung XYZ in einer Konzentration von ca. 10⁻³ mol/l vor. Nach dem Aufwalzen der wässrigen Lösung werden die Bleche im Umluftofen bei 105°C getrocknet.

35

d) Verbindungen des Typs XYZ

[0031] Zur Durchführung der Verfahrensvarianten wurden u. a. wässrige Lösungen verwendet, die folgende Verbindungen XYZ enthielten:

40

1-Phosphonsäure-12-(N-ethylamino)-dodecan

1-Phosphorsäure-12-Hydroxydodecan

45

1,12-Dodecandiphosphonsäure

e) Lackierverfahren

[0032] Die mit der erfindungsgemäßen wässrigen Lösung behandelten Bleche wurden nach verschiedenen Verfahren lackiert. Es wurde sowohl ein kathodischer Elektrotack als auch ein Pulverlack als auch ein Polyesterlack verwendet. Der Elektrotack wurde bei einer Spannung von ca. 250 Volt auf den Blechen elektrolytisch abgeschieden und anschließend während 22 Minuten bei 180°C getrocknet. Der Pulverlack wurde auf die Bleche durch elektrostatisches Sprühen aufgebracht und anschließend bei 200°C während 10 Minuten getrocknet. Das Polyesterlack-System bestand aus einem Primer und einem Decklack. Beide Komponenten wurden auf die Bleche durch Rakeln aufgebracht. Der Primer hatte eine Schichtdicke von 5 µm, während der Decklack eine Schichtdicke von 25 µm aufwies. Die Einbrenntemperaturen betrugen für den Primer 216°C und für den Decklack 241°C.

50

55

Beispiel 2:

Prüfungsergebnisse

[0033] In der nachfolgenden Tabelle sind die Prüfungsergebnisse enthalten, die bei Verwendung unterschiedlicher erfindungsgemäßer Substanzen gemessen wurden. Die Substanzen lagen in den erfindungsgemäßen Lösungen in einer Konzentration von ca. 10^{-3} mol/l vor. Der mit Essigsäure verstärkte Salzsprühtest ESS zeigt, daß die erfindungsgemäß hergestellten dünnen Filme einen sehr guten Unterwanderungsschutz gegenüber den Vergleichsblechen gewährleisten; von den Vergleichsblechen ist nur das chromatierte Blech ausreichend gegen Korrosion geschützt. Der T-Bend-Test, der unter der T_0 -Bedingung durchgeführt wurde, sowie der Gitterschnitt mit Erichsentiefung zeigen, daß die Lackhaftung auf den erfindungsgemäß behandelten Blechen besser ist als auf den Vergleichsblechen. Insgesamt sind also die mit der Erfindung erzielten Ergebnisse überraschend gut, da sie dem mit der Chromatierung erzielten Ergebnis bezüglich der Korrosionsbeständigkeit gleichwertig und bezüglich der Lackhaftung deutlich überlegen sind.

[0034] Durch winkelabhängige Röntgenphotoelektronenspektroskopie (ARXPS) wurde die Orientierung der Moleküle der Verbindungen des Typs XYZ bestimmt. Durch die sehr begrenzte Ausdringtiefe der charakteristischen Photoelektronen ermöglicht die winkelaufgelöste Röntgenphotoelektronenspektroskopie in Abhängigkeit vom Winkel α eine unterschiedliche Informationstiefe der Spektraldaten. So liegt die Informationstiefe bei kleinen Winkeln im Bereich von ca. 1 nm und bei größeren Winkeln im Bereich bis ca. 10 nm. Dies erlaubt es, die Orientierung der Moleküle zu bestimmen. Diese Methode ist zum Beispiel in der Veröffentlichung von Briggs, Practical Surface Analysis, 1990, Wiley & Sons, Chichester, beschrieben. Figur 1 zeigt das Röntgenphotoelektronenspektrum des 1-Phosphorsäure-12-(N-ethylamino)-dodecans auf der Legierung AlMg1, in dem das XPS-Intensitätsverhältnis N/P in Abhängigkeit vom Winkel α dargestellt ist, wobei N die Intensität des N1s-Peaks der Aminogruppe und P der P2s-Peak der Phosphorsäuregruppe ist und wobei die Abkürzung XPS für den Begriff Röntgenphotoelektronenspektroskopie steht. Das Spektrum beweist, daß die Phosphorsäuregruppe an die Metalloberfläche anbindet und die Aminogruppe von der Metalloberfläche abgewandt ist.

Tabelle

Verbindung	T-Bend-Test (TO) Abgeplatzte Fläche nach LPV 75 [%]	ESS-Test nach DIN 50021 ESS Unterwanderung	Gitterschnitt mit Erichsentiefung nach ISO 1520	Filiform- Test nach DIN 65472 [mm]
ADPS	1	< 1	0	--
AUDS	10	1	0	--
HDLS	10	1	0	--
HDPS	10	< 1	--	< 1
DDPS	0	< 1	0	< 1
Vergleichs blech				
O	100	8	0	5
G	85	4	5	4
P	10	3	1	< 1
C	25	< 1	2	< 1
ADPS $C_2H_5NH-(CH_2)_{12}-PO(OH)_2$ AUDS = $NH_2-(CH_2)_{10}-COOH$ HDLS = $OH-(CH_2)_{11}-COOH$ HDPS = $(OH)_2PO_2-(CH_2)_{12}-OH$ DDPS = $(OH)_2PO-(CH_2)_{12}-PO(OH)_2$ O = AlMg1 Originalblech G = AlMg1, alkalisch/sauer gebeizt P = AlMg1, phosphatiert C = AlMg1, chromatiert LPV = Labor-Pruf-Vorschriften, betriebsintern				

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung metallischer Oberflächen, die aus Zink, Magnesium oder Aluminium oder aus den Legierungen des Zinks, des Magnesiums oder des Aluminiums bestehen und auf die nach der Behandlung Lacke, Kunststoffschichten, Anstriche, Dichtungsmassen oder Klebstoffe aufgebracht werden, **dadurch gekennzeichnet, daß** die metallischen Oberflächen bei 10 bis 100 °C durch Tauchen, Spritzen oder Walzen mit einer wäßrigen Lösung behandelt werden, die einen pH-Wert von 2 bis 13 hat und 10^{-5} bis 1 mol/l einer oder mehrerer Verbindungen des Typs XYZ enthält, wobei Y eine unverzweigte geradkettige Alkyl-Gruppe mit 10 bis 20 C-Atomen ist, wobei X eine COOH- , HSO_3^- , HSO_4^- , $(\text{OH})_2\text{PO-}$, $(\text{OH})_2\text{PO}_2^-$, $(\text{OH})(\text{OR}')\text{PO-}$ oder $(\text{OH})(\text{OR}')\text{PO}_2^-$ -Gruppe ist, wobei Z eine OH- , SH- , NHR' , CN- , CH=CH_2 , OCN- , Epoxy-, $\text{CH}_2=\text{CR}''\text{-COO-}$, Acrylsäureamid-, $(\text{OH})_2\text{PO-}$, $(\text{OH})_2\text{PO}_2^-$, $(\text{OH})(\text{OR}')\text{PO-}$ oder $(\text{OH})(\text{OR}')\text{PO}_2^-$ -Gruppe ist, wobei R' eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, wobei R'' ein H-Atom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, und wobei die Gruppen X und Z an die Gruppe Y jeweils in deren Endstellung gebunden sind, wobei die wäßrige Lösung nicht als Kunstharz enthaltende Reaktionsgrundierung (Einkomponenten-"Wash-Primer") auf Aluminiumfolien verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** in der wäßrigen Lösung 0,1 bis 50 % des Wassers durch einen Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen, durch Aceton, durch Dioxan oder durch Tetrahydrofuran ersetzt sind.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die wäßrige Lösung eine oder mehrere Verbindungen des Typs XYZ in einer Konzentration enthält, die im Bereich der kritischen Mizellbildungskonzentration liegt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die wäßrige Lösung einen Entschäumer und/oder einen Lösungsvermittler jeweils in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-% enthält.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Verbindungen des Typs XYZ in der wäßrigen Lösung als Salze vorliegen.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** Y eine unverzweigte, geradkettige Alkylgruppe mit 10 bis 12 C-Atomen ist.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** X eine $(\text{OH})_2\text{PO}_2^-$ oder $(\text{OH})(\text{OR}')\text{PO}_2^-$ -Gruppe ist.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** Z eine $(\text{OH})_2\text{PO}_2^-$, $(\text{OH})(\text{OR}')\text{PO}_2^-$, OH- , SH- , NHR' , CH=CH_2 oder $\text{CH}_2=\text{CR}''\text{-COO-}$ -Gruppe ist.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** die wäßrige Lösung als Verbindungen des Typs XYZ 1-Phosphonsäure-12-mercaptododecan, 1-Phosphonsäure-12-(N-ethylamino)-dodecan, 1-Phosphonsäure-12-dodecen, 1,10-Decandiphosphonsäure, 1,12-Dodecandiphosphonsäure, 1-Phosphorsäure-12-Hydroxydodecan, 1-Phosphorsäure-12-(N-ethylamino)dodecan, 1-Phosphorsäure-12-dodecen, 1-Phosphorsäure-12-mercaptododecan, 1,10-Decandiphosphorsäure, 1,12-Dodecandiphosphorsäure, 1-Phosphorsäure-12-acrylododecan enthält.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Tauchzeit 5 Sekunden bis 20 Minuten, die Spritzzeit 5 Sekunden bis 15 Minuten und die Walzzeit 2 bis 120 Sekunden beträgt.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** die metallischen Oberflächen vor dem Aufbringen der wäßrigen Lösung alkalisch und/oder sauer gebeizt sowie danach mit Wasser gespült werden.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** die metallischen Oberflächen, auf welche die wäßrige Lösung durch Tauchen oder Spritzen aufgebracht wurde, danach mit Wasser gespült und gegebenenfalls im Stickstoff- oder Luftstrom getrocknet werden, wobei die Temperatur des Stickstoff- oder Luftstroms 15 bis 150 °C beträgt.

Claims

1. A process for the treatment of metallic surfaces which consist of zinc, magnesium or aluminium or of the alloys of zinc, magnesium or aluminium and to which lacquers, plastic coatings, paints, sealants or adhesives are to be applied after the treatment, **characterised in that** the metallic surfaces are treated at 10 to 100°C by dipping, spraying or roller coating with an aqueous solution having a pH of 2 to 13 and containing 10^{-5} to 1 mol/l of one or more compounds of the type XYZ, wherein Y is an unbranched, straight-chain alkyl group having 10 to 20 C atoms, wherein X is a COOH, HSO₃, HSO₄, (OH)₂PO, (OH)₂PO₂, (OH) (OR') PO or (OH)(OR')PO₂ group, wherein Z is an OH, SH, NH₂, NHR', CN, CH=CH₂, OCN, epoxy, CH₂=CR"-COO, acrylic acid amide, (OH)₂PO, (OH)₂PO₂, (OH) (OR')PO or (OH)(OR')PO₂ group, wherein R' is an alkyl group having 1 to 4 C atoms, wherein R" is an H atom or an alkyl group having 1 to 4 C atoms and wherein the groups X and Z are each bonded to the Y group in their end position, wherein the aqueous solution is not used as a synthetic-resin-containing reactive primer solution (one-component wash primer) on aluminium foils.
2. A process according to claim 1, **characterised in that** in the aqueous solution 0.1 to 50 % of the water is replaced by an alcohol having 1 to 4 C atoms, by acetone, by dioxan or by tetrahydrofuran.
3. A process according to claims 1 to 2, **characterised in that** the aqueous solution contains one or more compounds of the type XYZ in a concentration lying in the range of critical micelle concentration.
4. A process according to claims 1 to 3, **characterised in that** the aqueous solution contains a defoaming agent and/or a solution aid, each in a quantity of 0.05 to 5 wt. %.
5. A process according to claims 1 to 4, **characterised in that** the compounds of type XYZ are present as salts in the aqueous solution.
6. A process according to claims 1 to 5, **characterised in that** Y is an unbranched, straight-chain alkyl group having 10 to 12 C atoms.
7. A process according to claims 1 to 6, **characterised in that** X is an (OH)₂PO₂ or (OH)(OR')PO₂ group.
8. A process according to claims 1 to 7, **characterised in that** Z is an (OH)₂PO₂, (OH)(OR')PO₂, OH, SH, NHR', CH=CH₂ or CH₂=CR"-COO group.
9. A process according to claims 1 to 8, **characterised in that** as compounds of type XYZ the aqueous solution contains 1-phosphonic acid-12-mercaptododecane, 1-phosphonic acid-12-(N-ethylamino)dodecane, 1-phosphonic acid-12-dodecene, 1,10-decanediphosphonic acid, 1,12-dodecanediphosphonic acid, 1-phosphoric acid-12-hydroxydodecane, 1-phosphoric acid-12-(N-ethylamino) dodecane, 1-phosphoric acid-12-dodecene, 1-phosphoric acid-12-mercaptododecane, 1,10-decanediphosphoric acid, 1,12-dodecanediphosphoric acid, 1-phosphoric acid-12-acrylododecane.
10. A process according to claims 1 to 9, **characterised in that** the dipping time is 5 seconds to 20 minutes, the spraying time is 5 seconds to 15 minutes and the roller coating time is 2 to 120 seconds.
11. A process according to claims 1 to 10, **characterised in that** the metallic surfaces are pickled with alkali and/or acid and then rinsed with water before application of the aqueous solution.
12. A process according to claims 1 to 11, **characterised in that** the metallic surfaces to which the aqueous solution has been applied by dipping or spraying are then rinsed with water and optionally dried in a nitrogen or air stream, wherein the temperature of the nitrogen or air stream is 15 to 150°C.

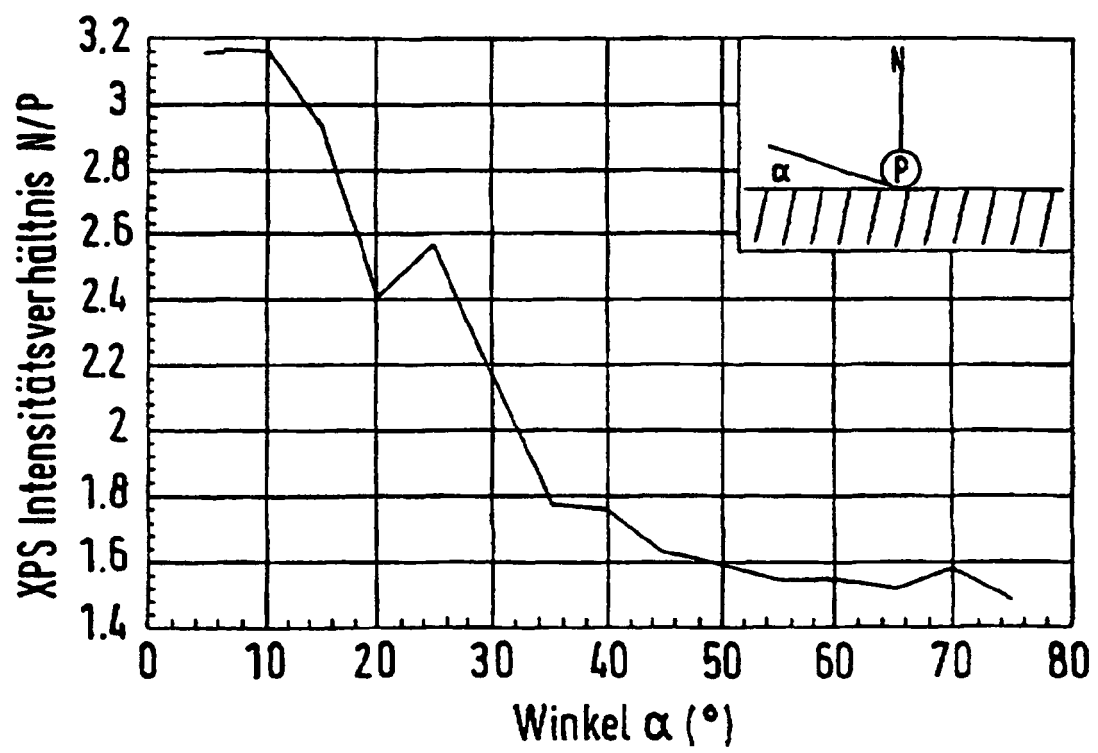
Revendications

1. Procédé de traitement de surfaces métalliques en zinc, magnésium ou aluminium, ou en un alliage de zinc, de magnésium ou d'aluminium, et sur lesquelles on appliquera, après le traitement, des laques, des revêtements plastiques, des peintures, des mastics ou des adhésifs, **caractérisé par le fait que** l'on traite les surfaces métalliques, à une température comprise dans l'intervalle allant de 10 à 100 °C, par immersion, pulvérisation ou passage de

rouleau, avec une solution aqueuse ayant un pH valant de 2 à 13 et contenant de 10^{-5} à 1 mole/litre d'un ou de plusieurs composés de type XYZ, où Y représente un groupe alkyle à chaîne linéaire, non-ramifiée, comportant 10 à 20 atomes de carbone, X représente un groupe COOH- , HSO_3^- , HSO_4^- , $(\text{OH})_2\text{PO-}$, $(\text{OH})_2\text{PO}_2^-$, $(\text{OH})(\text{OR}')\text{PO-}$ ou $(\text{OH})(\text{OR}')\text{PO}_2^-$, et où Z représente un groupe OH- , SH- , NH_2^- , NHR' , CN- , $\text{CH}_2=\text{CH-}$, OCN- , époxy-, $\text{CH}_2=\text{CR}''$ - COO- , acrylamido-, $(\text{OH})_2\text{PO-}$, $(\text{OH})_2\text{PO}_2^-$, $(\text{OH})(\text{OR}')\text{PO-}$ ou $(\text{OH})(\text{OR}')\text{PO}_2^-$, où R' représente un groupe alkyle en C_{1-4} , R'' représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_{1-4} , et les groupes X et Z sont liés au groupe Y par leurs extrémités, laquelle solution aqueuse n'est pas employée sur des feuilles d'aluminium en tant que solution d'apprêt réactif (peinture primaire réactive monocomposant) contenant une résine artificielle.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé par le fait que**, dans la solution aqueuse, de 0,1 à 50 % de l'eau sont remplacés par un alcool en C_{1-4} , de l'acétone, du dioxane ou du tétrahydrofurane.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé par le fait que** la solution aqueuse contient un ou plusieurs composés de type XYZ en une concentration comprise dans l'intervalle de la concentration micellaire critique.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé par le fait que** la solution aqueuse contient un agent anti-mousse et/ou un agent solubilisant, chacun en une concentration comprise entre 0,05 et 5 % en poids.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé par le fait que** les composés de type XYZ sont sous forme de sels dans la solution aqueuse.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé par le fait que** Y représente un groupe alkyle en C_{10-12} linéaire, non-ramifié.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé par le fait que** X représente un groupe $(\text{OH})_2\text{PO}_2^-$ ou un groupe $(\text{OH})(\text{OR}')\text{PO}_2^-$.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé par le fait que** Z représente un groupe $(\text{OH})_2\text{PO}_2^-$, $(\text{OH})(\text{OR}')\text{PO}_2^-$, OH- , SH- , NHR' -, $\text{CH}_2=\text{CH-}$ ou $\text{CH}_2=\text{CR}''$ - COO- .
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé par le fait que** la solution aqueuse contient, en tant que composé de type XYZ, de l'acide 12-mercaptododécane-1-phosphonique, de l'acide 12-(N-éthyl-amino)dodécane-1-phosphonique, de l'acide 12-dodécène-1-phosphonique, de l'acide 1,10-décanediphosphonique, de l'acide 1,12-dodécanediphosphonique, de l'acide 12-hydroxydodécane-1-phosphorique, de l'acide 12-(N-éthylamino)dodécane-1-phosphorique, de l'acide 12-dodécène-1-phosphorique, de l'acide 12-mercaptododécane-1-phosphorique, de l'acide 1,10-décanediphosphorique, de l'acide 1,12-dodécanediphosphorique, ou de l'acide 12-acrylododécane-1-phosphorique.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé par le fait que** le temps d'immersion est compris entre 5 secondes et 20 minutes, le temps de pulvérisation entre 5 secondes et 15 minutes et le temps de passage de rouleau entre 2 et 120 secondes.
11. Procédé selon les revendications 1 à 10, **caractérisé par le fait que** les surfaces métalliques sont soumises, avant application de la solution aqueuse, à une attaque alcaline et/ou acide et sont ensuite rincées avec de l'eau.
12. Procédé selon les revendications 1 à 11, **caractérisé par le fait que** les surfaces métalliques sur lesquelles on applique la solution aqueuse par immersion ou pulvérisation, sont ensuite rincées avec de l'eau et éventuellement séchées dans un courant d'azote ou d'air, la température du courant d'azote ou d'air étant comprise entre 15 et 150 °C.

Fig.1



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

- DE 3137525 A [0006]
- EP 0012909 A [0007]
- US 4351675 A [0008]
- DE 1013814 B [0009]
- US 5059258 A [0010]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **BRIGGS.** Practical Surface Analysis. Wiley & Sons, 1990 [0034]