



(10) **DE 10 2017 207 237 A1** 2017.11.02

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2017 207 237.7**

(22) Anmeldetag: **28.04.2017**

(43) Offenlegungstag: **02.11.2017**

(51) Int Cl.: **C23F 11/10 (2006.01)**

(66) Innere Priorität:

10 2016 207 431.8 29.04.2016

(71) Anmelder:

Chemetall GmbH, 60487 Frankfurt, DE

(72) Erfinder:

Mohr, Anna Verena, 65779 Kelkheim, DE; Dröge, Michael, 60488 Frankfurt, DE; Schatz, Daniel, 64289 Darmstadt, DE; Rittmeyer, Marc, 65843 Sulzbach, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

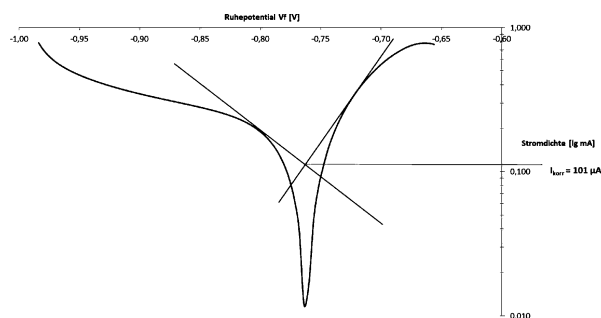
(54) Bezeichnung: **Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung einer metallischen Oberfläche mit vermindertem Beizabtrag**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung einer metallischen Oberfläche, bei dem die Oberfläche nacheinander mit den folgenden wässrigen Zusammensetzungen in Kontakt gebracht wird:

- i) einer alkalischen oder sauren Reinigerzusammensetzung,
 - ii) einer ersten Spülzusammensetzung,
 - iii) gegebenenfalls einer zweiten Spülzusammensetzung,
 - iv) einer sauren Konversionszusammensetzung,
 - v) gegebenenfalls einer dritten Spülzusammensetzung und
 - vi) einer Zusammensetzung enthaltend einen (meth)acrylat- und/oder epoxidbasierten KTL,
- wobei mindestens eine der Zusammensetzungen i) bis v) mindestens eine Verbindung der Formel I



enthält, und wobei R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander H oder eine $\text{HO}-(\text{CH}_2)_w$ -Gruppe mit $w \geq 2$ sind, x und y jeweils unabhängig voneinander 1 bis 4 sind, und Z ein S-Atom oder eine C-C-Dreifachbindung ist, sowie ein wässrige Zusammensetzung zur Verminderung des Beizabtrags bei der korrosionsschützenden Behandlung metallischer Oberflächen.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung einer metallischen Oberfläche sowie eine wässrige Zusammensetzung zur Verminderung des Beizabtrags bei der korrosionsschützenden Behandlung metallischer Oberflächen.

[0002] Bei der korrosionsschützenden Behandlung von Metallbändern sowie von metallischen Bauteilen – wie sie beispielsweise im Fahrzeugbau verwendet werden – kommen wässrige Reinigungs – sowie Konversionslösungen zum Einsatz, welche einen pH-Wert im deutlich sauren oder alkalischen Bereich aufweisen.

[0003] Bei der Reinigung dient der saure bzw. alkalische pH-Wert zunächst dazu, Oxidfilme sowie Verunreinigungen von der metallischen Oberfläche zu entfernen. Bei der dann folgenden sauren Konversionsbehandlung bedingt der oxidative Protonenangriff auf die metallische Oberfläche selbst, dass aus dieser die für die Ausbildung der Konversionsbeschichtung notwendigen Metallkationen herausgelöst werden (sogenannte anodische Metallauflösung).

[0004] Mit anderen Worten: Es kommt zu einem Beizabtrag der metallischen Oberfläche. Ein solcher kann nicht nur bei der Konversionsbehandlung sondern auch schon bei der Reinigung stattfinden, nämlich dann, wenn nach der Entfernung von Oxidfilmen und Verunreinigungen die metallische Oberfläche selbst angegriffen wird.

[0005] Hierbei stellt sich nun das Problem, dass die metallische Oberfläche durch einen zu starken Beizabtrag eine ungleichmäßige Morphologie erhält, was sich auf die abgeschiedenen Beschichtungen, insbesondere Konversionsbeschichtungen insofern überträgt, dass auch diese eine gewisse Ungleichmäßigkeit aufweisen. Dies wiederum führt zu einer Verminderung der Haftfestigkeit nachfolgender Beschichtungen, insbesondere kathodischer Elektrotauchlacke, und damit einhergehend des Korrosionsschutzes.

[0006] Aufgabe der Erfindung war es daher, die Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden und ein Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung einer metallischen Oberflächen mit vermindertem Beizabtrag sowie eine Zusammensetzung zur Verminderung des Beizabtrags bei der korrosionsschützenden Behandlung metallischer Oberflächen zur Verfügung zu stellen.

[0007] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren nach Anspruch 1, eine Zusammensetzung nach Anspruch 20, ein Konzentrat nach Anspruch 21 sowie eine Verwendung nach Anspruch 22. Vorteilhafte Ausführungsformen werden jeweils in den abhängigen Ansprüchen beschrieben.

[0008] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung einer metallischen Oberfläche wird die Oberfläche nacheinander mit den folgenden wässrigen Zusammensetzungen in Kontakt gebracht:

- i) einer alkalischen oder sauren Reinigerzusammensetzung,
- ii) einer ersten Spülzusammensetzung,
- iii) gegebenenfalls einer zweiten Spülzusammensetzung,
- iv) einer sauren Konversionszusammensetzung,
- v) gegebenenfalls einer dritten Spülzusammensetzung und
- vi) einer Zusammensetzung enthaltend einen (meth)acrylat- und/oder epoxidbasierten KTL,

wobei mindestens eine der Zusammensetzungen i) bis v) mindestens eine Verbindung der Formel I



enthält, und wobei R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander H oder eine $HO-(CH_2)_w$ -Gruppe mit $w \geq 2$ sind, x und y jeweils unabhängig voneinander 1 bis 4 sind, und Z ein S-Atom oder eine C-C-Dreifachbindung ist.

Definitionen:

[0009] Unter einer „wässrigen Zusammensetzung“ soll vorliegend eine solche verstanden werden, welche zum überwiegenden Teil, d.h. zu mehr als 50 Gew.-% als Lösungs-/Dispergiermittel Wasser enthält. Vorzugsweise handelt es sich bei der wässrigen Zusammensetzung um eine Lösung, weiter bevorzugt um eine Lösung, welche nur Wasser als Lösungsmittel enthält.

[0010] Dass die metallische Oberfläche nacheinander mit den wässrigen Zusammensetzungen i) bis vi) in Kontakt gebracht wird, schließt nicht aus, dass sie vor und/oder nach dieser Abfolge mit einer oder mehreren weiteren Zusammensetzungen in Kontakt gebracht wird. Auch wird nicht ausgeschlossen, dass die metallische Oberfläche zwischen dem Inkontaktbringen mit den verschiedenen Zusammensetzungen i) bis vi) noch mit einer oder mehreren weiteren Zusammensetzungen in Kontakt gebracht wird.

[0011] Die mindestens eine Verbindung der Formel I wirkt als physikalischer Korrosionsinhibitor, der durch Van-der-Waals-Kräfte an der metallischen Oberfläche adsorbiert wird, wodurch sich eine monomolekulare, homogene, dichtgepackte Schicht auf dieser ausbildet. Durch besagte Schicht wird die metallische Oberfläche von einem Protonen- bzw. Hydroxidionen-Angriff physikalisch abgeschirmt und somit der Beizabtrag der Oberfläche verhindert oder wenigstens vermindert.

[0012] Gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform enthält die Reinigerzusammensetzung i) mindestens eine Verbindung der Formel I.

[0013] Dabei liegt die Konzentration der mindestens einen Verbindung der Formel I in der Reinigerzusammensetzung i) bevorzugt im Bereich von 6 bis 625 mg/l, besonders bevorzugt im Bereich von 31 bis 313 mg/l (berechnet als 2-Butin-1,4-diol).

[0014] Gemäß einer zweiten bevorzugten Ausführungsform enthält die erste Spülzusammensetzung ii), die zweite Spülzusammensetzung iii) und/oder die dritte Spülzusammensetzung v) mindestens eine Verbindung der Formel I.

[0015] Der Einsatz der mindestens einen Verbindung der Formel I in einer oder mehrerer der Spülzusammensetzungen hat den Vorteil, die Bildung von Flugrost auf Stahl und/oder verzinktem Stahl zu vermindern.

[0016] Dabei liegt die Konzentration der mindestens einen Verbindung der Formel I in der ersten Spülzusammensetzung ii), in der zweiten Spülzusammensetzung iii) sowie in der dritten Spülzusammensetzung v) bevorzugt im Bereich von 1 bis 100 mg/l, besonders bevorzugt im Bereich von 6 bis 60 mg/l (berechnet als 2-Butin-1,4-diol).

[0017] Gemäß einer dritten bevorzugten Ausführungsform enthält die Konversionszusammensetzung iv) mindestens eine Verbindung der Formel I.

[0018] Dabei liegt die Konzentration der mindestens einen Verbindung der Formel I in der Konversionszusammensetzung iv) im Bereich von 1 bis 100 mg/l, bevorzugt im Bereich von 3 bis 100 mg/l und besonders bevorzugt im Bereich 30 bis 100 mg/l (berechnet als 2-Butin-1,4-diol).

[0019] Gegebenenfalls wird die metallische Oberfläche zwischen dem Inkontaktbringen mit der ersten Spülzusammensetzung ii) oder gegebenenfalls der zweiten Spülzusammensetzung iii) und der Konversionszusammensetzung iv) noch mit einer wässrigen Beizzusammensetzung vii) in Kontakt gebracht sowie anschließend mit einer vierten Spülzusammensetzung viii). Es ist aber ebenso möglich, die metallische Oberfläche vor dem Inkontaktbringen mit der Reinigerzusammensetzung i) mit einer wässrigen Beizzusammensetzung vii) sowie anschließend einer vierten Spülzusammensetzung viii) in Kontakt zu bringen.

[0020] Die Beizzusammensetzung vii) enthält dabei bevorzugt mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphonaten, kondensierten Phosphaten und Zitrat und/oder mindestens eine Mineralsäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Schwefelsäure, Salzsäure, Flusssäure und Salpetersäure, besonders bevorzugt enthält sie mindestens eine Mineralsäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Schwefelsäure, Salzsäure, Flusssäure und Salpetersäure, ganz besonders bevorzugt enthält sie Schwefelsäure.

[0021] Gemäß einer weiteren Ausführungsform enthält die Beizzusammensetzung vii) mindestens eine Verbindung der Formel I.

[0022] Dabei liegt die Konzentration der mindestens einen Verbindung der Formel I in der Beizzusammensetzung vii) im Bereich von 31 bis 620 mg/l, bevorzugt im Bereich von 31 bis 310 mg/l (berechnet als 2-Butin-1,4-diol).

- [0023]** Der Einsatz der mindestens einen Verbindung der Formel I in der Beizzusammensetzung hat den Vorteil, den Beizabtrag besonders effektiv zu vermindern.
- [0024]** Vorzugsweise ist die Reinigerzusammensetzung i) alkalisch, weiter bevorzugt weist sie einen pH-Wert von 9,5 oder mehr auf.
- [0025]** Die erste Spülzusammensetzung ii), die zweite Spülzusammensetzung iii) sowie die dritte Spülzusammensetzung v) weisen vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von 2 bis 10, weiter bevorzugt im Bereich 3 bis 10 auf.
- [0026]** Die erste Spülzusammensetzung ist bevorzugt schwach sauer, schwach alkalisch oder neutral. Besonders bevorzugt weist die einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 9 auf.
- [0027]** Die zweite Spülzusammensetzung ist bevorzugt schwach alkalisch oder neutral. Besonders bevorzugt weist die einen pH-Wert im Bereich von 7 bis 9 auf.
- [0028]** Die dritte Spülzusammensetzung weist bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 9 auf, besonders bevorzugt ist sie schwach sauer, schwach alkalisch oder neutral. Ganz besonders bevorzugt weist die einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 8 auf.
- [0029]** Vorzugsweise ist die Konversionszusammensetzung iv) eine Passivierzusammensetzung enthaltend eine Titan, Zirkonium- und/oder Hafnium-Verbindung.
- [0030]** Bevorzugt ist die Passivierzusammensetzung iv) im Wesentlichen manganfrei. „Im Wesentlichen manganfrei“ bedeutet hierbei, dass weniger als 10 mg/l Mangan in der Passivierzusammensetzung enthalten ist.
- [0031]** Bei der Titan, Zirkonium- und/oder Hafnium-Verbindung handelt es sich bevorzugt um den entsprechenden Hexafluorokomplex, ganz besonders bevorzugt um Hexafluorozirkonat.
- [0032]** Dabei enthält die Passivierzusammensetzung iv) bevorzugt Kupferionen und/oder eine Verbindung, die Kupferionen freisetzt, und/oder Zinkionen und/oder eine Verbindung, die Zinkionen freisetzt.
- [0033]** Weiterhin enthält die Passivierzusammensetzung iv) vorzugsweise eine Organoalkoxysilan und/oder ein Hydrolyse- und/oder ein Kondensationsprodukt davon.
- [0034]** Das Organalkoxysilan weist dabei bevorzugt mindestens eine Aminogruppe auf. Besonders bevorzugt handelt es sich um ein solches, welches sich zu einem Aminopropylsilanol und/oder zu 2-Aminoethyl-3-amino-propyl-silanol hydrolysieren lässt und/oder um ein Bis(Trimethoxysilylpropyl)Amin.
- [0035]** Die Passivierzusammensetzung kann auch ein Polymer und/oder Copolymer enthalten.
- [0036]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist die mindestens eine Verbindung der Formel I eine Mischung aus einer Verbindung der Formel I, bei der R^1 und R^2 beide H sind, und einer Verbindung der Formel I, bei der R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander eine $\text{HO}-(\text{CH}_2)_w$ -Gruppe mit $w \geq 2$ sind.
- [0037]** Dabei liegt das auf Gew.-% bezogene Mischungsverhältnis der Verbindung der Formel I, bei der R^1 und R^2 beide H sind, und der Verbindung der Formel I, bei der R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander eine $\text{HO}-(\text{CH}_2)_w$ -Gruppe mit $w \geq 2$ sind, im Bereich von 0,5:1 bis 2:1, bevorzugt im Bereich von 0,75:1 bis 1,75:1 und besonders bevorzugt im Bereich von 1:1 bis 1,5:1 (berechnet als 2-Butin-1,4-diol und 2-Butin-1,4-diol-bis(2-hydroxyethylether)).
- [0038]** Vorzugsweise sind in der mindestens einen Verbindung der Formel I R^1 und R^2 beide H oder eine $\text{HO}-(\text{CH}_2)_2$ -Gruppe, beträgt die Summe von x und y 2 bis 5, und ist Z eine C-C-Dreifachbindung.
- [0039]** Weiter bevorzugt ist die mindestens eine Verbindung der Formel I 2-Butin-1,4-diol und/oder 2-Butin-1,4-diol-bis(2-hydroxyethylether).
- [0040]** Besonders bevorzugt ist die mindestens eine Verbindung der Formel I eine Mischung von 2-Butin-1,4-diol und 2-Butin-1,4-diol-bis(2-hydroxyethylether), wobei das auf Gew.-% bezogene Mischungsverhältnis im

Bereich von 0,5:1 bis 2:1, bevorzugt im Bereich von 0,75:1 bis 1,75:1 und besonders bevorzugt im Bereich 1:1 bis 1,5:1 liegt.

[0041] Vorzugsweise handelt es sich bei der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten metallische Oberfläche um die Oberfläche eines Metallbandes oder eines metallischen Bauteils, beispielsweise einer Karosserie.

[0042] Die metallische Oberfläche kann blanken Stahl, elektrolytisch verzinkten und/oder feuerverzinkten Stahl, Aluminium und/oder eine Aluminiumlegierung enthalten.

[0043] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält die metallische Oberfläche neben blankem Stahl und/oder verzinktem Stahl auch Aluminium oder eine Aluminiumlegierung (sogenannte Multimetallfähigkeit).

[0044] Das erfindungsgemäße Verfahren hat sich bei acrylat- und/oder epoxidbasierten KTL (kathodischen Elektrotacklack) als vorteilhaft in Hinsicht auf eine verbesserte Lackhaftung sowie einen verbesserten Korrosionsschutz erwiesen.

[0045] Anschließend wird auf die KTL-lackierte metallische Oberfläche gegebenenfalls noch ein Decklack aufgebracht.

[0046] Die vorliegende Erfindung betrifft zudem eine wässrige Zusammensetzung zur Verminderung des Beizabtrags bei der korrosionsschützenden Behandlung metallischer Oberflächen, die mindestens eine Verbindung der Formel I sowie vorstehend beschrieben enthält.

[0047] Außerdem betrifft sie ein Konzentrat, aus dem durch Verdünnen mit einem geeigneten Lösungs- und/oder Dispersionsmittel, vorzugsweise mit Wasser, und gegebenenfalls Einstellen des pH-Wertes die erfindungsgemäße wässrige Zusammensetzung erhältlich.

[0048] Der Verdünnungsfaktor liegt dabei bevorzugt im Bereich von 1:10 bis 1:10.000, besonders bevorzugt im Bereich von 1:50 bis 1:200.

[0049] Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung noch die Verwendung der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten metallischen Oberfläche.

[0050] Die vorliegende Erfindung soll durch die folgenden – nicht einzuschränkend zu verstehenden – Ausführungsbeispiele verdeutlicht werden.

Ausführungsbeispiele

i) Bestimmung der Korrosionsstromdichte:

Messprinzip:

[0051] Zur Beurteilung der Verminderung des Beizabtrages auf blankem sowie verzinktem Stahl wurde die Gleichstrom-Methode herangezogen und im Genauen das Stromdichte-Potential gemessen.

[0052] Hierbei wird das System durch Anlegen eines äußeren Potentials aus dem Gleichgewichtszustand gebracht.

[0053] Betrachtet man den Korrosionsprozess, so erhält man auf Grund der ablaufenden anodischen und kathodischen Reaktionen jeweils einen anodischen und kathodischen Teilstrom. Es entstehen ein negativer Strom für den Reduktions- und ein positiver Strom für den Oxidationsvorgang an der Metalloberfläche.

[0054] Der kathodische Teilstrom repräsentiert die kathodische Reaktion. Bei pH-Werten von 4 oder höher ist hier die Sauerstoffreduktion dominant. Der anodische Teilstrom ist der anodischen Reaktion bzw. der Metalloxidation gleich zu setzen. Hieraus lassen sich Teilstromdichte-Potential-Kurven herleiten:

Kathodischer Teilstrom: $i = -i_0 \cdot \exp\left(\frac{-(1-\alpha)nF}{RT} \cdot \left(E - E_{\frac{1}{2}}\right)\right)$

Anodischer Teilstrom: $i = i_0 \cdot \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \cdot \left(E - E_{\frac{1}{2}}\right)\right)$

[0055] Auf Grund des Elektronenneutralitätskriteriums sind anodische und kathodische Teilströme bei einem Potential vom Betrag her gleich groß. Dieser Punkt ist das Ruhepotential. Aus obigen Gleichungen für den kathodischen und anodischen Teilstrom lassen sich letztlich das Korrosionspotential E_{korr} sowie die Korrosionsstromdichte i_{korr} bestimmen, woraus Rückschlüsse auf das Korrosionsverhalten der Probe gezogen werden können. E_{korr} beschreibt das Ruhepotential. i_{korr} entspricht der kathodischen und anodischen Teilstromdichte, die beim Ruhepotential gleich groß sind.

[0056] Die jeweiligen Teilströme werden als Tafelgeraden aufgetragen. Dabei wird der Logarithmus der Ströme gegen das Potential aufgetragen, wodurch Geraden entstehen. Das Korrosionspotential E_{korr} und die Korrosionsstromdichte i_{korr} können anhand des Schnittpunktes der logarithmierten Teilströme abgelesen werden. Die Auswertung wird im linearen Teil der Kurve durchgeführt.

[0057] Je kleiner die Korrosionsstromdichte i_{korr} , desto geringer ist die Rostneigung, und desto größer ist die Inhibierung und damit die Verminderung des Beizangriffes auf dem Werkstück.

Versuchsaufbau:

[0058] Mit Hilfe der Stromdichte-Potential-Kurve als TAFEL-Darstellung (vgl. **Abb. 1**) wurden diverse wässrige Lösungen A bis E verglichen:

- A: Stark beizender, alkalischer Multimetall-Reiniger
- B: Stark beizender, alkalischer Multimetall-Reiniger mit 3,35 g/l Borat (berechnet als B_2O_3)
- C: Stark beizender, alkalischer Multimetall-Reiniger mit 62,5 mg/l But-2-in-1,4-diol und 50 mg/l 2-Butin-1,4-diol-bis(2-hydroxyethylether)
- D: Deionisiertes Wasser
- E: Deionisiertes Wasser mit 62,5 mg/l But-2-in-1,4-diol und 50 mg/l 2-Butin-1,4-diol-bis(2-hydroxyethylether)

[0059] Das Korrosionspotential verändert sich mit der Zeit. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist das zu schützende Metall dauerhaft über einen längeren Zeitraum dem Elektrolyten ausgesetzt. Daher wurden die Messungen immer direkt (i_{korr} sofort) und nach einer Stunde (i_{korr} nach 1 h) durchgeführt.

[0060] Alle Messungen wurden sowohl auf blanken als auch auf feuerverzinktem Stahl durchgeführt. Beispielhaft wird die Auswertung der TAFEL-Darstellung anhand der Lösung A auf blankem Stahl (CRS) in **Abb. 1** dargestellt. Die so ermittelten Werte sind Tab. 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

Lösung	Substrat	i_{korr} sofort	i_{korr} nach 1 h	Δi_{korr}
A	Stahl	101 μA	90 μA	11 μA
A	Verzinkter Stahl	110 μA	102 μA	8 μA
B	Verzinkter Stahl	108 μA	102 μA	6 μA
C	Stahl	95 μA	75 μA	20 μA
C	Verzinkter Stahl	105 μA	102 μA	3 μA
D	Verzinkter Stahl	2 μA	11 μA	9 μA
E	Verzinkter Stahl	5 μA	3 μA	2 μA

Auswertung:

[0061] Verglichen wurden nun zum einen die Messwerte zu den Lösungen A bis C und zum anderen die Messwerte zu den Lösungen D und E. Für die korrosionsschützenden Eigenschaften waren dabei nicht nur

die absoluten Korrosionsstromdichten I_{korr} maßgeblich, sondern vor allem das Delta zwischen der sofortigen Messung und der Messung nach einer Stunde (ΔI_{korr}).

[0062] Besonders auf verzinktem Material ist hier zu erkennen, dass im Vergleich zum Stand der Technik – Lösungen A und B – sowohl die absolute Korrosionsstromdichte I_{korr} als auch das Delta ΔI_{korr} über einen Zeitraum von einer Stunde bei der erfindungsgemäßen Lösung C geringer sind.

[0063] Dies belegt die korrosionsschützenden Eigenschaften der verwendeten Mischung von But-2-in-1,4-diol und 2-Butin-1,4-diol-bis(2-hydroxyethylether) sowohl während des Prozesses als auch während eines sogenannten Anlagenstillstands. Darüber hinaus hat besagte Mischung nicht nur im stark alkalischen pH-Bereich – vgl. Lösungen A bis C – sondern auch in pH- und salzneutralem Medium – vgl. Lösungen D und E – einen Effekt. Bei Letzterem ist im Besonderen das signifikant niedrigere Delta zu beachten.

ii) Bestimmung des Beizabtrags:

Messprinzip:

[0064] Der Beizabtrag gibt an, um wieviel Prozent der Gewichtsverlust des Metalls durch den Zusatz eines Inhibitors vermindert wird. Ein definiertes Testblech wird in die entsprechende Testlösung getaucht. Der Massenverlust auf der Oberfläche wird davor und danach jeweils gravimetrisch bestimmt.

Versuchsaufbau:

[0065] Die Testbleche wurden zunächst mit Petroleumbenzin gereinigt. Der Restkohlenstoffgehalt lag nach der Reinigung bei kleiner 10 mg/m². Die Masse jedes 105 × 190 mm großen und gereinigten Testblechs aus feuerverzinktem Stahl wurde auf der Analysenwaage bestimmt. Direkt im Anschluss an die Bestimmung der Masse wurden die Testbleche jeweils in ein 3 Liter-Becherglas mit einer entsprechenden Testlösung gehängt. Es wurde mit einem 40 mm-Magnetrührfisch gerührt. Die Rührgeschwindigkeit betrug am Boden des Becherglases 400 U/min.

[0066] Nach 3 Minuten wurden die Testbleche jeweils aus der Lösung genommen, mit destilliertem Wasser gespült und mit Druckluft getrocknet. Anschließend wurde die Masse jedes Testbleches erneut mit der Analysenwaage bestimmt.

[0067] Es wurden parallel die weiter oben (unter „Bestimmung der Korrosionsstromdichte“, „Versuchsaufbau“) beschriebenen wässrigen Lösungen A, B des Standes der Technik sowie die erfindungsgemäße Lösung C mit und ohne Beizinhibitor getestet.

Auswertung:

[0068] Für jedes Testblech wird die Differenz zwischen den beiden bestimmten Massen berechnet. Über den Gewichtsverlust (Beizabtrag) von feuerverzinkten Testblechen in nicht-inhibierter (M_n; Lösung A) und inhibierter Lösung (M_i; Lösung B bzw. C) kann man die Hemmwirkung eines Beizinhibitors ermitteln und nach folgender Formel berechnen:

$$\text{Hemmwert} = \frac{M_n - M_i}{M_n} \times 100$$

[0069] In Tab. 2 sind die Ergebnisse zusammen gefasst.

Tabelle 2

Lösung	Substrat	Gewichtsverlust	Beizabtrag	Hemmwert
A	Verzinkter Stahl	0,0075 g	0,1875 g/m ²	-
B	Verzinkter Stahl	0,0046 g	0,1150 g/m ²	38,67 %
C	Verzinkter Stahl	0,0028 g	0,0700 g/m ²	62,67 %

[0070] Durch den Hemmwert wird angegeben, um wieviel Prozent der Angriff auf das Werkstück durch den/ die Inhibitor/en vermindert werden kann. Je höher dieser Hemmwert im Vergleich zur nicht inhibierten Lösung A ist, desto größer sind die korrosionsschützenden Eigenschaften innerhalb des Vorbehandlungsprozesses.

[0071] Vergleicht man den Hemmwert für den alkalischen Reiniger B nach dem Stand der Technik und den für den erfindungsgemäßen alkalischen Reiniger C, ist deutlich zu erkennen, dass die verwendete Mischung von But-2-in-1,4-diol und 2-Butin-1,4-diol-bis(2-hydroxyethylether) einem signifikant höheren Hemmwert aufweist.

iii) Fazit:

[0072] Sowohl die nachgewiesene signifikant geringere Korrosionsstromdichte als auch der ermittelte deutlich höhere Hemmwert bestätigen die korrosionsschützenden Eigenschaften sowie die Verminderung des Materialverlustes durch die Zugabe von Verbindungen der Formel I – hier einer Mischung von But-2-in-1,4-diol und 2-Butin-1,4-diol-bis(2-hydroxyethylether) – in pH-neutralen und alkalischen Medien.

[0073] Die Verminderung des Materialverlustes ist notwendig, um innerhalb des Prozesses möglichst wenig der Verzinkung abzutragen und damit einhergehenden Zinkphosphatschlamm in den entsprechenden Reiniger-Zonen einer Vorbehandlungsanlage zu vermindern.

[0074] Darüber hinaus korreliert ein höherer Hemmwert und ein niedriges Delta der Korrosionsstromdichte nach einer Stunde mit einer besseren korrosionsschützenden Eigenschaft – im Besonderen während Überhebzeiten und Anlagenstillständen. Es wird die sogenannte Flugrostbildung verhindert. Dadurch ist mit Verbindungen der Formel I nun möglich, auch nach Anlagenstillständen die entsprechenden Werkstücke weiterhin mit einer schützenden Konversionsschicht zu behandeln.

iv) Bestimmung von Lackhaftung und Korrosionsschutz:

[0075] Testbleche aus blankem Stahl (CRS) wurden jeweils nacheinander für 180 s und bei 45 °C mit einem stark beizenden, alkalischer Multimetall-Reiniger, für 30 s mit Stadtwasser (erste Spülzusammensetzung) und für 20 s mit VE-Wasser (zweite Spülzusammensetzung) besprüht. Anschließend wurden sie für 120 s bei 30 °C (Konversionszusammensetzung A'; siehe unten) bzw. 40 °C (Konversionszusammensetzung B' und C'; siehe unten) mit einer Konversionszusammensetzung (vgl. Tab. 3) und danach für 20 s mit VE-Wasser (dritte Spülzusammensetzung) besprüht. Schließlich wurden die Testbleche mit Pressluft getrocknet, mit einem acrylatbasierten KTL beschichtet und Gitterschnitt-, Steinschlag- sowie NSS-Tests unterzogen.

[0076] Es wurden unterschiedliche Konversionszusammensetzungen A' bis C' verwendet. Hieraus ergaben sich 3 Verfahrensvarianten. Diese sind im Einzelnen der nachfolgenden Tab. 3 zu entnehmen.

Tabelle 3

Variante	Konversionsz.
1	A'
2	B'
3	C'

[0077] Bei der Konversionszusammensetzung A' handelt es sich um eine saure wässrige Lösung von 0,2 g/l Zirkonium, jeweils 0,1 g/l Zink und Mangan, 0,3 g/l Gesamtfluorid und 30 mg/l freiem Fluorid bei pH 5,2.

[0078] Hingegen handelt es sich bei der Konversionszusammensetzung B' um eine saure wässrige Lösung von 0,1 g/l Zirkonium, 0,4 g/l Zink, 0,1 g/l Gesamtfluorid, 2 mg/l Kupfer und 30 mg/l freiem Fluorid bei pH 4,9, die zusätzlich 3,1 mg/l But-2-in-1,4-diol und 2,5 mg/l 2-Butin-1,4-diol-bis(2-hydroxyethylether) enthält.

[0079] Bei der Konversionszusammensetzung C' handelt es sich schließlich um eine saure wässrige Lösung von 0,1 g/l Zirkonium, 0,4 g/l Zink, 0,1 g/l Gesamtfluorid, 5 mg/l Kupfer und 30 mg/l freiem Fluorid bei pH 4,9, die zusätzlich 31 mg/l But-2-in-1,4-diol und 25 mg/l 2-Butin-1,4-diol-bis(2-hydroxyethylether) enthält.

[0080] Es wurde jeweils gemäß BMW AA-0264 (Prüfung) und DIN EN ISO 2409 (Methode) ein Gitterschnitttest – nach 0 und 40 Stunden – sowie ein Steinschlagtest gemäß BMW AA-0264, BMW AA-079 (Prüfung) und DIN

EN ISO 20567-1 (Methode) vorgenommen (zur Ermittlung der Lackhaftung). Zudem wurde jeweils gemäß DIN EN ISO 9227 NSS (Prüfung) und d-DIN EN ISO 4628-8 (Methode) ein neutraler NSS-Test – nach 504 und nach 1008 Stunden – durchgeführt (zur Ermittlung des Korrosionsschutzes).

[0081] Die so ermittelten Werte sind der nachfolgenden Tab. 4 zu entnehmen.

Tabelle 4

Variante	Gitterschn.		Steinschl.	NSS	
	0 h	40 h		504 h	1008 h
1	1	1	5	6,0	11,5
2	0	0	1	0,9	1,6
3	0	0	1	0,8	1,4

[0082] Klar zu erkennen sind die hervorragenden Ergebnisse der erfindungsgemäßen Verfahrensvarianten 2 und 3. Die Zugabe einer Mischung von But-2-in-1,4-diol und 2-Butin-1,4-diol-bis(2-hydroxyethylether) zur Konversionszusammensetzung führt hier – wie sich aus dem Vergleich mit Verfahrensvariante 1 ergibt – zu einer ausgesprochenen Verbesserung, vor allem hinsichtlich des Steinschlag – sowie des NSS-Testes (nach 504 und 1008 Stunden).

[0083] Zu erkennen ist ebenfalls eine weitere Verbesserung im NSS-Test (nach 504 und 1008 Stunden) durch Erhöhung der Konzentration besagter Mischung. Dies ergibt sich aus einem Vergleich der Verfahrensvariante 3 mit der Verfahrensvariante 2.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- DIN EN ISO 2409 [0080]
- DIN EN ISO 20567-1 [0080]
- DIN EN ISO 9227 [0080]
- d-DIN EN ISO 4628-8 [0080]

Patentansprüche

1. Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung einer metallischen Oberfläche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Oberfläche nacheinander mit den folgenden wässrigen Zusammensetzungen in Kontakt gebracht wird:

- i) einer alkalischen oder sauren Reinigerzusammensetzung,
 - ii) einer ersten Spülzusammensetzung,
 - iii) gegebenenfalls einer zweiten Spülzusammensetzung,
 - iv) einer sauren Konversionszusammensetzung,
 - v) gegebenenfalls einer dritten Spülzusammensetzung und
 - vi) einer Zusammensetzung enthaltend einen (meth)acrylat- und/oder epoxidbasierten KTL,
- wobei mindestens eine der Zusammensetzungen i) bis v) mindestens eine Verbindung der Formel I



enthält, und wobei R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander H oder eine $HO-(CH_2)_w$ -Gruppe mit $w \geq 2$ sind, x und y jeweils unabhängig voneinander 1 bis 4 sind, und Z ein S-Atom oder eine C-C-Dreifachbindung ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Reinigerzusammensetzung i) mindestens eine Verbindung der Formel I enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Konzentration der mindestens einen Verbindung der Formel I im Bereich von 6 bis 625 mg/l, bevorzugt im Bereich von 31 bis 313 mg/l (berechnet als 2-Butin-1,4-diol) liegt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die erste Spülzusammensetzung ii), die zweite Spülzusammensetzung iii) und/oder die dritte Spülzusammensetzung v) mindestens eine Verbindung der Formel I enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Konzentration der mindestens einen Verbindung der Formel I im Bereich von 1 bis 100 mg/l, bevorzugt im Bereich von 6 bis 60 mg/l (berechnet als 2-Butin-1,4-diol) liegt.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Konversionszusammensetzung iv) mindestens eine Verbindung der Formel I enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Konzentration der mindestens einen Verbindung der Formel I im Bereich von 1 bis 100 mg/l, bevorzugt im Bereich von 3 bis 100 mg/l, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 30 bis 100 mg/l (berechnet als 2-Butin-1,4-diol) liegt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Reinigerzusammensetzung i) alkalisch ist, bevorzugt einen pH-Wert von 9,5 oder mehr aufweist.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die erste Spülzusammensetzung ii) einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 9, die zweite Spülzusammensetzung iii) einen pH-Wert im Bereich von 7 bis 9 sowie die dritte Spülzusammensetzung v) einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 9 aufweist.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Konversionszusammensetzung iv) eine Passivierzusammensetzung enthaltend eine Titan, Zirkonium- und/oder Hafnium-Verbindung ist.

11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Passivierzusammensetzung iv) im Wesentlichen manganfrei ist.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Passivierzusammensetzung iv) Kupferionen und/oder eine Verbindung, die Kupferionen freisetzt, und/oder Zinkionen und/oder eine Verbindung, die Zinkionen freisetzt, enthält.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Passivierzusammensetzung iv) eine Organoalkoxysilan und/oder ein Hydrolyse- und/oder ein Kondensationsprodukt davon enthält.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die mindestens eine Verbindung der Formel I eine Mischung ist aus einer Verbindung der Formel I, bei der R^1 und R^2 beide H sind, und einer Verbindung der Formel I, bei der R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander eine $\text{HO}-(\text{CH}_2)_w$ -Gruppe mit $w \geq 2$ sind.

15. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass das auf Gew.-% bezogene Mischungsverhältnis der Verbindung der Formel I, bei der R und R^2 beide H sind, und der Verbindung der Formel I, bei der R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander eine $\text{HO}-(\text{CH}_2)_w$ -Gruppe mit $w \geq 2$ sind, im Bereich von 0,5:1 bis 2:1, bevorzugt im Bereich von 0,75:1 bis 1,75:1 und besonders bevorzugt im Bereich von 1:1 bis 1,5:1 (berechnet als 2-Butin-1,4-diol und 2-Butin-1,4-diol-bis(2-hydroxyethylether)) liegt.

16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass in der mindestens einen Verbindung der Formel I R^1 und R^2 beide H oder eine $\text{HO}-(\text{CH}_2)_2$ -Gruppe sind, die Summe von x und y 2 bis 5 beträgt, und Z eine C-C-Doppelbindung ist.

17. Verfahren nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet**, dass die mindestens eine Verbindung der Formel I 2-Butin-1,4-diol und/oder 2-Butin-1,4-diol-bis(2-hydroxyethylether) ist.

18. Verfahren nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass die mindestens eine Verbindung der Formel I eine Mischung von 2-Butin-1,4-diol und 2-Butin-1,4-diol-bis(2-hydroxyethylether) ist.

19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die metallische Oberfläche neben blankem Stahl und/oder verzinktem Stahl auch Aluminium oder eine Aluminiumlegierung enthält.

20. Wässrige Zusammensetzung zur Verminderung des Beizabtrags bei der korrosionsschützenden Behandlung metallischer Oberflächen, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie mindestens eine Verbindung der Formel I nach Anspruch 1 oder einem der Ansprüche 14 bis 18 enthält.

21. Konzentrat, aus dem durch Verdünnen mit einem geeigneten Lösungs- und/oder Dispersionsmittel und gegebenenfalls Einstellen des pH-Wertes eine Zusammensetzung nach Anspruch 20 erhältlich ist.

22. Verwendung der mit einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19 behandelten metallischen Oberfläche.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Abbildung 1

