

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: 85201480.2

⑤① Int. Cl.⁴: **C 23 C 22/26**
C 23 C 22/28, C 23 C 22/30

⑱ Anmeldetag: 17.09.85

③① Priorität: 25.09.84 GB 8424159

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.04.86 Patentblatt 86/15

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR IT NL

⑦① Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT AG**
Reuterweg 14 Postfach 3724
D-6000 Frankfurt/M.1(DE)

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
DE IT NL

⑦① Anmelder: **Société Continentale Parker**
51, Rue Pierre
F-92111 Clichy(FR)

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
BE FR IT

⑦② Erfinder: **Cable, Jane**
7 Chalvey Gardens
Slough Berks.(GB)

⑦② Erfinder: **Higgins, George**
31 Frances Road
Windsor Berks.(GB)

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

⑤④ **Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen.**

⑤⑦ Bei einem Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen wird zwecks einwandfreier Schichtausbildung auch auf stark konvexen Flächen mit einem Chrom-VI-, Chrom-III-ionen sowie Kieselsäure und/oder Silikat enthaltenden und reduktionsmittelfreien Chromatierungsmittel gearbeitet, das organisches Lösungsmittel und organisches Verdickungsmittel enthält.

Bevorzugt wird als organisches Lösungsmittel N-Methyl-2-pyrrolidon, insbesondere in einer Menge von 25 bis 200 g/l und als organisches Verdickungsmittel Polyvinylpyrrolidon, insbesondere in einer Menge von 10 bis 100 g/l.

0177086

METALLGESELLSCHAFT AG
Reuterweg 14
6000 Frankfurt/M.1

10. September 1985
DROZ/LWÜ/2397P

SOCIETE CONTINENTALE PARKER
51, Rue Pierre
F-92111 Clichy Cedex

Prov. Nr. 9306 M

Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen durch Aufbringen eines Chromatierungsmittels, das Chrom-VI-, Chrom-III-ionen und mindestens 5 g/l Kieselsäure und/oder Silikat enthält und frei von Reduktionsmitteln ist.

Es ist eine Vielzahl von Verfahren bekannt, die das Ziel verfolgen, den Korrosionswiderstand des Substrates und die Haftung des anschließend aufgetragenen Lackes zu verbessern. Die meisten der vorgenannten Verfahren sind dafür bestimmt, unter fabrikmäßig kontrollierten Bedingungen (Behandlungsanlagen) angewendet zu werden. Beispielsweise ist die Erzeugung von Umwandlungsüberzügen durch Tauchen oder Spritzen mit sauren Zinkphosphatlösungen bekannt. Ebenso sind zahlreiche Chromatierverfahren bzw. -lösungen Stand der Technik.

Viele derartige Verfahren sind mit einer chemischen Reaktion, z.B. während der Tauchbehandlung in der Behandlungslösung, verbunden und im Ergebnis entstehen zufriedenstellende Überzüge nahezu unabhängig von der Form der behandelten Oberfläche.

In einigen Fällen erfolgt die Überzugsausbildung durch Auftrocknen der Behandlungslösung. Hierbei beeinflusst die Form der zu behandelnden Gegenstände das Ergebnis durchaus, indem z.B. stark konvexe Bereiche nicht zufriedenstellend mit einer Schicht versehen sind. Beispielsweise führt das in der GB-PS 1 234 181 beschriebene Chromatierungsverfahren mit Auftrocknung der Behandlungslösung auf glatte Flächen, z.B. auf Stahlband, zu sehr guten Ergebnissen, hingegen ist die Schichtausbildung auf stark gewölbten Flächen unbefriedigend.

Besondere Probleme ergeben sich, wenn Schutzschichten auf große, im Freien befindliche, insbesondere ortsfeste Konstruktionen aufgebracht werden sollen. Beispielsweise ergibt sich eine Schwierigkeit aus der Tatsache, daß die Behandlungsflüssigkeit von stark konvexen Flächen abläuft und dann an diesen Bereichen eine nicht zufriedenstellende Schutzschichtausbildung erfolgt. Ein weiteres Problem besteht darin, daß die Oberflächen derartiger Konstruktionen nicht unter den sonst üblichen fabrikationsmäßigen Bedingungen gereinigt werden können und es auch deshalb schwierig ist, mit der Behandlungsflüssigkeit einheitliche Überzüge auf den Oberflächen zu erhalten.

In der Praxis gibt es nur wenige Behandlungssysteme zur Bildung von Schutzüberzügen auf im Freien befindliche Konstruktionen. Häufig werden überhaupt keine Schutzüberzüge aufgebracht, im Fall von verzinktem Stahl läßt man die Zinkschicht an der Atmosphäre altern und erhält so eine Basis für die anschließende Lackierung. Primer auf Basis von Polyvinylbutyral, Phosphorsäure und Zinkchromat müssen aus Zweikomponenten-Systemen angesetzt werden, sind schwierig aufzubringen und mitunter mit dem Deckanstrich nicht verträglich.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Behandlung von

Metalloberflächen bereitzustellen, das die vorgenannten Nachteile nicht besitzt, die Behandlung auch im Freien befindlicher Konstruktionen mit beliebiger Form gestattet und dennoch einfach in der Durchführung ist.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangsgenannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man ein Chromatierungsmittel aufbringt, das organisches Lösungsmittel und organisches Verdickungsmittel enthält.

Das innerhalb des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Einsatz kommende Chromatierungsmittel ist insbesondere stabil und kann eine in weiten Grenzen variable Konsistenz besitzen, die eine Applikation von Aufsprühen bis Aufstreichen bzw. Aufbürsten gestattet.

Die zu verwendenden organischen Lösungsmittel müssen gegenüber Chrom-VI-Verbindungen beständig sein. Sie sollten vorzugsweise nicht toxisch und - im Hinblick auf eine kurze Trocknungszeit - ausreichend flüchtig sein. Entsprechend einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung bringt man ein Chromatierungsmittel auf, das als organisches Lösungsmittel N-Methyl-2-pyrrolidon enthält. Die Mengen betragen vorzugsweise 25 bis 200 g/l, insbesondere 70 bis 150 g/l.

Das organische Verdickungsmittel, das gemeinsam mit der Kieselsäure und/oder dem Silikat die Verdickung bewirkt, sollte in der Lage sein, die Konsistenz bis zur Aufstreich- oder Aufbürstbarkeit zu erhöhen. Es muß mit dem organischen Lösungsmittel und den weiteren Bestandteilen des Chromatierungsmittels verträglich sein. Vorzugsweise wird ein Chromatierungsmittel aufgebracht, das als organisches Verdickungsmittel Polyvinylpyrrolidon enthält. Die bevorzugten Mengen sind 10 bis 100 g/l, insbesondere 30 bis 75 g/l.

Im allgemeinen enthält das Chromatierungsmittel ein Tensid, das die Aufbringung erleichtert, insbesondere wenn die Metalloberflächen verschmutzt sind. Auch das Tensid muß die notwendige Stabilität aufweisen. Es ist üblicherweise vom nichtionogenen Typ und insbesondere in Verbindung mit anionischen Tensiden, die zweckmäßigerweise als Natriumverbindung eingebracht werden, besonders wirksam. Als nicht-ionogenes Tensid sind Äthylenoxidaddukte und als anionisches Tensid Natriumlaurylsulfat besonders geeignet. Die Menge des Tensids kann bis 100 g/l betragen. Ein Gehalt von 5 bis 50 g/l ist bevorzugt.

Die Haftung des Überzuges auf der Metalloberfläche kann verbessert werden, wenn in das Chromatierungsmittel eine Verbindung eines einwertigen Metalles - wie in der GB-PS 1 234 181 beschrieben - oder eines zweiwertigen Metalles, das sechswertiges Chrom nicht reduziert, eingearbeitet wird. Geeignete einwertige Kationen sind Natrium und Kalium. Als zweiwertige Kationen können Kalzium, Magnesium, Strontium, Barium und Nickel, insbesondere aber Zink, eingesetzt werden. Die Menge ein- oder zweiwertiger Kationen kann bis zu 3 g/l betragen. Der Bereich von 0,05 bis 2,5 g/l ist bevorzugt.

Das Gewichtsverhältnis von sechswertigem Chrom - berechnet als CrO_3 - zum ein- oder mehrwertigen Kation liegt üblicherweise im Bereich von 5 : 1 bis 100 : 1.

Das Chromatierungsmittel kann im übrigen von der in der GB-PS 1 234 181 beschriebenen Beschaffenheit sein. So wird der pH-Wert vorzugsweise unter 4 und im allgemeinen über 2 sein. Der pH-Bereich von 2,5 bis 3,5 ist bevorzugt. Die Menge an Kieselsäure und/oder Silikat beträgt zweckmäßigerweise 5 bis 100 g/l. Der bevorzugte Eintrag erfolgt als pyrogene oder gefällte Kieselsäure, z.B. mit der Handelsbezeichnung AEROSIL. Es sind jedoch auch die anderen in der GB-PS beschriebenen Stoffe geeignet.

Das im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende Chromatierungsmittel wird üblicherweise durch partielle Reduktion einer wäßrigen Lösung von Chromsäure, die bereits einige oder alle weiteren Komponenten enthalten kann, hergestellt. Die Chromsäure kann auch teilweise neutralisiert sein, also teilweise wasserlösliches Chromat oder Bichromat, z.B. von Natrium oder Kalium, enthalten. Dennoch muß die wäßrige Lösung stark sauer sein und - vor der Reduktion - einen pH-Wert unter 2, vorzugsweise unter 1,5, aufweisen. Die Lösung sollte wenigstens 5 g/l, am vorteilhaftesten 100 bis 500 g/l, Chrom-VI - berechnet als CrO_3 - enthalten.

Nach Herstellung der Chrom-VI-Lösung wird unter Verwendung einer geeigneten Menge Reduktionsmittel - gegebenenfalls unter Wärmeeinwirkung - ein Teil des Chrom-VI zu Chrom-III reduziert, so daß nach abgeschlossener Reduktion die Lösung Chrom-VI- und Chrom-III-ionen, gegebenenfalls ganz oder teilweise in Form von Chromchromat, enthält.

Im Chromatierungsmittel sollte das Gewichtsverhältnis von Chrom-VI : Gesamt-Chrom zwischen 0,5 : 1 und 0,75 : 1 liegen. Die Menge Gesamt-Chrom (berechnet als CrO_3) ist üblicherweise 5 bis 40, vorzugsweise 10 bis 40 g/l. Der Gehalt an sechswertigem Chrom beträgt vorzugsweise 5 bis 30 g/l - berechnet als CrO_3 . Sofern die Absicht besteht, einen korrosionsschützenden Überzug aufzubringen, der anschließend lackiert wird, sollte das Verhältnis von Chrom-VI : Gesamt-Chrom möglichst dicht bei 0,5 : 1 liegen, soweit die Entstehung einer Ausfällung dies zuläßt. Im allgemeinen wird das Verhältnis 0,55 : 1 bis 0,63 : 1 betragen.

Die Reduktionsmittelmenge ergibt sich aus dem beabsichtigten Reduktionsgrad und dessen Reduktionsvermögen. Das Reduktionsmittel sollte derart beschaffen sein, daß sich bei dessen Oxidation keine die Wirksamkeit des Chromatierungsmittels

beeinträchtigenden Stoffe bilden. Schwefelhaltige Reduktionsmittel werden daher zweckmäßigerweise vermieden. Organische Reduktionsmittel sind wegen der meist unschädlichen Nebenprodukte bevorzugt. Besonders geeignete Reduktionsmittel sind Zucker, wie Dextrose, Glukose und Saccharose, Stärke, Alkohole, wie Methanol, Äthanol, Äthylenglykol, Polyäthylenglykol, Glycerin, Mannitol, Sorbitol, Alkylolamine, wie Triethanolamin, Hydrochinon.

Als anorganische Reduktionsmittel können Hydroxylamin, möglichst jedoch nicht als Sulfat, und phosphorige Säure verwendet werden.

Die übliche Aufbringungsweise für das erfindungsgemäß einzusetzende Chromatierungsmittel besteht im Aufstreichen bzw. Aufbürsten. Dann läßt man das Chromatierungsmittel an der Luft oder unter Wärmeeinwirkung aufrocknen. Eine nachfolgende Spülung mit Wasser erfolgt im allgemeinen nicht.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können Aluminium, Magnesium, Zink, verzinkter Stahl, insbesondere aber Stahl selbst, und Legierungen der vorgenannten Metalle behandelt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere für die Behandlung von im Freien befindlichen oder zu errichtenden Konstruktionen, vorzugsweise beim Verlegen von Pipelines, für die Behandlung von Verbindungselementen hierfür und für die Reparatur beschädigter Überzüge derartiger Konstruktionen von Vorteil. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Überzüge sind auch als Basis für Haftmittel, z.B. auf der Grundlage von Epoxiharz zum Verbinden von Metalloberflächen miteinander, geeignet (z.B. in der Motor-Industrie). Die erzeugten Überzüge bilden weiter eine vorzügliche Basis für Anstriche von Pipelines und dergl. mit Epoxiharz und sind von längerer Haltbarkeit als konventionelle Überzüge. Weiterhin

sind im erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommende Chromatierungsmittel über einen beträchtlichen Zeitraum hinweg, z.B. über mehrere Monate, stabil. Sofern die erzeugten Überzüge mit Farbe oder Lack und dergl. versehen werden, verbessern sie deren Haftung erheblich.

Beispiel

Es wurde ein Chromatierungsmittel hergestellt, das - in Gewichtsteilen - folgende Bestandteile enthielt:

Chrom-VI-oxid	21
Weizenstärke	3
Zinkcarbonat	1
N-Methyl-2-pyrrolidon	100
Natriumlaurylsulfat	20
Aerosil 200	240
nichtionogenes Tensid	20
Polyvinylpyrrolidon	50
Wasser bis	1000

Das Chromatierungsmittel konnte in einfacher Weise auf profilierte Stahlkonstruktionen, wie Verbindungselemente, aufgebürstet werden. Nach der Trocknung in der Atmosphäre wurde ein im wesentlichen gleichmäßiger Überzug erhalten. Ein nachträglich aufgebracht konventioneller Lack zeigte eine zufriedenstellende Haftung.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen durch Aufbringen eines Chromatierungsmittels, das Chrom-VI-, Chrom-III-Ionen und mindestens 5 g/l Kieselsäure und/oder Silikat enthält und frei von Reduktionsmitteln ist, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Chromatierungsmittel aufbringt, das organisches Lösungsmittel und organisches Verdickungsmittel enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Chromatierungsmittel aufbringt, das als organisches Lösungsmittel N-Methyl-2-pyrrolidon enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Chromatierungsmittel aufbringt, das 25 bis 200 g/l, vorzugsweise 70 bis 150 g/l, N-Methyl-2-pyrrolidon enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Chromatierungsmittel aufbringt, das als organisches Verdickungsmittel Polyvinylpyrrolidon enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Chromatierungsmittel aufbringt, das 10 bis 100 g/l, vorzugsweise 30 bis 75 g/l, Polyvinylpyrrolidon enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Chromatierungsmittel aufbringt, das Tensid, vorzugsweise eine Kombination aus nichtionischem und anionischem Tensid, enthält.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 85201480.2
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
D, Y	GB - A - 1 234 181 (ASSOCIATED CHEMICAL COMPANIES LIMITED) * Ansprüche * --	1	C 23 C 22/26 C 23 C 22/28 C 23 C 22/30
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined applications, C field, vol. 6, no. 149, August 10, 1982 THE PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT page 104 C 118 * Kokai-no. 57-70 282 (KAWASAKI SEITETSU K.K.) * --	1, 2, 4	
A	US - A - 3 935 035 (T. TANAKA et al.) * Anspruch 2 * ----	1, 4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 23 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abchlußdatum der Recherche 22-11-1985	Prüfer SLAMA
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN		E : älteres Patentdokument, 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	nichtschriftliche Offenbarung		
P	Zwischenliteratur		
T	der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	