



(11) **EP 1 970 470 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
17.09.2008 Patentblatt 2008/38

(51) Int Cl.:
C23C 22/48 (2006.01) **C23C 22/53** (2006.01)
B05D 7/00 (2006.01) **B05D 7/14** (2006.01)
C25D 11/38 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07103538.0**

(22) Anmeldetag: **05.03.2007**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK RS

- **Kriz, Vaclav**
46604 Jablonec n.N. (CZ)
- **Kloubek, Jiri**
46604 Jablonec n.N. (CZ)
- **Dingwerth, Björn., Dr.**
58706 Menden (DE)

(71) Anmelder: **ATOTECH Deutschland GmbH**
10553 Berlin (DE)

(74) Vertreter: **Beckmann, Claus**
Kraus & Weisert
Patent- und Rechtsanwälte
Thomas-Wimmer-Ring 15
80539 München (DE)

(72) Erfinder:
• **Krizova, Jaroslava**
46604 Jablonec n.N. (CZ)

(54) **Chrom(VI)-freie Schwarzpassivierung für Zink-haltige Oberflächen**

(57) Es wird eine Behandlungslösung zur Erzeugung von im wesentlichen Chrom(VI)-freien schwarzen Konversionsschichten auf Zink-haltigen Legierungsschichten beschrieben, wobei die Lösung enthält: (i) mindestens eine erste Carbonsäure mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, die außer der Carboxylgruppe keine polaren Gruppen enthält und eine Monocarbonsäure ist, (ii) mindestens eine zweite Carbonsäure mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, die mindestens eine weitere polare Gruppe enthält, die ausgewählt ist aus -OH, -SO₃H-NH₂, -NHR, -NR₂, -NR₃⁺ und -COOH (wobei R für eine C₁-C₆-Alkylgruppe steht), (iii) 20 bis 400 mmol/l Cr³⁺ und (iv) 50 bis 2000 mmol/l NO₃⁻, und wobei (a) die Gesamtkonzentration an Carboxylgruppen der ersten Carbonsäure(n) im Bereich von 5 bis 150 mmol/l liegt, (b) die Gesamtkonzentration an Carboxylgruppen der zweiten Carbonsäure(n) im Bereich von 5 bis 150 mmol/l liegt, (c) das

Verhältnis der Konzentration (in mol/l) von NO₃⁻ zu Cr³⁺ ≥ 1 ist und (d) folgende Bedingung erfüllt ist:

$$0,05 \leq \frac{c(C1)}{c(C2)} * \frac{c(Cr^{3+})}{c(NO_3^-)} \leq 0,5$$

wobei, c(C1) die Gesamtkonzentration (in mol/l) an Carboxylgruppen der ersten Carbonsäure(n) ist, c(C2) die Gesamtkonzentration (in mol/l) an Carboxylgruppen der zweiten Carbonsäure(n) ist, c(Cr³⁺) die Konzentration (in mol/l) an Cr³⁺ ist, und c(NO₃⁻) die Konzentration (in mol/l) an NO₃⁻ ist. Außerdem wird ein Verfahren zur Schwarzpassivierung zinkhaltiger Oberflächen beschrieben, wobei die zu behandelnde Oberfläche in eine solche Behandlungslösung eingetaucht wird.

EP 1 970 470 A1

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

- 5 **[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Behandlungslösung und ein Verfahren zur Erzeugung von im wesentlichen Chrom(VI)-freien schwarzen Konversionsschichten auf Zink-haltigen Legierungsschichten.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

- 10 **[0002]** Die Verwendung von Konversionsschichten zur Steigerung der Schutzwirkung von kathodischen Korrosionsschutzsystemen und als Haftgrund für Lacke und Farben ist seit langer Zeit bekannt. Speziell auf Zink-, Cadmium- und Aluminium-haltigen Untergründen hat sich neben Phosphatierungsmethoden die Methode des Chromatierens der Oberflächen etabliert.

- 15 **[0003]** Hierbei wird die zu behandelnde Oberfläche einer Behandlungslösung ausgesetzt, deren wesentlicher Bestandteil Chrom(VI)-Verbindungen sind. Die erzeugte Konversionsschicht enthält daher auch Chrom(VI)-Ionen. Chromatierungsschichten weisen in der Regel einen guten Korrosionsschutz und gute dekorative Eigenschaften auf. Nachteilig an der Anwendung von Chrom(VI)-haltigen Lösungen bzw. Chrom(VI)-haltigen Beschichtungen sind die toxikologischen Eigenschaften von Chrom(VI). Der Einsatz Chrom(VI)-haltiger Konversionsschichten ist daher z.B. durch die EG-Richtlinie 2000/53/EG (EG-Altfahrzeugrichtlinie) stark eingeschränkt.

- 20 **[0004]** Als Alternative für Chromatierungslösungen wurden Chrom(III)-haltige, saure Behandlungslösungen, im Unterschied zu Chromatierungen gemeinhin als "Passivierungen" bzw. "Passivierungslösungen" bezeichnet, vorgeschlagen. Diese Behandlungslösungen bestehen wie z.B. in DE 196 15 664 A1 vorgeschlagen im wesentlichen aus einem Chrom(III)-Salz in mineralischer Lösung, einer Dicarbonsäure oder Hydroxycarbonsäure und einem Kobaltsalz. Derartige als "Dickschichtpassivierungen" bekannte Verfahren werden bei erhöhter Temperatur, etwa 40 - 60 °C angewandt, um eine für den Korrosionsschutz hinreichende Passivierungsschichtdicke auf Zinkoberflächen zu erzielen. Die Notwendigkeit, das Verfahren bei gegenüber Raumtemperatur erhöhter Temperatur einzusetzen, resultiert aus der großen Reaktionsträgheit, die für das Chrom(III)-Ion im Gegensatz zum Chrom(VI)-Ion charakteristisch ist. Eine wesentliche Verlängerung der Reaktionszeiten als Alternative zur Temperaturerhöhung ist aus wirtschaftlichen Gründen in der Regel nicht umsetzbar.

- 30 **[0005]** Als einfach zu erzeugendes Schwarzpigment eignet sich bei Zink-Legierungsoberflächen wie Zink-Eisen bzw. Zink-Nickel oder Zink-Kobalt das mit dem Zink legierte Metall. Durch Behandeln in einer sauren Lösung wird das unedlere Zink aus der Schicht gelöst und das Legierungsmetall feinverteilt auf der Oberfläche angereichert. Hierdurch wird die Oberfläche dunkel bzw. nahezu schwarz getönt. Ein solches Verfahren ist beispielsweise in DE 199 05 134 A1 beschrieben. Hier wird zur Schwarzpassivierung von Zink-Nickel-Oberflächen zusätzlich ein Oxidationsmittel eingesetzt, um die Ätzwirkung der Säure zu unterstützen. Das Resultat ist eine schwarze Oberfläche, die aber keinen signifikanten Korrosionsschutz bietet.

- 35 **[0006]** Alternativ können gemäß US 5 415 702 Cr(VI)-freie schwarze Konversionsschichten auf Zink-Nickel-Legierungsschichten durch Behandeln mit sauren, Chrom(III)-haltigen Lösungen die weiterhin Sauerstoffsäuren des Phosphors enthalten, hergestellt werden. Bei diesem Verfahren werden homogen schwarze Konversionsschichten mit guten dekorativen Eigenschaften ausgebildet. In Laborversuchen ist es uns aber nicht gelungen, den dort beschriebenen Korrosionsschutz nachzuvollziehen.

- 40 **[0007]** WO 03/05429 beschreibt eine ähnliche Konversionsschicht, die gleichfalls mit einer Chrom(III)-haltigen, sauren Behandlungslösung, die weiterhin Phosphationen enthält, hergestellt wird. Auch diese Oberfläche weist gute dekorative Eigenschaften auf, erzielt aber ohne weitere Nachbehandlungsschritte wie Versiegelung keine hinreichenden Korrosionsschutzeigenschaften.

- 45 **[0008]** EP 1 484 432 A1 beschreibt Chrom(III)-haltige Schwarzpassivierungslösungen für Zink-Legierungsoberflächen, die Chrom(III)-Ionen und Nitrat sowie Carbonsäuren wie z.B. Weinsäure, Maleinsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Malonsäure oder Adipinsäure enthalten. Zur Verbesserung des Korrosionsschutzes müssen die hiermit behandelten Oberflächen einer anschließenden Versiegelung unterzogen werden. Die Behandlungslösungen werden bei Temperaturen oberhalb der normalen Raumtemperatur angewandt.

- 50 **[0009]** US 2004/0156999 beschreibt gleichfalls ein Verfahren zur Schwarzpassivierung von Zink-Legierungsoberflächen. Die Behandlungslösungen enthalten neben Chrom(III)-Ionen und phosphorhaltigen Anionen Nitrat und eine organische Carbonsäure. Als Beispiele für die organischen Carbonsäuren werden Zitronensäure, Weinsäure, Maleinsäure, Glycerinsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure und Glutarsäure genannt.

- 55 **[0010]** Mit den beschriebenen Behandlungslösungen war es uns nicht möglich, den dort beschriebenen Korrosionsschutz zu erzielen.

[0011] Schwarz passivierte Zink- bzw. Zink-Legierungsoberflächen lassen sich mit bekannten Verfahren demnach noch nicht in voll befriedigender Weise erzeugen. Nachteilig an den beschriebenen Verfahren ist insbesondere, dass

es nicht gelingt, eine schwarze Zink-Legierungsoberfläche herzustellen, die einen guten Grundkorrosionsschutz bereitstellt. Es sind daher grundsätzlich Nachbehandlungsschritte notwendig, um die korrosionsschützenden Eigenschaften der Schicht zu verbessern.

BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0012] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Behandlungslösung und ein Verfahren zur Chrom(VI)-freien Schwarzpassivierung von Zinklegierungen bereitzustellen, die den Anforderungen an die dekorativen Eigenschaften, wie sie durch die mit konventionellen Chrom(VI)-enthaltenden Schwarzchromatierungen erzeugten Resultate geprägt sind, genügen. Darüber hinaus sollen der Oberfläche gleichzeitig sehr gut korrosionsschützende Eigenschaften verliehen werden.

[0013] Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Behandlungslösung zur Erzeugung von im wesentlichen Chrom(VI)-freien schwarzen Konversionsschichten auf Zink-haltigen Legierungsschichten, wobei die Lösung enthält:

- mindestens eine erste Carbonsäure mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, die außer der Carboxylgruppe keine polaren Gruppen enthält und eine Monocarbonsäure ist,
 - mindestens eine zweite Carbonsäure mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, die mindestens eine weitere polare Gruppe enthält, die ausgewählt ist aus -OH, -SO₃H, -NH₂, -NHR, -NR₂, -NR₃⁺ und -COOH (wobei R für eine C₁-C₆-Alkylgruppe steht),
 - 20 bis 400 mmol/l Cr³⁺ und
 - 50 bis 2000 mmol/l NO₃⁻,
- und wobei
- die Gesamtkonzentration an Carboxylgruppen der ersten Carbonsäure(n) im Bereich von 5 bis 150 mmol/l, bevorzugt 10 bis 50 mmol/l liegt,
 - die Gesamtkonzentration an Carboxylgruppen der zweiten Carbonsäure(n) im Bereich von 5 bis 150 mmol/l, bevorzugt 10 bis 75 mmol/l liegt,
 - das Verhältnis der Konzentration (in mol/l) von NO₃⁻ zu Cr³⁺ ≥ 1 ist und
 - folgende Bedingung erfüllt ist:

$$0,05 \leq \frac{c(C1)}{c(C2)} * \frac{c(Cr^{3+})}{c(NO_3^-)} \leq 0,5$$

wobei,

- $\alpha(C1)$ die Gesamtkonzentration (in mol/l) an Carboxylgruppen der ersten Carbonsäure(n) ist,
- $\alpha(C2)$ die Gesamtkonzentration (in mol/l) an Carboxylgruppen der zweiten Carbonsäure(n) ist,
- $\alpha(Cr^{3+})$ die Konzentration (in mol/l) an Cr³⁺ ist, und
- $\alpha(NO_3^-)$ die Konzentration (in mol/l) an NO₃⁻ ist.

[0014] Außerdem stellt die Erfindung eine Zusammensetzung bereit, die durch Verdünnen mit Wasser eine solche Behandlungslösung ergibt.

[0015] Des weiteren stellt die Erfindung ein Verfahren zur Schwarzpassivierung zinkhaltiger Oberflächen bereit, wobei die zu behandelnde Oberfläche in eine solche Behandlungslösung eingetaucht wird.

[0016] Die Erfindung beruht auf der empirisch aufgefundenen Erkenntnis, dass sich gute ästhetische Eigenschaften (Aussehen, Gleichmäßigkeit und Färbung) in Kombination mit guten Korrosionsschutzeigenschaften erzielen lassen durch die Verwendung mindestens einer ersten Carbonsäure wie oben definiert zusammen mit mindestens einer zweiten Carbonsäure wie oben definiert unter den oben genannten Konzentrationsbedingungen.

[0017] Die Behandlungslösung ist eine saure, wässrige Lösung. Ihr pH-Wert liegt bevorzugt im Bereich von 1,4 bis 2,5, mehr bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 2,0.

[0018] Die erste Carbonsäure ist bevorzugt eine Alkyl-, Aryl-, Alkenyl- oder Alkynyl-carbonsäure. Sie enthält außer der Carboxylgruppe keine polaren, z.B. protischen, Gruppen. Insbesondere enthält sie keine der folgenden Gruppen: -OH, -SO₃H -NH₂, -NHR, -NR₂, -NR₃⁺ (wobei R für eine C₁-C₆-Alkylgruppe steht). Die erste Carbonsäure kann jedoch folgende Gruppen enthalten: Halogen-, Alkyl-, Aryl-, Vinyl-, Alkoxy- und Nitro-Gruppen.

[0019] Beispiele für Säuren, die als erste Carbonsäure geeignet sind, umfassen Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, iso-Buttersäure, Valeriansäure, Hexancarbonsäure, Cyclopentancarbonsäure, Acetylsalicylsäure, Benzoesäure, Nitrobenzoesäure, 3,5-Dinitrobenzoesäure, Sorbinsäure, Trifluoressigsäure, 2-Ethylhexansäure, Acrylsäure, Chloressigsäure, 2-Chlorbenzoesäure, 2-Chlor-4-nitrobenzoesäure, Cyclopropancarbonsäure, Methacrylsäure, 3-Nitrobenzoesäure, 4-Nitrobenzoesäure, Phenoxyessigsäure, Isovaleriansäure, Pivalinsäure, 2-Ethylbuttersäure, Furan-2-carbonsäure, Bromessigsäure, Crotonsäure, 2-Chlorpropionsäure, Dichloressigsäure, Glyoxylsäure, 4-Methoxybenzoesäure, 3,4-Dimethoxybenzoesäure, Lävulinsäure, Pentensäure, Phenylessigsäure, Tiglinsäure, Vinylessigsäure.

[0020] Die erste Carbonsäure ist bevorzugt Essigsäure.

[0021] Die zweite Carbonsäure, die mindestens eine weitere polare Gruppe trägt, ist bevorzugt eine Di- oder Tri-carbonsäure. Ebenfalls geeignet sind Aminosäuren.

[0022] Beispiele für Säuren, die als zweite Carbonsäure geeignet sind, umfassen Oxalsäure, Malonsäure, Bersteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Maleinsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Äpfelsäure, Ascorbinsäure, Ethylendinitrilotetraessigsäure, Tetrahydrofuran-2-carbonsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylendiaminpentaessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Milchsäure, Adipinsäure, 4-Aminohippursäure, 4-Aminobenzoessäure, 5-Aminoisophthalsäure, L-Asparaginsäure, L-Glutamin, L-Glutaminsäure, Alanin, beta-Alanin, L-Arginin, L-Asparagin, L-Alanin, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-glycin, L-Cystein, L-Cystin, Glutathion, Glycin, Glycylglycin, L-Histidin, L-Hydroxyprolin, L-Isoleucin, L-Leucin, L-Lysin, L-Methionin, L-Ornithin, L-Phenylalanin, L-Prolin, L-Serin, L-Tyrosin, L-Tryptophan, L-Threonin, L-Valin, N-[Tris(hydroxymethyl)-methyl]-glycin, L-Citrullin, N-Acetyl-L-cystein, N-(2-Acetamindo)-iminodiessigsäure, 1,2-Cyclohexylen-dinitrilotetraessigsäure, D-(+)-Biotin, L-Norleucin, 5-Aminolävulinsäure, DL-Methionin, 3-Aminobenzoessäure, 6-Aminohexansäure, Acetylendicarbonsäure, Pyridin-2,3-dicarbonsäure, (-)-Chinasäure, 4-Amino-2-hydroxybenzoessäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2-carbonsäure, Pyrazin-2,3-dicarbonsäure, Pyrazin-2-carbonsäure, Pyridin-4-carbonsäure, 3,5-Dihydroxybenzoessäure, 2,4-Dihydroxybenzoessäure, Sebacinsäure, Benzol-1,3,5-tricarbonsäure, Furan-2-carbonsäure, Methylenbernsteinsäure, DL-Mandelsäure, DL-alpha-Aminophenylessigsäure, DL-Tropasäure, 2,2'-Thiodiessigsäure, 3,3'-Thiodipropionsäure, 3-(2-Furyl)-acrylsäure, Piperidin-4-carbonsäure, 4-Guanidinobenzoessäure, L-Homoserin, trans-Propen-1,2,3-tricarbonsäure, (R)-(-)-Citramalsäure, (3-Hydroxyphenyl)-essigsäure, 4-Hydroxychinolin-2-carbonsäure, N-Acetyl-L-glutaminsäure, N-Acetyl-DL-valin, 4-Aminohippursäure, 2,6-Dihydroxybenzoessäure, 4-(Dimethylamino)-benzoessäure, Glucuronsäure, Citrazinsäure, Indol-3-carbonsäure, Indol-5-carbonsäure, Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäure, DL-Leucin, 2,2-Bis-(hydroxymethyl)-propionsäure, Chinlin-2,4-dicarbonsäure, 2-Aminopyridin-3-carbonsäure, 5-Amino-2-hydroxybenzoessäure, Anthranilsäure, Benzol-1,2,4-tricarbonsäure, 3,5-Diaminobenzoessäure, 4,8-Dihydroxychinolin-2-carbonsäure, 3,3-Dimethylglutarsäure, trans,trans-2,4-Hexadiensäure, 3-Hydroxybuttersäure, o-Hydroxyhippursäure, (4-Hydroxyphenyl)-essigsäure, Imidazol-4-acrylsäure, Indol-2-carbonsäure, Indol-3-propionsäure, Mercaptobernsteinsäure, 3-Oxoglutarsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, 2-Methylalanin, 2-Sulfobenzoessäure, Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Gluconsäure, 4-Aminobenzoessäure, (-)-Shikiminsäure, Chinaldinsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure, Pyrazol-3,5-dicarbonsäuren, Pyridin-3,4-dicarbonsäure, 1,2-Diaminopropan-tetraessigsäure, 2-Pyridylessigsäure, D-Norvalin, 2-Methylglutarsäure, 2,3-Dibrombernsteinsäure, 3-Methylglutarsäure, (2-Hydroxyphenyl)essigsäure, 3,4-Dihydroxybenzoessäure, Diglycolsäure, Propan-1,2,3-tricarbonsäure, 2,3-Dimethylaminopropionsäure, 2,5-Dihydroxybenzoessäure, 2-Hydroxyisobuttersäure, Phenylbernsteinsäure, N-Phenylglycin, 1-Aminocyclohexancarbonsäure, Sarcosin, Tropasäure, Brenzschleimsäure, Schleimsäure.

[0023] Die Carbonsäuren können auch in Form ihrer Salze in die Behandlungslösung eingebracht werden.

[0024] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Behandlungslösung eignen sich auch alle Verbindungen, die in wässriger Lösung als Quelle für die entsprechenden Säuren dienen können, also deren Ester, Säureamide, Säurehalogenide, Säurenitrile sowie Säureanhydride.

[0025] Die Behandlungslösung enthält bevorzugt zusätzlich Kobalt(II)-Ionen in einer Konzentration im Bereich von 0,1 g/l bis 3 g/l, mehr bevorzugt im Bereich von 0,2 g/l bis 2 g/l, am meisten bevorzugt im Bereich von 0,5 g/l bis 1 g/l.

[0026] Die erfindungsgemäße Behandlungslösung dient zur Passivierung von Zinklegierungen wie z.B. Zink-Eisen-, Zink-Nickel- oder Zink-Kobalt-Legierungen.

[0027] Zink-Eisen-Legierungen enthalten bevorzugt 0,4 bis 1 Gew.-% Eisen, Zink-Nickel-Legierungen enthalten bevorzugt 8 bis 20 Gew.-% Nickel und Zink-Kobalt-Legierungen enthalten bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% Kobalt.

[0028] Diese Legierungen können auf einem Substrat elektrochemisch abgeschieden oder durch andere Verfahren wie Feuerverzinken aufgebracht sein oder den Werkstoff des zu behandelnden Artikels ausmachen.

[0029] Bevorzugt liegt das Verhältnis $\{c(\text{Cr}^{3+}) / c(\text{NO}_3^-)\} \cdot \{c(\text{C}_1) / c(\text{C}_2)\}$ im Bereich von 0,1 bis 0,2.

[0030] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Schwarzpassivierung zinkhaltiger Oberflächen wird die zu behandelnde Oberfläche in eine Behandlungslösung wie oben beschreiben eingetaucht. Die Temperatur der Behandlungslösung liegt dabei bevorzugt im Bereich von 20 °C bis 60 °C, mehr bevorzugt im Bereich von 20 °C bis 40 °C, am meisten bevorzugt im Bereich von 20 °C bis 30 °C. Die Behandlungsdauer in der Behandlungslösung beträgt bevorzugt zwischen 10 s und 180 s, mehr bevorzugt zwischen 30 s und 120 s, am meisten bevorzugt zwischen 45 s und 90 s. In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird die Passivierungsbehandlung durch kathodische Schaltung des Substrats in der Passivierungslösung unterstützt. Dabei liegt die kathodische Stromdichte auf dem Substrat bevorzugt zwischen 0,05 A/dm² und 10 A/dm², mehr bevorzugt zwischen 0,1 A/dm² und 5 A/dm², am meisten bevorzugt zwischen 0,1 A/dm² und 3 A/dm².

[0031] Konventionelle, Chrom(VI)-freie Passivierungslösungen für zinkhaltige Oberflächen bestehen in der Regel aus einer Quelle für Chrom(III)-Ionen, einem oder mehreren Komplexbildner wie Fluorid und/oder mehrwertigen Carbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren oder Aminocarbonsäuren. Chrom(III) liegt in der Elektronenkonfiguration 3d³ der Valenzelektronen vor und ist in wässrigen Lösungen nahezu ausschließlich als oktaedrisch koordiniertes Ion bekannt. In dieser Konfiguration weist das Ion eine hohe Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE) auf. Dies führt zu ausgesprochen geringen Reaktionsgeschwindigkeiten am Chrom(III)-Ion, was sich z.B. in der Notwendigkeit wider spiegelt, Cr(III)-Komplexe entweder mit langen Reaktionszeiten oder bei erhöhter Temperatur herzustellen. Diesem Punkt wird üblicher Weise bei der Herstellung von Passivierungslösungen durch Verwendung von Heißwasser beim Ansatz bzw. Aufheizen der Reaktionslösung Rechnung getragen.

[0032] Im Gegensatz zum Cr(III)-Ion weist das Cr(II)-Ion mit der Elektronenkonfiguration 3d⁴ eine signifikant geringere kinetische Hemmung und damit wesentlich schnellere Ligandenaustauschreaktionen auf. Wasserliganden an Chrom(III) tauschen um mehrere Größenordnungen langsamer aus, als an Chrom(II). Liegt das Ion in der high-spin Konfiguration vor, wird die Reaktivität zudem noch durch den hier auftretenden Jahn-Teller-Effekt beschleunigt. Die high-spin Anordnung der Elektronen im oktaedrischen Komplex wird mit Liganden beobachtet, die ein vergleichsweise schwaches Ligandenfeld erzeugen, wie z.B. Wasser, Oxid. Der low-spin-Fall wird nur bei Liganden beobachtet, die ein sehr starkes Ligandenfeld erzeugen. Hierzu gehört z.B. das Cyanid-Ion. Derartige Liganden sind in den erfindungsgemäßen Behandlungslösungen nicht enthalten. Carboxylat-Ionen, die erfindungsgemäß Bestandteil der Behandlungslösungen sind, gehören zur erstgenannten Klasse, also zu Liganden, die ein schwaches Ligandenfeld erzeugen und damit high-spin-Komplexe bilden.

[0033] Die Reduktion von Cr(III) zu Chrom(II) ($\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + e^-$, $E_0 = -0,41 \text{ V}$ gegenüber Standard-Wasserstoffelektrode) erfolgt bereitwillig in hinreichend saurer Lösung an Zink-Oberflächen. Die Bildung eines mehrdimensionalen Netzwerkes von μ -Hydroxy-verbrückten Chrom(III)-Ionen, wie es generell für die Struktur einer Chrom(III)-haltigen Konversionsschicht angenommen wird, erfolgt höchstwahrscheinlich über den Zwischenschritt der Reduktion von Cr(III) zu Cr(II) mit nachfolgend schnellem Ligandenaustausch. Durch gelösten Luftsauerstoff wird Cr(II) leicht in Gegenwart von Feuchtigkeit wieder zu Chrom(III) oxidiert. Die Reduktion von Cr(III) zu Cr(II) kann auch elektrochemisch erfolgen. D.h., durch kathodische Schaltung des zu passivierenden Teils in der Reaktionslösung kann die Schichtbildungsreaktion unterstützt werden oder gänzlich auf elektrochemischem Wege erfolgen. Dieses Verfahren führt optional angewandt insbesondere auf schwarzpassivierten Zinkoberflächen zu einer Verbesserung des Korrosionsschutzes.

[0034] Speziell auf schwarzen Oberflächen ist der Aufbau einer dichten, defektarmen Passivierungsschicht erschwert. Als Schwarzpigment wird häufig das durch Anätzen der Oberfläche und Herauslösen von Zink angereicherte, feinverteilte Legierungsmetall (z.B. Kobalt, Nickel oder Eisen) generiert. Alternativ werden je nach Behandlungslösung auch die Oxide dieser Elemente erzeugt.

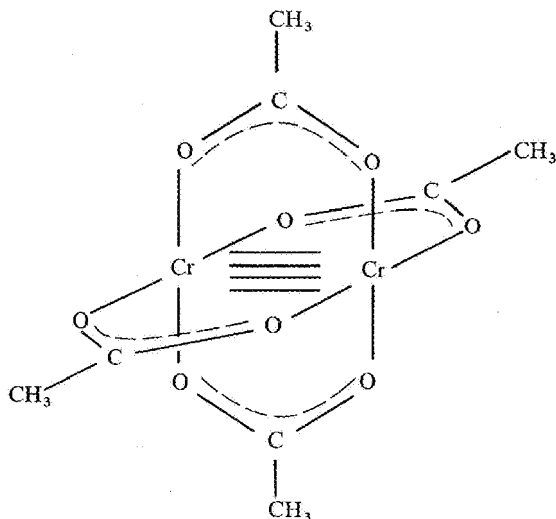
[0035] Auf reinen Zink-Oberflächen erfolgt nach dem Stand der Technik die Schwarzfärbung durch Abscheidung geringer Mengen dieser im Vergleich zum Zink edleren Metalle durch Eintauchen der Zink-Oberfläche in eine z.B. Eisen-, Nickel-, Kobalt-, Silber- oder Kupferionen enthaltende Lösung durch Zementation. Durch Ladungsaustausch bildet sich eine dünne Schicht feinverteilter schwarzer Metalle bzw. je nach Behandlungslösung der Metalloxide, auch nicht-stöchiometrische Zinkoxide.

[0036] Auf den so generierten schwarzen Oberflächen ist die Bildung einer Passivierungsschicht erschwert und resultiert in einer schlechten Korrosionsschutzwirkung der schwarzen Passivierungsschicht.

[0037] Dieses Problem wird durch die vorliegende Erfindung derart gelöst, dass die intermediär auftretenden Cr(II)-Ionen mit Hilfe von Monocarbonsäuren, die außer der Carboxylgruppe keine weiteren polaren Gruppen enthalten, in eine schwerlösliche Form überführt und so an der Oberfläche fixiert werden. Auf diese Weise wird gegenüber bisherigen Verfahren eine erhöhte Konzentration nur gering-mobilen Chroms erzielt, das für den Aufbau der Passivschicht zur Verfügung steht. Werden demgegenüber hauptsächlich mehrwertige Carbonsäuren wie Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure oder Hydroxycarbonsäuren wie Milchsäure oder mehrwertige Hydroxycarbonsäuren wie Zitronensäure oder Weinsäure eingesetzt, wird das ggf. durch diese Säuren bzw. deren Anionen koordinierte Cr(II) nicht in eine geringlösliche Form überführt und kann so an der Oberfläche keine bzw. keine für den Zweck hinreichende Anreicherung erfahren.

[0038] Der Einsatz von Essigsäure bzw. Acetat-Ionen zur Überführung von Cr(II) in eine schwerlösliche Form wird

zur präparativen Darstellung von Chrom(II)-acetat (siehe nachfolgende Formel) verwendet. Die zweikernige Struktur, wie sie für das Chrom(II)-acetat gefunden wird ist nicht Voraussetzung für die in dieser Erfindung beschriebene Wirkungsweise. Es können auch intermediär mehrkernige Komplexe mit mehr als einem Chrom-Ion bzw. auch einkernige Komplexe auftreten.



[0039] Chrom(II)-acetat bildet rote Kristalle, die in Kontakt mit Luftsauerstoff zu Cr(III)-Spezies oxidiert werden. Analog können unter den in der Passivierungslösung herrschenden Bedingungen an der Grenzfläche Metall-Lösung die so an der Oberfläche angereicherten Chromspezies unter teilweisem oder vollständigem Ligandenaustausch zum Aufbau eines dreidimensionalen Netzwerks stattfinden.

[0040] Neben einem verbesserten Grundkorrosionsschutz besteht ein weiterer Vorteil der Anwendung von Monocarbonsäuren in deren Einbau in die Konversionsschicht. Durch Koordination an Chrom-Ionen im Schichtnetzwerk wird die Oberfläche durch die unpolaren Alkyl-, Aryl-, Alkenyl- oder Alkynyl-reste hydrophob und zeigt eine verbesserte Affinität zu unpolaren Polymeren, wie sie in gebräuchlichen Polymerdispersionen zum Einsatz kommen.

[0041] Gegenüber konventionellen Chrom(VI)-haltigen Konversionsschichten und gegenüber aus reinen Di-, Tri- bzw. Hydroxycarbonsäure- oder Aminocarbonsäure-haltigen Lösungen erzeugten Konversionsschichten wird erfindungsgemäß eine erhöhte Affinität zu hydrophoben Polymeren erzielt. Diese spiegelt sich in einer Verbesserung des Korrosionsschutzes durch Anwendung von Polymerdispersionen auf die erfindungsgemäß hergestellten Konversionsschichten wider.

[0042] Die alleinige Anwendung von Monocarbonsäuren als Chelatliganden führt in der Regel infolge des durch die Schwerlöslichkeit des intermediär gebildeten Chrom(II)-Komplexes beschleunigten Schichtwachstums zu einer nicht homogenen Schwarzfärbung der Schicht, da diese zunehmend gegen den Angriff der Reaktionslösung isoliert wird. Durch Wahl geeigneter Kombinationen aus Monocarbonsäuren mit mindestens einer zweiten Carbonsäure (z.B. einer Polycarbonsäure oder Hydroxycarbonsäure) und deren Konzentrationen können die Konzentrationen gut löslicher Chrom(II)-Intermediate und schwerlöslicher Chrom(II)-Reaktionsprodukte an der Oberfläche im Sinne eines guten Korrosionsschutzes bei gleichzeitiger homogener und damit ansprechender Färbung der Oberfläche eingestellt werden. Empirisch ergeben sich hinsichtlich Korrosionsschutz der zinkhaltigen Oberfläche bezüglich Weißkorrosion und homogener, tiefer Einfärbung der Oberfläche günstige Konzentrationsverhältnisse, wenn die Zusammensetzung der Reaktionslösung den oben genannten Bedingungen genügt.

[0043] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

BEISPIELE

Vergleichsbeispiele 1 und 2

[0044] Es wurden wässrige Reaktionslösungen mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

Reaktionslösung 1:

EP 1 970 470 A1

4,5 g/l Cr^{3+} , zugegeben als Chrom(III)-nitrat-nonahydrat
17 g/l Salpetersäure (65 %)

Reaktionslösung 2:

4,5 g/l Cr^{3+} , zugegeben als Kalium-chrom(III)-sulfat
17,1 g/l SO_4^{2-} , zugegeben als Kalium-chrom(III)-sulfat
0,3 g/l CO_3^{2+} , zugegeben als Kobalt(II)-sulfat-hexahydrat
90 mg/l NO_3^- , zugegeben als Salpetersäure
1 g/l Oxalsäure-Dihydrat
1 g/l Essigsäure
1 g/l Maleinsäure

[0045] Der pH-Wert der Lösung wurde jeweils mit Salpetersäure oder Natriumhydroxid auf pH 1,5 eingestellt.

[0046] Ein Stahlbauteil wurde in einem alkalischen Zink-Nickel-Legierungselektrolyten (Handelsbezeichnung: Reflec-talloy ZNA; Hersteller: Atotech) mit einer 5 μm dicken Schicht einer Zink-Nickel-Legierung mit 14 % Nickel-Anteil be-schichtet. Das Stahlbauteil wurde dann bei 20 °C für 10 s in ein Salpetersäure-Wasser-Gemisch (etwa 0,3 % HNO_3 getaucht, um die Oberfläche zu aktivieren. Das Teil wurde anschließend mit demineralisiertem Wasser gespült und sofort in die oben angesetzte Reaktionslösung 1 bzw. 2 bei 25 °C für 60 s getaucht, danach mit demineralisiertem Wasser gespült und getrocknet. Die Oberfläche des Teils hatte in beiden Fällen eine matte, dunkel bis dunkelbraune Färbung angenommen. Im Salzsprühnebeltest nach DIN 50021 SS zeigte die Oberfläche im Mittel bereits nach < 12 h Weißkorrosion.

Ausführungsbeispiele 1 - 6

[0047] Es wurden wässrige Reaktionslösungen mit den in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzungen hergestellt (die einzelnen Komponenten wurden in der gleichen Form wie in Vergleichsbeispiel 2 zugegeben). Der pH-Wert der Lösung wurde jeweils mit Salpetersäure oder Natriumhydroxid auf den in Tabelle 1 angegebenen Wert eingestellt.

[0048] Stahlbauteile wurden mit der in Tabelle 1 unter "Substrat" angegebenen Zn-haltigen Legierung elektrolytisch beschichtet, nach der elektrolytischen Beschichtung mit demineralisiertem Wasser gründlich gespült, dann in 0,3 % Salpetersäure bei 20 - 30 °C für 10 s aktiviert, und danach wiederum gründlich gespült. Die Teile wurden anschließend unter den in der Tabelle 1 angegebenen Bedingungen (Temperatur, Expositionszeit) in die Reaktionslösungen einge-taucht. Danach wurde noch eine Versiegelung mit Corrosil 501 aufgebracht, die aus einer wässrigen Polymerdispersion mit silikatischen Anteilen besteht. Die Resultate der visuellen Beurteilung (Farbe) und der Salzsprühnebelprüfung nach DIN 50021 SS vor und nach Aufbringen der Versiegelung (Dauer bis zum Auftrete von Weißkorrosion) sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Beispiel	1	2	3	4	5	6
Cr^{3+}	4,5 g/l	4,5 g/l	4,5 g/l	4,5 g/l	4,5 g/l	4,5 g/l
NO_3^-	17 g/l	17 g/l	17 g/l	17 g/l	17 g/l	17 g/l
Co^{2+}	0,3 g/l	0,3 g/l	0,3 g/l	0,3 g/l	0,3 g/l	0,6 g/l
Ameisensäure	0 g/l	0 g/l	0 g/l	0 g/l	0 g/l	0,8 g/l
Essigsäure	3,5 g/l	1 g/l	1 g/l	0 g/l	0 g/l	0 g/l
Propionsäure	0 g/l	0 g/l	0 g/l	0 g/l	1,3 g/l	0 g/l
Benzoessäure	0 g/l	0 g/l	0 g/l	2 g/l	0 g/l	0 g/l
Oxalsäure-Dihydrat	0 g/l	1 g/l	1 g/l	1 g/l	1 g/l	1 g/l
Maleinsäure	0 g/l	1 g/l	1,5 g/l	1 g/l	1 g/l	1 g/l
pH	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Temperatur	25 °C	25 °C	25 °C	25 °C	25 °C	25 °C
Expositionszeit	60 s	60 s	60 s	60 s	60 s	60 s

EP 1 970 470 A1

(fortgesetzt)

Beispiel	1	2	3	4	5	6
Substrat (*)	Zn/Ni	Zn/Ni	Zn/Ni	Zn/Ni	Zn/Ni	Zn/Ni
Farbe	fleckig dunkel	glänzend, homogen schwarz	gleichmäßig schwarz	gleichmäßig schwarz	gleichmäßig schwarz	schwarz, leicht matt
DIN 50021 SS	48 h	72 h	72 h	72 h	72 h	48 h
Versiegelung	Corrosil 501	Corrosil 501	Corrosil 501	Corrosil 501	Corrosil 501	Corrosil 501
DIN 50021 SS	144 h	240 h	240 h	240 h	192 h	144 h
* Zn/Ni = Zn/Ni-Legierung mit 8 - 15 % Nickelanteil in der Legierung						

Vergleichsbeispiele 3 und 4

[0049] Das Ausführungsbeispiel 3 wurde wiederholt, wobei jedoch die Konzentrationen der Essigsäure bzw. der Oxalsäure wie in Tabelle 2 angegeben geändert wurden. Die Ergebnisse der Bewertung der Färbung und der Korrosionseigenschaften sind ebenfalls in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 1

Vergleichsbeispiel	3	4
Cr ³⁺	4,5 g/l	4,5 g/l
NO ₃ ⁻	17 g/l	17 g/l
CO ₂ ⁺	0,3 g/l	0,3 g/l
Ameisensäure	0 g/l	0 g/l
Essigsäure	5 g/l	1 g/l
Propionsäure	0 g/l	0 g/l
Benzoessäure	0 g/l	0 g/l
Oxalsäure-Dihydrat	1 g/l	9 g/l
Maleinsäure	1,5 g/l	1,5 g/l
pH	1,5	1,5
Temperatur	25 °C	25 °C
Expositionszeit	60 s	60 s
Substrat (*)	Zn/Ni	Zn/Ni
Farbe	fleckig, braun	gleichmäßig schwarz
DIN 50021 SS	48 h	24 h
Versiegelung	Corrosil 501	Corrosil 501
DIN 50021 SS	120 h	72 h
* Zn/Ni = Zn/Ni-Legierung mit 8 - 15 % Nickelanteil in der Legierung		

[0050] Vergleichsbeispiel 3 zeigt, dass, wenn die Konzentration an Carboxylgruppen aus Monocarbonsäuren zu hoch ist, nur eine schlechte Färbung der behandelten Oberfläche erzielt wird.

[0051] Vergleichsbeispiel 4 zeigt, dass, wenn die Konzentration an Carboxylgruppen aus Polycarbonsäuren zu hoch ist, nur schlechte Korrosionseigenschaften der behandelten Oberfläche erzielt werden.

Patentansprüche

1. Behandlungslösung zur Erzeugung von im wesentlichen Chrom(VI)-freien schwarzen Konversionsschichten auf Zink-haltigen Legierungsschichten, wobei die Lösung enthält:

- mindestens eine erste Carbonsäure mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, die außer der Carboxylgruppe keine polaren Gruppen enthält und eine Monocarbonsäure ist,
- mindestens eine zweite Carbonsäure mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, die mindestens eine weitere polare Gruppe enthält, die ausgewählt ist aus -OH,
- SO_3H , - NH_2 , -NHR, - NR_2 , - NR_3^+ und -COOH (wobei R für eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe steht),
- 20 bis 400 mmol/l Cr^{3+} und
- 50 bis 2000 mmol/l NO_3^- ,

und wobei

- die Gesamtkonzentration an Carboxylgruppen der ersten Carbonsäure(n) im Bereich von 5 bis 150 mmol/l liegt,
- die Gesamtkonzentration an Carboxylgruppen der zweiten Carbonsäure(n) im Bereich von 5 bis 150 mmol/l liegt,
- das Verhältnis der Konzentration (in mol/l) von NO_3^- zu $\text{Cr}^{3+} \geq 1$ ist und
- folgende Bedingung erfüllt ist:

$$0,05 \leq \frac{c(\text{C1})}{c(\text{C2})} * \frac{c(\text{Cr}^{3+})}{c(\text{NO}_3^-)} \leq 0,5$$

wobei,

- $c(\text{C1})$ die Gesamtkonzentration (in mol/l) an Carboxylgruppen der ersten Carbonsäure(n) ist,
- $c(\text{C2})$ die Gesamtkonzentration (in mol/l) an Carboxylgruppen der zweiten Carbonsäure(n) ist,
- $c(\text{Cr}^{3+})$ die Konzentration (in mol/l) an Cr^{3+} ist, und
- $c(\text{NO}_3^-)$ die Konzentration (in mol/l) an NO_3^- ist.

2. Behandlungslösung nach Anspruch 1, wobei der pH-Wert der Lösung im Bereich von 1,4 bis 2,5 liegt.
3. Behandlungslösung nach Anspruch 1, wobei der pH-Wert der Lösung im Bereich von 1,5 bis 2,0 liegt.
4. Behandlungslösung nach Anspruch 1, wobei die erste Carbonsäure ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Pentansäure, Hexansäure, Benzoesäure, Heptansäure, Propargylsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Cyclohexensäure, Cyclohexansäure, Cyclopentansäure, Cyclopentensäure und 2-Butinsäure sowie Isomeren davon.
5. Behandlungslösung nach Anspruch 1, wobei die zweite Carbonsäure eine Dicarbonsäure ist.
6. Behandlungslösung nach Anspruch 1, wobei die zweite Carbonsäure ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Oxalsäure, Malonsäure, Bersteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Maleinsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Äpfelsäure, Ascorbinsäure, Ethylnitrilotetraessigsäure, Tetrahydrofuran-2-carbonsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylendiaminpentaessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Milchsäure, Adipinsäure, 4-Aminohippursäure, 4-Aminobenzoesäure, 5-Aminoisophthalsäure, L-Asparaginsäure, L-Glutamin, L-Glutaminsäure, Alanin, beta-Alanin, L-Arginin, L-Asparagin, L-Alanin, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-glycin, L-Cystein, L-Cystin, Glutathion, Glycin, Glycylglycin, L-Histidin, L-Hydroxyprolin, L-Isoleucin, L-Leucin, L-Lysin, L-Methionin, L-Ornithin, L-Phenylalanin, L-Prolin, L-Serin, L-Tyrosin, L-Tryptophan, L-Threonin, L-Valin, N-[Tris(hydroxymethyl)-methyl]-glycin, L-Citrullin, N-Acetyl-L-cystein, N-(2-Acetamido)-iminodiessigsäure, 1,2-Cyclohexylen-dinitrilotetraessigsäure, D(+)-Biotin, L-Norleucin, 5-Aminolävulin-säure, DL-Methionin, 3-Aminobenzoesäure, 6-Aminohexansäure, Acetylendicarbonsäure, Pyridin-2,3-dicarbonsäure, (-)-Chinasäure, 4-Amino-2-hydroxybenzoesäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2-carbonsäure, Pyrazin-2,3-dicarbonsäure, Pyrazin-2-carbonsäure, Pyridin-4-carbonsäure, 3,5-Dihydroxybenzoesäure, 2,4-Dihydroxyben-

zoesäure, Sebacinsäure, Benzol-1,3,5-tricarbonsäure, Furan-2-carbonsäure, Methylenbernsteinsäure, DL-Mandel-
 säure, DL-alpha-Aminophenylessigsäure, DL-Tropasäure, 2,2'-Thiodiessigsäure, 3,3'-Thiodipropionsäure, 3-(2-Fu-
 ryl)-acrylsäure, Piperidin-4-carbonsäure, 4-Guanidinbenzoesäure, L-Homoserin, trans-Propen-1,2,3-tricarbon-
 säure, (R)-(-)-Citramalsäure, (3-Hydroxyphenyl)-essigsäure, 4-Hydroxychinolin-2-carbonsäure, N-Acetyl-L-glut-
 5aminsäure, N-Acetyl-DL-valin, 4-Aminohippursäure, 2,6-Dihydroxybenzoesäure, 4-(Dimethylamino)-benzoesäure,
 Glucuronsäure, Citrazinsäure, Indol-3-carbonsäure, Indol-5-carbonsäure, Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäure, DL-Leu-
 cin, 2,2-Bis-(hydroxymethyl)-propionsäure, Chinlin-2,4-dicarbonsäure, 2-Aminopyridin-3-carbonsäure, 5-Amino-2-
 10hydroxybenzoesäure, Anthranilsäure, Benzol-1,2,4-tricarbonsäure, 3,5-Diaminobenzoessäure, 4,8-Dihydroxychino-
 lin-2-carbonsäure, 3,3-Dimethylglutarsäure, trans,trans-2,4-Haxadiensäure, 3-Hydroxybuttersäure, o-Hydroxyhip-
 pursäure, (4-Hydroxyphenyl)-essigsäure, Imidazol-4-acrylsäure, Indol-2-carbonsäure, Indol-3-propionsäure, Mer-
 captobernsteinsäure, 3-Oxoglutarsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, 2-Methylalanin, 2-
 Sulfbenzoesäure, Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Gluconsäure, 4-Aminobenzoessäure, (-)-Shikiminsäure, Chinaldin-
 säure, 5-Hydroxyisophthalsäure, Pyrazol-3,5-dicarbonsäuren, Pyridin-3,4-dicarbonsäure, 1,2-Diaminopropan-tetra-
 15essigsäure, 2-Pyridylessigsäure, D-Norvalin, 2-Methylglutarsäure, 2,3-Dibrombernsteinsäure, 3-Methylglutarsäure,
 (2-Hydroxyphenyl)essigsäure, 3,4-Dihydroxybenzoesäure, Diglycolsäure, Propan-1,2,3-tricarbonsäure, 2,3-Dime-
 thylaminopropionsäure, 2,5-Dihydroxybenzoesäure, 2-Hydroxyisobuttersäure, Phenylbernsteinsäure, N-Phenylgly-
 cin, 1-Aminocyclohexancarbonsäure, Sarcosin, Tropasäure, Brenzschleimsäure, Schleimsäure.

7. Behandlungslösung nach einem der voranstehenden Ansprüche, wobei die Lösung zusätzlich Kobalt(II)-Ionen in einer Konzentration im Bereich von 0,1 g/l bis 3 g/l enthält.

8. Behandlungslösung nach Anspruch 7, wobei die Konzentration der Kobalt(II)-Ionen im Bereich von 0,2 g/l bis 2 g/l liegt.

9. Behandlungslösung nach Anspruch 7, wobei die Konzentration der Kobalt(II)-Ionen im Bereich von 0,5 g/l bis 1 g/l liegt.

10. Zusammensetzung, die durch Verdünnen mit Wasser eine Behandlungslösung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 ergibt.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, wobei die Zusammensetzung ein Salz, einen Ester, ein Säureamid, ein Säurehalogenid, ein Säurenitril und/oder ein Säureanhydrid der Carbonsäure(n) enthält, das bzw. der die Carbon-
 säure in der wässrigen Behandlungslösung freisetzt.

12. Verfahren zur Schwarzpassivierung zinkhaltiger Oberflächen, wobei die zu behandelnde Oberfläche in eine Behandlungslösung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 eingetaucht wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die Temperatur der Behandlungslösung im Bereich von 20 °C bis 60 °C liegt.

14. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die Temperatur der Behandlungslösung im Bereich von 20 °C bis 40 °C liegt.

15. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die Temperatur der Behandlungslösung im Bereich von 20 °C bis 30 °C liegt.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, wobei die Behandlungsdauer in der Behandlungslösung zwischen 10 s und 180 s beträgt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, wobei die Behandlungsdauer in der Behandlungslösung zwischen 30 s und 120 s beträgt.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, wobei die Behandlungsdauer in der Behandlungslösung zwischen 45 s und 90 s beträgt.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 18, wobei die Passivierungsbehandlung durch kathodische Schaltung des Substrats in der Passivierungslösung unterstützt wird.

20. Verfahren nach Anspruch 19, wobei die kathodische Stromdichte auf dem Substrat zwischen 0,05 A/dm² und 10 A/dm² liegt.

EP 1 970 470 A1

21. Verfahren nach Anspruch 19, wobei die kathodische Stromdichte auf dem Substrat zwischen $0,1 \text{ A/dm}^2$ und 5 A/dm^2 liegt.
22. Verfahren nach Anspruch 19, wobei die kathodische Stromdichte auf dem Substrat zwischen $0,1 \text{ A/dm}^2$ und 3 A/dm^2 liegt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 07 10 3538

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 2004/173289 A1 (KINOSHITA YASUHIRO [JP] ET AL) 9. September 2004 (2004-09-09)	1-10, 12-15	INV. C23C22/48
Y	* Seite 1, Absätze 1,7,8,10-12 * * Seite 2, Absätze 13-16,19-21 * * Seite 3 - Seite 4; Beispiele 1,4; Tabelle 4 * * Seite 3, Absatz 36-40; Tabellen 1,2 *	11,16-22	C23C22/53 B05D7/00 B05D7/14 C25D11/38
Y	US 2006/054248 A1 (STRAUS MARTIN L [US]) 16. März 2006 (2006-03-16) * Seite 1, Absätze 1,3-7,11,15 * * Seite 3, Absatz 42; Beispiel 7 * * Seite 2, Absätze 27,28; Beispiel 1A *	16-18	
X	CN 1 670 250 A (TANG XIAOWEI [CN]) 21. September 2005 (2005-09-21) * Zusammenfassung *	1,10,12	
X	DATABASE WPI Week 200536 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2005-350150 XP002446038 & JP 2005 126796 A (DIPSOL KK) 19. Mai 2005 (2005-05-19) * Zusammenfassung *	1,10,12	
Y		11	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C23C B05D C25D
X	DATABASE WPI Week 200554 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2005-527089 XP002446039 & JP 2005 206872 A (NIPPON HYOMEN KAGAKU KK) 4. August 2005 (2005-08-04) * Zusammenfassung *	1,10,12	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 9. August 2007	Prüfer HANDREA-HALLER, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

4

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 07 10 3538

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	DATABASE WPI Week 200744 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2007-452148 XP002446040 & JP 2007 100206 A (DIPSOL CHEM CO LTD) 19. April 2007 (2007-04-19) * Zusammenfassung *	1,10,12	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
X	DATABASE WPI Week 200482 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2004-829263 XP002446056 & JP 2004 346360 A (OKUNO PHARM IND KK) 9. Dezember 2004 (2004-12-09) * Zusammenfassung *	1,10,12	
X	DATABASE WPI Week 200536 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2005-350151 XP002446081 & JP 2005 126797 A (DIPSOL KK) 19. Mai 2005 (2005-05-19) * Zusammenfassung *	1,10,12	
Y	----- DE 28 22 463 A1 (BNF METALS TECH CENTRE) 14. Dezember 1978 (1978-12-14) * Ansprüche 1-7 *	11	
Y	----- WO 2006/128154 A (PAVCO INC [US]; DIADDARIO LEONARD L JR [US]; STORER GREGORY [US]; PROP) 30. November 2006 (2006-11-30)	19-22	
A	----- DE 196 15 664 A1 (SURTEC PRODUKTE UND SYSTEME FU [DE]) 23. Oktober 1997 (1997-10-23) ----- -/-	1-18	
A	----- DE 196 15 664 A1 (SURTEC PRODUKTE UND SYSTEME FU [DE]) 23. Oktober 1997 (1997-10-23) ----- -/-	1-18	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 9. August 2007	Prüfer HANDREA-HALLER, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

 4
EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 07 10 3538

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	WO 2006/132426 A (MURATA CO LTD [JP]; MORIMURA BROS INC [JP]; SURTEC INTERNAT GMBH [DE];) 14. Dezember 2006 (2006-12-14) -----	1-18	
A	DE 103 05 449 A1 (WALTER HILLEBRAND GMBH & CO [DE]) 26. August 2004 (2004-08-26) -----	1-18	
A	GB 2 097 024 A (HOOKER CHEMICALS PLASTICS CORP) 27. Oktober 1982 (1982-10-27) -----	1-18	
A	EP 1 734 152 A (DIPSOL CHEM [JP]) 20. Dezember 2006 (2006-12-20) -----	1-18	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 9. August 2007	
		Prüfer HANDREA-HALLER, M	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

4

EPO FORM 1503 03-92 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 07 10 3538

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

09-08-2007

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2004173289 A1	09-09-2004	KEINE	
US 2006054248 A1	16-03-2006	KEINE	
CN 1670250 A	21-09-2005	KEINE	
JP 2005126796 A	19-05-2005	KEINE	
JP 2005206872 A	04-08-2005	KEINE	
JP 2007100206 A	19-04-2007	WO 2007043465 A1	19-04-2007
JP 2004346360 A	09-12-2004	KEINE	
JP 2005126797 A	19-05-2005	KEINE	
DE 2822463 A1	14-12-1978	GB 1580137 A US 4169022 A	26-11-1980 25-09-1979
WO 2006128154 A	30-11-2006	KEINE	
DE 19615664 A1	23-10-1997	AT 207135 T AU 3087397 A BR 9710954 A WO 9740208 A1 DK 907762 T3 EP 0907762 A1 ES 2163776 T3 JP 3597542 B2 JP 2000509434 T JP 2004003019 A PT 907762 T US 6287704 B1	15-11-2001 12-11-1997 24-08-2004 30-10-1997 07-01-2002 14-04-1999 01-02-2002 08-12-2004 25-07-2000 08-01-2004 29-04-2002 11-09-2001
WO 2006132426 A	14-12-2006	JP 2006342376 A	21-12-2006
DE 10305449 A1	26-08-2004	KEINE	
GB 2097024 A	27-10-1982	AU 541733 B2 AU 8263482 A BR 8202218 A CA 1228000 A1 DE 3213384 A1 FR 2504156 A1 HK 85586 A IT 1147842 B	17-01-1985 21-10-1982 29-03-1983 13-10-1987 09-12-1982 22-10-1982 21-11-1986 26-11-1986

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 07 10 3538

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

09-08-2007

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2097024	A		NL 8201599 A	16-11-1982
			SE 457642 B	16-01-1989
			SG 67686 G	27-03-1987

EP 1734152	A	20-12-2006	CN 1950544 A	18-04-2007
			JP 2005248233 A	15-09-2005
			WO 2005085497 A1	15-09-2005
			KR 20060123628 A	01-12-2006
			US 2007023104 A1	01-02-2007

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

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 19615664 A1 [0004]
- DE 19905134 A1 [0005]
- US 5415702 A [0006]
- WO 0305429 A [0007]
- EP 1484432 A1 [0008]
- US 20040156999 A [0009]