



(11) **EP 1 970 470 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
11.05.2011 Patentblatt 2011/19

(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**

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

Chrome(VI)-free black passivates for surfaces containing zinc

Passivation noire sans chrome(VI) pour surfaces contenant du zinc

(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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.09.2008 Patentblatt 2008/38

(73) Patentinhaber: **ATOTECH Deutschland GmbH**
10553 Berlin (DE)

(72) Erfinder:
• **Krizova, Jaroslava**
46604 Jablonec n.N. (CZ)
• **Kriz, Vaclav**
46604 Jablonec n.N. (CZ)
• **Kloubek, Jiri**
46604 Jablonec n.N. (CZ)
• **Dingwerth, Björn., Dr.**
58706 Menden (DE)

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

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 1 734 152 **EP-A- 1 944 390**
WO-A-2006/128154 **WO-A-2006/132426**
CN-A- 1 670 250 **DE-A1- 2 822 463**
DE-A1- 10 305 449 **DE-A1- 19 615 664**
GB-A- 2 097 024 **US-A1- 2004 173 289**
US-A1- 2006 054 248

- **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)**
- **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)**
- **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)**
- **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)**
- **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)**

EP 1 970 470 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

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 03/054249 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 2004/156999 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] Die US-Patentanmeldung US 2004/173289 A beschreibt ein Rostschutzmittel für verzinktes Stahlblech, welches enthält: (A) eine wässrige chromhaltige Lösung, die eine organische Substanz enthält, und (B) ein saures Metallsalz,

wie z.B. ein Metallsalz der Salpetersäure oder der Phosphorsäure. Bei dem Chrom in der wässrigen chromhaltigen Lösung der Komponente (A) handelt es sich ausschließlich um dreiwertiges Chrom. Bei der organischen Substanz der Komponente (A) handelt es sich bevorzugt um mindestens eine Art von Oxyssäure oder ein Oxid davon. Das Metall in dem sauren Metallsalz der Komponente (B) ist ein Erdalkalimetall, Kobalt, Nickel, Eisen, Zirkonium, Titan oder dergleichen.

Das Rostschutzmittel wird verwendet, um eine Schwarzfärbung der behandelten Metalloberfläche zu verhindern. **[0012]** Die US-Patentanmeldung US 2006/054248 A beschreibt, dass eine Zinkoberfläche auf einem Metallsubstrat dadurch gefärbt und korrosionsbeständig gemacht werden kann, dass die Oberfläche behandelt wird mit einer Lösung einer Verbindung des dreiwertigen Chroms und mindestens eines zusätzlichen Metallsalzes, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Eisen(II)-salzen, Nickelsalzen und Kobaltsalzen, die in der Lage sind, die Oberfläche zusammen mit der Chromverbindung in Gegenwart eines Phosphats bei einem pH-Wert von etwa 0,5 bis 5 einzufärben. Die eingefärbte Oberfläche wird anschließend mit einem Decküberzug versehen, um eine hohe Korrosionsbeständigkeit zu erzielen. In Beispiel 7 der genannten Anmeldung wird eine Behandlungslösung beschrieben, die u.a. enthält: 2 g/l Chrom(III)-nitrat, 5 g/l Oxalsäure, 4 g/l Citronensäure und 25 g/l Essigsäure. Damit beträgt das in Anspruch 1 genannte Konzentrationsverhältnis 0,8.

[0013] Die Europäische Patentanmeldung EP 1 944 390 A, die zum Stand der Technik nach Artikel 54(3) EPÜ gehört, beschreibt eine Behandlungslösung zur Verwendung bei der Bildung einer schwarzen Konversionsschicht aus dreiwertigem Chrom mit gleichförmig stabiler schwarzer Farbe, Glanz und Korrosionsbeständigkeit, und zwar unabhängig von der Art des verwendeten, sauren, neutralen oder alkalischen Zinkbads und unabhängig davon, ob ein Nickel-Eutektoid gebildet wird oder nicht. Des Weiteren wird ein Verfahren zur Bildung der schwarzen Konversionsschicht aus dreiwertigem Chrom beschrieben. Die Behandlungslösung umfasst dreiwertige Chromionen, ein Chelatisierungsmittel, das mit dem dreiwertigen Chrom einen wasserlöslichen Komplex bilden kann, mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Kobaltionen, Nickelionen und Eisenionen, und Ameisensäure oder ein Salz davon als Puffer. In den Beispielen der genannten Anmeldung werden Behandlungslösungen beschrieben, bei denen die Gesamtkonzentration an Carboxylatgruppen in Dicarbonsäuren (Oxalsäure und/oder Malonsäure) jeweils mehr als 150 mmol/l beträgt.

[0014] 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

[0015] 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.

[0016] 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, be-

vorzugt 10 bis 75 mmol/l liegt,

- das Verhältnis der Konzentration (in mol/l) von NO_3^- zu $\text{Cr}^{3+} \geq 1$ ist und

5 - folgende Bedingung erfüllt ist:

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

10

wobei,

$\alpha(\text{C1})$ die Gesamtkonzentration (in mol/l) an Carboxylgruppen der ersten Carbonsäure(n) ist,

15 $\alpha(\text{C2})$ die Gesamtkonzentration (in mol/l) an Carboxylgruppen der zweiten Carbonsäure(n) ist,

$\alpha(\text{Cr}^{3+})$ die Konzentration (in mol/l) an Cr^{3+} ist, und

$\alpha(\text{NO}_3^-)$ die Konzentration (in mol/l) an NO_3^- ist.

20 **[0017]** Außerdem stellt die Erfindung eine Zusammensetzung bereit, die durch Verdünnen mit Wasser eine solche Behandlungslösung ergibt.

[0018] Des weiteren stellt die Erfindung ein Verfahren zur Schwarzpassivierung zinkhaltiger Oberflächen bereit, wobei die zu behandelnde Oberfläche in eine solche Behandlungslösung eingetaucht wird.

25 **[0019]** 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.

[0020] 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.

30 **[0021]** 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, - SO_3H , - NH_2 , -NHR, - NR_2 , - NR_3^+ (wobei R für eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe steht). Die erste Carbonsäure kann jedoch folgende Gruppen enthalten: Halogen-, Alkyl-, Aryl-, Vinyl-, Alkoxy- und Nitro-Gruppen.

35 **[0022]** 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, Pivelinsäure, 2-Ethylbuttersäure, Furan-2-carbonsäure, Bromessigsäure, Crotonsäure, 2-Chlorpropionsäure, Dichloressigsäure, Glyoxylsäure, 4-Methoxybenzoesäure, 3,4-Dimethoxybenzoesäure, Lävulinsäure, Pentensäure, Phenylessigsäure, Tiglinsäure, Vinyl-
40 sigsäure, Heptansäure, Propargylsäure, Ethacrylsäure, Cyclohexensäure, Cyclohexansäure, Cyclopentensäure und 2-Butinsäure.

[0023] Die erste Carbonsäure ist bevorzugt Essigsäure.

[0024] Die zweite Carbonsäure, die mindestens eine weitere polare Gruppe trägt, ist bevorzugt eine Di- oder Tri-carbonsäure. Ebenfalls geeignet sind Aminosäuren.

45 **[0025]** 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-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-Acetamindo)-iminodiessigsäure, 1,2-Cyclohexylen-dinitrilotetraessigsäure, D(+)-Biotin, L-Norleucin, 5-Aminolävulinsäure, DL-Methionin, 3-Aminobenzoesäure, 6-Aminohexansäure, Acetylcyclohexancarbonsäure, 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-Dihydroxybenzoesäure, Sebacinsäure, Benzol-1,3,5-tricarbonsäure, Furan-2-carbonsäure, Methylenbernsteinsäure, DL-Mandelsäure, DL-alpha-Aminophenylessigsäure, DL-Tropasäure, 2,2'-Thiodiessigsäure, 3,3'-Thiodipropionsäu-
55

re, 3-(2-Furyl)-acrylsäure, Piperidin-4-carbonsäure, 4-Guanidinbenzoesäure, 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-Dihydroxybenzoesäure, 4-(Dimethylamino)-benzoesäure, 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-hydroxybenzoesäure, Anthranilsäure, Benzol-1,2,4-tricarbonsäure, 3,5-Diaminobenzoessäure, 4,8-Dihydroxychinolin-2-carbonsäure, 3,3-Dimethylglutarsäure, trans,trans-2,4-Haxadiensäure, 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-Pyridyllessigsäure, 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.

[0026] Die Carbonsäuren können auch in Form ihrer Salze in die Behandlungslösung eingebracht werden.

[0027] 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.

[0028] 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.

[0029] Die erfindungsgemäße Behandlungslösung dient zur Passivierung von Zinklegierungen wie z.B. Zink-Eisen-, Zink-Nickel- oder Zink-Kobalt-Legierungen.

[0030] 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.

[0031] Diese Legierungen können auf einem Substrat elektrochemisch abgeschieden oder durch andere Verfahren wie Feuerverzinken aufgebracht sein oder den Werkstoff des zu behandelnden Artikels ausmachen.

[0032] Bevorzugt liegt das Verhältnis $\{c(C1) / c(C2)\} * \{c(Cr^{3+}) / c(NO_3^-)\}$ im Bereich von 0,1 bis 0,2.

[0033] 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.

[0034] 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.

[0035] 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(II) tauschen um mehrere Größenordnungen langsamer aus, als an Chrom(III). 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.

[0036] Die Reduktion von Cr(III) zu Chrom(II) ($Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + e^-$, $E_0 = -0,41$ 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 Konversionschicht 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.

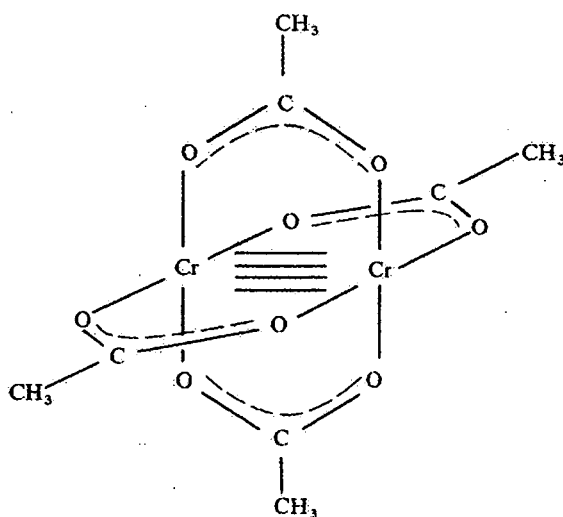
[0037] Speziell auf schwarzen Oberflächen ist der Aufbau einer dichten, defektarmen Passivierungsschicht erschwert. Als Schwarzpigment wird häufig das durch Anätzen der Oberfläche und Herauslösen von Zink angereicherte, feinverteilte Legierungsmetall (z.B. Kobalt, Nickel oder Eisen) generiert. Alternativ werden je nach Behandlungslösung auch die Oxide dieser Elemente erzeugt.

[0038] 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.

[0039] Auf den so generierten schwarzen Oberflächen ist die Bildung einer Passivierungsschicht erschwert und resultiert in einer schlechten Korrosionsschutzwirkung der schwarzen Passivierungsschicht.

[0040] 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.

[0041] 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.



[0042] 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.

[0043] Neben einem verbesserten Grundkorrosionsschutz besteht ein weiterer Vorteil der Anwendung von Monocarbonsäuren in deren Einbau in die Konversionschicht. 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.

[0044] 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.

[0045] 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.

[0046] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

BEISPIELE

Vergleichsbeispiele 1 und 2

[0047] Es wurden wässrige Reaktionslösungen mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

Reaktionslösung 1:

4,5 g/l Cr³⁺, zugegeben als Chrom(III)-nitrat-nonahydrat
17 g/l Salpetersäure (65 %)

Reaktionslösung 2:

4,5 g/l Cr³⁺, zugegeben als Kalium-chrom(III)-sulfat
17,1 g/l SO₄²⁻, zugegeben als Kalium-chrom(III)-sulfat
0,3 g/l CO₃²⁺, zugegeben als Kobalt(II)-sulfat-hexahydrat
90 mg/l NO₃⁻, zugegeben als Salpetersäure
1 g/l Oxalsäure-Dihydrat
1 g/l Essigsäure
1 g/l Maleinsäure

[0048] Der pH-Wert der Lösung wurde jeweils mit Salpetersäure oder Natriumhydroxid auf pH 1,5 eingestellt.

[0049] Ein Stahlbauteil wurde in einem alkalischen Zink-Nickel-Legierungselektrolyten (Handelsbezeichnung: Reflectalloy ZNA; Hersteller: Atotech) mit einer 5 µm dicken Schicht einer Zink-Nickel-Legierung mit 14 % Nickel-Anteil beschichtet. Das Stahlbauteil wurde dann bei 20 °C für 10 s in ein Salpetersäure-Wasser-Gemisch (etwa 0,3 % HNO₃ 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

[0050] 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.

[0051] 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-

EP 1 970 470 B1

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.

5

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	17g/l	17g/l	17g/l	17g/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
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 # nicht erfindungsgemäß						

40 Vergleichsbeispiele 3 und 4

[0052] 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.

45

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

55

EP 1 970 470 B1

(fortgesetzt)

Vergleichsbeispiel	3	4
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		

[0053] Vergleichsbeispiel 3 zeigt, dass, wenn die Konzentration an Carboxylgruppen aus Monocarbonsäuren zu hoch ist, nur eine schlechte Färbung der behandelten Oberfläche erzielt wird.

[0054] 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, -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 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 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,

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.

EP 1 970 470 B1

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.
- 5 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.
- 10 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, Ethylendinitrietetraessigsäure, Tetrahydrofuran-2-carbonsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylendiamin-
15 pentaessigsäure, 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-Acetyl-
20 imido)-iminodiessigsäure, 1,2-Cyclohexylen-dinitrietetraessigsäure, D(+)-Biotin, L-Norleucin, 5-Aminolävulin-säure, DL-Methionin, 3-Aminobenzoesäure, 6-Aminohexansäure, Acetyldicarbonsäure, Pyridin-2,3-dicarbonsäu-re, (-)-Chinasäure, 4-Amino-2-hydroxybenzoesäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2-carbonsäure, Pyrazin-
25 2,3-dicarbonsäure, Pyrazin-2-carbonsäure, Pyridin-4-carbonsäure, 3,5-Dihydroxybenzoesäure, 2,4-Dihydroxybenzoesäure, Sebacinsäure, Benzol-1,3,5-tricarbonsäure, Furan-2-carbonsäure, Methylenbernsteinsäure, DL-Mandel-säure, DL-alpha-Aminophenyllessigsäure, DL-Tropasäure, 2,2'-Thiodiessigsäure, 3,3'-Thiodipropionsäure, 3-(2-Fu-
30 ryl)-acrylsäure, Piperidin-4-carbonsäure, 4-Guanidinobenzoesäure, L-Homoserin, trans-Propen-1,2,3-tricarbon-säure, (R)-(-)-Citramalsäure, (3-Hydroxyphenyl)-essigsäure, 4-Hydroxychinolin-2-carbonsäure, N-Acetyl-L-glutaminsäure, 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-
35 cin, 2,2-Bis-(hydroxymethyl)-propionsäure, Chinlin-2,4-dicarbonsäure, 2-Aminopyridin-3-carbonsäure, 5-Amino-2-hydroxybenzoesäure, Anthranilsäure, Benzol-1,2,4-tricarbonsäure, 3,5-Diaminobenzoesäure, 4,8-Dihydroxychino-
40 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-
45 captobernsteinsäure, 3-Oxoglutarsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, 2-Methylalanin, 2-Sulfobenzoesäure, Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Gluconsäure, 4-Aminobenzoesäure, (-)-Shikiminsäure, Chinaldin-säure, 5-Hydroxyisophthalsäure, Pyrazol-3,5-dicarbonsäuren, Pyridin-3,4-dicarbonsäure, 1,2-Diaminopropan-tetra-
50 essigsäure, 2-Pyridyllessigsäure, D-Norvalin, 2-Methylglutarsäure, 2,3-Dibrombernsteinsäure, 3-Methylglutarsäure, (2-Hydroxyphenyl)essigsäure, 3,4-Dihydroxybenzoesäure, Diglycolsäure, Propan-1,2,3-tricarbonsäure, 2,3-Dime-
55 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.

EP 1 970 470 B1

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.
21. Verfahren nach Anspruch 19, wobei die kathodische Stromdichte auf dem Substrat zwischen 0,1 A/dm² und 5 A/dm² liegt.
22. Verfahren nach Anspruch 19, wobei die kathodische Stromdichte auf dem Substrat zwischen 0,1 A/dm² und 3 A/dm² liegt.

Claims

1. A treatment solution for producing substantially chromium(VI)-free black conversion layers on zinc-containing alloy layers, the solution containing:

- at least one first carboxylic acid having 1 to 8 carbon atoms, the acid containing no polar groups with exception of the carboxylic group and being a monocarboxylic acid,
 - at least one second carboxylic acid having 1 to 8 carbon atoms, comprising at least one further polar group that is selected from -OH, -SO₃H, -NH₂, -NHR, -NR₂, -NR₃⁺ and -COOH (wherein R is a C₁-C₆ alkyl group),
 - 20 to 400 mmol/l Cr³⁺ and
 - 50 to 2000 mmol/l NO₃⁻,
- and wherein
- the total concentration of carboxyl groups of the first carboxylic acid(s) is within a range of 5 to 150 mmol/l,
 - the total concentration of carboxyl groups of the second carboxylic acid(s) is within a range of 5 to 150 mmol/l,
 - the ratio of the concentration (in mol/l) of NO₃⁻ to Cr³⁺ is ≥ 1, and
 - the following prerequisite is met:

$$0.05 \leq \frac{c(C1)}{c(C2)} * \frac{c(Cr^{3+})}{c(NO_3^-)} \leq 0.5$$

wherein,

c(C1) is the total concentration (in mol/l) of carboxyl groups of the first carboxylic acid(s),
c(C2) is the total concentration (in mol/l) of carboxyl groups of the second carboxylic acid(s),
c(Cr³⁺) is the concentration (in mol/l) of Cr³⁺, and

EP 1 970 470 B1

$c(\text{NO}_3^-)$ is the concentration (in mol/l) of NO_3^- .

2. The treatment solution according to claim 1, wherein the pH value of the solution is within the range of 1.4 to 2.5.
- 5 3. The treatment solution according to claim 1, wherein the pH value of the solution is within the range of 1.5 to 2.0.
4. The treatment solution according to claim 1, wherein the first carboxylic acid is selected from the group consisting of formic acid, acetic acid, propionic acid, butyric acid, pentanoic acid, hexanoic acid, benzoic acid, heptanoic acid, propargylic acid, acrylic acid, methacrylic acid, ethacrylic acid, crotonic acid, cyclohexenoic acid, cyclohexanoic acid, cyclopentanoic acid, cyclopentenoic acid and 2-butyric acid as well as isomers thereof.
- 10 5. The treatment solution according to claim 1, wherein the second carboxylic acid is a dicarboxylic acid.
- 15 6. The treatment solution according to claim 1, wherein the second carboxylic acid is selected from the group consisting of oxalic acid, malonic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, pimelic acid, cork acid, azelaic acid, sebacic acid, maleic acid, phthalic acid, terephthalic acid, tartaric acid, citric acid, malic acid, ascorbic acid, ethylene dinitrilotetraacetic acid, tetrahydrofuran-2-carboxylic acid, ethylene diaminetetraacetic acid, diethylene diaminepentaacetic acid, nitrilotriacetic acid, lactic acid, adipic acid, 4-aminohippuric acid, 4-aminobenzoic acid, 5-aminoisophthalic acid, L-asparagic acid, L-glutamine, L-glutamic acid, alanine, beta-alanine, L-arginine, L-asparagine, L-alanine, N,N-bis(2-hydroxyethyl)-glycine, L-cysteine, L-cystine, glutathione, glycine, glycyglycine, L-histidine, L-hydroxyproline, L-isoleucine, L-leucine, L-lysine, L-methionine, L-ornithine, L-phenylalanine, L-proline, L-serine, L-tyrosine, L-tryptophane, L-threonine, L-valine, N-[tris(hydroxymethyl)-methyl]-glycine, L-citrulline, N-acetyl-L-cysteine, N-(2-acetamido)-iminodiacetic acid, 1,2-cyclohexenylene-dinitrilotetraacetic acid, D(+)-biotin, L-norleucine, 5-aminolevulinic acid, DL-methionine, 3-aminobenzoic acid, 6-aminohexanoic acid, acetylene dicarboxylic acid, pyridine-2,3-dicarboxylic acid, (-)-quinic acid, 4-amino-2-hydroxybenzoic acid, pyridine-2,6-dicarboxylic acid, pyridine-2-carboxylic acid, pyrazine-2,3-dicarboxylic acid, pyrazine-2-carboxylic acid, pyridine-4-carboxylic acid, 3,5-dihydroxybenzoic acid, 2,4-dihydroxybenzoic acid, sebacic acid, benzene-1,3,5-tricarboxylic acid, furan-2-carboxylic acid, methylene succinic acid, DL-mandelic acid, DL-alpha-aminophenylacetic acid, DL-tropic acid, 2,2'-thiodiacetic acid, 3,3'-thiodipropionic acid, 3-(2-furyl)-acrylic acid, piperidine-4-carboxylic acid, 4-guanidinobenzoic acid, L-homoserine, trans-propene-1,2,3-tricarboxylic acid, (R)-(-)-citramalic acid, (3-hydroxyphenyl)-acetic acid, 4-hydroxyquinoline-2-carboxylic acid, N-acetyl-L-glutamic acid, N-acetyl-DL-valine, 4-aminohippuric acid, 2,6-dihydroxybenzoic acid, 4-(dimethylamino)-benzoic acid, glucuronic acid, citrazinic acid, indole-3-carboxylic acid, indole-5-carboxylic acid, butane-1,2,3,4-tetracarboxylic acid, DL-leucine, 2,2-bis-(hydroxymethyl)-propionic acid, quinoline-2,4-dicarboxylic acid, 2-aminopyridine-3-carboxylic acid, 5-amino-2-hydroxybenzoic acid, anthranilic acid, benzene-1,2,4-tricarboxylic acid, 3,5-diaminobenzoic acid, 4,8-dihydroxyquinoline-2-carboxylic acid, 3,3-dimethylglutaric acid, trans,trans-2,4-hexadienoic acid, 3-hydroxybutyric acid, o-hydroxyhippuric acid, (4-hydroxyphenyl)-acetic acid, imidazole-4-acrylic acid, indole-2-carboxylic acid, indole-3-propionic acid, mercaptosuccinic acid, 3-oxoglutaric acid, pyridine-2,4-dicarboxylic acid, pyridine-3,5-dicarboxylic acid, 2-methylalanine, 2-sulfobenzoic acid, pyridine-2,5-dicarboxylic acid, gluconic acid, 4-aminobenzoic acid, (-)-shikimic acid, quinaldinic acid, 5-hydroxyisophthalic acid, pyrazole-3,5-dicarboxylic acids, pyridine-3,4-dicarboxylic acid, 1,2-diaminopropanetetraacetic acid, 2-pyridylacetic acid, D-norvaline, 2-methylglutaric acid, 2,3-dibromosuccinic acid, 3-methylglutaric acid, (2-hydroxyphenyl)-acetic acid, 3,4-dihydroxybenzoic acid, diglycolic acid, propane-1,2,3-tricarboxylic acid, 2,3-dimethylaminopropionic acid, 2,5-dihydroxybenzoic acid, 2-hydroxyisobutyric acid, phenylsuccinic acid, N-phenylglycine, 1-aminocyclohexane-carboxylic acid, sarcosine, tropic acid, pyromucic acid, mucic acid.
- 20 25 30 35 40 45 50 55 7. The treatment solution according to one of the preceding claims, wherein the solution additionally contains cobalt (II) ions in a concentration within the range of 0.1 g/l to 3 g/l.
8. The treatment solution according to claim 7, wherein the concentration of the cobalt (II) ions is within the range of 0.2 g/l to 2 g/l.
9. The treatment solution according to claim 7, wherein the concentration of the cobalt (II) ions is within the range of 0.5 g/l to 1 g/l.
10. A composition yielding, by diluting with water, a treatment solution according to one of claims 1 to 9.
11. The composition according to claim 10, wherein the composition contains a salt, an ester, an acid amide, an acid halide, an acid nitrile, and/or an acid anhydride of the carboxylic acid(s) which releases the carboxylic acid in the

aqueous treatment solution.

12. A method of black passivation of zinc-containing surfaces wherein the surface to be treated is immersed in a treatment solution according to one of claims 1 to 9.

13. The method according to claim 12, wherein the temperature of the treatment solution is within a range of 20°C to 60°C.

14. The method according to claim 12, wherein the temperature of the treatment solution is within a range of 20°C to 40°C.

15. The method according to claim 12, wherein the temperature of the treatment solution is within a range of 20°C to 30°C.

16. The method according to one of claims 12 to 15, wherein the processing time in the treatment solution is between 10 s and 180 s.

17. The method according to one of claims 12 to 15, wherein the processing time in the treatment solution is between 30 s and 120 s.

18. The method according to one of claims 12 to 15, wherein the processing time in the treatment solution is between 45 s and 90 s.

19. The method according to one of claims 12 to 18, wherein the passivation treatment is facilitated by cathodic arrangement of the substrate in the passivation solution.

20. The method according to claim 19, wherein the cathodic current density on the substrate is between 0.05 A/dm² and 10 A/dm².

21. The method according to claim 19, wherein the cathodic current density on the substrate is between 0.1 A/dm² and 5 A/dm².

22. The method according to claim 19, wherein the cathodic current density on the substrate is between 0.1 A/dm² and 3 A/dm².

Revendications

1. Solution de traitement pour la production des couches de conversion noires essentiellement sans chrome (VI) sur des couches d'alliage contenant du zinc, la solution contenant

- au moins un premier acide carboxylique ayant de 1 à 8 atomes de carbone qui à part le groupe carboxylique n'a pas un groupe polaire et qui est un acide mono-carboxylique,

- au moins un deuxième acide carboxylique ayant de 1 à 8 atomes de carbone qui contient au moins un autre groupe polaire choisi parmi -OH, -SO₃H, -NH₂, -NHR, -NR₂, -NR₃⁺ et -COOH (où R représente un groupe alkyle en C₁-C₆) ;

- de 20 à 400 mmol/l Cr³⁺ et

- de 50 à 2000 mmol/l NO₃⁻,

et dans laquelle

- la concentration totale des groupes carboxyliques du premier acide carboxylique (des premiers acides carboxyliques) est comprise dans la gamme de 5 à 150 mmol/l ;

- la concentration totale des groupes carboxyliques du deuxième acide carboxylique/des deuxièmes acides carboxyliques est comprise dans la gamme de 5 à 150 mmol/l ;

- le rapport de concentration (en mol/l) entre NO₃⁻ et Cr³⁺ ≥ 1 et satisfait la condition suivante :

$$0.05 \leq \frac{c(C1)}{c(C2)} * \frac{c(Cr^{3+})}{c(NO_3^-)} \leq 0.5$$

dans laquelle

EP 1 970 470 B1

c (C1) représente la concentration totale (en mol/l) des groupes carboxyliques du premier acide carboxylique/des premiers acides carboxyliques,

c (C2) représente la concentration totale (en mol/l) des groupes carboxyliques du deuxième acide carboxylique/des deuxièmes acides carboxyliques,

c (Cr³⁺) représente la concentration (en mol/l) de Cr³⁺ et

c (NO₃⁻) représente la concentration (en mol/l) de NO₃⁻.

2. Solution de traitement selon la revendication 1, dans laquelle la valeur de pH de la solution est comprise dans la gamme de 1,4 à 2,5.

3. Solution de traitement selon la revendication 1, dans laquelle la valeur de pH de la solution est comprise dans la gamme de 1,5 à 2,0.

4. Solution de traitement selon la revendication 1, dans laquelle le premier acide carboxylique est choisi parmi le groupe consistant en acide formique, acide acétique, acide propionique, acide butyrique, acide valérique normal, acide hexanoïque, acide benzoïque, acide heptylique, acide propargylique, acide acrylique, acide méthacrylique, acide éthacrylique, acide crotonique, acide cyclohexanoïque, acide cyclohexanoïque, acide cyclopentanoïque, acide cyclopentenoïque et acide 2-butynoïque et isomères de ceci.

5. Solution de traitement selon la revendication 1, dans laquelle le deuxième acide carboxylique est un acide dicarboxylique.

6. Solution de traitement selon la revendication 1, dans laquelle le deuxième acide carboxylique est choisi parmi le groupe consistant en acide oxalique, acide malonique, acide succinique, acide glutarique, acide adipique, acide pimélique, acide subérique, acide azélaïque, acide sébacique, acide maléique, acide phtalique, acide téréphtalique, acide tartrique, acide citrique, acide malique, acide ascorbique, acide éthylènedinitrotétraacétique, acide tétrahydrofuran-2-carboxylique, acide éthylènediaminotétraacétique, acide diéthylènediaminopentaacétique, acide nitrilotriacétique, acide lactique, acide adipique, acide 4-aminohippurique, acide 4-aminobenzoïque, acide 5-aminoisophthalique, acide L-asparaginique, L-glutamine, acide L-glutamique, alanine, bêta-alanine, L-arginine, L-asparagine, L-alanine, N,N-bis(2-hydroxyéthyl)-glycine, L-cystéine, L-cystine, glutathione, glycine, glycyglycine, L-histidine, L-hydroxyproline, L-isoleucine, L-leucine, L-lysine, L-méthionine, L-ornithine, L-phénylalanine, L-proline, L-sérine, L-tyrosine, L-tryptophane, L-thréonine, L-valine, N-[tris(hydroxyméthyl)méthyl]-glycine, L-citrulline, N-acétyl-L-cystéine, acide N-(2-acétamido)-iminodiacétique, acide 1,2-cyclohexylène-dinitrotétraacétique, D-(+)-biotine, L-norleucine, acide 5-aminolévulique, DL-méthionine, acide 3-aminobenzoïque, acide 6-aminohexanoïque, acide acétylènedicarboxylique, acide pyridine-2,3-dicarboxylique, acide (-)-quinique, acide 4-amino-2-hydroxybenzoïque, acide pyridine-2,6-dicarboxylique, acide pyridine-2-carboxylique, acide pyrazine-2,3-dicarboxylique, acide pyrazine-2-carboxylique, acide pyridine-4-carboxylique, acide 3,5-dihydroxybenzoïque, acide 2,4-dihydroxybenzoïque, acide sébacique, acide benzène-1,3,5-tricarboxylique, acide furane-2-carboxylique, acide méthylènesuccinique, acide DL-phénylglycolique, acide DL-alpha-aminophénylacétique, acide tropique, acide 2,2'-thiodiacétique, acide 3,3'-thiodipropionique, acide 3-(2-furyl)acrylique, acide 4-pipéridine carboxylique, acide 4-guanidine benzoïque, L-homosérine, acide trans-1,2,3-propène-tricarboxylique, acide (R)-(-)-citramalique, acide (3-hydroxyphényl)acétique, acide 4-hydroxyquinoléine-2-carboxylique, acide N-acétylglutamique, N-acétyl-DL-valine, acide 4-amino-hippurique, acide 2,6-dihydroxybenzoïque, acide 4-(diméthylamino)-benzoïque, acide glucuronique, acide citrazinique, acide indol-3-carboxylique, acide indol-5-carboxylique, acide butane-1,2,3,4-tétracarboxylique, DL-leucine, acide 2,2-bis-(hydroxyméthyl)-propionique, acide quinoléine-2,4-dicarboxylique, acide 2-amino-3-carboxylique, acide 5-amino-2-hydroxy-benzoïque, acide anthranilique, acide benzène-1,2,4-tricarboxylique, acide 3,5-diaminobenzoïque, acide 4,8-dihydroxyquinoléine-2-carboxylique, acide 3,3-diméthylglutarique, acide trans,trans-2,4-hexadiénique, acide 3-hydroxy-butérique, acide o-hydroxyhippurique, acide(4-hydroxyphényl)-acétique, acide imidazole-4-acrylique, acide indole-2-carboxylique, acide indol-3-propionique, acide mercaptosuccinique, acide 3-oxoglutarique, acide pyridine-2,4-dicarboxylique, acide pyridine-3,5-dicarboxylique, 2-méthylalanine, acide 2-sulfobenzoïque, acide pyridine-2,5-dicarboxylique, acide gluconique, acide 4-aminobenzoïque, acide (-)-shikimique, acide quinaldique, acide 5-hydroxy-isophthalique, acides pyrazole-3,5-dicarboxyliques, acide pyridine-3,4-dicarboxylique, acide 1,2-diaminopropane-tétracarboxylique, acide 2-pyridylacétique, D-norvaline, acide 2-méthylglutarique, acide 2,3-dibromosuccinique, acide 3-méthylglutarique, acide (2-hydroxyphényl)-acétique, acide 3,4-dihydroxybenzoïque, acide diglycolique, acide propane-1,2,3-tricarboxylique, acide 2,3-diméthylaminopropionique, acide 2,5-dihydroxybenzoïque, acide 2-hydroxy-isobutyrique, acide phénylsuccinique, phénylglycine, acide 1-aminocyclohexanoïque, sarcosine, acide tropique, acide pyromucique, acide mucique.

EP 1 970 470 B1

7. Solution de traitement selon l'une quelconque des revendications précédentes, la solution contenant en outre des ions de cobalt (II) en une concentration comprise dans la gamme de 0,1 g/l à 3 g/l.
- 5 8. Solution de traitement selon la revendication 7, la concentration des ions de cobalt (II) étant comprise dans la gamme de 0,2 g/l à 2 g/l.
9. Solution de traitement selon la revendication 7, la concentration des ions de cobalt (II) étant comprise dans la gamme de 0,5 g/l à 1 g/l.
- 10 10. Composition, qui fournit par dilution avec de l'eau une solution de traitement selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.
11. Composition selon la revendication 10, la composition contenant un sel, un ester, un amide d'acide, un halogénure d'acide, un nitrile d'acide et/ou un anhydride d'acide de l'acide carboxylique/des acides carboxyliques qui libèrent l'acide dans la solution aqueuse de traitement.
- 15 12. Procédé pour la passivation noire des surfaces zincifères, dans lesquelles la surface à traiter est immergée dans une solution de traitement selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.
- 20 13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel la température de la solution de traitement est comprise dans la gamme de 20°C à 60°C.
14. Procédé selon la revendication 12, dans lequel la température de la solution de traitement est comprise dans la gamme de 20 °C à 40 °C .
- 25 15. Procédé selon la revendication 12, dans lequel la température de la solution de traitement est comprise dans la gamme de 20°C à 30°C.
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, dans lesquelles la durée de traitement dans la solution de traitement est de 10 s à 180 s.
- 30 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, dans lesquelles la durée de traitement dans la solution de traitement est de 30 s à 120 s.
- 35 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, dans lesquelles la durée de traitement dans la solution de traitement est de 45 s à 90 s.
19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 18, dans lesquelles le traitement de passivation est soutenu par couplage cathodique du substrat dans la solution de passivation.
- 40 20. Procédé selon la revendication 19, dans lequel la densité du courant cathodique sur le substrat est entre 0,05 A/dm² et 10 A/dm².
- 45 21. Procédé selon la revendication 19, dans lequel la densité du courant cathodique sur le substrat est entre 0,1 A/dm² et 5 A/dm².
- 50 22. Procédé selon la revendication 19, dans lequel la densité du courant cathodique sur le substrat est entre 0,1 A/dm² et 3 A/dm².
- 55

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 03054249 A [0007]
- EP 1484432 A1 [0008]
- US 2004156999 A [0009]
- US 2004173289 A [0011]
- US 2006054248 A [0012]
- EP 1944390 A [0013]