



(11)

EP 2 215 285 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
25.05.2016 Patentblatt 2016/21

(51) Int Cl.:
C23C 22/36 ^(2006.01) **C25D 13/20** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **08853163.7**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2008/066144

(22) Anmeldetag: **25.11.2008**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2009/068523 (04.06.2009 Gazette 2009/23)

(54) **ZIRCONIUMPHOSPHATIERUNG VON METALLISCHEN BAUTEILEN, INSBESONDERE EISEN**
ZIRCONIUM PHOSPHATING OF METAL COMPONENTS, IN PARTICULAR IRON
PHOSPHATATION AU ZIRCONIUM DE PIÈCES MÉTALLIQUES, EN PARTICULIER EN FER

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT RO SE SI SK TR

- **WAWRZY尼亚K, Jerzy-Tadeusz**
40591 Düsseldorf (DE)
- **WIEDEMANN, Eva**
47798 Krefeld (DE)

(30) Priorität: **26.11.2007 DE 102007057185**

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-03/100130 WO-A1-2009/045872
DE-A1-102005 059 314 US-A- 4 017 335
US-A1- 2007 068 602

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.08.2010 Patentblatt 2010/32

(73) Patentinhaber: **Henkel AG & Co. KGaA**
40589 Düsseldorf (DE)

- **DATABASE WPI Week 198425 Thomson**
Scientific, London, GB; AN 1984-156175
XP002513794 -& JP 59 083775 A (NIPPON PAINT
CO LTD) 15. Mai 1984 (1984-05-15)

(72) Erfinder:
• **SCHÖNHERR, Maximilian**
93055 Regensburg (DE)

EP 2 215 285 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

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung von metallischen Bauteilen, die zumindest teilweise metallische Oberflächen aus Eisen aufweisen, mit einer chromfreien wässrigen Behandlungslösung, die Fluorokomplexe von Zirkonium und/oder Titan sowie Phosphationen in einem spezifischen Verhältnisbereich zueinander enthält, sowie ein metallisches Bauteil, das entsprechend vorbehandelt ist, und dessen Verwendung für die Applikation weiterer korrosionsschützender Beschichtungen und/oder Lacksysteme. Das Verfahren eignet sich insbesondere als Vorbehandlung für eine Elektrotauchlackierung von metallischen Bauteilen, die in Form von nicht-geschlossenen Hohlkörpern vorliegen. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ebenso ein Verfahren zur Beschichtung eines nicht-geschlossenen metallischen Hohlkörpers, welches sowohl die Vorbehandlung mit der chromfreien wässrigen Behandlungslösung als auch eine nachfolgende Elektrotauchlackierung umfasst, sowie ein metallischer Hohlkörper, der entsprechend des erfindungsgemäßen Verfahrens beschichtet ist, und dessen Verwendung für die Herstellung von Radiatoren.

[0002] Die Passivierung von metallischen Werkstoffen, insbesondere von Eisen und Eisenstählen, wird vornehmlich über die Zink- oder Eisenphosphatierung gewährleistet. So werden bei der Zink- oder Eisenphosphatierung zumeist kristalline anorganische Überzüge auf dem metallischen Basismaterial erzeugt, die eine Schichtdicke von mehreren Mikrometern aufweisen und aufgrund ihrer Oberflächentopographie eine hervorragende Haftung zu organischen Deckschichten, speziell zu im Elektrotauchverfahren aufgetragenen Lacksystemen, besitzen. Bei der nichtschichtbildenden Eisenphosphatierung wird die Konversion der Metalloberfläche typischerweise in einem phosphorsauren Medium ebenfalls in Gegenwart von Beschleunigern und Netzmitteln bei erhöhter Badtemperatur vorgenommen. Derartige Eisenphosphatschichten weisen selten Schichtgewichte von mehr als 1 g/m² auf und sind im Gegensatz zu Phosphatierungen mit hohen Schichtgewichten amorph. Üblicherweise stellt die klassische Phosphatierung ein Mehrschritt-Verfahren bestehend aus einem Reinigungsschritt zur Entfettung des Bauteils, einem Aktivierungsprozess und letztendlich der eigentlichen Phosphatierung dar, wobei zur Entkopplung der Prozessbäder im kontinuierlichen Betrieb Spülschritte eingebaut sind. Ein derartiger Spülvorgang ist zumindest nach dem Reinigungsschritt obligat, so dass die Phosphatierung sich aus mindestens vier Einzelprozessen zusammensetzt, die verfahrenstechnisch in Einzelbädern überwacht und gesteuert werden müssen. Diese hohen verfahrenstechnischen Anforderungen und die damit verbundene Komplexität eines Phosphatierbetriebes stellen zuweilen ein Hindernis für die Einführung einer derartigen Passivierung der Bauteile in Low-Cost-Anwendungen jenseits der automobilen Fertigung dar. Ein weiterer Nachteil technischer Natur ist die Aufarbeitung von Reststoffen, wie von mit Schwermetallen belasteten Phosphatschlämmen, die bei den hohen Phosphatgehalten im passivierenden Tauchbad nicht vermeidbar sind und nur unter erneutem Energie- und Stoffumsatz aufgearbeitet werden können. Nicht zuletzt die erhöhten Badtemperaturen machen die klassische Phosphatierung damit insgesamt zu einem Verfahren mit hohem Energieaufwand und einem enormen Bedarf an Rückgewinnungsmaßnahmen.

[0003] Zusätzliche Alternativverfahren zur Standard-Phosphatierung, die Schichtgewichte von deutlich mehr als 1 g/m² liefert, sind neben der nicht-schichtbildenden Eisenphosphatierung Konversionsbehandlungen der metallischen Oberflächen unter Ausbildung von rein amorphen, anorganischen Passivschichten mit weit niedrigeren Schichtgewichten in der Größenordnung von zum Teil weniger als 200 mg/m².

Sämtliche Verfahren zur Vorbehandlung, die eine solche "nicht-schichtbildende" (nicht-kristalline) Phosphatierung und/oder Konversion der Metalloberfläche herbeiführen, haben den Vorteil, dass eine Aktivierung der Oberfläche überflüssig wird und so in der Prozesskette der Vorbehandlung eingespart werden kann. Ein weiterer Vorteil gegenüber der schichtbildenden Zinkphosphatierung ist die Verringerung von Phosphatschlämmen in den Phosphatierbädern.

[0004] Beispielsweise lehren die US 5,356,490 und die WO 04/063414 phosphatfreie und chromfreie wässrige Behandlungslösungen enthaltend Zirkonium- und/oder Titanverbindungen, die im sauren Medium aufgrund des Beizangriffes der behandelten metallischen Oberflächen als so genannte passivierende Konversionsschicht auf dem metallischen Bauteil abgeschieden werden. Beide Schriften lehren, dass dispergierte wasserunlösliche anorganische Verbindungen zusätzlich enthalten sein müssen, um den gewünschten Effekt hinsichtlich Korrosionsschutz und Lackhaftung zu erzielen, wobei die WO 04/063414 explizit das Vorhandensein von säurestabilen, nanodispersierten Verbindungen auf der Basis von Silika fordert und im Gegensatz zur US 5,356,490 ohne den Zusatz von organischen Polymeren auskommt.

[0005] Die DE 1933013 offenbart ebenfalls phosphatfreie Behandlungsbäder mit einem pH-Wert oberhalb 3,5, die neben komplexen Fluoriden des Bors, Titans oder Zirkoniums in Mengen von 0,1 bis 15 g/l, bezogen auf die Metalle, zusätzlich 0,5 bis 30 g/l Oxidationsmittel, insbesondere Natrium-m-nitrobenzolsulfonat enthalten. Dem Oxidationsmittel Natrium-m-nitrobenzolsulfonat kommt gemäß der Lehre der DE 1933013 die Funktion zu, die Behandlungsdauer der Metalloberflächen in besonders großem Umfang zu variieren.

[0006] Demgegenüber offenbart die WO 03/002781 Vorbehandlungslösungen enthaltend neben Phosphorsäure auch Fluorokomplexe von Zirkonium- und/oder Titan und ein Homo- oder Copolymer von Vinylpyrrolidon. Eine solche Vorbehandlungslösung liefert amorphe gemischt organisch/anorganische Passivierungen mit niedrigem Schichtgewicht, die mit einem Elektrotauchlack versehen werden können.

[0007] DE 2715292 offenbart Behandlungsbäder für die chromfreie Vorbehandlung von Aluminiumdosen, die mindestens 10 ppm Titan und/oder Zirkonium, zwischen 10 und 1000 ppm Phosphat und eine zur Bildung komplexer Fluoride des vorhandenen Titans und/oder Zirkoniums ausreichenden Menge Fluorid, mindestens jedoch 13 ppm, enthalten und pH-Werte zwischen 1,5 und 4 aufweisen.

[0008] Aus der Offenlegungsschrift US 2007/0068602 geht eine passivierende Vorbehandlungslösung hervor, die neben Fluorokomplexen von Zirkonium und Phosphat-Anionen auch Oxoanionen von Vanadium enthält, deren jeweiligen Gehalte in einem vorgegebenen Verhältnisbereich zueinander stehen müssen, um einen effektiven Korrosionsschutz zu erzielen.

[0009] Die WO 2009/045872 offenbart als nachveröffentlichter Stand der Technik gemäß Art. 54(3) EPÜ Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung von Eisenoberflächen, bei dem wässrige Zusammensetzungen mit einem pH-Wert im Bereich von 4 bis 5,5 enthaltend im Wesentlichen eine Metallverbindung ausgewählt aus Elementen der Gruppen IIIB und/oder IVB und Phosphationen, wobei das Gewichtsverhältnis von Metallverbindungen zu Phosphationen zumindest 2 : 1 beträgt, mit den Eisenoberflächen in Kontakt gebracht und selbige anschließend mit einem ein filmbildendes Harz enthaltendes Mittel beschichtet werden. Insbesondere offenbart die WO 2009/045872 den Ausführungsbeispielen insbesondere solche Verfahren zur Vorbehandlung im Sinne der vorliegenden Erfindung, in denen Stahlbleche zunächst mit einem alkalischen Reiniger gereinigt, danach zweimal mit Stadtwater gespült, sodann mit einem Bad, das bei einem pH-Wert von 5 so zusammengesetzt ist, dass neben 10 ppm Eisen-Ionen entweder 80 ppm Zirkonium und 55 ppm Phosphationen oder 150 ppm Zirkonium und 100 ppm Phosphationen enthalten sind, behandelt und anschließend mit Stadtwater gespült werden.

[0010] Die DE 10 2005 059314 A1 offenbart eine Konversionsbehandlung für Stahloberflächen, die elektrotacklackiert werden. Die hierfür verwendete wässrige Konversionslösung hat einen pH-Wert von 2,5 bis 5 und enthält 10-500 ppm Ti oder Zr als Hexafluorokomplex. Weiterhin kann die Lösung 10 - 500 ppm Phosphat und 50 - 500 ppm Kieselsäure mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 1 µm sowie 10 - 1000 ppm an aromatischen Hydroxycarbonsäuren und 500 - 2000 ppm Nitrobenzolsulfonsäure enthalten.

[0011] Die WO 03/100130 A offenbart ein Konversionsverfahren für Stahloberflächen, die elektrotacklackiert werden. Die Konversionslösungen enthalten Phosphat, eine Verbindung eines Metalls der Gruppe IVB und einen Beschleuniger, der ausgewählt sein kann aus Nitrobenzolsulfonsäure.

[0012] Die US-A-4017335 offenbart eine Methode zur phosphatierenden Vorbehandlung von Eisenoberflächen vor einer nachfolgenden Aufbringung einer organischen Beschichtung. Die Konzentrate zur Anwendung in einem solchen Verfahren können neben Phosphat, auch Fluorsäuren der Elemente Zr und Ti, ein Tensid und einen Beschleuniger, der Nitrobenzolsulfonsäure sein kann, enthalten.

[0013] Dem Stand der Technik zur passivierenden Vorbehandlung mit Zusammensetzungen enthaltend Verbindungen von Zirkonium- und/oder Titan und Phosphat kann jedoch keine Lehre entnommen werden, welche spezifischen Zusammensetzungen derartiger Vorbehandlungslösungen einen optimalen Korrosionsschutz bei optimaler Elektrotacklackierbarkeit der amorphen Passivierungsschichten gewährleisten. Insbesondere ist für die Originalhersteller ein vergleichsweise geringer Lackverbrauch bei gutem Lackumgriff und gleicher Korrosionsbeständigkeit des beschichteten metallischen Bauteils von wirtschaftlicher Bedeutung.

[0014] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht demnach darin, eine Konversionsbehandlung von metallischen Bauteilen bestehend zumindest teilweise aus Eisen bereitzustellen, die gegenüber den im Stand der Technik bekannten nicht-schichtbildenden Behandlungsmethoden zumindest vergleichbare oder verbesserte Resultate bezüglich Korrosionsschutz und Elektrotacklackverbrauch liefert, ohne jedoch auf die aufwendigen und energieintensiven Prozessschritte der schichtbildenden Phosphatierung zurückgreifen zu müssen. Dabei soll das alternative Verfahren zum einen in möglichst wenigen und leicht zu kontrollierenden Prozessschritten eine korrosionsgeschützte metallische Oberfläche, insbesondere Eisenoberfläche, bereitstellen und zum anderen möglichst ressourcenschonend unter Vermeidung von schwer aufzuarbeitenden Reststoffen, beispielsweise Phosphatschlamm, durchführbar sein. Darüber hinaus muss ein solches Alternativverfahren die nachträgliche Elektrotacklackierung des behandelten metallischen Bauteils, vorzugsweise in Form eines nicht-geschlossenen Hohlkörpers, gewährleisten, wobei bei optimalem Lackumgriff grundsätzlich ein möglichst niedriger Lackverbrauch angestrebt wird.

[0015] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung metallischer Bauteile, die zumindest teilweise metallische Oberflächen aus Eisen aufweisen, wobei das Bauteil mit einer chromfreien wässrigen Behandlungslösung enthaltend

- (i) nicht weniger als 50 ppm und nicht mehr als 1000 ppm Zirkonium und/oder Titan in Form ihrer Fluorokomplexe,
- (ii) nicht weniger als 10 ppm und nicht mehr als 1000 ppm Phosphationen, wobei das molare Verhältnis von Zirkonium und/oder Titan zu Phosphationen nicht größer als 10 : 1 und nicht kleiner als 1 : 1 ist,
- (iii) weniger als 50 ppm an Oxoanionen von Vanadium, Wolfram und/oder Molybdän, sowie
- (iv) nicht mehr als 1 ppm an organischen Polymeren,

bei einem pH-Wert von nicht weniger als 3,5 und nicht größer als 6,0 in Kontakt gebracht wird, wobei solche Verfahren ausgenommen sind, in denen Stahlbleche zunächst mit einem alkalischen Reiniger gereinigt, danach zweimal mit Stadt-
wasser gespült, sodann mit einem Bad, das bei einem pH-Wert von 5 so zusammengesetzt ist, dass neben 10 ppm
Eisen-Ionen entweder 80 ppm Zirkonium und 55 ppm Phosphationen oder 150 ppm Zirkonium und 100 ppm Phospha-
tionen enthalten sind, behandelt und anschließend mit Stadtwasser gespült werden.

[0016] Vorzugsweise besteht das metallische Bauteil dabei vollständig aus Eisen und/oder einer Eisenlegierung mit einem Gehalt von mehr als 50 At.-% an Eisen oder aus Oberflächen, deren Eisenanteil größer als 50 At.-% ist.

[0017] Die Behandlungslösung bedarf keiner Zusätze an Chrom-Verbindungen und ist daher aus ökologischen Gründen und zur Gewährleistung eines hohen Arbeitsschutzes chromfrei. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass aus dem
Behältermaterial oder aus den zu behandelnden Oberflächen wie beispielsweise Stahllegierungen Ionen von Chrom in
geringer Konzentration in die Vorbehandlungslösung gelangen. Jedoch wird in der Praxis erwartet, dass die Konzentration von Chrom in der anwendungsfertigen Behandlungslösung nicht höher als etwa 10 ppm, vorzugsweise nicht höher
als 1 ppm ist.

Der pH-Wert der Behandlungslösung kann mittels der Zugabe von verdünnter Salpetersäure oder ammoniakalischer
Lösung in dem angegebenen Bereich beliebig eingestellt werden. Besonders bevorzugt liegt der pH-Wert der Behand-
lungslösung jedoch unterhalb von 5,5, insbesondere unterhalb von 5,0.

[0018] Über das molare Verhältnis von Zirkonium und/oder Titan zum in der Behandlungslösung befindlichen Phosphat kann die Performance der Vorbehandlung hinsichtlich Korrosionsbeständigkeit der behandelten Bauteile und des Um-
griffverhaltens bei einer sich anschließenden Elektrotauchlackierung abgestimmt werden. Überraschenderweise zeigt
sich, dass sowohl zu hohe Verhältnisse von Zirkonium und/oder Titan zum in der Behandlungslösung befindlichen
Phosphat als auch zu niedrige relative Zirkonium- und/oder Titan-Gehalte das Umgriffverhalten deutlich negativ beein-
flussen. Ein optimales Ergebnis also ein maximaler Umgriff bei der Lackabscheidung wird dann erreicht, wenn das
molare Verhältnis von Zirkonium und/oder Titan zu Phosphationen nicht kleiner als 1 : 1 eingestellt wird. Bei einer
Erhöhung des Verhältnisses zugunsten von Zirkonium und/oder Titan auf Werte größer als 10 : 1 kann eine zirkonium-
und/oder titanbasierte Phosphatpassivierung offensichtlich nicht mehr effektiv vollzogen werden, da der Umgriff bei der
nachträglichen Lackabscheidung deutlich abnimmt. Gleiches gilt auch für die korrosionsschützenden Eigenschaften der
Vorbehandlung, die in den angegebenen bevorzugten Bereichen für die molaren Verhältnisse von Zirkonium- und/oder
Titan zu Phosphationen besonders ausgeprägt sind.

[0019] Die Verwendung von Zirkoniumverbindungen liefert bei den unterschiedlichen Ausführungsformen der vorlie-
genden Erfindung technisch bessere Ergebnisse als die Verwendung von Titanverbindungen und ist daher bevorzugt.
Beispielsweise können komplexe Fluorosäuren oder deren Salze eingesetzt werden.

[0020] Im erfindungsgemäßen Verfahren sind des Weiteren solche Behandlungslösungen bevorzugt die als Kompo-
nente (i) mindestens 150 ppm, vorzugsweise mindestens 200 ppm, aber nicht mehr als 350 ppm, vorzugsweise nicht
mehr als 300 ppm Zirkonium in Form eines Fluorokomplexes enthalten.

[0021] Der erfindungsgemäße Phosphat-Gehalt der Behandlungslösung ist im Vergleich zu im Stand der Technik
beschriebenen Zink- oder Eisen-Phosphatierbädern äußerst niedrig. Bereits eine geringe Konzentration an Phospha-
tionen von mindestens 10 ppm führt im Zusammenwirken mit den Fluorokomplexen von Zirkonium und oder Titan zur
Ausbildung einer dünnen amorphen Zirkonium- und/oder Titanphosphatschicht und damit zur gewünschten Passivierung
der Metalloberfläche, insbesondere der Eisenoberfläche. So erfolgt eine homogene Passivierung bereits bei Phosphat-
gehalten von bevorzugt 30 ppm, besonders bevorzugt mindestens 60 ppm. Aus Gründen der Prozesswirtschaftlichkeit
und zur Vermeidung von Phosphatschlamm im Behandlungsbad sollte der Phosphat-Gehalt jedoch 1000 ppm nicht
überschreiten und vorzugsweise nicht mehr als 180 ppm, besonders bevorzugt nicht mehr als 120 ppm Phosphationen
betragen.

[0022] Überraschenderweise zeigt sich, dass aus der Zink- und Eisenphosphatierung bekannte Beschleuniger die
Ausbildung einer homogenen Passivierung begünstigen. Derartige Beschleuniger stellen Oxidationsmittel dar, die in
der Phosphatierung die Aufgabe eines "Wasserstofffängers" erfüllen, indem diese den durch den Säureangriff auf die
metallische Oberfläche entstehenden Wasserstoff unmittelbar oxidieren und dabei selbst reduziert werden. Das Unter-
binden einer massiven Wasserstoffentwicklung an der Werkstoffoberfläche erleichtert bei der schichtbildenden Phos-
phatierung die Ausbildung der kristallinen Phosphatschicht mit mehreren Mikrometern Schichtdicke. Gleiches gilt für
die Anwesenheit der Beschleuniger in der nicht-schichtbildenden Eisenphosphatierung, bei der Schichtdicken von nicht
wesentlich mehr als einem Mikrometer erzeugt werden. Offensichtlich vermögen die im Stand der Technik bekannten
Beschleuniger, auch die homogene Ausbildung einer amorphen, nur wenige Nanometer umfassenden Passivschicht
auf Basis von Zirkonium- und/oder Titanphosphat zu unterstützen. Allerdings ist die Aktivität der Beschleuniger im
Behandlungsbad wesentlich geringer einzustellen als es beispielsweise in der Zinkphosphatierung der Fall ist, so dass
typische Oxidationsmittel in Gehalten von nicht mehr als 1000 ppm einzusetzen sind, mindestens aber ein Gehalt von
10 ppm in der Behandlungslösung vorliegen muss, um die Zirkonium- und/oder Titan-basierte Passivierung der eisen-
haltigen Metalloberfläche zu begünstigen. Typische Vertreter der Oxidationsmittel sind Chlorationen, Nitritionen, Nitro-
guanidin, N-Methylmorpholin-N-oxid, m-Nitrobenzoat-Ionen, p-Nitrophenol, m-Nitrobenzolsulfonat-Ionen, Wasserstoff-

peroxid in freier oder gebundener Form, Hydroxylamin in freier oder gebundener Form, reduzierende Zucker. Insbesondere mit dem m-Nitrobenzolsulfonat als Beschleuniger werden bei Gehalten von nicht weniger als 20 ppm, vorzugsweise nicht weniger als 50 ppm und nicht mehr als 500 ppm, vorzugsweise nicht mehr als 300 ppm deutlich verbesserte Passivierungseigenschaften der Behandlungslösung erreicht.

[0023] Eine weitere Verbesserung der Passivschichteigenschaften und der Haftung zu nachträglich aufgetragenen Lackschichten resultiert bei Zugabe von partikulären anorganischen, wasserunlöslichen Verbindungen der Elemente Silizium, Aluminium, Zink, Titan, Zirkonium, Eisen, Kalzium und/oder Magnesium, wobei der Gehalt an diesen Verbindungen in der Behandlungslösung bezogen auf das Element mindestens 10 ppm beträgt, aber 200 ppm nicht überschreiten sollte, um die Behandlungslösung durch Agglomerations- und Sedimentationsprozesse der partikulären Bestandteile nicht zu destabilisieren. Vorzugsweise werden die oxidischen Verbindungen der genannten Elemente in nanopartikulärer Form eingesetzt.

[0024] Die deutsche Patentanmeldung DE 100 05 113 basiert auf der Erkenntnis, dass Homo- oder Copolymere von Vinylpyrrolidon eine hervorragende Korrosionsschutzwirkung aufweisen. Ebenso werden Polymere mit Hydroxyl- und/oder Carboxylfunktionalitäten vielfach in erheblichen Mengen ($> 1\text{g/l}$) den Passivierungsbädern hinzugesetzt, um eingebaut in der anorganischen Passivschicht als Binder zu weiteren nachträglich aufgetragenen organischen Beschichtungen zu wirken. Der Zusatz weiterer Polymere erhöht jedoch den Prozessaufwand erheblich, da in Abhängigkeit vom Übertrag ("Drag Over") der polymeren Bestandteile aus der Vorbehandlungslösung in das Tauchlackbad die Stabilität des Tauchlackbades oder die Güte der Lackbeschichtung selbst negativ beeinflusst werden kann. Da jegliche Polymerzugabe in der Behandlungslösung demnach in einem Verfahren mit nachträglicher Elektrotauchlackierung zumindest einen intensiven Spülschritt unmittelbar nach der erfindungsgemäßen Vorbehandlung erzwingt, sollte das erfindungsgemäße Verfahren zur Reduktion der Spüldauer und der Spülwassermenge hinsichtlich der molaren Verhältnisse von Zirkonium- und/oder Titan zu Phosphationen derart eingestellt werden, dass von einer Polymerzugabe gänzlich abgesehen werden kann. Daher betrifft die vorliegende Erfindung nur solche Verfahren, in denen die Menge an organischen Polymeren in der Behandlungslösung nicht größer als 1 ppm ist.

[0025] Darüberhinaus benötigt das erfindungsgemäße Verfahren keine weiteren anorganischen Zusätze ausgewählt aus Oxoanionen von Vanadium, Wolfram und/oder Molybdän, um eine hinreichende Passivierung der Metalloberfläche, insbesondere Eisenoberfläche, zu erzeugen. Bei der Behandlung spezieller Metalloberflächen, insbesondere spezieller Eisenlegierungen, können im erfindungsgemäßen Verfahren geringe Mengen dieser Oxoanionen, insbesondere Vanadate und Molybdate, als zusätzlicher Bestandteil in der Behandlungslösung zugegeben sein, um Defekte in der Zirkonium- und/oder Titan-basierten Phosphatschicht bereits während der Passivierung auszuheilen. Aus Gründen der Prozesswirtschaftlichkeit ist der Anteil an diesen Verbindungen in der Behandlungslösung des erfindungsgemäßen Verfahrens bezogen auf das jeweilige Element jedoch kleiner als 50 ppm, vorzugsweise kleiner als 10 ppm.

[0026] Im erfindungsgemäßen Verfahren kann die Behandlungslösung zusätzlich chelatisierende Substanzen enthalten. Überraschenderweise zeigt sich, dass durch die Anwesenheit chelatisierender Substanzen, insbesondere solcher auf Basis von α -Hydroxycarbonsäuren, die Beizrate im Behandlungsbad bei längerer Betriebsdauer eines Bades stabilisiert wird, so dass weitgehend unabhängig vom Gehalt der Metall-Ionen, die durch das Anbeizen der Metalloberfläche ins Bad gelangen, konstante Schichtauflagen der Zirkonium- und/oder Titan-basierten Phosphatschicht resultieren. Des Weiteren kann durch Zugabe der chelatisierenden Substanzen die Schlammbildung bestehend aus schwerlöslichen Metallhydroxiden deutlich minimiert werden. Vorzugsweise sind die chelatisierenden Substanzen als Zusatz zur Behandlungslösung im erfindungsgemäßen Verfahren ausgewählt aus α -Hydroxycarbonsäuren, besonders bevorzugt ausgewählt aus Polyhydroxysäuren mit nicht mehr als 8 Kohlenstoffatomen, wobei insbesondere Gluconsäure bevorzugt ist. Der Gehalt an chelatisierenden Substanzen in der Behandlungslösung des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt vorzugsweise mindestens 0,01 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 0,05 Gew.-%, aber vorzugsweise nicht mehr als 2 Gew.-%, besonders bevorzugt nicht mehr als 1 Gew.-%.

[0027] Das im erfindungsgemäßen Verfahren zu behandelnde metallische Bauteil wird gegebenenfalls zuvor in einem Reinigungsschritt von oberflächlichen Verunreinigungen, insbesondere von Schmier- und/oder Korrosionsschutz-Ölen befreit. Unterbleibt eine solche Reinigung, so kann eine über die gesamte Metalloberfläche des Bauteils homogen ausgebildete Passivierung im erfindungsgemäßen Verfahren nicht erzielt werden. Um den der erfindungsgemäßen Vorbehandlung vorgelagerten Reinigungsschritt einzusparen, kann die saure Behandlungslösung des erfindungsgemäßen Verfahrens zusätzlich mindestens eine oberflächenaktive Substanz enthalten, so dass die effektive Reinigung der Metalloberflächen des Bauteils und deren Passivierung miteinander einhergehen. Der Einsatz von oberflächenaktiven Substanzen in passivierenden Vorbehandlungslösungen ist nicht selbstverständlich und insofern im erfindungsgemäßen Verfahren überraschend. So erfolgt beispielsweise in Gegenwart von Niotensiden in phosphatfreien Behandlungsbädern gemäß der DE 1933013 (Bonderite NT®) keine hinreichende Passivierung der Metalloberfläche. Als oberflächenaktive Substanzen können grundsätzlich sämtliche gängigen Tenside, vorzugsweise Niotenside verwendet werden, die in der Behandlungslösung des erfindungsgemäßen Verfahrens stabil sind und eine niedrige kritische Mizellbildungskonzentration unterhalb von 10^{-3} mol/l , bevorzugt unterhalb von 10^{-4} mol/l aufweisen.

[0028] Das erfindungsgemäße Verfahren zur passivierenden Vorbehandlung wird bevorzugt bei Badtemperaturen

der Behandlungslösung von nicht mehr als 40 °C durchgeführt. Enthält die Vorbehandlungslösung zusätzlich oberflächenaktive Substanzen, so beträgt die Badtemperatur für eine hinreichende Reinigung der Metalloberflächen des zu behandelnden Bauteils bevorzugt zumindest 30 °C, wobei höhere Badtemperaturen als 80 °C zum einen nicht erforderlich und sich zum anderen negativ auf die Energieeffizienz des Verfahrens auswirken.

[0029] Bei dem erfindungsgemäßen Behandlungsverfahren können die Metalloberflächen sowohl durch Eintauchen oder Aufspritzen mit der Vorbehandlungslösung in Kontakt gebracht werden.

[0030] In einem weiteren Aspekt umfasst die vorliegende Erfindung ebenso ein Verfahren zur korrosionsschützenden Beschichtung von nicht-geschlossenen metallischen Hohlkörpern, die zumindest teilweise metallische Oberflächen aus Eisen aufweisen, wobei dem zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung eine Elektrotauchlackierung mit oder ohne dazwischenliegendem Spülschritt nachfolgt. Überraschenderweise zeigt die nach der erfindungsgemäßen Vorbehandlung resultierende amorphe und äußerst dünne Zirkonium- und/oder Titan-basierte Phosphatpassivierung nach der Elektrotauchlackierung eine im Vergleich zu elektrotauchlackierten kristallinen Phosphatschichten akzeptable Korrosionsbeständigkeit und Lackhaftung. Zu Alternativverfahren, die ebenfalls in einer Vorbehandlungsstufe amorphe Passivschichten allerdings auf Basis von oxydischen Zirkonium-haltigen Konversionsschichten ausbilden (Bonderite NT®), ist das erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren bezüglich der Korrosionsbeständigkeit und der Lackhaftung auf Eisen oder Stahl hingegen mindestens gleichwertig. Ein entscheidender Vorteil der erfindungsgemäßen Vorbehandlung zu solchen Alternativverfahren ist jedoch der sich bei der Elektrotauchlackierung ergebende geringere Lackverbrauch bei identischem Umgriffverhalten.

[0031] Vorzugsweise sollen erfindungsgemäß solche nicht-geschlossene metallische Hohlkörper bestehend zumindest teilweise aus Eisenoberflächen beschichtet werden, bei denen das Verhältnis von innerer Mantelfläche des nicht geschlossenen Hohlkörpers zur Öffnungsfläche desselben nicht kleiner als 5 ist, die also beispielsweise zumindest würfelförmig sind.

[0032] Das Umgriffverhalten also die Abscheidung des Tauchlackes an den der Gegenelektrode abgewandten Flächen des Bauteils oder an den Innenbereichen des metallischen Hohlkörpers, die aufgrund ihrer faradayschen Abschirmung zu Beginn der Abscheidung nahezu feldlinienfrei sind und daher lediglich über den Widerstandsaufbau der sich abscheidenden Lackschicht für die Schichtbildung zugänglich werden, wird entscheidend durch die erfindungsgemäße passivierende Vorbehandlung bestimmt und kann daher ebenso als kennzeichnendes Merkmal der erfindungsgemäßen Vorbehandlung oder der erfindungsgemäßen Beschichtung herangezogen werden. So ist die verfahrensspezifische Begrenzung der Schichtdicke des Elektrotauchlackes entscheidend für den Umgriff des Lackes, da bei gleicher Ladungsmenge, aber geringerer begrenzter bzw. maximaler Lackschichtdicke, zwangsläufig ein besserer Umgriff erfolgt. In diesem Sinne kann als Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens eine spezifische Schichtdickenbegrenzung als das Verhältnis der Schichtdicke des Elektrotauchlackes auf der äußeren Mantelfläche eines erfindungsgemäß beschichteten Hohlkörpers zur Schichtdicke des Elektrotauchlackes nach identischer, aber alleiniger Elektrotauchlackierung ohne vorherige Vorbehandlung auf der identischen äußeren Mantelfläche eines identischen unbehandelten, aber gereinigten und entfetteten Hohlkörpers angegeben werden. Dieses soll entsprechend der vorliegenden Erfindung nicht größer als 0,95, bevorzugt nicht größer als 0,9 und besonders bevorzugt nicht größer als 0,8 sein.

[0033] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Beschichtung eines metallischen Hohlkörpers kann so ausgeführt werden, dass zwischen den Verfahrensschritten der erfindungsgemäßen Vorbehandlung und dem Verfahrensschritt der Elektrotauchlackierung ein Spülschritt erfolgt, vorzugsweise mit entionisiertem Wasser oder Stadtwasser.

[0034] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahrens erfolgt nach der erfindungsgemäßen Vorbehandlung und vor dem Verfahrensschritt der Elektrotauchlackierung keine Trocknung des metallischen Hohlkörpers.

[0035] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ebenfalls die unmittelbar mit den erfindungsgemäßen Verfahren zur Vorbehandlung und Beschichtung behandelten metallischen Bauteile und nicht-geschlossenen metallischen Hohlkörper, wobei die zu behandelnden metallischen Bauteile und Hohlkörper zumindest teilweise metallische Oberflächen aus Eisen aufweisen.

[0036] Ferner umfasst die vorliegende Erfindung die Verwendung eines metallischen Bauteils, dessen gesamte Oberfläche, die zumindest teilweise aus metallischen Oberflächen aus Eisen besteht, entsprechend des erfindungsgemäßen Verfahrens mit der chromfreien wässrigen Behandlungslösung vorbehandelt wurde, für die Applikation weiterer korrosionsschützender Beschichtungen und/oder organischer Lacksysteme.

[0037] Ebenso umfasst die vorliegende Erfindung die Verwendung eines nicht-geschlossenen metallischen Hohlkörpers, dessen gesamte Oberfläche, die zumindest teilweise aus metallischen Oberflächen aus Eisen besteht, entsprechend des erfindungsgemäßen Verfahrens zunächst mit der chromfreien wässrigen Behandlungslösung vorbehandelt und anschließend mit oder ohne dazwischenliegendem Spülschritt elektrotauchlackiert wurde, für die Herstellung von Radiatoren.

Ausführungsbeispiele:

[0038] Im Folgenden sind erfindungsgemäße Ausführungsbeispiele und Vergleichsbeispiele zur Vorbehandlung von Stahlblechen (CRS: Cold Rolled Steel) einschließlich deren nachfolgende Elektrotauchlackierung genannt.

Vergleichsbeispiel "alkalische Reinigung":

[0039] CRS Bleche werden im Tauchverfahren für 5 min bei 50 °C in einer wässrigen Lösung zusammengesetzt aus 3 Gew.-% Ridoline 1562® und 0,3 Gew.-% Ridosol 1270® unter Rühren der Reinigungslösung behandelt.

Vergleichsbeispiel "Bonderite NT-1®":

[0040] CRS Bleche werden zunächst im Tauchverfahren gemäß dem Vergleichsbeispiel "alkalische Reinigung" gereinigt, wonach das gereinigte Blech für 1 min unter fließendem vollentsalztem Wasser ($k < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) abgespült wird. Anschließend erfolgt im Tauchverfahren für 1 min bei 20 °C die Behandlung mit Bonderite NT-1® (Fa. Henkel KGaA) einer Zirkonium-haltigen, aber phosphatfreien wässrigen Lösung. Das derart vorbehandelte Blech wird hiernach für 1 min unter fließendem vollentsalztem Wasser ($k < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) abgespült.

Vergleichsbeispiel "Zn-phosphatiert":

[0041] CRS Bleche werden zunächst im Tauchverfahren gemäß dem Vergleichsbeispiel "alkalische Reinigung" gereinigt, wonach das gereinigte Blech für 1 min unter fließendem vollentsalztem Wasser ($k < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) abgespült wird. Anschließend erfolgt im Tauchverfahren die Behandlung mit dem kommerziellen Produkt Granodine 958® (Fa. Henkel KGaA) entsprechend der Gebrauchsanweisung. Diese Behandlung schließt einen Aktivierungsschritt vor der eigentlichen Phosphatierung mit ein. Das derart vorbehandelte Blech wird hiernach für 1 min unter fließendem vollentsalztem Wasser ($k < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) abgespült.

Erfindungsgemäßes Beispiel "Zr-phosphatiert":

[0042] CRS Bleche werden zunächst im Tauchverfahren gemäß dem Vergleichsbeispiel "alkalische Reinigung" gereinigt, wonach das gereinigte Blech für 1 min unter fließendem vollentsalztem Wasser ($k < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) abgespült wird. Anschließend erfolgt im Spritzverfahren die Behandlung mit einer erfindungsgemäßen wässrigen Lösung zusammengesetzt aus

300 ppm	Zr als H_2ZrF_6 ,
100 ppm	PO_4 als H_3PO_4 ,
100 ppm	Natrium-m-nitrobenzolsulfonat (m-NBS) und
3000 ppm	Ridosol 2000® (Reiniger der Fa. Henkel KGaA)

für 2 min bei 50 °C, wobei der pH-Wert mit ammoniakalischer Lösung auf pH 4,5 eingestellt wird. Das derart vorbehandelte Blech wird hiernach für 1 min unter fließendem vollentsalztem Wasser ($k < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) abgespült.

[0043] Sämtliche vorbehandelten Bleche werden sodann mit einem kathodischen Tauchlack Cathogard 500 der Fa. BASF beschichtet und bei 180 °C für 30 min eingebrannt.

Die mittlere Lackschichtdicke wird mittels des Schichtdickenmessgerätes PosiTector 6000 (DeFelsko Ltd., Kanada) durch Mehrfachmessung an unterschiedlichen Stellen auf der der Anode zugewandten Seite des Bleches ermittelt. Für die Bestimmung der Lackschichtdicke des "Zn-phosphatierten" Stahlbleches wird vor der Elektrotauchlackierung zunächst die Schichtdicke der Zinkphosphatschicht mit Hilfe des PosiTector 6000 durch Mehrfachmessung bestimmt und von der ermittelten Schichtdicke nach der Lackierung subtrahiert.

[0044] Aus der Tabelle 1 geht hervor, dass die erfindungsgemäße Vorbehandlung gegenüber den "nicht-schichtbildenden" Vorbehandlungen bei identischer Elektrotauchlackierdauer die niedrigste Schichtdicke besitzt. Lediglich das schichtbildend phosphatierte CRS Blech weist nach der Elektrotauchlackierung eine noch geringere Lackschichtdicke auf.

[0045] Diese experimentellen Daten machen deutlich, dass über die erfindungsgemäße Vorbehandlung ein geringerer Lackverbrauch und damit automatisch auch ein verbesserter Umgriff im Vergleich zum nicht-schichtbildenden Passivierungsverfahren aus dem Stand der Technik erreicht wird.

55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5

Tabelle 1

Schichtdicke des Elektrotauchlackes und Ladungsausbeute der Elektrotauchlackierung in Abhängigkeit von der Art der Vorbehandlung

Vorbehandlung	alkalische Reinigung				Zr-phosphatiert				Zn-phosphatiert				Bonderite NT-1®			
Einzelbleche (CRS)	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
¹ Ladungsmenge / As	102	102	102	102	91	91	90	90	86	86	85	85	95	95	95	95
Mittlere Ladungsmenge / As	102	90,5					85,5					95				
² Schichtdicke / μm	29,7	29,4	29,0	29,5	26,2	26,8	26,1	25,7	24,6	25,3	25,0	24,7	27,8	26,9	28,3	26,6
Mittlere Schichtdicke / μm	29,4	26,2					24,9					27,4				
Mittlere Ladungsausbeute / μm(As) ⁻¹	0,288	0,290					0,291					0,288				

¹ Ladungsmenge nach einer Elektrotauchlackierdauer von 2 min bei einer angelegten Gleichspannung von 240 V

² Schichtdickenbestimmung des Elektrotauchlackes des Zn-phosphatierten Bleches über Differenzbildung der Schichtdicken gemessen nach der Vorbehandlung und nach der Elektrotauchlackierung.

[0046] Die Korrosionsbeständigkeit der entsprechend einer Formulierung gemäß dem vorherigen Beispiel ("Zr-phosphatiert"), aber mit variierendem Anteil von Zirkonium, Phosphat und Natrium-m-nitrobenzolsulfonat vorbehandelten und gemäß den vorherigen Beispielen elektrotauchlackierten Bleche, ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Die korrosive Unterwanderung am Ritz gemessen nach einer Auslagerung der derart beschichteten CRS Bleche über einen Zeitraum von 504 h gemäß Salzsprühnebelprüfung (DIN 50021 SS) belegt, dass für diejenigen Vorbehandlungslösungen, für die ein Molverhältnis von Zirkonium zu Phosphat von 1 : 1 bis 10 : 1 vorliegt, eine optimale Korrosionsbeständigkeit erreicht wird. Die Unterwanderungswerte sind damit vergleichbar und sogar besser als diejenigen, die sich bei der korrosiven Unterwanderung nach einer Eisenphosphatierung nach 504 h einstellen und die typischerweise bei 1,5 mm liegen, und unwesentlich größer als nach der Vorbehandlung mit Bonderite NT-1[®], die Unterwanderungswerte von 0,9 mm liefert.

[0047] In analoger Weise kann festgestellt werden, dass das Umgriffverhalten ebenfalls für CRS Bleche, die mit Zusammensetzungen mit den entsprechenden erfindungsgemäßen molaren Verhältnissen vorbehandelt wurden, optimal ist (Abbildung 2). Der Umgriff wird dabei an der von der Anode abgewandten Seite des Bleches an unterschiedlichen Stellen mehrfach vermessen und gemittelt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung metallischer Bauteile, die zumindest teilweise metallische Oberflächen aus Eisen aufweisen, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bauteil mit einer chromfreien wässrigen Behandlungslösung enthaltend

- (i) nicht weniger als 50 ppm und nicht mehr als 1000 ppm Zirkonium und/oder Titan in Form ihrer Fluorokomplexe,
- (ii) nicht weniger als 10 ppm und nicht mehr als 1000 ppm Phosphationen, wobei das molare Verhältnis von Zirkonium und/oder Titan zu Phosphationen nicht größer als 10 : 1 und nicht kleiner als 1 : 1 ist,
- (iii) weniger als 50 ppm an Oxoanionen von Vanadium, Wolfram und/oder Molybdän, sowie
- (iv) nicht mehr als 1 ppm an organischen Polymeren,

bei einem pH-Wert von nicht weniger als 3,5 und nicht größer als 6,0 in Kontakt gebracht wird, wobei solche Verfahren ausgenommen sind, in denen Stahlbleche zunächst mit einem alkalischen Reiniger gereinigt, danach zweimal mit Stadtwasser gespült, sodann mit einem Bad, das bei einem pH-Wert von 5 so zusammengesetzt ist, dass neben 10 ppm Eisen-Ionen entweder 80 ppm Zirkonium und 55 ppm Phosphationen oder 150 ppm Zirkonium und 100 ppm Phosphationen enthalten sind, behandelt und anschließend mit Stadtwasser gespült werden.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Behandlungslösung als Beschleuniger (iii) Nitrobenzolsulfonsäure mit einem Gehalt von nicht weniger als 20 ppm, vorzugsweise nicht weniger als 50 ppm und nicht mehr als 500 ppm, vorzugsweise nicht mehr als 300 ppm enthält.
3. Verfahren gemäß einem oder beiden der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Behandlungslösung als Komponente (i) vorzugsweise mindestens 150 ppm, besonders bevorzugt mindestens 200 ppm, aber vorzugsweise nicht mehr als 350 ppm, besonders bevorzugt nicht mehr als 300 ppm Zirkonium in Form eines Fluorokomplexes enthält.
4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Behandlungslösung vorzugsweise mindestens 30 ppm, besonders bevorzugt mindestens 60 ppm, aber vorzugsweise nicht mehr als 180 ppm, besonders bevorzugt nicht mehr als 120 ppm Phosphationen enthält.
5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Behandlungslösung zusätzlich nanopartikuläre anorganische Verbindungen der Elemente Silizium, Aluminium, Zink, Titan, Zirkonium, Eisen, Kalzium und/oder Magnesium enthält, wobei der Gehalt an diesen Verbindungen in der Behandlungslösung bezogen auf das Element mindestens 10 ppm beträgt, aber 200 ppm nicht überschreitet.
6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Behandlungslösung zusätzlich chelatisierende Substanzen ausgewählt aus α -Hydroxycarbonsäuren, vorzugsweise ausgewählt aus Polyhydroxysäuren mit nicht mehr als 8 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt Gluconsäure enthält.
7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt an α -Hydroxycarbonsäuren in der Behandlungslösung mindestens 0,01 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,05

Gew.-%, aber nicht mehr als 2 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 1 Gew.-% beträgt.

8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Behandlungslösung zusätzlich mindestens eine oberflächenaktive Substanz enthält.

9. Verfahren zur korrosionsschützenden Beschichtung nicht geschlossener metallischer Hohlkörper, die zumindest teilweise metallische Oberflächen aus Eisen aufweisen, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Hohlkörper zunächst

(A) mit einer chromfreien wässrigen Behandlungslösung enthaltend

(i) nicht weniger als 50 ppm und nicht mehr als 1000 ppm Zirkonium und/oder Titan in Form ihrer Fluorokomplexe,

(ii) nicht weniger als 10 ppm und nicht mehr als 1000 ppm Phosphationen, wobei das molare Verhältnis von Zirkonium und/oder Titan zu Phosphationen nicht größer als 10 : 1 und nicht kleiner als 1 : 1 ist,

(iii) weniger als 50 ppm an Oxoanionen von Vanadium, Wolfram und/oder Molybdän, sowie

(iv) nicht mehr als 1 ppm an organischen Polymeren,

bei einem pH-Wert von nicht weniger als 3,5 und nicht größer als 6,0 in Kontakt gebracht wird; und anschließend (B) mit oder ohne dazwischenliegendem Spülschritt elektrotacklackiert wird.

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verhältnis von innerer Mantelfläche des nicht geschlossenen Hohlkörpers zur Öffnungsfläche desselben nicht kleiner als 5 ist.

11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 9 und 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach der Vorbehandlung (A) und vor dem Verfahrensschritt (B) der Elektrotacklackierung keine Trocknung des metallischen Hohlkörpers erfolgt.

12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verhältnis der Schichtdicke des Elektrotacklackes auf der äußeren Mantelfläche eines gemäß der Verfahrensschritte (A) und (B) beschichteten Hohlkörpers zur Schichtdicke des Elektrotacklackes nach identischer, aber alleiniger Elektrotacklackierung gemäß Verfahrensschritt (B) auf der identischen äußeren Mantelfläche eines identischen unbehandelten, aber gereinigten und entfetteten Hohlkörpers nicht größer als 0,95, bevorzugt nicht größer als 0,9 und besonders bevorzugt nicht größer als 0,8 ist.

13. Nicht geschlossener metallischer Hohlkörper, der zumindest teilweise metallische Oberflächen aus Eisen aufweist, **dadurch gekennzeichnet, dass** er gemäß eines Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 12 beschichtet wurde.

14. Verwendung eines nicht geschlossenen metallischen Hohlkörpers gemäß Anspruch 13 für die Herstellung von Radiatoren.

Claims

1. A method for the anticorrosive pretreatment of metal parts that at least partially have metal surfaces composed of iron, **characterized in that** the part is brought into contact with a chromium-free aqueous treatment solution containing

(i) not less than 50 ppm and not more than 1000 ppm of zirconium and/or titanium in the form of fluorine complexes thereof,

(ii) not less than 10 ppm and not more than 1000 ppm of phosphate ions, wherein the molar ratio of zirconium and/or titanium to phosphate ions is not greater than 10 : 1 and not less than 1 : 1,

(iii) less than 50 ppm of oxoanions of vanadium, tungsten, and/or molybdenum, and

(iv) not more than 1 ppm of organic polymers,

at a pH value of not less than 3.5 and not greater than 6.0, wherein methods in which steel sheets are first cleaned with an alkaline cleaner, thereafter rinsed twice with municipal water, then treated with a bath, which, at a pH value of 5, is composed in such a way that, in addition to 10 ppm of iron ions, either 80 ppm of zirconium and 55 ppm of

phosphate ions or 150 ppm of zirconium and 100 ppm of phosphate ions are contained, and then rinsed with municipal water, are excluded.

2. The method according to claim 1, **characterized in that** the treatment solution contains, as an accelerator (iii), nitrobenzenesulfonic acid at a concentration of not less than 20 ppm, preferably not less than 50 ppm, and not more than 500 ppm, preferably not more than 300 ppm.
3. The method according to one or both of the preceding claims, **characterized in that** the treatment solution contains, as component (i), preferably at least 150 ppm, especially preferably at least 200 ppm, but preferably not more than 350 ppm, especially preferably not more than 300 ppm, of zirconium in the form of a fluorine complex.
4. The method according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** the treatment solution contains preferably at least 30 ppm, especially preferably at least 60 ppm, but preferably not more than 180 ppm, especially preferably not more than 120 ppm, of phosphate ions.
5. The method according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** the treatment solution additionally contains nanoparticulate inorganic compounds of the elements silicon, aluminum, zinc, titanium, zirconium, iron, calcium, and/or magnesium, wherein the concentration of said compounds in the treatment solution with respect to the element is at least 10 ppm, but does not exceed 200 ppm.
6. The method according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** the treatment solution additionally contains chelating substances selected from α -hydroxycarboxylic acids, preferably selected from polyhydroxy acids having not more than 8 carbon atoms and especially preferably gluconic acid.
7. The method according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** the concentration of α -hydroxycarboxylic acids in the treatment solution is at least 0.01 wt%, preferably at least 0.05 wt%, but not more than 2 wt%, preferably not more than 1 wt%.
8. The method according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** the treatment solution additionally contains at least one surface-active substance.
9. A method for the anticorrosive coating of unclosed metal hollow bodies that at least partially have metal surfaces composed of iron, **characterized in that** the hollow body is first
 - (A) brought into contact with a chromium-free aqueous treatment solution containing
 - (i) not less than 50 ppm and not more than 1000 ppm of zirconium and/or titanium in the form of fluorine complexes thereof,
 - (ii) not less than 10 ppm and not more than 1000 ppm of phosphate ions, wherein the molar ratio of zirconium and/or titanium to phosphate ions is not greater than 10 : 1 and not less than 1 : 1,
 - (iii) less than 50 ppm of oxoanions of vanadium, tungsten, and/or molybdenum, and
 - (iv) not more than 1 ppm of organic polymers,
 - at a pH value of not less than 3.5 and not greater than 6.0; and then
 - (B) is electrophoretically painted, with or without an intermediate rinsing step.
10. The method according to claim 9, **characterized in that** the ratio of the inner shell surface of the unclosed hollow body to the opening area of the unclosed hollow body is not less than 5.
11. The method according to one or more of claims 9 and 10, **characterized in that**, after the pretreatment (A) and before the step (B) of the electrophoretic painting, no drying of the metal hollow body occurs.
12. The method according to one or more of claims 9 to 11, **characterized in that** the ratio of the layer thickness of the electrophoretic paint on the outer shell surface of a hollow body coated according to steps (A) and (B) to the layer thickness of the electrophoretic paint after identical but unaccompanied electrophoretic painting according to step (B) on the identical outer shell surface of an identical untreated but cleaned and degreased hollow body is not greater than 0.95, preferably not greater than 0.9, and especially preferably not greater than 0.8.

13. An unclosed metal hollow body that at least partially has metal surfaces composed of iron, **characterized in that** the hollow body has been coated according to a method according to one or more of claims 9 to 12.
14. The use of an unclosed metal hollow body according to claim 13 to produce radiators.

Revendications

1. Procédé de traitement anticorrosion de composants métalliques qui présentent des surfaces au moins partiellement métalliques en fer, **caractérisé en ce que** le composant est mis en contact avec une solution de traitement aqueuse exempte de chrome contenant
 - (i) pas moins de 50 ppm et pas plus de 1000 ppm de zirconium et/ou de titane sous forme de complexes fluorés,
 - (ii) par moins de 10 ppm et pas plus de 1000 ppm d'ions phosphate, le rapport molaire zirconium et/ou titane sur ions phosphate n'étant pas supérieur à 10:1 et pas inférieur à 1:1,
 - (iii) moins de 50 ppm d'oxoanions de vanadium, de tungstène et/ou de molybdène, ainsi que
 - (iv) pas plus de 1 ppm de polymères organiques,

à un pH non inférieur à 3,5 et non supérieur à 6,0, à l'exclusion de procédés dans lesquels des tôles d'acier sont tout d'abord nettoyées avec un nettoyant alcalin, puis rincées deux fois avec de l'eau du robinet, puis traitées avec un bain qui se compose à un pH de 5 de sorte que sont en plus de 10 ppm d'ions de fer, soit 80 ppm de zirconium et 55 ppm d'ions phosphate soit 150 ppm de zirconium et 100 ppm d'ions phosphate, et enfin rincées à l'eau du robinet.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la solution de traitement contient comme accélérateur (iii) de l'acide nitrobenzène-sulfonique avec une teneur non inférieure à 20 ppm, de préférence non inférieure à 50 ppm et non supérieure à 500 ppm, de préférence non supérieure à 300 ppm.
3. Procédé selon l'une ou l'autre des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la solution de traitement contient comme composant (i) de préférence au moins 150 ppm, de manière particulièrement préférée au moins 200 ppm, mais de préférence pas plus de 350 ppm, de manière particulièrement préférée pas plus de 300 ppm, de zirconium sous forme d'un complexe fluoré.
4. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la solution de traitement contient de préférence au moins 30 ppm, de manière particulièrement préférée au moins 60 ppm, mais de préférence pas plus de 180 ppm, de manière particulièrement préférée pas plus de 120 ppm, d'ions phosphate.
5. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la solution de traitement contient en plus des composés minéraux nano-particulaires des éléments silicium, aluminium, zinc, titane, zirconium, fer, calcium et/ou magnésium, la teneur en ces composés dans la solution de traitement, sur la base de l'élément, étant d'au moins 10 ppm, mais sans être supérieur à 200 ppm.
6. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la solution de traitement contient en outre des substances de chélation choisies parmi les acides α -hydroxycarboxyliques, de préférence choisies parmi les polyhydroxyacides ne comportant pas plus de 8 atomes de carbone et de manière particulièrement préférée l'acide gluconique.
7. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la teneur en acide α -hydroxycarboxyliques dans la solution de traitement est d'au moins 0,01% en poids, de préférence d'au moins 0,05% en poids, mais non supérieure à 2% en poids, de préférence non supérieure à 1% en poids.
8. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la solution de traitement contient en outre au moins un agent tensio-actif.
9. Procédé de revêtement anticorrosif de corps creux métallique non fermés qui présentent des surfaces au moins partiellement métalliques en fer, **caractérisé en ce que** le corps creux est mis en contact tout d'abord

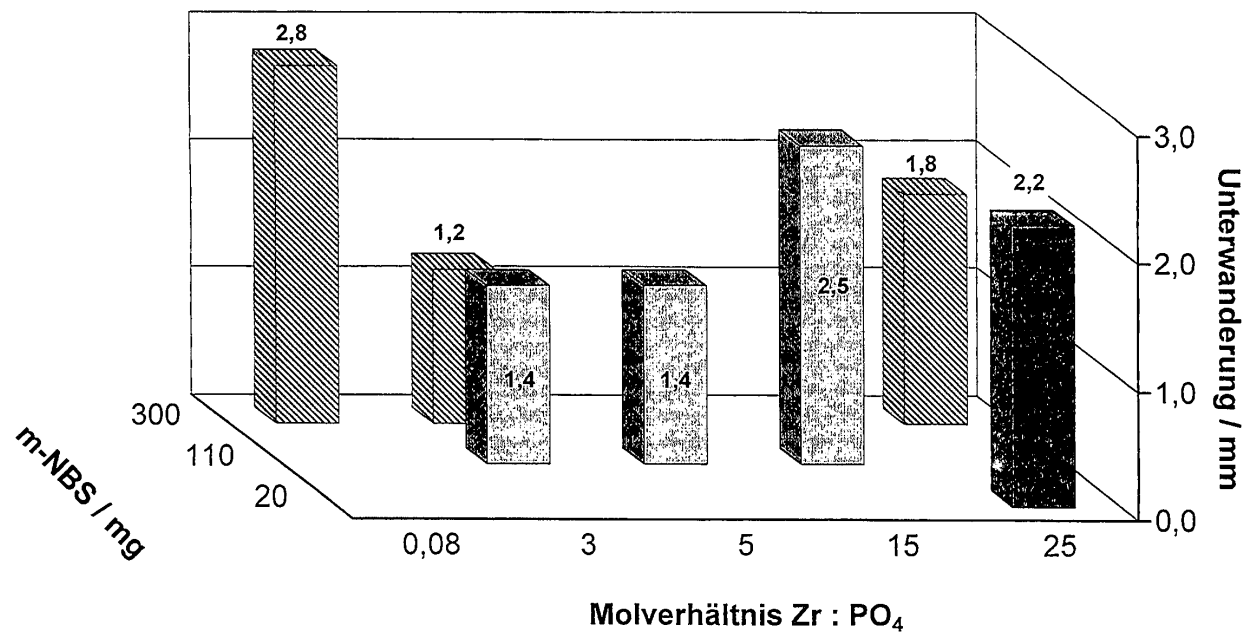
(A) avec une solution de traitement aqueuse exempte de chrome contenant

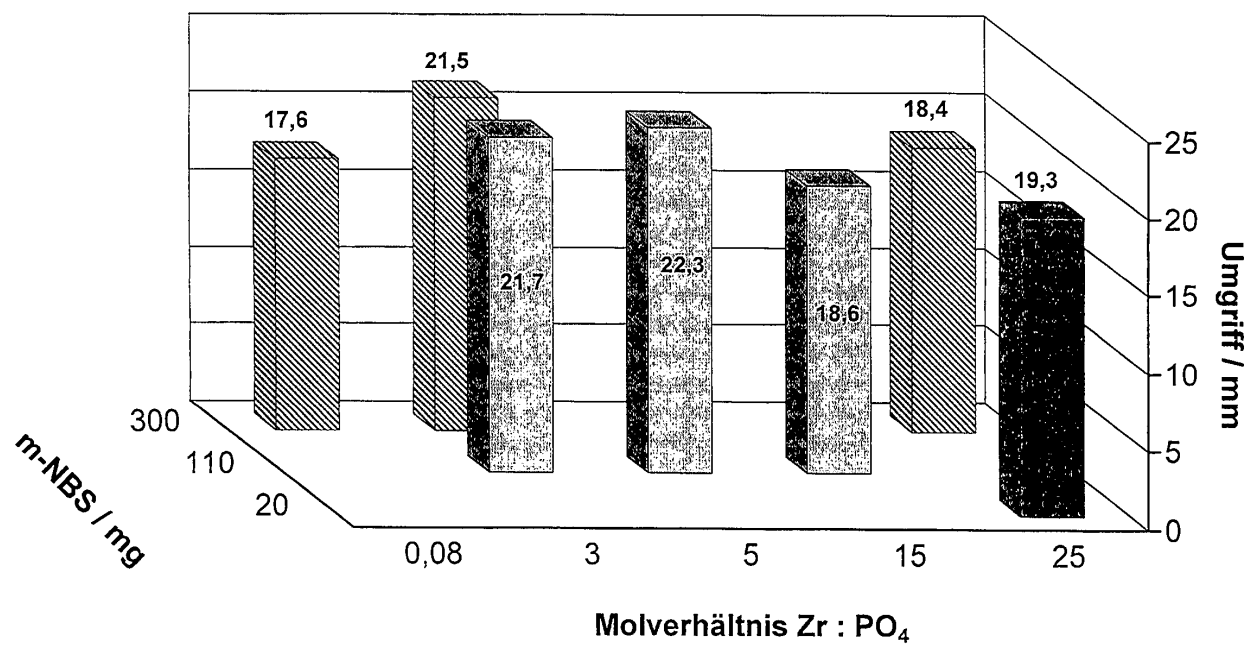
- (i) pas moins de 50 ppm et pas plus de 1000 ppm de zirconium et/ou de titane sous forme de complexes fluorés,
- (ii) par moins de 10 ppm et pas plus de 1000 ppm d'ions phosphate, le rapport molaire zirconium et/ou titane sur ions phosphate n'étant pas supérieur à 10:1 et pas inférieur à 1:1,
- (iii) moins de 50 ppm d'oxoanions de vanadium, de tungstène et/ou de molybdène, ainsi que
- (iv) pas plus de 1 ppm de polymères organiques,

à un pH non inférieur à 3,5 et non supérieur à 6,0, puis

(B) est soumis à un processus d'électrodéposition avec ou sans étape de rinçage intermédiaire.

10. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** le rapport de la surface d'enveloppe intérieure du corps creux non fermé à la surface d'ouverture de celui-ci est non inférieure à 5.
11. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 9 et 10, **caractérisé en ce qu'**après le prétraitement (A) et avant l'étape de procédé (B) de peinture par électrophorèse par immersion aucun séchage du corps creux métallique n'est effectué.
12. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 9 à 11, **caractérisé en ce que** le rapport de l'épaisseur de couche de la peinture réalisée par électrophorèse par immersion sur la surface d'enveloppe extérieure d'un corps creux revêtu selon l'une étapes de procédé (A) et (B) à l'épaisseur de la couche de la peinture réalisée par électrophorèse par immersion après une opération de peinture par électrophorèse par immersion identique, mais unique selon l'étape de traitement (B) sur la surface d'enveloppe extérieure identique d'un corps creux identique, non traité mais nettoyé et dégraissé est non supérieur à 0,95, de préférence non supérieur à 0,9 et de manière particulièrement préférée non supérieur à 0,8.
13. Corps creux métallique non fermé qui comporte des surfaces au moins partiellement métalliques en fer, **caractérisé en ce qu'**il a été revêtu par un procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 9 à 12.
14. Corps creux métallique non fermé selon la revendication 13 pour la fabrication de radiateurs.





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

- US 5356490 A [0004]
- WO 04063414 A [0004]
- DE 1933013 [0005] [0027]
- WO 03002781 A [0006]
- DE 2715292 [0007]
- US 20070068602 A [0008]
- WO 2009045872 A [0009]
- DE 102005059314 A1 [0010]
- WO 03100130 A [0011]
- US 4017335 A [0012]
- DE 10005113 [0024]