

(19)



(11)

EP 2 817 434 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
01.02.2017 Patentblatt 2017/05

(21) Anmeldenummer: **13705479.7**

(22) Anmeldetag: **22.02.2013**

(51) Int Cl.:

C23C 22/00 (2006.01) **C23C 22/18** (2006.01)
C23C 22/34 (2006.01) **C23C 22/60** (2006.01)
C23C 22/73 (2006.01) **C23C 22/83** (2006.01)
B05D 7/14 (2006.01) **C23C 22/78** (2006.01)
C23G 1/20 (2006.01)

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2013/053522

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2013/124400 (29.08.2013 Gazette 2013/35)

(54) **VORBEHANDLUNG VON ZINKOBERFLÄCHEN VOR EINER PASSIVIERUNG**

PRE-TREATMENT OF ZINC SURFACES BEFORE PASSIVATION

PRÉTRAITEMENT DE SURFACES EN ZINC AVANT UNE PASSIVATION

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorität: **24.02.2012 EP 12156863**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.12.2014 Patentblatt 2015/01

(60) Teilanmeldung:
16175371.0 / 3 093 370

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

(72) Erfinder:

- **ARNOLD, Andreas**
40723 Hilden (DE)
- **WOLPERS, Michael**
40699 Erkrath (DE)
- **ROTH, Marcel**
40589 Düsseldorf (DE)
- **SUNDERMEIER, Uta**
42799 Leichlingen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

WO-A1-2008/055726 DE-A1-102007 021 364
FR-A- 1 496 683 FR-A- 1 538 274
FR-A1- 2 352 070 US-A- 3 444 007
US-A- 4 381 203 US-A- 5 294 266

EP 2 817 434 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 eine nasschemische Vorbehandlung von Zinkoberflächen vor der Aufbringung einer korrosionsschützenden Beschichtung. Die nasschemische Vorbehandlung bewirkt die Abscheidung einer dünnen anorganischen Beschichtung, die im Wesentlichen aus oxidischem und/oder metallischem Eisen besteht. Eine erfindungsgemäß aufgetragene Schichtauflage an Eisen - nachstehend Vereisenung genannt - bedingt eine Verbesserung des erreichbaren Korrosionsschutzes von im Stand der Technik bekannten nasschemischen Konversionsbeschichtungen auf Zinkoberflächen. Des Weiteren bewirkt die Vereisenung sowohl eine Verminderung der Kontaktkorrosion von zusammengefügt metallischen Bauteilen die Zink- und Eisenoberflächen aufweisen als auch eine Verminderung der korrosiven Lackunterwanderung an Schnittkanten von verzinktem Bandstahl mit Lackschichtaufbau. Die Erfindung betrifft insbesondere eine alkalische Zusammensetzung zur Vereisenung enthaltend eine Quelle für Eisen-Ionen, ein Reduktionsmittel auf Basis von Oxosäuren der Elemente Stickstoff und Phosphor sowie wasserlösliche organische Carbonsäuren mit einer Amino-Gruppe in α -, β -, oder γ -Stellung zur Säuregruppe und/oder deren wasserlösliche Salze.

[0002] In der Stahlindustrie wird eine Vielzahl oberflächenveredelter Stahlwerkstoffe hergestellt, wobei oberflächenveredelte Ausführungen zur Gewährleistung eines möglichst nachhaltigen Schutzes vor Korrosion stark nachgefragt werden. Für die Produktion von Erzeugnissen, beispielsweise Automobilkarosserien, werden insbesondere Feinblechprodukte aus unterschiedlichen metallischen Materialien und mit unterschiedlicher Oberflächenvergütung weiterverarbeitet. Für die Fertigung der Erzeugnisse werden die oberflächenveredelten Bandstähle zugeschnitten, umgeformt und mittels Schweiß- oder Klebeverfahren mit anderen metallischen Bauteilen zusammengefügt. In diesen Erzeugnissen liegen daher verschiedenste Kombinationen von metallischem Grund- und Oberflächenmaterial realisiert vor. Diese Fertigungsart ist im hohen Maße typisch für den Karosseriebau in der Automobilindustrie und wird häufig als Multimetallbauweise bezeichnet. Im Karosseriebau wird hauptsächlich verzinkter Bandstahl weiterverarbeitet und beispielsweise mit unverzinktem Bandstahl und/oder Bandaluminium zusammengefügt. So bestehen Autokarosserien aus einer Vielzahl von Blechteilen, die durch Punktschweißen miteinander verbunden werden.

Die metallischen Zinküberzüge, die elektrolytisch oder im Schmelztauchverfahren auf das Stahlband aufgebracht werden, verleihen eine kathodische Schutzwirkung, die eine aktive Auflösung des edleren Kernmaterials durch mechanisch hervorgerufene Verletzungen des Zinküberzuges effektiv verhindert. Jedoch besteht ein wirtschaftliches Interesse die Korrosionsrate insgesamt zu minimieren, um die kathodische Schutzwirkung des unedleren Metallüberzuges möglichst nachhaltig aufrecht zu erhalten. Zu diesem Zweck werden beim Bandstahlhersteller oder vor einer Lackierung im Paint-Shop der Fertigungsstrasse von Karosserien beim Automobilhersteller Passivierungsschichten, die rein anorganischer oder gemischt organisch-anorganischer Natur sind, und/oder organische Primer als Barrierschicht zur weiteren Minimierung der Korrosion aufgebracht, die zudem als Lackhaftgrund für eine spätere Decklackierung des Erzeugnisses dienen.

Aus der heute üblichen Kombinationsvielfalt von metallischen Bandmaterialien in einem Erzeugnis und der vornehmlichen Verwendung von oberflächenveredelten Bandstählen ergeben sich in den beschriebenen Fertigungsprozessen als besondere Korrosionsphänomene die Schnittkanten- und Bimetallkorrosion. An Schnittkanten und an durch die Bearbeitung oder sonstige Einflüsse auftretenden Verletzungen an der Zinkauflage bewirkt die galvanische Kopplung zwischen Kernmaterial und metallischem Überzug eine lokale Auflösung des Überzugsmaterials, die wiederum die korrosive Unterwanderung der organischen Barrierschichten an diesen Stellen zur Folge haben kann. Das Phänomen der Lackenthftung oder des "Blistering" wird daher speziell an den Schnittkanten der Bleche beobachtet. Gleiches gilt prinzipiell für die Stellen eines Bauteils, an denen unterschiedliche metallische Materialien durch Fügeverfahren unmittelbar miteinander verbunden sind und Bimetallkorrosion die Folge ist. Die lokale Aktivierung eines solchen "Defektes" (Schnittkante, Verletzung im metallischen Überzug, Punktschweißstelle) und damit die korrosive Lackenthftung, die von diesen "Defekten" ausgeht, ist umso ausgeprägter je größer der elektrische Potentialunterschied zwischen den Metallen im unmittelbaren Kontakt ist. Entsprechend gute Ergebnisse bezüglich der Lackhaftung an Schnittkanten bietet Bandstahl mit Zinküberzügen, die mit edleren Metallen legiert sind, z.B. eisenlegierte Zinküberzüge (Galvannealed Steel). Die Bandstahlproduzenten gehen verstärkt dazu über, neben der Oberflächenveredelung mit metallischen Überzügen die Applikation von anorganischen und/oder organischen Schutzschichten, insbesondere die Applikation von organischen Primern, in der Bandanlage zu integrieren. Diesbezüglich besteht in der weiterverarbeitenden Industrie ein großes wirtschaftliches Interesse darin, solche oberflächenveredelten Bandstähle zu erhalten, deren Prädisposition zur Schnittkanten- und Bimetallkorrosion nur gering ausgeprägt ist, so dass auch nach der Fertigung der Erzeugnisse, die das Stanzen, Schneiden, Umformen und/oder Fügen der Bandstähle umfasst, und einem nachfolgenden Lackschichtaufbau weiterhin ein guter Korrosionsschutz und eine gute Lackhaftung gewährleistet werden kann. Gleichmaßen besteht in der weiterverarbeitenden Industrie ein Bedarf die Oberflächen von aus unterschiedlichen metallischen Bandmaterialien zusammengesetzten Erzeugnissen derart vorzubehandeln, dass die bevorzugte Enthftung von nachträglich aufgetragenen Lackschichten an Schnittkanten und Bimetallkontakten nivelliert wird.

[0003] Im Stand der Technik sind verschiedene Vorbehandlungen beschrieben, die das Problem des Kantenschutzes adressieren. Als wesentliche Strategie wird dabei die Verbesserung der Lackhaftung der organischen Barrierschicht

auf dem oberflächenveredelten Bandstahl verfolgt. Beispielsweise lehrt die deutsche Offenlegungsschrift DE 197 33 972 A1 ein Verfahren zur alkalischen passivierenden Vorbehandlung von verzinkten und legierungsverzinkten Stahloberflächen in Bandanlagen. Hier wird das oberflächenveredelte Stahlband mit einem alkalischen Behandlungsmittel enthaltend Magnesium-Ionen, Eisen(III)-Ionen sowie einen Komplexbildner in Kontakt gebracht. Bei dem vorgegebenen pH-Wert von oberhalb von 9,5 wird die Zinkoberfläche dabei unter Ausbildung der Korrosionsschutzschicht passiviert. Eine derartig passivierte Oberfläche bietet gemäß der Lehre von DE 197 33 972 bereits eine Lackhaftung, die mit Nickel- und Cobalt-haltigen Verfahren vergleichbar ist. Fakultativ können sich dieser Vorbehandlung zur Verbesserung des Korrosionsschutzes weitere Behandlungsschritte wie eine chromfreie Nachpassivierung anschließen, bevor das Lacksystem aufgetragen wird.

[0004] Ebenso verfolgt die DE 10 2010 001 686 A1 die Passivierung von verzinkten Stahloberflächen unter Verwendung von alkalischen Zusammensetzungen enthaltend Eisen(III)-Ionen, Phosphat-Ionen und einen oder mehrere Komplexbildner, um die Zinkoberflächen für eine nachfolgende saure Passivierung und einen Lackschichtaufbau vorzubereiten. Die alkalische Passivierung dient dabei vornehmlich der Verbesserung des Korrosionsschutzes von chromfreien Konversionsbeschichtungen. Ziel ist es dort, mit einer alkalischen Reinigungsstufe, die die alkalische Passivierung herbeiführt, und einer nachfolgenden sauren Passivierung einen mit der Zinkphosphatierung vergleichbaren vor Korrosion schützenden Lackhaftgrund zu erzielen.

[0005] Demgegenüber verfolgt die DE 10 2007 021 364 A1 zusätzlich das Ziel mittels außenstromloser Abscheidung elektropositiver Metall-Kationen eine dünne metallische Schichtauflage auf verzinkten Stahloberflächen zu realisieren, die zusammen mit einer nachfolgenden Passivierung eine deutlich verringerte Korrosion an Schnittkanten und Bimetallkontakten von geschnittenen und zusammengefügteten oberflächenveredelten Bandstählen leisten soll. Dort wird insbesondere die Vereisung und Verzinnung von verzinktem und legierungsverzinktem Bandstahl zur Verbesserung des Kantenschutzes vorgeschlagen. Für die Vereisung werden vorzugsweise saure Zusammensetzungen enthaltend Eisen-Ionen, einen Komplexbildner mit Sauerstoff- und/oder Stickstoffliganden und Phosphinsäure als Reduktionsmittel eingesetzt. Die FR 2 352 070 A1 offenbart ein Verfahren und eine alkalische wässrige Zusammensetzung zur Vorbehandlung von Zink oder Zinklegierungen Oberflächen, wobei zunächst die Oberfläche mit einem alkalischen Reiniger gereinigt oder entfettet, dann mit einer wässrigen alkalischen Lösung in Kontakt gebracht, und anschließend einer sauren wässrigen Phosphatierungslösung unterzogen wird. Die alkalische wässrige Vorbehandlungslösung enthält mindestens ein oder mehrere Ionen von einem Metall ausgewählt von Eisen, Nickel, Kobalt, Titan, Antimon, Chrom oder Mangan, einen organischen Chelatbildner und andere Hilfsmittel.

[0006] Die US 3 444 007 A offenbart ein Verfahren und eine alkalische wässrige Zusammensetzung zur Vorbehandlung von Zink oder Zinklegierungen, wobei die Oberfläche mit einer wässrigen alkalischen Lösung in Kontakt gebracht, und anschließend einer Chromsäurelösung unterzogen wird. Die alkalische wässrige Lösung enthält Eisen-Ionen und Kobalt-Ionen und einen organischen Chelatbildner.

[0007] Die DE 10 2007 021 364 A1 offenbart hingegen insbesondere saure wässrige Zusammensetzungen in einem Verfahren zur metallisierenden Vorbehandlung verzinkter und/oder legierungsverzinkter Stahloberflächen basierend auf Eisen(II)-Ionen, die gegebenenfalls zusätzlich einen Beschleuniger auf Basis reduzierend wirkender Verbindungen der Elemente Stickstoff oder Phosphor enthalten.

[0008] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Vereisung von metallischen Bauteilen, die Zinkoberflächen aufweisen, dahingehend weiter zu entwickeln, dass im Zusammenwirken mit nachfolgenden nasschemischen Konversionsbeschichtungen ein verbesserter Korrosionsschutz und Lackhaftgrund auf den Zinkoberflächen resultiert, insbesondere soll der Kantenschutz an Schnittkanten von verzinkten Stahloberflächen verbessert werden.

[0009] Überraschenderweise konnte gezeigt werden, dass bei Verwendung von organischen Carbonsäuren mit einer Amino-Gruppe in α -, β -, oder γ -Stellung zur Säuregruppe und/oder deren wasserlöslichen Salze in alkalischen Zusammensetzungen zur Vereisung auf Zinkoberflächen äußerst homogene dünne Schichtauflagen bestehend im Wesentlichen aus oxidischem und/oder metallischem Eisen erzeugt werden ("Vereisung"), die im Zusammenwirken mit einer nachfolgenden nasschemischen Konversionsbehandlung einen verbesserten Korrosionsschutz, insbesondere an Schnittkanten von verzinkten Stahloberflächen, und einen hervorragenden Lackhaftgrund bereitstellen.

[0010] Die vorliegende Erfindung betrifft daher in einem ersten Aspekt eine alkalische Zusammensetzung zur Vorbehandlung von metallischen Bauteilen, die Zinkoberflächen aufweisen, mit einem pH-Wert von zumindest 8,5 enthaltend

- a) zumindest 0,01 g/l an Eisen-Ionen,
- b) ein oder mehrere wasserlösliche organische Carbonsäuren, die zumindest eine Amino-Gruppe in α -, β -, oder γ -Stellung zur Säuregruppe aufweisen, sowie deren wasserlösliche Salze,
- c) ein oder mehrere Oxosäuren von Phosphor oder Stickstoff sowie deren wasserlösliche Salze, wobei mindestens ein Phosphoratom oder Stickstoffatom in einer mittleren Oxidationsstufe vorliegt, und
- d) ein oder mehrere wasserlösliche α -Hydroxycarbonsäuren, die zumindest eine Hydroxyl- und eine Carboxyl-Gruppe aufweisen und keine wasserlöslichen organischen Carbonsäuren gemäß Komponente b) sind, sowie deren wasserlösliche Salze.

[0011] Wasserlöslichkeit im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass die Löslichkeit der Verbindung bei einer Temperatur von 25 °C und einem Druck von 1 bar in entionisiertem Wasser mit einer Leitfähigkeit von weniger als $1 \mu\text{Scm}^{-1}$ größer als 1 g/l ist.

[0012] Unter Oxidationsstufe wird erfindungsgemäß die hypothetische Ladung eines Atoms bezeichnet, die sich aus derjenigen Anzahl der Elektronen des Atoms im Vergleich zu seiner Kernladungszahl ergibt, die das entsprechende Atom hypothetisch hat, wenn Elektronen aufgrund der Elektronegativität der Elemente, die das Molekül oder Salz bilden, zugesprochen werden, wobei das Element mit der höheren Elektronegativität sämtliche Elektronen auf sich vereint, die es mit den Elementen niedrigerer Elektronegativität teilt, während Elektronen, die von gleichen Elementen geteilt werden, jeweils zur Hälfte dem einen und zur anderen Hälfte dem anderen Atom zugesprochen werden.

[0013] Als Zinkoberflächen gelten erfindungsgemäß neben Oberflächen von metallischem Zink auch Oberflächen von verzinktem Stahl und legierungsverzinktem Stahl, wenn die Zinkauflage zumindest 5 g/m² bezogen auf das Element Zink und der Anteil an Zink in der Zinkauflage auf dem Stahl zumindest 40 At.-% beträgt.

[0014] Als Quelle für in Wasser gelöste Eisen-Ionen kommen sämtliche Verbindungen in Betracht, die in Wasser Eisen-Ionen freisetzen. Vorzugsweise können ein oder mehrere wasserlösliche Salze von zwei- oder dreiwertigem Eisen in einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung als Quelle für in Wasser gelöste Eisen-Ionen dienen, wobei der Einsatz von wasserlöslichen Salzen zweiwertiger Eisen-Ionen bevorzugt ist, wie bspw. Eisen(II)nitrat oder Eisen(II)sulfat. Besonders geeignete wasserlösliche Verbindungen sind die entsprechenden Salze der α -Hydroxycarbonsäuren mit nicht mehr als 8 Kohlenstoffatomen, die wiederum vorzugsweise ausgewählt sind aus Salzen der Polyhydroxymonocarbonsäure, Polyhydroxydicarbonsäure mit jeweils zumindest 4 Kohlenstoffatomen, Tartronsäure, Glykolsäure, Milchsäure und/oder α -Hydroxybuttersäure.

[0015] Für eine hinreichend schnelle Kinetik der Vereisung aus wässriger Lösung sind solche erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bevorzugt, in denen zumindest 0,1 g/l, vorzugsweise zumindest 1 g/l, besonders bevorzugt zumindest 2 g/l, von in der wässrigen Phase gelösten Eisen-Ionen enthalten sind. Grundsätzlich bewirken zusätzliche Mengen an gelösten Eisen-Ionen zunächst eine weitere Erhöhung der Abscheidekinetik, so dass je nach der verfahrenstechnisch bedingten Applikationsdauer eine andere Mindestmenge an Eisen-Ionen in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung opportun ist. Wenn die Vereisung verfahrenstechnisch bedingt innerhalb weniger Sekunden durchzuführen ist, wie es beispielsweise bei der Vorbehandlung von verzinktem Bandstahl in einer Bandbeschichtungsanlage der Fall ist, so enthält die Zusammensetzung vorzugsweise zumindest 3 g/l an Eisen-Ionen. Die Obergrenze für die Menge an Eisen-Ionen wird vornehmlich durch die Stabilität der Zusammensetzung bestimmt und liegt für eine erfindungsgemäße Zusammensetzung vorzugsweise bei 50 g/l. Die Mengenangaben bezüglich der Eisen-Ionen in einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung beziehen sich selbstverständlich auf die Menge von für die Vereisung verfügbaren Eisen-Ionen und damit auf die Menge der in der wässrigen Phase gelösten Eisen-Ionen, bspw. in hydratisierter und/oder komplexierter Form. Eisen-Ionen in für die Vereisung nicht verfügbarer Form, also beispielsweise gebunden in ungelösten Eisen-Salzen, tragen nicht zum Anteil an Eisen-Ionen in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung bei.

[0016] In einer bevorzugten erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist das molare Verhältnis von Eisen-Ionen zu wasserlöslichen organischen Carbonsäuren gemäß Komponente b) und deren wasserlöslichen Salzen nicht größer als 2 : 1. Oberhalb dieses molaren Verhältnisses verringert sich die beschleunigende Wirkung der organischen Carbonsäuren gemäß Komponente b) auf die Vereisung bereits merklich. Besonders bevorzugt sind daher erfindungsgemäße Zusammensetzungen, in denen das zuvor genannte molare Verhältnis nicht größer als 1 : 1 ist. Umgekehrt bewirkt eine Absenkung des zuvor genannten molaren Verhältnisses unterhalb von 1 : 12 bei gleich bleibender Menge an Eisen-Ionen, also eine weitergehende Erhöhung des Anteils an der Komponente b), keine nennenswerte zusätzliche Beschleunigung in der Vereisung von Zinkoberflächen. Es sind daher solche erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bevorzugt, in denen das molare Verhältnis von Eisen-Ionen zu wasserlöslichen organischen Carbonsäuren gemäß Komponente b) und deren wasserlöslichen Salzen zumindest 1 : 12, vorzugsweise zumindest 1 : 8 beträgt.

[0017] Des Weiteren hat sich herausgestellt, dass bestimmte organische Carbonsäuren und/oder deren Salze gemäß der Komponente b) in erfindungsgemäßen Zusammensetzungen besonders geeignet sind, gleichmäßige und hinreichende Schichtauflagen an Eisen auf Zinkoberflächen in einem für die nasschemische Vorbehandlung typischen Zeitintervall zu erzeugen. So sind solche Zusammensetzungen erfindungsgemäß bevorzugt, in denen die organischen Carbonsäuren und/oder deren Salze gemäß der Komponente b) ausgewählt sind aus wasserlöslichen α -Aminosäuren und deren wasserlösliche Salze, insbesondere aus α -Aminosäuren und deren wasserlösliche Salze, die neben Amino- und Carboxyl-Gruppen ausschließlich Hydroxyl-Gruppen und/oder Carbonsäureamid-Gruppen aufweisen, wobei die α -Aminosäuren vorzugsweise nicht mehr als 7 Kohlenstoffatome aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält eine erfindungsgemäße Zusammensetzung als Komponente b) Lysin, Serin, Threonin, Alanin, Glycin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Glutamin und/oder deren wasserlösliche Salze, besonders bevorzugt Lysin, Glycin, Glutaminsäure, Glutamin und/oder deren wasserlösliche Salze, insbesondere bevorzugt Glycin und/oder seine wasserlöslichen Salze.

[0018] In diesem Zusammenhang ist eine alkalische Zusammensetzung zur Vorbehandlung metallischer Oberflächen, die Zinkoberflächen aufweisen, erfindungsgemäß bevorzugt, für die der Anteil von Glycin und/oder seinen wasserlöslichen Salzen an wasserlöslichen organischen Carbonsäuren gemäß Komponente b) und/oder deren wasserlöslichen

Salzen zumindest 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zumindest 80 Gew.-%, insbesondere bevorzugt zumindest 90 Gew.-% beträgt.

[0019] Die Oxosäuren von Phosphor oder Stickstoff gemäß Komponente c) der erfindungsgemäßen Zusammensetzung haben reduzierende Eigenschaften und bewirken so eine schnelle und homogene Vereisung der mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in Kontakt gebrachten Zinkoberflächen. Bevorzugt werden dabei solche erfindungsgemäßen Zusammensetzungen für die Vereisung eingesetzt, die zumindest eine Oxosäure von Phosphor mit zumindest einem Phosphoratom in einer mittleren Oxidationsstufe sowie deren wasserlöslichen Salze als Komponente c) enthalten.

[0020] In einer bevorzugten erfindungsgemäßen Zusammensetzung beträgt das molare Verhältnis von Eisen-Ionen zu Oxosäuren von Phosphor oder Stickstoff gemäß Komponente c) und deren wasserlöslichen Salzen aus wirtschaftlichen Gründen zumindest 1 : 10, vorzugsweise zumindest 1 : 6. Andererseits sollte der relative Anteil an diesen Verbindungen gemäß Komponente c) für eine ausreichende Vereisung der Zinkoberflächen hinreichend groß sein. Vorzugsweise ist daher das zuvor genannte molare Verhältnis in einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung nicht größer als 3 : 1, besonders bevorzugt nicht größer als 2 : 1. Hierbei ist es weiterhin bevorzugt, wenn der Anteil an Oxosäuren von Phosphor in einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung bezogen auf den Gesamtanteil an Komponenten c) zumindest 50 Mol.-%, besonders bevorzugt zumindest 80 Mol.-% beträgt.

[0021] Zur Erhöhung der Abscheidungsrate sind die Verbindungen gemäß Komponente c) einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorzugsweise ausgewählt aus Hyposalpetriger Säure, Hyposalpetersäure, Salpetriger Säure, Hypophosphorsäure, Hypodiphosphonsäure, Diphosphor(III, V)-säure, Phosphonsäure, Diphosphonsäure und Phosphinsäure sowie deren wasserlöslichen Salze, wobei Phosphinsäure sowie deren wasserlöslichen Salze besonders bevorzugt sind.

[0022] Für eine hinreichende Stabilität der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthaltend Eisen-Ionen ist es zudem notwendig bestimmte Komplexbildner einzusetzen, um das Ausfällen von Eisenhydroxiden zu unterbinden und einen möglichst hohen Anteil an Eisen-Ionen in der wässrigen Phase in hydratisierter und/oder komplexierter Form aufrecht zu erhalten.

[0023] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält daher als zusätzliche Komponente d) ein oder mehrere solcher Komplexbildner, die ausgewählt sind aus wasserlöslichen α -Hydroxycarbonsäuren, die zumindest eine Hydroxyl- und eine Carboxyl-Gruppe aufweisen und keine wasserlöslichen organischen Carbonsäuren gemäß Komponente b) sind, sowie aus deren wasserlöslichen Salze. Weiterhin besitzen die wasserlöslichen α -Hydroxycarbonsäuren gemäß Komponente d) vorzugsweise nicht mehr als 8 Kohlenstoffatome und sind insbesondere ausgewählt aus Polyhydroxymonocarbonsäuren und/oder Polyhydroxydicarbonsäuren mit jeweils zumindest 4 Kohlenstoffatomen, Tartronsäure, Glykolsäure, Milchsäure und/oder α -Hydroxybuttersäure sowie aus deren wasserlöslichen Salze, ganz besonders bevorzugt ausgewählt aus Milchsäure und/oder 2,3,4,5,6-pentahydroxyhexansäure sowie aus deren wasserlöslichen Salzen.

[0024] Eine besonders effektive Formulierung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung mit vorstehend genannten Komplexbildnern gemäß Komponente d) weist ein molares Verhältnis von Eisen-Ionen zu wasserlöslichen α -Hydroxycarbonsäuren und deren wasserlöslichen Salzen von zumindest 1 : 4, vorzugsweise von zumindest 1 : 3, jedoch von nicht größer als 2 : 1, vorzugsweise von nicht größer als 1 : 1 auf.

[0025] Des Weiteren können in einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung als optionale Komponente e) reduzierende Beschleuniger eingesetzt werden, die dem Fachmann aus dem Stand der Technik in der Phosphatierung bekannt sind. Hierzu gehören Hydrazin, Hydroxylamin, Nitroguanidin, N-Methylmorpholin-N-oxid, Glucoheptonat, Ascorbinsäure und reduzierende Zucker.

[0026] Der pH-Wert der erfindungsgemäßen alkalischen Zusammensetzung ist vorzugsweise nicht größer als 11,0, besonders bevorzugt vorzugsweise nicht größer als 10,5, insbesondere bevorzugt nicht größer als 10,0.

[0027] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können zudem oberflächenaktive Verbindungen, vorzugsweise nichtionische Tenside, enthalten, um eine zusätzliche Reinigung und Aktivierung der Metalloberflächen zu bewirken, so dass eine homogene Vereisung auf den Zinkoberflächen zusätzlich begünstigt wird. Die nichtionischen Tenside sind dabei vorzugsweise ausgewählt aus einem oder mehreren ethoxylierten und/oder propoxylierten C10-C18 Fettalkoholen mit insgesamt zumindest zwei aber nicht mehr als 12 Alkoxygruppen, besonders bevorzugt Ethoxy- und/oder Propoxygruppen, die teilweise mit einem Alkylrest, besonders bevorzugt mit einem Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-Rest endgruppenverschlossen vorliegen können. Der Anteil an nichtionischen Tensiden in einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung beträgt für eine hinreichende Reinigung und Aktivierung der Metalloberflächen vorzugsweise zumindest 0,01 g/l, besonders bevorzugt zumindest 0,1 g/l, wobei aus wirtschaftlichen Gründen vorzugsweise nicht mehr als 10 g/l an nichtionischen Tensiden enthalten sind.

[0028] Zur Unterbindung von Ausfällungen ist es weiterhin bevorzugt, dass erfindungsgemäße Zusammensetzungen Zink-Ionen nicht in einer solchen Menge enthalten, für die das Verhältnis des molaren Gesamtanteils an Zink-Ionen und Eisen-Ionen zum molaren Gesamtanteil an wasserlöslichen organischen Carbonsäuren gemäß Komponente b) und wasserlöslichen organischen α -Hydroxycarbonsäuren gemäß Komponente d) und deren jeweiligen wasserlöslichen

Salzen größer als 1 : 1, besonders bevorzugt größer als 2 : 3 ist.

[0029] Die vorliegende Erfindung zeichnet sich ferner darin aus, dass einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung keine weiteren Schwermetalle hinzugesetzt werden müssen, um auf den Zinkoberflächen als Bestandteil der Vereisung im Zusammenwirken mit einer nachfolgenden nasschemischen Konversionsbehandlung einen verbesserten Korrosionsschutz bereitzustellen. Eine erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält daher vorzugsweise insgesamt weniger als 50 ppm von Metall-Ionen der Elemente Ni, Co, Mo, Cr, Ce, V und/oder Mn, besonders bevorzugt jeweils weniger als 10 ppm, insbesondere bevorzugt jeweils weniger als 1 ppm an diesen Elementen.

[0030] Des Weiteren enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung vorzugsweise weniger als 1 g/l an wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren organischen Polymeren, da sich eine Verschleppung von polymeren Bestandteilen aus der Vorbehandlung zur Vereisung in nachfolgende Bäder zur nasschemischen Konversionsbehandlung nachteilig auf die Ausbildung der Konversionsschicht auswirken kann. Unter wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymeren werden erfindungsgemäß organische Verbindungen verstanden, die bei einer Ultrafiltration mit einer nominellen Ausschlussgrenze (NMWC "Nominal Molecular Weight Cut-Off") von 10.000 u im Retentat verbleiben.

[0031] In einem zweiten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Vorbehandlung ("Vereisung") von metallischen Bauteilen, die Zinkoberflächen aufweisen, wobei zumindest die Zinkoberflächen des Bauteils

- i) ggf. zunächst mit einem alkalischen Reiniger gereinigt und entfettet,
- ii) mit einer zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen alkalischen Zusammensetzung in Kontakt gebracht, und
- iii) anschließend einer passivierenden nasschemischen Konversionsbehandlung unterzogen werden.

[0032] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird im Schritt ii) zunächst eine Schichtauflage bestehend im Wesentlichen aus oxidischem und/oder metallischem Eisen auf den Zinkoberflächen erzeugt ("Vereisung"). Auf den übrigen Oberflächen des metallischen Bauteils, die bspw. Oberflächen von Eisen, Stahl und/oder Aluminium sein können, ist eine derartige anorganische Schicht nicht nachweisbar. Die spezifische Abscheidung der Passivschicht auf den Zinkoberflächen führt im erfindungsgemäßen Verfahren, bei dem sich der Vereisung eine passivierende nasschemische Konversionsbehandlung anschließt, überraschenderweise zu einer deutlichen Verbesserung der Lackhaftungseigenschaften dieser Oberflächen und unterbindet effektiv die Korrosion an Schnittkanten von verzinktem Stahl und die Kontaktkorrosion von mit den Zinkoberflächen verbundenen Eisenmetallen. Eine passivierende nasschemische Konversionsbehandlung ist eine in der Stahl- und Automobilindustrie übliche Maßnahme zur Vorbehandlung vor einem organischen Decklackaufbau.

[0033] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens weist das metallische Bauteil verzinkte Stahloberflächen auf. Insbesondere vorteilhaft ist das Verfahren bei der Behandlung von verzinktem Bandstahl, da es einen hervorragenden Kantenkorrosionsschutz liefert, und von Bauteilen bestehend aus von in Mischbauweise zusammengesetzten und/oder zusammengefügt metallischen Bauelementen aus verzinktem Stahl, Eisen und/oder Stahl und ggf. Aluminium, da es die Kontaktkorrosion stark reduziert.

[0034] Der alkalische Reinigungsschritt i) im erfindungsgemäßen Verfahren ist optional und dann erforderlich, wenn die Oberflächen von Zink Verunreinigungen in Form von Salzen und Fetten, beispielsweise Ziehöl und Korrosionsschutzöle, aufweisen.

[0035] Die Vereisung erfolgt im Schritt ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens, wobei die Art des In-Kontakt-bringens mit der erfindungsgemäßen alkalischen Zusammensetzung verfahrenstechnisch nicht auf eine bestimmte Methode beschränkt ist. Vorzugsweise werden die Zinkoberflächen durch Tauchen oder Spritzen mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zur Vereisung in Kontakt gebracht.

[0036] In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird das metallische Bauteil für zumindest 3 Sekunden, aber nicht mehr als 4 Minuten bei einer Temperatur von zumindest 30°C, besonders bevorzugt zumindest 40°C, aber nicht mehr als 70°C, besonders bevorzugt nicht mehr als 60°C mit einer erfindungsgemäßen alkalischen Zusammensetzung in Kontakt gebracht. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bewirken, wie bereits geschildert, eine Vereisung der Zinkoberflächen. Die Ausbildung der Vereisung erfolgt dabei selbstlimitierend, d.h. mit zunehmender Vereisung der Zinkoberflächen nimmt die Abscheiderate an Eisen ab. Die bevorzugten Behandlungs- bzw. Kontaktzeiten sollten im erfindungsgemäßen Verfahren so gewählt sein, dass die Schichtauflage an Eisen zumindest 20 mg/m² bezogen auf das Element Eisen beträgt. Die Behandlungs- und Kontaktzeiten für die Realisierung einer solchen Mindestschichtauflage variieren je nach Applikationsart und hängen insbesondere von der auf die zu behandelnde Metalloberfläche einwirkenden Strömung der wässrigen Fluids ab. So erfolgt die Ausbildung der Vereisung in Verfahren, bei denen die Zusammensetzung durch Spritzen aufgebracht wird, rascher als in Tauchapplikationen. Unabhängig von der Applikationsart werden durch die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen aufgrund des selbst-limitierenden Vereisens keine Schichtauflagen an Eisen deutlich oberhalb von 300 mg/m² bezogen auf das Element Eisen erzielt.

[0037] Für eine hinreichende Schichtausbildung und einen optimalen Kantenschutz bei der Behandlung von verzinkten Stahloberflächen sollten unmittelbar nach der Vereisung im Schritt ii) mit oder ohne nachfolgendem Spülschritt Schichtauflagen an Eisen von vorzugsweise zumindest 20 mg/m², besonders bevorzugt zumindest 50 mg/m², insbe-

sondere bevorzugt mehr als 100 mg/m², aber vorzugsweise nicht mehr als 250 mg/m² jeweils bezogen auf das Element Eisen realisiert vorliegen.

[0038] Die Schichtauflage an Eisen auf den Zinkoberflächen kann nach Auflösen der Beschichtung mittels eines spektroskopischen Verfahrens ermittelt werden, dass im Beispielteil der vorliegenden Erfindung beschrieben wird.

[0039] Die Vereisung im Schritt ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorzugsweise außenstromlos durchgeführt, d.h. ohne Anlegen einer äußeren Spannungsquelle an das metallische Bauteil.

[0040] Im Schritt iii) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt nachfolgend dem Schritt ii) mit oder ohne dazwischenliegendem Spülschritt eine passivierende nasschemische Konversionsbehandlung. Unter nasschemischer Konversionsbehandlung versteht man erfindungsgemäß das In-Kontakt-bringen zumindest der Zinkoberflächen des metallischen Bauteils mit einer wässrigen Zusammensetzung, die eine passivierende und im Wesentlichen anorganische Konversionsbeschichtung auf den behandelten Zinkoberflächen erzeugt. Eine Konversionsbeschichtung ist dabei jede anorganische Beschichtung auf dem metallischen Zinksubstrat, die keine oxidische oder hydroxidische Beschichtung darstellt, deren kationogener Hauptbestandteil Zink-Ionen sind. Eine Konversionsbeschichtung kann daher eine Zinkphosphat-schicht sein.

[0041] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt im Schritt iii) eine passivierende nasschemische Konversionsbehandlung durch In-Kontakt-bringen mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung, die insgesamt zumindest 5 ppm, jedoch insgesamt nicht mehr als 1500 ppm an wasserlöslichen anorganischen Verbindungen der Elemente Zr, Ti, Si und/oder Hf bezogen auf die vorgenannten Elemente und vorzugsweise wasserlösliche anorganische Verbindungen, die Fluorid-Ionen freisetzen, beispielsweise Fluorokomplexe, Flusssäure und/oder Metallfluoride, enthält.

[0042] Diesbezüglich bevorzugt sind solche sauren wässrigen Zusammensetzungen im Schritt iii) des erfindungsgemäßen Verfahrens, die als wasserlösliche Verbindungen der Elemente Zirkonium, Titan und/oder Hafnium lediglich wasserlösliche Verbindungen der Elemente Zirkonium und/oder Titan, besonders bevorzugt wasserlösliche Verbindungen des Elements Zirkonium enthalten. Als wasserlösliche Verbindungen der Elemente Zirkonium und/oder Titan können sowohl Verbindungen, die in wässriger Lösung in Anionen von Fluorokomplexen der Elemente Titan und/oder Zirkonium dissoziieren, beispielsweise H_2ZrF_6 , K_2ZrF_6 , Na_2ZrF_6 und $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ und die analogen Titan-Verbindungen, als auch fluorfreie Verbindungen der Elemente Zirkonium und/oder Titan, beispielsweise $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ oder $\text{TiO}(\text{SO}_4)$, in sauren wässrigen Zusammensetzungen im Schritt iii) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden.

[0043] Im Schritt iii) des bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahrens ist die saure wässrige Zusammensetzung, die insgesamt zumindest 5 ppm, jedoch insgesamt nicht mehr als 1500 ppm an wasserlöslichen anorganischen Verbindungen der Elemente Zr, Ti, Si und/oder Hf bezogen auf die vorgenannten Elemente enthält, vorzugsweise chromfrei, d.h. sie enthält weniger als 10 ppm, vorzugsweise weniger als 1 ppm Chrom, insbesondere kein Chrom(VI).

[0044] In einer alternativ bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt im Schritt iii) eine Zinkphosphatierung, wobei in der Zinkphosphatierung auf die Anwesenheit der Schwermetalle Ni und/oder Cu aufgrund der vorherigen Vereisung der Zinkoberflächen des metallischen Bauteils im Schritt ii) weitgehend verzichtet werden kann. Die Vereisung der Zinkoberflächen erbringt für eine nachfolgende Zinkphosphatierung also den unerwarteten Vorteil, dass für derart phosphatierte Zinkoberflächen ein Korrosionsschutz und eine Lackhaftung resultiert, die mit der Zinkphosphatierung von Eisen- oder Stahloberflächen vergleichbar ist.

[0045] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht die passivierende nasschemische Konversionsbehandlung im Schritt iii) darin, dass die im Schritt ii) vorbehandelten verzinkten Stahloberflächen mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht werden, die einen pH-Wert im Bereich von 2,5-3,6 aufweist und

- a) 0,2 bis 3,0 g/L Zink(II)-Ionen,
- b) 5,0 bis 30 g/L Phosphat-Ionen berechnet als P_2O_5 , und
- c) vorzugsweise jeweils weniger als 0,1 g/L an ionischen Verbindungen der Metalle Nickel

und Cobalt jeweils bezogen auf das metallische Element enthält.

[0046] Die aus einem erfindungsgemäßen Verfahren unmittelbar hervorgehenden vorbehandelten metallischen Bauteile, die Oberflächen von Zink aufweisen, werden sodann mit oder ohne dazwischenliegendem Spül- und/oder Trocknungsschritt vorzugsweise mit einer organischen Deckschicht versehen. Die erste Deckschicht bei der Vorbehandlung von bereits zugeschnitten, umgeformten und zusammengefügteten Bauelementen ist üblicherweise ein Elektrotauchlack, besonders bevorzugt ein kathodischer Tauchlack ist. Demgegenüber werden organische Primerbeschichtungen vorzugsweise als erste organische Deckschicht bei der korrosionsschützenden oder dekorativen Beschichtung von verzinktem Bandstahl im Anschluss an das erfindungsgemäße Verfahren aufgebracht.

[0047] Die in einem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten metallischen Bauteile, die Oberflächen von Zink aufweisen, finden Verwendung im Karosseriebau bei der automobilen Fertigung, im Schiffsbau, im Baugewerbe sowie für die Herstellung Weißer Ware.

Ausführungsbeispiele:

[0048] Der Einfluss verschiedener α -Aminosäuren hinsichtlich der Homogenität der Vereisung nach dem In-Kontaktbringen von erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit elektrolytisch verzinktem Stahl durch Tauchen ist in Tabelle 1 wiedergegeben.

[0049] Zunächst erhält man mit allen erfindungsgemäßen Zusammensetzungen (C1-C4) dünne Überzüge aus oxidischem und/oder metallischem Eisen auf den Zinkoberflächen ("Vereisung"), wobei jedoch besonders homogene Beschichtungen speziell von erfindungsgemäßen Zusammensetzungen (C1; C5) enthaltend Glycin gebildet werden.

Tab.1

Erfindungsgemäße alkalische Zusammensetzungen zur Vereisung

Komponente:		C1	C2	C3	C4	C5
a)	Eisen(II)-gluconat	12,50	12,50	12,50	12,50	1,25
	Eisen(II)-lactat	18,75	18,75	18,75	18,75	1,87
b)	Glycin	45,00	-	-	-	4,50
	L-Glutamin	-	87,61	-	-	-
	L-Glutaminsäure	-	-	88,20	-	-
	L-Lysin	-	-	-	87,63	-
c)	NaH ₂ PO ₂	45,00	45,00	45,00	45,00	4,50
	NaOH 50 Gew.-%	25,00	32,60	76,70	25,00	2,50
	Wasser	853,75	803,54	758,85	811,12	985,38
	pH	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
Verfahrensparameter:		C1	C2	C3	C4	C5
Tauchapplikation ¹ Tauchapplikation		10s @ 50°C	10s @ 50°C	10s @ 50°C	10s @ 50°C	60s @ 50°C
Optische Beurteilung ²		++	+	+	○	++

¹ auf elektrolytisch verzinktem Stahlblech (Gardobond® MBZE7)

² hinsichtlich Homogenität der Vereisung:

- ++ homogene dunkelgraue Beschichtung
- + nahezu vollständige Bedeckung mit dunkelgrauer Beschichtung
- unvollständige Bedeckung mit dunkelgrauer bis bräunlicher Beschichtung
- inhomogene Bedeckung mit überwiegend hellgrauer bis bräunlicher Beschichtung

[0050] Die Konzentration der Aktivkomponenten in einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung wirkt sich unmittelbar auf die Abscheiderate aus, so dass verdünnte Zusammensetzungen entsprechend länger mit der verzinkten Stahloberfläche in Kontakt gebracht werden müssen, um eine homogen beschichtete Zinkoberfläche zu erhalten (siehe C1 im Vergleich zu C5).

[0051] Im Folgenden soll die Wirkung der Vereisung bei Verwendung erfindungsgemäßer Zusammensetzungen anhand von Prozessketten zur korrosionsschützenden Vorbehandlung von Zinkoberflächen dargestellt werden. Tabelle 2 gibt die korrosive Unterwanderung eines Tauchlackes auf elektrolytisch verzinktem Stahl nach der jeweiligen Prozesskette zur korrosionsschützenden Vorbehandlung im Wechselklimatest und Steinschlagtest wieder.

[0052] Es folgen die einzelnen Verfahrensschritte der in Tabelle 2 aufgeführten Prozessketten zur korrosionsschützenden Behandlung einzelner verzinkter Stahlbleche (Gardobond® MBZE7):

A. Alkalische Reinigung (pH 11):

- 3 Gew.-% Ridoline® 1574A (Fa. Henkel);
- 0,4 Gew.-% Ridosol® 1270 (Fa. Henkel)
- Behandlungsdauer bei 60 °C: 180 Sekunden

B. Spülen mit vollentsalztem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$)

EP 2 817 434 B1

C. Vereisung unter Verwendung einer Zusammensetzung gemäß Tabelle 1: Behandlungsdauer bei 50 °C: 60 Sekunden

D. Aktivierung:

5 0,1 Gew.-% Fixodine® 50CF (Fa. Henkel)
 Rest vollentsalztes Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$)
 Behandlungsdauer bei 20 °C: 60 Sekunden

10 E1. Saure Passivierung:

 0,34 g/L H_2ZrF_6
 0,12 g/L Ammoniumbifluorid
 0,08 g/L $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 15 Rest vollentsalztes Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$)
 pH-Wert 4
 Behandlungsdauer bei 30 °C: 120 Sekunden

20 E2. Nickelfreie Phosphatierung:

 0,13 Gew.-% Zink
 0,09 Gew.-% Mangan
 0,12 Gew.-% Nitrat
 25 1,63 Gew.-% Phosphat
 0,25 Gew.-% Hydroxylaminsulfat
 0,02 Gew.-% Ammoniumbifluorid
 0,10 Gew.-% H_2SiF_6
 Rest vollentsalztes Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$)
 30 Freies Fluorid: 40 mg/L
 Freie Säure: 1,3 Punkte (pH 3,6)
 Gesamtsäure : 26 Punkte (pH 8,5)
 Behandlungsdauer bei 50 °C: 180 Sekunden

35 E3. Nickelhaltige Phosphatierung (Triationen-Phosphatierung):

 0,13 Gew.-% Zink
 0,09 Gew.-% Mangan
 40 0,10 Gew.-% Nickel
 0,32 Gew.-% Nitrat
 1,63 Gew.-% Phosphat
 0,25 Gew.-% Hydroxylaminsulfat
 45 0,02 Gew.-% Ammoniumbifluorid
 0,10 Gew.-% H_2SiF_6
 Rest vollentsalztes Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$)
 Freies Fluorid: 40 mg/L
 Freie Säure: 1,3 Punkte (pH 3,6)
 50 Gesamtsäure : 26,5 Punkte (pH 8,5)
 Behandlungsdauer bei 50 °C : 180 Sekunden

F. Lackaufbau: EV2007 (Fa. PPG): Schichtdicke 17 - 19 μm

55 **[0053]** Aus der Tabelle 2 geht deutlich hervor, dass die Vereisung in einer erfindungsgemäßen Prozesskette, die die nasschemische Konversion mittels wässriger Zirkonium-haltiger Passivierungslösungen (B1) im Vergleich zu einer analogen Prozesskette, in der auf die Vereisung verzichtet wird (V1) einen verbesserten Korrosionsschutz bewirkt. Gleiches kann für die Verbesserung des Korrosionsschutzes derjenigen verzinkten Stahlbleche festgestellt werden, die

einer nickelfreien Zinkphosphatierung unterzogen wurden. Auch hier resultieren mit der vorausgehenden Vereisung (B2) wesentlich verbesserte Korrosionswerte im Vergleich zur reinen Zinkphosphatierung (V2). Die mit der Vereisung erzielten Korrosionsergebnisse (B2) sind sogar verbessert im Vergleich mit der im Stand der Technik zur korrosionsschützenden Vorbehandlung von in Mischbauweise gefertigten Bauteilen häufig eingesetzten Triktion-Phosphatierung (V3).

Tab.2

Verschiedene Verfahrensabfolgen zur korrosionsschützenden Behandlung von elektrolytisch verzinktem Bandstahl (Gardobond® MBZE7, Fa. Chemetall) und die Ergebnisse hinsichtlich Unterwanderung am Ritz und im Steinschlagtest

	Verfahrensfolge	Unterwanderung am Ritz ¹ in mm	K-Wert ¹	Schichtauflage ² ZnPO ₄ in g/m ²	Schichtauflage ³ Eisen in mg/m ²
B1	A-B-C5-B-E1-B-F	2,0	3,5	-	193
B2	A-B-C5-B-D-E2-B-F	1,9	2,5	2,6	202
V1	A-B-E1-B-F	4,0	4,5	-	-
V2	A-B-D-E2-B-F	3,9	5,0	2,9	-
V3	A-B-D-E3-B-F	2,3	3,5	3,0	-

¹ Steinschlag und Unterwanderung am Ritz gemäß DIN EN ISO 20567-1 nach Auslagerung gemäß Wechselklimatest VDA 621-415 (10 Wochen)

² bestimmt durch Ablösen der Zinkphosphatschicht mit wässriger 5 Gew.-% CrO₃, die unmittelbar nach Verfahrensschritt E2 bzw. E3 bei 25 °C für 5 min mit einer definierten Fläche des verzinkten Bleches in Kontakt gebracht wurde, und Bestimmung des Phosphorgehaltes in derselben Beizlösung mit ICP-OES. Das Schichtgewicht an Zinkphosphat ergibt sich aus der Multiplikation der flächenbezogenen Menge an Phosphor mit dem Faktor 6,23.

³ quantitative Bestimmung der Menge an Eisen(III)-Ionen mittels UV-Fotometer (Fa. WTW, PhotoFlex®) in 300 µl Probevolumen einer 5 Gew.-%igen Salpetersäurelösung, die unmittelbar nach dem Verfahrensschritt "C" unter Verwendung eines Messzellenringes (Fa. Helmut-Fischer) auf einer definierten Fläche des verzinkten Bleches von 1,33 cm² aufpipettiert wurde und nach 30 Sekunden Einwirkzeit bei einer Temperatur von 25 °C von derselben Pipette aufgenommen und in die UV-Messküvette, in der 5 ml einer 1,0 %igen Natrium-Thiocyanat-Lösung vorgelegt wurden, zur Bestimmung der Absorption bei einer Wellenlänge von 517 nm und Temperatur von 25 °C überführt wurde. Die Kalibrierung erfolgte im Zweipunkt-Verfahren durch Bestimmung der Absorptionswerte identischer Volumina (300 µl) zweier Standardlösungen von Eisen(III)-nitrat in 5 Gew.-%iger Salpetersäure, die zur Bestimmung der Absorptionsswerte bei 25°C in die Messküvette enthaltend 5 ml einer 1,0 %igen Natrium-Thiocyanat-Lösung überführt wurden.

Patentansprüche

1. Alkalische wässrige Zusammensetzung zur Vorbehandlung von metallischen Bauteilen, die Zinkoberflächen aufweisen, mit einem pH-Wert von zumindest 8,5 enthaltend

a) zumindest 0,01 g/l an Eisen-Ionen,

b) ein oder mehrere wasserlösliche organische Carbonsäuren, die zumindest eine Amino-Gruppe in α -, β -, oder γ -Stellung zur Säuregruppe aufweisen, sowie deren wasserlösliche Salze,

c) ein oder mehrere Oxosäuren von Phosphor oder Stickstoff sowie deren wasserlösliche Salze, wobei mindestens ein Phosphoratom oder Stickstoffatom in einer mittleren Oxidationsstufe vorliegt, und

d) ein oder mehrere wasserlösliche α -Hydroxycarbonsäuren, die zumindest eine Hydroxyl- und eine Carboxyl-Gruppe aufweisen und keine wasserlöslichen organischen Carbonsäuren gemäß Komponente b) sind, sowie deren wasserlösliche Salze.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** zumindest 1 g/l, bevorzugt zumindest 2 g/l, jedoch insgesamt nicht mehr als 10 g/l an Eisen-Ionen enthalten sind.

3. Zusammensetzung nach einem oder beiden der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das molare Verhältnis von Eisen-Ionen zu wasserlöslichen organischen Carbonsäuren gemäß Komponente b) und deren wasserlöslichen Salzen zumindest 1 : 12, vorzugsweise zumindest 1 : 8 beträgt, jedoch nicht größer als 2 : 1, vorzugsweise nicht größer als 1 : 1 ist.

4. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wasserlöslichen organischen Carbonsäuren gemäß Komponente b) ausgewählt sind aus α -Aminosäuren, die vorzugsweise neben Amino- und Carboxyl-Gruppen ausschließlich Hydroxyl-Gruppen aufweisen, und besonders bevorzugt ausgewählt sind aus Lysin, Serin, Threonin, Alanin, Glycin, Asparaginsäure und/oder Glutaminsäure.
5. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das molare Verhältnis von Eisen-Ionen zu Oxosäuren von Phosphor oder Stickstoff gemäß Komponente c) und deren wasserlöslichen Salzen zumindest 1 : 10, vorzugsweise zumindest 1 : 6, jedoch nicht größer als 3 : 1, vorzugsweise nicht größer als 2 : 1 ist.
6. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oxosäuren von Phosphor oder Stickstoff gemäß Komponente c) ausgewählt sind aus Hyposalpetriger Säure, Hyposalpetersäure, Salpetriger Säure, Hypophosphorsäure, Hypodiphosphonsäure, Diphosphor(III, V)-säure, Phosphonsäure, Diphosphonsäure und/oder Phosphinsäure sowie deren wasserlösliche Salze.
7. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das molare Verhältnis von Eisen-Ionen zu wasserlöslichen α -Hydroxycarbonsäuren gemäß Komponente d) und deren wasserlöslichen Salzen zumindest 1 : 4, vorzugsweise zumindest 1 : 3 beträgt, jedoch nicht größer als 2 : 1, vorzugsweise nicht größer als 1 : 1 ist.
8. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wasserlöslichen α -Hydroxycarbonsäuren gemäß Komponente d) nicht mehr als 8 Kohlenstoffatome aufweisen und vorzugsweise ausgewählt sind aus Polyhydroxymonocarbonsäuren und/oder Polyhydroxydicarbonsäuren mit jeweils zumindest 4 Kohlenstoffatomen, Tartronsäure, Glykolsäure, Milchsäure und/oder α -Hydroxybuttersäure.
9. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der pH-Wert nicht größer als 11,0, vorzugsweise nicht größer als 10,5, besonders bevorzugt nicht größer als 10,0 ist.
10. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** Zink-Ionen nicht in einer solchen Menge enthalten sind, für die das Verhältnis des molaren Gesamtanteils an Zink- und Eisen-Ionen zum molaren Gesamtanteil an wasserlöslichen organischen Carbonsäuren gemäß Komponente b) und wasserlöslichen organischen α -Hydroxycarbonsäuren gemäß Komponente d) und deren jeweiligen wasserlöslichen Salzen größer als 1 : 1, vorzugsweise größer als 2 : 3 ist.
11. Verfahren zur Vorbehandlung von verzinkten Stahloberflächen, **dadurch gekennzeichnet, dass** die verzinkten Stahloberflächen
 - i) ggf. zunächst mit einem alkalischen Reiniger gereinigt und entfettet,
 - ii) mit einer alkalischen Zusammensetzung nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche in Kontakt gebracht, und
 - iii) anschließend einer passivierenden nasschemischen Konversionsbehandlung unterzogen werden.
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** Schritt ii) außenstromlos erfolgt.
13. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 11 und 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die passivierende nasschemische Konversionsbehandlung darin besteht, die im Schritt ii) vorbehandelten verzinkten Stahloberflächen mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung in Kontakt zu bringen, die insgesamt zumindest 5 ppm, jedoch insgesamt nicht mehr als 1500 ppm an wasserlöslichen anorganischen Verbindungen der Elemente Zr, Ti, Si und/oder Hf bezogen auf die vorgenannten Elemente und vorzugsweise wasserlösliche anorganische Verbindungen, die Fluorid-Ionen freisetzen, enthält.
14. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 11 und 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die passivierende nasschemische Konversionsbehandlung darin besteht, die im Schritt ii) vorbehandelten verzinkten Stahloberflächen mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung in Kontakt zu bringen, die einen pH-Wert im Bereich von 2,5-3,6 aufweist und
 - a) 0,2 bis 3,0 g/L Zink(II)-Ionen,
 - b) 5,0 bis 30 g/L Phosphat-Ionen berechnet als P_2O_5 , und

c) vorzugsweise jeweils weniger als 0,1 g/L an ionischen Verbindungen der Metalle Nickel und Cobalt jeweils bezogen auf das metallische Element enthält.

5 Claims

1. An alkaline aqueous composition for pre-treating metal components comprising zinc surfaces, which has a pH of at least 8.5 and contains
 - a) at least 0.01 g/l of iron ions,
 - b) one or more water-soluble organic carboxylic acids that comprise at least one amino group in the α , β or γ position relative to the acid group, and water-soluble salts thereof,
 - c) one or more oxoacids of phosphorus or nitrogen and water-soluble salts thereof, at least one phosphorus atom or nitrogen atom being in an intermediate oxidation state, and
 - d) one or more water soluble α -hydroxy carboxylic acids that comprise at least one hydroxyl group and one carboxyl group and are not water-soluble organic carboxylic acids according to component b), and water-soluble salts thereof.
2. The composition according to claim 1, **characterized in that** it contains at least 1 g/l, preferably at least 2 g/l, but in total no more than 10 g/l, of iron ions.
3. The composition according to one or both of the preceding claims, **characterized in that** the molar ratio of iron ions to water-soluble organic carboxylic acids according to component b) and water-soluble salts thereof is at least 1:12, preferably at least 1:8, but no more than 2:1, preferably no more than 1:1.
4. The composition according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** the water-soluble organic carboxylic acids according to component b) are selected from α -amino acids that preferably comprise, in addition to amino groups and carboxyl groups, exclusively hydroxyl groups, and are particularly preferably selected from lysine, serine, threonine, alanine, glycine, aspartic acid and/or glutamic acid.
5. The composition according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** the molar ratio of iron ions to oxoacids of phosphorus or nitrogen according to component c) and water-soluble salts thereof is at least 1:10, preferably at least 1:6, but no more than 3:1, preferably no more than 2:1.
6. The composition according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** the oxoacids of phosphorus or nitrogen according to component c) are selected from hyponitrous acid, hyponitric acid, nitrous acid, hypophosphoric acid, hypodiphosphonic acid, diphosphoric(III, V) acid, phosphonic acid, diphosphonic acid and/or phosphinic acid, and water-soluble salts thereof.
7. The composition according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** the molar ratio of iron ions to water-soluble α -hydroxy carboxylic acids according to component d) and water-soluble salts thereof is at least 1:4, preferably at least 1:3, but no more than 2:1, preferably no more than 1:1.
8. The composition according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** the water-soluble α -hydroxy carboxylic acids according to component d) comprise no more than 8 carbon atoms and are preferably selected from polyhydroxy monocarboxylic acids and/or polyhydroxy dicarboxylic acids each having at least 4 carbon atoms, tartronic acid, glycolic acid, lactic acid and/or α -hydroxy butyric acid.
9. The composition according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** the pH is no greater than 11.0, preferably no greater than 10.5, particularly preferably no greater than 10.0.
10. The composition according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** zinc ions are not contained in an amount for which the ratio of the total molar proportion of zinc ions and iron ions to the total molar proportion of water-soluble organic carboxylic acids according to component b) and water-soluble organic α -hydroxy carboxylic acids according to component d) and respective water-soluble salts thereof is greater than 1:1, preferably greater than 2:3.
11. A method for pre-treating galvanized steel surfaces, **characterized in that** the galvanized steel surfaces

- i) are first optionally cleaned and degreased using an alkaline cleaner,
- ii) are brought into contact with an alkaline composition according to one or more of the preceding claims, and
- iii) then undergo a passivating wet-chemical conversion treatment.

12. The method according to claim 11, **characterized in that** step ii) takes place without external current.

13. The method according to one or both of claims 11 and 12, **characterized in that** the passivating wet-chemical conversion treatment consists in bringing the galvanized steel surfaces pretreated in step ii) into contact with an acidic aqueous composition that contains in total at least 5 ppm, but in total no more than 1500 ppm of water-soluble inorganic compounds of the elements Zr, Ti, Si and/or Hf, based on said elements, and preferably water-soluble inorganic compounds that release fluoride ions.

14. The method according to one or both of claims 11 and 12, **characterized in that** the passivating wet-chemical conversion treatment consists in bringing the galvanized steel surfaces pretreated in step ii) into contact with an acidic aqueous composition that has a pH in the range of from 2.5 to 3.6 and contains

a) 0.2 to 3.0 g/l of zinc(II) ions

b) 5.0 to 30 g/l of phosphate ions calculated as P_2O_5 , and

c) preferably less than 0.1 g/l of ionic compounds of each of the metals nickel and cobalt, based in each case on the metallic element.

Revendications

1. Composition aqueuse alcaline pour la préparation de pièces métalliques présentant une surface en zinc, avec un pH d'au moins 8,5, contenant :

a) au moins 0,01 g/l d'ions fer,

b) au moins un acide carboxylique organique hydrosoluble, présentant au moins un groupe amino en position α , β ou γ du groupe acide, ainsi que leurs sels hydrosolubles,

c) au moins un oxoacide de phosphore ou de soufre, ainsi de leurs sels hydrosolubles, au moins un atome de phosphore ou de soufre étant dans un degré d'oxydation intermédiaire, et

d) au moins un acide α -hydroxycarboxylique hydrosoluble, présentant au moins un groupe hydroxyle et un groupe carboxyle et qui ne sont pas un acide carboxylique organique hydrosoluble selon les composants b), ainsi que leurs sels hydrosolubles.

2. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'elle** contient au moins 1 g/l, préférentiellement au moins 2 g/l, mis en tout pas plus de 10 g/l d'ions fer.

3. Composition selon la ou les revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le rapport molaire des ions fer aux acides carboxyliques organiques hydrosolubles selon les composants b) et leurs sels hydrosolubles est d'au moins 1:12, de préférence d'au moins 1:8, mais de pas plus que de 2:1, de préférence pas plus que de 1:1.

4. Composition selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** les acides carboxyliques organiques hydrosolubles selon les composants b) sont choisis parmi des acides α -aminés présentant de préférence, outre des groupes amino et carboxyles, exclusivement des groupes hydroxyles, et choisis particulièrement préférentiellement parmi la lysine, la sérine, la thréonine, l'alanine, la glycine, l'acide asparagique et/ou l'acide glutamique.

5. Composition selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le rapport molaire des ions fer aux acides du phosphore ou du soufre selon les composants c) et leurs sels hydrosolubles est d'au moins 1:10, de préférence d'au moins 1:6, mais de pas plus que de 3:1, de préférence pas plus que de 2:1.

6. Composition selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** les oxoacides de phosphore ou de soufre selon les composants c) sont choisis parmi l'acide hyponitrique, l'acide nitreux, l'acide nitrique, l'acide hypophosphorique, l'acide hypodiphosphonique, l'acide diphosphorique (III, V), l'acide phosphonique, l'acide diphosphonique et/ou l'acide hypophosphoreux, ainsi que leurs sels hydrosolubles.

7. Composition selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le rapport molaire des ions fer aux acides α -hydroxycarboxyliques hydrosolubles selon les composants d) et leurs sels hydrosolubles est d'au moins 1:4, de préférence d'au moins 1:3, mais de pas plus que de 2:1, de préférence pas plus que de 1:1.

8. Composition selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** les acides α -hydroxycarboxylique hydrosoluble selon les composants d) ne présentent pas plus de 8 atomes de carbone, et sont de préférence choisis parmi des acides polyhydroxymonocarboxyliques et/ou acides polyhydroxydicarboxyliques, avec respectivement au moins 4 atomes de carbone, l'acide tartronique, acide glycolique, acide lactique et/ou acide α -hydroxybutyrique.

9. Composition selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** son pH n'est pas supérieur à 11,0, de préférence pas supérieur à 10,5, particulièrement préférentiellement pas supérieur à 10,0.

10. Composition selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** les ions zinc ne sont pas contenus en telle quantité que le rapport de la proportion molaire en ions zinc et fer à la proportion molaire en acides carboxyliques organiques hydrosolubles selon les composants b) et en acides α -hydroxycarboxyliques hydrosolubles selon les composants d) et leurs sels hydrosolubles respectifs soit supérieur à 1:1, de préférence supérieur à 2:3.

11. Procédé de préparation de surfaces d'acier galvanisé, **caractérisé en ce que** les surfaces d'acier galvanisé :

- i) sont d'abord, éventuellement, nettoyées et dégraissées avec un nettoyant alcalin,
- ii) sont mises en contact avec une composition alcaline selon une ou plusieurs des revendications précédentes, et
- iii) sont ensuite soumises à un traitement chimique de conversion passivant par voie humide.

12. Procédé selon la revendication 11, **caractérisé en ce que** l'étape ii) se fait sans courant externe.

13. Procédé selon la ou les revendications 11 et 12, **caractérisé en ce que** le traitement chimique de conversion passivant par voie humide consiste **en ce que** les surfaces d'acier galvanisé préparées à l'étape ii) sont mises en contact avec une composition aqueuse acide qui contient en tout au moins 5 ppm, mais en tout pas plus de 1500 ppm de composés minéraux hydrosolubles des éléments Zr, Ti, Si et/ou Hf, rapportés aux éléments susmentionnés et, préférentiellement, des composés minéraux hydrosolubles qui libèrent des ions fluorures.

14. Procédé selon la ou les revendications 11 et 12, **caractérisé en ce que** le traitement chimique de conversion passivant par voie humide consiste **en ce que** les surfaces d'acier galvanisé préparées à l'étape ii) sont mises en contact avec une composition aqueuse acide qui présente un pH entre 2,5 et 3,6, et contient

- a) 0,2 à 3,0 g/l d'ions Zn(II),
- b) 5,0 à 30 g/l d'ions phosphate, calculés sous forme de P_2O_5 , et
- c) préférentiellement respectivement moins de 0,1 g/l de composés ioniques des métaux nickel et cobalt, rapportés respectivement à l'élément métallique.

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 19733972 A1 [0003]
- DE 19733972 [0003]
- DE 102010001686 A1 [0004]
- DE 102007021364 A1 [0005] [0007]
- FR 2352070 A1 [0005]
- US 3444007 A [0006]