



(11) **EP 2 907 894 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**19.08.2015 Patentblatt 2015/34**

(51) Int Cl.:  
**C23C 22/44** (2006.01) **C23C 22/34** (2006.01)  
**C23C 22/83** (2006.01) **C23C 22/60** (2006.01)  
**C23C 22/46** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **14155058.2**

(22) Anmeldetag: **13.02.2014**

(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**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**BA ME**

(71) Anmelder: **EWALD DÖRKEN AG  
58313 Herdecke (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Grossmann, Verena  
58313 Herdecke (DE)**

- **Klüppel, Ingo  
44791 Bochum (DE)**
- **Köster, Christopher  
58313 Herdecke (DE)**
- **Reusmann, Gerhard  
45259 Essen (DE)**
- **Roth, Marcel  
40589 Düsseldorf (DE)**

(74) Vertreter: **Kalkoff & Partner  
Patentanwälte  
Martin-Schmeisser-Weg 3a-3b  
44227 Dortmund (DE)**

(54) **Verfahren zum Herstellen eines mit einer Chrom-VI-freien und kobaltfreien Passivierung versehenen Substrats**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines mit einer Chrom-VI-freien und kobaltfreien Passivierung versehenen metallischen Substrats durch Aufbringen einer ersten sauren Passivierung und einer zweiten alkalischen Passivierung, aufweisend ein silanmodi-

fiziertes und/oder siloxanmodifiziertes Silikat, mit dem ein verbesserter Korrosionsschutz erreicht wird, eine wässrige saure Zusammensetzung zum Passivieren sowie ein passiviertes Substrat und eine Vorrichtung zum Aufbringen der Passivierung.

**EP 2 907 894 A1**

## Beschreibung

- 5 [0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines mit einer Chrom-VI-freien und kobaltfreien Passivierung versehenen Substrats, dem mit einer solchen Passivierung versehenen Substrat sowie mit einer Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens und mit einer wässrigen sauren Zusammensetzung zur Passivierung, die geeignet sind zur Verwendung in dem vorgenannten Verfahren.
- 10 [0002] Die Passivierung von metallischen Substraten ist bewährt, allerdings haben sich Bestandteile der Passivierungslösungen unter gesundheitlichen und Umweltschutz-Aspekten als bedenklich erwiesen. So können Chrom-(VI)-Verbindungen häufig nicht mehr eingesetzt werden und auch Elemente wie Kobalt und Nickel sind häufig nicht mehr erwünscht.
- 15 [0003] Eine Chrom-(VI)-freie und Kobalt-freie Zusammensetzung zur Passivierung wird in der US 4,578,122 offenbart. Es werden Nitrationen und Chrom-(III)-Verbindungen in wässriger, saurer Lösung eingesetzt, wobei zusätzlich aktivierende Metallionen, z. B. Eisen, Aluminium, Lanthan- oder Cerionen zugesetzt werden. Das Verhältnis von Nitrationen einerseits zu Chrom-(III)-Ionen und aktivierenden Metallionen andererseits soll nicht unter 4:1 betragen.
- 20 [0004] Der Zusatz der in der US 4,578,122 genannten, aktivierenden Metallionen ist entweder aus Gründen des Gesundheits- oder Umweltschutzes zukünftig nicht mehr erwünscht oder der Einsatz der Metallionen ist aufwändig.
- [0005] Die DE-OS 3 213 384 offenbart eine erste saure und eine zweite alkalische Passivierung, die Chrom-VI-frei und kobaltfrei ist. Allerdings ist diese zweistufige Passivierung noch nicht hinsichtlich des Korrosionsschutzes optimiert.
- 25 [0006] Es besteht daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Passivierung von metallischen Substraten bereitzustellen, das guten Korrosionsschutz erzeugt, und dass unnötige Risiken für Gesundheit und Umwelt vermeidet. Weiter besteht die Aufgabe, eine Zusammensetzung und eine Vorrichtung zur Passivierung von metallischen Substraten vorzuschlagen, die zur Durchführung des Verfahrens geeignet sind.
- [0007] Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren nach Anspruch 1, eine wässrige Lösung nach Anspruch 21, ein Substrat nach Anspruch 23 und eine Vorrichtung nach Anspruch 30.
- 30 [0008] Das erfindungsgemäße Verfahren sieht zum Herstellen eines einer mit einer Chrom-VI-freien und kobaltfreien Passivierung versehenen metallischen Substrats vor, dass eine erste saure und eine zweite alkalische Passivierung aufgebracht werden, wobei eine zum Herstellen der zweiten alkalischen Passivierung eingesetzte wässrige alkalische Zusammensetzung silanmodifizierte Silikate enthält. Die Kombination der beiden Passivierungen, sauer und alkalisch, bewirkt einen guten Korrosionsschutz.
- 35 [0009] Die erste saure und die zweite alkalische Passivierung werden als wässrige Zusammensetzungen aufgebracht, deren Zusammensetzung nachfolgend erläutert wird. Der Begriff Passivierung wird im Zusammenhang mit dieser Erfindung sowohl für die wässrige Zusammensetzung zum Passivieren des Substrats bzw. für das Aufbringen der wässrigen Zusammensetzungen als auch für den auf die Oberfläche des metallischen Werkstücks aufgetragenen Überzug verwendet. Das Behandeln der Oberfläche des metallischen Substrats mit den sauren und alkalischen wässrigen Zusammensetzungen führt zur Ablagerung von darin enthaltenen chemischen Komponenten, die auf der Oberfläche des Substrats einen Überzug, also die Passivierung, bilden. Der bzw. die Überzüge bewirken einen verbesserten Schutz gegen Korrosion.
- 40 [0010] Die erste, saure Passivierung kann von beliebiger Zusammensetzung sein; sie ist jedoch nach Maßgabe der Erfindung bevorzugt Chrom-VI-frei und kobaltfrei. Bevorzugt ist sie auch nickelfrei. Eine besonders bevorzugte Zusammensetzung für die erste, saure Passivierung wird weiter unten beschrieben.
- 45 [0011] Das mit einer ersten sauren Passivierung beschichtete Substrat oder Werkstück wird erfindungsgemäß mit einer zweiten Passivierung überzogen, wobei es sich bei der zweiten Passivierung um eine alkalische Passivierung handelt. Der Korrosionsschutz wird durch diese zweite alkalische Passivierung deutlich gesteigert. Werkstücke, bei denen die saure Passivierung kein Vanadium oder Wolfram enthält, werden durch eine auf die erste, saure Passivierung aufgebraachte zweite, alkalische Passivierung wesentlich beständiger gegen Korrosion. In besonderer Weise wird der Korrosionsschutz jedoch verbessert, wenn die erste, saure Passivierung unter Verwendung einer wässrigen sauren Zusammensetzung hergestellt wird, die Vanadium und/oder Wolfram oder deren Verbindungen enthält.
- 50 [0012] Wesentliches Merkmal der Erfindung ist das Aufbringen einer Silikat enthaltenden wässrigen Zusammensetzung als zweite, alkalische Passivierung zum Überziehen der ersten sauren Passivierung. Auf diese Weise wird eine silikatische Verbindung auf die erste saure Passivierung aufgebracht. Typische silikatische Verbindungen sind Wassergläser, aber auch wässrige Polysilikate oder kolloidale Silikate sind gut geeignet für die zweite, alkalische Passivierung. Bevorzugt ist, dass die zweite alkalische Passivierung Natrium-, Kalium-, Lithium- und/oder Ammoniumsilikat aufweist. Es kann auch eine zweite alkalische Passivierung auf dem Werkstück aufgebracht sein, die eine Mischung von Silikat-Verbindungen aufweist. Es können sowohl kolloidal vorliegende Silikate eingesetzt werden als auch gelöste Silikate.
- 55 Als gut geeignet für die Umsetzung der Erfindung haben sich auch silanmodifizierte oder siloxanmodifizierte Silikate erwiesen, bei denen Silane oder Siloxane an die Silikate, bevorzugt Polysilikate, angebunden sind. Die meisten Silikate bilden in Gegenwart von Wasser alkalische Lösungen oder Suspensionen. Bei Bedarf kann jedoch durch Zusatz von Laugen, z. B. Natronlauge, die Alkalinität erhöht werden.

**[0013]** Als besonders vorteilhaft zum Herstellen der zweiten alkalischen Passivierung hat sich der Einsatz von Lithiumpolysilikat in der wässrigen Zusammensetzung zum Passivieren von metallischen Substraten erwiesen. Das Aufbringen einer wässrigen Zusammensetzung von Lithiumpolysilikat oder die Mischung von Lithiumpolysilikat mit anderen Wassergläsern (Natrium- und/oder Kaliumsilikat) oder kolloidalen Silikasolen auf die erste saure Passivierung bewirkt einen außerordentlich verbesserten Korrosionsschutz. Gleichzeitig wird bei Einsatz von Lithiumpolysilikat zur Herstellung der zweiten alkalischen Passivierung erreicht, dass die Bildung von Grauschleiern auf der Oberfläche des erfindungsgemäß passivierten metallischen Substrats vermieden wird, die für Passivierungen aus wässrigen Zusammensetzungen mit Natrium- oder Kaliumwassergläsern üblich ist. Erfindungsgemäß weist die wässrige alkalische Zusammensetzung, die für die zweite alkalische Passivierung eingesetzt wird, ein Silan oder Siloxan auf. Der Zusatz des Silans oder Siloxans dient der weiteren Steigerung des Korrosionsschutzes. Bevorzugt wird ein Vinyl- und/oder Aminosilan zum Herstellen der zweiten alkalischen Passivierung eingesetzt; geeignet sind aber auch Expoxysilane sowie die Siloxane der vorstehend und nachfolgend genannten Silane. Insbesondere Alkylalkoxysilane, hier: Mono-, Di- oder Trialkylalkoxysilane, sind einzeln oder in Mischung in Kombination mit Silikaten geeignet, auf dem bereits mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung behandelten, metallischen Werkstück einen korrosionsschützenden Überzug aufzubauen. Verschiedene Silan-Verbindungen können miteinander in Mischung eingesetzt werden. Besonders geeignete Silanverbindungen sind Methacryloxymethyltriethoxysilan, Methacryloxymethyltriethoxysilan, 3-aminopropylmethyldiethoxy silan, 3-aminopropyltriethoxysilan, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxy silan, 3-glycidyoxypropyltrimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Methyltrimethoxysilan sowie 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan.

**[0014]** Silan oder Siloxan können, bezogen auf die Gesamtmenge der wässrigen Zusammensetzung der zweiten alkalischen Passivierung, in einer Menge von 1 Gewichts-% bis 99 Gewichts-% eingesetzt werden. Allerdings zeigen bereits wässrige Zusammensetzungen, die nur geringe Mengen an Silan, z. B. bis zu 20 Gewichts-% aufweisen, einen deutlich verbesserten Korrosionsschutz.

**[0015]** Erfindungsgemäß wird eine wässrige alkalische Zusammensetzung zum Herstellen der zweiten alkalischen Passivierung verwendet, die sowohl Silikate als auch Silane und/oder Siloxane oder Mischungen von Silikaten und Silanen bzw. Siloxanen bzw. Verbindungen aus einer silikatischen und einer Silan- oder Siloxan-Komponente, im Folgenden: silanmodifizierte Silikate, oder Verbindungen aus einer silikatischen und einer Siloxan-Komponente, im Folgenden: siloxanmodifizierte Silikate aufweist. Die Silane bzw. Siloxane werden hier typischerweise z. B. durch die Hydrolyse als kovalente Seitenketten an das oder die Silikate gebunden. Diese silanmodifizierten oder siloxanmodifizierten Silikate bilden auf einer ersten sauren Passivierung einen hervorragenden Korrosionsschutz, der den Effekt einer einfachen sauren oder alkalischen Passivierung weit übersteigt. Die silanmodifizierten oder siloxanmodifizierten Silikate sind mittels NMR-Spektroskopie auf dem metallischen Substrat nachweisbar. Insbesondere können Silizium-Kohlenstoff-Bindungen (SiC-Bindungen) detektiert werden. Gleichzeitig bildet die zweite alkalische Passivierung eine ausgezeichnete Basis für weitere Beschichtungen, z. B. farbgebende Beschichtungen oder Beschichtungen, die Schmiermittel oder andere Additive enthalten, die die Nutzung der beschichteten Oberfläche weiter verbessern. Sofern im Zusammenhang mit dieser Erfindung silanmodifizierte Silikate erwähnt oder beschrieben werden, ist stets auch die Verwendung von siloxanmodifizierten Silikaten mit gemeint und erfasst.

**[0016]** Die zweite alkalische Passivierung kann nach einer weiter bevorzugten Ausführung der Erfindung aus teilweise oder -bevorzugt- vollständig hydrolysierten Silikat- und Silan- bzw. Siloxan-Verbindungen hergestellt sein. Durch die gemeinsame Hydrolyse von Silikaten und Silanen bzw. Siloxanen in wässriger Lösung erfolgt zum einen die Ausbildung der silanmodifizierten bzw. siloxanmodifizierten Silikate. Zum anderen können durch die werkseitig erfolgte Hydrolyse frei werdende Alkohole entfernt werden, so dass den Anwendern wässrige alkalische Zusammensetzungen bereitgestellt werden können, die arm an flüchtigen organischen Verbindungen sind (VOC-arm) oder die frei von flüchtigen organischen Verbindungen sind (VOC-frei). Die durch die Hydrolyse frei werdenden Alkohole können beispielsweise durch Ultrafiltration oder Umkehrosmose, aber auch durch Destillation, z. B. Vakuumdestillation entfernt werden. Typische erfindungsgemäße wässrige alkalische Zusammensetzungen zum Passivieren von metallischen Substraten enthalten maximal 1 Gewichts-% Alkohol, bevorzugt maximal 0,3 Gewichts-% Alkohol.

**[0017]** Falls gewünscht, ist es ohne weiteres möglich, der wässrigen Zusammensetzung für die zweite alkalische Passivierung Additive zuzusetzen. Die Additive werden in der Regel bereits der flüssigen Zusammensetzung zugesetzt, aus der die zweite alkalische Passivierung hergestellt wird. Sie entfalten ihre Wirkung entweder, wie zum Beispiel bei Entschäumern oder Stabilisatoren, während des Aufbringens oder aber, zum Beispiel bei Schmiermitteln oder Farbstoffen, nach dem Auftragen und gegebenenfalls Trocknen der zweiten alkalischen Passivierung.

**[0018]** Nach einer vorteilhaften Ausführung der Erfindung, die als eigenständige technische Lösung anzusehen ist, wird zum Herstellen der ersten sauren Passivierung des metallischen Substrats vorgeschlagen, eine wässrige, saure Kobalt- und Chrom-(VI)-freie Zusammensetzung einzusetzen, die eine Chrom-(III)-Verbindung, eine anorganische Säure und optional eine Fluorquelle aufweist, und die dadurch gekennzeichnet ist, dass die wässrige Zusammensetzung eine Verbindung der Metalle Vanadium oder Wolfram aufweist, wobei diese Metallverbindung jeweils einzeln oder in Mischung mit anderen Vanadium- oder Wolframverbindungen eingesetzt sein kann.

**[0019]** Molybdän-, Vanadium- und Wolframverbindungen bewirken in Verbindung mit den vorgenannten, bereits be-

kannten Bestandteilen der ersten sauren Passivierung bereits einen ausgezeichneten Korrosionsschutz, wobei die erfindungsgemäße Zusammensetzung sowohl bei der Handhabung der wässrigen Zusammensetzung z. B. während des Beschichtens aber auch als fertig aufgetragene Passivierung ein erheblich reduziertes Risiko von Gesundheits- und Umweltschäden aufweist und dadurch mit hoher Betriebssicherheit verwendet werden kann. Molybdän-, Vanadium- und Wolframverbindungen werden in die erste saure Passivierung eingebaut und bewirken dort eine Verbesserung des Korrosionsschutzes.

**[0020]** Die erfindungsgemäßen wässrigen sauren und alkalischen Zusammensetzungen zum Passivieren metallischer Substrate allgemein eignen sich für alle metallischen Oberflächen bzw. Substrate, jedoch besonders gut für Werkstücke mit einer Oberfläche aus Stahl, Eisen, Aluminium oder Zink, insbesondere aber auch für Werkstücke, deren Oberfläche mit einer Legierung von einem oder beiden der Metalle Aluminium und Zink mit weiteren Metallen versehen ist. Typisch sind beispielsweise geeignet eine Zink-Aluminiumlegierung, eine Aluminium- oder eine Zinklegierung mit weiteren Metallen wie z. B. Eisen oder Magnesium, z. B. mit einer Zink-Eisen-Legierung, die sämtlich mit einer Korrosionsschutzbeschichtung versehen werden können. Die Schichtstärke der aufgetragenen Beschichtung aus Metall oder Legierung beträgt zwischen 5  $\mu\text{m}$  und 100  $\mu\text{m}$ . Die auf ein Substrat aufgetragene metallische Legierung zeigt sich als diskrete Schicht. Ein typischer Anwendungsfall ist das Coil-Coating, also das Passivieren von Bandstahl.

**[0021]** Vorteilhaft werden Metall-Sauerstoff-Verbindungen der Metalle Molybdän, Vanadium und/oder Wolfram in der wässrigen sauren Zusammensetzung zum Passivieren genutzt. Bevorzugt werden eine oder mehrere der nachfolgend aufgeführten Verbindungen in der wässrigen sauren Zusammensetzung eingesetzt: Kaliumorthovanadat, Kaliummetavanadat, Natriumorthovanadat, Natriummetavanadat, Natriumwolframat, Natriumparawolframat und Vanadiumpentoxid sowie Natriummolybdat und Kaliummolybdat. Es werden erfindungsgemäß Verbindungen der Metalle Molybdän, Vanadium und/oder Wolfram eingesetzt, die in der wässrigen, sauren Zusammensetzung zum Passivieren dissoziieren und dadurch Molybdän-, Vanadium- und/oder Wolframanionen freisetzen. Molybdän-, Vanadium- und Wolframanionen werden in die Passivierungsschicht eingebaut und bewirken den Aufbau eines sehr guten Korrosionsschutzes bereits in der sauren Passivierung allein.

**[0022]** Nach einer bevorzugten alternativen Zusammensetzung zur Passivierung von metallischem Substrat werden als Komplexbildner eine Phosphonsäure oder eine Mischung von Phosphonsäuren eingesetzt. Besonders bevorzugt werden organische Phosphonsäuren eingesetzt, zum Beispiel (1-Hydroxyethan-1,1-diyl) Biphosphonsäure, 2-Phosphonbutanel 1,2,4-tricarboxylsäure, Aminotrimethylenphosphonsäure, Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure oder Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure oder deren Mischungen. Auch der Einsatz von Salzen der Phosphonsäure kann sich im Zusammenhang mit der Erfindung als vorteilhaft erweisen. Besonders geeignet sind die nachfolgend aufgeführten Phosphonate, jeweils einzeln oder auch in Mischung eingesetzt: Tetranatrium (1-Hydroxyethan-1,1-diyl)biphosphonat, Trinatrium (1-Hydroxy-ethan-1,1-diyl) biphosphonat, Pentanatrium-Ethylendiamintetramethylenphosphonat oder Heptanatrium-Diethylentriaminpentamethylenphosphonat. Diese Salze dissoziieren in der wässrigen, sauren Passivierungszusammensetzung, so dass die Phosphonate als Komplexbildner zur Verfügung stehen. Phosphonsäuren und deren Derivate können weiter vorteilhaft auch in Verbindung mit Vanadium- und Wolframverbindungen in sauren wässrigen Zusammensetzungen eingesetzt werden. Hier hat sich der Einsatz von Phosphonsäure als Komplexbildner bewährt.

**[0023]** Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es bevorzugt, wenn die sauren wässrigen Zusammensetzungen zum Passivieren von metallischen Substraten eine oder mehrere Elemente oder Verbindungen der Gruppe aufweisen, die Molybdän, Mangan, Cer und Lanthan umfasst. Durch Zusatz dieser Elemente oder deren Verbindungen, bevorzugt deren Salze und Oxide, wird eine weitere Verbesserung der antikorrosiven Eigenschaften der erfindungsgemäßen Passivierung erreicht.

**[0024]** Die wässrige, saure Zusammensetzung zum Passivieren weist nach einer bevorzugten Ausführung der Erfindung eine Chrom-(III)-Verbindung oder eine Mischung von Chrom-(III)-Verbindungen auf, die ausgewählt ist aus der Gruppe, Chrom-(III)-Sulfat, Chrom-(III)-Hydroxid, Chrom-(III)-Dihydrogenphosphat, Chrom-(III)-Chlorid, Chrom-(III)-Nitrat, Natrium-Chrom-(III)-Sulfat, Kalium-Chrom-(III)-Sulfat und Chrom-(III)-Salze organischer Säuren enthält. Es hat sich erwiesen, dass eine wässrige, saure Zusammensetzung zum Passivieren auch ohne den Einsatz einer Chrom-(VI)-Verbindung gute Korrosionsschutzeigenschaften aufweist. Die Chrom-(III)-Verbindung wird in einer Menge von mindestens 0,05 g/l bis maximal zur Sättigung eingesetzt. Wird die Menge von 0,005 g/l unterschritten, wird kein ausreichender Korrosionsschutz aufgebaut. Ein Überschreiten der Sättigung ist aus wirtschaftlichen Gründen nicht sinnvoll.

**[0025]** Es hat sich weiter als vorteilhaft erwiesen, der sauren wässrigen Zusammensetzung zum Passivieren eine Nitratverbindung oder eine Mischung von Nitratverbindungen zuzusetzen. Dabei werden bevorzugt neben stickstoffhaltigen Säuren wie zum Beispiel Salpetersäure aber auch Salze dieser Säuren eingesetzt. Typische Salze, die sich zum Einsatz in der Zusammensetzung zum Passivieren besonders eignen sind Salze der Alkalimetalle, Ammoniumsalze oder Salze der in der Zusammensetzung zum Passivieren enthaltenen Metallionen, z. B. Chrom-(III)-Nitrat. Die vorstehend beschriebenen Stickstoff- und Chrom-(III)-Verbindungen liegen in der wässrigen, sauren Zusammensetzung zum Passivieren im Wesentlichen in dissoziierter Form vor. Der Anteil der Nitratverbindungen beträgt vorzugsweise 5 Gewichts-% bis 20 Gewichts-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, die zur Passivierung eingesetzt wird.

**[0026]** Auch vorteilhaft ist der Einsatz einer wässrigen, sauren Kobalt- und Chrom-(VI)-freien Zusammensetzung zur Passivierung von metallischen Substraten, die eine Chrom-(III)-Verbindung, eine Säure, Metallionen, Nitrationen und optional eine Fluorquelle sowie eine Phosphonsäure und/oder deren Derivate aufweist und die dadurch gekennzeichnet ist, dass Nitrationen zu der Summe aus Chrom- und Metallionen in einem Verhältnis von maximal 3 : 1, bevorzugt von maximal 1 : 3 eingesetzt sind. Der reduzierte Nitrateinsatz erweist sich bei der Verwendung dieser wässrigen sauren Zusammensetzung zum Passivieren als vorteilhaft, weil weniger Nitrosegase freigesetzt werden.

**[0027]** Empfehlenswert für das sichere Aufbringen der Beschichtung und den Aufbau eines guten Korrosionsschutzes ist jedoch, dass die saure wässrige Zusammensetzung zum Passivieren auf einen pH-Wert < 4, bevorzugt einen pH-Wert < 3 eingestellt wird. Um dies zu gewährleisten, werden eine Säure oder eine Mischung von Säuren zugesetzt. Als besonders vorteilhaft hat sich der Einsatz von organischen und/oder anorganischen Säuren gezeigt, typischerweise eine oder mehrere der Säuren aus der Gruppe, die umfasst Phosphorsäure, Salzsäure, Salpetersäure und/oder Schwefelsäure als anorganische Säuren und Ameisensäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, Oxalsäure, Peressigsäure Salicylsäure und Zitronensäure als organische Säuren. Die organischen Säuren allein gewährleisten nicht immer das Erreichen des gewünschten pH-Werts, ihr Zusatz erweist sich dennoch als zweckmäßig, denn die organischen Säuren wirken zudem als Komplexbildner in der sauren wässrigen Zusammensetzung.

**[0028]** Um ein gutes Anhaften der Passivierung zu bewirken, weist die wässrige, saure Zusammensetzung bevorzugt eine Fluorquelle auf. Eine solche Fluorquelle ist bevorzugt eine Verbindung oder eine Mischung von Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe, die umfasst Fluorwasserstoffsäure, Hexafluorotitansäure, Hexafluorzirkonsäure, Natriumfluorid (NaF), Kaliumfluorid (KF), Ammoniumfluorid (NH<sub>4</sub>F), Natriumbifluorid (NaHF<sub>2</sub>), Kaliumbifluorid (KHF<sub>2</sub>) und Ammoniumbifluorid (NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>). Die als Fluorquelle eingesetzten Fluorverbindungen werden in einer Menge von 0,1 Gewichts-% bis 5 Gewichts-% bezogen auf die wässrige Zusammensetzung eingesetzt. Die Fluorverbindungen werden bevorzugt als technisch reine, lösliche Pulver eingesetzt.

**[0029]** Es wird hier ausdrücklich angemerkt, dass die vorstehend beschriebene Verwendung von Elementen oder Verbindungen, die Vanadium, Wolfram, Molybdän, Mangan, Cer oder Lanthan sowie von Phosphonsäure und deren Derivaten jeweils einzeln oder in beliebiger Kombination erfolgen kann. Wässrige saure Zusammensetzungen, die eines oder mehrere dieser Elemente oder Verbindungen enthalten, bewirken bereits als saure Passivierung allein einen guten Korrosionsschutz.

**[0030]** Die bevorzugte wässrige, saure Zusammensetzung zum Passivieren von metallischen Substraten ist im Wesentlichen aus gesundheitlich weitgehend unbedenklichen und die Umwelt nicht bzw. nur wenig belastenden Substanzen zusammengesetzt. Sie ist frei von Kobalt-, Nickel- und Chrom-(VI)-verbindungen. Sie ist weiter bevorzugt auch frei von Peroxid-Verbindungen und kann ohne Verwendung von Carbonsäuren hergestellt werden. Außerdem wird in bevorzugten Ausführungen der Einsatz von Nitratverbindungen minimiert, so dass die Emission von Nitrosegasen stark reduziert wird.

**[0031]** Das Aufbringen der wässrigen, sauren Zusammensetzung zum Passivieren erfolgt bei Raumtemperatur, maximal bei Temperaturen bis zu 80 °C. Das metallische Substrat wird in den meisten Fällen in ein Bad der wässrigen, sauren und anschließend der wässrigen alkalischen Zusammensetzung zum Passivieren getaucht, die Zusammensetzungen zum Passivieren können aber auch mittels anderer üblicher und bekannter Auftragsverfahren (Sprühen, Tauchen, Tauch-Schleudern, Rakeln, Walzen) auf das metallische Substrat aufgebracht werden. Das Aufbringen der wässrigen Zusammensetzungen zum Passivieren erfolgt meist mit einer Behandlungsdauer, die zwischen 1 Sekunde und 180 Sekunden, bevorzugt ca. 30 Sekunden bis 120 Sekunden beträgt. An das Aufbringen der Zusammensetzung zum Passivieren kann sich die Trocknung anschließen, die bei Temperaturen zwischen der Raumtemperatur und ca. 250 °C durchgeführt werden kann. Die Trocknung richtet sich nur auf das Entfernen überschüssiger Flüssigkeit; ein Ausreagieren, z. B. ein Hydrolysieren oder Kondensieren der Komponenten, die den passivierenden Überzug auf dem metallischen Substrat bilden, ist nicht erforderlich.

**[0032]** Gegebenenfalls kann das metallische Substrat vor dem Aufbringen der Zusammensetzung zum Passivieren gereinigt, insbesondere entfettet werden. Wässrige Lösungen zum Reinigen und Entfetten sind aus dem Stand der Technik bekannt.

**[0033]** Die erste saure Passivierung wird in einer Schichtstärke von 10 nm bis 1 µm aufgetragen, bevorzugt in einer Schichtstärke von 20 nm bis 500 nm. Die zweite alkalische Passivierung wird in einer Schichtstärke von 10 nm bis 1 µm aufgetragen, bevorzugt in einer Schichtstärke von 10 nm bis 500 nm. Diese dünnen Schichten ergeben sich durch das Anhaften der wässrigen Lösungen auf dem Substrat bzw. auf vorangegangenen Passivierungsschichten, ein nachfolgendes Aushärten ist nicht erforderlich. Die Schichtstärke ändert sich nach dem Auftragen und Trocknen nicht.

**[0034]** Die wässrigen sauren und alkalischen Zusammensetzungen, die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens benötigt werden, werden bevorzugt als Konzentrat geliefert, das zur Anwendung in einem Verhältnis Konzentrat: Wasser von 1:5 bis 1:20, häufig von 1:10 mit Wasser verdünnt wird. Die jeweiligen wässrigen sauren oder alkalischen Zusammensetzungen werden jeweils als Ein-Komponenten-Produkte angeboten.

**[0035]** Erfindungsgemäß wird der hervorragende Korrosionsschutz erreicht, indem zuerst eine saure Passivierung und anschließend eine alkalische Passivierung auf das metallische Substrat aufgetragen werden. Entsprechend zeigt

eine Analyse des fertig beschichteten Substrats, dass, ausgehend vom Substrat, zuerst eine erste Passivierungsschicht detektiert wird, die Chrom und Stickstoff sowie ggf. Fluor, Vanadium und/ oder Wolfram, alternativ auch weitere metallische oder Seltenerd-Elemente aufweist. Diese erste Passivierungsschicht enthält jedoch üblicherweise kein Silizium sowie keines der Elemente Natrium, Kalium oder Lithium. Auf diese erste Passivierungsschicht wird eine zweite Passivierungsschicht aufgetragen. Die zweite Passivierungsschicht wird also nicht unmittelbar auf das metallische Substrat aufgetragen. In der zweiten Passivierungsschicht können typischerweise Silizium sowie Natrium, Kalium und/oder Lithium detektiert werden. Diese zweite Passivierungsschicht weist jedoch in der Regel kein Chrom, Fluor, Wolfram, Vanadium oder weitere metallische oder Seltenerdelemente auf. Nicht-metallische Elemente wie z. B. Kohlenstoff, Phosphor oder Stickstoff können ggf. in beiden Passivierungsschichten detektiert werden.

[0036] Details der Erfindung werden an Hand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele erläutert:

[0037] Für sämtliche nachfolgenden Beispiele gilt, dass die Mengenangaben in Gewichts-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der jeweiligen wässrigen Zusammensetzung gemacht werden, die zum Herstellen der Passivierung verwendet wird. Ist nichts Gegenteiliges ausgeführt, sind reine Substanzen (100 %) eingesetzt worden. Das Herstellen der wässrigen, sauren oder alkalischen Zusammensetzung zum Passivieren erfolgt durch Mischen bzw. Lösen der einzelnen Bestandteile.

[0038] Das Wasser wird bei der sauren wässrigen Zusammensetzung vor allem z. B. durch die wässrige Chrom-(III)-Salzlösung, hier ein Sulfat oder ein Nitrat, in die flüssige Zusammensetzung zum Passivieren eingebracht. Kleinere Mengen werden abschließend zugesetzt. Diese Zusammensetzungen weisen einen pH-Wert von 1,5 bis 1,8 auf. Sie können ohne weiteres über mehr als sechs Monate gelagert werden.

[0039] Das Herstellen der wässrigen alkalischen Zusammensetzung erfolgt typischerweise durch Einstellen des Feststoffgehalts bzw. Mengenanteils von wässrigen Silikaten durch Zugaben entsprechender Mengen Wasser und -soweit vorgesehen- durch Einmischen von Silanen. Werden Silikate und ganz oder teilweise hydrolysierte ggf. Silane oder Siloxane eingesetzt, wird die Hydrolyse werkseits durchgeführt, so dass die anwendungsfertigen Produkte einen gegenüber den nicht hydrolysierten Produkten reduzierten Alkoholgehalt aufweisen bzw. in der Verarbeitung weniger Alkohol freisetzen.

[0040] Durch das Aufbringen der wässrigen, sauren Zusammensetzung zum Passivieren durch Walzen bei Raumtemperatur auf Stahlbleche mit einer Oberfläche, die hier z. B. aus einer Zink-Eisen-Legierung besteht, auf dem metallischen Substrat eine Passivierungsschicht erzeugt. Das Aufbringen erfolgt durch eine Walzenanordnung, die von dem Stahlblech passiert wird. Anschließend wird gespült, um überschüssige saure Zusammensetzung zu entfernen. Das anschließende Trocknen erfolgt hier durch einen Trockenofen bei 150 °C, den das mit der ersten Passivierung versehene Stahlblech innerhalb von maximal 10 Minuten durchläuft. In gleicher Weise wird die zweite alkalische Beschichtung erzeugt.

#### Ausführungsbeispiele der Tabellen 1 und 2

[0041] Es wird hier nochmals ausdrücklich angemerkt, dass erfindungsgemäß beliebige saure Passivierungen als erster Überzug auf einem metallischen Substrat aufgebracht werden können. Die hier näher erläuterten wässrigen sauren Zusammensetzungen stellen nur eine mögliche Ausführung für eine saure Passivierung dar. Die Tabellen 1 und 2 zeigen überwiegend Zusammensetzungen einer wässrigen sauren Zusammensetzung für eine erste saure Passivierung, die Vanadium- und Wolframverbindungen enthält.

[0042] Chrom-(III)-sulfat und Chrom-(III)-nitrat sind, einzeln oder -wie im Versuch 11 - auch zusammen der Hauptbestandteil der Zusammensetzung zum Passivieren. Eingesetzt jeweils als 20%-ige Lösung beträgt der Anteil der Chrom-(III)-Verbindung an der Zusammensetzung zum Passivieren zwischen 64,0 Gewichts-% und 77,2 Gewichts-%.

[0043] Zwar kann eine Nitratverbindung auch in Form von Chrom-(III)-nitrat zugesetzt werden, bevorzugt wird jedoch -wie in Tabellen 1, 2 dargestellt- ein Nitratsalz zugesetzt, hier Natriumnitrat. Der Anteil der Nitratverbindung beträgt bevorzugt zwischen 13 Gewichts-% und 16 Gewichts-%, kann aber auch bei 5 Gewichts-% bis 10 Gewichts-% liegen.

[0044] Als optionale Fluorquelle wird bevorzugt ein Fluorsalz eingesetzt. Bei den Ausführungen gemäß Tabelle 1 und 2 handelt es sich um Natriumhydrogendifluorid; geeignet sind jedoch auch andere Fluorverbindungen, die vorstehend benannt sind.

[0045] Die Ausführungen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in Tabellen 1, 2 zeigen, dass organische Säuren einzeln oder in Kombination eingesetzt werden können. Diese Säuren wirken als Komplexbildner, unterstützen aber auch einen niedrigen pH-Wert. Wesentlich für das Einstellen des pH-Werts ist jedoch vor allem der Zusatz einer anorganischen Säure, bevorzugt Salpetersäure.

Tabelle 1 Zusammensetzungen zum sauren Passivieren (Chrom-(III)-sulfat)

Versuch Nr.:	1	2	3	4	5
<b>Chrom-(III)-Verbindung</b>					
Chrom(III)-sulfat (Lösung 20%ig)	77,2%	72,7%	72,2%	64,0%	70,0%
<b>Nitratverbindung</b>					
Natriumnitrat	9,7%	15,8%	15,8%	13,5%	13,5%
<b>Fluorverbindung</b>					
Natriumhydrogendifluorid	3,5%	2,8%	2,8%	2,8%	1,2%
<b>Organische Säure</b>					
Zitronensäure			2,5%	2,5%	2,5%
Oxalsäure	2,5%	2,5%			
<b>Anorganische Säure</b>					
Salpetersäure HNO <sub>3</sub>	3,1%	2,2%	2,2%	2,2%	2,2%
<b>Vanadium- oder Wolframverbindung</b>					
Natriumvanadat		1,5%	1,5%		
Kaliumvanadat					
Vanadylsulfat				15,0%	
Natriumwolframat					
Natriummolybdat			0,5%		
Kaliummolybdat					
<b>Phosphonsäure</b>					
1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure					1,5%
Wasser	4,0%	2,5%	2,5%		9,1%
Summe	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%

**[0046]** Der Einsatz von Salpetersäure wird jedoch nur deshalb bevorzugt, weil sie als zusätzliche Quelle von Nitrationen anzusehen ist. Der pH-Wert von bevorzugt unter 4 lässt sich auch gut mit z. B. Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure einstellen, ebenso wie auch Mischungen anorganischer und /oder organischer Säuren einsetzbar sind, siehe Versuche 11,12 in Tabelle 2. Geringe Einsatzmengen von bis zu 5 Gewichts-% anorganischer Säure reichen in der Regel aus, um einen pH-Wert < 4 einzustellen.

**[0047]** Der Zusatz von Vanadaten und Wolframaten erfolgt in Mengen zwischen 0,1 Gewichts-% und 5 Gewichts-%, bevorzugt in Mengen von 0,5 Gewichts-% bis 3 Gewichts-%. Die Ausführungen gemäß Tabellen 1, 2 zeigen, dass bereits geringe Mengen Vanadate oder Wolframate oder Mischungen von Vanadaten und Wolframaten die Korrosionsschutzwirkung einer Passivierungszusammensetzung deutlich steigern.

**[0048]** Die antikorrosive Wirkung dieser ersten, sauren Passivierungslösung wird weiter gesteigert, wenn Molybdate oder Manganate oder Mischungen von Molybdaten und Manganaten eingesetzt werden. Mengen von 0,05 Gewichts-% bis 3 Gewichts-% je Molybdän-Verbindung genügen, um einen deutlichen Synergieeffekt beim Korrosionsschutz zu erreichen. Bevorzugt werden bis zu 1,5 Gewichts-% Molybdate und bis zu 0,5 Gewichts-% Manganate eingesetzt.

**[0049]** Weiterhin erweist sich der Zusatz von Phosphonsäuren als vorteilhaft. Sie wirken als Komplexbildner. Der Zusatz einzelner Phosphonsäuren ist bereits wirkungsvoll. Aber auch der Zusatz von Mischungen verschiedener Phosphonsäuren zeigt gute Ergebnisse. Phosphonsäuren werden in Mengen von 0,01 Gewichts-% bis 5 Gewichts-% zugesetzt, vorzugsweise in Mengen von 0,5 Gewichts-% bis 3 Gewichts-%. Es wird hier nochmals ausdrücklich angemerkt, dass die Verwendung von Elementen oder Verbindungen, die Vanadium, Wolfram, Molybdän, Mangan, Cer oder Lanthan sowie von Phosphonsäure und deren Derivaten, jeweils einzeln oder in beliebiger Verbindung gute Korrosionsschutzeigenschaften bereits bei einer ersten sauren Passivierung gewährleistet.

EP 2 907 894 A1

Tabelle 2 Zusammensetzung zum sauren Passivieren (Chrom-(III)-nitrat und -sulfat)

Versuch Nr.:	6	7	8	9	10	11	12
Chrom-(III)-Verbindung	Anteil						
Chrom(III)-sulfat Lösung 20%ig						5,0%	70,0%
Chrom(III)-nitrat Lösung 20%ig	65,7%	65,7%	65,7%	65,7%	65,7%	65,7%	
Nitratverbindung							
Natriumnitrat	15,8%	15,8%	15,8%	15,8%	15,8%	15,8%	15,8%
Fluorverbindung							
Natriumhydrogendifluorid	0,2%	0,2%	0,2%	1,7%	1,7%	1,7%	1,7%
Organische Säure							
Zitronensäure	1,0%		1,0%	2,5%	2,5%	0,1%	0,1%
Oxalsäure		2,5%					
Salicylsäure		2,5%					
Bernsteinsäure	1,0%		1,0%	1,0%	1,0%	1,0%	1,0%
Anorganische Säure							
Salpetersäure HN03	2,2%	2,2%	2,2%	2,2%	2,2%	1,2%	1,2%
Schwefelsäure						1,5%	1,5%
Vanadium- oder Wolframverbindung							
Natriumvanadat							
Kaliumvanadat				1,5%			
Vanadylsulfat			1,3%	1,3%			
Natriumwolframat	1,0%		1,0%	1,0%			
Natriumolybdat					1,0%	1,0%	1,0%
Kaliummolybdat					0,5%	0,5%	0,5%
Phosphonsäure							
1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure	1,0%					1,0%	1,0%
Amino-tris(methylenphosphonsäure)							
Ethylendiamin-tetra (methylenphosphonsäure)	1,0%		0,7%				
Diethylentriamin-penta (methylenphosphonsäure)					1,5%	1,0%	1,0%
Hexamethyldiamin-tetra (methylenphosphonsäure)							
Hydroxyethyl-amino-di (methylenphosphonsäure)					0,5%	0,5%	0,5%
2-Phosponobutan-1,2,4-tricarbonsäure						0,5%	0,5%
Bis(hexamethylentriaminpenta (methylenphosphonsäure))					0,2%	0,2%	0,2%

## EP 2 907 894 A1

(fortgesetzt)

Versuch Nr.:	6	7	8	9	10	11	12
Natriumpermanganat					0,1%	0,1%	0,1%
Wasser	11,1%	11,1%	11,1%	7,3%	7,3%	3,2%	3,9%
Summe	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%

**[0050]** Die erste, saure Passivierung wird auf Stahlbleche mit einer Zink-Eisen-Legierungsoberfläche aufgebracht, die in bekannter Weise vorbehandelt sein können, die insbesondere z. B. gereinigt oder entfettet wurden.

### Ausführungsbeispiele der Tabellen 3 und 4

**[0051]** Auf die getrocknete erste saure Passivierung, die aus einer wässrigen sauren Zusammensetzung auf dem Stahlblech mit Eisen-Zink-Legierungsoberfläche aufgebracht wurde, wird erfindungsgemäß eine zweite, alkalische Passivierung aufgebracht. Vorliegend werden auf die erste saure Passivierung gemäß der Ausführungsbeispiele 1 und 2 die nachfolgend näher erläuterten wässrigen alkalischen Zusammensetzungen zum Herstellen einer zweiten alkalischen Passivierung aufgebracht.

**[0052]** Diese zweite Passivierung wird als eine wässrige Zusammensetzung aufgebracht. Die wässrige Beschichtungszusammensetzung ist alkalisch, wobei ein pH-Wert > 9, bevorzugt zwischen pH 10 und pH 12, zwar auch durch den Einsatz von Laugen erreicht werden kann. Üblicherweise stellt sich ein alkalischer pH-Wert jedoch bereits durch Einsatz von Silikaten, z.B. von Alkalisilikaten, ein. Zur Durchführung der Ausführungsbeispiele 3 und 4 werden Polysilikate eingesetzt. Der Feststoffgehalt (Feststoff bezogen auf die Gesamtmenge der wässrigen Lösung) beträgt für die bevorzugt eingesetzten Lithiumpolysilikate 20%, für Natrium- und Kaliumsilikatlösungen (Wassergläser) 40% und für kolloidale Silikate 20%, wobei auch kolloidale Silikate mit einem Feststoffgehalt von bis zu 30% verfügbar und geeignet sind. Das Molgewicht des Lithiumpolysilikats beträgt zwischen 200 und 300 g/mol und liegt damit geringer als das Molgewicht der eingesetzten Wassergläser. Silan wird jeweils mit 100% Feststoff eingesetzt.

Tabelle 3 Zweite, alkalische Passivierung  
(Wässrige Zusammensetzung Polysilikat und Silan)

Silan-Komponente	Versuch Nr.	Lithiumpolysilikat	Versuch Nr.	Natronwasserglas	Versuch Nr.	kolloidales Silikat
Methacryloxymethyltriethoxysilan	1	0	14	0	27	0
Methacryloxymethyltriethoxysilan	2	15,2	15	1,3	28	27,8
3-aminopropylmethyldiethoxysilan	3	4,1	16	41,5	29	17,3
3 aminopropyltriethoxysilan	4	7,5	17	33,2	30	47,5
N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilan	5	70,8	18	1,5	31	13,9
3- glycidylxypropyltrimethoxysilan	6	19,3	19	2,9	32	28,9
Vinyltrimethoxysilan	7	5,9	20	70,2	33	55,5
Vinyltriethoxysilan	8	30,1	21	23,2	34	5,2
Methyltrimethoxysilan	9	100,0	22	100,0	35	100,0
Methyltrimethoxysilan	10	20,3	23	7,9	36	48,7
3- Mercaptopropyltrimethoxysilan	11	7,5	24	21,3	37	2,3
CoatOSil MP 200*	12	27,5	25	3,9	38	45,0
N-[3- (Trimethylox-ysilyl) propyl] Ethylendiamin	13	25,6	26	9,2	39	44,1

\*CoatOSil MP 200 ist ein Oligomeres des Gammaglycidylxypropyltrimethoxysilans

**[0053]** Tabelle 3 zeigt Zusammensetzungen für eine zweite alkalische Passivierung, die, zwei Referenzversuche mit Lithiumpolysilikat (Versuch Nr. 1) und Methyltrimethoxysilan (Versuch Nr. 9) ausgenommen, jeweils aus einem silanmodifizierten Silikat besteht. Die Zahlenwerte geben jeweils die Einsatzmenge des Silans in Gewichts-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Silans und des Silikats an. Es wird mit Silikat auf 100 Gewichts-% ergänzt. So setzt sich z. B. eine wässrige alkalische Zusammensetzung zum Herstellen einer zweiten alkalischen Passivierung aus Vinyltrimethoxysilan und Lithiumpolysilikat (Versuch Nr. 7) aus 5,9 Gewichts-% Silan und 94,1 Gewichts-% Lithiumpolysilikat (Feststoffgehalt 20%) zusammen. Hier weist die wässrige alkalische Zusammensetzung also ein aminofunktionelles, silanmodifiziertes Lithiumpolysilikat auf. Eine alternative zweite alkalische Passivierung wird aus einer wässrigen alkalischen Zusammensetzung aufweisend Vinyltrimethoxysilan und Natronwasserglas (Versuch Nr. 20) hergestellt; diese wässrige alkalische Zusammensetzung setzt sich aus 70,2 Gewichts-% Silan und 29,8 Gewichts-% Silikat (Feststoffgehalt 40%) zusammen. Hier weist die wässrige alkalische Zusammensetzung also ein vinylfunktionelles, silanmodifiziertes Silikat auf. Eingesetzt werden kolloidales Silikat, Natronwasserglas (Natriumpolysilikat) und Lithiumpolysilikat, wobei letzteres bevorzugt ist. Es wird ein vollständig hydrolysiertes Produkt eingesetzt, so dass ein im Wesentlichen VOC-freies Aufbringen der zweiten alkalischen Passivierung ermöglicht wird.

**[0054]** Das mit der ersten, sauren Passivierung gemäß der Ausführungsbeispiele 1 und 2 behandelte Stahlblech wird in die wässrige Zusammensetzung oder Beschichtungsflüssigkeit aus einem silanmodifizierten Silikat getaucht und anschließend getrocknet, wobei die gleichen Bedingungen zur Anwendung kommen wie zur Herstellung der ersten sauren Passivierung beschrieben.

**[0055]** Ebenfalls gut geeignet als zweite alkalische Passivierung sind alkalische, wässrige Zusammensetzungen, die ein Silikat aufweisen, dass mit verschiedenen Silanen modifiziert ist. Tabelle 4 zeigt solche Zusammensetzungen, bei denen bis zu acht unterschiedliche Silane eingesetzt sind, jeweils zur Modifikation eines Silikats.

**[0056]** Die Versuche in Tabellen 3, 4 zeigen, dass für das silanmodifizierte Silikat die Mengenteile von Silan und Silikat in einem weiten Bereich variiert werden können. Der Silikatanteil kann zwischen 1 Gewichts-% und 99 Gewichts-% variieren; bevorzugt beträgt er zwischen 20 Gewichts-% und 90 Gewichts-%. Das Silan kann in den gleichen Mengen eingesetzt werden wie das Silikat; beide werden jeweils in komplementären Anteilen eingesetzt, so dass sie sich bei den hier angegebenen Rezepturen zu 100 Gewichts-% addieren. Bevorzugt werden bis zu 20 Gewichts-% Silan eingesetzt. Bezogen auf den Feststoffgehalt werden nach einer besonders vorteilhaften Ausführung Lithiumpolysilikat und Silan in einem Verhältnis von etwa 1:1 eingesetzt.

**[0057]** Mit der ersten, sauren Passivierung werden sehr dünne Schichten von bis zu 300 nm aufgetragen, meist von bis zu 150 nm, bevorzugt von bis zu 100 nm. Trotz der geringen Schichtstärke bewirkt die erfindungsgemäße erste Passivierung einen guten Korrosionsschutz. Die zweite alkalische Passivierung wird in einer Schichtstärke von bis zu 1 µm aufgetragen, vorteilhaft von 10 nm bis 500 nm. Bevorzugt beträgt die Stärke der zweiten Schicht hier 300 nm.

Tabelle 4 Zweite alkalischen Passivierung

(Wässrige Zusammensetzung Polysilikat und mehrere Silane)					
Silan-Komponente / Versuch Nr.	40	41	42	43	44
Methacryloxymethyltriethoxysilan	1,0 %	15,0 %	0,0 %	5,0 %	2,0 %
3-aminopropylmethyldiethoxysilan			5,0 %		1,0 %
3-aminopropyltriethoxysilan				1,3 %	
N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilan			15,0 %		
3-glycidyoxypropyltrimethoxysilan	4,0 %	20,0%		21,0 %	5,0 %
Vinyltrimethoxysilan		5,0 %	2,0%	2,7 %	5,0 %
Vinyltriethoxysilan					1,5 %
3-Mercaptopropyltrimethoxysilan				5,0 %	3,0 %
CoatOSil MP 200*	5,0 %	25,0%	2,0%	5,0 %	45,0 %
N-[3-(Trimethyloxysilyl) propyl] Ethylendiamin		15,0 %	6,0 %	5,0 %	7,5 %
Silikat-Komponente, jeweils als Polysilikat eingesetzt					
Lithiumpolysilikat	90,0%				
Natronwasserglas			70,0 %	55,0 %	

(fortgesetzt)

Silikat-Komponente, jeweils als Polysilikat eingesetzt					
5	kolloidales Silikat		20,0%		30,0 %
*CoatOSil MP 200 ist ein Oligomeres des Gammaglycidylxypropyltrimethoxysilans					

[0058] Die wässrige Zusammensetzung für die zweite alkalische Passivierung wurde durch gemeinsame Hydrolyse der Silane bzw. Siloxane und der Silikate, hier Polysilikate, und anschlie-ßendes entfernen der freigesetzten Alkohole mittels Vakuumdestillation hergestellt.

[0059] Die in den Tabellen 1- 4 beschriebenen Zusammensetzungen für die erste, saure Passivierung (Tabellen 1, 2) und die zweite, alkalische Passivierung (Tabellen 3, 4) wurden nacheinander auf Stahlbleche aufgetragen, so wie vorstehend im Zusammenhang mit dem Aufbringen der ersten, sauren Passivierung erläutert.

[0060] Zum Vergleich wurden aber auch unbehandelte Stahlbleche sowie Stahlbleche getestet, die nur mit einer ersten sauren Passivierung oder nur mit einer zweiten Passivierung versehen wurden. Diese Vergleichsobjekte und die erfindungsgemäß mit beiden sauren und alkalischen Passivierungen versehenen Stahlbleche wurden dann dem neutralen Salzsprühtest DIN EN ISO 9227 unterzogen. Die Ergebnisse dieses Tests sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Sämtliche zur Durchführung der Ausführungsbeispiele 1 bis 4 eingesetzten Stahlbleche weisen eine Zinklegierungs Oberfläche auf.

[0061] Zeile 1 der Tabelle 5 zeigt jeweils die Korrosionsschutzergebnisse für Stahlbleche, die mit erster, saurer Passivierung, aber ohne zweite alkalische Passivierung geprüft wurden. Spalte 1 der Tabelle 5 zeigt Stahlbleche, die ohne erste, saure Passivierung, aber mit zweiter, alkalischer Passivierung geprüft wurden. Das Versuchsergebnis in Spalte 1 und Zeile 1 zeigt die Prüferergebnisse für ein Stahlblech ohne Passivierung.

[0062] Spalten 1-12 der Tabelle 5 zeigen jeweils die Korrosionsschutzergebnisse für die in den Tabellen 1 und 2 aufgeführten wässrigen Zusammensetzungen der ersten, sauren Passivierung. Zeilen 1-44 zeigen in Tabelle 5 die auf diese sauren Passivierungen jeweils aufgetragenen zweiten, alkalischen Passivierungen.

[0063] Die Zusammensetzungen der ersten, sauren Passivierung der Versuche 1, 5 und 7 wurden ohne Vanadium- oder Wolframverbindungen durchgeführt.

[0064] Die in Tabelle 5 dargestellten Ergebnisse wurden wie folgt bewertet:

- kein Korrosionsschutz: Standzeit im Salzsprühtest < 24 Stunden
- mäßiger Korrosionsschutz: Standzeit im Salzsprühtest >24 Stunden
- O durchschnittlicher Korrosionsschutz:  
Standzeit im Salzsprühtest >48 Stunden
- + guter Korrosionsschutz: Standzeit im Salzsprühtest >150 Stunden
- ++ hervorragender Korrosionsschutz:  
Standzeit im Salzsprühtest >360 Stunden (Weissrost),  
Standzeit im Salzsprühtest >720 Stunden (Rotrost)

[0065] Im Einzelnen zeigt sich im Vergleich der jeweils ersten Spalte in Tabelle 5 mit den weiteren Spalten, dass ohne erste, saure Passivierung auch mit einer ansonsten sehr gut wirksamen zweiten, alkalischen Passivierung bestenfalls ein durchschnittlicher Korrosionsschutz erreichbar ist. Andererseits zeigt sich, dass es zum Aufbau eines guten oder hervorragenden Korrosionsschutzes zwar von Bedeutung ist, dass eine saure Passivierung bereits vorab aufgetragen wurde, dass die Qualität des gemessenen Korrosionsschutzes für die erfindungsgemäße zweischichtige Passivierung jedoch eher von der Zusammensetzung der zweiten, alkalischen Passivierung abhängt. Dies lässt sich daraus ablesen, dass die Ergebnisse in einer Zeile (ausgenommen Spalte "ohne") jeweils gleich einzuordnen sind.

[0066] Weiter zeigt sich, dass Zusammensetzungen für die zweite, alkalische Passivierung, die ein silanmodifiziertes Lithiumpolysilikat enthalten, ganz überwiegend hervorragenden Korrosionsschutz bewirken, wenn sie auf eine saure Passivierung aufgetragen werden (Versuche 1-13 der zweiten Passivierung). Besonders gute Ergebnisse liefern erfindungsgemäße saure und alkalische Passivierungen, wenn die saure Passivierung Vanadium, Wolfram oder deren Verbindungen enthält. Aber auch die wässrigen alkalischen Zusammensetzungen aus einem mit mehreren Silanen modifizierten Silikat bewirken ganz überwiegend einen hervorragenden Korrosionsschutz auf der Unterlage einer sauren Passivierung.

[0067] Eine alkalische Passivierung, bei der kolloidales Silikat oder Wasserglas in Kombination mit Silan, also silanmodifiziert, eingesetzt werden, und die auf eine saure Passivierung aufgetragen ist, führt zu guten, teilweise auch hervorragenden Ergebnissen beim neutralen Salzsprühtest.

Tabelle 5 Ergebnisse der Korrosionsschutz-Prüfung

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50

		1. Passivierung												
		Variante												
		ohne	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2. Passivierung	ohne	--	-	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0
	1	-	-	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0
	2	0	0	++	++	++	++	++	0	++	++	++	++	++
	3	0	0	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+
	4	0	0	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+
	5	0	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
	6	0	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
	7	0	0	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+
	8	0	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
	9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	10	0	0	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+
	11	0	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
	12	0	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
	13	0	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
	14	-	-	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0
	15	0	0	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+
	16	0	0	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+
	17	0	0	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+
	18	0	-	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+
	19	0	0	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+
	20	0	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
	21	0	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
	22	0	-	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0
	23	0	0	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+
	24	0	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
	25	0	0	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+
	26	0	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
27	-	-	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0	

55

5	28	o	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
	29	o	o	+	+	+	+	+	o	+	+	+	+	+
	30	o	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
	31	o	-	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+
	32	o	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
10	33	o	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
	34	o	o	+	+	+	+	+	o	+	+	+	+	+
	35	o	-	o	o	o	o	o	-	o	o	o	o	o
15	36	o	o	+	+	+	+	+	o	+	+	+	+	+
	37	o	o	+	+	+	+	+	o	+	+	+	+	+
	38	o	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
20	39	o	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
	40	o	o	+	+	+	+	+	o	+	+	+	+	+
	41	o	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
	42	o	o	++	++	++	++	++	o	++	++	++	++	++
25	43	o	o	++	++	++	++	++	o	++	++	++	++	++
	44	o	o	++	++	++	++	++	o	++	++	++	++	++

30 **[0068]** Die gar nicht oder nur mit einer sauren oder mit einer alkalischen Passivierung versehenen Stahlbleche mit einer Oberfläche, die mit einer Zink-Eisen-Legierung beschichtet ist und auch die erfindungsgemäß mit einer ersten sauren Passivierung und einer zweiten alkalischen Passivierung versehenen, eine Zink-Eisen-Legierungs-  
 35 aufweisenden Stahlbleche wurden im neutralen Salzsprühtest wie vorstehend erläutert auf ihre Korrosionsbeständigkeit getestet. Ein Stahlblech mit einer Oberfläche aus einer Zink-Eisen-Legierung, jedoch ohne jegliche Beschichtung zeigt eine Korrosionsbeständigkeit von weniger als 24 Stunden (Versuch Spalte 1, Zeile 1: --). Zink-Eisen-legierungsbeschichtete Stahlbleche, die immerhin eine saure Passivierung erhalten hatten (Versuche der Zeile 1) oder die allein eine alkalische Passivierung erhalten hatten (Versuche der Spalte 1) weisen eine geringe bis durchschnittliche Korrosionsbeständigkeit im Salzsprühtest auf.

40 **[0069]** Stahlbleche mit einer Zink-Eisen-Legierungs-oberfläche, auf die sowohl eine erste, saure Passivierung als auch eine zweite, alkalische Passivierung aufweisend silanmodifizierte Silikate aufgetragen wurde, zeigen in der Regel mindestens guten, häufig aber hervorragenden Korrosionsschutz.

**[0070]** Besonders hervorzuheben sind die Ergebnisse für die unter Verwendung von Vanadium- und Wolframverbindungen hergestellten, sauer passivierten Substrate (Versuche 2-4, 6, 8-12), die dann erfindungsgemäß mit einer zweiten alkalischen Passivierung behandelt wurden.

45 **[0071]** Bei der Auswertung des Effekts, den die zweite alkalische Passivierung zum Korrosionsschutz beiträgt, zeigt sich, dass alkalische Passivierungen mit Lithiumpolysilikat überwiegend (Versuche Zeilen 1-13) hervorragenden Korrosionsschutz bieten, insbesondere dann, wenn Lithiumpolysilikat mit einem oder mehreren Silanen oder Siloxanen modifiziert wird.

50 **[0072]** Auch kolloidale Silikate bzw. Silikasole führen zu guter Korrosionsschutzbeständigkeit, insbesondere, wenn die kolloidalen Silikate in Verbindung mit Silanen oder Siloxanen modifiziert werden (Versuche Zeilen 28-39; 41, 44). Gleiches gilt für Silikate, die in Mischung mit mehreren Silanen oder Siloxanen gleichzeitig modifiziert werden. Hier werden ganz überwiegend hervorragende Ergebnisse im Salzsprühtest erzielt.

**[0073]** Aber auch die Wassergläser sind sehr gut zur Herstellung von wässrigen, alkalischen Passivierungslösungen geeignet; Passivierungen, die mit solchen Lösungen hergestellt wurden, zeigen insbesondere dann, wenn die eingesetzten Silikate mit Silanen oder Siloxanen modifiziert wurden, gute Korrosionsschutzergebnisse (Versuche 14-26; 42, 43).

55 **[0074]** Es ist hervorzuheben, dass diese Passivierungen, die guten bis hervorragenden Korrosionsschutz bieten, ohne Kobalt und ohne Chrom-VI-Verbindungen auskommen. Es ist weiter hervorzuheben, dass diese sauren und alkalischen Passivierungen im Wesentlichen VOC-frei aufgetragen und getrocknet werden können, nicht zuletzt, weil bevorzugt

vollständig hydrolysierte silanmodifizierte Silikate, insbesondere Polysilikate, eingesetzt werden.

[0075] Weiter zeigt sich, dass der Effekt der zweiten alkalischen Passivierung nicht von der Zusammensetzung der ersten, sauren Passivierung abhängt. Es zeigt sich vielmehr, dass in der Kombination einer sauren und einer alkalischen Passivierung auch ein guter bis sehr guter Korrosionsschutz auch dann erreicht werden kann, wenn z. B. wenige oder keine Vanadium- oder Wolframverbindungen oder Phosphonsäure in der sauren Passivierung enthalten sind.

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines mit einer Chrom-VI-freien und kobaltfreien Passivierung versehenen metallischen Substrats durch Aufbringen einer ersten sauren Passivierung und einer zweiten alkalischen Passivierung auf das metallische Substrat, **dadurch gekennzeichnet, dass** zum Herstellen der zweiten alkalischen Passivierung eine wässrige alkalische Zusammensetzung eingesetzt wird, die silanmodifizierte und/oder siloxanmodifizierte Silikate aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** mit der zweiten alkalischen Passivierung eine wässrige alkalische Zusammensetzung auf das Substrat aufgebracht wird, die ein silanmodifiziertes und/oder siloxanmodifiziertes Silikat mit einem Anteil von 1 Gewichts-% bis 99 Gewichts-% Silan aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** zum Herstellen der zweiten alkalischen Passivierung eine wässrige alkalische Zusammensetzung auf das metallische Substrat aufgebracht wird, die ein oder mehrere Silikate aus der Gruppe aufweist, die kolloidale Silikasole, Natrium-, Kalium-, Lithium- und Ammoniumsilikat, alle Silikate auch vorliegend als Polysilikate umfasst.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** zum Herstellen der zweiten alkalischen Passivierung eine wässrige alkalische Zusammensetzung aufgebracht wird, die Lithiumpolysilikat oder eine Mischung von Lithiumpolysilikat mit kolloidalen Silikasolen, Natrium-, Kalium- und/oder Ammoniumsilikat aufweist.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zum Herstellen der zweiten alkalischen Passivierung aufgebraachte wässrige alkalische Zusammensetzung ein vinyl-, amino- oder epoxyfunktionelles Silan und/oder ein Siloxan oder eine Mischung dieser Silane oder Siloxane aufweist.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zur Herstellung der zweiten alkalischen Passivierung aufgebraachte wässrige Lösung ein oder mehrere Silane aus der Gruppe aufweist, die Methacryloxymethyltriethoxysilan, Methacryloxymethyltriethoxysilan, 3-aminopropylmethyldiethoxysilan, 3-aminopropyltriethoxysilan, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilan, 3-glycidylxypropyltrimethoxysilan, Vinyltri-methoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Methyltrimethoxysilan sowie 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan sowie Siloxane umfasst.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zur Herstellung der zweiten alkalischen Passivierung eingesetzte wässrige alkalische Zusammensetzung Silikate, Silane, Siloxane, silanmodifizierte und/ oder siloxanmodifizierte Silikate aufweist, die in teilweise oder vollständig hydrolysierter Form eingesetzt werden.
8. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Substrat beschichtet wird, das eine metallische Oberfläche aufweist, aus der Gruppe, die eine Oberfläche aus Zink, Aluminium, einer Zink-Aluminiumlegierung, einer Zink-Eisen-Legierung oder einer Legierung von Zink oder Aluminium mit einem oder mehreren anderen Metallen umfasst.
9. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zweite alkalische Passivierung eine Schichtstärke von 10 nm bis 1 µm aufweist, bevorzugt von 20 nm bis 500 nm.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine erste saure Passivierung aufgebracht wird, die ggf. anschließend getrocknet wird, und dass auf die getrocknete, erste Passivierung eine zweite alkalische Passivierung aufgetragen wird.
11. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Herstellung der ersten, sauren Passivierung eine wässrige saure Zusammensetzung auf das Substrat aufgebracht

wird, die eine Chrom-(III)-Verbindung aufweist, die ausgewählt ist aus der Gruppe, Chrom-(III)-Sulfat, Chrom-(III)-Hydroxid, Chrom-(III)-Dihydrogenphosphat, Chrom-(III)-Chlorid, Chrom-(III)-Nitrat, Natriumchrom-(III)-Sulfat, Kaliumchrom-(III)-Sulfat und Chrom-(IIIB)-Salze organischer Säuren.

- 5 12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Herstellung der ersten, sauren Passivierung eine wässrige saure Zusammensetzung auf das Substrat aufgebracht wird, die eine Nitratverbindung aufweist.
- 10 13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Herstellung der ersten, sauren Passivierung eine wässrige saure Zusammensetzung auf das Substrat aufgebracht wird, die eine Fluorquelle aufweist, wobei als Fluorquelle eine Verbindung ausgewählt ist, aus der Gruppe, die umfasst Fluorwasserstoffsäure, Hexafluorantimontrifluorid, Hexafluorantimontrifluorid, Hexafluorantimontrifluorid, Natriumfluorid, Kaliumfluorid, Ammoniumfluorid, Natriumbifluorid, Kaliumbifluorid und Ammoniumbifluorid.
- 15 14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Herstellung der ersten, sauren Passivierung eine wässrige saure Zusammensetzung auf das Substrat aufgebracht wird, die eine oder mehrere Verbindungen der Metalle Molybdän, Vanadium oder Wolfram aufweist.
- 20 15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Herstellung der ersten, sauren Passivierung eine wässrige saure Zusammensetzung auf das Substrat aufgebracht wird, die eine oder mehrere der Verbindungen aus der Gruppe aufweist, die Kaliummolybdat, Natriummolybdat, Kaliumorthovanadat, Kaliummetavanadat, Natriumorthovanadat, Natriummetavanadat, Natriumwolframat, Natriumparawolframat und Vanadiumpentoxid umfasst.
- 25 16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Herstellung der ersten, sauren Passivierung eine wässrige saure Zusammensetzung auf das Substrat aufgebracht wird, die eine Phosphonsäure und/oder deren Derivate umfasst.
- 30 17. Verfahren nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Herstellung der ersten sauren Passivierung eine wässrige saure Zusammensetzung auf das Substrat aufgebracht wird, bei der eine oder mehrere Säuren eingesetzt werden aus der Gruppe, die umfasst (1-Hydroxyethan-1,1-diyl) Biphosphonsäure, 2-Phosphonbutan-1,2,4-tricarboxylsäure, Aminotrimethylenphosphonsäure, Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure oder Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure.
- 35 18. Verfahren nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Herstellung der ersten sauren Passivierung eine wässrige saure Zusammensetzung auf das Substrat aufgebracht wird, die Phosphonate einzeln oder in Mischung aufweist, aus der Gruppe, die umfasst, Tetranatrium (1-Hydroxyethan-1,1-diyl)biphosphonat, Tri-natrium (1-Hydroxyethan-1,1-diyl) biphosphonat, Pentanatrium-Ethylendiamintetramethylenphosphonat oder Heptanatrium-Diethylentriaminpentamethylenphosphonat.
- 40 19. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Herstellung der ersten sauren Passivierung eine wässrige saure Zusammensetzung auf das Substrat aufgebracht wird, die eines oder mehrere der Elemente oder deren Verbindungen aufweist, aus der Gruppe, die umfasst Molybdän, Mangan, Cer, Lanthan.
- 45 20. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erste saure Passivierung eine Schichtstärke von 10 nm bis 1 µm aufweist, bevorzugt bis 500 nm.
- 50 21. Wässrige saure Chrom-VI-freie und kobaltfreie Zusammensetzung zur Passivierung eines Substrats, aufweisend eine Chrom-(III)-Verbindung, eine Säure und eine Fluorquelle, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung eine oder mehrere Verbindungen der Metalle Molybdän, Vanadium oder Wolfram aufweist.
- 55 22. Wässrige saure Chrom-VI-freie und kobaltfreie Zusammensetzung nach Anspruch 21, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Verbindung der Metalle Vanadium oder Wolfram eine oder mehrere der Verbindungen aus der Gruppe eingesetzt sind, die Kaliummolybdat, Natriummolybdat, Kaliumorthovanadat, Kaliummetavanadat, Natriumorthovanadat, Natriummetavanadat, Natriumwolframat, Natriumparawolframat und Vanadiumpentoxid umfasst.
23. Metallisches Substrat mit einer Kobalt-freien Passivierung, aufweisend die Elemente Chrom, Fluor sowie mindestens

eines der Elemente der Gruppe, die Molybdän, Vanadium und Wolfram umfasst.

5

24. Metallisches Substrat mit einer Kobalt-freien Passivierung nach Anspruch 23, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Passivierung Metall-Sauerstoffverbindungen der Metalle Molybdän, Vanadium und/oder Wolfram aufweist.

25. Metallisches Substrat mit einer Kobalt-freien Passivierung nach Anspruch 23, aufweisend silanmodifiziertes und/oder siloxanmodifiziertes Silikat.

10

26. Metallisches Substrat nach mindestens einem der Ansprüche 23-25, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine erste Passivierungsschicht unmittelbar auf das Substrat aufgebracht ist, in der die Elemente Chrom, Fluor sowie mindestens eines der Elemente der Gruppe, Molybdän, Vanadium, Wolfram sowie metallische und Seltenerdelemente umfasst, detektierbar sind.

15

27. Metallisches Substrat nach Anspruch 26, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine zweite Passivierungsschicht auf die erste Passivierungsschicht aufgebracht ist, in der Silizium und/oder Natrium, Kalium oder Lithium detektierbar sind.

20

28. Metallisches Substrat nach mindestens einem der Ansprüche 23-27, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zweite Passivierungsschicht Silizium-Kohlenstoff-Bindungen aufweist.

29. Metallisches Substrat nach mindestens einem der Ansprüche 23-28, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erste Passivierungsschicht und die zweite Passivierungsschicht jeweils eine Schichtstärke von 10 nm bis 1  $\mu$ m aufweisen.

25

30. Metallisches Substrat nach mindestens einem der Ansprüche 23-29, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein metallisches Substrat mit einer Passivierung versehen ist, das eine Oberfläche aus Zink, Aluminium, Stahl, Eisen oder aus einer Zink- oder einer Aluminiumlegierung aufweist.

30

31. Vorrichtung zum Aufbringen einer mehrstufigen Passivierung auf ein Substrat aufweisend eine erste Auftragsvorrichtung zum Aufbringen einer ersten sauren Zusammensetzung zum Passivieren sowie eine zweite Auftragsvorrichtung zum Aufbringen einer zweiten, alkalischen Zusammensetzung zum Passivieren.

35

32. Vorrichtung nach Anspruch 31, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach einer Vorrichtung zum Aufbringen einer ersten sauren oder zweiten alkalischen Zusammensetzung zum Passivieren ein Trockner zum Entfernen von Flüssigkeit von der Oberfläche des Substrats vorgesehen ist.

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 14 15 5058

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 95/24517 A1 (UNIV CINCINNATI [US]) 14. September 1995 (1995-09-14) * Ansprüche; Beispiel 1 *	1-3,5-8,31	INV. C23C22/44 C23C22/34 C23C22/83
X	US 2006/054248 A1 (STRAUS MARTIN L [US]) 16. März 2006 (2006-03-16) * Absätze [0006] - [0024]; Beispiel 3C *	1,8,11,12,31	C23C22/60 C23C22/46
Y	GB 2 097 024 A (HOOKER CHEM & PLASTICS CORP) 27. Oktober 1982 (1982-10-27) * Seite 12, Zeile 7 - Seite 13, Zeile 31; Anspruch 8; Beispiele 7.3.1-7.3.6 *	1-20,25-32	
Y	US 6 478 886 B1 (KUNZ VOLKER [DE] ET AL) 12. November 2002 (2002-11-12) * Spalte 1, Zeile 35 - Spalte 3, Zeile 11; Beispiele 1,3 *	1-20,25-32	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C23C
Recherchenort <b>München</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>1. September 2014</b>	Prüfer <b>Mauger, Jeremy</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



Nummer der Anmeldung

EP 14 15 5058

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

**GEBÜHRENPFLICHTIGE PATENTANSPRÜCHE**

Die vorliegende europäische Patentanmeldung enthielt bei ihrer Einreichung Patentansprüche, für die eine Zahlung fällig war.

Nur ein Teil der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für jene Patentansprüche erstellt, für die keine Zahlung fällig war, sowie für die Patentansprüche, für die Anspruchsgebühren entrichtet wurden, nämlich Patentansprüche:

Keine der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Patentansprüche erstellt, für die keine Zahlung fällig war.

**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG**

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

Siehe Ergänzungsblatt B

Alle weiteren Recherchegebühren wurden innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Recherchenabteilung nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

Nur ein Teil der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf Erfindungen beziehen, für die Recherchegebühren entrichtet worden sind, nämlich Patentansprüche:

Keine der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen, nämlich Patentansprüche:

1-20, 25-32

Der vorliegende ergänzende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen (Regel 164 (1) EPU).



**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT  
DER ERFINDUNG  
ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung  
EP 14 15 5058

5

10

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

1. Ansprüche: 1-20, 25-32

15

Zweistufiges Passivierungsverfahren mit als zweite Stufe eine alkalische Passivierung in einer Zusammensetzung, die silanmodifizierte bzw. siloxanmodifizierte Silikate aufweist, sowie ein metallisches Substrat mit einer solchen Passivierung und eine Vorrichtung, die geeignet ist zur Herstellung der Passivierung

---

20

2. Ansprüche: 21-24

25

Saure Zusammensetzung zur Passivierung von Metallen enthaltend Chrom (III), Fluor und mindestens eine Verbindung der Metalle Molybdän, Vanadium oder Wolfram sowie ein metallisches Substrat mit einer solchen Passivierung.

---

30

35

40

45

50

55

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

EP 14 15 5058

5

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

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 01-09-2014.  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

10

01-09-2014

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9524517 A1	14-09-1995	AT 170932 T	15-09-1998
		AU 677121 B2	10-04-1997
		AU 2092795 A	25-09-1995
		BR 9507044 A	09-09-1997
		CA 2185163 A1	14-09-1995
		CN 1146217 A	26-03-1997
		DE 69504641 D1	15-10-1998
		DE 69504641 T2	18-02-1999
		DK 0749501 T3	07-06-1999
		EP 0749501 A1	27-12-1996
		ES 2123241 T3	01-01-1999
		IL 112919 A	06-12-1998
		JP H09510259 A	14-10-1997
		NZ 282955 A	27-05-1998
		PH 31635 A	12-01-1999
		PL 316253 A1	06-01-1997
		RO 117194 B	30-11-2001
RU 2110610 C1	10-05-1998		
US 5433976 A	18-07-1995		
WO 9524517 A1	14-09-1995		
ZA 9501876 A	07-03-1996		
-----			
US 2006054248 A1	16-03-2006	KEINE	
-----			
GB 2097024 A	27-10-1982	AU 541733 B2	17-01-1985
		AU 8263482 A	21-10-1982
		BR 8202218 A	29-03-1983
		CA 1228000 A1	13-10-1987
		DE 3213384 A1	09-12-1982
		FR 2504156 A1	22-10-1982
		GB 2097024 A	27-10-1982
		HK 85586 A	21-11-1986
		IT 1147842 B	26-11-1986
		NL 8201599 A	16-11-1982
		SE 457642 B	16-01-1989
SG 67686 G	27-03-1987		
-----			
US 6478886 B1	12-11-2002	AU 3515199 A	25-10-1999
		BR 9909333 A	12-12-2000
		DE 19814605 A1	07-10-1999
		DE 19980594 D2	13-06-2001
		EP 1070156 A1	24-01-2001
		ES 2328537 T3	13-11-2009
		PT 1070156 E	24-09-2009
		US 6478886 B1	12-11-2002
		WO 9951793 A1	14-10-1999

EPO FORM P/461

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

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

EP 14 15 5058

5

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

10

01-09-2014

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
<div style="border-top: 1px dashed black; margin-bottom: 5px;"></div>			

EPO FORM P0461

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

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- US 4578122 A [0003] [0004]
- DE OS3213384 A [0005]