

(19)



(11)

EP 3 093 370 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
17.01.2018 Patentblatt 2018/03

(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)

(21) Anmeldenummer: **16175371.0**

(22) Anmeldetag: **22.02.2013**

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

PRE-TREATMENT OF ZINC SURFACES BEFORE ZINC PHOSPHATING

PRÉTRAITEMENT DES SURFACES EN ZINC AVANT UNE ZINC - PHOSPHATATION

(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:
16.11.2016 Patentblatt 2016/46

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)
nach Art. 76 EPÜ:
13705479.7 / 2 817 434

(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:

FR-A- 1 496 683 FR-A- 1 538 274
FR-A1- 2 352 070 US-A- 3 444 007
US-A- 5 294 266

EP 3 093 370 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 einer Zinkphosphatierung auf Zinkoberflächen, bei der auf die Anwesenheit der Schwermetalle Ni und/oder Cu weitgehend verzichtet wird. 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 Lack-schichtaufbau.

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 Klebverfahren 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 Multimetalbauweise 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 Lackenthaftung 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 Füge-techniken 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 Lackenthaftung, 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.

[0002] 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 Stahlo-

berflächen 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 DE19733972 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.

[0003] Ebenso verfolgt die DE 10 2010 001 686 A1 die Passivierung von verzinkten Stahloberflächen unter Verwendung von alkalischen Zusammensetzungen enthaltend Eisen(III)-Ionen, Phosphatlionen 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.

[0004] 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.

[0005] 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 Hilfsmitteln.

[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] 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.

[0008] 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.

[0009] Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein 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 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 in Kontakt gebracht, und

iii) anschließend zur passivierenden nasschemischen Konversionsbehandlung 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 P₂O₅, und
- c) jeweils weniger als 0,1 g/L an ionischen Verbindungen der Metalle Nickel und Cobalt jeweils bezogen auf das metallische Element enthält.

[0010] 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 11 µS cm⁻¹ größer als 1 g/l ist.

[0011] 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.

[0012] 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.

[0013] 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 alkalischen 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.

[0014] Für eine hinreichend schnelle Kinetik der Vereisung aus wässriger Lösung sind solche alkalischen 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 alkalischen 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 alkalische Zusammensetzung vorzugsweise bei 50 g/l. Die Mengenangaben bezüglich der Eisen-Ionen in einer alkalischen 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 alkalischen Zusammensetzung bei.

[0015] In einem bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren ist das molare Verhältnis von Eisen-Ionen zu wasserlöslichen organischen Carbonsäuren gemäß Komponente b) und deren wasserlöslichen Salzen in der alkalischen Zusammensetzung 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 alkalische 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 alkalischen 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.

[0016] Des Weiteren hat sich herausgestellt, dass bestimmte organische Carbonsäuren und/oder deren Salze gemäß der Komponente b) in alkalischen 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 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 alkalische 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.

[0017] In diesem Zusammenhang ist eine alkalische Zusammensetzung zur Vorbehandlung metallischer Oberflächen, die Zinkoberflächen aufweisen, 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.

[0018] Die Oxosäuren von Phosphor oder Stickstoff gemäß Komponente c) der alkalischen Zusammensetzung haben reduzierende Eigenschaften und bewirken so eine schnelle und homogene Vereisung der mit der alkalischen Zusammensetzung in Kontakt gebrachten Zinkoberflächen. Bevorzugt werden dabei solche alkalischen 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.

[0019] In einem bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren beträgt das molare Verhältnis von Eisen-Ionen zu Oxosäuren von Phosphor oder Stickstoff gemäß Komponente c) und deren wasserlöslichen Salzen aus wirtschaftlichen Gründen in der alkalischen Zusammensetzung 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 alkalischen 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 alkalischen Zusammensetzung bezogen auf den Gesamtanteil an Komponenten c) zumindest 50 Mol.-%, besonders bevorzugt zumindest 80 Mol.-% beträgt.

[0020] Zur Erhöhung der Abscheidungsrate sind die Verbindungen gemäß Komponente c) einer alkalischen 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.

[0021] Für eine hinreichende Stabilität der alkalischen Zusammensetzung enthaltend Eisen-Ionen ist es zudem vorteilhaft 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.

[0022] Die alkalische Zusammensetzung enthält daher zur Stabilisierung vorzugsweise zusätzlich chelatisierende Komplexbildner mit Sauerstoff- und/oder Stickstoff-Liganden, die keine wasserlöslichen Carbonsäuren gemäß der Komponente b) der alkalischen Zusammensetzungen sind. Insbesondere bevorzugt sind in diesem Zusammenhang alkalische Zusammensetzungen, die als zusätzliche Komponente d) ein oder mehrere solcher Komplexbildner enthalten, 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.

[0023] Eine besonders effektive Formulierung der alkalischen 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.

[0024] Des Weiteren können in einer alkalischen 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.

[0025] Der pH-Wert der alkalischen Zusammensetzung ist vorzugsweise nicht größer als 11,0, besonders bevorzugt vorzugsweise nicht größer als 10,5, insbesondere bevorzugt nicht größer als 10,0.

[0026] Die alkalischen 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 alkalischen 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.

[0027] Zur Unterbindung von Ausfällungen ist es weiterhin bevorzugt, dass alkalische 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.

[0028] Die vorliegende Erfindung zeichnet sich ferner darin aus, dass einer alkalischen 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 alkalische 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.

[0029] Des Weiteren enthält die alkalische Zusammensetzung vorzugsweise weniger als 1 g/l an wasserlöslichen oder wasserdispersierbaren organischen Polymeren, da sich eine Verschleppung von polymeren Bestandteilen aus der Vorbehandlung zur Vereisung in die nachfolgenden Bäder zur nasschemischen Konversionsbehandlung nachteilig auf die Ausbildung der Konversionsschicht auswirken kann. Unter wasserlöslichen oder wasserdispersierbaren 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.

[0030] 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.

[0031] 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.

[0032] 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 Ziehfette und Korrosionsschutzöle, aufweisen.

[0033] Die Vereisung erfolgt im Schritt ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens, wobei die Art des In-Kontakt-bringens mit der alkalischen Zusammensetzung verfahrenstechnisch nicht auf eine bestimmte Methode beschränkt ist. Vorzugsweise werden die Zinkoberflächen durch Tauchen oder Spritzen mit der alkalischen Zusammensetzung zur Vereisung in Kontakt gebracht.

[0034] 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 alkalischen Zusammensetzung in Kontakt gebracht. Die alkalischen Zusammensetzungen bewirken, wie bereits geschildert, eine Vereisung der Zinkoberflächen. Die Ausbildung der Vereisung erfolgt dabei selbst-limitierend, 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 alkalischen Zusammensetzungen aufgrund des selbstlimitierenden Vereisung keine Schichtauflagen an Eisen deutlich oberhalb von 300 mg/m² bezogen auf das Element Eisen erzielt.

[0035] 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, insbesondere bevorzugt mehr als 100 mg/m², aber vorzugsweise nicht mehr als 250 mg/m² jeweils bezogen auf das Element Eisen realisiert vorliegen.

[0036] 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.

[0037] Die Vereisenung im Schritt ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorzugsweise außenstromlos durchgeführt, d.h. ohne Anlegen einer äußeren Spannungsquelle an das metallische Bauteil.

[0038] Im Schritt iii) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt nachfolgend dem Schritt ii) mit oder ohne dazwischenliegendem Spülschritt als passivierende nasschemische Konversionsbehandlung eine Zinkphosphatierung, wobei in der Zinkphosphatierung auf die Anwesenheit der Schwermetalle Ni und/oder Cu aufgrund der vorherigen Vereisenung der Zinkoberflächen des metallischen Bauteils im Schritt ii) weitgehend verzichtet werden kann. Die Vereisenung 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.

[0039] 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 zusammengefügt 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.

[0040] 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:

[0041] Der Einfluss verschiedener α -Aminosäuren hinsichtlich der Homogenität der Vereisenung nach dem In-Kontaktbringen von alkalischen Zusammensetzungen mit elektrolytisch verzinktem Stahl durch Tauchen ist in Tabelle 1 wiedergegeben.

[0042] Zunächst erhält man mit allen Zusammensetzungen (C1-C4) dünne Überzüge aus oxidischem und/oder metallischem Eisen auf den Zinkoberflächen ("Vereisenung"), wobei jedoch besonders homogene Beschichtungen speziell von Zusammensetzungen (C1; C5) enthaltend Glycin gebildet werden.

Tab.1

Alkalische Zusammensetzungen zur Vereisenung

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		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 Vereisenung:

++ homogene dunkelgraue Beschichtung

+ nahezu vollständige Bedeckung mit dunkelgrauer Beschichtung

(fortgesetzt)

Tab.1

Alkalische Zusammensetzungen zur Vereisung

Komponente:	C1	C2	C3	C4	C5
-------------	----	----	----	----	----

○ unvollständige Bedeckung mit dunkelgrauer bis bräunlicher Beschichtung

- inhomogene Bedeckung mit überwiegend hellgrauer bis bräunlicher Beschichtung

[0043] Die Konzentration der Aktivkomponenten in einer alkalischen 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).

[0044] Im Folgenden soll die Wirkung der Vereisung bei Verwendung alkalischer 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 Wechselklimatetest und Steinschlagtest wieder.

[0045] 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 ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$)

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

D. Aktivierung:

0,1 Gew.-% Fixodine® 50CF (Fa. Henkel)

Rest vollentsalztes Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$)

Behandlungsdauer bei 20 °C: 60 Sekunden

E1. Saure Passivierung:

0,34 g/L H_2ZrF_6

0,12 g/L Ammoniumbifluorid

0,08 g/L $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Rest vollentsalztes Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$)

pH-Wert 4

Behandlungsdauer bei 30 °C: 120 Sekunden

E2. Nickelfreie Phosphatierung:

0,13 Gew.-% Zink

0,09 Gew.-% Mangan

0,12 Gew.-% Nitrat

1,63 Gew.-% Phosphat

0,25 Gew.-% Hydroxylaminsulfat

0,02 Gew.-% Ammoniumbifluorid

0,10 Gew.-% H_2SiF_6

Rest vollentsalztes Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$)

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

E3. Nickelhaltige Phosphatierung (Triationen-Phosphatierung):

0,13 Gew.-%	Zink
0,09 Gew.-%	Mangan
0,10 Gew.-%	Nickel
0,32 Gew.-%	Nitrat
1,63 Gew.-%	Phosphat
0,25 Gew.-%	Hydroxylaminsulfat
0,02 Gew.-%	Ammoniumbifluorid
0,10 Gew.-%	H ₂ SiF ₆

Rest vollentsalztes Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$)

Freies Fluorid: 40 mg/L

Freie Säure: 1,3 Punkte (pH 3,6)

Gesamtsäure : 26,5 Punkte (pH 8,5)

Behandlungsdauer bei 50 °C : 180 Sekunden

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

[0046] Aus der Tabelle 2 geht deutlich hervor, dass die Vereisung in einer 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 in einem erfindungsgemäßen Verfahren 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 Triation-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.

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
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 cm ² 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 (300µl) zweier Standardlösungen von Eisen(III)-nitrat in 5 Gew.-%iger Salpetersäure, die zur Bestimmung der Absorptionswerte bei 25°C in die Messküvette enthaltend 5 ml einer 1,0 %igen Natrium-Thiocyanat-Lösung überführt wurden.					

Patentansprüche

1. Verfahren zur Vorbehandlung von verzinkten Stahloberflächen, **dadurch gekennzeichnet, dass** die verzinkten Stahloberflächen
 - ii) mit einer alkalischen Zusammensetzung 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 in Kontakt gebracht, und
 - iii) anschließend zur passivierenden nasschemischen Konversionsbehandlung 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 P₂O₅, und
 - c) jeweils weniger als 0,1 g/L an ionischen Verbindungen der Metalle Nickel und Cobalt jeweils bezogen auf das metallische Element enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der alkalischen Zusammensetzung im Schritt ii) zumindest 1 g/l, bevorzugt zumindest 2 g/l, jedoch insgesamt nicht mehr als 10 g/l an Eisen-Ionen enthalten sind.
3. Verfahren nach einem oder beiden der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der alkalischen Zusammensetzung im Schritt ii) 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. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der alkalischen Zusammensetzung im Schritt ii) 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. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der alkalischen Zusammensetzung im Schritt ii) 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. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der alkalischen Zusammensetzung im Schritt ii) 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. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der alkalischen Zusammensetzung im Schritt ii) als Komponente d) zusätzlich 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 enthalten sind.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der alkalischen Zusammensetzung im Schritt ii) 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.
9. Verfahren nach einem oder beiden der vorherigen Ansprüche 7 und 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der alkalischen Zusammensetzung im Schritt ii) 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.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der alkalischen Zusammensetzung im Schritt ii) der pH-Wert nicht größer als 11,0, vorzugsweise nicht größer als 10,5, besonders bevorzugt nicht größer als 10,0 ist.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der alkalischen Zusammensetzung im Schritt ii) 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.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** Schritt ii) außenstromlos erfolgt.

Claims

1. A method for pre-treating galvanized steel surfaces, **characterized in that** the galvanized steel surfaces are brought into contact
 - ii) with an alkaline composition having a pH of at least 8.5 containing
 - a) at least 0.01 g/l iron ions,
 - b) one or more water-soluble organic carboxylic acids which have at least one amino group in the α , β or γ position with respect to the acid group, and the water-soluble salts thereof,
 - c) one or more oxoacids of phosphorus or nitrogen and the water-soluble salts thereof, at least one phosphorus atom or nitrogen atom being present in a middle oxidation step, and
 - iii) are subsequently brought into contact with an acidic aqueous composition for a passivating wet-chemical conversion treatment, which composition has a pH in the range of from 2.5-3.6 and contains
 - a) 0.2 to 3.0 g/l zinc(II) ions,
 - b) 5.0 to 30 g/l phosphate ions, calculated as P_2O_5 , and
 - c) in each case less than 0.1 g/l of ionic compounds of the metals nickel and cobalt, based in each case

on the metal element.

2. The method according to claim 1, **characterized in that** the alkaline composition in step ii) contains at least 1 g/l, preferably at least 2 g/l, but in total no more than 10 g/l iron ions.
3. The method according to one or both of the preceding claims, **characterized in that**, in the alkaline composition in step ii), the molar ratio of iron ions to water-soluble organic carboxylic acids according to component b) and the water-soluble salts thereof is at least 1 : 12, preferably at least 1 : 8, but no greater than 2 : 1, preferably no greater than 1 : 1.
4. The method according to one or more of the preceding claims, **characterized in that**, in the alkaline composition in step ii), the water-soluble organic carboxylic acids according to component b) are selected from α -amino acids which, in addition to amino groups and carboxyl groups, preferably comprise only hydroxyl groups and are particularly preferably selected from lysine, serine, threonine, alanine, glycine, aspartic acid and/or glutamic acid.
5. The method according to one or more of the preceding claims, **characterized in that**, in the alkaline composition in step ii), the molar ratio of iron ions to oxoacids of phosphorus or nitrogen according to component c) and the water-soluble salts thereof is at least 1 : 10, preferably at least 1 : 6, but no greater than 3 : 1, preferably no greater than 2 : 1.
6. The method according to one or more of the preceding claims, **characterized in that**, in the alkaline composition in step ii), 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 the water-soluble salts thereof.
7. The method according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** the alkaline composition in step ii) additionally contains, as component d), one or more water-soluble α -hydroxy carboxylic acids, which comprise at least one hydroxyl group and one carboxyl group and are not water-soluble organic carboxylic acids according to component b), and the water-soluble salts thereof.
8. The method according to claim 7, **characterized in that**, in the alkaline composition in step ii), the molar ratio of iron ions to water-soluble α -hydroxy carboxylic acids according to component d) and the water-soluble salts thereof is at least 1 : 4, preferably at least 1 : 3, but no greater than 2 : 1, preferably no greater than 1 : 1.
9. The method according to one or both of the preceding claims 7 and 8, **characterized in that**, in the alkaline composition in step ii), the water-soluble α -hydroxy carboxylic acids according to component d) have no more than 8 carbon atoms and are preferably selected from polyhydroxy monocarboxylic acids and/or polyhydroxy dicarboxylic acids having at least 4 carbon atoms in each case, tartronic acid, glycolic acid, lactic acid and/or α -hydroxybutyric acid.
10. The method according to one or more of the preceding claims, **characterized in that**, in the alkaline composition in step ii), the pH value is no greater than 11.0, preferably no greater than 10.5, particularly preferably no greater than 10.0.
11. The method according to one or more of the preceding claims, **characterized in that**, in the alkaline composition in step ii), 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 the respective water-soluble salts thereof is greater than 1 : 1, preferably greater than 2 : 3.
12. The method according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** step ii) takes place without external current.

Revendications

1. Procédé de prétraitement de surfaces d'acier galvanisé, **caractérisé en ce que** les surfaces galvanisées
ii) sont mises en contact avec une composition alcaline ayant un pH d'au moins 8,5 contenant

- a) au moins 0,01 g/l d'ions fer,
- b) au moins un acide organique hydrosoluble présentant au moins un groupe amino en position α , β ou γ du groupe acide, ainsi que ses sels hydrosolubles,
- c) au moins un oxyacide du phosphore ou de l'azote ainsi que ses sels hydrosolubles, où au moins un atome de phosphore ou d'azote est dans un niveau d'oxydation intermédiaire, et

iii) sont ensuite mises en contact avec une composition acide aqueuse pour conversion passivante par voie humide, présentant un pH entre 2,5 et 3,6 et

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

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**est contenu dans la composition alcaline à l'étape ii) au moins 1 g/l, de préférence au moins 2 g/l, mais en tout pas plus de 10g/l d'ions fer.

3. Procédé selon une ou deux des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, dans la composition alcaline à l'étape ii), le rapport molaire des ions fer aux acides carboxyliques organiques hydrosolubles selon les composants b) et leurs sels hydrosolubles est au moins 1 : 12, de préférence au moins 1 : 8, mais pas plus que 2 : 1, de préférence pas plus que 1 : 1.

4. Procédé selon au moins une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, dans la composition alcaline à l'étape ii), 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 sont particulièrement préférentiellement choisis parmi la lysine, la sérine, la thréonine, l'alanine, la glycine, l'acide asparagique et/ou l'acide glutamique.

5. Procédé selon au moins une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, dans la composition alcaline à l'étape ii), le rapport molaire des ions fer aux oxyacides du phosphore ou de l'azote selon les composants c) et leurs sels hydrosolubles est au moins 1 : 10, de préférence au moins 1 : 6, mais pas plus que 3 : 1, de préférence pas plus de 2 : 1.

6. Procédé selon au moins une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, dans la composition alcaline à l'étape ii), les oxyacides du phosphore ou de l'azote selon les composants c) sont choisis parmi l'acide hyponitrique, l'acide nitreux, l'acide nitrique, l'acide hypophosphorique, l'acide hypodiphosphonique, l'acide (III,V) diphosphorique, l'acide phosphonique, l'acide diphosphonique et/ou l'acide hypophosphoreux, ainsi que leurs sels hydrosolubles.

7. Procédé selon au moins une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, sont contenus en plus dans la composition alcaline à l'étape ii), comme composants d), au moins un acide α -hydroxycarboxylique hydrosoluble présentant au moins un groupe hydroxyle et un groupe carboxyle et aucun acide carboxylique organique hydrosoluble selon les composants b), ainsi que leurs sels hydrosolubles.

8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que**, dans la composition alcaline à l'étape ii), le rapport molaire des ions fer aux acides α -hydroxycarboxyliques hydrosolubles selon les composants d) et leurs sels hydrosolubles est au moins 1 : 4, de préférence au moins 1 : 3, mais pas plus que 2 : 1, de préférence pas plus que 1 : 1.

9. Procédé selon une ou deux des revendications précédentes 7 et 8, **caractérisé en ce que**, dans la composition alcaline à l'étape ii), les acides α -hydroxycarboxyliques hydrosolubles selon les composants d) ne présentent pas plus de 8 atomes de carbone et sont choisis de préférence parmi des polyacides hydroxymonocarboniques et/ou des polyacides hydroxydicarboniques avec respectivement au moins 4 atomes de carbone, l'acide tartronique, l'acide glycolique, l'acide lactique et/ou l'acide α -hydroxybutyrique.

10. Procédé selon au moins une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, dans la composition alcaline à l'étape ii), le pH n'est pas supérieur à 11,0, de préférence pas supérieur à 10,5, particulièrement préférentiellement pas supérieur à 10,0.

11. Procédé selon au moins une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, dans la composition alcaline

à l'étape ii), les ions zinc ne sont pas contenus à une hauteur telle que le rapport des proportions molaires en ions zinc et fer à la proportion molaire en acides carboxyliques organiques hydrosolubles selon les composants b) et en acides α -hydroxycarboxyliques organiques hydrosolubles selon les composants d) et leurs sels hydrosolubles respectifs est supérieur à 1 : 1, de préférence supérieur à 2 : 3.

5

12. Procédé selon au moins une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'étape ii) se fait sans courant externe.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 19733972 A1 [0002]
- DE 19733972 [0002]
- DE 102010001686 A1 [0003]
- DE 102007021364 A1 [0004]
- FR 2352070 A1 [0005]
- US 3444007 A [0006]