

(19)



(11)

EP 3 502 311 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
26.06.2019 Patentblatt 2019/26

(51) Int Cl.:
C23C 22/08 (2006.01) C23C 22/34 (2006.01)
C23C 22/73 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **17208833.8**

(22) Anmeldetag: **20.12.2017**

(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
 Benannte Validierungsstaaten:
MA MD TN

(72) Erfinder:
 • **WAWRZYNIAK, Jerzy-Tadeusz**
40591 Düsseldorf (DE)
 • **EHMANN, Dalija**
40591 Düsseldorf (DE)
 • **BONGARTZ, Nils**
42781 Haan (DE)
 • **SENATORE, Matilde**
40225 Düsseldorf (DE)

(71) Anmelder: **Henkel AG & Co. KGaA**
40589 Düsseldorf (DE)

(54) **VERFAHREN ZUR KORROSIONSSCHÜTZENDEN UND REINIGENDEN VORBEHANDLUNG VON METALLISCHEN BAUTEILEN**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein mehrstufiges Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung von Bauteilen, die zumindest teilweise aus einem metallischen Werkstoff gefertigt ist, der überwiegend aus einem oder mehreren der Elemente Eisen, Zink und/oder Aluminium zusammengesetzt ist, bei dem die Bauteile zunächst mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung

(A) enthaltend wasserlösliche Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti und anschließend mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung (B) enthaltend Phosphat-Ionen und einen Beschleuniger in Kontakt gebracht werden. Das Verfahren eignet sich insbesondere zur Vorbehandlung vor einer Elektrotauchlackierung.

EP 3 502 311 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein mehrstufiges Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung von Bauteilen, die zumindest teilweise aus einem metallischen Werkstoff gefertigt ist, der überwiegend aus einem oder mehreren der Elemente Eisen, Zink und/oder Aluminium zusammengesetzt ist, bei dem die Bauteile zunächst mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung (A) enthaltend wasserlösliche Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti und anschließend mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung (B) enthaltend Phosphationen und einen Beschleuniger in Kontakt gebracht werden. Das Verfahren eignet sich insbesondere zur Vorbehandlung vor einer Elektrotauchlackierung.

[0002] Die korrosionsschützende Vorbehandlung metallischer Oberflächen vor einer nachfolgenden Lackierung wird im Stand der Technik je nach dem gewünschten Anforderungsprofil und der Art des aufzubringenden Lackes mit unterschiedlichen nasschemischen Behandlungsmethoden vorgenommen, die häufig auf der Konversion der Metalloberflächen mit einer homogenen passivierenden Überzug mit einem anorganischen Material beruhen, wobei das anorganische Material durch eine Beize des metallischen Substrates als schwerlösliche Verbindung eines Metall- und/oder Halbmetallelements kristallin oder amorph abgeschieden wird. Das Metall- und/oder Halbmetallelement des nach der Konversion der Metalloberfläche abgeschiedenen anorganischen Materials stammt dabei entweder überwiegend aus dem Metall des behandelten Substrates, wie bei der nicht-schichtbildenden Phosphatierung beispielsweise der Eisenphosphatierung, oder aus in der Beizlösung enthaltenen Aktivkomponenten dieser Metall- und/oder Halbmetallelemente, wie bei der schichtbildenden Phosphatierung beispielweise der Zinkphosphatierung. Als nicht-schichtbildend bezeichnet der Fachmann Phosphatierungen in deren Verlauf lediglich dünne amorphe, aber dennoch weitgehend homogenen Überzüge erzielt werden und die daher regelmäßig nur in Schichtauflagen von weniger als 1 g/m² bezogen auf PO₄ realisiert vorliegen. Demgegenüber stellt die schichtbildende Phosphatierung zumindest partiell kristalline Phosphatüberzüge bereit, deren Schichtauflage regelmäßig oberhalb von 1,5 g/m² liegt. Gerade die Phosphatierung ist verfahrenstechnisch sehr gut etabliert und auch heute noch trotz der aufwendigen Wiederaufbereitung des Phosphatierbades sowie des Spülwassers und der bei der Aufarbeitung entstehender Phosphatschlämme eine wichtige korrosionsschützende Vorbehandlungsmethode vor einer Elektrotauchlackierung von Bauteilen die aus metallischen Werkstoffen der Elemente Eisen, Zink und/oder Aluminium gefertigt sind. Dort wo das Anforderungsprofil hinsichtlich Korrosionsschutz und Lackhaftung an derartige, elektrotauchlackierte Werkstoffe weniger anspruchsvoll ist, wird häufig versucht eine nicht-schichtbildende Phosphatierung vorzunehmen, die insbesondere für Eisenwerkstoffe gute beherrscht wird und ho-

mogene dünne amorphe Überzüge liefert. Die nicht-schichtbildende Phosphatierung ist deutlich weniger materialintensiv ist und in der Aufbereitung des Phosphatierbades und des Spülwassers wegen der geringeren Phosphatfracht mit weniger Aufwand zu betreiben.

[0003] Die DE 44 17 965 A1 beschreibt eine solche Phosphatierlösung zur nicht-schichtbildenden Phosphatierung von Oberflächen aus Stahl, Zink und/oder Aluminium, wobei insbesondere auf den Eisenoberflächen Schichtauflagen der Phosphatierung im Bereich von 0,5-1 g/m² erzielt werden sollen, während auf Oberflächen der Werkstoffe, die überwiegend aus Zink und Aluminium zusammengesetzt sind, eine moderate, die Rauigkeit erhöhende Beize stattfindet, die für den nachfolgenden Lackschichtaufbau auf diesen Materialien zuträglich ist. Gemäß der DE 44 17 965 A1 enthält das Phosphatierbad zwingend gelöstes Phosphat, Nitrobenzolsulfonsäure als Beschleuniger sowie dort näher bestimmte Monocarbonsäuren. Die Phosphatierbäder können auch weitere Hilfsstoffe enthalten, beispielsweise freies und/oder komplexgebundenes Fluorid.

[0004] Gegenüber diesem Stand der Technik besteht nun zunächst die Aufgabe, den bei der nicht-schichtbildenden Phosphatierung anfallenden Phosphatschlamm und in Verfahren mit nachfolgender Elektrotauchlackierung die erforderliche Lackschichtdicke bei gleichbleibender Korrosionsbeständigkeit zu reduzieren. Ein weiterer bedeutender Aspekt besteht darin, die mit der nicht-schichtbildenden Phosphatierung erzielte Passivierung für eine nachträgliche Elektrotauchlackierung dahingehend zu verbessern, dass bei komplexeren Bauteilen der Lackumgriff in Bereiche des Bauteils, die vom elektrischen Feld der Elektrotauchlackierung weitestgehend abgeschirmt sind, erhöht wird.

[0005] Diese Aufgabe wird gelöst in einem Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung metallischer Oberflächen eines solchen Bauteils, das zumindest teilweise aus einem metallischen Werkstoff besteht ist, der überwiegend aus einen oder mehreren der Elemente Eisen, Zink und/oder Aluminium zusammengesetzt ist, umfassend die folgenden aufeinanderfolgenden Verfahrensschritte:

I) In-Kontakt-Bringen des Bauteils mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung (A) enthaltend mindestens eine wasserlösliche Verbindung der Elemente Zr und/oder Ti;

II) In-Kontakt-Bringen des Bauteils mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung (B) enthaltend Phosphationen und einen Beschleuniger.

[0006] Ein "metallischer Werkstoff" ist erfindungsgemäß dann überwiegend aus einen oder mehreren der Elemente Eisen, Zink und/oder Aluminium zusammengesetzt, wenn die Summe dieser Elemente im Werkstoff größer als 50 At.-%, vorzugsweise größer als 80 At.-% ist. Derartige Werkstoffe sind Stahl, Eisen, Zink, Aluminium, beispielsweise als Druckgusslegierung, aber auch

mit metallischen Überzügen in einer Schichtdicke von mindestens 1 µm plattierte Substrate, wobei dann der metallische Überzug ein Werkstoff im Sinne der vorliegenden Erfindung ist. Derartige Überzüge sind beispielsweise bei elektrolytisch- oder schmelztauchverzinkter Stahl, oder bei Plattierungen in Form von Zink (Z), Aluminium-Silizium (AS), Zink-Magnesium (ZM), Zink-Aluminium (ZA), Aluminium-Zink (AZ) oder Zink-Eisen (ZF) realisiert. Die Erfindung zeichnet sich dadurch aus, dass die genannten Werkstoffe mit einer vor Korrosion schützenden Passivierung versehen werden, die insbesondere auf denjenigen Werkstoffen, die überwiegend aus dem Element Eisen bestehen (sogenannte "Eisenwerkstoffe"), beispielsweise auf Stählen, einen hervorragenden Korrosionsschutz und Lackhaftgrund bieten. Als Stahl sind metallische Werkstoffe umfasst, deren Massenanteil an Eisen größer ist als der jedes anderen Elementes, und deren Kohlenstoffgehalt ohne Berücksichtigung von Carbiden kleiner als 2,06 Gew.-% ist. In einer besonderen Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Verfahren daher die korrosionsschützende Vorbehandlung metallischer Oberflächen eines Bauteils, das zumindest teilweise aus einem metallischen Werkstoff besteht, der überwiegend aus dem Element Eisen zusammengesetzt ist. Da im erfindungsgemäßen Verfahren jedoch auch Bauteile, die aus verschiedenen metallischen Werkstoffen bestehen, erfolgreich vorbehandelt werden können, zeichnet sich eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens dadurch aus, dass metallische Oberflächen solcher Bauteile vorbehandelt werden, die aus mehr als einem metallischen Werkstoff, der überwiegend aus einem oder mehreren der Elemente Eisen, Zink und/oder Aluminium zusammengesetzt ist, zusammengefügt sind (sogenannte "Verbundkonstruktion"), insbesondere solche Bauteile, die zumindest teilweise aus einem Eisenwerkstoff bestehen und in Verbundkonstruktion mit einem Werkstoff, der überwiegend aus einem oder beiden der Elemente Zink und/oder Aluminium zusammengesetzt ist, hergestellt sind.

[0007] Die gemäß der vorliegenden Erfindung behandelten Bauteile können alle beliebig geformten und ausgestalteten räumlichen Gebilde sein, die einem Fabrikationsprozess entstammen, insbesondere auch Halbzeuge wie Bänder, Bleche, Stangen, Rohre, etc. und Verbundkonstruktionen zusammengefügt aus vorgenannten Halbzeugen, wobei die Halbzeuge vorzugsweise durch Kleben, Schweißen und/oder Bördeln zur Verbundkonstruktion miteinander verbunden sind.

[0008] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird aufgrund der Konversionsbehandlung auf Basis der Elemente Zr und/oder Ti im Verfahrensschritt I) eine im Vergleich zur konventionellen nicht-schichtbildenden Phosphatierung insgesamt geringere Schlamm- und Korrosionsbildung bei der Serienbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen realisiert und gleichzeitig bessere Korrosions- und Lackhaftungswerte erzielt. Letztere führen bei nachfolgender Elektrotauchlackierung der erfindungsgemäß vorbehandel-

ten Bauteile zu einem deutlich verbessertem Umgriffsverhalten des Lackes oder bei gleichem Umgriff zu einer geringeren Schichtdicke des im elektrischen Feld abgeschiedenen Lackes. Auf diese Weise ist es bei gleichem verfahrenstechnischen Aufwand möglich, in vom elektrischen Feld abgeschirmten Bereichen des Bauteils die Lackbeschichtung und damit den Korrosionsschutz zu erhöhen, wobei im nicht vom elektrischen Feld abgeschirmten Bereichen des Bauteils geringere Lack-schichtdicken erzielt werden.

[0009] Für eine ausreichende Konversion der Metalloberflächen des Bauteils im Verfahrensschritt I) ist es vorteilhaft, wenn der Anteil an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti in der sauren wässrigen Zusammensetzung (A) des erfindungsgemäßen Verfahrens insgesamt mindestens 0,05 mmol/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,1 mmol/kg, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,2 mmol/kg beträgt, wobei aus wirtschaftlichen Gründen und zur Vermeidung des Überbeizens der Konversionschicht vorzugsweise insgesamt nicht mehr als 1,5 mmol/kg, besonders bevorzugt insgesamt nicht mehr als 1,0 mmol/kg, an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti in einer sauren wässrigen Zusammensetzung (A) des erfindungsgemäßen Verfahrens enthalten sind. Der Begriff "wasserlöslich" umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung Verbindungen, die bei 20 °C eine Löslichkeit in entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) von mindestens 1 g/kg aufweisen.

[0010] Geeignete Vertreter der wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti, die in der sauren wässrigen Zusammensetzung (A) enthalten sein können, sind Verbindungen, die in wässriger Lösung in Anionen von Fluorokomplexen dissoziieren. Solche bevorzugten Verbindungen sind beispielsweise H_2ZrF_6 , K_2ZrF_6 , Na_2ZrF_6 und $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ und die analogen Titan-Verbindungen. Auch fluorfreie Verbindungen der Elemente Zr oder Ti, insbesondere des Elements Zr, können als wasserlösliche Verbindungen erfindungsgemäß eingesetzt werden, beispielsweise $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ oder $\text{TiO}(\text{SO}_4)$. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Fluorometallate der Elemente Zr und/oder Ti sowie deren Fluorosäuren, besonders bevorzugt Hexafluorzirkonate und/oder Hexafluorotitanate sowie deren freie Säuren, in der sauren wässrigen Zusammensetzung enthalten. Die jeweiligen wasserlöslichen Verbindungen des Elements Zr sind erfindungsgemäß gegenüber den Verbindungen des Elements Ti bevorzugt einzusetzen.

[0011] Zusätzlich kann es vorteilhaft für eine schnelle Ausbildung einer homogenen Konversionsschicht sein, wenn die eine saure Zusammensetzung (A) im Verfahrensschritt I) des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Quelle für Fluorid-Ionen enthält. Als Quelle für Fluorid-Ionen ist jede anorganische Verbindung geeignet, die in Wasser gelöst oder dispergiert Fluorid-Ionen freizusetzen vermag. Eine bevorzugte Quelle für Fluorid-Ionen sind komplexe oder einfache Fluoriden. Unter einfachen

Fluoriden versteht der Fachmann Fluorwasserstoffsäure sowie deren Salze wie Alkalifluoride, Ammoniumfluorid oder Ammoniumbifluorid, während komplexe Fluoride erfindungsgemäß Koordinationsverbindungen darstellen, in denen Fluoride als Liganden eines oder mehrerer Zentralatome koordiniert vorliegen. Demgemäß sind bevorzugte Vertreter der komplexen Fluoride, die zuvor genannten Fluor-haltigen Komplexverbindungen der Elemente Zr und/oder Ti.

[0012] Der Anteil an Verbindungen, die eine Quelle für Fluorid-Ionen darstellen, ist in einer sauren wässrigen Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt mindestens so groß, dass eine Menge an freiem Fluorid von mindestens 1 mg/kg, besonders bevorzugt von mindestens 10 mg/kg, jedoch vorzugsweise von nicht mehr 100 mg/kg in der sauren wässrigen Zusammensetzung (A) resultiert. Der freie Fluorid-Gehalt wird mittels kalibrierter Fluorid-sensitiver Elektrode direkt in der sauren wässrigen Zusammensetzung (A) bei 20 °C bestimmt. Wenn im Folgenden auf den freien Fluorid-Gehalt abgestellt wird, so ist dieser stets in analoger Weise unmittelbar in der betreffenden Zusammensetzung zu bestimmen.

[0013] Weiterhin ist für eine optimale Konversion insbesondere der Oberflächen von Eisenwerkstoffen, durch das In-Kontakt-Bringen mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung (A) bevorzugt, wenn das molare Verhältnis von Gesamtfluorid-Gehalt zur Gesamtmenge der Elemente Zr und/oder Ti größer als 4,5, vorzugsweise größer als 5,0, besonders bevorzugt größer als 5,5 ist. Der Gesamtfluorid-Anteil wird mit einer Fluorid-sensitiven Elektrode in einem TISAB gepufferten aliquoten Teil einer sauren wässrigen Zusammensetzung (A) des erfindungsgemäßen Verfahrens bei 20 °C bestimmt (TISAB: "Total Ionic Strength Adjustment Buffer"), wobei das volumenbezogene Mischungsverhältnis von Puffer zum aliquoten Teil der sauren wässrigen Zusammensetzung (A) 1 : 1 ist. Der TISAB Puffer wird hergestellt durch Auflösung von 58 g NaCl, 1 g Natriumcitrat und 50 ml Eisessig in 500 ml entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) und Einstellen eines pH-Wertes von 5,3 mittels 5 N NaOH sowie Auffüllen auf ein Gesamtvolumen von 1000 ml wiederum mit entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$). Wenn im Folgenden auf den Gesamtfluorid-Gehalt abgestellt wird, so ist dieser stets in analoger Weise für die betreffende Zusammensetzung zu bestimmen.

[0014] Eine erste Konversion der Metalloberfläche des erfindungsgemäß vorzubehandelnden Bauteils mit einer korrosionsschützenden Beschichtung auf Basis der Elemente Zr und/oder Ti erfolgt in der sauren wässrigen Zusammensetzung (A). Hier ist für optimale Prozessergebnisse erforderlich, dass eine Balance zwischen Beiz- und Abscheidungsrate eingestellt ist, die zu Beschichtungen führt, die für die nachfolgende nicht-schichtbildende Phosphatierung bestens geeignet sind. Hierbei hat sich herausgestellt, dass der pH-Wert der sauren wässrigen Zusammensetzung (A) im Verfahrensschritt (I) vorzugsweise kleiner als 5,8, besonders bevorzugt kleiner als

5,2, jedoch vorzugsweise nicht kleiner als 3,9, besonders bevorzugt nicht kleiner als 4,2 ist, da bereits geringe Beizraten ausreichen, um eine ausreichende Konversion der Metalloberflächen herbeizuführen. Allerdings ist für die Bereitstellung homogener Konversionsbeschichtungen eine gewisse Beizrate zum Aufbau einer alkalischen Diffusionsschicht auf den Metalloberflächen erforderlich, innerhalb der die Präzipitation der Schichtbestandteile stattfindet. In diesem Zusammenhang sind erfindungsgemäß solche Verfahren bevorzugt, in denen die saure wässrige Zusammensetzung (A) einen freien Säuregehalt von mindestens 1 Punkt aufweist, jedoch besonders bevorzugt von weniger als 5 Punkten aufweist. Die freie Säure wird dadurch bestimmt, dass man 2 ml der sauren wässrigen Zusammensetzung (A) auf 50 ml mit entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) verdünnt, mit 0,1 N Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 4,0 titriert. Der Verbrauch an Säurelösung in ml gibt die Punktzahl der freien Säure an. Wenn im Folgenden auf den freien Säuregehalt in Punkten abgestellt wird, so ist dieser stets in analoger Weise für die betreffende Zusammensetzung zu bestimmen.

[0015] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die saure wässrige Zusammensetzung (A) zur Beschleunigung der Konversion der Metalloberflächen, die mit der sauren Zusammensetzung (A) im Verfahrensschritt (I) in Kontakt gebracht werden, zusätzlich mindestens eine wasserlösliche Verbindung, die eine Quelle für Kupfer-Ionen darstellt, vorzugsweise in Form eines wasserlöslichen Salzes, beispielsweise Kupfersulfat, Kupfernitrat und Kupferacetat. Die Anwesenheit von Kupfer-Ionen ist auch vorteilhaft für die korrosionsschützenden Eigenschaften der im Zuge der Konversion auf den metallischen Oberflächen der Bauteile entstehenden Konversionsbeschichtung. Der Gehalt an Kupfer-Ionen aus wasserlöslichen Verbindungen beträgt in der sauren wässrigen Zusammensetzung (A) hierfür vorzugsweise mindestens 0,001 g/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,005 g/kg. Jedoch liegt der Gehalt an Kupfer-Ionen vorzugsweise nicht oberhalb von 0,1 g/kg, besonders bevorzugt nicht oberhalb von 0,05 g/kg, da anderenfalls die Abscheidung elementaren Kupfers gegenüber der Konversionschichtbildung zu dominieren beginnt.

[0016] Weiterhin ist erfindungsgemäß für eine schnelle und reproduzierbare Konversion der Metalloberflächen bevorzugt, wenn die saure wässrige Zusammensetzung (A) in erfindungsgemäßen Verfahren zusätzlich mindestens eine wasserlösliche Verbindung enthält, die ein Standardreduktionspotential bei pH 0 oberhalb von +0,2 V (SHE) aufweist. Das Standardreduktionspotential eines Redoxpaares $E^\circ(\text{Ox/Red})$ ist im Sinne der vorliegenden Erfindung definiert als die elektrochemische Spannung zwischen der elektrochemischen Halbzelle enthaltend das Redoxpaar jeweils mit der thermodynamischen Aktivität von 1 bei pH=0 und der Halbzelle der Standardwasserstoffelektrode (SHE) bei einer Temperatur der Elektrolyte in den Halbzellen von 25 °C. Wasserlösliche

Verbindungen, die ein solches Standardreduktionspotential aufweisen, sind vorzugsweise ausgewählt ist aus anorganischen Stickstoffverbindungen, besonders bevorzugt aus Salpetersäure und/oder Salpetriger Säure sowie deren Salze. Der Anteil an wasserlöslichen Verbindungen zur Beschleunigung der Konversionsschichtbildung liegt vorzugsweise bei zumindest 1 mmol/kg, vorzugsweise bei zumindest 10 mmol/kg, jedoch aus Gründen der Wirtschaftlichkeit vorzugsweise bei weniger als 200 mmol/kg bezogen auf die saure wässrige Zusammensetzung (A).

[0017] Zusätzlich kann die saure wässrige Zusammensetzung (A) im Verfahrensschritt (I) mindestens eine aliphatische gesättigte Polyhydroxy-Verbindungen, die mindestens 4, aber nicht mehr als 8 Kohlenstoffatome aufweist, enthalten. Hierüber vermag die saure wässrige Zusammensetzung (A) die Oberflächen des Bauteils von organische Verunreinigungen zu befreien, ohne die Konversionsschichtbildung negativ zu beeinflussen. Damit werden erfindungsgemäße Verfahren zugänglich, die im Verfahrensschritt (I) eine reinigende Wirkung entfalten und daher ggf. nicht auf eine vorhergehende Reinigungsstufe zurückgreifen müssen.

[0018] Die in diesem Zusammenhang mit einzusetzende aliphatische Polyhydroxy-Verbindung ist eine aliphatische Verbindung mit mehr als zwei Hydroxyl-Gruppen, vorzugsweise mehr als drei Hydroxyl-Gruppen, wobei vorzugsweise zumindest zwei Hydroxyl-Gruppen über nicht mehr als zwei Kohlenstoffatome miteinander verbunden sind ("vicinale Hydroxyl-Gruppen"). Besonders bevorzugt sind als Polyhydroxy-Verbindungen Alditole, die wiederum vorzugsweise nicht mehr als 6 Kohlenstoffatome aufweisen und besonders bevorzugt ausgewählt sind aus Erythrit, Threitol, Xylitol, Arabitol, Ribitol, Mannitol oder Sorbit, und insbesondere bevorzugt Sorbit darstellen.

[0019] Zur Verbesserung der Reinigungsleistung enthält eine bevorzugte saure wässrige Zusammensetzung (A) enthaltend die Polyhydroxy-Verbindung vorzugsweise zusätzlich mindestens ein aliphatisches Diol, das mindestens 4 Kohlenstoffatome, jedoch nicht mehr als 10 Kohlenstoffatome aufweist. Bevorzugt sind die zuvor genannten aliphatischen Diole ausgewählt aus Diolen, deren Hydroxylgruppen über nicht mehr als 3 Kohlenstoffatome miteinander verbunden sind, und besonders bevorzugt aus acyclischen Alkandiolen, die nicht mehr als 8 Kohlenstoffatome, jedoch vorzugsweise mindestens 5 Kohlenstoffatome aufweisen, und insbesondere bevorzugt 2-Methylpentan-2,4-diol darstellen.

[0020] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die saure wässrige Zusammensetzung (A) im Verfahrensschritt (I) mindestens 0,01 Gew.-% der aliphatischen gesättigten Polyhydroxy-Verbindung und ggf. mindestens 0,003 Gew.-% des aliphatischen Diols.

[0021] Eine hervorragende Reinigungsleistung wird erzielt, wenn das massenbezogene Verhältnis von zuvor genannten Polyhydroxy-Verbindungen zu zuvor genannten aliphatischen Diolen mindestens 0,4 beträgt. Eine solche relative Mindestmenge an Polyhydroxy-Ver-

bindungen ist in sauren wässrigen Zusammensetzungen (A) daher im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt. Besonders bevorzugt beträgt das vorgenannte Verhältnis mindestens 1,0, insbesondere bevorzugt mindestens 2,0. Bei zu hohen relativen Anteilen an den zuvor genannten Polyhydroxy-Verbindungen kann bei ansonsten gleichbleibender Gesamtmenge an Aktivkomponenten die gute Reinigungsleistung nicht aufrechterhalten werden und auch die gleichzeitige Konversion der Metalloberfläche büßt an Homogenität ein. Dementsprechend ist im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, dass das massenbezogene Verhältnis von zuvor genannten Polyhydroxy-Verbindungen zu zuvor genannten Diolen in der bevorzugten sauren wässrigen Zusammensetzung (A) nicht größer als 20,0, besonders bevorzugt nicht größer als 10,0, ganz besonders bevorzugt nicht größer als 6,0 ist.

[0022] Insoweit das In-Kontakt-Bringen des Bauteils mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung (A) erfolgt, die zusätzlich die zuvor genannte Mischung aus aliphatischen Diolen und aliphatischen gesättigten Polyhydroxy-Verbindungen enthält, kann auf einen vorausgehenden Reinigungsschritt gänzlich verzichtet werden. In einer bevorzugten Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt daher unmittelbar vor dem In-Kontakt-Bringen des Bauteils mit der bevorzugten sauren wässrigen Zusammensetzung (A) enthaltend die zuvor genannte Mischung aus aliphatischen Diolen und aliphatischen gesättigten Polyhydroxy-Verbindungen im Verfahrensschritt (II) keine nasschemische Reinigung des Bauteils, insbesondere dann nicht, wenn das In-Kontakt-Bringen durch Aufsprühen oder Aufspritzen erfolgt.

[0023] Eine nasschemische Reinigung ist erfindungsgemäß eine Reinigung durch In-Kontakt-Bringen mit einer Wasser basierten Zusammensetzung, die insgesamt zumindest 0,1 Gew.-% an Tensiden und/oder Netzmitteln enthält, wobei Tenside und/oder Netzmittel alle organischen Verbindungen umfassen, die die Oberflächenspannung von Wasser bei 20 °C und einem Anteil von 0,1 Gew.-% bestimmt mit der Wilhelmy-Platten-Methode erniedrigen.

[0024] Ein bedeutender Vorteil eines erfindungsgemäßen Verfahrens, das auf dem In-Kontakt-Bringen mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung (A) enthaltend zusätzlich eine Mischung aus aliphatischen Diolen und aliphatischen gesättigten Polyhydroxy-Verbindungen beruht, besteht darin, dass eine Reinigung der metallischen Oberflächen des Bauteils von Hilfsmitteln auf Basis organischer Verbindungen wie Korrosionsschutzölen, Schneidölen und Kühlschmierstoffen aus vorgelagerten Fertigungsstufen bereits bei relativ niedrigen Arbeitstemperaturen gelingt. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt das In-Kontakt-Bringen der sauren wässrigen Zusammensetzung (A) daher bei einer Temperatur der Zusammensetzung von weniger als 40°C, besonders bevorzugt von weniger als 35°C, insbesondere bevorzugt von weniger als 30°C, jedoch vorzugsweise von mindestens

20°C. Weiterhin ist in diesem Zusammenhang bevorzugt, dass das In-Kontakt-Bringen der sauren wässrigen Zusammensetzung (A) im erfindungsgemäßen Verfahren durch Aufspritzen oder Aufspritzen erfolgt, besonders bevorzugt durch Aufspritzen, insbesondere bevorzugt bei einem Spritzdruck von mindestens 1 bar, um eine optimale Reinigung und schnelle Konversion der Metalloberflächen zu erzielen.

[0025] Im Verfahrensschritt (I) soll eine erste Konversion der Metalloberflächen mit einer temporär vor Korrosion schützenden Beschichtung erfolgen, die ihrerseits lediglich eine dünne amorphe nahezu vollständig anorganische Beschichtung auf Basis der Elemente Zr und/oder Ti darstellt, und ggf. eine Reinigung des Bauteils. Eigenschaften eines Lackprimers sollen daher im Zuge des Verfahrensschrittes (I) nicht mitverliehen werden. Daher sind in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens insgesamt weniger als 1 g/kg, besonders bevorzugt weniger als 0,2 g/kg an organischen Polymeren in der sauren wässrigen Zusammensetzung (B) enthalten. Organische Polymere in diesem Sinne weisen ein Molekulargewicht von zumindest 1.000 g/mol bestimmt anhand von Molekulargewichtsverteilungskurven gemessen mit Gelpermeationschromatographie (GPC) mit RI-Detektor nach Kalibrierung mittels Polystyrol-Standards nach Eluation mit Tetrahydrofuran bei einer Temperatur des Eluats im Detektors von 40 °C auf.

[0026] Weiterhin ist bevorzugt, dass die saure wässrige Zusammensetzung (A) im Verfahrensschritt (I) "phosphatfrei" und/oder "chromfrei" ist. Erfindungsgemäß ist eine Zusammensetzung dann "phosphatfrei", wenn der Anteil an in Wasser gelösten Phosphaten kleiner als 100 mg/kg, vorzugsweise kleiner als 20 mg/kg berechnet als Menge an Phosphor ist. Erfindungsgemäß ist eine Zusammensetzung "chrom(VI)-frei", wenn der Anteil an in Wasser gelösten Verbindungen des Elements Chrom in der Oxidationsstufe +VI kleiner als 100 mg/kg, vorzugsweise kleiner als 20 ppm ist.

[0027] Vorzugsweise unmittelbar nach dem In-Kontakt-Bringen des Bauteils mit der sauren wässrigen Zusammensetzung (A) im Verfahrensschritt (I) - mit oder ohne dazwischenliegendem Spül- und/oder Trocknungsschritt, vorzugsweise mit Spülschritt, jedoch besonders bevorzugt ohne Trocknungsschritt - erfolgt im erfindungsgemäßen Verfahren das In-Kontakt-Bringen mit der sauren wässrigen Zusammensetzung (B) im Verfahrensschritt (II) zur nicht-schichtbildenden Phosphatierung. Die beiden nasschemischen Verfahrensschritte (I) und (II) können in einer besonders optimierten Prozessfolge und daher in einem besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren auch unmittelbar aufeinander folgen, ohne dass ein dazwischenliegender Spülschritt oder auch ein dazwischenliegender Trocknungsschritt erfolgt.

[0028] Ein "Spülschritt" im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet einen Vorgang, der allein dazu bestimmt ist, Aktivkomponenten aus einem unmittelbar vo-

rausgegangenem nasschemischen Behandlungsschritt, die in einem dem Bauteil anhaftenden Nassfilm gelöst vorliegen, mittels einer Spüllösung von der Oberfläche des Bauteils möglichst weitgehend zu entfernen, ohne dass die zu entfernenden Aktivkomponenten durch andere ersetzt werden. Aktivkomponenten in diesem Zusammenhang sind einer Flüssigphase enthaltene Bestandteile, die eine analytisch nachweisbare Belegung der Metalloberflächen des Bauteils mit elementaren Bestandteilen der Aktivkomponenten bewirken.

[0029] Ein "Trocknungsschritt" im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet einen Vorgang, bei dem die einen Nassfilm aufweisenden Oberflächen des metallischen Bauteils unter Zuhilfenahme technischer Maßnahmen getrocknet werden sollen, bspw. Zuführung thermischer Energie oder Überleiten eines Luftstromes.

[0030] Die im Verfahrensschritt (II) durch In-Kontakt-Bringen mit der Zusammensetzung (B) erzeugte Modifizierung der metallischen Oberflächen des Bauteils bedingt eine Belegung mit Phosphaten. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird auf keiner der metallischen Oberflächen des Bauteils eine Belegung mit Phosphaten erzielt, die zu einem Schichtgewicht von mehr als 1 g/m², besonders bevorzugt von weniger als 0,8 g/m², berechnet als PO₄ führt (sogenannte "nicht-schichtbildende Phosphatierung"). Jedoch wird bevorzugt auf zumindest einer der metallischen Oberflächen, insbesondere auf einer Oberfläche eines Eisenwerkstoffes, ein Schichtgewicht von zumindest 0,1 g/m², besonders bevorzugt von zumindest 0,2 g/m² erzielt. Schichtgewicht an Phosphaten wird erfindungsgemäß bestimmt nach Ablösen der Phosphatbelegung mit wässriger 5 Gew.-% CrO₃ Beizlösung bei 25 °C für 5 Minuten und Bestimmung des Phosphorgehaltes in derselben Beizlösung mit Plasma-gekoppelter optischer Emissionsspektroskopie (ICP-OES). Für höhere Schichtgewichte kann beispielsweise die Behandlungstemperatur, die Behandlungsdauer oder die Konzentration der Phosphat-Ionen oder des Beschleunigers erhöht werden.

[0031] Als in der Zusammensetzung (B) enthaltender Beschleuniger können im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise wasserlösliche organische oder anorganische Verbindungen eingesetzt werden, deren Standardreduktionspotential größer als +0,2 V (SHE) ist.

[0032] Geeignete Beschleuniger sind vorzugsweise ausgewählt aus organischen oder anorganischen Verbindungen enthaltend zumindest ein Nichtmetallatom ausgewählt aus Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff, Schwefel, Chlor und/oder Brom in einer Oxidationsstufe, die nicht der niedrigsten möglichen des jeweiligen Elements entspricht, oder zumindest ein Oxoanion eines Elements der Nebengruppe VIB oder VIIB des Periodensystems. Die Oxidationsstufe eines Atoms, das Bestandteil einer Verbindung ist, ist im Sinne der vorliegenden Erfindung definiert als diejenige hypothetische Ladung des Atoms, die es inne hätte, wenn nur diejenigen Bindungselektronen dem Atom vollständig zugerechnet würden, die mit

Atomen geteilt werden, die eine niedrigere Elektronegativität besitzen, während Bindungselektronen, die mit Atomen gleicher Elektronegativität geteilt werden, unter Annahme einer homolytischen Bindungstrennung dem Atom zugerechnet würden, wobei die generellen IUPAC Regeln für die Festlegung der Oxidationsstufe Anwendung finden ("Oxidation State", IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, Gold Book, Version 2.3.3, Seite 1049).

[0033] Bevorzugte Beschleuniger auf Basis von Nichtmetallatomen ausgewählt aus Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff, Schwefel, Chlor und/oder Brom in einer Oxidationsstufe, die nicht der niedrigsten möglichen des jeweiligen Elements entspricht, sind Nitrate, Chlorate, Bromate, aromatische Nitroverbindungen wie beispielsweise Nitrobenzolsulfonsäure, insbesondere m-Nitrobenzolsulfonsäure, Nitroarginin, 5-Nitro-2-furfurylidendicarbonsäure, N-Methylmorpholin-N-Oxid, Hydroxylamin, Nitroguanidin, Wasserstoffperoxid. Bevorzugte Beschleuniger auf Basis der Oxoanionen eines Elements der Nebengruppe VIB oder VIIB des Periodensystems sind ausgewählt aus Molybdaten, Wolframaten und/oder Manganaten, besonders bevorzugt aus Molybdaten und/oder Wolframaten. Um eine ausreichende Belegung mit einer dünnen Phosphatbeschichtung insbesondere auf den Oberflächen von Werkstoffes, die überwiegend aus Eisen zusammengesetzt sind, herbeizuführen ist es vorteilhaft Zusammensetzungen (B) einzusetzen, die vorzugsweise insgesamt mindestens 0,1 mmol/kg, besonders bevorzugt insgesamt mindestens 0,2 mmol/kg, ganz besonders bevorzugt insgesamt mindestens 0,4 mmol/kg an Beschleunigern enthalten, jedoch vorzugsweise insgesamt nicht mehr als 5 mmol/kg, besonders bevorzugt insgesamt nicht mehr als 2 mmol/kg, ganz besonders bevorzugt insgesamt nicht mehr als 1 mmol/kg an Beschleunigern.

[0034] Im erfindungsgemäßen Verfahren sollte der Anteil an Phosphaten in der Zusammensetzung eine ausreichende Bedeckung zumindest der Oberflächen der Werkstoffe, die überwiegend aus Eisen zusammengesetzt sind, bewirken. Hierfür ist es bevorzugt, dass die Zusammensetzung (B) mindestens 0,5 g/kg, besonders bevorzugt mindestens 1 g/kg an Phosphat-Ionen enthält. Vorzugsweise ist für eine ressourcenschonende Fahrweise, die auch der Schlamm Bildung in dieser der ersten Konversionsbehandlung nachfolgenden nasschemischen Behandlungsstufe vorbeugt, bevorzugt, dass die Zusammensetzung (B) nicht mehr als 10 g/kg, besonders bevorzugt nicht mehr als 4 g/kg an Phosphat-Ionen enthält.

[0035] Weiterhin hat sich für ein homogenes Beschichtungsergebnis als vorteilhaft erwiesen, wenn die Zusammensetzung (B) zusätzlich Komplexbildner vorzugsweise ausgewählt aus α -Hydroxycarbonsäuren, vorzugsweise mit zumindest 4, aber nicht mehr als 8 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt ausgewählt aus Zitronensäure, Weinsäure und/oder Gluconsäure sowie deren wasserlösliche Salze enthält.

[0036] Eine geringe Menge an gelösten Eisen-Ionen kann in der Zusammensetzung vorteilhaft für eine homogene nicht-schichtbildende Phosphatierung sein, die dann einen Überzug enthaltend Eisenphosphat aufweist. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sind daher in der Zusammensetzung (B) zumindest 10 mg/kg, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 100 mg/kg, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 50 mg/kg an Eisen-Ionen enthalten. Dies gilt insbesondere für die Behandlung metallischer Bauteile, die zumindest teilweise aus einem Eisenwerkstoff bestehen.

[0037] Als vorteilhaft für eine hinreichende Beize gilt ein pH-Wert der Zusammensetzung (B) von kleiner als 6,0, besonders bevorzugt vorzugsweise kleiner als 5,2. Die Beizwirkung der Zusammensetzung (B) ist im erfindungsgemäßen Verfahren mit jedoch der vorhergehenden Konversionsbehandlung auf Basis der Elemente Zr und/oder Ti abzustimmen, so dass der pH-Wert der Zusammensetzung vorzugsweise nicht kleiner als 4,0, besonders bevorzugt nicht kleiner als 4,4, und ganz besonders bevorzugt nicht kleiner als 4,8 ist, um die Korrosion der Konversionsbeschichtung zu minimieren.

[0038] In diesem Zusammenhang stellt auch die Gesamtsäure der Zusammensetzung (B) einen wichtigen Regelungsparameter dar. Diese sollte zur Bereitstellung einer gewissen Pufferkapazität vorzugsweise mindestens 1 Punkt, besonders bevorzugt vorzugsweise mindestens 3 Punkte betragen, jedoch zur Vermeidung eines Überbeizens der konversionsbehandelten metallischen Oberflächen des Bauteils vorzugsweise nicht größer als 16 Punkte, besonders bevorzugt nicht größer als 9 Punkte sein. Der Gesamtsäuregehalt in Punkten wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung bestimmt, indem man 10 ml der Beizlösung auf 50 ml verdünnt und mit 0,1 N Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 8,5 titriert. Der Verbrauch an Millilitern Natronlauge gibt die Punktzahl an.

[0039] Weiterhin ist es vorteilhaft für die Integrität der Konversionsbeschichtung auf Basis der Elemente Zr und/oder Ti, dass der Anteil an wasserlöslichen Verbindungen, die Fluorid-Ionen freisetzen gering ist. Jedoch werden geringe Mengen an solchen Verbindungen, insbesondere an komplex gebundenen Fluoriden, toleriert, so dass in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens auf einen Spülschritt unmittelbar nach dem Verfahrensschritt (I) und unmittelbar vor dem Verfahrensschritt (II) verzichtet werden kann. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der Anteil an freiem Fluorid in der wässrigen Zusammensetzung jedoch kleiner als 10 mg/kg, besonders bevorzugt kleiner als 5 mg/kg, ganz besonders bevorzugt kleiner als 1 mg/kg. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens ist der Gesamtfluoridanteil in der Zusammensetzung (B) auch kleiner als 100 mg/kg, vorzugsweise kleiner als 50 mg/kg, besonders bevorzugt kleiner als 10 mg/kg.

[0040] Für eine nicht-schichtbildende Phosphatierung

im Verfahrensschritt (II) sollte die Zusammensetzung (B) vorzugsweise weniger als 1 g/kg, besonders bevorzugt weniger als 0,5 g/kg, ganz besonders bevorzugt weniger als 0,2 g/kg an Zink-Ionen enthalten.

[0041] Die Anwesenheit organischer polymerer Bestandteile in der Zusammensetzung (B) kann bis zu einem gewissen Grade, beispielsweise zur Komplexierung von Metall-Ionen, toleriert werden. Allerdings erschwert die Anwesenheit polymerer Bestandteile üblicherweise die Badpflege erheblich und kann die Ausbildung einer amorphen Phosphatschicht unterbinden oder zumindest zuungunsten eines im Wesentlichen aus polymeren Bestandteilen bestehenden Überzuges verschieben. Es ist daher erfindungsgemäß bevorzugt, wenn die saure wässrige Zusammensetzung (B) insgesamt weniger als 1 g/kg, besonders bevorzugt weniger als 0,2 g/kg an organischen Polymeren enthält. Organische Polymere in diesem Sinne weisen ein Molekulargewicht von zumindest 1.000 g/mol bestimmt anhand von Molekulargewichtsverteilungskurven gemessen mit Gelpermeationschromatographie (GPC) mit RI-Detektor nach Kalibrierung mittels Polystyrol-Standards nach Eluation mit Tetrahydrofuran bei einer Temperatur des Eluats im Detektors von 40 °C auf.

[0042] Weiterhin ist bevorzugt, dass die saure wässrige Zusammensetzung (B) im Verfahrensschritt (II) "chromfrei" ist.

[0043] Unmittelbar nach dem In-Kontakt-Bringen des Bauteils mit der sauren wässrigen Zusammensetzung (B) im Verfahrensschritt (II) - mit oder ohne dazwischenliegendem Spül- und/oder Trocknungsschritt, vorzugsweise mit Spülschritt, jedoch besonders bevorzugt ohne Trocknungsschritt - erfolgt im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise eine zumindest teilweise Lackierung der Bereiche des Bauteils, die zuvor mit der sauren wässrigen Zusammensetzung (B) in Kontakt gebracht wurden, vorzugsweise auf Basis eines organischen Filmbildners, besonders bevorzugt eine Tauchlackierung, insbesondere bevorzugt eine Elektrotauchlackierung. Insbesondere bevorzugt ist eine kathodische Elektrotauchlackierung, wobei der kathodische Elektrotauchlack vorzugsweise auf einer wässrigen Dispersion eines Amin-modifizierten filmbildenden Polyepoxides basiert, die vorzugsweise zusätzlich blockierte und/oder unblockierte Isocyanat-Gruppen enthaltende organische Verbindungen als Härter umfasst und ggf. geringe Mengen an in der wässrigen Phase gelösten Verbindungen der Elemente Yttrium und/oder Bismut enthält.

Patentansprüche

1. Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung der metallischen Oberflächen eines Bauteils, das zumindest teilweise aus einem metallischen Werkstoff besteht ist, der überwiegend aus einen oder mehreren der Elemente Eisen, Zink und/oder Aluminium zusammengesetzt ist, umfassend die fol-

genden aufeinanderfolgenden Verfahrensschritte:

I) In-Kontakt-Bringen des Bauteils mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung (A) enthaltend mindestens eine wasserlösliche Verbindung der Elemente Zr und/oder Ti;

II) In-Kontakt-Bringen des Bauteils mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung (B) enthaltend Phosphat-Ionen und einen Beschleuniger.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung (A) mindestens 0,05 mmol/kg, vorzugsweise mindestens 0,1 mmol/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,2 mmol/kg, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 1,5 mmol/kg, besonders bevorzugt nicht mehr als 1,0 mmol/kg an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti bezogen auf diese Elemente enthält.
3. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der pH-Wert der Zusammensetzung (A) kleiner als 5,8, vorzugsweise kleiner als 5,2, jedoch vorzugsweise nicht kleiner als 3,9, besonders bevorzugt nicht kleiner als 4,2 ist.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung (A) zusätzlich eine wasserlösliche Quelle für Fluorid-Ionen in einer solchen Menge enthält, dass der freie Fluorid-Anteil bei mindestens 1 mg/kg, vorzugsweise bei mindestens 10 mg/kg liegt, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 100 mg/kg beträgt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung (A) zusätzlich eine aliphatische Verbindung mit mehr als zwei Hydroxyl-Gruppen enthält, vorzugsweise mehr als drei Hydroxyl-Gruppen enthält, wobei vorzugsweise zumindest zwei Hydroxyl-Gruppen über nicht mehr als zwei Kohlenstoffatome miteinander verbunden sind, ganz besonders bevorzugt ein Alditol mit vorzugsweise nicht mehr als 6 Kohlenstoffatomen.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung (A) zusätzlich mindestens ein aliphatisches Diol, das vorzugsweise mindestens 4 Kohlenstoffatome, jedoch besonders bevorzugt nicht mehr als 10 Kohlenstoffatome aufweist.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung (B) mindestens 0,5 g/kg, vor-

- zugsweise mindestens 1 g/kg an Phosphat-Ionen enthält, vorzugsweise jedoch nicht mehr als 10 g/kg, besonders bevorzugt nicht mehr als 4 g/kg an Phosphat-Ionen.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Beschleuniger in der Zusammensetzung (B) ausgewählt ist aus mindestens einer wasserlöslichen organischen oder anorganischen Verbindung, deren Standardreduktionspotential größer als +0,2 V (SHE) ist.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Beschleuniger in der Zusammensetzung (B) ausgewählt ist aus organischen oder anorganischen Verbindungen enthaltend zumindest ein Nichtmetallatom ausgewählt aus Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff, Schwefel, Chlor und/oder Brom in einer Oxidationsstufe, die nicht der niedrigsten möglichen des jeweiligen Elements entspricht, oder zumindest ein Oxoanion eines Elements der Nebengruppe VIB oder VIIB des Periodensystems
10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung (B) insgesamt mindestens 0,1 mmol/kg, vorzugsweise insgesamt mindestens 0,2 mmol/kg, besonders bevorzugt insgesamt mindestens 0,4 mmol/kg an Beschleunigern enthält, jedoch vorzugsweise insgesamt nicht mehr als 5 mmol/kg, besonders bevorzugt insgesamt nicht mehr als 2 mmol/kg, ganz besonders bevorzugt insgesamt nicht mehr als 1 mmol/kg an Beschleunigern.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der pH-Wert der Zusammensetzung (B) kleiner als 6,0, vorzugsweise kleiner als 5,2, jedoch vorzugsweise nicht kleiner als 4,0, besonders bevorzugt nicht kleiner als 4,4, und ganz besonders bevorzugt nicht kleiner als 4,8 ist.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an wasserlöslichen Verbindungen, die Fluorid-Ionen freisetzen, in der Zusammensetzung (B) kleiner als 10 mg/kg, vorzugsweise kleiner als 5 mg/kg, besonders bevorzugt kleiner als 1 mg/kg und vorzugsweise der Gesamtfluoridanteil kleiner als 100 mg/kg, besonders bevorzugt kleiner als 50 mg/kg, ganz besonders bevorzugt kleiner als 10 mg/kg ist.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an Zink-Ionen in der Zusammensetzung (B) kleiner als 1 g/kg, vorzugsweise kleiner als 0,5 g/kg, besonders bevorzugt kleiner als 0,2 g/kg ist.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** dem Verfahrensschritt II) eine Lackierung auf Basis eines organischen Filmbildners erfolgt, vorzugsweise eine Elektrottauchlackierung, insbesondere bevorzugt eine kathodische Elektrottauchlackierung.
15. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bauteil zumindest teilweise aus einem Eisenwerkstoff besteht und vorzugsweise in Verbundkonstruktion mit einem Werkstoff, der überwiegend aus einen oder beiden der Elemente Zink und/oder Aluminium zusammengesetzt ist, hergestellt ist.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 17 20 8833

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 A	DE 10 2009 047523 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 9. Juni 2011 (2011-06-09) * Absätze [0021] - [0023], [0031] - [0038], [0048]; Ansprüche 1-14 *	1,2,7-15 3-6	INV. C23C22/08 C23C22/34 C23C22/73
X A	DE 10 2014 225237 B3 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 28. April 2016 (2016-04-28) * Absätze [0010], [0028] - [0031], [0038] - [0040]; Ansprüche 1,3,5-8 *	1-6,8,9, 11,14,15 7,10,12, 13	
A,D	DE 44 17 965 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 23. November 1995 (1995-11-23) * Ansprüche 1, 7-10 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 28. Mai 2018	Prüfer Ruiz Martinez, Maria
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 : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, 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)

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

EP 17 20 8833

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.

28-05-2018

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102009047523 A1	09-06-2011	KEINE	

DE 102014225237 B3	28-04-2016	DE 102014225237 B3	28-04-2016
		EP 3230491 A1	18-10-2017
		WO 2016091703 A1	16-06-2016

DE 4417965 A1	23-11-1995	AT 172757 T	15-11-1998
		CA 2190991 A1	30-11-1995
		DE 4417965 A1	23-11-1995
		DK 0760870 T3	12-07-1999
		EP 0760870 A1	12-03-1997
		ES 2124558 T3	01-02-1999
		JP H10500452 A	13-01-1998
		US 5919318 A	06-07-1999
		WO 9532319 A1	30-11-1995

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

- DE 4417965 A1 [0003]