

(19)



(11)

EP 3 771 749 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
03.02.2021 Patentblatt 2021/05

(51) Int Cl.:
C23C 22/44 *(2006.01)* **C23C 22/46** *(2006.01)*
C23C 22/77 *(2006.01)* **C25D 5/48** *(2006.01)*
C23C 22/78 *(2006.01)* **C25D 3/22** *(2006.01)*

(21) Anmeldenummer: **19188901.3**

(22) Anmeldetag: **29.07.2019**

(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:
KH MA MD TN

- **Köster, Christopher**
58313 Herdecke (DE)
- **Klüppel, Ingo, Dr.**
44791 Bochum (DE)
- **Roth, Marcel, Dr.**
40589 Düsseldorf (DE)

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

(74) Vertreter: **Von Rohr Patentanwälte Partnerschaft
mbB**
Rüttenscheider Straße 62
45130 Essen (DE)

(72) Erfinder:
• **Grolmes, Holger**
59597 Erwitte (DE)

(54) **VERFAHREN ZUR PASSIVIERUNG METALLISCHER SUBSTRATE**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Einstellung einer Passivierungszusammensetzung durch Bestimmung des Redoxpotentials Passivierungszusammensetzung sowie ein Verfahren zur Passivierung von metallischen Substraten durch Behandlung mit einer Passivierungszusammensetzung.

EP 3 771 749 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft das technische Gebiet der Passivierung metallischer Substrate.

[0002] Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Einstellung einer Passivierungszusammensetzung sowie ein Verfahren zur Einstellung der Farbe einer Passivierungszusammensetzung bzw. der Farbe eines passivierten metallischen Substrats. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Passivierung von metallischen Substraten.

[0003] Korrosionserscheinungen an Metallen werden auf allen Gebieten der Technik beobachtet und sind von großer Bedeutung, da die Haltbarkeit bzw. Einsatzdauer von Maschinen, Fahrzeugen, Industrieanlagen oder auch Gebäuden oftmals in entscheidendem Maße von den Korrosionseigenschaften der verwendeten Metalle abhängig ist. Korrosion führt dazu, dass Metallteile ersetzt oder instand gesetzt werden müssen, was mit einem Aufwand an Zeit, Material und Kosten verbunden ist. Gemäß DIN EN ISO 8044 ist Korrosion die physikochemische Wechselwirkung zwischen einem Metall und seiner Umgebung, die zu einer Veränderung der Eigenschaften des Metalls führt und die zu erheblichen Beeinträchtigungen der Funktionen des Metalls, der Umgebung oder des technischen Systems, von denen diese einen Teil bilden, führen kann. Bei der Korrosion von Metallen handelt es sich in der Regel um elektrochemische Vorgänge, nämlich die Oxidation von Metallen durch Sauerstoff gegebenenfalls in Gegenwart wässriger Elektrolytlösung.

[0004] Da Korrosionsvorgänge die Haltbarkeit bzw. die Einsatzzeit von Metallen bzw. Metallbauteilen oftmals bestimmen, ist es notwendig, die Korrosionsanfälligkeit und Korrosionsgeschwindigkeit von Metallen zu verringern. Um Metalle vor Korrosion zu schützen, werden einerseits passive Systeme - zum Beispiel Beschichtungen, wie Schutzlacke oder Passivierungen - eingesetzt, welche das Metall vor Umwelteinflüssen und somit vor Korrosion schützen sollen. Andererseits werden auch aktive Systeme verwendet, bei welchen das zu schützende Metall unter Ausnutzung elektrochemischer Vorgänge geschützt wird. Das zu schützende Metall fungiert dabei als Kathode, wodurch eine Oxidation des Metalls stark erschwert bzw. durch Reduktion gebildeter Metallionen umgehend wieder zu elementarem Metall reduziert wird.

[0005] Dieser sogenannte kathodische Korrosionsschutz lässt sich einerseits durch Anlegen einer äußeren Spannung erzielen, es ist jedoch auch möglich, das zu schützende Metall in elektrischen Kontakt mit einem unedleren Metall, d. h. einem Metall mit niedrigerem elektrochemischen Standardpotential, zu bringen. Das unedlere Metall ist gegenüber dem edleren Metall die Anode und wird oxidiert, es stellt die so genannte Opferanode dar, während das edlere Metall die Kathode ist, an welcher reduziert wird.

[0006] Eine spezielle Form des kathodischen Korrosionsschutzes ist die Beschichtung zu schützender Bauteile mit einem unedleren Metall. Von besonderer Bedeutung ist in diesem Zusammenhang die Verzinkung, welche insbesondere zum Schutz von Stahlbauteilen bzw. Stahlblechen, verwendet wird.

[0007] Bei der Verzinkung wird üblicherweise Stahl, insbesondere Stahlblech, durch Eintauchen in Bäder aus geschmolzenem Zink im Rahmen der sogenannten Feuerverzinkung mit elementarem Zink beschichtet, wodurch feuerverzinkte Stahlbleche - auch HDGS (**H**ot **D**ip **G**alvanized **S**teel) genannt - erhalten werden.

[0008] Eine weitere Methode zur Verzinkung großflächiger Stückgüter ist die galvanische Verzinkung bzw. elektrolytische Verzinkung, bei welcher Stahlbleche bzw. Stahlbauteile durch Anlegen einer äußeren Spannung in einem Zinkionen enthaltenden Elektrolytbad mit einer Zinkschicht überzogen werden. Hierdurch können im Vergleich zur Feuerverzinkung deutlich gleichmäßigere und dünnere Schichten erhalten werden.

[0009] Eine weitere Möglichkeit der Verzinkung ist die Verwendung von Zinklamellenüberzügen, sogenannten Zinklamellenprimern, bei welchen plättchenförmige Zinkpartikel in einer Bindemittelmatrix dispergiert sind. Zinklamellenüberzüge werden oftmals für Kleinteile bzw. Spezialbauteile, an welche besondere Anforderungen gestellt werden, verwendet, da sie aufgrund der geringen Schichtdicke, der hohen mechanischen Belastbarkeit und der geringen Toleranz beispielsweise als Korrosionsschutz für Verbindungsteile oder Gewinde eingesetzt werden können.

[0010] Insbesondere die Feuerverzinkung sowie die galvanische Verzinkung stellen derzeit die üblichen Verfahren zur Verbesserung des Korrosionsschutzes von Stahlblechen bzw. Massengütern dar. Die Verzinkung mit elementarem Zink bzw. Zinklegierungen, wie sie im Rahmen der Feuerverzinkung bzw. der galvanischen Verzinkung durchgeführt wird, hat jedoch den Nachteil, dass Zink bzw. Zinklegierungen unter oxidativen Bedingungen rasch korrodiert werden, wodurch einerseits das optische Erscheinungsbild der Beschichtungen durch die Bildung von löslichen und unlöslichen Zinkverbindungen, wie beispielsweise Zinkoxid, Zinkcarbonat, Zinkhydroxid etc. - welche auch Weißrost genannt werden - verschlechtert wird und andererseits die Haltbarkeit der kathodischen Korrosionsschutzschicht beispielsweise unter ungünstigen klimatischen Bedingungen, wie dem Seeklima, deutlich herabgesetzt ist. Darüber hinaus wird durch die Bildung des Weißrosts die Haftung weiterer deko-rativer oder funktioneller Beschichtungen, welche auf die Zinkschicht aufgebracht sind, beeinträchtigt.

[0011] Um die Korrosionsbeständigkeit von mit metallischem Zink bzw. mit Zinklegierungen beschichteten Bauteilen zu erhöhen, werden die verzinkten Bauteile üblicherweise einer Konversionsbehandlung bzw. Passivierung unterzogen, wobei durch Ausbildung einer Konversions- bzw. Passivierungsschicht die Oxidationsanfälligkeit und somit die Korrosion des elementaren Zinks bzw. der Zinklegierung deutlich gesenkt wird. Auch andere metallische Oberfläche, beispielsweise

aus Aluminium, Titan, Stahl, aber auch aus Silber werden durch Passivierungen vor Umwelteinflüssen, insbesondere Korrosion geschützt.

[0012] Unter einer Passivierung ist üblicherweise die Bildung einer Metallionen enthaltenden anorganischen Schicht auf der Metalloberfläche zu verstehen, welche die darunterliegende metallische Oberfläche vor Reaktionen, insbesondere vor Korrosionserscheinungen, schützt. Die Metalloxide enthaltene Passivierungsschicht, welche nur wenige Nanometer dick ist, kann entweder spontan durch Oxidation der oberen Atomlagen der Metalloberflächen oder durch eine spezielle chemische Behandlung erfolgen. Beispiel für spontane Oxidationen sind beispielsweise Chrom- und Chrom-Nickelstähle mit einem Chromgehalt von über 12 %, bei welchem sich spontan durch Oxidation mit Luftsauerstoff eine inerte Chrom- bzw. Chrom-Nickeloxidschicht bildet. Durch Behandlung der Oberfläche mit Säuren oder Laugen kann die Bildung der Oxidschicht oftmals beschleunigt werden.

[0013] Darüber hinaus ist es jedoch auch möglich, Passivierungen durch Behandlung eines metallischen Substrats beziehungsweise einer metallischen Oberfläche mit speziellen Passivierungszusammensetzungen vorzunehmen. Diese Passivierungszusammensetzungen enthalten üblicherweise eine oder mehrere Übergangsmetallverbindungen, welche sich in Form ihrer Oxide und/oder Hydroxide auf der Oberfläche des metallischen Werkstücks ablagern oder mit dem metallischen Werkstoff des Substrates gemischte Oxide/Hydroxide bilden. Insbesondere werden Oberflächen auf Basis von Zink, Aluminium, Cadmium oder Silber durch Behandlung mit speziellen Passivierungszusammensetzungen passiviert.

[0014] Als besonders effiziente Möglichkeit der Passivierung und somit der Verbesserung des Korrosionsschutzes von verzinkten Bauteilen, aber auch von Oberflächen auf Basis von Aluminium, Magnesium, Cadmium und Silber, hat sich die Chromatierung erwiesen, bei welcher die verzinkten Bauteile in eine saure Lösung Chrom(VI)-haltiger Verbindungen getaucht werden. Hierdurch wird eine Chromatschicht auf der Zinkoberfläche bzw. der Metalloberfläche abgelagert, welche die Oberfläche passiviert und die Korrosionsanfälligkeit des Zinks bzw. Metalls deutlich herabsetzt. Aufgrund der gesundheitsschädlichen Wirkung von Chrom(VI)-Verbindungen werden chromhaltige Passivierungen mittlerweile vorzugsweise nur noch mit Chrom(III)-Verbindungen durchgeführt, was jedoch oftmals verfahrenstechnisch deutlich schwieriger zu handhaben ist, da Passivierungsbäder und Chrom(III)-Verbindungen prinzipiell weniger wirksam sind. Aus diesem Grund müssen der Passivierungszusammensetzung oftmals weitere Zusätze beigemischt werden und die Einsatzdauer der Passivierungszusammensetzung ist im Vergleich zu Chrom(VI)-haltigen Zusammensetzungen sehr begrenzt.

[0015] Ein Nachteil bei der Verwendung von Passivierungszusammensetzungen, insbesondere bei chromhaltigen Passivierungen, ist jedoch, dass sich die Zusammensetzungen des Bades, in welches die metallischen Substrate zur Passivierung üblicherweise getaucht werden, im Laufe der Zeit ändert. Insbesondere wird in diesem Zusammenhang beobachtet, dass sich die Oxidationsstufen der verwendeten Übergangsmetallionen ändern, was einerseits zu einem unerwünschten Farbwechsel sowohl der Passivierungszusammensetzung als auch des passivierten Substrates führt, andererseits auch mit einer unerwünschten Verschlechterung der Korrosionsschutzeigenschaften einhergeht. Die Veränderung bzw. Verschlechterung der Eigenschaften von Passivierungsbädern führt dazu, dass Passivierungsbäder erneuert bzw. entsorgt werden müssen, welche einen Anteil an Metallionen aufweisen, welcher im Grunde hoch genug ist, um leistungsfähige Passivierungen zu ermöglichen. Dies führt zu einem erhöhten Anfall an potenziell umweltgefährdenden und kostspielig zu entsorgenden Passivierungszusammensetzungen, welcher prinzipiell vermeidbar wäre, wenn die Einsatzdauer der Passivierungszusammensetzung verlängert werden könnte.

[0016] Eine weitere Möglichkeit des Korrosionsschutzes, insbesondere verzinkter Oberflächen, ist die Behandlung mit Phosphorsäure, das sogenannte Phosphatieren, bei welcher eine Metallphosphatschicht auf der Metalloberfläche abgeschieden wird.

[0017] Beim Phosphatieren wird die Korrosionsbeständigkeit eines Metalls, insbesondere einer Metallbeschichtung, nicht im gleichen Maße wie bei der Passivierung, insbesondere bei einer Chromatierung, verbessert, jedoch stellt die entstehende Metallphosphatschicht eine sehr gute Haftvermittlerschicht für nachfolgende Beschichtungen da.

[0018] Im Rahmen von Phosphatierungen ist es bereits bekannt, dass die Phosphatierung über das Redoxpotential der Phosphatierungslösung überwacht und gesteuert werden kann, insbesondere wenn auf Eisen- oder Stahlsubstraten Zinkphosphat- bzw. Eisen-Zinkphosphatschichten abgeschieden werden sollen.

[0019] So beschreibt beispielsweise DE 195 04 723 C2 ein Verfahren zur Phosphatierung von Metallblechen, insbesondere Stahlblechen, mit Phosphationen und Zinkionen enthaltenen Lösungen, welche weiterhin Ozon aufweisen. Der Ozongehalt und damit der Anteil an Eisen(II)-Ionen in der Phosphatierungszusammensetzung wird durch eine Messung des Redoxpotentials der Phosphatierungslösung überwacht und gesteuert.

[0020] Weiterhin betrifft die EP 0 414 296 A1 ein Verfahren zur Phosphatierung von Eisen- oder Stahloberflächen gemäß der Niedrigzinktechnologie, wobei der in der Phosphatierungslösung vorliegende Gehalt an Peroxid- oder Eisen(II)-Ionen gleichfalls mittels Messung des Redoxpotentials der Phosphatierungslösung überwacht und gesteuert wird.

[0021] Für Passivierungen sind vergleichbare Ansätze bislang nicht bekannt.

[0022] Es fehlt somit im Stand der Technik weiterhin ein Verfahren, mit welchem Passivierungen über einen längeren Zeitraum mit gleichbleibender Qualität durchgeführt werden, ohne dass sich die Färbung der Passivierungszusammen-

setzungen, des passivierten Substrates sowie die Korrosionseigenschaften des passivierten Substrates ändern.

[0023] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist somit darin zu sehen, ein Verfahren zur Einstellung von Passivierungszusammensetzungen bereitzustellen, welches es ermöglicht, die Eigenschaften von Passivierungszusammensetzungen, wie beispielsweise die Farbe des passivierten Substrats oder den Korrosionsschutz reproduzierbar einzustellen.

[0024] Darüber hinaus ist es eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren bereitzustellen, welches ermöglicht, die Eigenschaften von Passivierungszusammensetzungen während ihres Gebrauches konstant beziehungsweise annähernd konstant zu halten, d.h. die Korrosionsschutzeigenschaften der Passivierung und/oder die Farbe des passivierten Substrats darf sich nicht oder nur minimal ändern.

[0025] Weiterhin ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin zu sehen, ein Verfahren bereitzustellen, welches es ermöglicht, Passivierungszusammensetzungen deutlich länger zu verwenden als bislang möglich, da auf diese Weise zu entsorgende Abfälle vermieden und Kosten gesenkt werden können.

[0026] Schließlich ist es eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Passivierung von metallischen Substraten bereitzustellen, welches eine möglichst gleichmäßige und reproduzierbare Passivierung von metallischen Substraten über einen langen Zeitraum ermöglicht.

[0027] Zur Lösung der zuvor geschilderten Aufgabe schlägt die vorliegende Erfindung ein Verfahren nach Anspruch 1 vor; weitere vorteilhafte Ausgestaltungen dieses Erfindungsaspekts sind Gegenstand der diesbezüglichen Unteransprüche.

[0028] Darüber hinaus ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Einstellung der Farbe einer Passivierungszusammensetzung und/oder zur Einstellung der Farbe eines metallischen Substrats nach Anspruch 15.

[0029] Schließlich ist weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Passivierung von metallischen Substraten durch Behandlung mit einer Passivierungszusammensetzung nach Anspruch 16; weitere vorteilhafte Ausgestaltungen dieses Erfindungsaspektes sind Gegenstand der diesbezüglichen Unteransprüche.

[0030] Es versteht sich von selbst, dass im Folgenden genannte besondere Ausgestaltung, insbesondere Ausführungsformen oder dergleichen, welche im Zusammenhang mit einem Erfindungsaspekt beschrieben sind, auch in Bezug auf die anderen Erfindungsaspekte entsprechend gelten, ohne dass dies einer ausdrücklichen Erwähnung bedarf.

[0031] Weiterhin ist bei allen nachstehend genannten relativen beziehungsweise prozentualen insbesondere gewichtsbezogenen Mengenangaben zu beachten, dass diese im Rahmen der vorliegenden Erfindung von Fachmann derart auszuwählen sind, dass in der Summe der jeweiligen Inhaltsstoffe, Zusatz- bzw. Hilfsstoffe oder dergleichen stets 100 % beziehungsweise 100 Gew.-% resultieren. Dies versteht sich für den Fachmann aber von selbst.

[0032] Zudem gilt, dass alle im Folgenden genannten Parameterangaben oder dergleichen grundsätzlich mit genormten oder explizit angegebenen Bestimmungsverfahren oder aber mit dem Fachmann an sich geläufigen Bestimmungsverfahren bestimmt beziehungsweise ermittelt werden können.

[0033] Dies vorausgeschickt, wird nachfolgend der Gegenstand der vorliegenden Erfindung näher erläutert.

[0034] Gegenstand der vorliegenden Erfindung - gemäß einem **ersten** Aspekt der vorliegenden Erfindung - ist ein Verfahren zur Einstellung einer Passivierungszusammensetzung, aufweisend mindestens eine ionische Verbindung eines Übergangsmetalls, welche mehrere Oxidationsstufen einnehmen kann, wobei das Redoxpotential der Passivierungszusammensetzung auf vorbestimmte Werte eingestellt wird.

[0035] Denn, wie nunmehr in überraschender Weise herausgefunden wird, lassen sich die Eigenschaften von Passivierungszusammensetzungen, welche Übergangsmetalle enthalten, in direkter Weise vom Redoxpotential der Passivierungszusammensetzung abhängig. Dies gilt unabhängig davon, welche genaue Zusammensetzung, d.h. welche weiteren Komponenten die Passivierungszusammensetzung außer den Ionen eines Übergangsmetalls, aufweist. Die Korrelation der Eigenschaften der Passivierungszusammensetzungen wie beispielsweise die Farbe des passivierten Substrats oder die Korrosionseigenschaften, und das Redoxpotential der Passivierungszusammensetzungen müssen jedoch für jedes System bestimmt werden. Durch gezielte Einstellung des Redoxpotentials können somit die Eigenschaften der Passivierungszusammensetzungen, insbesondere die Farbe des passivierten Substrates bzw. die Korrosionsschutzeigenschaften der Passivierung, gezielt manipuliert und eingestellt werden.

[0036] Darüber hinaus ist es durch eine Überwachung und nachfolgende Regelung bzw. Steuerung des Redoxpotentials einer Passivierungszusammensetzung auch möglich, verbrauchte Passivierungszusammensetzungen zu regenerieren bzw. die Einsatzdauer von Passivierungszusammensetzungen deutlich zu verlängern.

[0037] Durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Einstellung von Passivierungszusammensetzung ist es insbesondere möglich, über die gesamte Einsatzdauer einer Passivierungszusammensetzung Passivierungen mit stets gleichbleibender Farbe und gleichbleibenden Korrosionsschutzeigenschaften bereitzustellen. Üblicherweise ändern sich die Eigenschaften der Passivierungszusammensetzung und der resultierenden Passivierung mit zunehmender Einsatzdauer der Passivierungszusammensetzung: So ändert sich beispielsweise die Färbung von chromhaltigen Passivierungen auf Zinkoberflächen von anfangs grünlich im Laufe der Anwendung zu gelblich. Diese Veränderungen der Passivierung kann auch an den Passivierungszusammensetzungen bzw. Passivierungsbädern nachverfolgt werden, deren Färbungen sich mit zunehmender Verfahrensdauer ändert. Dies wird - ohne sich auf eine Theorie festlegen zu wollen - auf die

Oxidation und/oder Reduktion von in der Passivierungszusammensetzung enthaltenden Übergangsmetallionen zurückgeführt, wobei die Oxidationsvorgänge zu überwiegen scheinen.

[0038] Durch eine gezielte Zugabe beispielsweise von Reduktionsmitteln bzw. Oxidationsmitteln kann das Redoxpotential der Passivierungszusammensetzung gezielt eingestellt bzw. nachgeregelt werden. Auf diese Weise können zum einen die Eigenschaften frisch angesetzter Passivierungszusammensetzungen gezielt manipuliert werden, andererseits ist es auch möglich, bereits verwendete Passivierungszusammensetzungen zu regenerieren bzw. durch kontinuierliche oder diskontinuierliche Überwachung des Redoxpotentials einer Passivierungszusammensetzung ihre Einsatzdauer zu verlängern.

[0039] Unter einer Passivierungszusammensetzung ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine verdünnte Lösung oder Dispersion, vorzugsweise eine Lösung, auf üblicherweise wässriger Basis zu verstehen, welche in geringen Konzentrationen chemische Verbindungen enthält, welche entweder mit der Oberfläche eines metallischen Substrats reagieren, oder auf der Oberfläche eines metallischen Substrates angelagert werden können, um dort eine Passivierungsschicht auszubilden. Passivierungszusammensetzungen sind vorzugsweise sauer, d. h. weisen einen pH-Wert von deutlich unter 7 auf.

[0040] Unter einer Passivierung ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Bildung einer Passivierungsschicht zu verstehen, welche üblicherweise weniger als 200 nm stark ist und durch unlösliche Metallverbindungen, welche im Rahmen der Behandlung mit der Passivierungszusammensetzung - auch Konversionsbehandlung genannt - und ergänzend beim Beizen entstehen können. Im Allgemeinen handelt es sich bei den unlöslichen Metallverbindungen um Metalloxide, insbesondere gemischt Metalloxide, aber auch um Fluoride, Phosphate etc. Durch die Passivierungsschicht wird die metallische Oberfläche eines Substrates inertisiert, da der Elektronendurchtritt und somit Reaktionen erschwert werden. Unter Passivierungen im Rahmen der vorliegenden Erfindung fallen insbesondere keine Phosphatierungen, bei welchen Metallphosphatschichten auf metallischen Substraten gebildet werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden im Rahmen von Passivierungen Passivierungsschichten auf Basis von Metalloxiden und -hydroxiden auf Metalloberflächen gebildet.

[0041] Unter einem metallischen Substrat ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Fläche oder ein Körper zu verstehen, welcher eine metallische Oberfläche aufweist.

[0042] Besonders gute Ergebnisse werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung erhalten, wenn im Zuge des erfindungsgemäßen Verfahrens

(a) das Redoxpotential der Passivierungszusammensetzung bestimmt wird und

(b) in Abhängigkeit von dem Ergebnis der Messung des Redoxpotentials das Redoxpotential der Passivierungszusammensetzung auf vorbestimmte Werte eingestellt wird.

[0043] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können somit einerseits frisch hergestellte Passivierungszusammensetzungen bzw. Passivierungslösungen so eingestellt werden, dass sie ein (vor-) bestimmtes Eigenschaftsprofil aufweisen. Andererseits kann jedoch auch während der Nutzungsdauer einer Passivierungszusammensetzung jederzeit das Redoxpotential erneut bestimmt und wieder auf vorbestimmte Werte eingestellt werden, um die Passivierungszusammensetzungen zu regenerieren bzw. um ihre Einsatzdauer zu verlängern.

[0044] Das jeweils günstigste Redoxpotential bzw. die Redoxpotentiale, welche den bestimmten Eigenschaften einer Passivierungszusammensetzung entsprechen, müssen für das jeweilige System individuell bestimmt werden.

[0045] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es üblicherweise vorgesehen, dass das Redoxpotential der Passivierungszusammensetzung durch Zugabe von Reduktionsmitteln und/oder Oxidationsmitteln, vorzugsweise Reduktionsmitteln, eingestellt wird. Wie überraschender Weise gefunden wurde, lassen sich sowohl das Redoxpotential als auch damit verbunden die Eigenschaften der Passivierungszusammensetzung durch die Zugabe von Oxidationsmitteln beziehungsweise Reduktionsmitteln gezielt einstellen bzw. steuern und regeln.

[0046] Was nun die Passivierungszusammensetzung anbelangt, welche im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt wird, so handelt es sich üblicherweise um wässrig basierte Passivierungszusammensetzungen. Besonders gute Ergebnisse werden in diesem Zusammenhang erhalten, wenn die Passivierungszusammensetzung einen sauren pH-Wert aufweist.

[0047] Was nun den pH-Wert der Passivierungszusammensetzung anbelangt, so kann dieser in weiten Bereichen variieren. Es hat sich jedoch bewährt, wenn die Passivierungszusammensetzung einen pH-Wert kleiner 4, insbesondere kleiner 3,5, vorzugsweise kleiner 3, aufweist.

[0048] Gleichmaßen kann es vorgesehen sein, dass die Passivierungszusammensetzung einen pH-Wert im Bereich von 0 bis 4, insbesondere 0,5 bis 3, vorzugsweise 1 bis 3, bevorzugt 1,8 bis 2,8, aufweist.

[0049] Mit pH-Werten im vorgenannten Bereich wird insbesondere ein Anbeizen der metallischen Oberfläche erreicht, so dass diese für eine Oxidation bzw. für die Bildung oder Anbindung von Metalloxiden empfänglicher wird.

[0050] Darüber hinaus werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung im Allgemeinen gute Ergebnisse erhalten,

wenn das Übergangsmetall ausgewählt aus der Gruppe von Vanadium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Eisen ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), Kobalt, Nickel, Cer, Titan, Zirkonium und deren Mischungen. Besonders gute Ergebnisse werden erhalten, wenn das Übergangsmetall ausgewählt aus der Gruppe von Vanadium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Eisen ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), Kobalt, Nickel und deren Mischungen. Ganz besonders bevorzugt ist in diesem Zusammenhang, wenn das Übergangsmetall ausgebildet aus der Gruppe von Vanadium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Eisen und deren Mischungen. Die zuvor genannten Übergangsmetalle weisen allesamt mehrere Oxidationsstufen insbesondere in wässrigen Lösungen mit sauren pH-Wert auf, so dass sie besonders anfällig für eine Änderung des Redoxpotentials sind. Durch Zugabe von insbesondere Reduktionsmitteln oder Oxidationsmitteln lassen sich die vorgenannten Metalle, auch in ihren Redoxpotentialen gezielt einstellen.

[0051] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es vorgesehen, dass das Übergangsmetall ausgewählt ist aus der Gruppe von Vanadium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan und deren Mischungen. Besonders gute Ergebnisse werden erhalten, wenn das Übergangsmetall ausgewählt ist aus der Gruppe von Vanadium, Chrom, Mangan und deren Mischungen. Besonders bevorzugt wird es in diesem Zusammenhang, wenn das Übergangsmetall ausgewählt ist aus der Gruppe von Chrom, Vanadium und deren Mischungen.

[0052] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die besten Ergebnisse erhalten, wenn Passivierungszusammensetzungen eingesetzt werden, welche Chrom(III)-Verbindungen und Vanadium-Verbindungen, insbesondere Vanadate, enthalten.

[0053] Darüber hinaus hat es sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn die Passivierungszusammensetzung Chrom, insbesondere in Form einer Chrom(III)-Verbindung, als Übergangsmetall aufweist. Wie sich herausgestellt hat, werden besonders gute Ergebnisse erhalten, wenn die Passivierungszusammensetzung Chromverbindungen enthält. Neben der Chrom(III)-Verbindung können die weiteren zuvor genannten Übergangsmetalle in der erfindungsgemäß eingesetzten Passivierungszusammensetzung vorhanden sein, wobei es besonders bevorzugt wird, wenn neben Chromverbindungen, insbesondere Chrom(III)-Verbindungen, mindestens eine Vanadiumverbindung, insbesondere ein Vanadat, in der Passivierungszusammensetzung enthalten ist.

[0054] In diesem Zusammenhang hat es sich besonders bewährt, wenn die Passivierungszusammensetzung frei ist von Chrom(VI)-Verbindungen, insbesondere von Chromaten. Chrom(VI)-Verbindungen sind allesamt hochgradig giftig und krebserregend, weshalb ihr Einsatz nach Möglichkeit unterbleiben oder zumindest minimiert werden sollte.

[0055] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist darüber hinaus üblicherweise vorgesehen, dass die Passivierungszusammensetzung keine Phosphatierungszusammensetzung ist. Wie zuvor bereits dargelegt, ist eine Passivierung im Rahmen der vorliegenden Erfindung keine Phosphatierung. Zwar können im Rahmen der Passivierung auch Phosphate oder Phosphonate, insbesondere Phosphorsäure oder Phosphonsäure oder deren jeweilige Derivate eingesetzt werden, jedoch unterscheiden sich Passivierungen und Passivierungszusammensetzungen grundlegend von Phosphatierungen und Phosphatierungszusammensetzungen. Der Hauptunterschied zwischen einer Passivierung und einer Phosphatierung ist darin zu sehen, dass bei der Phosphatierung eine Schicht auf das Substrat aufgebracht wird, welche mehrere Mikrometer stark ist und oftmals als Haftvermittler dient, während bei Passivierung eine dünne Schicht, die sogenannte Konversionsschicht, mit einer Dicke von weniger 500 nm, insbesondere weniger als 200 nm, erzeugt wird.

[0056] Was nun die Konzentration anbelangt, in welchen die Passivierungszusammensetzung das Übergangsmetall enthält, so kann diese in weiten Bereichen variieren. Es hat sich jedoch bewährt, wenn die Passivierungszusammensetzung das Übergangsmetall, insbesondere die Übergangsmetallverbindung, in Mengen von 0,01 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,03 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0,15 bis 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf die Passivierungszusammensetzung, enthält. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden somit bevorzugt stark verdünnte Lösungen als Passivierungszusammensetzung eingesetzt.

[0057] Wie zuvor bereits dargelegt, hat es sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn die Passivierungszusammensetzung Chrom in Form einer Chrom(III)-Verbindung aufweist. Wenn die Passivierungszusammensetzung eine Chrom(III)-Verbindung aufweist, enthält die Passivierungszusammensetzung - wie gleichfalls zuvor ausgeführt - vorzugsweise mindestens ein weiteres Übergangsmetall, insbesondere in Form einer Übergangsmetallverbindung, ausgewählt aus der Gruppe von Vanadium, Molybdän, Wolfram, Mangan und deren Mischungen, bevorzugt Vanadium, Molybdän und deren Mischungen, besonders bevorzugt Vanadium. Besonders gute Ergebnisse werden in diesem Zusammenhang erhalten, wenn die Passivierungszusammensetzung das weitere Übergangsmetall, insbesondere die weitere Übergangsmetallverbindung, in Mengen von 0,01 bis 0,15 Gew.-%, insbesondere 0,02 bis 0,12 Gew.-%, vorzugsweise 0,04 bis 0,1 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 0,08 Gew.-%, bezogen auf die Passivierungszusammensetzung, aufweist. Die Gesamtmenge an Übergangsmetallen bzw. Übergangsmetallverbindungen entspricht dabei vorzugsweise den zuvor genannten allgemeinen Bereichen für das Übergangsmetall bzw. die Übergangsmetallverbindung.

[0058] Wenn im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Reduktionsmittel zur Einstellung der Passivierungszusammensetzung verwendet wird, so ist das Reduktionsmittel üblicherweise ausgewählt aus der Gruppe von Ascorbinsäure, Ascorbinsäurederivaten, Sulfiten, Dithioniten, Thiosulfaten, Hydrazin, Aldehyden, Citronensäure, Oxalsäure, Oxalsäurederivaten und deren Mischungen. Besonders gute Ergebnisse werden dabei erhalten, wenn das Reduktionsmittel

ausgewählt ist aus der Gruppe von Ascorbinsäure, Ascorbinsäurederivaten, Sulfiten, Thiosulfaten und deren Mischungen.

[0059] In diesem Zusammenhang werden als Ascorbinsäurederivate bevorzugt Ascorbinsäureester eingesetzt und in Bezug auf die Sulfit, Dithionite und Thiosulfate vorzugsweise die Alkalimetallverbindungen, insbesondere die Natriumverbindungen, das heißt Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Natriumdisulfit, Natriumdithionit, Natriumthiosulfat.

[0060] Was nun die Verwendung des Reduktionsmittels anbelangt, so hat es sich bewährt, wenn das Reduktionsmittel in gelöster Form, insbesondere in Form einer wässrigen Lösung, eingesetzt wird. Es hat sich in diesem Zusammenhang bewährt, wenn die Lösung, insbesondere die wässrige Lösung, das Reduktionsmittel in Mengen von 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Lösung, aufweist. Die Verwendung von Reduktionsmitteln in insbesondere wässriger Lösung erlaubt eine sehr schnelle Mischung des Reduktionsmittels mit der Passivierungszusammensetzung und somit eine nahezu instantane Einstellung des Redoxpotenzials der Passivierungszusammensetzung. Darüber hinaus werden, um die Passivierungszusammensetzung nicht unnötig zu verdünnen und in ihren Eigenschaften zu verändern, vorzugsweise relativ konzentrierte Lösungen eines Reduktionsmittels eingesetzt. Es hat sich gezeigt, dass insbesondere die Einstellung des Redoxpotentials mit Ascorbinsäure, Ascorbinsäurederivaten, Sulfiten und Thiosulfaten besonders schnell erfolgt, weshalb der Einsatz dieser Reduktionsmittel bevorzugt ist.

[0061] Wenn im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Oxidationsmittel verwendet wird, so ist das Oxidationsmittel üblicherweise ausgewählt aus der Gruppe von Wasserstoffperoxid, Peroxiden, Perboraten, Percarbonaten, Peroxosäuren, Hypochloriten, Chloraten und deren Mischungen. Besonders gute Ergebnisse werden erhalten, wenn das Oxidationsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe von Wasserstoffperoxid, Peroxiden, Perboraten, Percarbonaten, Peroxosäuren und deren Mischungen. Wenn im Rahmen der vorliegenden Erfindung Peroxide, Perborate oder Percarbonate eingesetzt werden, so werden diese üblicherweise in Form ihrer Alkalimetallsalze eingesetzt.

[0062] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat es sich darüber hinaus bewährt, wenn das Oxidationsmittel in Form einer Lösung, insbesondere in Form einer wässrigen Lösung, eingesetzt wird. In diesem Zusammenhang werden besonders gute Ergebnisse erhalten, wenn die Lösung, insbesondere die wässrige Lösung, das Oxidationsmittel in Mengen von 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Lösung, aufweist.

[0063] Wie schon im Zusammenhang mit dem Reduktionsmittel ausgeführt, werden bevorzugt relativ konzentrierte Lösungen auch des Oxidationsmittels verwendet, um die Zusammensetzung der Passivierungszusammensetzung nicht zu ändern, d.h. die Passivierungszusammensetzung nicht zu stark zu verdünnen. Die Applikation des Oxidationsmittels in Form von Lösungen hat darüber hinaus gleichfalls den Vorteil, dass eine sehr schnelle Durchmischung der Passivierungszusammensetzung erfolgt und das Redoxpotential rasch geändert und eingestellt werden kann.

[0064] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Redoxpotential der Passivierungszusammensetzung diskontinuierlich, das heißt mehrfach, oder kontinuierlich, bevorzugt kontinuierlich, während der Verwendungsdauer der Passivierungszusammensetzung bestimmt und auf vorgegebene Werte eingestellt. Durch eine kontinuierliche oder diskontinuierliche Bestimmung des Redoxpotentials der Passivierungszusammensetzung und nachfolgende Einstellung des Redoxpotentials auf vorgegebene Werte, insbesondere durch Zugabe von Reduktions- bzw. Oxidationsmitteln, kann die Einsatzdauer von Passivierungszusammensetzungen deutlich verlängert werden. Auf diese Weise wird es insbesondere möglich, die Einsatzzeit von Passivierungszusammensetzungen auf mehr als das zweifache, insbesondere mehr als das dreifache, vorzugsweise mehr als das vierfache, der üblicherweise vorgesehenen Einsatzdauer zu verlängern.

[0065] Darüber hinaus ist es gleichfalls möglich, dass verbrauchte Passivierungszusammensetzungen, das heißt Passivierungszusammensetzungen, deren chemische Zusammensetzungen sich soweit geändert hat, dass die Farbe der passivierten Substrate und/oder die Korrosionsschutzeigenschaften nicht mehr den Anforderungen entsprechen, regeneriert werden können. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann somit der anfallende Abfall, insbesondere die Menge an zu entsorgender Passivierungszusammensetzung, deutlich reduziert werden.

[0066] Was die Bestimmungen des Redoxpotentials anbelangt, so kann dies auf vielfältige Weise geschehen. Insbesondere ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, dass das Redoxpotential direkt oder indirekt bestimmt wird. Bei einer direkten Bestimmung wird üblicherweise das Redoxpotential gemessen, insbesondere durch eine elektrische Messung. Eine indirekte Bestimmung des Redoxpotentials kann beispielsweise bei farbigen Systemen über die Bestimmung der Färbung der Passivierungszusammensetzungen, insbesondere über die Messung von Absorption und/oder Transmission elektromagnetischer Strahlung, durchgeführt werden, insbesondere mittels Photometrie.

[0067] Für eine indirekte Bestimmung des Redoxpotentials über die Färbung der Passivierungszusammensetzung ist es notwendig, dass sich die Färbung der Passivierungszusammensetzung, insbesondere die Absorption und/oder Transmission elektromagnetischer Strahlung, in Abhängigkeit vom Redoxpotential ändert. Hierzu ist es in der Regel notwendig, dass die Passivierungszusammensetzung Übergangsmetallionen enthält, deren verschiedene Oxidationsstufen unterschiedliche Farben aufweisen oder die in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe farbige Komplexe mit weiteren Bestandteilen der Passivierungszusammensetzung bildet. Besonders gute Ergebnisse werden in diesem Zusammenhang erhalten, wenn die Passivierungszusammensetzung Mangan- und/oder Vanadiumionen aufweist. Besonders gute

Ergebnisse werden erhalten, wenn die Passivierungszusammensetzung Vanadiumionen enthält. Vanadium weist in wässriger Lösung eine Mehrzahl unterschiedlicher stabiler Oxidationsstufen mit unterschiedlichen Farben auf, so dass insbesondere Passivierungszusammensetzungen mit Vanadiumverbindungen für eine photometrische Untersuchung und Überwachung der Passivierungszusammensetzung geeignet sind.

[0068] Wenn das Redoxpotential direkt bestimmt wird, insbesondere über eine elektrische Messung, so erfolgt die Messung des Redoxpotentials bevorzugt über eine Elektrode, insbesondere eine Platinelektrode, gegenüber einer Referenzelektrode. Als Referenzelektrode kommen dabei sämtliche dem Fachmann an sich geläufige Systeme in Betracht. Insbesondere kann die Referenzelektrode ausgewählt sein aus der Normalwasserstoffelektrode, einer Kalomelektrode oder einer Silber-Silberchlorid-Elektrode. Aufgrund der einfachen Handhabung und auch unter industriellen Produktionsbedingungen reproduzierbaren und guten Ergebnisse wird es bevorzugt, wenn die Referenzelektrode eine Kalomel-elektrode oder eine Silber-Silberchlorid-Elektrode ist. Die diesbezüglichen Messverfahren sind dem Fachmann an sich jedoch geläufig.

[0069] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es somit vorgesehen, dass die Bestimmung des Redoxpotentials über eine elektrische Messung des Redoxpotentials oder eine photometrische Bestimmung bzw. Analyse der Passivierungszusammensetzung erfolgt.

[0070] Es zeigen die Figurendarstellungen gemäß

Fig. 1 UV-VIS-Spektren der Passivierungszusammensetzung gemäß Beispiel 1 in frischem Zustand, nach sieben-tägigem Gebrauch sowie nach Zugabe von Oxalsäure als Reduktionsmittel;

Fig. 2 UV-VIS-Spektren der Passivierungszusammensetzung gemäß Beispiel 2 in frisch angesetzttem Zustand sowie nach andauernder Verwendung und Lagerung;

Fig. 3 den Verlauf des Redoxpotentials der Passivierungszusammensetzung gemäß Beispiel 2 in Abhängigkeit von der Zeit;

Fig. 4 das RGB-Histogramm der Aufnahme einer in Beispiel 3 mit frischer Passivierungszusammensetzung beschich-teten Schraube - entsprechend einem Redoxpotential von 445 mV;

Fig. 5 das RGB-Histogramm der Aufnahme einer in Beispiel 3 mit einer gebrauchten Passivierungszusammensetzung beschichteten Zusammensetzung - entsprechend einem Redoxpotential von 551 mV; und

Fig. 6 das RGB-Histogramm der Aufnahme einer in Beispiel 3 mit einer Passivierungszusammensetzung unter Zusatz von Ascorbinsäure beschichteten Schraube, entsprechend einem Redoxpotential der Passivierungszusam-mensetzung von 197 mV.

[0071] Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung - gemäß einem **zweiten** Aspekt der vorliegenden Erfindung - ist ein Verfahren zur Einstellung der Farbe einer Passivierungszusammensetzung und/oder der Farbe eines metallischen Substrats, aufweisend mindestens eine ionische Verbindung eines Übergangsmetalls, welches mehrere Oxi-dationsstufen einnehmen kann, wobei

(a) das Redoxpotential der Passivierungszusammensetzung bestimmt wird und

(b) in Abhängigkeit von dem Ergebnis der Messung des Redoxpotentials das Redoxpotential der Passivierungszu-sammensetzung auf vorbestimmte Werte eingestellt wird.

[0072] Wie zuvor bereits dargelegt, lassen sich durch die Einstellung des Redoxpotentials von Passivierungszusam-mensetzungen, welche Übergangsmetalle mit mehreren Oxidationsstufen, insbesondere im sauren pH-Bereich aufwei-sen, sowohl die Farbe beziehungsweise Färbung der Passivierungszusammensetzung als auch des passivierten Sub-strats gezielt einstellen. Insbesondere ist es möglich, dass das passivierte Substrat über die gesamte Einsatzdauer der Passivierungszusammensetzung einen gleichbleibenden Farbton erhält, was beim Kunden einen besonders hochwer-tigen Eindruck erzeugt.

[0073] Für diese spezielle Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens gelten alle zuvor genannten Besonder-heiten, spezifischen Merkmale sowie Vorteile gleichermaßen.

[0074] Für weitergehende Einzelheiten zu dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Einstellung der Farbe einer Pas-sivierungszusammensetzung und/oder der Farbe eines metallischen Substrats kann auf die obigen Ausführungen zu dem ersten Erfindungsaspekt verwiesen werden, welche in Bezug auf das erfindungsgemäße Verfahren zur Einstellung der Farbe einer Passivierungszusammensetzung und/oder der Farbe eines metallischen Substrates entsprechend gel-

ten.

[0075] Wiederum weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung - gemäß einem **dritten** Aspekt der vorliegenden Erfindung - ist ein Verfahren zur Passivierung von metallischen Substraten durch Behandlung mit einer Passivierungszusammensetzung, aufweisend mindestens eine ionische Verbindung eines Übergangsmetalls, welches mehrere Oxidationsstufen einnehmen kann, wobei das Redoxpotential der Passivierungszusammensetzung auf vorbestimmte Werte eingestellt wird.

Wie zuvor bereits im Zusammenhang mit den Ausführungen zu dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Einstellung einer Passivierungslösung bzw. zur Einstellung der Farbe einer Passivierungszusammensetzung und/oder der Farbe eines metallischen Substrats dargelegt, lassen sich durch die Einstellung des Redoxpotentials einer Passivierungszusammensetzung die Eigenschaften der Passivierungszusammensetzung gezielt manipulieren und ein spezifisches Eigenschaftsprofil der Passivierungszusammensetzung einstellen. Insbesondere lassen sich beispielsweise die Farbe des passivierten Substrats oder auch die Korrosionsschutzeigenschaften des passivierten Substrats gezielt ändern bzw. manipulieren und einstellen.

[0076] Darüber hinaus ist durch eine fortgesetzte, insbesondere kontinuierliche oder diskontinuierliche, Bestimmung und Einstellung des Redoxpotentials der Passivierungszusammensetzung möglich, einerseits die Lebensdauer von Passivierungszusammensetzungen deutlich zu verlängern und andererseits stets eine gleichbleibende Qualität der Passivierung zu gewährleisten.

[0077] Besonders gute Ergebnisse werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung erhalten, wenn das Verfahren zur Passivierung von metallischen Substraten durch Behandlung mit einer Passivierungszusammensetzung, aufweisend mindestens eine ionische Verbindung eines Übergangsmetalls, welches mehrere Oxidationsstufen einnehmen kann, derart durchgeführt wird, dass

(a) das Redoxpotential der Passivierungszusammensetzung bestimmt wird und

(b) in Abhängigkeit von dem Ergebnis der Messung des Redoxpotentials das Redoxpotential der Passivierungszusammensetzung auf vorbestimmte Werte eingestellt wird.

[0078] Auch hier gilt wieder, dass die Bestimmung und Einstellung des Redoxpotentials diskontinuierlich, das heißt mehrfach, oder kontinuierlich während der Einsatzdauer der Passivierungszusammensetzung erfolgen kann.

[0079] Was nun das metallische Substrat anbelangt, so kann die Oberfläche des metallischen Substrates aus einer Vielzahl von Materialien bestehen, wie zuvor bereits ausgeführt. Besonders gute Ergebnisse werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch erhalten, wenn das metallische Substrat eine Oberfläche aus Eisen, Stahl, Aluminium, Zink oder deren Legierungen aufweist. Besonders bevorzugt weist das metallische Substrat eine Oberfläche aus Aluminium, Zink oder deren Legierungen auf, wobei Oberflächen aus Zink oder Zinklegierungen besonders bevorzugt sind. Bei dem Zink oder den Zinklegierungen handelt es sich vorzugsweise um Verzinkungen, welche durch eine Passivierung vor Weißrost geschützt werden.

[0080] Was nun die Temperaturen anbelangt, bei welchen die Behandlung mit der Passivierungszusammensetzung durchgeführt wird, so kann diese in weiten Bereichen variieren. Besonders gute Ergebnisse werden in diesem Zusammenhang jedoch erhalten, wenn die Behandlung mit der Passivierungszusammensetzung bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 85°C, insbesondere 25 bis 75°C, vorzugsweise 30 bis 60°C, durchgeführt wird.

[0081] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es üblicherweise vorgesehen, dass das metallische Substrat für eine Dauer von 0,1 bis 300 Sekunden, insbesondere 0,5 bis 200 Sekunden, vorzugsweise 1 bis 120 Sekunden, bevorzugt 10 bis 100 Sekunden, besonders bevorzugt 30 bis 80 Sekunden, ganz besonders bevorzugt 50 bis 70 Sekunden, mit der Zusammensetzung behandelt wird. Derartig kurze Behandlungsdauern reichen aus, um eine Konversions- bzw. Passivierungsschicht in ausreichender Dicke zu erzeugen, weshalb das erfindungsgemäße Verfahren auch für großtechnische Prozesse geeignet ist.

[0082] Was nun die Behandlung des Substrats mit der Zusammensetzung anbelangt, so kann diese auf jede geeignete Weise geschehen. Es hat sich jedoch bewährt, wenn das metallische Substrat durch Tauchen, Sprühen, Rakeln oder Rollen, vorzugsweise Tauchen, mit der Zusammensetzung behandelt wird.

[0083] Für weitergehende Einzelheiten zu dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Passivierung eines metallischen Substrats kann auf die obigen Ausführungen zu den anderen Erfindungsaspekten verwiesen werden, welche im Bezug auf das erfindungsgemäße Verfahren zur Passivierung eines metallischen Substrats entsprechend gelten.

Ausführungsbeispiele:

[0084] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Einstellung der optischen Eigenschaften bzw. des Redoxpotentials von Passivierungszusammensetzungen zu der damit verbundenen Steuerung der Eigenschaften der erhaltenden Passivierungen wird nachfolgend demonstriert.

EP 3 771 749 A1

[0085] In den nachfolgenden Versuchen werden stets sauer oder alkalisch galvanisch verzinkte Schrauben verwendet, welche bei Stromdichten von 1,5 A/dm² verzinkt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ist jedoch mit beliebigen anderen Substraten, insbesondere Stahlblechen, oder auch anderen Zinkoberflächen, wie beispielsweise durch Bandverzinkung oder durch Beschichtung mit Zinklegierungen beschichtete Teile verwendet werden.

[0086] Die genaue Prozessabfolge der durchgeführten galvanischen Verzinkung sowie der nachfolgenden Passivierung ist in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Prozessabfolge der galvanischen Verzinkung und Passivierung

Verfahrensschritt		Dauer	Temperatur
Nr.	Beschreibung		
1	Alkalische Heißentfettung	15 min	65 °C
2	Spülen	30 sec	RT
3	Spülen	30 sec	RT
4	Beize HCl	10 min	RT
5	Spülen	30 sec	RT
6	Spülen	30 sec	RT
7	Elektrolytische Entfettung	4 min	RT
8	Spülen	30 sec	RT
9	Spülen	30 sec	RT
10	Dekapierung mit 0,3%iger Salzsäure	30 sec	RT
11	saure Verzinkung oder alkalische Verzinkung	30 min	40 °C (sauer) RT (alkalisch)
12	Spülen	30 sec	RT
13	Spülen	30 sec	RT
14	Aufhellung mit 1 %iger Salpetersäure	30 sec	RT
15	Spülen	30 sec	RT
16	Passivierung nach konkretem Beispiel	60 sec	RT
17	Spülen	30 sec	RT
18	Spülen	30 sec	RT
19	Spülen	30 sec	RT

Beispiel 1

[0087] Es wird eine Passivierungslösung gemäß Beispiel 3 der EP 2 907 894 A1 verwendet.

[0088] Zunächst wird ein Konzentrat der Passivierungslösung mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

Verbindung	Gew.-%
Chrom(III)-Sulfat (Lösung in H ₂ O 20%ig)	72,2
Natriumnitrat	15,8
Natriumhydrogenfluorid	2,8
Citronensäure	2,8
Salpetersäure	2,2
Natriumvanadat	1,8
Natriummolybdat	0,8

EP 3 771 749 A1

(fortgesetzt)

Verbindung	Gew.-%
Wasser	2,5

[0089] Die Passivierungslösung wird durch Verdünnen mit Wasser aus dem Konzentrat hergestellt und enthält das Konzentrat in 10 Gew.-%.

[0090] Die Passivierung wird im Labormaßstab in einem Becherglas durchgeführt. Es werden jeden Tag zwanzig Schrauben in der Passivierungslösung passiviert und anschließend UV-VIS-Spektren der Passivierungslösung mit einem Photometer der Firma HACH LANGE aufgenommen. Darüber hinaus werden die Passivierungen optisch beurteilt.

[0091] Es zeigt sich, dass zu Beginn der Versuchsreihe die Passivierungslösung eine blaue Färbung aufweist und auch die erzeugten Passivierungsschichten blau schimmern. Nach einiger Zeit verfärbt sich die Passivierungslösung gelb und auch die Passivierungsschichten bekommen eine gelbliche Färbung. In den aufgenommenen UV-VIS-Spektren ist dies durch einen beträchtlichen Anstieg der Extinktion im niedrigen Wellenlängenbereich wie in Fig. 1 dargestellt, erkennbar.

[0092] Durch Zugabe von Oxalsäure als Reduktionsmittel färbt sich die Passivierungslösung wieder blau und auch die erzeugten Passivierungsschichten schimmern wieder bläulich. In den UV-VIS-Spektren zeigt sich, dass sich der Kurvenverlauf wieder dem Ausgangszustand annähert, während mit dem bloßen Auge weder die Passivierungslösung noch die erhaltenen Passivierungsschichten von der frischen Passivierungszusammensetzung zu unterscheiden sind. Überraschend ist, dass selbst nach vierzehn Tagen die Passivierungszusammensetzung sowie die mit diesen erhaltenen Passivierungsschichten optisch gleiche Qualitäten wie frisch eingesetzte Passivierungszusammensetzungen aufweist.

Beispiel 2

[0093] Es wird eine Passivierungszusammensetzung gemäß Beispiel 3 der EP 2 907 894 A1, wie zuvor beschrieben, verwendet.

[0094] Die Passivierung der Schrauben wird bei Raumtemperatur in einer Laborgalvanikanlage mit einer Badgröße von ca. 30 Litern durchgeführt.

[0095] Die Passivierungszusammensetzung ist anfangs blau gefärbt und auch die zuerst erhaltenen Passivierungsschichten besitzen eine bläuliche Färbung.

[0096] Nach dreißig Schrauben, einer Badeeinsatzzeit von siebzehneinhalb Stunden sowie nach sechzig Schrauben werden UV-VIS-Spektren der Passivierungszusammensetzung mit einem Photometer der Firma HACH LANGE aufgenommen. Parallel wird das Redoxpotential mittels einer Platinelektrode gegenüber einer Silber/Silberchlorid-Standardelektrode bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Fig. 2 und Fig. 3 dargestellt.

[0097] Bereits mit dem bloßen Auge ist zu erkennen, dass im Laufe der Versuche die Passivierungslösung eine gelbliche Färbung annimmt und auch die erzielten Passivierungsschichten gelblich gefärbt sind. Dies ist auch anhand der UV-VIS-Spektren der Passivierungslösungen gemäß Fig. 2 zu erkennen, welche einen starken Anstieg der Extension im niedrigen Wellenbereich von weniger als 450 nm aufweisen. Gleichmaßen ist aus dem in Fig. 3 dargestellten Redoxpotentialverlauf ersichtlich, dass das Redoxpotential anfangs stark ansteigt und gegen einen Grenzwert läuft.

Beispiel 3

[0098] Es wird eine Passivierungszusammensetzung gemäß Beispiel 3 der EP 2 907 894 A1, wie zuvor beschrieben, verwendet.

[0099] Die Passivierung der verzinkten Schrauben wird im Labormaßstab in einem 800 ml Becherglas durchgeführt. Das Redoxpotential der Passivierungszusammensetzung wird kontinuierlich mittels einer Platinelektrode gegenüber einer Silber/Silberchlorid-Standardelektrode gemessen, wobei das Potential durch Zugabe des Redoxmittels Ascorbinsäure auf ca. 0,150 Volt eingestellt und gehalten wird.

[0100] Es zeigt sich, dass sowohl die Passivierungszusammensetzung als auch die mit diesen erzeugten Passivierungsschichten jeweils eine konstant bläuliche Färbung aufweisen, selbst bei erhöhtem Flächendurchsatz.

Beispiel 4

[0101] In einem weiteren Versuch wurde eine Passivierungszusammensetzung gemäß Beispiel 3 c der EP 2 492 371 A1 verwendet.

[0102] Zunächst wird ein Konzentrat der Passivierungslösung mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

Verbindung	Masse [g]
Wasser	589,5
Chrom(iii)-chlorid Hexahydrat	108,5
Natriumfluorid	38
Vanadylsulfat Hexahydrat	17
Natriumnitrat	216
Natriumsulfat	31

[0103] Die Passivierungslösung wird durch Verdünnen mit Wasser aus dem Konzentrat hergestellt und enthält das Konzentrat in 35 Gew.-%.

[0104] Die Passivierungen werden im Labormaßstab in einem 800 ml Becherglas kontinuierlich durchgeführt. Das Redoxpotential der Passivierungszusammensetzung wird mittels einer Platinelektrode gegenüber einer Silber/Silberchlorid-Standardelektrode bestimmt. Sowohl von Schrauben, welche mit der frisch angesetzten Passivierungszusammensetzung behandelt werden als auch mit älteren Passivierungszusammensetzungen werden Fotos ausgenommen und die erhaltenen RGB-Histogramme ausgewertet: Alle Beschichtungen weisen jeweils eine gelbliche Oberfläche auf.

[0105] Anschließend wird das Potential der Passivierungszusammensetzung mittels Ascorbinsäure auf ca. 200 mV gegen eine Silber/Silberchlorid-Standardelektrode eingestellt. Die mit dieser Passivierungszusammensetzung passivierten Schrauben sind bläulich gefärbt und auch das RGB-Histogramm der aufgenommenen Fotografien zeigt im blauen Bereich eine deutlich stärkere Ausprägung. Weiterhin wurden jeweils Korrosionstests im neutralen Salzsprühtest an den passivierten Schrauben, welche mit der frischen Passivierungslösung und der mit Ascorbinsäure versetzten gebrauchten Passivierungslösung, behandelt wurden, durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 2: Ergebnisse des Salzsprühtests

Ansatz	Potential [mV]	Rostbildung
Frische Passivierungszusammensetzung	445	Erster Weißrost nach 48 h Erster Rotrost nach 168 h
Gebrauchte Passivierungszusammensetzung	551	Nicht bestimmt
Passivierungszusammensetzung mit Zusatz von Ascorbinsäure	197	Erster Weißrost nach 192 h Erster Rotrost nach mehr als 336 h

Patentansprüche

- Verfahren zur Einstellung einer Passivierungszusammensetzung, aufweisend mindestens eine ionische Verbindung eines Übergangsmetalls, welches mehrere Oxidationsstufen einnehmen kann,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Redoxpotential der Passivierungszusammensetzung auf vorbestimmte Werte eingestellt wird.
- Verfahren zur Einstellung einer Passivierungszusammensetzung, aufweisend mindestens eine ionische Verbindung eines Übergangsmetalls, welches mehrere Oxidationsstufen einnehmen kann, nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass
 - das Redoxpotential der Passivierungszusammensetzung bestimmt wird und
 - in Abhängigkeit von dem Ergebnis der Messung des Redoxpotentials das Redoxpotential der Passivierungszusammensetzung auf vorbestimmte Werte eingestellt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Redoxpotential der Passivierungszusammensetzung durch Zugabe von Reduktionsmitteln und/oder Oxidationsmitteln, vorzugsweise Reduktionsmitteln, eingestellt wird.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Passivierungszusammensetzung einen sauren pH-Wert aufweist.
- 5 5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Übergangsmetall ausgewählt ist aus der Gruppe von Vanadium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Cer, Titan und Zirkonium und deren Mischungen, insbesondere Vanadium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel und deren Mischungen, vorzugsweise Vanadium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Eisen und deren Mischungen.
- 10 6. Verfahren Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Übergangsmetall ausgewählt ist aus der Gruppe von Vanadium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan und deren Mischungen, insbesondere Vanadium, Chrom, Mangan, und deren Mischungen, vorzugsweise Chrom, Vanadium und deren Mischungen.
- 15 7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Passivierungszusammensetzung Chrom, insbesondere in Form einer Chrom(III)-Verbindung, als Übergangsmetall aufweist.
8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Passivierungszusammensetzung keine Phosphatierungszusammensetzung ist.
- 20 9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Passivierungszusammensetzung das Übergangsmetall in Mengen von 0,01 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,03 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0,15 bis 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf die Passivierungszusammensetzung, enthält.
- 25 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reduktionsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe von Ascorbinsäure, Ascorbinsäurederivaten, Sulfiten, Dithioniten, Thiosulfaten, Hydrazin, Aldehyden, Citronensäure, Oxalsäure, Oxalsäurederivaten und deren Mischungen, insbesondere Ascorbinsäure, Ascorbinsäurederivaten, Sulfiten, Thiosulfaten und deren Mischungen.
- 30 11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** Reduktionsmittel in Form einer wässrigen Lösung eingesetzt wird, insbesondere wobei die wässrige Lösung das Reduktionsmittel in Mengen von 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Lösung aufweist.
- 35 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Oxidationsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe von Wasserstoffperoxid, Peroxiden, Perboraten, Percarbonaten, Peroxosäuren, Hypochloriten, Chloraten und deren Mischungen, insbesondere Wasserstoffperoxid, Peroxiden, Perboraten, Percarbonaten, Peroxosäuren und deren Mischungen.
- 40 13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** Oxidationsmittel in Form einer wässrigen Lösung eingesetzt wird, insbesondere wobei die wässrige Lösung das Oxidationsmittel in Mengen von 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Lösung aufweist.
- 45 14. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Redoxpotential diskontinuierlich oder kontinuierlich, bevorzugt kontinuierlich, während der Verwendungsdauer der Passivierungszusammensetzung bestimmt und auf vorgegebene Werte eingestellt wird.
- 50 15. Verfahren zur Einstellung der Farbe einer Passivierungszusammensetzung und/oder der Farbe eines metallischen Substrats, aufweisend mindestens eine ionische Verbindung eines Übergangsmetalls, welches mehrere Oxidationsstufen einnehmen kann,
dadurch gekennzeichnet, dass

(a) das Redoxpotential der Passivierungszusammensetzung bestimmt wird und

(b) in Abhängigkeit von dem Ergebnis der Messung des Redoxpotentials das Redoxpotential der Passivierungszusammensetzung auf vorbestimmte Werte eingestellt wird.
- 55 16. Verfahren zur Passivierung von metallischen Substraten durch Behandlung mit einer Passivierungszusammensetzung, aufweisend mindestens eine ionische Verbindung eines Übergangsmetalls, welches mehrere Oxidationsstufen einnehmen kann,

fen einnehmen kann,

dadurch gekennzeichnet,

dass

das Redoxpotential der Passivierungszusammensetzung auf vorbestimmte Werte eingestellt wird.

5

- 17.** Verfahren zur Passivierung von metallischen Substraten durch Behandlung mit einer Passivierungszusammensetzung, aufweisend mindestens eine ionische Verbindung eines Übergangsmetalls, welches mehrere Oxidationsstufen einnehmen kann, nach Anspruch 16,

dadurch gekennzeichnet,

dass

10

(a) das Redoxpotential der Passivierungszusammensetzung bestimmt wird und

(b) in Abhängigkeit von dem Ergebnis der Messung des Redoxpotentials das Redoxpotential der Passivierungszusammensetzung auf vorbestimmte Werte eingestellt wird.

15

- 18.** Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** das metallische Substrat eine Oberfläche aus Eisen, Stahl, Aluminium, Zink oder deren Legierungen aufweist.

- 19.** Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Behandlung mit der Passivierungszusammensetzung bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 85 °C, insbesondere 25 bis 75 °C, vorzugsweise 30 bis 60 °C, durchgeführt wird.

20

25

30

35

40

45

50

55

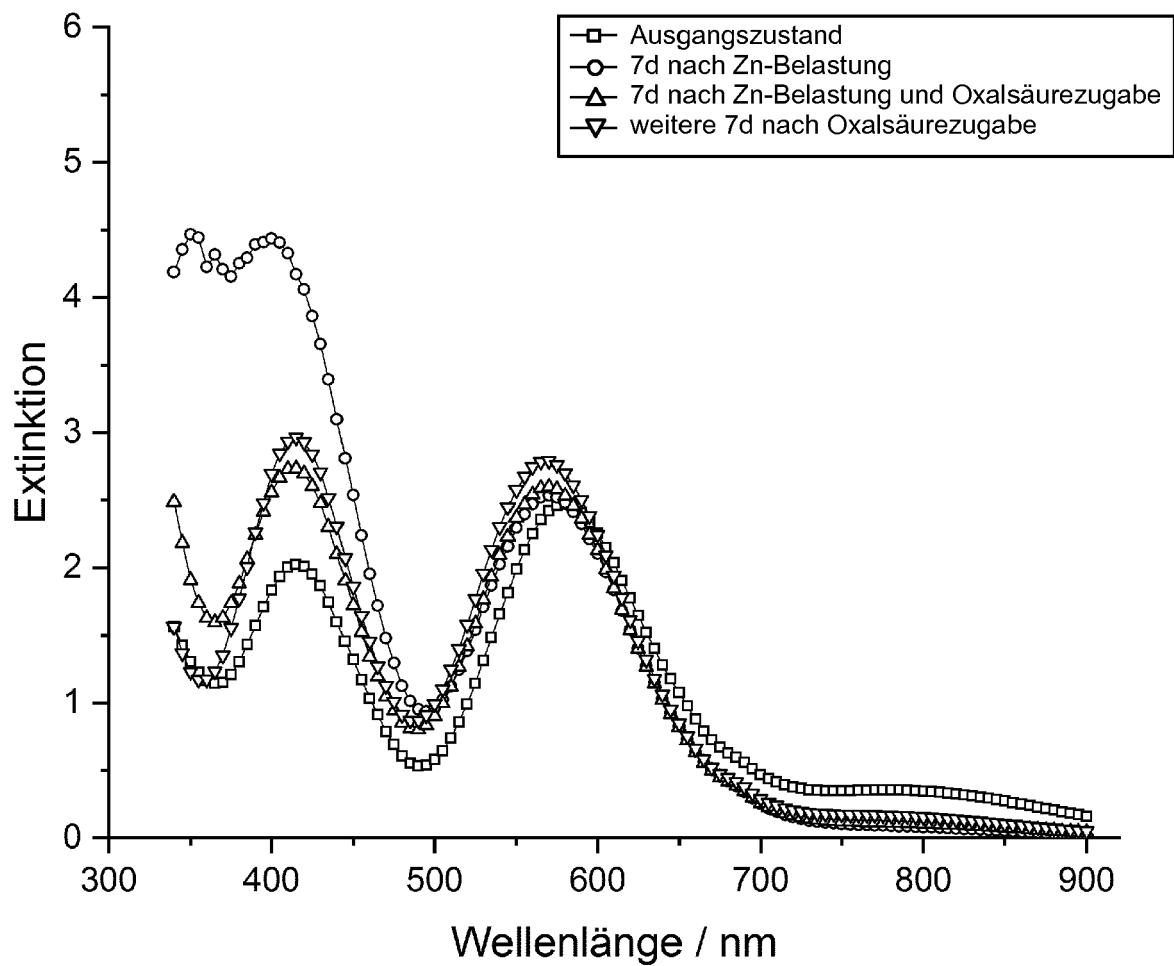


Fig. 1

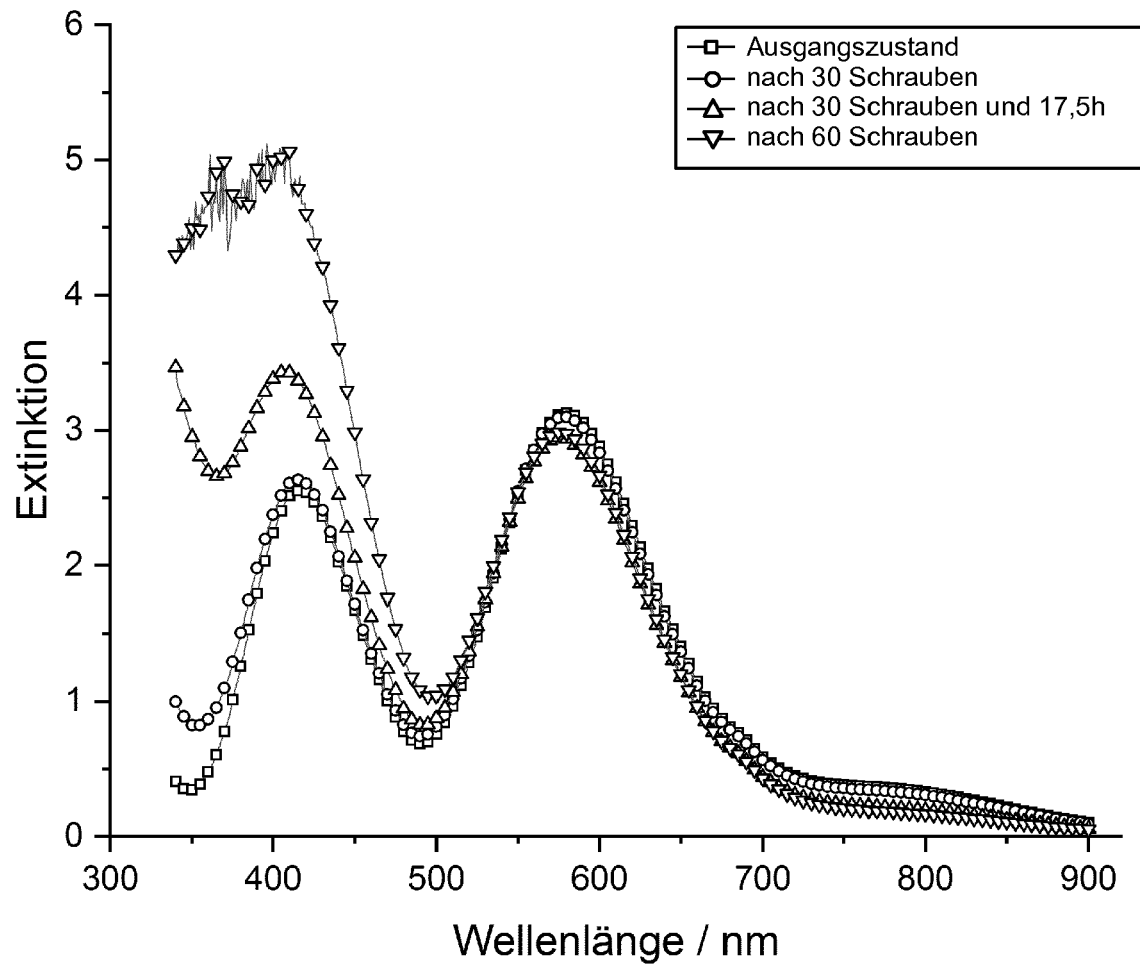


Fig. 2

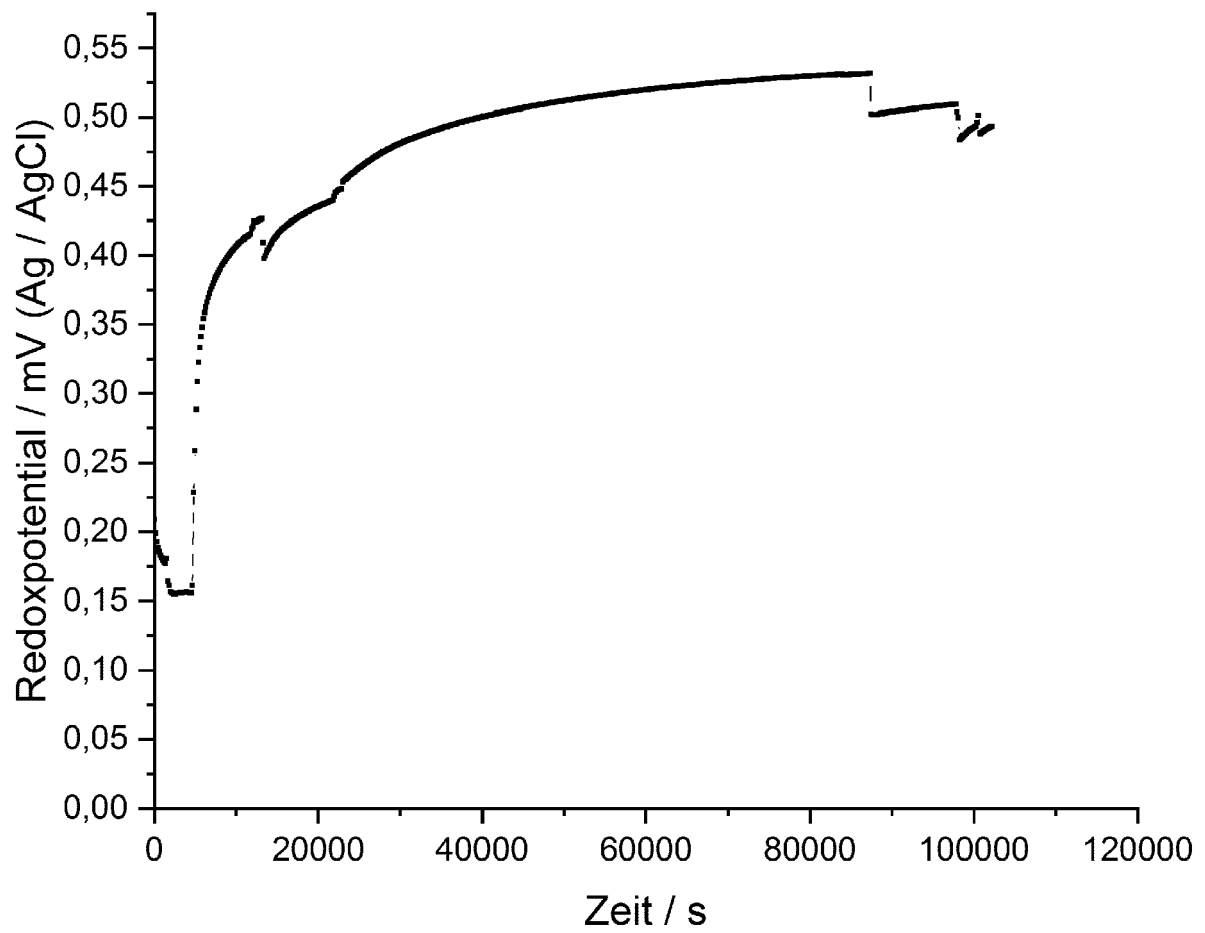


Fig. 3

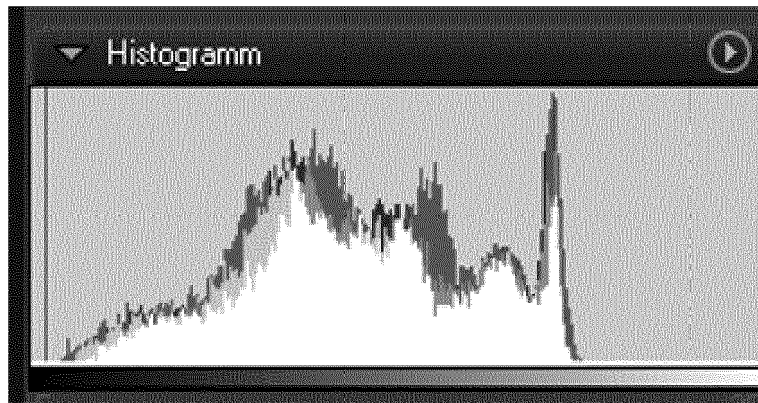


Fig. 4

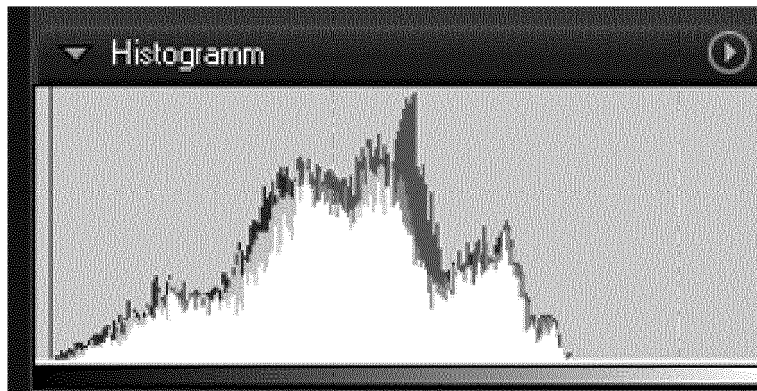


Fig. 5

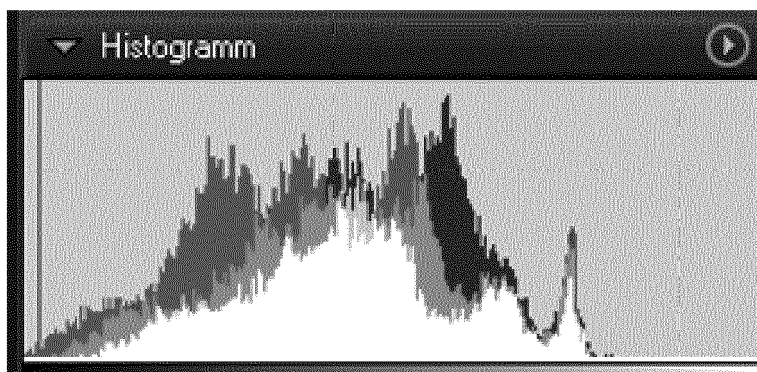


Fig. 6



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 19 18 8901

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 93/14241 A1 (HENKEL CORP [US]) 22. Juli 1993 (1993-07-22) * Zusammenfassung * * Beispiel 2 * * Anspruch 1 * * Seite 3, Zeilen 11-19 * * Seite 6, Zeilen 7-18 * * Seite 7, Zeilen 12-19 * -----	1-9, 14-19	INV. C23C22/44 C23C22/46 C23C22/77 C25D5/48 ADD. C23C22/78 C25D3/22
X	WO 2004/020700 A1 (HENKEL KGAA [DE]; CORTELLARO GIORGIO [DE] ET AL.) 11. März 2004 (2004-03-11) * Zusammenfassung * * Anspruch 1 * * Seite 1, Zeilen 1-13 * * Seite 3, Zeilen 6-9 * * Seite 7, Zeilen 1-20 * -----	1-6,8,9, 14-19	
X	JP 2006 013158 A (NAGASE&CO LTD) 12. Januar 2006 (2006-01-12) * Zusammenfassung * * Anspruch 10 * * Absatz [0057] * * Beispiele *	1-6,8, 14,15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C23C C25D
X	JP 2009 249736 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD) 29. Oktober 2009 (2009-10-29) * Zusammenfassung * * Absätze [0021], [0040] * * Beispiel 1 * ----- -/--	1-6, 8-11, 14-17,19	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 22. Januar 2020	Prüfer Lange, Ronny
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 Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 19 18 8901

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	EP 3 428 314 A1 (DOERKEN EWALD AG [DE]) 16. Januar 2019 (2019-01-16) * Zusammenfassung * * Ausführungsbeispiele * * Tabelle 1 * * Absätze [0069] - [0070], [0076] - [0080], [0135], [0176] * -----	1,3-7, 9-11,15, 16,18,19	
X	DE 10 2006 040908 A1 (HILLEBRAND WALTER GMBH & CO KG [DE]) 6. März 2008 (2008-03-06) * Zusammenfassung * * Beispiele A-D * * Anspruch 1 * * Absatz [0045] * -----	1,3-11, 15,16, 18,19	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 22. Januar 2020	Prüfer Lange, Ronny
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 Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



Nummer der Anmeldung

EP 19 18 8901

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

GEBÜHRENPFLICHTIGE PATENTANSPRÜCHE

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

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

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

MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG

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

Siehe Ergänzungsblatt B

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

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

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

2, 4-11, 15-19(vollständig); 1, 3, 14(teilweise)

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

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



**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT
DER ERFINDUNG
ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung

EP 19 18 8901

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

1. Ansprüche: 2(vollständig); 1(teilweise)

Erfinderische Idee I betrifft ein Verfahren zur Einstellung einer Passivierungszusammensetzung, aufweisend mindestens eine ionische Verbindung eines Übergangsmetalls, welches mehrere Oxidationsstufen einnehmen kann wobei (a) das Redoxpotential der Passivierungszusammensetzung bestimmt wird und (b) in Abhängigkeit von dem Ergebnis der Messung des Redoxpotentials das Redoxpotential der Passivierungszusammensetzung auf vorbestimmte Werte eingestellt wird.

2. Ansprüche: 5-7, 9-11(vollständig); 1, 3, 14(teilweise)

Erfinderische Idee II betrifft ein Verfahren zur Einstellung einer Passivierungszusammensetzung, aufweisend mindestens eine ionische Verbindung eines Übergangsmetalls, welches mehrere Oxidationsstufen einnehmen kann, wobei das Redoxpotential der Passivierungszusammensetzung auf vorbestimmte Werte eingestellt wird und wobei das Redoxpotential der Passivierungszusammensetzung durch Zugabe von Reduktionsmitteln eingestellt wird.

3. Ansprüche: 12, 13(vollständig); 1, 3, 14(teilweise)

Erfinderische Idee III betrifft ein Verfahren zur Einstellung einer Passivierungszusammensetzung, aufweisend mindestens eine ionische Verbindung eines Übergangsmetalls, welches mehrere Oxidationsstufen einnehmen kann, wobei das Redoxpotential der Passivierungszusammensetzung auf vorbestimmte Werte eingestellt wird und wobei das Redoxpotential der Passivierungszusammensetzung durch Zugabe von Oxidationsmitteln eingestellt wird.

4. Ansprüche: 4, 8, 15-19(vollständig); 1(teilweise)

Erfinderische Idee IV betrifft ein Verfahren ein Verfahren zur Einstellung einer Passivierungszusammensetzung, aufweisend mindestens eine ionische Verbindung eines Übergangsmetalls, welches mehrere Oxidationsstufen einnehmen kann, wobei das Redoxpotential der Passivierungszusammensetzung auf vorbestimmte Werte eingestellt wird und die Passivierungszusammensetzung einen sauren pH-Wert aufweist und/oder die Passivierungszusammensetzung keine Phosphatierungszusammensetzung ist.

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

EP 19 18 8901

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.

22-01-2020

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
15	WO 9314241	A1	22-07-1993	CA	2127377 A1	22-07-1993
				EP	0620869 A1	26-10-1994
				JP	3181658 B2	03-07-2001
				JP	H05195248 A	03-08-1993
				WO	9314241 A1	22-07-1993
20	WO 2004020700	A1	11-03-2004	AT	368758 T	15-08-2007
				AU	2002333772 A1	19-03-2004
				DE	60221584 T2	17-04-2008
				EP	1552038 A1	13-07-2005
				ES	2292857 T3	16-03-2008
				WO	2004020700 A1	11-03-2004
25	JP 2006013158	A	12-01-2006	CN	1712567 A	28-12-2005
				JP	2006013158 A	12-01-2006
				KR	20060049695 A	19-05-2006
				TW	200613582 A	01-05-2006
30	JP 2009249736	A	29-10-2009	KEINE		
	EP 3428314	A1	16-01-2019	KEINE		
	DE 102006040908	A1	06-03-2008	KEINE		
35						
40						
45						
50						
55						

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 19504723 C2 [0019]
- EP 0414296 A1 [0020]
- EP 2907894 A1 [0087] [0093] [0098]
- EP 2492371 A1 [0101]