



Europäisches  
Patentamt  
European  
Patent Office  
Office européen  
des brevets



(11)

**EP 3 828 307 A1**

(12)

## **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**02.06.2021 Patentblatt 2021/22**

(51) Int Cl.:  
**C23C 22/78** (2006.01)      **C23C 22/36** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **19211407.2**

(22) Anmeldetag: **26.11.2019**

(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  
KH MA MD TN**

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

(72) Erfinder:  
• **Posner, Ralf  
41540 Dormagen (DE)**

- **Angenendt, Christina  
47638 Straelen (DE)**
- **Brouwer, Jan-Willem  
47877 Willich (DE)**
- **Pilarek, Frank-Oliver  
50127 Bergheim (DE)**
- **Schmidt-Freytag, Ulrike  
41470 Neuss (DE)**
- **Wapner, Kristof  
40589 Düsseldorf (DE)**

(54) **RESSOURCENSCHONENDES VERFAHREN ZUR AKTIVIERUNG EINER METALLOBERFLÄCHE VOR EINER PHOSPHATIERUNG**

(57) Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur schichtbildenden Phosphatierung metallischer Oberflächen unter Einsatz einer kolloidalen, wässrigen Lösung als Aktivierungsstufe enthaltend einen dispergierten partikulären Bestandteil, wobei der partikuläre Bestandteil neben dispergierten anorganischen Verbindungen von Phosphaten polyvalenter Metall-Kationen polymere organische Verbindungen als Dispergierhilfsmittel enthält, die zumindest zum Teil zusammengesetzt sind aus Styrol und/oder einem  $\alpha$ -Olefin mit nicht mehr als 5 Kohlen-

stoffatomen sowie Maleinsäure, dessen Anhydrid und/oder dessen Imid und die zusätzlich Polyoxyalkylen-Einheiten aufweisen. Die der Aktivierungsstufe vorausgehenden Reinigungs- und Spülstufen sowie die Aktivierungsstufe selbst kann ohne Einbuße an Aktivierleistung unter Verwendung von Brauchwasser ressourcenschonend betrieben werden, wobei die kolloidale, wässrige Lösung mindestens 0,5 mmol/L an in Wasser gelösten Erdalkalimetall-Ionen enthält.

## Beschreibung

**[0001]** Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur schichtbildenden Phosphatierung metallischer Oberflächen unter Einsatz einer kolloidalen, wässrigen Lösung als Aktivierungsstufe enthaltend einen dispergierten partikulären Bestandteil, wobei der partikuläre Bestandteil neben dispergierten anorganischen Verbindungen von Phosphaten polyvalenter Metall-Kationen polymere organische Verbindungen als Dispergierhilfsmittel enthält, die zumindest zum Teil zusammengesetzt sind aus Styrol und/oder einem  $\alpha$ -Olefin mit nicht mehr als 5 Kohlenstoffatomen sowie Maleinsäure, dessen Anhydrid und/oder dessen Imid und die zusätzlich Polyoxoalkylen-Einheiten aufweisen. Die der Aktivierungsstufe vorausgehenden Reinigungs- und Spülstufen sowie die Aktivierungsstufe selbst kann ohne Einbuße an Aktivierleistung unter Verwendung von Brauchwasser ressourcenschonend betrieben werden, wobei die kolloidale, wässrige Lösung mindestens 0,5 mmol/L an in Wasser gelösten Erdalkalimetall-Ionen enthält.

**[0002]** Die schichtbildende Phosphatierung ist ein seit Jahrzehnten ausgeübtes und intensiv untersuchtes Verfahren zur Aufbringung kristalliner korrosionsschützender Überzüge auf metallischen Oberflächen, insbesondere auf Werkstoffen der Metalle Eisen, Zink und Aluminium. Die für den Korrosionsschutz besonders etablierte Zinkphosphatierung erfolgt in einer Schichtdicke von einigen wenigen Mikrometern und beruht auf einer korrosiven Beize des metallischen Werkstoffes in einer sauren wässrigen Zusammensetzung enthaltend Zink-Ionen und Phosphate. Im Verlauf der Beize entsteht an der Metallocberfläche eine alkalische Diffusionsschicht, die sich in Lösungsmitteln erstreckt, und innerhalb der sich schwerlösliche Kristallite bilden, die unmittelbar an der Grenzfläche zum metallischen Werkstoff präzipitieren und dort weiter aufwachsen. Zur Unterstützung der Beizereaktion auf Werkstoffen des Metalls Aluminium sowie zur Maskierung des Badgutes Aluminium, das in gelöster Form die Schichtbildung auf Werkstoffen des Metalls stört, werden häufig wasserlösliche Verbindungen hinzugesetzt, die eine Quelle für Fluorid-Ionen darstellen. Die Zinkphosphatierung wird stets mit einer Aktivierung der metallischen Oberflächen des zu phosphatisierenden Bauteils eingeleitet. Die nasschemische Aktivierung erfolgt dabei konventionell durch In-Kontakt-Bringen mit kolloidalen, wässrigen Lösungen von Phosphaten ("Aktivierungsstufe"), die insofern auf der Metallocberfläche immobilisiert, in der nachfolgenden Phosphatierung als Wachstumskeim für die Ausbildung des kristallinen Überzuges innerhalb der alkalischen Diffusionsschicht dienen. Geeignete Dispersionen sind dabei kolloidale zu meist neutrale bis alkalische wässrige Zusammensetzungen auf Basis von Phosphat-Kristalliten, die in ihrer Kristallstruktur nur geringe kristallographische Abweichungen von der Art der abzuscheidenden Zinkphosphatschicht aufweisen. So lehrt die WO 98/39498 A1 in diesem Zusammenhang insbesondere bi- und trivalente

Phosphate der Metalle Zn, Fe, Mn, Ni, Co, Ca und Al, wobei technisch bevorzugt Phosphate des Metalls Zink zur Aktivierung für eine nachfolgende Zinkphosphatierung verwendet werden.

- 5 **[0003]** Eine auf Dispersionen von bi- und trivalenten Phosphaten beruhende Aktivierungsstufe bedarf einer hohen Prozesskontrolle, um die Aktivierleistung insbesondere bei der Behandlung einer Serie von metallischen Bauteilen konstant auf einem optimalen Niveau zu halten. Für eine ausreichende Robustheit des Verfahrens dürfen weder durch Einschleppung von vorhergehenden Behandlungsbädern eingetragene Fremd-Ionen noch Alterungsprozesse in der kolloidalen, wässrigen Lösung zu einer Verschlechterung der Aktivierungsleistung führen. Eine Verschlechterung macht sich anfangs in steigenden Schichtgewichten in der anschließenden Phosphatierung bemerkbar und führt schließlich zur Ausbildung defektreicher oder inhomogener Phosphatschichten. Es ist daher bei kontinuierlicher Verfahrensführung notwendig, das Einschleppen von Fremd-Ionen zu verhindern, so dass die der Aktivierungsstufe vorausgehenden Spülstufen und die Aktivierungsstufe selbst mit entionisiertem Wasser betrieben werden müssen oder eine Additivierung erfolgen muss, um die Badstandzeit soweit zu erhöhen bzw. den Verbrauch an kolloidalen Aktivkomponenten soweit zu erniedrigen, dass ein wirtschaftlicher Betrieb der Phosphatierung auf Basis kolloidaler, wässriger Lösungen möglich wird. Eine Additivierung ist bisher stets notwendig und umfasst bei der Aktivierung mit partikulären Phosphaten üblicherweise die Zugabe von kondensierten Phosphaten zur Kolloid-Stabilisierung und zusätzlich oder alternativ die Verwendung anderer Komplexbildner zur Maskierung von aus vorhergehenden Reinigungs- und Spülstufen eingeschleppter Wasserhärte oder polyvalenter Metall-Ionen, um einer beschleunigten Bildung von Kolloid-Agglomeraten und damit der Sedimentation der kolloidal dispergierten Badspezies entgegenzuwirken. Die Dosierung von kondensierten Phosphaten und/oder Komplexbildnern bedarf einer genauen analytischen Überwachung, da es sowohl eine einzuhaltende prozesskritische Mindestmenge als auch eine anlagenspezifische Obergrenze gibt, bei deren Unter- bzw. Überschreiten die Aktivierungsleistung negativ beeinflusst wird.
- 10 **[0004]** Es besteht daher ein Bedarf die Aktivierungsstufe einer Vorbehandlungslinie zur Phosphatierung, insbesondere zur Zinkphosphatierung, die auf Basis kolloidaler, wässriger Lösungen von Phosphaten erfolgen soll, hinsichtlich ihrer Eigenschaft, Metallocberflächen für die Phosphatierung zu aktivieren, effizienter aufzustellen und mit höherer Prozessrobustheit auszustatten. Dies betrifft zunächst die Fähigkeit der kolloidalen, wässrigen Lösung, bei vergleichsweise geringem Materialeinsatz eine sowohl möglichst gleichmäßige als auch umfassende Aktivierung der zu phosphatisierenden Metallocberflächen und damit die Ausbildung homogener, feinkristalliner Überzüge in der Phosphatierstufe herbeizuführen, so dass bei hervorragenden Lackhaftungseigenschaften

zusätzlich ein hoher elektrischer Durchtrittswiderstand und auf diese Weise ein entsprechend guter Umgriß des Lackes in der nachfolgenden Elektrotauchlackierung realisiert ist. Weiterhin ist für den Aspekt der verbesserten Robustheit eines solchen Verfahrens erforderlich, dass eine höhere Toleranz gegenüber eingeschleppten und angereicherten Fremd-Ionen und hinsichtlich der strukturellen und chemischen Beschaffenheit des kolloidalen Bestandteils eine hohe Stabilität gewährleistet ist. Dies alles mit dem Ziel, eine Vorbehandlungslinie zur Phosphatierung, insbesondere zur Zinkphosphatierung, zu etablieren, die im kontinuierlichen Betrieb ressourcenschonend und mit geringem verfahrenstechnischen Aufwand betrieben werden kann.

**[0005]** Dieses komplexe Aufgabenprofil wird überraschenderweise durch die Verwendung eines spezifischen polymeren Dispergierhilfsmittels zur Stabilisierung des kolloidalen Bestandteils einer Aktivierungsstufe auf Basis von partikulären Phosphaten gelöst. Das spezielle Dispergierhilfsmittel gewährleistet aufgrund der überaus effizienten Stabilisierung des die Aktivierung herbeiführenden partikulären Bestandteils, dass bereits vergleichsweise niedrige Anteile an Kolloiden homogene, geschlossene Phosphatüberzüge herbeizuführen vermögen, ohne dass bei einem aufrechterhaltenen gleichbleibenden Kolloidanteil eine signifikante Abnahme der Aktivierleistung nach dem Erreichen des stationären Zustandes einer Vorbehandlungslinie feststellbar ist. Die Verwendung des spezifischen Dispergierhilfsmittels ermöglicht es daher, dass auf eine Additivierung mit kondensierten Phosphaten gänzlich verzichtet und somit der verfahrenstechnische Aufwand bei der Durchführung eines Verfahrens zur Phosphatierung im kontinuierlichen Betrieb deutlich reduziert werden kann.

**[0006]** Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung eines metallischen Materials ausgewählt aus Zink, Eisen oder Aluminium oder eines Bauteils, das zumindest teilweise aus derartigen metallischen Materialien zusammengesetzt ist, bei dem das metallische Material oder das Bau teil in aufeinanderfolgenden Verfahrensschritten zunächst einer Aktivierung (i) und anschließend einer Phosphatierung (ii), insbesondere einer Zinkphosphatierung, unterzogen wird, wobei die Aktivierung im Verfahrensschritt (i) durch In-Kontakt-Bringen des metallischen Materials oder des Bauteils mit einer kolloidalen, wässrigen Lösung enthaltend im dispergierten partikulären Bestandteil (a) der Lösung

(a1) mindestens eine partikuläre anorganische Verbindung, die aus Phosphaten polyvalenter Metall-Kationen zumindest teilweise ausgewählt aus Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith zusammengesetzt ist, und

(a2) mindestens eine polymere organische Verbindung, die zumindest zum Teil zusammengesetzt ist aus Styrol und/oder einem  $\alpha$ -Olefin mit nicht mehr

als 5 Kohlenstoffatomen sowie Maleinsäure, dessen Anhydrid und/oder dessen Imid und die zusätzlich Polyoxoalkylen-Einheiten aufweist, erfolgt,

5 wobei die kolloidale, wässrige Lösung mindestens 0,5 mmol/L an in Wasser gelösten Erdalkalimetall-Ionen enthält.

**[0007]** Der dispergierte partikuläre Bestandteil (a) der kolloidalen, wässrigen Lösung in der Aktivierung (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist derjenige Feststoffanteil, der nach Trocknung des Retentats einer Ultrafiltration eines definierten Teilvolumens der wässrigen Dispersion mit einer nominalen Ausschlussgrenze von 10 kD (NMWC, Nominal Molecular Weight Cut Off) verbleibt.

10 15 Die Ultrafiltration wird unter Zuspeisung von entionisiertem Wasser ( $\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$ ) solange durchgeführt, bis im Filtrat eine Leitfähigkeit unterhalb von  $10 \mu\text{Scm}^{-1}$  gemessen wird.

**[0008]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist eine 20 organische Verbindung polymer, wenn ihre gewichtsmittlere Molmasse größer als 500 g/mol ist. Die Molmasse wird dabei über die mit Größenausschlußchromatographie mit konzentrationsabhängigem Brechungsindex-Detektor bei 30 °C experimentell festgestellte und gegen

25 Polyethylenglykol-Standards kalibrierte Molmassenverteilungskurve einer Probe der jeweiligen Bezugsgröße bestimmt. Die Auswertung der Molmassenmittelwerte erfolgt rechnergestützt nach der Streifenmethode mit einer Kalibrierkurve der 3. Ordnung. Als Säulenmaterial eignet sich hydroxyliertes Polymethacrylat sowie als Eluent eine wässrige Lösung aus 0,2 mol/L Natriumchlorid, 0,02 mol/L Natriumhydroxid, 6,5 mmol/L Ammoniumhydroxyd.

**[0009]** Die hohe Toleranz des erfindungsgemäßen 35 Verfahrens gegenüber eingeschleppten Fremd-Ionen ermöglicht es auch, dass die der Aktivierungsstufen vorgelagerten Reinigungsstufen, Spülstufen und auch die Aktivierungsstufe selbst mit Brauchwasser anstelle von entionisiertem Wasser eingefahren werden kann. Das erfindungsgemäße Verfahren wird auf diese Weise besonders ressourcenschonend betrieben. Es ist daher erfindungsgemäß bevorzugt, dass die kolloidale, wässrige Lösung in der Aktivierung mindestens 1,0 mmol/L, besonders bevorzugt mindestens 1,5 mmol/L an in Wasser 40 45 gelösten Erdalkalimetall-Ionen enthält.

**[0010]** Dieser Vorteil gegenüber herkömmlichen Aktivierungsbädern kommt besonders bei der Phosphatierung von Bauteilen in Serie also im laufenden Betrieb einer Vorbehandlungslinie zur Phosphatierung zum Tragen.

50 In einer bevorzugten Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird daher eine Vielzahl konkreter Bauteile, die zumindest teilweise aus Zink, Eisen oder Aluminium bestehen, in Serie behandelt. Eine Vorbehandlung in Serie liegt vor, wenn die Vielzahl von Bauteilen mit in der im Systemtank der Aktivierungsstufe befindlichen kolloidalen, wässrigen Lösung in Kontakt gebracht wird, wobei das In-Kontakt-Bringen der einzelnen Bauteile nacheinander und damit zeitlich voneinander

getrennt erfolgt und die Bauteil anschließend der Phosphatierung zugeführt werden. Der Systemtank ist dabei das Behältnis, in dem sich die kolloidale, wässrige Lösung zum Zwecke der Aktivierung für die Phosphatierung in Serie befindet.

**[0011]** Sollte im anlagenspezifischen Einzelfall die Toleranz des erfindungsgemäßen Verfahrens bei außergewöhnlich hohen Ionenstärken, bspw. hoher permanenter Wasserhärte und gleichzeitig hohem Anteil an eingeschleppten Fremd-Ionen aus vorhergehenden Reinigungsstufen an seine Grenzen gelangen, können für die Aufrechterhaltung einer hohen Badstandzeit organische Komplexbildner zur Maskieren der Fremd-Ionen hinzudosiert werden. In diesem Fall ist abzuwägen, ob der wirtschaftliche Vorteil, dass die Aktivierungsstufe und ggf. vorgelagerte Reinigungsstufen und Spülen mit Brauchwasser betrieben werden kann, nicht durch eine Additivierung mit organischen Komplexbildnern und deren verfahrenstechnische Überwachung im Systemtank der Aktivierungsstufe konterkariert wird. Geeignete organische Komplexbildner, die in diesem Zusammenhang bevorzugt sind, sind ausgewählt aus  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren, die wiederum bevorzugt ausgewählt sind aus Gluconsäure, Tartronsäure, Glycolsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Milchsäure, ganz besonders bevorzugt Gluconsäure, und/oder Organophosphonsäuren, die wiederum bevorzugt ausgewählt sind aus Etidronsäure, Aminotris(methylenphosphonsäure), Aminotri(methylenphosphonic acid)), Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure, Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure), Hexamethylendiamintetra-(methylenphosphonsäure) und/oder Hydroxyphosphonoessigsäure, besonders bevorzugt aus Etidronsäure.

**[0012]** Für die Aufrechterhaltung einer stabilen Aktivierungsleistung sollte die Zudosierung von organischen Komplexbildnern nur in einem solchen Maße erfolgen, dass deren Menge in der kolloidalen, wässrigen Lösung vorzugsweise nicht größer als das Zweifache, besonders bevorzugt nicht größer als das 1,5 fache, bezogen auf die Menge an Erdalkalimetallmetallionen ist und ganz besonders bevorzugt nicht größer als äquimolar zur Menge der Erdalkalimetallmetall-Ionen ist.

**[0013]** Im erfindungsgemäßen Verfahren kann bis zu einer Wasserhärte entsprechend 10 mmol/l Erdalkalimetall-Ionen in der Aktivierstufe die Phosphatierung stabil, das heißt weitestgehend ohne Additivierung mit Komplexbildnern, betrieben werden. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält daher die kolloidale, wässrige Lösung vorzugsweise nicht mehr als 10 mmol/L, besonders bevorzugt nicht mehr als 5 mmol/L an in Wasser gelösten Erdalkalimetall-Ionen.

**[0014]** Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber herkömmlichen Aktivierungsverfahren besteht darin, dass in der Aktivierungsstufe auf den Zusatz von kondensierten Phosphaten verzichtet werden kann. In der wässrigen Phase der Aktivierung gelöste kondensierte Phosphate erfüllen einerseits die

Aufgabe permanente Wasserhärte zu maskieren und anderseits erfahrungsgemäß die spezifische Aufgabe, den Anteil der Phosphate Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureolith auf kolloidaler Ebene zu stabilisieren,

5 insbesondere im kontinuierlichen Betrieb einer Vorbehandlungslinie, und so dauerhaft für die Aktivierung verfügbar zu halten. Es ist bemerkenswert und für den Fachmann überraschend, dass in erfindungsgemäßen Verfahren, die auf eine Aktivierungstufe auf Basis des partikulären Bestandteils (a) basieren, auf die Additivierung von kondensierten Phosphaten verzichtet werden kann.  
**[0015]** Insgesamt kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung also gänzlich auf die Additivierung von kondensierten Phosphaten verzichtet werden, so dass in der 10 Aktivierung lediglich solche geringen Mengen an kondensierten Phosphaten anzutreffen sind, die aus vorgelegerten Reinigungsstufen mit dem vorzubehandelnden Bauteil, insbesondere bei der Behandlung einer Vielzahl 15 an Bauteilen in Serie, in die Aktivierungsstufe gelangen.  
**[0016]** In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt der Anteil an in Wasser gelösten kondensierten Phosphaten in der kolloidalen, wässrigen Lösung bezogen auf den Phosphatgehalt der mindestens einen partikulären Verbindung (a1) jeweils 20 bezogen auf das Element P unterhalb von 0,25, vorzugsweise unterhalb von 0,20, besonders bevorzugt unterhalb von 0,15 und ganz besonders bevorzugt unterhalb von 0,10.

25 **[0017]** Weiterhin ist in diesem Zusammenhang bevorzugt, dass der Anteil an in Wasser gelösten kondensierten Phosphaten in der kolloidalen, wässrigen Lösung berechnet als P kleiner als 20 mg/kg, vorzugsweise kleiner als 15 mg/kg, besonders bevorzugt kleiner als 10 mg/kg bezogen auf die kolloidale, wässrige Lösung ist.

30 **[0018]** Als kondensierte Phosphate gelten im Rahmen der vorliegenden Erfindung Metaphosphate und Polyphosphate, vorzugsweise der Polyphosphate, besonders bevorzugt des Pyrophosphats. Die kondensierten Phosphate liegen vorzugsweise in Form von Verbindungen einwertiger Kationen, vorzugsweise ausgewählt aus Li, Na und/oder K, besonders bevorzugt Na und/oder K, vor.

35 **[0019]** Der Anteil an kondensierten Phosphaten kann analytisch aus der Differenz des Gesamtphosphat-Gehaltes im nicht-partikulären Bestandteil der kolloidalen, wässrigen Lösung mit und ohne oxidativen Aufschluss beispielsweise mittels Peroxodisulfat bestimmt werden, wobei der gelöste Orthophosphat-Anteil mittels Photometrie quantifiziert wird. Alternativ kann, wenn Polyphosphate als kondensierte Phosphate eingesetzt werden anstelle des oxidativen Aufschlusses ein enzymatischer Aufschluss mit einer Pyrophosphatase erfolgen. Der nicht-partikuläre Bestandteil der kolloidalen, wässrigen Lösung ist der Feststoffanteil der kolloidalen, wässrigen 40 Lösung im Permeat der zuvor beschriebenen Ultrafiltration nach dessen Trocknung bis zur Massenkonstanz bei 105°C - also der Feststoffanteil nach Abtrennung des partikulären Bestandteils (a) mittels Ultrafiltration.

**[0019]** Die kolloidale, wässrige Lösung in der Aktivierung (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens weist vorzugsweise einen alkalischen pH-Wert auf, besonders bevorzugt einen pH-Wert oberhalb von 8,0, insbesondere bevorzugt oberhalb von 9,0, jedoch vorzugsweise unterhalb von 11,0, wobei zu dessen Einstellung den pH-Wert beeinflussende Verbindungen wie Phosphorsäure, Natronlauge, Ammoniumhydroxid oder Ammoniak eingesetzt werden können. Der "pH-Wert", wie im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet, entspricht dem negativen dekadischen Logarithmus der Hydronium-Ionen Aktivität bei 20 °C und kann mittels pH-sensitiver Glaselektroden bestimmt werden.

**[0020]** Für die gute Aktivierungsleistung erforderlich ist die Verwendung polyvalenter Metall-Kationen in Form von Phosphaten, die für die Aktivierung mit einem entsprechend hohen Anteil im dispergierten partikulären Bestandteil (a) enthalten sein sollten. Demgemäß ist der Anteil an Phosphaten enthalten in der mindestens einen partikulären anorganischen Verbindung (a1) bezogen auf den dispergierten partikulären Bestandteils (a) der kolloidalen, wässrigen Lösung vorzugsweise mindestens 25 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 35 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mindestens 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 45 Gew.-%. Der anorganische partikuläre Bestandteil der kolloidalen, wässrigen Lösung ist wiederum derjenige, der verbleibt, wenn der aus der Trocknung des Retentats der Ultrafiltration gewonnene partikuläre Bestandteil (a) in einem Reaktionsofen unter Zuführung eines CO<sub>2</sub>-freien Sauerstoffstromes bei 900 °C ohne Beimischung von Katalysatoren oder anderen Zuschlagsstoffen solange pyrolysiert wird, bis ein Infrarot-Sensor im Auslass des Reaktionsofens ein mit dem CO<sub>2</sub>-freien Trägergas (Blindwert) identisches Signal liefert. Die im anorganischen partikulären Bestandteil enthaltenen Phosphate werden nach Säureaufschluss desselben mit wässriger 10 Gew.-% HNO<sub>3</sub> Lösung bei 25 °C für 15 min als Phosphorgehalt mittels Atomemissionsspektrometrie (ICP-OES) unmittelbar aus dem Säureaufschluss bestimmt.

**[0021]** Die Aktivkomponenten der kolloidalen, wässrigen Dispersion, die effektiv die Bildung eines geschlossenen Phosphatüberzuges auf den Metalloberflächen fördern und in diesem Sinne die Metalloberflächen aktivieren, sind wie bereits erwähnt vornehmlich aus Phosphaten zusammengesetzt, die wiederum die Ausbildung feinkristalliner Überzüge bewirken, und daher zumindest teilweise ausgewählt aus Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith, vorzugsweise zumindest teilweise ausgewählt aus Hopeit, Phosphophyllit und/oder Scholzit, besonders bevorzugt zumindest teilweise ausgewählt aus Hopeit und/oder Phosphophyllit und ganz besonders bevorzugt zumindest teilweise ausgewählt aus Hopeit. Eine Aktivierung im Sinne der vorliegenden Erfindung beruht also im Wesentlichen auf den in der Aktivierungsstufe enthaltenden Phosphaten in partikulärer Form. Hopeite umfassen ohne Berücksichtigung von Kristallwasser stöchiometrisch Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> sowie die Ni-

ckel- und Manganhaltigen Varianten Zn<sub>2</sub>Mn(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Zn<sub>2</sub>Ni(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, wohingegen Phosphophyllit aus Zn<sub>2</sub>Fe(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Scholzit aus Zn<sub>2</sub>Ca(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> und Hureaulith aus Mn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> besteht. Die Existenz der kristallinen Phasen Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith in der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersion kann nach Abtrennung des partikulären Bestandteils (a) mittels Ultrafiltration mit einer nominalen Ausschlussgrenze von 10 kD (NMWC, Nominal Molecular Weight Cut Off) wie oben beschrieben und Trocknung des Retentats bis zur Massenkonstanz bei 105°C mittels röntgendiffraktometrischer Methoden (XRD) nachgewiesen werden.

**[0022]** Aufgrund der Präferenz für die Anwesenheit von Phosphaten, die Zink-Ionen umfassen und eine bestimmte Kristallinität aufweisen, ist es für die Bildung fest anhaftender kristalliner Zinkphosphatüberzüge nach erfolgter Aktivierung bevorzugt, wenn im erfindungsgemäßen Verfahren in der kolloidalen, wässrigen Dispersion mindestens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 30 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mindestens 40 Gew.-% an Zink im anorganischen partikulären Bestandteil der kolloidalen, wässrigen Lösung bezogen auf den Phosphatanteil des anorganischen partikulären Bestandteils, berechnet als PO<sub>4</sub>, enthalten sind.

**[0023]** Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, dass bereits geringe Anteile der partikulären anorganischen Verbindung (a1) in der Aktivierung (i) genügen, um die volle Aktivierungsleistung auf den Materialien Zink, Aluminium und Eisen zu erzielen. Erfindungsgemäß bevorzugt ist daher, dass der Anteil des dispergierten partikulären Bestandteils (a) der kolloidalen, wässrigen Lösung zumindest 0,05 g/kg, vorzugsweise zumindest 0,1 g/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,2 g/kg beträgt, jedoch vorzugsweise nicht größer ist als 10 g/kg, besonders bevorzugt nicht größer ist als 2 g/kg, ganz besonders bevorzugt nicht größer als 1 g/kg jeweils bezogen auf die kolloidale, wässrige Lösung beträgt.

**[0024]** Eine Aktivierung im Sinne der vorliegenden Erfindung soll jedoch vorzugsweise nicht mittels kolloidalen Lösungen von Titanphosphaten erzielt werden, da andernfalls die schichtbildende Zinkphosphatierung auf Eisen, insbesondere Stahl, nicht zuverlässig gelingt. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist daher der Anteil an Titan im anorganischen partikulären Bestandteil der kolloidalen, wässrigen Lösung kleiner als 0,01 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner als 0,001 Gew.-% bezogen die kolloidale, wässrige Lösung. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die kolloidale, wässrige Lösung der Aktivierung (i) insgesamt weniger als 10 mg/kg, besonders bevorzugt weniger als 1 mg/kg an Titan.

**[0025]** Die Aktivierungsstufe im erfindungsgemäßen Verfahren kann zusätzlich über ihren D50-Wert charakterisiert werden, oberhalb dessen die Aktivierleistung signifikant abnimmt. Vorzugsweise liegt der D50-Wert der kolloidalen, wässrigen Lösung unterhalb von 1 µm, be-

sonders bevorzugt unterhalb von 0,4 µm. Der D50-Wert bezeichnet im Rahmen der vorliegenden Erfindung den Teilchendurchmesser den 50 Vol.-% der in der kolloidalen, wässrigen Lösung enthaltenden partikulären Bestandteile nicht überschreiten. Der D50-Wert kann gemäß ISO 13320:2009 mittels Streulichtanalyse nach der Mie-Theorie aus volumengewichteten kumulativen Partikelgrößenverteilungen unmittelbar nach Probenentnahme aus der Aktivierungsstufe bei 20 °C bestimmt werden, wobei sphärische Partikel und ein Brechungsindex der streuenden Partikel von  $n_D = 1,52 - i \cdot 0,1$  zugrunde gelegt werden.

**[0026]** Die als Dispergierhilfsmittel eingesetzten polymeren organischen Verbindungen (a2), die Polyoxyalkylen-Einheiten aufweisen, sind im Sinne der vorliegenden Erfindung zumindest zum Teil zusammengesetzt aus Styrol und/oder einem α-Olefin mit nicht mehr als 5 Kohlenstoffatomen sowie Maleinsäure, dessen Anhydrid und/oder dessen Imid, und bedingen die überaus hohe Stabilität der kolloidalen, wässrigen Lösung in der Aktivierungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens.

**[0027]** Das α-Olefin ist dabei vorzugsweise ausgewählt aus Ethen, 1-Propen, 1-Buten, Isobutylen, 1-Penten, 2-Methyl-but-1-en und/oder 3-Methyl-but-1-en und besonders bevorzugt ausgewählt aus Isobutylen. Dem Fachmann ist hierbei klar, dass die polymeren organischen Verbindungen (a2) diese Monomere als Struktureinheiten in ungesättigter Form untereinander oder mit anderen Struktureinheiten kovalent verknüpft enthalten. Geeignete kommerziell erhältliche Vertreter sind beispielsweise Dispex® CX 4320 (BASF SE) ein Maleinsäure-Isobutylen-Copolymer mit Polypropylenglykol modifiziert, Tego® Dispers 752 W (Evonik Industries AG) ein Maleinsäure-Styrol-Copolymer mit Polyethylenglykol modifiziert oder Edaplan® 490 (Münzing Chemie GmbH) ein Maleinsäure-Styrol-Copolymer mit EO/PO- und Imidazol-Einheiten modifiziert. Im Kontext der vorliegenden Erfindung bevorzugt sind solche polymeren organischen Verbindungen (a2), die zumindest zum Teil aus Styrol zusammengesetzt sind.

**[0028]** Die als Dispergierhilfsmittel eingesetzten polymeren organischen Verbindungen (a2) weisen Polyoxyalkylen-Einheiten auf, die vorzugsweise aufgebaut sind aus 1,2-Ethandiol und/oder 1,2-Propandiol, besonders bevorzugt sowohl aus 1,2-Ethandiol als auch aus 1,2-Propandiol, wobei der Anteil von 1,2-Propandiolen an der Gesamtheit der Polyoxyalkylen-Einheiten vorzugsweise mindestens 15 Gew.-% beträgt, jedoch besonders bevorzugt 40 Gew.-% bezogen auf die Gesamtheit der Polyoxyalkylen-Einheiten nicht übersteigt. Weiterhin sind die Polyoxyalkylen-Einheiten vorzugsweise in den Seitenketten der polymeren organischen Verbindungen (a2) enthalten. Ein Anteil der Polyoxyalkylen-Einheiten an der Gesamtheit der polymeren organischen Verbindungen (a2) von vorzugsweise mindestens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt von mindestens 50 Gew.-%, jedoch von vorzugsweise nicht mehr als 70 Gew.-% ist vorteilhaft für das Dispergiervermögen.

**[0029]** Für die Verankerung des Dispergierhilfsmittels mit dem anorganischen partikulären Bestandteil der kolloidalen, wässrigen Lösung, der zumindest teilweise von polyvalenter Metall-Kationen in Form von Phosphaten ausgewählt aus Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hurealith gebildet wird, besitzen die organischen polymeren Verbindungen (a2) zusätzlich auch Imidazol-Einheiten, vorzugsweise derart, dass die Polyoxyalkylen-Einheiten der polymeren organischen Verbindungen (a2) zumindest teilweise mit einer Imidazol-Gruppe endgruppenverschlossen vorliegen, so dass in der bevorzugten Ausführungsform in der Polyoxyalkylen-Seitenkette terminale Imidazol-Gruppen vorliegen, wobei die kovalente Verknüpfung der Polyoxyalkylen-Einheiten mit der Imidazol-Gruppe vorzugsweise über ein Stickstoffatom des Heterozyklus erfolgt.

**[0030]** In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Aminzahl der organischen polymeren Verbindungen (a2) mindestens 25 mg KOH/g, besonders bevorzugt von mindestens 40 mg KOH/g, jedoch vorzugsweise von weniger als 125 mg KOH/g, besonders bevorzugt von weniger als 80 mg KOH/g, so dass in einer bevorzugten Ausführungsform auch die Gesamtheit der polymeren organischen Verbindungen im partikulären Bestandteil (a) diese bevorzugten Aminzahlen aufweist. Die Aminzahl wird jeweils bestimmt anhand einer Einwaage von in etwa 1 g der jeweiligen Bezugsgröße - organische polymeren Verbindungen (a2) oder Gesamtheit der polymeren organischen Verbindungen im partikulären Bestandteil - in 100 ml Ethanol, wobei mit 0,1 N HCl-Maßlösung gegen den Indikator Bromphenol-Blau bis zum Farbumschlag nach gelb bei einer Temperatur der ethanolischen Lösung von 20 °C titriert wird. Die verbrauchte Menge Maßlösung HCl in Millilitern multipliziert mit dem Faktor 5,61 dividiert durch die exakte Masse der Einwaage in Gramm entspricht der Aminzahl in Milligramm KOH pro Gramm der jeweiligen Bezugsgröße.

**[0031]** Die Anwesenheit der Maleinsäure kann, insfern sie als freie Säure und nicht in Form des Anhydrids oder Imids Bestandteil der organischen polymeren Verbindung (a2) ist, eine erhöhte Wasserlöslichkeit des Dispergierhilfsmittels vermitteln, insbesondere im alkalischen Bereich. Es ist daher bevorzugt, dass die polymeren organischen Verbindungen (a2), vorzugsweise auch die Gesamtheit der polymeren organischen Verbindungen im partikulären Bestandteil (a), eine Säurezahl nach DGF C-V 2 (06) (Stand April 2018) von mindestens 25 mg KOH/g aufweisen, jedoch vorzugsweise von weniger als 100 mg KOH/g, besonders bevorzugt von weniger als 70 mg KOH/g, um eine ausreichende Anzahl an Polyoxyalkylen-Einheiten zu gewährleisten. Weiterhin ist bevorzugt, wenn die polymeren organischen Verbindungen (a2), vorzugsweise auch die Gesamtheit der polymeren organischen Verbindungen im partikulären Bestandteil (a), eine Hydroxylzahl von weniger als 15 mg KOH/g, besonders bevorzugt von weniger als 12 mg KOH/g, insbesondere bevorzugt von weniger als 10 mg KOH/g aufweisen, jeweils bestimmt nach Methode A der

01/2008:20503 aus European Pharmacopoeia 9.0.

**[0032]** Für eine genügende Dispergierung der anorganischen partikulären Bestandteile in der kolloidalen, wässrigen Dispersion ist es ausreichend, wenn der Anteil der polymeren organischen Verbindungen (a2), vorzugsweise die Gesamtheit der polymeren organischen Verbindungen im partikulären Bestandteil (a), bezogen auf den partikulären Bestandteil (a) mindestens 3 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 6 Gew.-% beträgt, jedoch vorzugsweise 15 Gew.-% nicht übersteigt.

**[0033]** In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung auf Basis einer Phosphatierung unter Einbeziehung einer wässrigen Dispersion. Ein solches erfindungsgemäßes Verfahren betrifft die korrosionsschützende Vorbehandlung eines metallischen Materials ausgewählt aus Zink, Eisen oder Aluminium oder eines Bauteils, das zumindest teilweise aus derartigen metallischen Materialien zusammengesetzt ist, bei dem das metallische Material oder das Bauteil in aufeinanderfolgenden Verfahrensschritten zunächst einer Aktivierung (i) und anschließend einer Phosphatierung (ii), insbesondere einer Zinkphosphatierung, unterzogen wird, wobei die Aktivierung im Verfahrensschritt (i) durch In-Kontakt-Bringen des metallischen Materials oder zumindest eines metallischen Materials des Bauteils mit einer kolloidalen, wässrigen Lösung wie zuvor beschrieben erfolgt, die erhältlich ist als eine um den Faktor 20 bis 100.000 verdünnte wässrige Dispersion umfassend:

- bezogen auf die wässrige Dispersion mindestens 5 Gew.-% eines dispergierten partikulären Bestandteils (A), der wiederum

(A1) mindestens eine partikuläre anorganische Verbindung, die aus Phosphaten polyvalenter Metall-Kationen zumindest teilweise ausgewählt aus Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith zusammengesetzt ist,

(A2) mindestens eine polymere organische Verbindung, die zumindest zum Teil zusammengesetzt ist aus Styrol und/oder einem  $\alpha$ -Olefin mit nicht mehr als 5 Kohlenstoffatomen sowie Maleinsäure, dessen Anhydrid und/oder dessen Imid und die zusätzlich Polyoxyalkylen-Einheiten aufweist, enthält, sowie

- gegebenenfalls mindestens einen Verdicker (B), der vorzugsweise ausgewählt ist aus Harnstoffurethanharzen, besonders bevorzugt aus Harnstoffurethanharzen, die eine Aminzahl von weniger als 8 mg KOH/g, vorzugsweise von weniger als 5 mg KOH/g, besonders bevorzugt von weniger als 2 mg KOH/g aufweisen,

wobei die Verdünnung mit Wasser erfolgt, das mindestens 0,5 mmol/L, vorzugsweise mindestens 1 mmol/L,

besonders bevorzugt mindestens 1,5 mmol/l an in Wasser gelösten Erdalkalimetall-Ionen, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 10 mmol/L, besonders bevorzugt nicht mehr als 6 mmol/L an in Wasser gelösten Erdalkalimetall-Ionen enthält.

**[0034]** Für den dispergierten partikulären Bestandteil (A) sowie die mindestens eine partikuläre anorganische Verbindung (A1) bzw. polymere organische Verbindung (A2) gelten dieselben Definitionen und bevorzugten Spezifikationen wie sie zuvor für die kolloidale, wässrige Lösung angeführt wurden.

**[0035]** Aufgrund der mittels der polymeren organischen Verbindung (A2) als Dispergierhilfsmittel hervorragenden Kolloid-Stabilität des partikulären Bestandteils (A) erfolgt die Verdünnung vorzugsweise mit entionisiertem Wasser ( $\kappa < 1\mu\text{Scm}^{-1}$ ), besonders bevorzugt mit Brauchwasser, um das erfindungsgemäße Verfahren möglichst ressourcenschonend zu gestalten. Brauchwasser im Lichte der zugrundeliegenden technischen Anwendung enthält mindestens 0,5 mmol/L an Erdalkalimetall-Ionen.

**[0036]** Die Anwesenheit eines Verdickers gemäß Komponente (B) verleiht der wässrigen Dispersion in Kombination mit ihrem partikulären Bestandteil ein thixotropes Fließverhalten und trägt damit dazu bei, der irreversible Bildung von Agglomeraten im partikulären Bestandteil der Dispersion, aus denen Primärpartikel nicht mehr herausgelöst werden können, entgegenzuwirken. Die Zugabe des Verdickers ist vorzugsweise so zu steuern, dass die wässrige Dispersionen im Scherratenbereich von 0,001 bis 0,25 reziproken Sekunden eine maximale dynamische Viskosität bei einer Temperatur von 25 °C von mindestens 1000 Pa·s, jedoch vorzugsweise unterhalb von 5000 Pa·s, aufweist und vorzugsweise bei Scherraten oberhalb derjenigen, die bei der maximalen dynamischen Viskosität vorliegt, bei 25 °C scherverdünnendes Verhalten zeigt, also eine Abnahme der Viskosität mit steigender Scherrate, so dass die wässrige Dispersion insgesamt ein thixotropes Fließverhalten aufweist. Die Viskosität über den angegebenen Scherratenbereich kann dabei mit einem Platte/Kegel-Viskosimeter mit einem Kegeldurchmesser von 35 mm und einer Spaltbreite von 0,047 mm bestimmt werden.

**[0037]** Ein Verdicker gemäß Komponente (B) ist eine polymere chemische Verbindung oder eine definierte Mischung chemischer Verbindungen, die als 0,5 Gew.-%iger Bestandteil in entionisiertem Wasser ( $\kappa < 1\mu\text{Scm}^{-1}$ ) bei einer Temperatur von 25 °C eine Brookfield-Viskosität von mindestens 100 mPa·s bei einer Scherung von 60 rpm (= rounds per minute) unter Verwendung einer Spindel der Größe 2 aufweist. Bei der Bestimmung dieser Verdickereigenschaft ist die Mischung mit Wasser derart anzusetzen, dass die entsprechende Menge der polymeren chemischen Verbindung unter Rührung bei 25 °C in die Wasserphase gegeben und die homogenisierte Mischung anschließend im Ultraschallbad von Luftblasen befreit und während 24 Stunden ruhend stehen gelassen wird. Der Messwert der Vis-

kosität wird dann nach Aufbringen einer Scherung von 60 rpm durch die Spindel Nummer 2 unmittelbar innerhalb von 5 Sekunden abgelesen.

**[0038]** Vorzugsweise enthält eine erfindungsgemäß wässrige Dispersion insgesamt mindestens 0,5 Gew.-%, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 4 Gew.-%, besonders bevorzugt nicht mehr als 3 Gew.-% eines oder mehrerer Verdicker gemäß Komponente (B), wobei weiterhin bevorzugt der Gesamtanteil an polymeren organischen Verbindungen im nicht-partikulären Bestandteil der wässrigen Dispersion 4 Gew.-% (bezogen auf die Dispersion) nicht überschreitet. Der nicht-partikuläre Bestandteil ist der Feststoffanteil der wässrigen Dispersion im Permeat der bereits beschriebenen Ultrafiltration nach dessen Trocknung bis zur Massenkonstanz bei 105°C - also der Feststoffanteil nach Abtrennung des partikulären Bestandteils mittels Ultrafiltration.

**[0039]** Bestimmte polymere Verbindungsklassen sind besonders geeignete Verdicker gemäß Komponente (B) und zudem kommerziell gut zugänglich. So ist der Verdicker nach Komponente (B) zunächst vorzugsweise ausgewählt aus polymeren organischen Verbindungen, die wiederum vorzugsweise ausgewählt sind aus Polysacchariden, Cellulosederivaten, Aminoplasten, Polyvinylalkoholen, Polyvinylpyrrolidonen, Polyurethanen und/oder Harnstoffurethanharzen, und besonders bevorzugt aus Harnstoffurethanharzen.

**[0040]** Ein Harnstoffurethanharz als Verdicker gemäß Komponente (B) des bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahrens zur Bereitstellung einer kolloidalen, wässrigen Lösung ausgehend von der wässrigen Dispersion stellt eine Mischung polymerer Verbindungen dar, die aus der Reaktion eines mehrwertigen Isocyanats mit einem Polyol und einem Mono- und/oder Diamin hervorgeht. In einer bevorzugten Ausführungsform geht das Harnstoffurethanharz aus einem mehrwertigen Isocyanat, vorzugsweise ausgewählt aus 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 2,2(4),4-Tri-methyl-1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,10-Decamethylene-diisocyanat, 1,4,-Cyclohexyldiisocyanat, p-Phenylendiisocyanat, m-Phenylendiisocyanat, 2,6-Toluendiisocyanat, 2,4-Toluendiisocyanat und deren Mischungen, p- und m-Xylylendiisocyanat, und 4-4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, besonders bevorzugt ausgewählt aus 2,4-Toluoldiisocyanat und/oder m-Xylylendiisocyanat, hervor. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform geht das Harnstoffurethanharz aus einem Polyol ausgewählt aus Polyoxyalkylenediolen, insbesondere bevorzugt aus Polyoxyethylenglykolen, hervor, die wiederum vorzugsweise zusammengesetzt sind aus mindestens 6, besonders bevorzugt mindestens 8, insbesondere bevorzugt mindestens 10, jedoch vorzugsweise weniger als 26, besonders bevorzugt weniger als 23 Oxyalkylen-Einheiten.

**[0041]** Erfindungsgemäß besonders geeignete und daher bevorzugte Harnstoffurethanharze sind erhältlich durch eine erste Umsetzung eines Diisocyanates, beispielsweise Toluol-2,4-diisocyanat, mit einem Polyol,

beispielsweise einem Polyethylenglykol, unter Bildung NCOterminierter Urethanpräpolymere, wonach mit einem primären Monoamin und/oder mit einem primären Diamin, beispielsweise m-Xylylendiamin, weiter umgesetzt wird. Harnstoffurethanharze, die weder freie noch blockierte Isocyanat-Gruppen aufweisen sind dabei in besonderem Maße bevorzugt. Derartige Harnstoffurethanharze fördern als Bestandteil der wässrigen Dispersion aus der die kolloidale, wässrige Lösung des erfindungsgemäßen Verfahrens durch Verdünnen erhältlich ist, die Bildung loser Agglomerate von Primärpartikeln, die jedoch ihrerseits soweit in der wässrigen Phase stabilisiert und gegen weitergehende Agglomeration geschützt sind, dass die Sedimentation des partikulären Bestandteils in der wässrigen Dispersion weitgehend unterbunden wird. Um dieses Eigenschaftsprofil weiter zu fördern, werden als Komponente (B) vorzugsweise Harnstoffurethanharze eingesetzt, die weder freie oder blockierte Isocyanat-Gruppen noch terminale Amin-Gruppen aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform weist der Verdicker gemäß Komponente (B), der ein Harnstoffurethanharz darstellt, daher eine Aminzahl von weniger als 8 mg KOH/g, besonders bevorzugt von weniger als 5 mg KOH/g, insbesondere bevorzugt von weniger als 2 mg KOH/g auf, jeweils bestimmt nach der Methode wie zuvor für die organische polymere Verbindung (A2) beschrieben. Da der Verdicker im Wesentlichen in der wässrigen Phase gelöst vorliegt und damit dem nicht-partikulären Bestandteil der wässrigen Dispersion zugeordnet werden kann, während die Komponente (A2) im Wesentlichen im partikulären Bestandteil (A) gebunden ist, ist dementsprechend eine wässrige Dispersion für die Bereitstellung der kolloidalen, wässrigen Lösung der Aktivierung bevorzugt, bei der die Gesamtheit der polymeren organischen Verbindungen im nicht-partikulären Bestandteil vorzugsweise eine Aminzahl von weniger als 16 mg KOH/g, besonders bevorzugt von weniger als 10 mg KOH/g, insbesondere bevorzugt von weniger als 4 mg KOH/g aufweist. Weiterhin ist bevorzugt, dass das Harnstoffurethanharz eine Hydroxylzahl im Bereich von 10 bis 100 mg KOH/g, besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 60 mg KOH/g, bestimmt nach Methode A der 01/2008:20503 aus European Pharmacopoeia 9.0.aufweist. Hinsichtlich des Molekulargewichts ist eine gewichtsmittlere Molmasse des Harnstoffurethanharzes im Bereich von 1000 bis 10000 g/mol, vorzugsweise im Bereich von 2000 bis 6000 g/mol, erfindungsgemäß vorteilhaft und daher bevorzugt, jeweils experimentell bestimmt wie zuvor im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Definition einer polymeren Verbindung beschrieben.

**[0042]** Der pH-Wert der Dispersion für die Bereitstellung der kolloidalen, wässrigen Lösung der Aktivierung des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt ohne den Zusatz von Hilfsstoffen üblicherweise im Bereich von 6,0 - 9,0 und ein solcher pH-Wertbereich ist daher erfindungsgemäß bevorzugt. Für die Kompatibilität mit der eigentlichen und regelmäßig alkalisch eingestellten kolloidalen,

wässrigen Lösung in der Aktivierungsstufe ist es jedoch von Vorteil, wenn der pH-Wert der wässrigen Dispersion, ggf. auch durch Zugabe alkalisch reagierender Verbindungen, oberhalb von 7,2, besonders bevorzugt oberhalb von 8,0 liegt. Die Alkalität der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersion ist, da einige polyvalente Metall-Kationen amphoteren Charakter haben und demnach bei höheren pH-Werten aus dem partikulären Bestandteil herausgelöst werden können, idealerweise begrenzt, so dass der pH-Wert der wässrigen Dispersion vorzugsweise unterhalb von 10 und besonders bevorzugt unterhalb von 9,0 liegt.

**[0043]** Die zuvor beschriebene wässrige Dispersion zur Bereitstellung der kolloidalen, wässrigen Lösung ist ihrerseits vorzugsweise erhältlich durch

- i) Bereitstellen einer Pigmentpaste durch Verreiben von 10 Massenteilen einer anorganischen partikulären Verbindung (A1) mit 0,5 bis 2 Massenteilen der polymeren organischen Verbindung (A2) in Gegenwart von 4 bis 7 Massenteilen Wasser und Vermahlen bis zum Erreichen eines D50-Wert von weniger als 1  $\mu\text{m}$  bestimmt mittels dynamischer Lichtstreuung nach Verdünnung mit Wasser um den Faktor 1000, bspw. mittels Zetasizer® Nano ZS, Fa. Malvern Panalytical GmbH;
- ii) Verdünnen der Pigmentpaste mit einer solchen Menge an Wasser, vorzugsweise entionisiertem Wasser ( $\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$ ) oder Brauchwasser, und eines Verdickers (B), dass ein dispergierter partikulärer Bestandteil (A) von mindestens 5 Gew.-% und eine maximale dynamische Viskosität von mindestens 1000 Pa·s bei einer Temperatur von 25 °C im Scherratenbereich von 0,001 bis 0,25 reziproken Sekunden eingestellt ist; und
- iii) Einstellen eines pH-Wertes im Bereich von 7,2 bis 10,0 mit Hilfe einer alkalisch reagierenden Verbindung,

wobei bevorzugte Ausführungsformen der Dispersion durch Auswahl entsprechender Komponenten (A1), (A2) und (A) in der jeweils ggf. vorgesehenen bzw. erforderlichen Menge, wie im Zusammenhang mit der kolloidalen, wässrigen Lösung beschrieben, auf analoge Weise erhalten werden.

**[0044]** Die wässrige Dispersion kann zudem Hilfsstoffe, beispielsweise ausgewählt aus Konservierungsmitteln, Benetzungsmitteln und Entschäumern, enthalten, die in der für die jeweilige Funktion notwendigen Menge enthalten sind. Vorzugsweise ist der Anteil an Hilfsstoffen, besonders bevorzugt an anderen Verbindungen im nicht-partikulären Bestandteil, die keine Verdicker und keine alkalisch reagierenden Verbindungen darstellen, geringer als 1 Gew.-%. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist eine alkalisch reagierende Verbindung waserlöslich (Wasserlöslichkeit: mindestens 10 g pro Kilo-

gramm Wasser mit  $\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$ ) und hat einen  $\text{pK}_\text{B}$ -Wert für die erste Protonierungsstufe oberhalb von 8,0.

**[0045]** Wenn im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens auf die Behandlung eines metallischen Materials ausgewählt aus Zink, Eisen oder Aluminium verwiesen wird, so sind damit alle Materialien umfasst, die das jeweilige Element zu mehr als 50 At.-% enthalten. Eine korrosionsschützende Vorbehandlung betrifft stets die Oberflächen des Materials oder Bauteils. Das Material kann dabei ein einheitlicher Werkstoff oder ein Überzug sein. So bestehen verzinkte Stahlsorten erfindungsgemäß sowohl aus dem Material Stahl als auch aus dem Material Zink, wobei an den Schnittkanten und Durchschliffstellen beispielsweise einer Automobilkarosse, die aus verzinktem Stahl gefertigt ist, Oberflächen von Eisen freigelegt sein können und erfindungsgemäß dann eine Vorbehandlung des Materials Eisen vorliegt.

**[0046]** Die gemäß der vorliegenden Erfindung behandelten Bauteile können alle beliebig geformten und gestalteten 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.

**[0047]** Zwischen der Aktivierung (i) und der Phosphatierung (ii) kann ein Spülsschritt liegen, um die Überschleppung alkalischer Bestandteile in die zumeist saure Phosphatierung zu reduzieren, jedoch wird vorzugsweise auf einen Spülsschritt verzichtet, um die Aktivierungsleistung vollständig zu erhalten. Ein Spülsschritt dient ausschließlich der vollständigen oder teilweisen Entfernung löslicher Rückstände, Partikel und Wirkkomponenten, die aus einem vorausgegangenen nasschemischen Behandlungsschritt auf dem Bauteil anhaftend verschleppt werden, vom zu behandelnden Bauteil, ohne dass in der Spülflüssigkeit selbst Wirkkomponenten auf Basis metallischer oder halbmetallischer Elemente enthalten sind, die sich bereits durch das bloße In-Kontakt-Bringen der metallischen Oberflächen des Bauteils mit der Spülflüssigkeit verbrauchen. So kann die Spülflüssigkeit lediglich Stadtwasser oder entionisiertes Wasser sein oder aber auch im Bedarfsfall eine Spülflüssigkeit darstellen, die zur Verbesserung der Benetzbarkeit mit der Spülflüssigkeit oberflächenaktive Verbindungen enthält.

**[0048]** Für eine schichtbildende Phosphatierung und die Ausbildung teilkristalliner Überzüge, auf die die Aktivierung der metallischen Materialien abzielt, ist es bevorzugt, dass die Phosphatierung im Verfahrensschritt (ii) durch In-Kontakt-Bringen der Oberflächen mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung enthaltend 5-50 g/kg an in Wasser gelösten Phosphaten berechnet als  $\text{PO}_4$  und vorzugsweise zusätzlich mindestens eine Quelle für freies Fluorid enthält. Die Menge an Phosphat-Ionen umfasst erfindungsgemäß die Orthophosphorsäure sowie die in Wasser gelösten Anionen der Salze der Orthophosphorsäure berechnet als  $\text{PO}_4$ .

**[0049]** In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die nachfolgende Phosphatierung eine Zinkphosphatierung und die Phosphatierung im Verfahrensschritt (ii) beruht auf einer sauren wässrigen Zusammensetzung enthaltend 0,3 - 3 g/kg an Zink-Ionen, vorzugsweise auf einer sauren wässrigen Zusammensetzung enthaltend 5 - 50 g/l an Phosphat-Ionen, 0,3 - 3 g/l an Zink-Ionen sowie eine Menge an freiem Fluorid.

**[0050]** Eine Quelle für freie Fluorid-Ionen ist essentiell für den Prozess der schichtbildenden Zinkphosphatierung, insoweit die Schichtbildung auf allen metallischen Materialien ausgewählt aus Zink, Eisen oder Aluminium angestrebt ist und beispielsweise bei der Zinkphosphatierung von Automobilkarossern, die zumindest teilweise auch aus Aluminium gefertigt sind, erforderlich. Sollen sämtliche Oberflächen der metallischen Materialien eines Bauteils mit einem Phosphatüberzug versehen werden, so ist häufig die Menge der partikulären Bestandteile in der Aktivierung an die für die Schichtbildung in der Zinkphosphatierung erforderliche Menge an freiem Fluorid anzupassen. In einem erfindungsgemäßen Verfahren basierend auf der Aktivierung (i) gefolgt von einer Zinkphosphatierung (ii), bei dem die vorzubehandelnden Bauteile aus metallischen Materialien von Zink und Eisen, insbesondere Stahl, gefertigt sind, ist für einen geschlossenen und defektfreien Phosphatüberzug vorteilhaft, wenn die Menge an freiem Fluorid in der sauren wässrigen Zusammensetzung mindestens 0,5 mmol/kg beträgt. Ist das Bauteil zusätzlich aus dem metallischen Material Aluminium gefertigt und sollen dessen Oberflächen ebenfalls mit einem geschlossenen Phosphatüberzug versehen werden, so ist im erfindungsgemäßen Verfahren weiterhin bevorzugt, dass die Menge an freiem Fluorid in der sauren wässrigen Zusammensetzung mindestens 2 mmol/kg beträgt. Die Konzentration an freiem Fluorid sollte keine Werte überschreiten, oberhalb derer die Phosphatüberzüge überwiegend Anhaftungen aufweisen, die leicht abwischbar sind, da diese auch durch eine überproportional erhöhte Menge an partikulären Bestandteilen in der kolloidalen, wässrigen Lösung der Aktivierung nicht vermieden werden können. Daher ist es auch aus wirtschaftlichen Erwägungen vorteilhaft und daher bevorzugt, wenn im erfindungsgemäßen Verfahren basierend auf einer Aktivierung (i) gefolgt von einer Zinkphosphatierung (ii) die Konzentration an freiem Fluorid in der sauren wässrigen Zusammensetzung der Zinkphosphatierung unterhalb von 15 mmol/kg, besonders bevorzugt unterhalb von 10 mmol/kg und insbesondere bevorzugt unterhalb von 8 mmol/kg liegt.

**[0051]** Die Menge an freiem Fluorid ist nach Kalibrierung mit Fluorid-haltigen Pufferlösungen ohne pH-Pufferung mittels einer fluoridsensitiven Messelektrode potentiometrisch bei 20 °C in der jeweiligen sauren wässrigen Zusammensetzung zu bestimmen. Geeignete Quellen für freies Fluorid sind Flusssäure sowie deren wasserlöslichen Salze, wie Ammoniumbifluorid und Natriumfluorid, sowie komplexe Fluoride der Elemente Zr, Ti und/oder Si, insbesondere komplexe Fluoride des Ele-

ments Si. Vorzugsweise ist die Quelle für freies Fluorid in einer Phosphatierung gemäß der vorliegenden Erfindung daher ausgewählt aus Flusssäure sowie deren wasserlöslichen Salzen und/oder komplexen Fluoriden

5 der Elemente Zr, Ti und/oder Si. Salze der Flusssäure sind dann wasserlöslich im Sinne der vorliegenden Erfindung, wenn ihre Löslichkeit in entionisiertem Wasser ( $\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$ ) bei 60°C mindestens 1 g/L berechnet als F beträgt.

10 **[0052]** Zur Unterdrückung der sogenannten Stippenbildung auf den Oberflächen der metallischen Materialien, die aus Zink gefertigt sind, ist es bevorzugt, wenn in solchen erfindungsgemäßen Verfahren, bei denen eine Zinkphosphatierung im Schritt (ii) erfolgt, die Quelle

15 für freies Fluorid zumindest teilweise ausgewählt ist aus komplexen Fluoriden des Elements Si, insbesondere aus Hexafluorokieselsäure und ihren Salzen. Unter Stippenbildung versteht der Fachmann in der Phosphatierung das Phänomen der lokalen Abscheidung von amorphem,

20 weißem Zinkphosphat in einer ansonsten kristallinen Phosphatschicht auf den behandelten Zinkoberflächen bzw. auf den behandelten verzinkten oder legierungsverzinkten Stahloberflächen. Die Stippenbildung wird dabei hervorgerufen durch eine lokal erhöhte Beizrate des

25 Substrats. Derartige Punktdefekte in der Phosphatierung können Ausgangspunkt für die korrosive Enthaftung nachträglich aufgebrachter organischer Lacksysteme sein, so dass das Auftreten von Stippen in der Praxis weitgehend zu vermeiden ist. Bevorzugt ist in diesem

30 Zusammenhang, wenn die Konzentration an Silizium in Wasser gelöster Form in der sauren wässrigen Zusammensetzung der Zinkphosphatierung im Verfahrensschritt (ii) mindestens 0,5 mmol/kg, besonders bevorzugt mindestens 1 mmol/kg, insbesondere bevorzugt mindestens

35 2 mmol/kg beträgt, jedoch vorzugsweise kleiner als 15 mmol/kg, besonders bevorzugt kleiner als 12 mmol/kg, insbesondere bevorzugt kleiner als 10 mmol/kg und ganz besonders bevorzugt kleiner als 8 mmol/kg ist. Die Obergrenzen für die Konzentration an Silizium sind

40 bevorzugt, da oberhalb dieser Werte Phosphatüberzüge begünstigt werden, die überwiegend lose Anhaftungen aufweisen, die auch durch eine überproportional erhöhte Menge an partikulären Bestandteilen in der kolloidalen, wässrigen Lösung der Aktivierungsstufe nicht vermieden

45 werden können. Die Konzentration an Silizium in der sauren wässrigen Zusammensetzung in Wasser gelöster Form ist im Filtrat einer Membranfiltration der sauren wässrigen Zusammensetzung, die unter Verwendung einer Membran mit einer nominalen Porengröße von 0,2 µm erfolgt ist, mittels Atomemissionsspektrometrie (ICP-OES) zu bestimmen.

50 **[0053]** Hinsichtlich des Zusammenspiels von Aktivierung und Zinkphosphatierung hat sich herausgestellt, dass der Anteil an zur Aktivierung beitragenden partikulären Bestandteilen auf die Menge an freiem Fluorid und Silizium in der Zinkphosphatierung anzupassen ist, um sicherzustellen, dass die bei einer schichtbildenden Phosphatierung auf Bauteilen umfassend Aluminium als

55

metallisches Material im Phosphatierbad enthaltenden höheren Gehalte an freiem Fluorid sich nicht nachteilig auf die Schichtbildung auswirken, was insbesondere bei der Vorbehandlung einer Vielzahl an Bauteilen für eine gleichbleibende Qualität der Phosphatüberzüge von großer Bedeutung ist. In diesem Zusammenhang ist ein Verfahren erfindungsgemäß bevorzugt, bei dem eine Serie von Bauteilen vorzubehandeln ist, die Bauteile umfasst, die zumindest teilweise aus den Materialien Zink und Aluminium gefertigt sind, bei dem die Bauteile der Serie nacheinander in aufeinanderfolgenden Verfahrensschritten zunächst einer Aktivierung (i) und anschließend einer Zinkphosphatierung (ii) unterzogen werden, wobei die Aktivierung im Verfahrensschritt (i) durch In-Kontakt-Bringen des Bauteils mit einer kolloidalen, wässrigen Lösung wie zuvor beschrieben erfolgt, die in einer bevorzugten Ausführungsform erhältlich ist als eine um den Faktor 20 bis 100.000 verdünnte zuvor beschriebenen wässrige Dispersion, und die Zinkphosphatierung im Verfahrensschritt (ii) durch In-Kontakt-Bringen mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung enthaltend

- (a) 5-50 g/l an Phosphat-Ionen,
- (b) 0,3-3 g/l an Zink-Ionen, und
- (c) mindestens eine Quelle für freies Fluorid,

erfolgt, wobei der Quotient aus der Konzentration der Phosphate im anorganischen partikulären Bestandteil der kolloidalen, wässrigen Lösung der Aktivierung in mmol/kg bezogen auf  $\text{PO}_4$  zur Summe aus der Konzentration an freiem Fluorid und der Konzentration an Silizium jeweils in der sauren wässrigen Zusammensetzung der Zinkphosphatierung und jeweils in mmol/kg größer als 0,2, vorzugsweise größer als 0,3, besonders bevorzugt größer als 0,4, ist.

**[0054]** Insoweit im Rahmen des zweiten Aspekts der vorliegenden Erfindung im Verfahrensschritt (ii) auf eine Zinkphosphatierung abgestellt wird gilt, dass der bevorzugte pH-Wert der die Zinkphosphatierung herbeiführenden sauren wässrigen Zusammensetzung oberhalb von 2,5, besonders bevorzugt oberhalb von 2,7, jedoch vorzugsweise unterhalb von 3,5, besonders bevorzugt unterhalb von 3,3 liegt. Der Anteil der freien Säure in Punkten beträgt in der sauren wässrigen Zusammensetzung der Zinkphosphatierung im Verfahrensschritt (ii) vorzugsweise mindestens 0,4, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 3,0, besonders bevorzugt nicht mehr als 2,0. Der Anteil der freien Säure in Punkten wird bestimmt, indem 10 ml Probenvolumen der sauren wässrigen Zusammensetzung auf 50 ml verdünnt und mit 0,1 N Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 3,6 titriert werden. Der Verbrauch an ml Natronlauge gibt die Punktzahl freier Säure an.

**[0055]** Auch die übliche Additivierung der Zinkphosphatierung kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung in analoger Weise durchgeführt werden, so dass die sau-

re wässrige Zusammensetzung im Verfahrensschritt (ii) die üblichen Beschleuniger wie Wasserstoffperoxid, Nitrit, Hydroxylamin, Nitroguanidin und/oder N-Methylmorpholin-N-Oxid und zusätzlich Kationen der Metalle Mangan, Kalzium und/oder Eisen in Form wasserlöslicher Salze, die einen positiven Einfluss auf die Schichtbildung ausüben, enthalten kann. In einer aus umwelthygienischen Gründen bevorzugten Ausführungsform sind insgesamt weniger als 10 ppm an Nickel- und/oder Kobalt-Ionen in der sauren wässrigen Zusammensetzung der Zinkphosphatierung im Verfahrensschritt (ii) enthalten.

**[0056]** Im erfindungsgemäßen Verfahren wird ein guter Lackhaftgrund für eine nachfolgende Tauchlackierung, in deren Verlauf eine im Wesentlichen organische Deckschicht aufgebracht wird, realisiert. Dementsprechend folgt in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens der Zinkphosphatierung mit oder ohne dazwischenliegendem Spül- und/oder Trocknungsschritt, jedoch vorzugsweise mit Spülschritt, aber ohne Trocknungsschritt, eine Tauchlackierung, besonders bevorzugt eine Elektrotauchlackierung, insbesondere bevorzugt eine kathodische Elektrotauchlackierung, die vorzugsweise neben dem dispergierten Harz, das vorzugsweise ein Amin-modifiziertes Polyepoxid umfasst, wasserlösliche oder wasserdispersierbare Salze von Yttrium und/oder Bismut enthält.

### 30 Patentansprüche

1. Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung eines metallischen Materials ausgewählt aus Zink, Eisen oder Aluminium oder eines Bauteils, das zumindest teilweise aus derartigen metallischen Materialien zusammengesetzt ist, bei dem das metallische Material oder das Bauteil in aufeinanderfolgenden Verfahrensschritten zunächst einer Aktivierung (i) und anschließend einer Phosphatierung (ii), insbesondere einer Zinkphosphatierung, unterzogen wird, wobei die Aktivierung im Verfahrensschritt (i) durch In-Kontakt-Bringen des metallischen Materials oder des Bauteils mit einer kolloidalen, wässrigen Lösung enthaltend im dispergierten partikulären Bestandteil (a) der Lösung

- (a1) mindestens eine partikuläre anorganische Verbindung, die aus Phosphaten polyvalenter Metall-Kationen zumindest teilweise ausgewählt aus Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith zusammengesetzt ist, und
- (a2) mindestens eine polymere organische Verbindung, die zumindest zum Teil zusammengesetzt ist aus Styrol und/oder einem  $\alpha$ -Olefin mit nicht mehr als 5 Kohlenstoffatomen sowie Maleinsäure, dessen Anhydrid und/oder dessen Imid und die zusätzlich Polyoxyalkylen-Einheiten aufweist, erfolgt,

wobei die kolloidale, wässrige Lösung mindestens 0,5 mmol/L an in Wasser gelösten Erdalkalimetall-Ionen enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die kolloidale, wässrige Lösung mindestens 1,0 mmol/L, bevorzugt mindestens 1,5 mmol/l, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 10 mmol/L an in Wasser gelösten Erdalkalimetall-Ionen enthält. 5
3. Verfahren nach einem oder beiden der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der kolloidalen-wässrigen Lösung der Anteil an in Wasser gelösten kondensierten Phosphaten bezogen auf den Phosphatgehalt der mindestens einen partikulären Verbindung jeweils bezogen auf das Element P kleiner als 0,25, vorzugsweise kleiner als 0,20, besonders bevorzugt kleiner als 0,15 und ganz besonders bevorzugt kleiner als 0,10 ist. 10
4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die kolloidale, wässrige Lösung mindestens 0,5 mmol/L, vorzugsweise mindestens 1 mmol/L, besonders bevorzugt mindestens 1,5 mmol/l, jedoch nicht mehr als 10 mmol/L an in Wasser gelösten Erdalkalimetall-Ionen enthält. 15
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die kolloidale, wässrige Lösung mindestens einen Komplexbildner enthält, der vorzugsweise ausgewählt ist aus  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren, die wiederum bevorzugt ausgewählt sind aus Gluconsäure, Tartronsäure, Glycolsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Milchsäure, ganz besonders bevorzugt Gluconsäure, und/oder Organophosphonsäuren, die wiederum bevorzugt ausgewählt sind aus Etidronsäure, Aminotri(methylenphosphonsäure), Aminotri(methylenphosphonic acid)), Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure, Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure), Hexamethylenediamintetra-(methylenphosphonsäure) und/oder Hydroxyphosphonoessigsäure, besonders bevorzugt aus Etidronsäure. 20
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge an Komplexbildnern in der kolloidalen, wässrigen Lösung nicht größer als das 1,5 fache der molaren Menge an Erdalkalimetallmetall-Ionen ist und besonders bevorzugt nicht die äquimolare Menge der Erdalkalimetallmetall-Ionen übersteigt. 25
7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die kolloidale, wässrige Lösung in der Aktivierung (i)

einen alkalischen pH-Wert aufweist, vorzugsweise einen pH-Wert oberhalb von 8,0, besonders bevorzugt oberhalb von 9,0, jedoch vorzugsweise unterhalb von 11,0.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil der Phosphate berechnet als  $\text{PO}_4$  enthalten in der mindestens einen partikulären anorganischen Verbindung (a1) bezogen auf den dispergierten anorganischen partikulären Bestandteil der kolloidalen, wässrigen Lösung vorzugsweise mindestens 25 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 35 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mindestens 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 45 Gew.-% beträgt. 15
9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die polymeren organischen Verbindungen (a2) der kolloidalen, wässrigen Lösung die Polyoxyalkylen-Einheiten in ihren Seitenketten enthalten, wobei der Anteil an Polyoxyalkylen-Einheiten an der Gesamtheit der polymeren organischen Verbindungen (a2) vorzugsweise mindestens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-% beträgt, jedoch insbesondere bevorzugt 70 Gew.-% nicht übersteigt. 20
10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die organischen polymeren Verbindungen (a2) der kolloidalen, wässrigen Lösung zusätzlich auch Imidazol-Einheiten aufweisen, vorzugsweise derart, dass die Polyoxyalkylen-Einheiten der polymeren organischen Verbindungen (a2) zumindest teilweise mit einer Imidazol-Gruppe endgruppenverschlossen vorliegen. 25
11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die kolloidale, wässrige Lösung mindestens einen Verdicker als weitere Komponente b) enthält, der vorzugsweise ausgewählt ist aus Harnstoffurethanharzen, vorzugsweise aus Harnstoffurethanharzen, die eine Aminzahl von weniger als 8 mg KOH/g, besonders bevorzugt von weniger als 5 mg KOH/g, ganz besonders bevorzugt von weniger als 2 mg KOH/g aufweisen. 30
12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gesamtheit an polymeren organischen Verbindungen im und bezogen auf den partikulären Bestandteil der kolloidalen, wässrigen Lösung mindestens 3 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 6 Gew.-% beträgt, jedoch vorzugsweise 15 Gew.-% nicht übersteigt. 35

13. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die kolloidale, wässrige Lösung einen D50 Wert unterhalb von 1 µm, vorzugsweise unterhalb von 0,4 µm aufweist. 5
- erfolgt, die ggf. insgesamt weniger als 0,1 g/kg an Ionen der Elemente Nickel und Cobalt enthält
14. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil der partikulären Bestandteile der kolloidalen, wässrigen Lösung zumindest 0,05 g/kg, vorzugsweise zumindest 0,1 g/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,2 g/kg beträgt, jedoch vorzugsweise nicht größer ist als 10 g/kg, besonders bevorzugt nicht größer ist als 2 g/kg jeweils bezogen auf die kolloidale, wässrige Lösung. 10 15
15. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die kolloidale, wässrige Lösung erhältlich ist als eine um den Faktor 20 bis 100.000 verdünnte wässrige Dispersion umfassend 20
- bezogen auf die wässrige Dispersion mindestens 5 Gew.-% eines dispergierten partikulären Bestandteils (A), der wiederum (A1) mindestens eine partikuläre anorganische Verbindung, die aus Phosphaten polyvalenter Metall-Kationen zumindest teilweise ausgewählt aus Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith zusammengesetzt ist, (A2) mindestens eine polymere organische Verbindung, die zumindest zum Teil zusammengesetzt ist aus Styrol und/oder einem α-Olefin mit nicht mehr als 5 Kohlenstoffatomen sowie Maleinsäure, dessen Anhydrid und/oder dessen Imid und die zusätzlich Polyoxoalkylen-Einheiten aufweist, enthält, sowie 25 30 35
- gegebenenfalls mindestens einen Verdicker (B), der vorzugsweise ausgewählt ist aus Harnstoffurethanharzen, besonders bevorzugt aus Harnstoffurethanharzen, die eine Aminzahl von weniger als 8 mg KOH/g, vorzugsweise von weniger als 5 mg KOH/g, besonders bevorzugt von weniger als 2 mg KOH/g aufweisen, 40 45
- wobei die Verdünnung mit Wasser erfolgt, das mindestens 0,5 mmol/L, vorzugsweise mindestens 1 mmol/L, besonders bevorzugt mindestens 1,5 mmol/l an in Wasser gelösten Erdalkalimetall-Ionen enthält. 50
16. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Phosphatierung im Verfahrensschritt (ii) durch In-Kontakt-Bringen mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung enthaltend 5 - 50 g/kg an in Wasser gelösten Phosphaten berechnet als PO<sub>4</sub>, 0,3 - 3 g/kg an Zink-Ionen sowie einer Menge an freiem Fluorid 55



## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 19 21 1407

5

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE |  |   |                                    |
|------------------------|--|---|------------------------------------|
| Kategorie              | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile  | Betriefft Anspruch  | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC) |
| 10 X                   | EP 1 566 466 A1 (NIPPON PAINT CO LTD [JP])<br>24. August 2005 (2005-08-24)<br>* Zusammenfassung *<br>* Beispiele 1, 4, 6 *<br>* Tabelle 1 *<br>* Absätze [0026], [0106] - [0111],<br>[0131], [0151], [0152] *  | 1-8,<br>11-16<br>9,10   | INV.<br>C23C22/78<br>C23C22/36     |
| 15 A                   |  |   |                                    |
| 20 X                   | US 2015/064445 A1 (MCMILLEN MARK W [US] ET AL) 5. März 2015 (2015-03-05)<br>* Zusammenfassung *<br>* Anspruch 14 *<br>* Absätze [0021], [0025] - [0029],<br>[0031], [0043], [0048] - [0056] *  | 1-8,<br>11-14,16<br>9,10  |                                    |
| 25                     |  |   |                                    |
| 30                     |  |   | RECHERCHIERTE SACHGEBiete (IPC)    |
| 35                     |  |   | C23C                               |
| 40                     |  |   |                                    |
| 45                     |  |   |                                    |
| 50 1                   | Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt  |   |                                    |
| 55                     | Recherchenort<br>Den Haag  | Abschlußdatum der Recherche<br>13. Mai 2020   | Prüfer<br>Lange, Ronny             |
|                        | KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE  |   |                                    |
|                        | X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : nichtschriftliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |                                    |
|                        | EPO FORM 1503 03-82 (P04C03)   |   |                                    |

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

EP 19 21 1407

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendifikamente 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.

13-05-2020

| 10 | Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patendifikument | Datum der<br>Veröffentlichung |       | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----|---|-------------------------------|-------|-----------------------------------|-------------------------------|
| 15 | EP 1566466 A1 24-08-2005                            |                               | AT    | 504672 T                          | 15-04-2011                    |
|    |   |                               | CA    | 2497752 A1                        | 20-08-2005                    |
|    |   |                               | CN    | 1657652 A                         | 24-08-2005                    |
|    |   |                               | EP    | 1566466 A1                        | 24-08-2005                    |
|    |   |                               | ES    | 2364405 T3                        | 01-09-2011                    |
|    |   |                               | KR    | 20060042089 A                     | 12-05-2006                    |
|    |   |                               | US    | 2005187326 A1                     | 25-08-2005                    |
| 20 | US 2015064445 A1 05-03-2015                         |                               | AU    | 2014315120 A1                     | 07-04-2016                    |
|    |   |                               | CA    | 2921991 A1                        | 12-03-2015                    |
|    |   |                               | CN    | 105518181 A                       | 20-04-2016                    |
|    |   |                               | EP    | 3041974 A1                        | 13-07-2016                    |
|    |   |                               | HK    | 1217738 A1                        | 20-01-2017                    |
|    |   |                               | KR    | 20160042930 A                     | 20-04-2016                    |
|    |   |                               | KR    | 20170098325 A                     | 29-08-2017                    |
|    |   |                               | RU    | 2016112620 A                      | 10-10-2017                    |
|    |   |                               | SG    | 11201601372T A                    | 30-03-2016                    |
|    |   |                               | UA    | 114054 C2                         | 10-04-2017                    |
|    |   |                               | US    | 2015064445 A1                     | 05-03-2015                    |
|    |   |                               | WO    | 2015035124 A1                     | 12-03-2015                    |
| 35 |   |                               | <hr/> |                                   |                               |
|    |   |                               | <hr/> |                                   |                               |
| 40 |   |                               | <hr/> |                                   |                               |
|    |   |                               | <hr/> |                                   |                               |
| 45 |   |                               | <hr/> |                                   |                               |
|    |   |                               | <hr/> |                                   |                               |
| 50 |   |                               | <hr/> |                                   |                               |
|    |   |                               | <hr/> |                                   |                               |
| 55 |   |                               | <hr/> |                                   |                               |
|    |   |                               | <hr/> |                                   |                               |

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**

- WO 9839498 A1 [0002]