

(19)



(11)

EP 3 954 805 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
16.02.2022 Patentblatt 2022/07

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C23C 22/78^(2006.01) C23C 22/36^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **20190493.5**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C23C 22/73; C23C 22/362; C23C 22/78

(22) Anmeldetag: **11.08.2020**

(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

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

(72) Erfinder:

- **Posner, Ralf
41540 Dormagen (DE)**

- **Angenendt, Christina
47638 Straelen (DE)**
- **Balzer, Marc
40599 Düsseldorf (DE)**
- **Czika, Franz-Adolf
41470 Neuss (DE)**
- **Sinnwell, Sebastian
40239 Düsseldorf (DE)**
- **Brouwer, Jan-Willem
47877 Willich (DE)**
- **Wapner, Kristof
40589 Düsseldorf (DE)**

(54) **RESSOURCENSCHONENDES VERFAHREN ZUR ZINKPHOSPHATIERUNG EINER METALLOBERFLÄCHE**

(57) Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur schichtbildenden Zinkphosphatierung metallischer Oberflächen unter Einsatz einer kolloidalen, wässrigen Lösung als Aktivierungsstufe, wobei auf den Oberflächen von Zink im der Aktivierung nachfolgenden Verfahrensschritt eine Zinkphosphatschicht mit einem Schichtgewicht von weniger als 2,0 g/m² abgeschieden wird. Die Aktivierungsstufe basiert auf einer kolloidalen, wässrigen Lösung enthaltend einen dispergierten partikulären Bestandteil, wobei der partikuläre Bestandteil neben dispergierten anorganischen Verbindungen von Phosphaten polyvalenter Metall-Kationen eine polymere organische Verbindung als Dispergierhilfsmittel enthält, die zu-

mindest zum Teil zusammengesetzt ist aus Styrol und/oder einem α -Olefin mit nicht mehr als 5 Kohlenstoffatomen, wobei die polymere organische Verbindung zusätzlich Einheiten von Maleinsäure, deren Anhydrid und/oder deren Imid und die polymere organische Verbindung zusätzlich Polyoxyalkylen-Einheiten aufweist. Für die Ausbildung ausreichend vor Korrosion schützender geschlossener Zinkphosphatüberzüge, die einer nachfolgenden Elektrotauchlackierung zugeführt werden können, ist es erforderlich, dass der Anteil der partikulären Bestandteile der kolloidalen, wässrigen Lösung mindestens 4 g/kg bezogen auf die kolloidale, wässrige Lösung beträgt.

EP 3 954 805 A1

Beschreibung

[0001] Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur schichtbildenden Zinkphosphatierung metallischer Oberflächen unter Einsatz einer kolloidalen, wässrigen Lösung als Aktivierungsstufe, wobei auf den Oberflächen von Zink im der Aktivierung nachfolgenden Verfahrensschritt eine Zinkphosphatschicht mit einem Schichtgewicht von weniger als $2,0 \text{ g/m}^2$ abgeschieden wird. Die Aktivierungsstufe basiert auf einer kolloidalen, wässrigen Lösung enthaltend einen dispergierten partikulären Bestandteil, wobei der partikuläre Bestandteil neben dispergierten anorganischen Verbindungen von Phosphaten polyvalenter Metall-Kationen eine polymere organische Verbindung als Dispergierhilfsmittel enthält, die zumindest zum Teil zusammengesetzt ist aus Styrol und/oder einem α -Olefin mit nicht mehr als 5 Kohlenstoffatomen, wobei die polymere organische Verbindung zusätzlich Einheiten von Maleinsäure, deren Anhydrid und/oder deren Imid und die polymere organische Verbindung zusätzlich Polyoxyalkylen-Einheiten aufweist. Für die Ausbildung ausreichend vor Korrosion schützender geschlossener Zinkphosphatüberzüge, die einer nachfolgenden Elektrotauchlackierung zugeführt werden können, ist es erforderlich, dass der Anteil der partikulären Bestandteile der kolloidalen, wässrigen Lösung mindestens 4 g/kg bezogen auf die kolloidale, wässrige Lösung beträgt.

[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 Metalloberfläche eine alkalische Diffusionsschicht, die sich in Lösungsinne erstreckt, und innerhalb der sich schwerlösliche Kristallite bilden, die unmittelbar an der Grenzfläche zum metallischen Werkstoff präzipitieren und dort weiter aufwachsen. Zur Unterstützung der Beizreaktion auf Werkstoffen des Metalls Aluminium sowie zur Maskierung des Badgiftes Aluminium, das in gelöster Form die Schichtbildung auf Werkstoffen des Metalls stört, werden häufig wasserlösliche Verbindungen hinzugesetzt, die eine Quelle für Fluorid-Ionen darstellen. Standardmäßig wird die Zinkphosphatierung derart eingestellt, dass geschlossene, kristalline Überzüge bei einem Schichtgewicht von mindestens 2 g/m^2 , speziell auf den Zinkoberflächen der Bauteile, für einen guten Korrosionsschutz und Lackhaftgrund realisiert sind. Je nach zu phosphatierender Metalloberfläche gilt es die zuvor beschriebene Beize und die Konzentration der Aktivkomponenten in der Stufe der Zinkphosphatierung entsprechend einzustellen, um entsprechend hohe Schichtge-

wichte auf den Oberflächen der Metalle Eisen bzw. Stahl, Zink und Aluminium zu gewährleisten. Die Zinkphosphatierung wird stets mit einer Aktivierung der metallischen Oberflächen des zu phosphatierenden Bauteils eingeleitet. Die nasschemische Aktivierung erfolgt dabei konventionell durch In-Kontakt-Bringen mit kolloidalen, wässrigen Lösungen von Phosphaten ("Aktivierungsstufe"), die insofern auf der Metalloberfläche immobilisiert, in der nachfolgenden Phosphatierung als Wachstumskeim für die Ausbildung des kristallinen Überzuges innerhalb der alkalischen Diffusionsschicht dienen. Geeignete Dispersionen sind dabei kolloidale zumeist 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.

[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. Insgesamt ist die schichtbildende Zinkphosphatierung daher ein verfahrenstechnisch aufwendig zu kontrollierender mehrstufiger Prozess, der zudem bislang ressourcenintensiv sowohl hinsichtlich der Prozesschemikalien als auch der aufzuwendenden Energie geführt wird. Dies trifft insbesondere auf den Prozessschritt der Zinkphosphatierung zu, der zunächst einen hohen Materialbedarf aufgrund der Schichtbildung, speziell auf Bauteilen, die Zinkoberflächen aufweisen, erfordert, aber auch verknüpft mit der erforderlichen Beizrate einen hohen Materialabtrag ins Phosphatierbad bedingt. Die hohe Beizrate führt dazu, dass Maßnahmen zur Verhinderung oder Aufbereitung und Entsorgung von Phosphatierschlamm getroffen werden müssen, die ihrerseits nicht ohne den Einsatz weiterer Prozesschemikalien auskommen.

[0004] Es besteht daher ein Bedarf die Vorbehandlungslinie einer Zinkphosphatierung umfassend Aktivierungs- und Phosphatierstufe dahingehend zu optimieren, dass der Gesamtprozess weniger ressourcenintensiv, speziell bei der Vorbehandlung von Bauteilen, die Zinkoberflächen aufweisen, durchgeführt werden kann. Ein ressourcenschonender Gesamtprozess darf aber

nicht zu Lasten der Eigenschaften der Zinkphosphatierung gehen, die als homogener, geschlossener Überzug mit hohen elektrischen Durchtrittswiderstand bereitgestellt werden muss, um guten Schutz vor Korrosion und einen entsprechend guten Umgriff des Lackes in einer nachfolgenden Elektrotauchlackierung zu ermöglichen.

[0005] Dieses komplexe Aufgabenprofil kann überraschenderweise durch die Abscheidung verhältnismäßig dünner Phosphatüberzüge erzielt werden, wobei hierfür eine Aktivierung unter Verwendung eines spezifischen polymeren Dispergierhilfsmittels zur Stabilisierung des kolloidalen Bestandteils einer Aktivierungsstufe auf Basis von partikulären Phosphaten notwendig ist, sofern sichergestellt ist, dass eine Mindestmenge an partikulären Bestandteilen in der Aktivierungsstufe nicht unterschritten wird. Das spezielle Dispergierhilfsmittel gewährleistet aufgrund der überaus effizienten Stabilisierung des die Aktivierung herbeiführenden partikulären Bestandteils, dass auch hohe Anteile an Kolloiden in einem quasikontinuierlichen Prozess der Zinkphosphatierung eingestellt werden können, was überraschenderweise zu einer verbesserten Aktivierung der Metalloberflächen und der Ausbildung besonders dünner, aber homogener, geschlossener Phosphatüberzüge mit hohem elektrischen Durchtrittswiderstand führt.

[0006] Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung eines metallischen Materials, das zumindest teilweise Oberflächen von Zink aufweist, oder eines Bauteils, das zumindest teilweise aus einem derartigen metallischen Material zusammengesetzt ist, bei dem das metallische Material oder das Bauteil in aufeinanderfolgenden Verfahrensschritten zunächst einer Aktivierung (i) und anschließend einer Zinkphosphatierung (ii) 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 Metallkationen 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 α -Olefin mit nicht mehr als 5 Kohlenstoffatomen, wobei die polymere organische Verbindung zusätzlich Einheiten von Maleinsäure, deren Anhydrid und/oder deren Imid und die polymere organische Verbindung zusätzlich Polyoxalkylen-Einheiten aufweist, erfolgt,

wobei der Anteil der partikulären Bestandteile der kolloidalen, wässrigen Lösung mindestens 4 g/kg bezogen auf die kolloidale, wässrige Lösung beträgt; und wobei auf den Oberflächen von Zink im Verfahrensschritt

(ii) eine Zinkphosphatschicht mit einem Schichtgewicht von weniger als 2,0 g/m² abgeschieden wird.

[0007] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens weist ein metallisches Material dann zumindest eine Oberfläche von Zink auf, wenn das metallische Gefüge an dieser Oberfläche bis zu einer Materialeindringtiefe von mindestens einem Mikrometer zu mehr als 50 At.-% aus Zink zusammengesetzt ist. Dies trifft regelmäßig auf metallische Materialien zu, die als einheitlicher Werkstoff zu mehr als 50 At.-% aus Zink zusammengesetzt sind, aber auch auf Werkstoffe, die mit metallischen Überzügen von Zink versehen sind, wie beispielsweise elektrolitisch verzinkter oder schmelztauchverzinkter Bandstahl, der zudem mit Eisen (ZF), Aluminium (ZA) und/oder Magnesium (ZM) legiert sein kann.

[0008] 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.

[0009] 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. Die Ultrafiltration wird unter Zusp eisung 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.

[0010] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist eine 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 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 Ammoniumhydroxid.

[0011] Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass oberhalb einer Menge an partikulären Bestandteilen von 4 g/kg in der kolloidalen, wässrigen Lösung bereits bei ungewöhnlich niedrigeren Schichtgewichten homogene, geschlossene Zinkphosphatüberzüge auf den Oberflächen der metallischen Materialien aufwachsen, die einen mit Zinkphosphatüberzügen des Standes der Technik gleichwertigen Lackhaft-

grund für eine nachfolgende Elektrotauchlackierung bei gleichzeitig hervorragendem Lackumgriff darstellen. Ungeachtet dessen zielt die vorliegende Erfindung auf die Abscheidung homogener, geschlossener Zinkphosphatüberzüge auf den Oberflächen von Zink ab, so dass erfindungsgemäß vorausgesetzt ist, dass im Verfahrensschritt (ii) auf den Oberflächen von Zink ein Zinkphosphatüberzug mit einem Schichtgewicht von mehr als 0,5 g/m², vorzugsweise von mehr als 1,0 g/m², abgeschieden wird.

[0012] Die Reduktion des Schichtgewichtes ermöglicht auch eine kürzere nasschemische Einwirkdauer bzw. Kontaktzeit mit der sauren wässrigen Zusammensetzung der Zinkphosphatierung, was wiederum sowohl mit einem geringeren Beizabtrag als auch einer insgesamt kürzeren Vorbehandlungsdauer korreliert. Eine weitergehende Reduktion des Schichtgewichtes bzw. der Kontaktzeit in der Zinkphosphatierung kann erzielt werden, wenn der Anteil der partikulären Bestandteile in der kolloidalen, wässrigen Lösung weiter erhöht wird, so dass erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt sind, in denen der Anteil der partikulären Bestandteile der kolloidalen, wässrigen Lösung mindestens 6 g/kg, besonders bevorzugt mindestens 8 g/kg, insbesondere bevorzugt mindestens 10 g/kg beträgt. Allerdings ist die erzielbare Schichtgewichtsreduktion in der Zinkphosphatierung bei weiterer Erhöhung des Kolloidanteils in der Aktivierungsstufe nur noch marginal und tritt zunehmend in Konkurrenz mit Nachteilen in der Verfahrensführung und geringerer Kolloidstabilität in der Aktivierungsstufe. Es ist daher bevorzugt, den Anteil der partikulären Bestandteile der kolloidalen, wässrigen Dispersion auf 20 g/kg, besonders bevorzugt auf 15 g/kg jeweils bezogen auf die kolloidale, wässrige Lösung zu begrenzen.

[0013] Im erfindungsgemäßen Verfahren soll die Schichtauflage an Zinkphosphat auf den Oberflächen von Zink für einen ressourcenschonenden Betrieb der Vorbehandlungslinie auf 2,0 g/m² begrenzt werden. Erfindungsgemäß wird aufgrund der Mindestmenge an partikulären Bestandteilen in der kolloidalen, wässrigen Dispersion der Aktivierungsstufe hierbei eine ausreichend homogener und geschlossener Zinkphosphatüberzug mit hervorragenden Lackumgriffsverhalten in einer nachfolgenden Elektrotauchlackierung bereitgestellt. Die Aktivierung der Oberflächen von Zink ist im Verfahrensschritt (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens derart effektiv, dass eine weitergehende Reduktion der Schichtauflage und damit eine weitergehende Reduktion des Materialverbrauchs in der Zinkphosphatierungsstufe im Verfahrensschritt (ii) möglich ist. Dementsprechend bevorzugt ist im Verfahrensschritt (ii) eine Begrenzung des Schichtgewichtes an Zinkphosphat auf den Oberflächen von Zink auf weniger als 1,8 g/m², besonders bevorzugt auf weniger als 1,6 g/m², insbesondere bevorzugt von weniger als 1,5 g/m². Die Begrenzung des Schichtgewichtes kann dabei in der Verfahrensführung entweder über eine reduzierte Kontaktzeit mit der sauren, wässrigen Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung

im Verfahrensschritt (ii) und/oder über eine Erhöhung des Anteils der partikulären Bestandteile der kolloidalen, wässrigen Dispersion im Verfahrensschritt (i) vorgenommen werden. Das Schichtgewicht an Zinkphosphat wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung bestimmt durch Ablösen der Zinkphosphatschicht mit wässriger 5 Gew.-% CrO₃ als Beizlösung, die unmittelbar nach der Zinkphosphatierung und dem Spülen mit entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{S cm}^{-1}$) bei 25 °C für 5 min mit einer definierten Fläche des phosphatierten Materials bzw. Bauteils in Kontakt gebracht wird und anschließender Bestimmung des Phosphorgehaltes in derselben Beizlösung mit ICP-OES. Das Schichtgewicht an Zinkphosphat ergibt sich aus der Multiplikation der flächenbezogenen Menge an Phosphor mit dem Faktor 6,23.

[0014] Ein besonderer weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, dass neben Oberflächen von Zink auch die Oberflächen von Eisen und Aluminium im Verfahrensschritt (i) sehr effektiv aktiviert werden und im Verfahrensschritt (ii) ebenfalls sehr homogene, geschlossene Zinkphosphatüberzüge mit vergleichsweise geringem Schichtgewicht auf diesen Oberflächen zugänglich sind. Dementsprechend werden erfindungsgemäß vorzugsweise Bauteile behandelt, die neben Oberflächen von Zink auch Oberflächen von Eisen und/oder Aluminium aufweisen, wobei im Verfahrensschritt (ii) vorzugsweise auch auf Oberflächen von Eisen und Aluminium eine Zinkphosphatschicht mit einem Schichtgewicht von weniger als 2,0 g/m², besonders bevorzugt weniger als 1,8 g/m², insbesondere bevorzugt weniger als 1,6 g/m², und ganz besonders bevorzugt von weniger als 1,5 g/m², aber vorzugsweise mindestens 0,5 g/m², besonders bevorzugt mindestens 1,0 g/m² abgeschieden wird. Analog weist ein metallisches Material dann zumindest eine Oberfläche von Eisen oder Aluminium auf, wenn das metallische Gefüge an dieser Oberfläche bis zu einer Materialeindringtiefe von mindestens einem Mikrometer zu mehr als 50 At.-% aus Eisen bzw. Aluminium zusammengesetzt ist.

[0015] Weiterhin hat sich im Kontext der vorliegenden Erfindung gezeigt, dass die in den Aktivierungsstufen in Verfahren des Standes der Technik häufig zur Kolloidstabilisierung additivierten in Wasser gelösten kondensierten Phosphate für die Aufrechterhaltung konstant guter Phosphatüberzüge nur von untergeordneter Bedeutung sind. Es ist bemerkenswert und für den Fachmann überraschend, dass in erfindungsgemäßen Verfahren, die auf eine Aktivierungsstufe auf Basis des partikulären Bestandteils (a) basieren, der in einer Menge von mindestens 4 g/kg bezogen auf die kolloidale, wässrige Lösung enthalten ist, auf die Additivierung von kondensierten Phosphaten weitgehend bis gänzlich verzichtet werden kann. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der Anteil an in Wasser gelösten kondensierten Phosphaten in der Aktivierungsstufe bezogen auf den Phosphatgehalt der mindestens einen partikulären Verbindung in der kolloidalen wässrigen Lösung jeweils bezogen auf das Element P kleiner

als 0,25, besonders bevorzugt kleiner als 0,20, insbesondere bevorzugt kleiner als 0,15 und ganz besonders bevorzugt kleiner als 0,10.

[0016] Weiterhin ist in diesem Zusammenhang bevorzugt, dass der Anteil an in Wasser gelösten kondensierten Phosphaten in der kolloidalen, wässrigen Lösung des erfindungsgemäßen Verfahrens berechnet als P kleiner als 100 mg/kg, besonders bevorzugt kleiner als 20 mg/kg, insbesondere bevorzugt kleiner als 15 mg/kg, und ganz besonders bevorzugt kleiner als 10 mg/kg bezogen auf die kolloidale, wässrige Lösung ist. Insgesamt kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch gänzlich auf die Additivierung von kondensierten Phosphaten verzichtet werden, so dass in der Aktivierung lediglich solche geringen Mengen an kondensierten Phosphaten anzu-
treffen sind, die aus vorgelagerten Reinigungsstufen mit dem vorzubehandelnden Bauteil, insbesondere bei der Behandlung einer Vielzahl an Bauteilen in Serie, in die Aktivierungsstufe gelangen.

[0017] Als kondensierte Phosphate gelten im Rahmen der vorliegenden Erfindung Metaphosphate und Polyphosphate, vorzugsweise Polyphosphate, besonders bevorzugt Pyrophosphat. 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.

[0018] 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 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 hohe Toleranz des erfindungsgemäßen 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 0,5 mmol/L, besonders bevorzugt mindestens 1,0 mmol/L, insbesondere bevorzugt mindestens 1,5 mmol/L, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 10 mmol/L an in Wasser gelösten Erdalkalimetall-Ionen enthält.

[0020] Sollte im anlagenspezifischen Einzelfall die Toleranz des erfindungsgemäßen Verfahrens bei außerge-

wöhnlich 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 α -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), Hexamethyldiamintetra-(methylenphosphonsäure) und/oder Hydroxyphosphonoessigsäure, besonders bevorzugt aus Etidronsäure.

[0021] 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 Erdalkalimetallmetall-Ionen ist und ganz besonders bevorzugt nicht größer als äquimolar zur Menge der Erdalkalimetallmetall-Ionen ist.

[0022] 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.

[0023] 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 Bestandteil (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 CO₂-freien Sauerstoffstromes bei 900 °C ohne Beimischung von Katalysatoren oder anderen Zuschlagstoffen solange pyrolysiert wird, bis ein Infrarot-Sensor im Auslass des Reaktionsofens ein mit dem CO₂-freien Trägergas (Blindwert) identisches Signal liefert. Die im anorganischen partikulären Bestandteil enthaltenen Phosphate werden nach Säureaufschluss desselben mit wässriger 10 Gew.-% HNO₃ Lösung bei 25 °C für 15 min als Phosphorgehalt mittels Atomemissionsspektrometrie (ICP-OES) unmittelbar aus dem Säureaufschluss bestimmt.

[0024] 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 Zn₃(PO₄)₂ sowie die Nickel- und Manganhaltigen Varianten Zn₂Mn(PO₄)₃, Zn₂Ni(PO₄)₃, wohingegen Phosphophyllit aus Zn₂Fe(PO₄)₃, Scholzit aus Zn₂Ca(PO₄)₃ und Hureaulith aus Mn₃(PO₄)₂ 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.

[0025] 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 PO₄, enthalten sind.

[0026] Eine Aktivierung im Sinne der vorliegenden Erfindung soll jedoch vorzugsweise nicht mittels kolloidaler Lösungen von Titanphosphaten erzielt werden, da anderenfalls 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 Aktivierungsstufe (i) insgesamt weniger als 10 mg/kg, besonders bevorzugt weniger als 1 mg/kg an Titan.

[0027] 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, besonders 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.

[0028] Die als Dispergierhilfsmittel eingesetzten polymeren organischen Verbindungen (a2), die Polyoxoalkylen-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.

[0029] 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.

[0030] 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.

[0031] 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.

[0032] 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 polymere 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.

[0033] Die Anwesenheit der Maleinsäure kann, insofern 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.

[0034] 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.

[0035] In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung unter Einbeziehung einer wässrigen Dispersion. In einem solchen bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren ist die kolloidale, wässrige Lösung im Verfahrensschritt (i) erhältlich 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 Hurealith 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, wobei die polymere organische Verbindung zusätzlich Einheiten von Maleinsäure, deren Anhydrid und/oder deren Imid und die polymere organische Verbindung 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.

[0036] 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.

[0037] 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.

[0038] 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 irreversiblen 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 wässrigen 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 mittels Platte/Kegel-Viskosimeter mit einem Kegeldurchmesser von 35 mm und einer Spaltbreite von 0,047 mm bestimmt werden.

[0039] 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 entspre-

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

[0040] Vorzugsweise enthält eine erfindungsgemäße 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.

[0041] 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, Polyvinylpyrrolidon, Polyurethanen und/oder Harnstoffurethanharzen, und besonders bevorzugt aus Harnstoffurethanharzen.

[0042] 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-Tetramethyldiisocyanat, 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 2,2(4),4-Trimethyl-1,6-Hexamethyldiisocyanat, 1,10-Decamethylen-diisocyanat, 1,4-Cyclohexyldiisocyanat, p-Phenyldiisocyanat, m-Phenyldiisocyanat, 2,6-Toluendiisocyanat, 2,4-Toluendiisocyanat und deren Mischungen, p- und m-Xylyldiisocyanat, und 4-4',-Diisocyanatodicyclohexylmethan, besonders bevorzugt ausgewählt aus 2,4-Toluoldiisocyanat und/oder m-Xylyldiisocyanat, hervor. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform geht das Harnstoffurethanharz aus einem Polyol ausgewählt aus Polyoxyalkylendiolen, 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.

[0043] 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.

[0044] 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.

[0045] Der pH-Wert der Dispersion für die Bereitstel-

lung 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.

[0046] 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 μm 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 ($\kappa < 1 \mu\text{S cm}^{-1}$) 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 Scheratenbereich 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.

[0047] Die wässrige Dispersion kann zudem Hilfsstoffe, beispielsweise ausgewählt aus Konservierungsmitteln, Benetzungsmitteln und Entschäumen, enthalten, die in der für die jeweilige Funktion notwendigen Menge enthalten sind. Vorzugsweise ist der Anteil an Hilfsstof-

fen, 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 wasserlöslich (Wasserlöslichkeit: mindestens 10 g pro Kilogramm Wasser mit $\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) und hat einen pK_B -Wert für die erste Protonierungsstufe oberhalb von 8,0.

[0048] Die ressourcenschonende Verfahrensführung gemäß vorliegender Erfindung kommt insbesondere bei der Zinkphosphatierung von Bauteilen in Serie also im laufenden Betrieb einer Vorbehandlungslinie zur Zinkphosphatierung zum Tragen. In einer bevorzugten Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird daher eine Vielzahl konkreter Bauteile, die zumindest teilweise aus einem metallischen Material, das mindestens eine Oberfläche von Zink aufweist, zusammengesetzt ist, in Serie behandelt. Eine Vorbehandlung in Serie liegt vor, wenn die Bauteile der Serie jeweils entsprechend des erfindungsgemäßen Verfahrens zunächst aktiviert und anschließend zinkphosphatiert werden und dafür mit in Systemtanks bereitgestellten Bädern zur Aktivierung und Zinkphosphatierung in Kontakt gebracht werden, wobei das In-Kontakt-Bringen der einzelnen Bauteile nacheinander und damit zeitlich voneinander getrennt erfolgt. Der Systemtank ist dabei das Behältnis, in dem sich die kolloidale, wässrige Lösung zum Zwecke der Aktivierung oder die saure, wässrige Zusammensetzung zum Zwecke der Phosphatierung befindet.

[0049] Zwischen der Aktivierung (i) und der Zinkphosphatierung (ii) kann ein Spülschritt liegen, um die Überschlappung alkalischer Bestandteile in die saure wässrige Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung zu reduzieren, jedoch wird vorzugsweise auf einen Spülschritt verzichtet, um die Aktivierung der metallischen Oberflächen vollständig zu erhalten. Ein Spülschritt 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 halbmolekularer 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.

[0050] Für eine schichtbildende Zinkphosphatierung 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/l an Phosphat-Ionen, 0,3 - 3 g/l an Zink-Ionen sowie eine Menge an freiem Fluorid. Die Menge an Phosphat-

lonen umfasst erfindungsgemäß die Orthophosphorsäure sowie die in Wasser gelösten Anionen der Salze der Orthophosphorsäure berechnet als PO_4 .

[0051] Eine Menge an freiem Fluorid bzw. eine Quelle für freie Fluorid-Ionen ist essentiell für den Prozess der schichtbildenden Zinkphosphatierung, insoweit Bauteile umfassend neben Oberflächen von Zink auch Oberflächen von Eisen oder Aluminium schichtbildend zinkphosphatiert werden sollen, wie es beispielsweise bei der Zinkphosphatierung von Automobilkarossen, die zumindest teilweise auch aus Aluminium gefertigt sind, erforderlich ist. In diesem Zusammenhang ist es vorteilhaft, wenn die Menge an freiem Fluorid in der sauren wässrigen Zusammensetzung mindestens 0,5 mmol/kg, besonders bevorzugt mindestens 2 mmol/kg beträgt. Die Konzentration an freiem Fluorid sollte keine Werte überschreiten, oberhalb derer die Phosphatüberzüge überwiegend Anhaftungen aufweisen, die leicht abwaschbar 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.

[0052] 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 freie Fluorid-Ionen sind Flusssäure sowie deren wasserlöslichen Salze, wie Ammoniumbifluorid und Natriumfluorid, sowie komplexe Fluoride der Elemente Zr, Ti und/oder Si, insbesondere komplexe Fluoride des Elements 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 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.

[0053] 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 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,

weißem Zinkphosphat in einer ansonsten kristallinen Phosphatschicht auf den behandelten Zinkoberflächen bzw. auf den behandelten verzinkten oder legierungs-verzinkten Stahloberflächen.

[0054] Im Verfahrensschritt (ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt der bevorzugte pH-Wert der 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 Probevolumen 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 saure 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. Aus ökologischen Gesichtspunkten besonders bevorzugt ist eine Ausführungsform, bei der insgesamt weniger als 10 ppm an Nickel- und/oder Kobalt-Ionen in der sauren wässrigen Zusammensetzung der Zinkphosphatierung im Verfahrensschritt (ii) enthalten sind.

[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 wasserdispergierbare Salze von Yttrium und/oder Bismut enthält.

Patentansprüche

1. Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung eines metallischen Materials, das zumindest teilweise Oberflächen von Zink aufweist, oder eines Bauteils, das zumindest teilweise aus einem derar-

tigen metallischen Material zusammengesetzt ist, bei dem das metallische Material oder das Bauteil in aufeinanderfolgenden Verfahrensschritten zunächst einer Aktivierung (i) und anschließend einer Zinkphosphatierung (ii) 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 α -Olefin mit nicht mehr als 5 Kohlenstoffatomen, wobei die polymere organische Verbindung zusätzlich Einheiten von Maleinsäure, deren Anhydrid und/oder deren Imid und die polymere organische Verbindung zusätzlich Polyoxyalkylen-Einheiten aufweist, erfolgt,

wobei der Anteil der partikulären Bestandteile der kolloidalen, wässrigen Lösung mindestens 4 g/kg bezogen auf die kolloidale, wässrige Lösung beträgt; und
wobei auf den Oberflächen von Zink im Verfahrensschritt (ii) eine Zinkphosphatschicht mit einem Schichtgewicht von weniger als 2,0 g/m² abgeschieden wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **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, insbesondere bevorzugt kleiner als 0,10 ist.
3. Verfahren nach einem oder beiden 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.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil der Phosphate berechnet als PO₄ enthalten in der mindestens einen partikulären anorganischen Verbindung (a1) bezogen auf den dispergier-

- ten 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.
- 5
5. 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.
- 10
6. 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.
- 15
7. 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.
- 20
8. 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.
- 25
9. 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.
- 30
10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil der partikulären Bestandteile der kolloidalen, wässrigen Lösung mindestens 6 g/kg, vorzugsweise mindestens 8 g/kg, besonders bevorzugt mindestens 10 g/kg beträgt, jedoch vorzugsweise nicht größer ist als 20 g/kg, besonders bevorzugt nicht größer ist als 15 g/kg jeweils bezogen auf die kolloidale, wässrige Lösung.
- 35
11. 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
- 40
- bezogen auf die wässrige Dispersion mindestens 5 Gew.-% eines dispergierten partikulären Bestandteils (A), der wiederum
- 45
- (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, wobei die polymere organische Verbindung zusätzlich Einheiten von Maleinsäure, deren Anhydrid und/oder deren Imid und die polymere organische Verbindung zusätzlich Polyoxyalkylen-Einheiten aufweist, enthält, sowie
- 50
- gegebenenfalls mindestens einen Verdicker, 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.
- 55
12. Verfahren nach einem oder beiden der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf den Oberflächen von Zink im Verfahrensschritt (ii) eine Zinkphosphatschicht mit einem Schichtgewicht von weniger als 1,8 g/m², vorzugsweise von weniger als 1,6 g/m², besonders bevorzugt von weniger als 1,5 g/m² abgeschieden wird.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zinkphosphatierung im Verfahrensschritt (ii) durch In-Kontakt-Bringen mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung enthaltend 5-50 g/kg an in Wasser gelösten Phosphaten berechnet als PO₄, 0,3 - 3 g/kg an Zink-Ionen sowie einer Menge an freiem Fluorid 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** Bauteile behandelt werden, die neben Oberflächen von Zink auch Oberflächen von Eisen und/oder Aluminium aufweisen und im Verfahrensschritt (ii) vorzugsweise auf allen Oberflächen von Zink, Eisen und Aluminium eine Zinkphosphatschicht mit einem Schichtgewicht von weniger als $2,0 \text{ g/m}^2$, besonders bevorzugt weniger als $1,8 \text{ g/m}^2$, insbesondere bevorzugt weniger als $1,6 \text{ g/m}^2$, und ganz besonders bevorzugt von weniger als $1,5 \text{ g/m}^2$ abgeschieden wird.

5

10

20

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 20 19 0493

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 1 566 466 A1 (NIPPON PAINT CO LTD [JP]) 24. August 2005 (2005-08-24) * Zusammenfassung * * Beispiel 6 * * Tabelle 1 * * Absätze [0074], [0109], [0138], [0151] - [0152] * -----	1-4, 8-10, 12-14	INV. C23C22/78 C23C22/36
X	WO 2019/238573 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 19. Dezember 2019 (2019-12-19) * Zusammenfassung * * Ansprüche 1, 2, 6, 7, 9, 10, 12, 14, 15 * * Tabelle 1 * -----	1-8, 10-14	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 6. Januar 2021	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 : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 20 19 0493

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.

06-01-2021

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
	EP 1566466	A1	24-08-2005	AT	504672 T	15-04-2011
				CA	2497752 A1	20-08-2005
				CN	1657652 A	24-08-2005
15				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	WO 2019238573	A1	19-12-2019	KEINE		

25						
30						
35						
40						
45						
50						
55						

EPO FORM P0461

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]