



(11)

EP 3 964 606 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
09.03.2022 Patentblatt 2022/10

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C23C 22/36 ^(2006.01) **C25D 13/20** ^(2006.01)
C25D 13/22 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **20194512.8**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C25D 13/22; C23C 22/362; C25D 13/20

(22) Anmeldetag: **04.09.2020**

(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)
• **Balzer, Marc**
40599 Düsseldorf (DE)
• **Hamacher, Matthias**
50354 Hürth (DE)
• **Brouwer, Jan-Willem**
47877 Willich (DE)
• **Wapner, Kristof**
40589 Düsseldorf (DE)
• **Angenendt, Christina**
47638 Straelen (DE)

(54) **EINSTUFIGES VERFAHREN ZUR ZINKPHOSPHATIERUNG**

(57) Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen in Serie, bei dem jedes Bauteil der Serie zumindest teilweise Oberflächen der Metalle Zink, Eisen und/oder Aluminium aufweist und einen Verfahrensschritt zur Zinkphosphatierung durchläuft und dabei mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht wird, der eine solche Menge eines Aktivierhilfsmittels hinzugesetzt wurde, die ausreicht, um auf einer lediglich gereinigten und ansonsten unbehandelten schmelztauchverzinkten Stahloberfläche (Z) ein Schichtgewicht unterhalb von 5,5 g/m² zu gewährleisten. Das

Aktivierhilfsmittel basiert auf einem in Wasser dispergierten, partikulären Bestandteil, der zumindest teilweise ausgewählt ist aus Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith, und mindestens einer polymeren organischen Verbindung. Weiterhin wird erfindungsgemäß eine saure, wässrige Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung umfasst, die erhältlich ist durch Zugabe einer bestimmten Menge einer kolloidalen, wässrigen Lösung enthaltend den dispergierten, partikulären Bestandteil zu einer sauren wässrigen Zusammensetzung enthaltend Zink-Ionen, Phosphat-Ionen und freies Fluorid.

EP 3 964 606 A1

Beschreibung

[0001] Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen in Serie, bei dem jedes Bauteil der Serie zumindest teilweise Oberflächen der Metalle Zink, Eisen und/oder Aluminium aufweist und einen Verfahrensschritt zur Zinkphosphatierung durchläuft und dabei mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht wird, der eine solche Menge eines Aktivierungsmittels hinzugesetzt wurde, die ausreicht, um auf einer lediglich gereinigten und ansonsten unbehandelten schmelztauchverzinkten Stahloberfläche (Z) ein Schichtgewicht unterhalb von $5,5 \text{ g/m}^2$ zu gewährleisten. Das Aktivierungsmittel basiert auf einem in Wasser dispergierten, partikulären Bestandteil, der zumindest teilweise ausgewählt ist aus Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith, und mindestens einer polymeren organischen Verbindung. Weiterhin wird erfindungsgemäß eine saure, wässrige Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung umfasst, die erhältlich ist durch Zugabe einer bestimmten Menge einer kolloidalen, wässrigen Lösung enthaltend den dispergierten, partikulären Bestandteil zu einer sauren wässrigen Zusammensetzung enthaltend Zink-Ionen, Phosphat-Ionen und freies Fluorid.

[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.

[0003] Standardmäßig wird die Zinkphosphatierung derart eingestellt, dass homogene, geschlossene und kompakt kristalline Überzüge auf den Oberflächen der Metalle Eisen, Zink und Aluminium erzielt werden. Anderenfalls können ein guter Korrosionsschutz und Lackhaftgrund nicht realisiert werden. Homogene, geschlossene Überzüge in der Zinkphosphatierung werden üblicherweise ab einem Schichtgewicht von 2 g/m^2 zuverlässig erzielt. Je nach zu phosphatierender Metalloberfläche gilt es die zuvor beschriebene Beize und die Konzentration der Aktivkomponenten in der Stufe der Zink-

phosphatierung entsprechend einzustellen, um entsprechend hohe Schichtgewichte auf den Oberflächen der Metalle Eisen bzw. Stahl, Zink und Aluminium zu gewährleisten.

[0004] Ein weitere für den Korrosionsschutz und die Lackhaftung, insbesondere für die gute Elektrotauchlackierbarkeit, wichtige Eigenschaft der Zinkphosphatierung ist, dass der Prozess der Abscheidung selbstlimitierend ist, d.h. dass die beim dem sauren pH-Wert der Zinkphosphatierung stattfindende Auflösung der Phosphatschicht mit dem Auf- bzw. Weiterwachsen der Phosphat-Kristallite in einem stationären Gleichgewicht steht und das Schichtgewicht somit nicht weiter zunimmt, was ein Anzeichen für das Aufwachsen eines zwar kristallinen, aber porösen und damit nicht kompakt kristallinen Schichtüberzuges wäre. Im technischen Prozess der Zinkphosphatierung bedeutet dies, dass bei einer anlagentechnisch und wirtschaftlich sinnvollen Behandlungsdauer von üblicherweise etwa 20 Sekunden bis 5 Minuten im nasschemischen Prozessschritt der Zinkphosphatierung einerseits die Ausbildung des homogenen, geschlossen und kristallinen Zinkphosphatüberzuges abgeschlossen sein muss und andererseits bereits idealerweise die selbstlimitierende Dicke des Überzuges erreicht ist. Dies wird technisch dadurch gewährleistet, dass Überzüge mit möglichst hoher Anzahldichte an Phosphat-Kristalliten aufwachsen, so dass die Schichtausbildung bei wiederum möglichst niedrigen Schichtgewichten in den Bereich der Selbstlimitierung und damit einer vorgegebenen Grenzsichtdicke gelangt.

[0005] Um solche homogene, geschlossene Überzüge mit hoher Kompaktheit oder Anzahldichte an Phosphat-Kristalliten zu erzielen, wird die Zinkphosphatierung im Stand der Technik stets mit einer Aktivierung der metallischen Oberflächen des zu phosphatierenden Bauteils eingeleitet. Die Aktivierung ist im Regelfall ein nasschemischer Prozessschritt der konventionell durch Inkontakt-Bringen mit kolloidalen, wässrigen Lösungen von Phosphaten ("Aktivierungsstufe") erfolgt, die insofern auf der Metalloberfläche immobilisiert, in der nachfolgenden Phosphatierung als Wachstumskeim für die Ausbildung des kristallinen Überzuges innerhalb der alkalischen Diffusionsschicht dienen, so dass eine hohe Anzahldichte an aufwachsenden Kristallite bewirkt und damit wiederum eine kompakt kristalline Zinkphosphatschicht generiert wird, die einen hervorragenden Korrosionsschutz und aufgrund ihres hohen elektrischen Durchtrittswiderstandes auch eine hervorragende Elektrotauchlackierbarkeit besitzt.

[0006] 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.

[0007] 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 bzw. weniger kompakter Phosphatschichten. Insgesamt ist die schichtbildende Zinkphosphatierung mit vorgelagerter Aktivierung daher ein verfahrenstechnisch aufwendig zu kontrollierender mehrstufiger Prozess, der zudem bislang ressourcenintensiv sowohl hinsichtlich der Prozesschemikalien als auch der aufzuwendenden Energie geführt wird.

[0008] Die WO 2019/238573 A1 adressiert ein ressourcenschonendes Verfahren zur Zinkphosphatierung und indirekt auch eine Reduktion der Komplexität des mehrstufigen Verfahrens, indem dort eine besonders effektive Aktivierung auf Basis spezifisch dispergierter bi- und trivalenter Phosphate vorgestellt wird, die eine hervorragend gegenüber Sedimentation stabilisierte kolloidale, wässrige Lösung auf Basis bi- und trivalenter Phosphate bereitstellt und zudem mit verhältnismäßig geringem partikulären Anteil in der Aktivierungsstufe bereits homogene, geschlossene und sehr kompakte Zinkphosphatüberzüge ermöglicht, so dass auch der Materialbedarf aufgrund der Schichtbildung in der Zinkphosphatierung reduziert ist.

[0009] Es besteht jedoch weiterhin ein Bedarf die Vorbehandlungslinie einer Zinkphosphatierung umfassend Aktivierungs- und Phosphatierstufe dahingehend zu optimieren, dass der Gesamtprozess weniger ressourcenintensiv durchgeführt werden kann und dies idealerweise bei zugleich vereinfachter Verfahrensführung. Ein ressourcenschonender Gesamtprozess darf aber nicht zu Lasten der Eigenschaften der Zinkphosphatierung gehen, die als homogener, geschlossener und kompakt kristalliner Überzug mit hohen elektrischen Durchtrittswiderstand bereitgestellt werden muss, um guten Schutz vor Korrosion und einen entsprechend guten Umgriff des Lackes in einer nachfolgenden Elektrotacklackierung zu ermöglichen. Insbesondere muss dies im häufigsten Anwendungsfall, nämlich der Serienbehandlung von Bauteilen, stets gewährleistet sein.

[0010] Diesem komplexen Anforderungsprofil kann überraschend entsprochen werden, indem die Aktivierleistung einer Vorbehandlungslinie zur Zinkphosphatierung mittels Zudosierung eines Aktivierhilfsmittels zur nasschemischen Behandlungsstufe der Zinkphosphatierung

aufrechterhalten wird. Hierdurch wird es möglich zumindest teilweise oder auch ganz auf eine der nasschemischen Behandlungsstufe der Zinkphosphatierung vorgelagerte Aktivierungsstufe zu verzichten und auf diese Weise den Gesamtprozess der Zinkphosphatierung weniger material- und energieintensiv zu führen und dabei verfahrenstechnische Komplexität in Gestalt der im Stand der Technik bisher zwingend erforderlichen separaten Aktivierungsstufe abzubauen.

[0011] Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen in Serie, bei dem jedes Bauteil der Serie zumindest teilweise Oberflächen der Metalle Zink, Eisen und/oder Aluminium aufweist und einen Verfahrensschritt zur Zinkphosphatierung durchläuft und dabei mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht wird, wobei die saure wässrige Zusammensetzung

(A) 5-50 g/kg an in Wasser gelösten Phosphaten berechnet als PO_4 ,

(B) 0,3 - 3 g/kg an Zink-Ionen, und

(C) freies Fluorid enthält,

sowie eine Freie Säure in Punkten von größer als Null aufweist,

wobei der sauren wässrigen Zusammensetzung im Verfahrensschritt zur Zinkphosphatierung kontinuierlich oder diskontinuierlich eine solche Menge eines Aktivierhilfsmittels (D) hinzugegeben wird, die unter den gewählten Bedingungen des Verfahrensschritts der Zinkphosphatierung ausreicht, die Eigenschaft der sauren wässrigen Zusammensetzung, auf einer schmelztauchverzinkten Stahloberfläche (Z) eine Zinkphosphatschicht mit einem Schichtgewicht von weniger als $5,5 \text{ g/m}^2$, vorzugsweise weniger als $5,0 \text{ g/m}^2$, besonders bevorzugt weniger als $4,5 \text{ g/m}^2$ abzuscheiden, aufrecht zu erhalten, wobei das Aktivierhilfsmittel (D) einen partikulären Bestandteil (a) in Wasser dispergierter Form enthält, der

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

- sowie mindestens eine polymere organische Verbindung (a2) umfasst.

[0012] Eine Vorbehandlung in Serie liegt vor, wenn die Bauteile der Serie jeweils entsprechend des erfindungsgemäßen Verfahrens einen Verfahrensschritt zur Zinkphosphatierung durchlaufen und dafür mit zumindest einer in einem Systemtank bereitgestellten Badflüssigkeit zur Zinkphosphatierung in Kontakt gebracht werden, wobei das In-Kontakt-Bringen der einzelnen Bauteile nach-

einander und damit zeitlich voneinander getrennt erfolgt. Der Systemtank ist dabei das Behältnis, in dem sich die saure wässrige Zusammensetzung zum Zwecke der Zinkphosphatierung im Wege einer nasschemischen Vorbehandlung befindet. Das In-Kontakt-Bringen der Bauteile mit der Badflüssigkeit des Systemtanks kann innerhalb des Systemtanks, bspw. durch Eintauchen, oder außerhalb des Systemtanks erfolgen, bspw. durch Besprühen bzw. Aufspritzen der im Systemtank vorverarbeiteten Badlösung.

[0013] 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.

[0014] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens weist ein Bauteil dann zumindest eine Oberfläche der Metalle Zink, Eisen und/oder Aluminium auf, wenn das metallische Gefüge an dieser Oberfläche bis zu einer Materialeindringtiefe von mindestens einem Mikrometer zu mehr als 50 At.-% aus einem der zuvor genannten Metalle zusammengesetzt ist. Dies trifft regelmäßig auf Bauteile aus metallischen Materialien zu, wobei die metallischen Materialien als einheitliche Werkstoffe zu mehr als 50 At.-% aus Zink, Eisen oder Aluminium zusammengesetzt sind, aber auch auf Bauteile umfassend Werkstoffe, die mit metallischen Überzügen versehen sind, wie beispielsweise elektrolytisch verzinkter oder schmelztauchverzinkter Bandstahl, der zudem mit Eisen (ZF), Aluminium (ZA) und/oder Magnesium (ZM) legiert sein kann.

[0015] Die erfindungsgemäße Eigenschaft der sauren wässrigen Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung auf schmelztauchverzinkten Stahloberflächen (Z) das Aufwachsen einer Zinkphosphatschicht mit einem Schichtgewicht unterhalb von 5,5 g/m², vorzugsweise unterhalb von 5,0 g/m², besonders bevorzugt unterhalb von 4,5 g/m² herbeizuführen (im Folgenden "Phosphatiergüte" genannt) ist auf lediglich gereinigten und entfetteten (Z) Substraten zu überprüfen, die vor dem In-Kontakt-Bringen mit der sauren wässrigen Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Verfahrens keinem weiteren nasschemischen Vorbehandlungsschritt unterzogen werden. Zur Überprüfung der Phosphatiergüte der sauren wässrigen Zusammensetzung wird schmelztauchverzinkter Stahl (Z) also zunächst mit einem alkalischen Reiniger angesetzt als 2 Gew.-%ige Bonderite® C-AK 1565 A und 0,2 Gew.-%ige Bonderite® C-AD 1270 in entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{S cm}^{-1}$) bei pH 11,0 und 55 °C für 5 Minuten im Tauchen gereinigt. Die derart gereinigten und entfetteten (Z) Substrate werden bei Raumtemperatur mit entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{S cm}^{-1}$) gespült und sodann dem Verfahrensschritt der Zinkphosphatierung entsprechend des gewählten erfindungsge-

mäßen Verfahrens zugeführt. Entsprechend des gewählten erfindungsgemäßen Verfahrens bedeutet unter Anwendung exakt derjenigen Verfahrensparameter wie Temperatur, Dauer und Badumwälzung, für die die Phosphatiergüte der sauren wässrigen Zusammensetzung gelten soll, d.h. die resultierenden Zielschichtgewichte auf schmelztauchverzinktem Stahl (Z) unterhalb von 5,5 g/m², vorzugsweise unterhalb von 5,0 g/m², besonders bevorzugt unterhalb von 4,5 g/m² liegen sollen.

[0016] Bevorzugt gilt für die Phosphatiergüte zusätzlich, dass bei Verlängerung des In-Kontakt-Bringens um eine Minute das Schichtgewicht auf schmelztauchverzinkten Stahl (Z) um nicht mehr als 0,2 g/m² zunimmt und damit die Schichtbildung unter den gewählten Bedingungen bereits im Bereich der Selbstlimitierung liegt, so dass die Eigenschaft der sauren, wässrigen Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung gewährleistet ist, im erfindungsgemäßen Verfahren kompakte, kristalline Zinkphosphatschichten zu erzeugen. Dementsprechend ist bevorzugt, dass im Verfahrensschritt zur Zinkphosphatierung eine solche Menge eines Aktivierungsmittels (D) hinzugegeben wird, die unter den gewählten Bedingungen des Verfahrensschritts der Zinkphosphatierung im erfindungsgemäßen Verfahren ausreicht, die Eigenschaft der sauren wässrigen Zusammensetzung, auf einer schmelztauchverzinkten Stahloberfläche (Z) eine Zinkphosphatschicht mit einem Schichtgewicht von weniger als 5,5 g/m², vorzugsweise weniger als 5,0 g/m², besonders bevorzugt weniger als 4,5 g/m² abzuscheiden, aufrecht zu erhalten, wobei das unter den gewählten Bedingungen des Verfahrensschritts der Zinkphosphatierung im erfindungsgemäßen Verfahren erzielte Schichtgewicht bei Verlängerung der Kontaktzeit mit der sauren, wässrigen Zusammensetzung um 60 Sekunden um nicht mehr als 0,2 g/m² ansteigt.

[0017] Üblicherweise wird im erfindungsgemäßen Verfahren die Phosphatiergüte festgestellt und überwacht, indem während der Serienbehandlung in regelmäßigen Abständen auch schmelztauchverzinkter Stahl (Z), der wie zuvor beschrieben gereinigt und entfettet wurde den Verfahrensschritt der Zinkphosphatierung durchläuft und anschließend einer Schichtgewichtsbestimmung unterzogen wird. Insoweit die Phosphatiergüte der sauren, wässrigen Zusammensetzung durch Zudosierung des Aktivierungsmittels (D) gewährleistet ist, werden auf den Bauteilen die Oberflächen der Metalle Zink, Eisen und Aluminium aufweisen in üblichen Behandlungszeiten von 20 Sekunden bis 5 Minuten homogene, geschlossene und kompakt kristalline Zinkphosphatüberzüge abgeschieden.

[0018] 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.

[0019] Die Zugabe des Aktivierhilfsmittels (D) zur sauren wässrigen Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung erfolgt im erfindungsgemäßen Verfahren zum Zwecke der Aufrechterhaltung der Phosphatiergüte im Verfahrensschritt zur Zinkphosphatierung. Die Zugabe kann für die Aufrechterhaltung der Phosphatiergüte im Prozess der Serienbehandlung durch kontinuierliche oder diskontinuierliche Zudosierung in den Systemtank erfolgen. Die kontinuierliche Zudosierung ist dann bevorzugt, wenn die Vorbehandlung der Bauteile in Serie unmittelbar aufeinander folgt und die Abnahme der Phosphatiergüte pro Zeit bestimmbar ist, so dass wiederum eine kontinuierliche Zudosierung einer Menge des Aktivierungsmittel pro Zeit vorgenommen werden kann. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass die Phosphatiergüte nach dem Anfahren der Vorbehandlungslinie und der Bestimmung der Stoffströme für die Zudosierung des Aktivierungsmittels und anderer Aktivkomponenten nicht weiter kontrolliert werden muss, solange die Serienbehandlung hinsichtlich Taktung und Beschaffenheit der zu behandelnden Bauteile und die Behandlungsparameter im Verfahrensschritt der Zinkphosphatierung unverändert bleibt. Ist eine konstante Fahrweise in der Serienbehandlung jedoch anlagenbedingt nicht gewährleistet oder nicht erwünscht, so ist eine diskontinuierliche Zudosierung des Aktivierungsmittels vorteilhaft und ggf. sogar angezeigt. In diesem Fall wird die Phosphatiergüte der sauren wässrigen Zusammensetzung vorzugsweise kontinuierlich oder in definierten Zeitabständen überwacht und dann eine vorgegebene Menge des Aktivierungsmittels hinzudosiert, wenn das Schichtgewicht auf schmelztauchverzinkten Stahl (Z) einen bestimmten Wert unterhalb von $5,5 \text{ g/m}^2$, vorzugsweise unterhalb von $5,0 \text{ g/m}^2$, besonders bevorzugt unterhalb von $4,5 \text{ g/m}^2$ erreicht. Die kontinuierliche oder quasikontinuierliche, in definierten Zeitabständen erfolgende Bestimmung der Phosphatiergüte kann dabei auch anhand von Proxy-Daten erfolgen, die mit dem tatsächlichen Zinkphosphatschichtgewicht korrelieren. So liefert die zerstörungsfreie Bestimmung der Schichtdicke beispielsweise im Wirbelstrom-Verfahren oder gar kontaktfreie optische Bestimmungsmethoden wie die Ellipsometrie oder die spektrale Reflektivitätsmessung geeignete Proxy-Daten für das Schichtgewicht an Zinkphosphat, die in einer Vorbehandlungslinie auf den Bauteilen zuverlässig gemessen und mit dem tatsächlichen Schichtgewicht auf schmelztauchverzinkten Stahl (Z) korreliert werden können. Ebenfalls kann die Kristallitgröße und damit die Bestimmung der Rauigkeit mittels optischer Profilometrie Proxy-Daten für das Schichtgewicht liefern, da ein höheres Schichtgewicht auf schmelztauchverzinkten Stahl (Z) mit einer geringen Anzahldichte an Kristalliten einhergeht, die jedoch verhältnismäßig größer sind, so dass die Rauigkeit mit dem Schichtgewicht zunimmt.

[0020] Es hat sich herausgestellt, dass die Phosphatiergüte in den meisten Fällen bereits dann ausreichend eingestellt ist, wenn das Aktivierungsmittel (D) in einer solchen Menge kontinuierlich oder diskontinuierlich hinzudosiert wird, die geeignet ist eine stationäre Menge von vorzugsweise mindestens $0,001 \text{ g/kg}$, besonders bevorzugt mindestens $0,005 \text{ g/kg}$, insbesondere bevorzugt mindestens $0,01 \text{ g/kg}$ an partikulären Bestandteil (a) in der sauren wässrigen Zusammensetzung während der Vorbehandlung der Bauteile in Serie aufrecht zu erhalten. Dies gilt insbesondere für das In-Kontakt-Bringen der sauren wässrigen Zusammensetzung im Spritzen, wohingegen bei der Tauchapplikation eine stationäre Menge von vorzugsweise mindestens $0,002 \text{ g/kg}$, besonders bevorzugt von $0,01 \text{ g/kg}$ und insbesondere bevorzugt von $0,02 \text{ g/kg}$ an partikulären Bestandteil (a) in der sauren wässrigen Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung enthalten sein sollte.

[0021] Die vorliegende Erfindung zeigt also auf überraschende Weise, dass über die Zudosierung eines Aktivierungsmittels, wie es im Stand der Technik bekannt und beispielsweise in der WO 98/39498 A1 beschrieben ist, unmittelbar zur sauren, wässrigen Behandlungslösung der Zinkphosphatierung eine Aktivierung der Metalloberflächen erfolgen kann, so dass auf den Metalloberflächen homogene, geschlossene und kompakt kristalline Zinkphosphatüberzüge mit hohem elektrischen Durchtrittswiderstand aufwachsen. Von diesem Effekt macht die vorliegende Erfindung Gebrauch, indem bei der Serienbehandlung von Bauteilen auf die Aufrechterhaltung der Phosphatiergüte mittels Zudosierung des Aktivierungsmittels zur sauren, wässrigen Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung abgestellt wird. Für die gewünschte Phosphatiergüte kann dabei allein auf die Zudosierung des Aktivierungsmittels umgestellt werden, ohne dass die Bauteile der Serie vor dem Verfahrensschritt der Zinkphosphatierung eine nasschemische Aktivierungsstufe, bspw. auf Basis eines Aktivierungsmittels (D), durchlaufen müssen. Damit kann ein kompletter Verfahrensschritt, inklusive der notwendigen Badpflege, Umwälzung, des Temperaturmanagements und der chemischen Additivierung, bspw. mit wasserlöslichen kondensierten Phosphaten, eingespart werden, so dass ein überaus ressourcenschonender und ökonomischer Betrieb einer Vorbehandlungslinie zur Zinkphosphatierung erstmals möglich wird.

[0022] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Bauteile der Serie vor dem In-Kontakt-Bringen mit der sauren wässrigen Zusammensetzung im Verfahrensschritt der Zinkphosphatierung daher nicht mit einer kolloidalen, wässrigen Lösung zur Aktivierung enthaltend im partikulären Bestandteil Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith, vorzugsweise Phosphate polyvalenter Metall-Kationen, oder schwerlösliche Salze des Elements Ti in Kontakt gebracht. Besonders bevorzugt werden die Bauteile der Serie vor dem In-Kontakt-Bringen mit der sauren wässrigen Zusammensetzung im Verfahrens-

schritt der Zinkphosphatierung mit keiner kolloidalen, wässrigen Lösung zur Aktivierung der Oberflächen der Bauteile für eine Zinkphosphatierung in Kontakt gebracht und ganz besonders bevorzugt durchlaufen die Bauteile der Serie vor dem In-Kontakt-Bringen keine Aktivierungsstufe zur Aktivierung der Oberflächen der Bauteile für eine Zinkphosphatierung.

[0023] Allerdings kann als der Zinkphosphatierung vorgelagerter Verfahrensschritt im Regelfall nicht auf eine Reinigungs- und Entfettungsstufe verzichtet werden. Zur Erzielung reproduzierbarer, möglichst gleichwertiger Schichtüberzüge werden daher in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zumindest die metallischen Oberflächen der Bauteile vor dem Verfahrensschritt der Zinkphosphatierung in einer Reinigungsstufe gereinigt und ggf. entfettet. Bevorzugt erfolgt die Reinigung durch In-Kontakt-Bringen mit einem wässrigen, vorzugsweise neutralen oder alkalischen Reiniger, wobei der Verfahrensschritt der Zinkphosphatierung der Reinigungsstufe mit oder ohne dazwischenliegendem Spülschritt vorzugsweise unmittelbar nachfolgt. Die alkalische Reinigung zeichnet sich dabei dadurch aus, dass die Metalloberflächen, insbesondere die Oberflächen, die metallisches Aluminium, sei es als Werkstoff oder als Legierungsbestandteil von schmelztauchverzinktem Stahl, enthalten, gebeizt werden, was zu einer zusätzlichen Vereinheitlichung der Metalloberflächen führt und daher vorteilhaft für das Aufwachsen homogener Zinkphosphatüberzüge ist. Die Reinigungsstufe erfolgt vorzugsweise nicht durch In-Kontakt-Bringen mit einem wässrigen, vorzugsweise neutralen oder alkalischen Reiniger enthaltend einen partikulären Bestandteil umfassend Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith oder schwerlösliche Salze des Elements Ti, da wie zuvor erläutert auf jegliche Aktivierung der Metalloberflächen vor der Zinkphosphatierung erfindungsgemäß verzichtet werden kann. Ein Spülschritt nach der Reinigung ist wie bereits erwähnt optional und dient im Rahmen der vorliegenden Erfindung ausschließlich der vollständigen oder teilweisen Entfernung löslicher Rückstände, Partikel und Wirkkomponenten, die aus einem vorausgegangenem nasschemischen Behandlungsschritt - hier der Reinigungs- und Entfettungsstufe - auf dem Bauteil anhaftend verschleppt werden, vom zu behandelnden Bauteil, ohne dass in der Spülflüssigkeit selbst Wirkkomponenten auf Basis metallischer oder halbm metallischer 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 Stadtwater oder entionisiertes Water sein oder aber auch im Bedarfsfall eine Spülflüssigkeit darstellen, die zur Verbesserung der Benetzbarkeit mit der Spülflüssigkeit oberflächenaktive Verbindungen enthält.

[0024] Da die Phosphatiergüte im erfindungsgemäßen Verfahren auf schmelztauchverzinktem Stahl verfahrenstechnisch optimiert ist, sind naturgemäß auch Verfahren erfindungsgemäß bevorzugt, bei dem die Bauteile

der Serie zumindest teilweise Oberflächen des Metalls Zink aufweisen, die insbesondere ausgewählt sind aus Oberflächen von schmelztauchverzinktem Stahl. Grundsätzlich ist die Phosphatiergüte der sauren, wässrigen Zusammensetzung, die im erfindungsgemäße Verfahren durch Zugabe des Aktivierungsmittels (D) aufrechterhalten wird, derart, dass auch Bauteile, die in Multimetallbauweise gefertigt sind, wie beispielsweise Automobilkarosserien, mit sehr guten Eigenschaften zinkphosphatiert werden können und auch auf den Oberflächen von Eisen und Aluminium sehr homogene, geschlossene und kompakte Zinkphosphatüberzüge zugänglich sind. Im erfindungsgemäßen Verfahren ist es daher bevorzugt, wenn die Bauteile der Serie zusätzlich Oberflächen des Metalls Eisen oder speziell für die Leichtbauweise in der Karosseriefertigung zusätzlich Aluminium aufweisen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform speziell in der Karosseriefertigung weisen die Bauteile Oberflächen der Metalle Zink, Eisen und Aluminium nebeneinander auf.

[0025] Im erfindungsgemäßen Verfahren ist es bevorzugt, dass das In-Kontakt-Bringen der Bauteile mit der sauren, wässrigen Zusammensetzung mindestens für eine solche Dauer erfolgt, die ausreicht, um auf den Oberflächen von Zink ein Schichtgewicht von mindestens 1,0 g/m² abzuscheiden, da dann gewährleistet ist, dass ein hinreichend homogener, geschlossener Zinkphosphatüberzug auf allen Metalloberflächen der Bauteile ausgewählt aus Zink, Eisen und Aluminium ausgebildet ist. Demgemäß bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren, bei dem auf den Oberflächen von Zink eine Zinkphosphatschicht mit einem Schichtgewicht von mindestens 1,0 g/m², vorzugsweise mindestens 1,5 g/m² abgeschieden wird. Da im erfindungsgemäßen Verfahren die Phosphatiergüte der sauren, wässrigen Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung als Regelgröße aufrechterhalten wird und der sauren, wässrigen Zusammensetzung eine hinreichende Aktivierungsleistung immanent ist, ist auch stets gewährleistet, dass die Zinkoberflächen des Bauteils eine homogene, geschlossene und kompakte kristalline Zinkphosphatschicht aufweisen, deren Schichtdicke im Bereich der Selbstlimitierung liegt, so dass erfindungsgemäß bevorzugt auch das Schichtgewicht der Zinkphosphatschicht auf den Zinkoberflächen des Bauteils unterhalb von 5,5 g/m², vorzugsweise unterhalb von 5,0 g/m² und besonders bevorzugt unterhalb von 4,5 g/m² liegt.

[0026] Aktivierungsmittel (D), die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, also bei Zudosierung zur sauren, wässrigen Zusammensetzung der Zinkphosphatierung die Phosphatiergüte aufrechterhalten, sind wässrige Dispersionen und enthalten somit einen partikulären Bestandteil (a) in Wasser dispergierter Form, der mindestens eine partikuläre anorganische Verbindung (a1), die aus Phosphaten polyvalenter Metall-Kationen zumindest teilweise ausgewählt aus Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith zusammengesetzt ist, sowie mindestens eine polymere organische Verbindung

(a2) umfasst.

[0027] Für die gute Aktivierungsleistung bzw. Eignung des Aktivierhilfsmittels (D), die Phosphatiergüte der sauren wässrigen Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung aufrecht zu erhalten, ist die Verwendung polyvalenter Metall-Kationen in Form von Phosphaten verantwortlich, die daher im Aktivierhilfsmittel (D) mit einem genügend 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) im Aktivierhilfsmittel vorzugsweise mindestens 25 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 35 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mindestens 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 45 Gew.-%. Der dispergierte partikuläre Bestandteil (a) des Aktivierhilfsmittels (D) ist derjenige Feststoffanteil, der nach Trocknung des Retentats einer Ultrafiltration eines definierten Teilvolumens des Aktivierhilfsmittels (D) mit einer nominalen Ausschlussgrenze von 10 kD (NMWC, Nominal Molecular Weight Cut Off) verbleibt. Die Ultrafiltration wird unter Zuspelung 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. Der anorganische partikuläre Bestandteil im Aktivierhilfsmittel (D) 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_2 -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 CO_2 -freien Trägergas (Blindwert) identisches Signal liefert. Die im anorganischen partikulären Bestandteil enthaltenen Phosphate werden nach Säureaufschluss desselben mit wässriger 10 Gew.-% HNO_3 Lösung bei 25°C für 15 min als Phosphorgehalt mittels Atomemissionsspektrometrie (ICP-OES) unmittelbar aus dem Säureaufschluss bestimmt.

[0028] Die Aktivkomponenten des Aktivierhilfsmittels (D), die - sobald sie der sauren wässrigen Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung in ausreichender Menge hinzudosiert sind - die Bildung eines homogenen, geschlossenen und kompakt kristallinen Phosphatüberzuges auf den Metalloberflächen fördern und in diesem Sinne die Metalloberflächen aktivieren, sind wie bereits erwähnt vornehmlich aus Phosphaten zusammengesetzt, die wiederum 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 sind. Die Aufrechterhaltung der Phosphatiergüte in der sauren wässrigen Zusammensetzung beruht also im Wesentlichen auf die zudosierten, im Aktivierungshilfsmittel (D) enthal-

tenen Phosphate in partikulärer Form. Hopeite umfassen ohne Berücksichtigung von Kristallwasser stöchiometrisch $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ sowie die Nickel- und Manganhaltigen Varianten $\text{Zn}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Zn}_2\text{Ni}(\text{PO}_4)_3$, wohingegen Phosphophyllit aus $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, Scholzit aus $\text{Zn}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_3$ und Hureaulith aus $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ besteht. Die Existenz der kristallinen Phasen Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith im Aktivierhilfsmittel (D) 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.

[0029] 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 bevorzugt, wenn im erfindungsgemäßen Verfahren im Aktivierhilfsmittel (D) mindestens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 30 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mindestens 40 Gew.-% an Zink im anorganischen partikulären Bestandteil bezogen auf den Phosphatanteil des anorganischen partikulären Bestandteils, berechnet als PO_4 , enthalten sind.

[0030] Das Aktivierhilfsmittel (D) soll jedoch vorzugsweise zusätzlich keine Titanphosphate enthalten, da diese bei Zudosierung keinen positiven Einfluss auf die Phosphatiergüte ausüben. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist daher der Anteil an Titan im anorganischen partikulären Bestandteil des Aktivierhilfsmittels (D) kleiner als 0,01 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner als 0,001 Gew.-% bezogen auf das Aktivierhilfsmittel (D). In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das Aktivierhilfsmittel (D) insgesamt weniger als 10 mg/kg, besonders bevorzugt weniger als 1 mg/kg an Titan.

[0031] Einen großen Einfluss auf die Effektivität des über das Aktivierhilfsmittel (D) hinzudosierten partikulären Bestandteils (a) übt die den partikulären Bestandteil stabilisierende polymere organische Verbindung (a2) aus. Es zeigt sich, dass die Auswahl der polymeren organischen Verbindung entscheidend für das Ausmaß der Aktivierung der Metalloberflächen in der sauren wässrigen Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung ist, die bekanntlich durch die dispergierten polyvalenten Phosphate herbeigeführt wird und die, wie die vorliegende Erfindung zeigt, überraschend auch zeitgleich mit der Schichtbildung erfolgen kann.

[0032] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist eine organische Verbindung dann 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 Ammoniumhydroxyd.

[0033] Es zeigt sich, dass die Aufrechterhaltung der Phosphatiergüte und damit eine Aktivierung der Metaloberflächen im Verfahrensschritt der Zinkphosphatierung beim In-Kontakt-Bringen mit der sauren wässrigen Zusammensetzung dann besonders gut, d.h. unter Einsatz verhältnismäßig geringer Mengen an Aktivkomponenten des Aktivierungsmittels (D), gelingt, wenn die zur Dispergierung der partikulären anorganischen Verbindung (a1) eingesetzte polymere organische Verbindung (a2), zumindest zum Teil zusammengesetzt ist aus Styrol und/oder einem α -Olefin mit nicht mehr als 5 Kohlenstoffatomen, wobei die polymere organische Verbindung (a2) zusätzlich Einheiten von Maleinsäure, deren Anhydrid und/oder deren Imid und vorzugsweise zusätzlich Polyoxoalkylen-Einheiten, besonders bevorzugt Polyoxoalkylen-Einheiten in ihren Seitenketten aufweist. Derartige polymere organische Verbindungen (a2) sind daher im partikulären Bestandteil (a) des Aktivierungsmittels erfindungsgemäß bevorzugt.

[0034] 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.

[0035] Geeignete kommerziell erhältliche Vertreter polymerer organischer Verbindungen (a2) 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.

[0036] Im Kontext der vorliegenden Erfindung bevorzugt sind solche polymeren organischen Verbindungen (a2), die zumindest zum Teil aus Styrol zusammengesetzt sind.

[0037] Die zur kolloidalen Stabilisierung des partikulären Bestandteils (a) des Aktivierungsmittels (D) eingesetzten polymeren organischen Verbindungen (a2) weisen bevorzugt Polyoxoalkylen-Einheiten auf, die wiederum 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-Propandiol an der Gesamtheit der Polyoxoalkylen-Einheiten vorzugsweise mindestens 15 Gew.-% beträgt, jedoch besonders bevorzugt 40 Gew.-% bezogen auf die Gesamtheit der Polyoxoalkylen-Ein-

heiten nicht übersteigt. Weiterhin sind die Polyoxoalkylen-Einheiten vorzugsweise in den Seitenketten der polymeren organischen Verbindungen (a2) enthalten. Ein Anteil der Polyoxoalkylen-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 deren Dispergiervermögen.

[0038] Für die Verankerung der polymeren organischen Verbindung (a2) mit dem anorganischen partikulären Bestandteil (a1) des Aktivierungsmittels, der zumindest teilweise von polyvalenter Metall-Kationen in Form von Phosphaten ausgewählt aus Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hurealith gebildet wird, und eine erhöhte Stabilität und Fähigkeit des partikulären Bestandteils (a) zur Aktivierung in der sauren, wässrigen Zusammensetzung der Zinkphosphatierung besitzen die organischen polymeren Verbindungen (a2) zusätzlich auch Imidazol-Einheiten, vorzugsweise derart, dass die Polyoxoalkylen-Einheiten der polymeren organischen Verbindungen (a2) zumindest teilweise mit einer Imidazol-Gruppe endgruppenverschlossen vorliegen, so dass in der bevorzugten Ausführungsform in der Polyoxoalkylen-Seitenkette terminale Imidazol-Gruppen vorliegen, wobei die kovalente Verknüpfung der Polyoxoalkylen-Einheiten mit der Imidazol-Gruppe vorzugsweise über ein Stickstoffatom des Heterozyklus erfolgt.

[0039] 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) des Aktivierungsmittels 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 (a) - 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 ethanolschen 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.

[0040] Auch hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, wenn 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 aus-

reichende 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.

[0041] Für eine stabile Dispergierung der anorganischen partikulären Bestandteile im Aktivierungsmittel (D) 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. Der dispergierte partikuläre Bestandteil (a) des Aktivierungsmittels (D) ist derjenige Feststoffanteil, der nach Trocknung des Retentats einer Ultrafiltration eines definierten Teilvolumens des Aktivierungsmittels (D) mit einer nominalen Ausschlussgrenze von 10 kD (NMWC, Nominal Molecular Weight Cut Off) verbleibt. Die Ultrafiltration wird unter Zuspelung 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.

[0042] Das Aktivierungsmittel (D) enthält vorzugsweise nicht mehr 40 Gew.-% an partikulären Bestandteil (a) bezogen auf das Mittel, da anderenfalls die Stabilität der Dispersion und die verfahrenstechnische Handhabbarkeit für eine kontinuierliche oder diskontinuierliche Zudosierung des Mittels zur sauren wässrigen Zusammensetzung der Zinkphosphatierung mittels Dosierpumpen nicht mehr gewährleistet oder zumindest aufwändig ist. Insbesondere gilt dies im Hinblick auf die insgesamt niedrigen Mengen an partikulären Bestandteilen (a), die zur Aufrechterhaltung der Phosphatiergüte einer Bezugsmenge der sauren wässrigen Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung benötigt werden. Andererseits ist es vorteilhaft, wenn das Aktivierungsmittel als möglichst stabile und zugleich möglichst hochkonzentrierte Dispersion bereitgestellt wird. Dies kann insbesondere bei Verwendung der bevorzugten polymeren organischen Verbindungen (a2) zur Dispergierung der partikulären anorganischen Verbindung (a1) geleistet werden, so dass bevorzugt Aktivierungsmittel (D) eingesetzt werden, die mindestens 5 Gew.-%, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 30 Gew.-% an partikulären Bestandteil (a) bezogen auf das Mittel enthalten.

[0043] In derart konzentrierten wässrigen Dispersionen des Aktivierungsmittels (D), also solchen mit einem Anteil von 5 Gew.-% an partikulären Bestandteil (a) bezogen auf das Mittel, kann das Aktivierungsmittel (D) kann im erfindungsgemäßen Verfahren zusätzlich über ihren D50-Wert von mehr als $10 \mu\text{m}$ charakterisiert werden, der entsprechend bevorzugt ist. Die in der Dispersion

enthaltenden Agglomerate der dispergierten Partikel bedingen die für ihre Handhabbarkeit des Aktivierungsmittels (D) günstigen thixotropen Fließeigenschaften. Die Tendenz der Agglomerate bei geringer Scherung hochviskos zu sein, begünstigt ihre hohe Lagerfähigkeit, während der Verlust an Viskosität bei Scherung ihre Pumpbarkeit bedingt. Günstige Fließeigenschaften erhält man auch noch, wenn die Dispersion einen D90-Wert von $150 \mu\text{m}$ nicht wesentlich überschreitet, so dass erfindungsgemäß ein D90-Wert der wässrigen Dispersion von weniger als $150 \mu\text{m}$, vorzugsweise weniger als $100 \mu\text{m}$, insbesondere von weniger als $80 \mu\text{m}$ bevorzugt ist. Der D50-Wert bzw. der D90-Wert bezeichnet im Rahmen der vorliegenden Erfindung den Teilchendurchmesser den 50 Vol.-% bzw. 90 Vol.-% der in der wässrigen Dispersion enthaltenen partikulären Bestandteile nicht überschreiten. Der D50-Wert bzw. D90-Wert kann gemäß ISO 13320:2009 mittels Streulichtanalyse nach der Mie-Theorie aus volumengewichteten kumulativen Partikelgrößenverteilungen unmittelbar nach Verdünnung des Aktivierungsmittels (D) in Gestalt der konzentrierten wässrigen Dispersion auf einen dispergierten partikulären Bestandteil von 0,05 Gew.-% mit einer entsprechenden Menge an entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) 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. Die Verdünnung wird derart vorgenommen, dass eine entsprechende Menge der konzentrierten Dispersion zu einem Volumen von 200 ml entionisiertem Wasser in das Probengefäß des Partikelgrößenanalysators LA-950 V2 des Herstellers Horiba Ltd. hinzugegeben und dort mechanisch in die Messkammer umgewälzt wird (Einstellung der Umwälzpumpe am LA-950 V2: Stufe 5 = 1167 rpm für einen Volumenstrom von 3,3 Litern/Minute). Die Messung der Partikelgrößenverteilung erfolgt innerhalb von 120 Sekunden nach der Zugabe der Dispersion in das Verdünnungsvolumen.

[0044] Die Anwesenheit eines Verdickers kann vorteilhaft zur Verhinderung der irreversiblen Agglomeration von Primärpartikeln des partikulären Bestandteils (a) sein, insbesondere dann wenn das Aktivierungsmittel (D) als zuvor beschriebene konzentrierte Dispersion vorliegt. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält das Aktivierungsmittel (D) demnach einen Verdicker, vorzugsweise in einer Menge, die dem Aktivierungsmittel (D) im Scherratenbereich von 0,001 bis 0,25 reziproken Sekunden eine maximale dynamische Viskosität bei einer Temperatur von 25°C von mindestens $1000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, jedoch vorzugsweise unterhalb von $5000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, verleiht und vorzugsweise dazu führt, dass bei Scherraten oberhalb derjenigen, die bei der maximalen dynamischen Viskosität vorliegt, bei 25°C scher verdünnendes Verhalten, also eine Abnahme der Viskosität mit steigender Scherrate, resultiert, so dass das Aktivierungsmittel (D) 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.

[0045] Ein Verdicker im Sinne der vorliegenden Erfindung 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.

[0046] Der Messwert der Viskosität wird dann nach Aufbringen einer Scherung von 60 rpm durch die Spindel Nummer 2 unmittelbar innerhalb von 5 Sekunden abgelesen.

[0047] Vorzugsweise enthält das Aktivierungsmittel (D) insgesamt mindestens 0,5 Gew.-%, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 4 Gew.-%, besonders bevorzugt nicht mehr als 3 Gew.-% eines oder mehrerer Verdicker, 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.

[0048] Bestimmte polymere Verbindungsklassen sind besonders geeignete Verdicker und zudem kommerziell gut zugänglich. So ist der Verdicker 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, insbesondere solchen Harnstoffurethanharzen, die eine Mischung polymerer Verbindungen darstellen, die aus der Reaktion eines mehrwertigen Isocyanats mit einem Polyol und einem Mono- und/oder Diamin hervorgehen. In einer bevorzugten Ausführungsform geht das Harnstoffurethanharz aus einem mehrwertigen Isocyanat, vorzugsweise ausgewählt aus 1,4-Tetramethyldiisocyanat, 1,6-Hexamethyldiisocyanat, 2,2(4),4-Trimethyl-1,6-Hexamethyldiisocyanat, 1,10-Decamethyldiisocyanat, 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 Polyoxyalkyldiolen, 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.

[0049] 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-Xylyldiamin, weiter umgesetzt wird. Harnstoffurethanharze, die weder freie noch blockierte Isocyanat-Gruppen aufweisen sind dabei in besonderem Maße bevorzugt. Derartige Harnstoffurethanharze fördern als Bestandteil des Aktivierungsmittels (D) die Bildung loser Agglomerate von Primärpartikeln, die gegen weitergehende Agglomeration geschützt sind und hinzudosiert zur sauren, wässrigen Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung in Primärpartikel dissoziieren. Um dieses Eigenschaftsprofil weiter zu fördern, werden als Verdicker vorzugsweise Harnstoffurethanharze eingesetzt, die weder freie oder blockierte Isocyanat-Gruppen noch terminale Amin-Gruppen aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform weist der Verdicker, 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 des Aktivierungsmittels gelöst vorliegt und damit dem nicht-partikulären Bestandteil zugeordnet werden kann, während die Komponente (a2) im Wesentlichen im partikulären Bestandteil (a) gebunden ist, ist dementsprechend ein Aktivierungsmittel bevorzugt, bei dem 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 organischen Verbindung beschrieben.

[0050] Das Aktivierungsmittel (D) ist eine wässrige Dis-

persion, die vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von 6,5-8,0 aufweist und besonders bevorzugt keine pH-regulierenden, wasserlöslichen Verbindungen mit einem pK_s -Wert weniger als 6 oder pK_B -Wert von weniger als 5 enthält.

[0051] Das Aktivierhilfsmittel (D) kann zudem weitere 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 Hilfsstoffen, besonders bevorzugt an anderen Verbindungen im nicht-partikulären Bestandteil, die keine Verdicker darstellen, geringer als 1 Gew.-%.

[0052] Das Aktivierhilfsmittel (D) ist vorzugsweise als konzentrierte wässrige Dispersion 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 ($\kappa < 1\ \mu\text{S cm}^{-1}$) oder Brauchwasser, und eines Verdickers, 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,

wobei bevorzugte Ausführungsformen des Aktivierhilfsmittels (D) durch Auswahl entsprechender Komponenten (a1), (a2) und des Verdickers in der jeweils ggf. vorgesehenen bzw. erforderlichen Menge auf analoge Weise erhalten werden. Eine solche konzentrierte wässrige Dispersion weist eine hervorragende Stabilität und aufgrund ihres thixotropen Fließverhaltens auch eine gute Pumpbarkeit auf, so dass eine kontrollierte Zudosierung der konzentrierten Dispersion unmittelbar in den Systemtank der Zinkphosphatierung gut erfolgen kann.

[0053] Hinsichtlich der sauren wässrigen Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung ist es zwingend erforderlich für die Ausbildung homogener, geschlossener Zinkphosphatschichten, dass diese im erfindungsgemäßen Verfahren zumindest

(A) 5-50 g/kg an in Wasser gelösten Phosphaten berechnet als PO_4 ,

(B) 0,3 - 3 g/kg an Zink-Ionen, und

(C) freies Fluorid enthält,

sowie eine Freie Säure in Punkten von größer als Null aufweist.

[0054] Die Menge an Phosphat-Ionen umfasst in diesem Zusammenhang die Orthophosphorsäure sowie die in Wasser gelösten Anionen der Salze der Orthophosphorsäure berechnet als PO_4 .

[0055] Der Anteil der freien Säure in Punkten beträgt in der sauren wässrigen Zusammensetzung der Zinkphosphatierung des erfindungsgemäßen Verfahrens 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 60 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.

[0056] Der bevorzugte pH-Wert der sauren wässrigen Zusammensetzung liegt üblicherweise oberhalb von 2,5, besonders bevorzugt oberhalb von 2,7, jedoch vorzugsweise unterhalb von 3,5, besonders bevorzugt unterhalb von 3,3. 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.

[0057] 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, 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 lose Anhaftungen aufweisen, die leicht abwischbar sind, da dieser Defekt auch durch eine erhöhte Zudosierung an Aktivierhilfsmittel (D) bzw. durch eine erhöhte stationäre Menge an partikulären Bestandteilen (a) in der sauren wässrigen Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung häufig nicht kompensiert werden kann. Daher ist vorteilhaft und daher bevorzugt, wenn im erfindungsgemäßen Verfahren 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.

[0058] 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 ($\kappa < \mu\text{Scm}^{-1}$) bei 60°C mindestens 1 g/L berechnet als F beträgt.

[0059] Zur Unterdrückung der sogenannten Stippenbildung auf den Oberflächen der metallischen Materialien, die aus Zink gefertigt sind, ist es bevorzugt, wenn in solchen erfindungsgemäßen Verfahren 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 legierungsverzinkten Stahloberflächen.

[0060] Der sauren wässrigen Zusammensetzung können im erfindungsgemäßen Verfahren zur schnelleren Schichtausbildung die im Stand der Technik bekannten Beschleuniger hinzugesetzt werden. Diese sind vorzugsweise ausgewählt aus 2-Hydroxymethyl-2-nitro-1,3-propanediol, Nitroguanidin, N-Methylmorpholin-N-Oxid, Nitrit, Hydroxylamin und/oder Wasserstoffperoxid. Es zeigt sich, dass eine im Vergleich geringere Zudosierung an Aktivierungsmittel notwendig ist bzw. eine geringere stationäre Menge an partikulären Bestandteilen (a) in der sauren wässrigen Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung aufrechterhalten werden muss, wenn Nitroguanidin oder Hydroxylamin als Beschleuniger eingesetzt wird, so dass Nitroguanidin oder Hydroxylamin, insbesondere Nitroguanidin hinsichtlich eines besonders niedrigen Stoffeinsatzes des Aktivierungsmittels zur Aufrechterhaltung der Phosphatiergüte, als Beschleuniger in der sauren wässrigen Zusammensetzung im erfindungsgemäßen Verfahren besonders bevorzugt sind.

[0061] 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 zur Zinkphosphatierung im erfindungsgemäßen Verfahren enthalten sind.

[0062] Des Weiteren kann im erfindungsgemäßen Verfahren auch auf die in Verfahren der Zinkphosphatierung fachnotorisch bekannte Additivierung zurückgegriffen werden.

[0063] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird ein guter Lackhaftgrund für eine nachfolgende Tauchlackierung oder Pulverlackierung, 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 oder Pulverlackierung, 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.

[0064] In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung eine saure wässrige Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung, die eine Freie Säure in Punkten von größer als Null aufweist, und

(A) 5-50 g/kg an in Wasser gelösten Phosphaten berechnet als PO_4 ,

(B) 0,3 - 3 g/kg an Zink-Ionen,

(C) freies Fluorid, und

(D) einen wasserdispergierten partikulären Bestandteil umfassend Phosphate polyvalenter Metall-Kationen enthält, wobei die Phosphate zumindest teilweise ausgewählt sind aus Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith, erhältlich durch Zugabe einer Menge einer wässrigen Dispersion zu einer sauren wässrigen Zusammensetzung enthaltend die Komponenten (A) - (C), wobei die wässrige Dispersion einen partikulären Bestandteil (a) in Wasser dispergierter Form enthält, der

- mindestens eine partikuläre anorganische Verbindung (a1), die aus Phosphaten polyvalenter Metall-Kationen zumindest teilweise ausgewählt aus Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith zusammengesetzt ist,
- sowie mindestens eine polymere organische Verbindung (a2) umfasst,

wobei die Zugabe der wässrigen Dispersion in einer solchen Menge erfolgt, dass der Gewichtsanteil von Phosphaten aus dem partikulären Bestandteil der wässrigen Dispersion bezogen auf die saure wässrige Zusammensetzung enthaltend die Komponenten (A) - (C) mindestens 0,0005 g/kg, vorzugsweise mindestens 0,001 g/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,005 g/kg und ganz besonders bevorzugt mindestens 0,01 g/kg beträgt.

[0065] 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 das Aktivierungsmittel (D) des erfindungsgemäßen Verfahrens angeführt wurden. Gleiches gilt für die Spezifikation der sauren, wässrigen Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung, insbesondere hinsichtlich der Komponenten (A)-(C), der freien Säure sowie weiterer Komponenten wie derjenigen des Beschleunigers, die jeweils entsprechend der sauren, wässrigen Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Verfahrens ausgestaltet bzw. ausgewählt sein können.

Patentansprüche

1. Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen in Serie, bei dem jedes Bauteil der Serie zumindest teilweise Oberflächen der Metalle Zink, Eisen und/oder Aluminium aufweist und einen Verfahrensschritt zur Zinkphosphatierung durchläuft und dabei mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht wird, wobei die saure wässrige Zusammensetzung

(A) 5-50 g/kg an in Wasser gelösten Phosphaten berechnet als PO_4 ,

(B) 0,3 - 3 g/kg an Zink-Ionen, und

(C) freies Fluorid enthält,

sowie eine Freie Säure in Punkten von größer als Null aufweist,

dadurch gekennzeichnet, dass

der sauren wässrigen Zusammensetzung im Verfahrensschritt zur Zinkphosphatierung kontinuierlich oder diskontinuierlich eine solche Menge eines Aktivierungsmittels (D) hinzugegeben wird, die unter den gewählten Bedingungen des Verfahrensschritts der Zinkphosphatierung ausreicht, die Eigenschaft der sauren wässrigen Zusammensetzung, auf einer schmelztauchverzinkten Stahloberfläche (Z) eine Zinkphosphatschicht mit einem Schichtgewicht von weniger als $5,5 \text{ g/m}^2$, vorzugsweise weniger als $5,0 \text{ g/m}^2$, besonders bevorzugt weniger als $4,5 \text{ g/m}^2$ abzuscheiden, aufrecht zu erhalten, wobei das Aktivierungsmittel (D) einen partikulären Bestandteil (a) in Wasser dispergierter Form enthält, der

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

- sowie mindestens eine polymere organische Verbindung (a2) umfasst.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,**

zeichnet, dass die polymere organische Verbindung (a2) im partikulären Bestandteil (a) des Aktivierungsmittels (D) zumindest zum Teil zusammengesetzt ist aus Styrol und/oder einem α -Olefin mit nicht mehr als 5 Kohlenstoffatomen, wobei die polymere organische Verbindung (a2) zusätzlich Einheiten von Maleinsäure, deren Anhydrid und/oder deren Imid und vorzugsweise zusätzlich Polyoxyalkylen-Einheiten besonders bevorzugt Polyoxyalkylen-Einheiten in ihren Seitenketten aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die polymere organische Verbindung (a2) im partikulären Bestandteil (a) des Aktivierungsmittels (D) zusätzlich auch Imidazol-Einheiten aufweisen, vorzugsweise derart, dass die Polyoxyalkylen-Einheiten der polymeren organischen Verbindungen (a2) zumindest teilweise mit einer Imidazol-Gruppe endgruppenverschlossen vorliegen.

4. Verfahren nach einem oder beiden der vorherigen Ansprüche 2-3, **dadurch gekennzeichnet, dass** 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.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil der Phosphate berechnet als PO_4 enthalten in der mindestens einen partikulären anorganischen Verbindung (a1) bezogen auf den dispergierten anorganischen partikulären Bestandteil (a1) des Aktivierungsmittels (D) mindestens 25 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 35 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mindestens 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 45 Gew.-% beträgt.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aktivierungsmittel (D) mindestens einen Verdicker (b) als weitere Komponente 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.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gesamtheit an polymeren organischen Verbindungen (a2) im und bezogen auf den partikulären Bestandteil (a) des Aktivierungsmittels (D) mindestens 3 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 6 Gew.-% beträgt, jedoch vorzugsweise 15 Gew.-% nicht

übersteigt.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die saure wässrige Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung einen pH-Wert unterhalb von 3,6, vorzugsweise unterhalb von 3,4, besonders bevorzugt unterhalb von 3,2 aufweist, wobei die Freie Säure vorzugsweise größer als 0,5 Punkte, besonders bevorzugt größer als 0,8 Punkte und insbesondere bevorzugt größer als 1,0 Punkte ist. 5
9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die saure wässrige Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung eine Quelle für freies Fluorid enthält und vorzugsweise mindestens 10 mg/kg, besonders bevorzugt mindestens 40 mg/kg, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 200 mg/kg an freiem Fluorid enthalten sind. 10
10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die saure wässrige Zusammensetzung einen Beschleuniger enthält der vorzugsweise ausgewählt ist aus 2-Hydroxymethyl-2-nitro-1,3-propandiol, Nitroguanidin, N-Methylmorpholin-N-Oxid, Nitrit, Hydroxylamin und/oder Wasserstoffperoxid, besonders bevorzugt aus Nitroguanidin oder Hydroxylamin und insbesondere bevorzugt aus Nitroguanidin. 25
11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bauteile der Serie vor dem In-Kontakt-Bringen mit der sauren wässrigen Zusammensetzung im Verfahrensschritt der Zinkphosphatierung nicht mit einer kolloidalen, wässrigen Lösung enthaltend im partikulären Bestandteil Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith, vorzugsweise Phosphate polyvalenter Metall-Kationen, oder schwerlösliche Salze des Elements Ti in Kontakt gebracht werden, und vorzugsweise vor dem In-Kontakt-Bringen mit der sauren wässrigen Zusammensetzung im Verfahrensschritt der Zinkphosphatierung mit keiner kolloidalen, wässrigen Lösung zur Aktivierung der Oberflächen der Bauteile für eine Zinkphosphatierung in Kontakt gebracht werden und besonders bevorzugt keine Aktivierungsstufe zur Aktivierung der Oberflächen der Bauteile für eine Zinkphosphatierung durchlaufen. 40
12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bauteile der Serie vor dem In-Kontakt-Bringen mit der sauren wässrigen Zusammensetzung im Verfahrensschritt der Zinkphosphatierung in einer Reinigungsstufe gereinigt und ggf. entfettet werden, insbesondere durch In-Kontakt-Bringen mit einem 45

wässrigen, vorzugsweise alkalischen Reiniger, wobei der Verfahrensschritt der Zinkphosphatierung der Reinigungsstufe mit oder ohne dazwischenliegendem Spülschritt vorzugsweise unmittelbar nachfolgt und die Reinigungsstufe vorzugsweise nicht durch In-Kontakt-Bringen mit einem wässrigen, vorzugsweise alkalischen Reiniger enthaltend einen partikulären Bestandteil umfassend Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith oder schwerlösliche Salze des Elements Ti erfolgt.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bauteile der Serie zumindest teilweise Oberflächen des Metalls Zink, insbesondere ausgewählt aus Oberflächen von schmelztauchverzinktem Stahl, aufweist und die Bauteile vorzugsweise zusätzlich Oberflächen des Metalls Aluminium, besonders bevorzugt zusätzlich Oberflächen der Metalle Aluminium und Eisen aufweisen. 50
14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf den Oberflächen von Zink eine Zinkphosphatschicht mit einem Schichtgewicht von mindestens 1,0 g/m², vorzugsweise mindestens 1,5 g/m² abgeschieden wird. 25
15. Saure wässrige Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung, die eine Freie Säure in Punkten von größer als Null aufweist, und 30
 - (A) 5-50 g/kg an in Wasser gelösten Phosphaten berechnet als PO₄,
 - (B) 0,3 - 3 g/kg an Zink-Ionen,
 - (C) freies Fluorid, und
 - (D) einen wasserdispergierten partikulären Bestandteil umfassend Phosphate polyvalenter Metall-Kationen enthält, wobei die Phosphate zumindest teilweise ausgewählt sind aus Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith, erhältlich durch Zugabe einer Menge einer wässrigen Dispersion zu einer sauren wässrigen Zusammensetzung enthaltend die Komponenten (A) - (C), 35

wobei die wässrige Dispersion einen partikulären Bestandteil (a) in Wasser dispergierter Form enthält, der 40

 - mindestens eine partikuläre anorganische Verbindung (a1), die aus Phosphaten polyvalenter Metall-Kationen zumindest teilweise ausgewählt aus Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith zusammengesetzt ist, 45
 - sowie mindestens eine polymere organische Verbindung (a2) umfasst, 50

wobei die Zugabe der wässrigen Dispersion in

einer solchen Menge erfolgt, dass der Gewichtsanteil von Phosphaten aus dem partikulären Bestandteil der wässrigen Dispersion bezogen auf die saure wässrige Zusammensetzung enthaltend die Komponenten (A) - (C) mindestens 0,0005 g/kg, vorzugsweise mindestens 0,001 g/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,005 g/kg und ganz besonders bevorzugt mindestens 0,01 g/kg beträgt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 20 19 4512

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)
A	WO 2018/192707 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 25. Oktober 2018 (2018-10-25) * Zusammenfassung * * Anspruch 1 * * Ausführungsbeispiele *	1-15	INV. C23C22/36 C25D13/20 C25D13/22
A	EP 3 392 376 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 24. Oktober 2018 (2018-10-24) * Zusammenfassung * * Anspruch 1 * * Ausführungsbeispiele *	1-15	
A	WO 01/12341 A1 (HENKEL CORP [US]; BANNAI HIROKATSU [JP] ET AL.) 22. Februar 2001 (2001-02-22) * Zusammenfassung * * Anspruch 1 * * Beispiele 1-25 *	1-15	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C23C C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 5. Februar 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 4512

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.

05-02-2021

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2018192707 A1	25-10-2018	CA 3059807 A1	25-10-2018
		CN 110603345 A	20-12-2019
		EP 3392375 A1	24-10-2018
		ES 2770152 T3	30-06-2020
		HU E047403 T2	28-04-2020
		JP 2020517827 A	18-06-2020
		KR 20190139995 A	18-12-2019
		PL 3392375 T3	18-05-2020
		US 2020032402 A1	30-01-2020
		WO 2018192707 A1	25-10-2018

EP 3392376 A1	24-10-2018	CN 110582592 A	17-12-2019
		EP 3392376 A1	24-10-2018
		EP 3612663 A1	26-02-2020
		JP 2020517823 A	18-06-2020
		US 2020032403 A1	30-01-2020
		WO 2018192709 A1	25-10-2018

WO 0112341 A1	22-02-2001	CA 2381774 A1	22-02-2001
		EP 1230033 A1	14-08-2002
		JP 3545974 B2	21-07-2004
		JP 2001049451 A	20-02-2001
		WO 0112341 A1	22-02-2001

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 [0006] [0021]
- WO 2019238573 A1 [0008]