

(19)



(11)

EP 4 112 772 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
04.01.2023 Patentblatt 2023/01

(21) Anmeldenummer: **21382567.2**

(22) Anmeldetag: **28.06.2021**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C23C 22/06 ^(2006.01) **C23C 22/34** ^(2006.01)
C23C 22/73 ^(2006.01) **C23C 22/78** ^(2006.01)
C23C 22/80 ^(2006.01) **C23C 22/83** ^(2006.01)
C23F 11/16 ^(2006.01) **C23F 11/173** ^(2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C23C 22/73; C23C 22/06; C23C 22/34;
C23C 22/78; C23C 22/80; C23C 22/83;
C23F 11/161; C23F 11/173

(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:
 • **Mendizabal Zalacain, Julen**
08029 Barcelona (ES)
 • **Bryden, Todd**
40223 Düsseldorf (DE)
 • **Pozo Esquiva, Maria**
08204 Sabadell (ES)
 • **Rodríguez, Denis**
36213 Vigo (Pontevedra) (ES)

(54) **SCHWEFELORGANISCHE VERBINDUNG ZUR KORROSIONSSCHÜTZENDEN BESCHICHTUNG KUPFERHALTIGER METALLISCHER SUBSTRATE**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft eine saure wässrige Zusammensetzung zur Beschichtung von kupferhaltigen metallischen Substraten enthaltend mindestens eine wasserlösliche schwefelorganische Verbindung (A1), die mindestens zwei haftungsvermittelnde funktionale Gruppen enthält, und insbesondere aus der ringöffnenden Addition eines sekundären Amins an ein polyfunktionelles Thiiran hervorgeht. Derartige Zusammensetzungen eignen sich insbesondere für die korro-

sionsschützende Vorbehandlung von kupferlegiertem Aluminium, insbesondere in Anwesenheit wasserlöslicher Verbindungen der Elemente Zr, Ti und/oder Si erfolgt eine rasche Ausbildung einer vor Korrosion schützenden Konversionsschicht. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur korrosionsschützenden Beschichtung unter Verwendung saurer wässriger Zusammensetzungen enthaltend die wasserlösliche schwefelorganische Verbindung (A1).

EP 4 112 772 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine saure wässrige Zusammensetzung zum Schutz vor Korrosion von Metalloberflächen, die mindestens eine wasserlösliche schwefelorganische Verbindung mit mindestens zwei haftungsvermittelnden funktionalen Gruppen enthält, die jeweils eine sekundäre Thiol-Gruppe und zu dieser mindestens eine vicinale sekundäre oder tertiäre Aminogruppe aufweisen, und ein Verfahren zur korrosionsschützenden Beschichtung einer Metalloberfläche unter Verwendung der sauren wässrigen Zusammensetzung.

[0002] Aluminiumlegierungen sind aufgrund ihres geringen Gewichts und ihrer Festigkeit beliebte Materialien, insbesondere in der Luftfahrtindustrie. Sie weisen allerdings den Nachteil auf, dass sie zum Erhalt ihrer Eigenschaften gegen Korrosion geschützt werden müssen. Dies erfolgt zur Zeit noch mit hochgiftigen Chrom(VI)-Verbindungen, für die jedoch aufgrund der EU-Chemikalienverordnung REACH Alternativen gefunden werden müssen.

[0003] Im Stand der Technik werden eine Reihe von Lösungen vorgeschlagen, die insbesondere auf die Verwendung von schwefelhaltigen Verbindungen abzielen.

[0004] In diesem Zusammenhang beschreibt EP 2986678 ein Verfahren zum Herstellen eines Beschichtungsmaterials für Korrosionsschutz bei dem ein Makrocyclus als Korrosionsschutzverbindung ausgewählt wird, wobei der Makrocyclus ein cyclisches Molekül oder ein Molekül, das einen cyclischen Teil aufweist, mit sechs oder mehr Kernatomen im cyclischen Backbone ist, wobei die Korrosionsschutzverbindung mindestens zwei Inhibitorgruppen enthält, wobei die Inhibitorgruppen jeweils mit der Korrosionsschutzverbindung über eine labile Verknüpfung verknüpft sind, die jeweils unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer Disulfidbindung und einer Metallsulfidbindung, wobei jede labile Verknüpfung derart ausgewählt ist, dass sie als Reaktion auf einen Korrosionsreiz dissoziiert, um eine dissoziierte Inhibitorgruppe zu erzeugen, des Weiteren ein Träger ausgewählt wird, der zum Beschichten eines Substrats ausgelegt ist und die Korrosionsschutzverbindung und der Träger gemischt werden.

[0005] EP 3310837 betrifft eine flexible chromfreie Korrosionshemmende Grundierungszusammensetzung enthaltend ein thiolterminiertes urethanhaltiges Polyetherpräpolymer, ein Polyepoxid, 5 bis 9 Gew.-% Calciumcarbonat und 3 bis 7 Gew.-% Magnesiumoxid.

[0006] US 2005/0186347 beschreibt ein Verfahren zur Beschichtung einer Metalloberfläche, in dem eine Lösung aufgebracht wird, die eine Alkanthiolverbindung und ein Lösungsmittel enthält, und eine sich selbst ordnende Schicht ausgebildet wird, die den Schutz gegen Korrosion gewährleisten soll. Die Alkanthiolverbindung hat die allgemeine Formel $R(CH_2)_nSH$, wobei R für methyl, carboxyl, hydroxyl, formyl oder Amid steht und n eine ganze Zahl von 7 bis 21 ist.

[0007] US 2016/0168724 offenbart Zusammensetzungen, Beschichtungen und Verfahren zum Aufbringen einer korrosionsinhibierenden Zusammensetzung auf ein Substrat. Die korrosionsinhibierende Zusammensetzung enthält wenigstens ein Harz, wenigstens eine Bronsted-Säure und wenigstens einen schwefelorganischen Korrosionsinhibitor.

[0008] US 2016/0289537 betrifft ein Verfahren, eine Zusammensetzung und ein System zum Korrosionsschutz von Metall, das einer sauren, wässrigen Umgebung ausgesetzt ist, wobei die Zusammensetzung eine Thietan-Verbindung, eine Thiiran-Verbindung oder eine Mischung der beiden enthält.

[0009] Gerade die im Stand der Technik beschriebenen Thiole weisen jedoch den Nachteil hoher Kosten und aufwendiger Herstellungsverfahren sowie eine Oxidationsneigung zu Disulfiden auf.

[0010] Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine Alternative zu den herkömmlichen Verfahren zum Schutz von Aluminiumlegierungen vor Korrosion zur Verfügung zu stellen.

[0011] Es wurde überraschend gefunden, dass diese Aufgabe durch eine saure wässrige Zusammensetzung gelöst wird, die mindestens zwei haftungsvermittelnde funktionale Gruppen enthält, die jeweils eine sekundäre Thiol-Gruppe und zu dieser zumindest eine vicinale sekundäre oder tertiäre Amino-Gruppe aufweisen.

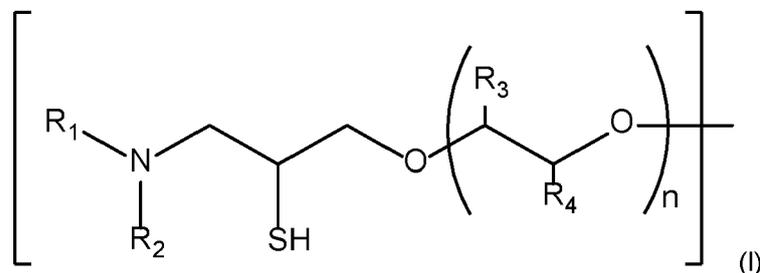
[0012] Daher ist ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine saure wässrige Zusammensetzung (A) zur korrosionsschützenden Beschichtung einer Oberfläche eines metallischen Substrates, das zumindest teilweise aus Kupfer zusammengesetzt ist, wobei die saure wässrige Zusammensetzung (A) mindestens eine wasserlösliche schwefelorganische Verbindung (A1) enthält, die mindestens zwei haftungsvermittelnde funktionale Gruppen (FG) enthält, die jeweils eine sekundäre Thiol-Gruppe und zu dieser zumindest eine vicinale sekundäre oder tertiäre Amino-Gruppe aufweisen.

[0013] Es wurde überraschend gefunden, dass durch den Einsatz der speziellen schwefelorganischen Verbindung (A1) ein hoher Korrosionsschutz erreicht werden kann, ohne dass die mit schwefelorganischen Verbindungen assoziierten Nachteile auftraten. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, wird davon ausgegangen, dass die schwefelorganische Verbindung mit dem im metallischen Substrat anwesenden Kupferionen einen Komplex ausbildet und so ein polymeres Netzwerk entsteht, wodurch der Korrosion durch Lochfraß vorgebeugt wird. Insbesondere in Kombination mit Korrosionsschutzmaßnahmen auf Basis von Zirkoniumoxidverbindungen, wie sie bereits aus der Autoindustrie bekannt sind, konnte so ein exzellenter Schutz der metallischen Oberfläche gegen Korrosion erreicht werden, der im Vergleich zu dem steht, was mit den herkömmlichen Cr(VI)-basierten Systemen erreicht wird.

[0014] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, höher funktionale wasserlösliche schwefelorganische Verbindungen (A1) einzusetzen, da in diesen Fällen der typische Geruch von schwefelhaltigen

Verbindungen weiter reduziert werden konnte. Daher ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der die wasserlösliche schwefelorganische Verbindung (A1) mindestens 3, jedoch nicht mehr als 8, vorzugsweise nicht mehr als 6 und besonders bevorzugt 4 haftungsvermittelnde funktionale Gruppen aufweist. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die wasserlösliche schwefelorganische Verbindung (A1) aliphatisch und besonders bevorzugt aliphatisch und gesättigt.

[0015] In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform weist die wasserlösliche schwefelorganische Verbindung (A1) die folgende Struktureinheit (I) als haftungsvermittelnde funktionale Gruppe auf:



wobei die Reste R_1 und R_2 ausgewählt sind aus Wasserstoff oder einer aliphatischen Alkyl-Gruppe mit nicht mehr als 6 Kohlenstoff-Atomen, vorzugsweise nicht mehr als 4 Kohlenstoff-Atomen und besonders bevorzugt zwei Kohlenstoff-Atomen;

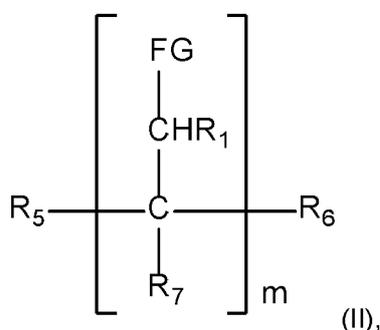
wobei mindestens ein Rest R_1 oder R_2 aus einer aliphatischen Alkyl-Gruppe mit nicht mehr als 6 Kohlenstoff-Atomen ausgewählt ist;

wobei die Reste R_3 und R_4 in jeder n-ten Einheit ($-\text{HCR}_3\text{-CHR}_4\text{-O}-$) unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Wasserstoff oder einer Methyl-Gruppe;

wobei die Reste R_3 und R_4 innerhalb einer n-ten Einheit ($-\text{HCR}_3\text{-CHR}_4\text{-O}-$) nicht beide aus einer Methyl-Gruppe ausgewählt sein können;

wobei n gleich Null oder eine natürliche Zahl kleiner 6, vorzugsweise kleiner als 4 ist.

[0016] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform entspricht die wasserlösliche schwefelorganische Verbindung (A1) der folgenden Strukturformel (II):



wobei m eine natürliche Zahl im Bereich von 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 6 ist und besonders bevorzugt gleich 1 ist;

wobei die Reste R_5 , R_6 und R_7 ausgewählt sind aus Wasserstoff, einer aliphatischen Alkyl-Gruppe mit nicht mehr als 6 Kohlenstoff-Atomen, dem Rest-FG oder dem Rest- $\text{CHR}_1\text{-FG}$; wobei mindestens einer der Reste R_5 , R_6 und R_7 , vorzugsweise alle Reste R_5 , R_6 und R_7 , entweder einen Rest -FG oder einen Rest - $\text{CHR}_1\text{-FG}$, vorzugsweise einen Rest - $\text{CHR}_1\text{-FG}$ darstellen, wobei die Reste R_1 und R_2 ausgewählt sind aus Wasserstoff oder einer aliphatischen Alkyl-Gruppe mit nicht mehr als 6 Kohlenstoff-Atomen, vorzugsweise nicht mehr als 4 Kohlenstoff-Atomen und besonders bevorzugt zwei Kohlenstoffatomen und wobei mindestens ein Rest R_1 oder R_2 aus einer aliphatischen Alkyl-Gruppe mit nicht mehr als 6 Kohlenstoff-Atomen ausgewählt ist.

[0017] Dem Fachmann sind verschiedene Verfahren zur Herstellung von Thiiranen bekannt. So beschreiben beispielsweise F.G. Bordwell und H.A. Andersen in "The reaction of epoxides with thiorurea", erschienen in JACS, 1953, 4959-4962, die Umsetzung von Epoxiden zu Episulfiden in Gegenwart von Thioharnstoffen. US 8586766 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer Episulfidverbindung, in dem eine Epoxidverbindung enthaltend Schwefelatome und eine Thioharnstoffverbindung miteinander bei 10 bis 40 °C in der Gegenwart eines Ammoniumsalzes umgesetzt werden.

[0018] Ein alternativer Herstellungsweg ist von C.M. Kleiner et al in ihrem Artikel "Isolation of the key intermediate in the catalyst-free conversion of oxiranes to thiiranes in water at ambient temperatures", erschienen in Org. Biomol. Chem. 2009, 7, 1397-1403, beschrieben, in dem Epoxide zusammen mit Ammoniumthiocyanat zu den entsprechenden Verbind-

ungen umgesetzt werden.

[0019] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurden die bekannten Verfahren weiterentwickelt, so dass eine bessere Nachhaltigkeit und eine einfachere Aufarbeitung erreicht werden konnten. Daher ist eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bevorzugt, in der die wasserlösliche schwefelorganische Verbindung (A1) durch ringöffnende Um-

setzung eines polyfunktionellen Thiirans, das vorzugsweise tetrafunktionell und besonders bevorzugt aliphatisch ist, mit einem sekundären Amin erhältlich ist. Das sekundäre Amin ist vorzugsweise monofunktionell, besonders bevorzugt aliphatisch und insbesondere ausgewählt aus Bis(2-methoxypropyl)amin, Bis(2-hydroxypropyl)amin und/oder Dialkylaminen mit nicht mehr als 4 Kohlenstoffatomen in der N-substituierten Alkyl-Kette, insbesondere Diethylamin. Das eingese-

setzte Thiiran ist vorzugsweise ausgewählt aus 1,4-Bis(thiiran-2-ylmethoxy)-1,4-butandiol, 1-(Thiiran-2-ylmethoxy)-2,2-bis(thiiran-2-ylmethoxymethyl)propan oder 2-[[3-(Thiiran-2-ylmethoxy)-2,2-bis(thiiran-2-ylmethoxymethyl)propoxy]methyl]thiiran.

[0020] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die wasserlösliche schwefelorganische Verbindung (A1) eine Molmasse von weniger als 2000 g/mol, vorzugsweise weniger als 1400 g/mol, besonders bevorzugt von weniger als 1000 g/mol auf.

[0021] In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform beträgt der Anteil der wasserlöslichen schwefelorganischen Verbindung (A1) in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung (A), jeweils bezogen auf die saure wässrige Zusammensetzung (A), mindestens 0,01 g/kg, vorzugsweise mindestens 0,05 g/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,1 g/kg und ganz besonders bevorzugt mindestens 0,2 g/kg beträgt, wobei jedoch vorzugsweise ein Anteil von 5 g/kg, besonders bevorzugt 3 g/kg, ganz besonders bevorzugt 1 g/kg nicht überschritten wird.

[0022] Es wurde weiterhin überraschend gefunden, dass der Korrosionsschutz durch die erfindungsgemäße Zusammensetzung weiterhin erhöht werden konnte, wenn diese zusätzlich freies Fluorid enthält. Daher ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der die saure wässrige Zusammensetzung (A) weiterhin freies Fluorid, vorzugsweise in einer Menge von mindestens 5 mg/kg, vorzugsweise mindestens 20 mg/kg enthält, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 400 mg/kg, besonders bevorzugt nicht mehr als 200 mg/kg. Das freie Fluorid ist jeweils als F^- berechnet, wobei in einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Gesamtfluorid-Gehalt (TISAB) vorzugsweise 1 g/kg, besonders bevorzugt 500 g/kg berechnet als NaF nicht überschreitet.

[0023] Wie bereits anfänglich erwähnt kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung mit weiteren Korrosionsschutzmaßnahmen kombiniert werden, um die Schutzleistung nochmals zu verbessern. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die saure wässrige Zusammensetzung (A) daher zusätzlich mindestens eine wasserlösliche Verbindung eines oder mehrerer der Elemente Zr, Ti und Si, vorzugsweise wasserlösliche Verbindungen von Oxo- und/oder Fluorokomplexen dieser Elemente. Der Anteil dieser wasserlöslichen Verbindungen beträgt insgesamt vorzugsweise mindestens 0,05 mmol/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,1 mmol/kg, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,5 mmol/kg bezogen auf die jeweiligen Elemente Zr, Ti und Si beträgt, vorzugsweise jedoch nicht mehr als 5 mmol/kg bezogen auf die jeweiligen Elemente Zr, Ti und Si.

[0024] Eine weitere Steigerung der Schutzleistung durch die erfindungsgemäße Zusammensetzung wurde vor allem in den Fällen beobachtet, in denen die saure wässrige Zusammensetzung (A) weiterhin Kupferionen enthält. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, wird davon ausgegangen, dass dadurch die Ausbildung des schützenden Films auf der Oberfläche des Metallsubstrats unterstützt wird. Daher ist eine weitere Ausführungsform der sauren wässrigen Zusammensetzung (A) bevorzugt, in der die saure wässrige Zusammensetzung (A) zusätzlich mindestens eine wasserlösliche Verbindung des Elements Cu enthält, wobei der Anteil dieser wasserlöslichen Verbindungen insgesamt vorzugsweise mindestens 0,1 mmol/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,5 mmol/kg, ganz besonders bevorzugt mindestens 1 mmol/kg bezogen auf das Element Cu beträgt, jedoch vorzugsweise 5 mmol/kg bezogen auf das Element Cu nicht überschreitet.

[0025] In vielen Fällen werden die Metallsubstrate vor dem Aufbringen des Korrosionsschutzes verschiedenen Vorbehandlungen unterzogen, die meist in einem sauren Milieu vorgenommen werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat sich überraschender Weise herausgestellt, dass die erfindungsgemäße saure wässrige Zusammensetzung ihre Wirkung vor allem dann entfaltet, wenn sie einen ähnlichen pH-Wert aufweist. Entsprechend weist die erfindungsgemäße Zusammensetzung (A) daher einen pH-Wert auf, der kleiner ist als 6,0, vorzugsweise kleiner als 5,0, besonders bevorzugt kleiner als 4,5, der jedoch vorzugsweise nicht kleiner als 1,0, besonders bevorzugt nicht kleiner als 2,0 und ganz besonders bevorzugt nicht kleiner als 3,0 ist.

[0026] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die saure wässrige Zusammensetzung (A) mit einem pH-Wert unterhalb von 5,0:

a) mindestens eine wasserlösliche schwefelorganische Verbindung (A1), die mindestens zwei haftungsvermittelnde funktionale Gruppen enthält, die jeweils eine sekundäre Thiol-Gruppe und zu dieser zumindest eine vicinale sekundäre oder tertiäre Amino-Gruppe aufweist, vorzugsweise in einer Gesamtmenge von mindestens 0,01 g/kg bezogen auf die saure wässrige Zusammensetzung (A);

b) mindestens eine Quelle für freies Fluorid, vorzugsweise mindestens 5 mg/kg, besonders bevorzugt mindestens

20 mg/kg freies Fluorid bezogen auf die saure wässrige Zusammensetzung und bestimmt als Menge F^{1-} ;
 c) ggf. mindestens eine wasserlösliche Verbindung eines oder mehrerer der Elemente Zr, Ti und Si, vorzugsweise
 des Elements Zr und besonders bevorzugt wasserlösliche Verbindungen von Oxo- und/oder Fluorokomplexen dieser
 Elemente enthält, vorzugsweise in einer Gesamtmenge von mindestens 0,05 mmol/kg bezogen auf die saure wäss-
 5 rige Zusammensetzung und berechnet als Menge der Elemente Zr, Ti und Si.

[0027] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung ist insbesondere als Korrosionsschutz für Aluminium-Kupfer-Le-
 gierungen geeignet. Daher ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur korrosionsschüt-
 zenden Beschichtung einer Oberfläche eines metallischen Substrats, das zumindest teilweise aus Kupfer zusammen-
 10 gesetzt ist, umfassend das In-Kontakt-Bringen der Oberfläche des metallischen Substrats mit einer sauren wässrigen
 Zusammensetzung (A) gemäß der vorliegenden Erfindung.

[0028] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem metallischen Substrat um kupferle-
 giertes Aluminium, das vorzugsweise mindestens 1 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 3 Gew.-%, jedoch vor-
 zugsweise weniger als 6 Gew.-% Kupfer enthält.

[0029] Um die Schutzwirkung des erfindungsgemäßen Verfahrens weiter zu verbessern, kann das metallische Substrat
 weiteren Behandlungsschritten unterzogen werden. Daher ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der dem In-Kontakt-
 15 Bringen mit der sauren wässrigen Zusammensetzung (A) ein In-Kontakt-Bringen der Oberfläche des metallischen Sub-
 strats mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung (B) nachfolgt, die mindestens eine wasserlösliche Verbindung
 eines oder mehrerer der Elemente Zr, Ti und Si, vorzugsweise von Oxo- und/oder Fluorokomplexen dieser Elemente
 20 enthält. Der Anteil dieser wasserlöslichen Verbindungen an der sauren wässrigen Zusammensetzung (B) liegt vorzugs-
 weise bei insgesamt mindestens 0,05 mmol/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,1 mmol/kg bezogen auf die jeweiligen
 Elemente Zr, Ti und Si, jedoch vorzugsweise 5 mmol/kg bezogen auf die jeweiligen Elemente Zr, Ti und Si nicht über-
 schreitet.

[0030] Das In-Kontakt-Bringen der sauren wässrigen Zusammensetzungen (A) und (B) kann je nach Bedarf mit oder
 25 ohne dazwischenliegendem Spül- und/oder Trockenschritt erfolgen.

[0031] Vorzugsweise enthält die saure wässrige Zusammensetzung (B) keine wasserlöslichen schwefelorganischen
 Verbindungen (A1) in einer solchen Menge, die als massenbezogenes Verhältnis zur Menge an wasserlöslicher schwe-
 felorganischer Verbindung (A1) in der sauren wässrigen Zusammensetzung (A) den Wert 0,1, vorzugsweise den Wert
 0,05 überschreitet.

[0032] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst dieses einen Schritt der
 sauren Dekapierung der Oberfläche des metallischen Substrats bevor dieses mit der sauren wässrigen Zusammen-
 30 setzung (A) in Kontakt gebracht wird. Vorzugsweise umfasst das erfindungsgemäße Verfahren daher unmittelbar vor dem
 In-Kontakt-Bringen mit der sauren wässrigen Zusammensetzung (A) - mit oder ohne dazwischenliegenden Spülschritt
 - eine saure Dekapierung der Oberfläche des metallischen Substrates, vorzugsweise durch In-Kontakt-Bringen mit einer
 sauren wässrigen Zusammensetzung mit einem pH-Wert unterhalb von 2,0 enthaltend mindestens eine starke Säure
 35 mit einem pK_a -Wert unterhalb von 1,5, vorzugsweise Schwefelsäure.

[0033] In einem finalen Schritt kann die metallische Oberfläche mit einem Lack zum weiteren Schutz mit einem Lack
 beschichtet werden. Hierbei hat sich überraschend gezeigt, dass das Aufbringen des Lacks nach dem In-Kontakt-Bringen
 mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung erfolgen kann, ohne dass sich dies negativ auf die Beschichtungsqualität
 40 auswirkt. Daher ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der dem In-Kontakt-Bringen mit der sauren wässrigen Zusam-
 mensetzung (A) und ggf. nach dem In-Kontakt-Bringen mit der sauren wässrigen Zusammensetzung (B) - mit oder ohne
 dazwischenliegendem Spül- und/oder Trocknungsschritt - die Beschichtung mit einem Lack erfolgt, der vorzugsweise
 ein Pulverlack ist.

[0034] Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert, wobei diese keinesfalls als
 45 Einschränkung des Erfindungsgedanken zu verstehen sind.

Beispiele:

1. Synthese der wasserlöslichen schwefelorganischen Verbindung (A1):

50 a) Stufe 1: Herstellung des Thiirans

Beispiel 1: Monofunktionales Thiiran

[0035] Ammoniumthiocyanat (19,27, 2 Äq.) wurde in 60 ml Wasser gelöst. Die Lösung wurde in einem Wasserbad
 gehalten und Glycidylisopropylether (15 g, 1 Äq.) wurde dazugegeben. Die Reaktion wurde nach 20 Stunden gestoppt,
 als kein Epoxid mehr mittels Dünnschichtchromatographie (DC) nachweisbar war. Das Produkt wurde 3x mit je 40 ml
 Dichlormethan extrahiert, dann 2x mit je 40 ml deionisiertem Wasser gewaschen, die organische Phase über $MgSO_4$

EP 4 112 772 A1

getrocknet und das Lösungsmittel bei 800 mbar und 40 °C entfernt. Das erhaltene Produkt wurde unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gelagert.

Beispiel 2: Difunktionales Thiiran

5
[0036] Ammoniumthiocyanat (18,95, 2 Äq.) wurde in 120 ml Wasser gelöst. Die Lösung wurde in einem Wasserbad gehalten und Ethylenglycoldicydylether (15 g, 1 Äq.) wurde dazugegeben. Die Reaktion wurde nach 6,5 Stunden gestoppt, als kein Epoxid mehr mittels Dünnschichtchromatographie (DC) nachweisbar war. Das Produkt wurde 4x mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert, dann 3x mit je 50 ml deionisiertem Wasser gewaschen, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel bei 800 mbar und 40 °C entfernt. Das erhaltene Produkt wurde unter Stickstoffatmosphäre bei 4 °C gelagert.

Beispiel 3 Trifunktionales Thiiran

15
[0037] Ammoniumthiocyanat (28,55 g, 2 Äq.) wurde in 90 ml Wasser und 30 ml Isopropylalkohol gelöst. Die Lösung wurde in einem Wasserbad gehalten und Trimethylolethantriglycidylether (30 g, 1 Äq.) wurde dazugegeben. Die Reaktion wurde nach 24 Stunden gestoppt, als kein Epoxid mehr mittels Dünnschichtchromatographie (DC) nachweisbar war. Das Produkt wurde 4x mit je 40 ml Dichlormethan extrahiert, dann 3x mit je 30 ml deionisiertem Wasser gewaschen, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel bei 800 mbar und 40 °C entfernt. Das erhaltene Produkt wurde unter Stickstoffatmosphäre bei 4 °C gelagert.

Beispiel 4: Trifunktionales Thiiran

25
[0038] Ammoniumthiocyanat (15,5 g, 2 Äq.) wurde in einer Mischung aus 10 ml Wasser, 30 ml Acetonitril und 10 g N,N-Diglycidyl-4-glycidyoxyanilin gelöst. Die Lösung wurde in einem Wasserbad gehalten und die Reaktion nach 16 Stunden gestoppt, als kein Epoxid mehr mittels Dünnschichtchromatographie (DC) nachweisbar war. Nach der Phasentrennung wurden 25 ml Dichlormethan zu der Thiiran-Phase gegeben und die organische Phase 4x mit je 20 ml deionisiertem Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel bei 800 mbar und 40 °C entfernt. Das erhaltene Produkt wurde unter Stickstoffatmosphäre bei 4 °C gelagert.

Beispiel 5: Tetrafunktionales Thiiran

30
[0039] Ammoniumthiocyanat (28,02 g, 2 Äq.) wurde in einer Mischung aus 60 ml Wasser, und 60 ml Acetonitril gelöst und Pentaerythritolpolyglycidylether (30 g, 1 Äq.) hinzugegeben. Die Lösung wurde in einem Wasserbad gehalten und die Reaktion nach 24 Stunden gestoppt, als kein Epoxid mehr mittels Dünnschichtchromatographie (DC) nachweisbar war. Das Produkt wurde von der wässrigen Phase getrennt und mit 40 ml Dichlormethan versetzt. Diese organische Phase wurde 5x mit je 40 ml deionisiertem Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel bei 800 mbar und 40 °C entfernt. Das erhaltene Produkt wurde unter Stickstoffatmosphäre bei 4 °C gelagert.

Beispiel 6: Tetrafunktionales Thiiran

35
[0040] Ammoniumthiocyanat (44,56 g, 2 Äq.) wurde in einer Mischung aus 60 ml Wasser, und 60 ml Isopropanol gelöst und ein tetrafunktionalisiertes Epoxidharz auf Basis von meta-Xylendiamin (30 g, 1 Äq.) hinzugegeben. Die Lösung wurde in einem Wasserbad gehalten und die Reaktion nach 18 Stunden gestoppt, als kein Epoxid mehr mittels Dünnschichtchromatographie (DC) nachweisbar war. Das Produkt wurde 3x mit je 40 ml Dichlormethan extrahiert und die organische Phase wurde 3x mit je 40 ml deionisiertem Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel bei 800 mbar und 40 °C entfernt. Das erhaltene Produkt wurde unter Stickstoffatmosphäre bei 4 °C gelagert.

Beispiel 7: Tetrafunktionales Thiiran

40
[0041] Ammoniumthiocyanat (13,24 g, 2 Äq.) wurde in einer Mischung aus 10 ml Wasser, 30 ml Acetonitril und 10 g 4,4'-Methylen-bis-(N,N-diglycidylanilin) (30 g, 1 Äq.) hinzugegeben. Die Lösung wurde in einem Wasserbad gehalten und die Reaktion nach 5,5 Stunden gestoppt, als kein Epoxid mehr mittels Dünnschichtchromatographie (DC) nachweisbar war. Nach der Phasentrennung wurden 20 ml Dichlormethan hinzugegeben und die organische Phase wurde 3x mit je 40 ml deionisiertem Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel bei 800 mbar und 40 °C entfernt. Das erhaltene Produkt wurde unter Stickstoffatmosphäre bei 4 °C gelagert.

Beispiel 8: Hexafunktionalisiertes Thiiran

[0042] Ammoniumthiocyanat (25,37 g, 2 Äq.) wurde in 108 ml Wasser und 12 ml Isopropanol gelöst und Sorbitolglycidylether (30 g, 1 Äq.) hinzugegeben. Die Lösung wurde in einem Wasserbad gehalten und der pH-Wert mit 37%iger HCl auf 7 eingestellt. Die Reaktion wurde nach 6 Stunden gestoppt, als kein Epoxid mehr mittels Dünnschichtchromatographie (DC) nachweisbar war. Das Produkt wurde mit 40 ml Dichlormethan extrahiert und die organische Phase wurde 3x mit je 30 ml deionisiertem Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel bei 800 mbar und 40 °C entfernt. Das erhaltene Produkt wurde unter Stickstoffatmosphäre bei 4 °C gelagert.

b) Stufe 2: Umsetzung des Thiirans zu Verbindung (A1)

[0043] Allgemein können die erhaltenen Thiirane jeweils mit einem Überschuss Diethylamin bei Raumtemperatur gerührt werden, bis die Thiiran-IR-Bande bei 617 cm^{-1} verschwindet. Überschüssiges Amin kann durch Zugabe von Dichlormethan und anschließendem Waschen mit Phosphatpuffer bis zu einem pH von 7 entfernt werden. Die organische Phase kann mit deionisiertem Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und das überschüssige Lösungsmittel entfernt werden. Danach kann die erhaltene viskose Flüssigkeit in ein wässriges saures Medium wie 5% ige HCl (w/V) überführt werden und der pH-Wert kann mit Hilfe von wässrigem Ammoniak (30%ig) eingestellt werden.

Beispiel 9: Verbindung (A1₉)

[0044] Das in Beispiel 3 erhaltene Thiiran (2 g, 1 Äq.) wurde 3 Stunden bei Raumtemperatur mit Diethylamin (4,16 g, 5 Äq.) gemischt bis die Thiiran-IR-Bande bei 617 cm^{-1} verschwunden war. Die so erhaltene viskose Flüssigkeit wurde in ein wässriges saures Medium wie 5%ige HCl (w/V) überführt.

Beispiel 10: Verbindung (A1₁₀)

[0045] Das in Beispiel 5 erhaltene Thiiran (5 g, 1 Äq.) wurde 5 Stunden bei Raumtemperatur mit Diethylamin (10,22 g, 5 Äq.) gemischt bis die Thiiran-IR-Bande bei 617 cm^{-1} verschwunden war. Überschüssiges Amin wurde durch Zugabe von 160 ml Dichlormethan und anschließendem Waschen mit 160 ml Phosphatpuffer (pH 7) bis zu einem pH von 7 entfernt werden. Die organische Phase wurde mit 160 ml deionisiertem Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und das überschüssige Lösungsmittel entfernt.

2. Korrosionsschützende Beschichtung

Beispiel 11: Beschichtung eines Cu-Probenkörpers mit der Verbindung (A1₉) gemäß Beispiel 9

[0046] Ein Probenkörper aus Kupfer (Rocholl, 10 x 2,5 cm) wurde zunächst mit Aceton gereinigt und dann in ein Bad getaucht, das 4 g/L der Verbindung (A1₉) gemäß Beispiel 9 in 5%iger HCl (w/V) enthielt. Der Probenkörper wurde für 30 Minuten ohne Rühren in dem Bad gelassen und danach mit Leitungswasser und deionisiertem Wasser gewaschen und in einem Luftstrom getrocknet. Nach dieser Behandlung erschien der Probenkörper bei optischer Prüfung weißlich und ein Polymernetzwerk konnte mit Hilfe von SEM nachgewiesen werden.

Beispiel 12: Beschichtung eines Cu-Probenkörpers mit der Verbindung (A1₁₀) gemäß Beispiel 10

[0047] Ein Probenkörper aus Kupfer (Rocholl, 15 x 15 cm) wurde zunächst mit Aceton gereinigt und dann in ein Bad getaucht, das 5 g/L der Verbindung (A1₁₀) gemäß Beispiel 10 in 5%iger HCl (w/V) enthielt. Der Probenkörper wurde für 10 Minuten ohne Rühren in dem Bad gelassen und danach mit Leitungswasser und deionisiertem Wasser gewaschen und in einem Luftstrom getrocknet. Nach dieser Behandlung erschien der Probenkörper bei optischer Prüfung weißlich und ein Polymernetzwerk konnte mit Hilfe von SEM nachgewiesen werden.

Beispiel 13: Beschichtung eines Al/Cu-Probenkörpers mit der Verbindung (A1₁₀) gemäß Beispiel 10

[0048] Mehrere 10 x 2,5 cm große Probenkörper aus einer Aluminium-Kupfer-Legierung (Al2024-T3; 93,5% Al, 4,5% Cu, 1,5% Mg, 0,5% Mn) der Firma Rocholl wurden einer Standardvorbehandlung unterzogen, wie sie für in der Luftfahrt verwendete Al-Legierungen üblich ist: nicht-ätzende, alkalische Entfettung, alkalisches Ätzen und saure Deoxidation. Die so vorbereiteten Probenkörper wurden jeweils in Beschichtungsbäder mit unterschiedlichen Konzentrationen der Verbindung (A1₁₀) gemäß Beispiel 10 in 0,04 M Schwefelsäure gegeben. Der pH-Wert wurde mit 30%igem Ammoniak auf 4 eingestellt. Zu einigen der Bäder wurde weiterhin NaF und/oder $CuSO_4$ gegeben. Nach 10 Minuten ohne Rühren

EP 4 112 772 A1

wurden die Probenkörper jeweils aus dem Bad entfernt und mit Leitungswasser und deionisiertem Wasser gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Auf der Oberfläche gebildetes Polymer wurde in allen Fällen mit Hilfe von SEM/EDX und PM-RAIRS nachgewiesen. Die jeweiligen Bedingungen sind Tabelle 1 zusammengefasst.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Tabelle 1:

Test	c(A1 ₁₀) [g/L]	c(NaF) [mg/L]	c(CuSO ₄) [mg/L]
1	0,10	500	0
2	0,10	500	100
3	0,25	250	0
4	0,25	250	50
5	0,25	250	100
6	0,25	250	200
7	0,25	250	300
8	0,25	500	0
9	0,25	500	100
10	0,25	500	200
11	0,25	500	300
12	0,5	50	0
13	0,5	100	0
14	0,5	250	0
15	0,5	250	50
16	0,5	250	100
17	0,5	250	200
18	0,5	250	300
19	0,5	500	0
20	0,5	500	100
21	0,5	500	200
22	0,5	500	300
23	0,75	500	0
24	0,75	500	100
25	1,00	50	0
26	1,00	100	0
27	1,00	250	0
30	1,00	250	50
31	1,00	250	100
32	1,00	250	200
33	1,00	250	300
34	1,00	500	0
35	1,00	500	100
36	1,00	500	200
37	1,00	500	300

EP 4 112 772 A1

(fortgesetzt)

5
10
15

Test	c(A1 ₁₀) [g/L]	c(NaF) [mg/L]	c(CuSO ₄) [mg/L]
38	2,00	250	0
40	2,00	250	50
41	2,00	250	100
42	2,00	250	200
43	2,00	250	300
44	2,00	500	0
45	2,00	500	100
50	2,00	500	200
51	2,00	500	300

20
25

[0049] In allen Fällen wurde eine zufriedenstellende Ausbildung von Polymer auf der Oberfläche beobachtet. Die höchste Polymerabscheidung auf der Oberfläche wurde beobachtet, wenn das Beschichtungsbad 2 g/L der Verbindung (A1₁₀), 500 mg/L NaF und 200 mg/L CuSO₄ enthielt, wobei erste Abscheidungen von Kupfer auf der Oberfläche beobachtet wurden. Keine Abscheidung von Kupfer bei guter Ausbildung eines Polymernetzwerks auf der Oberfläche des Prüfkörpers wurde bei Verwendung eines Beschichtungsbaus mit 0,25 g/L der Verbindung (A1₁₀) und 500 mg/L NaF festgestellt.

Beispiel 14: Beschichtung eines Al/Cu-Probenkörpers mit der Verbindung (A1₁₀) gemäß Beispiel 10 und Behandlung mit einem Zr-Fluorokomplex in einem Bad

30
35

[0050] Mehrere 10 x 2,5 cm große Probenkörper aus einer Aluminium-Kupfer-Legierung (Al2024-T3; 93,5% Al, 4,5% Cu, 1,5% Mg, 0,5% Mn) der Firma Rocholl wurden einer Standardvorbehandlung unterzogen, wie sie für in der Luftfahrt verwendete Al-Legierungen üblich ist: nicht-ätzende, alkalische Entfettung, alkalisches Ätzen und saure Deoxidation. Die so vorbereiteten Probenkörper wurden jeweils in Beschichtungsbäder mit unterschiedlichen Konzentrationen der Verbindung (A1₁₀) gemäß Beispiel 10 in 0,04 M Schwefelsäure gegeben, zu denen zusätzlich eine Menge an Hexafluorozirkonsäure (132 ppm berechnet als Zr) additiviert wurde. Der pH-Wert wurde mit 30%igem Ammoniak auf 4 eingestellt. Nach 10 Minuten ohne Rühren wurden die Probenkörper jeweils aus dem Bad entfernt und mit Leitungswasser und deionisiertem Wasser gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Auf der Oberfläche gebildetes Polymer und Zr wurde in allen Fällen mit Hilfe von SEM/EDX und PM-RAIRS nachgewiesen. Die jeweiligen Bedingungen sind Tabelle 2 zusammengefasst.

40
45

Tabelle 2:

Test	c(A1) [g/L]	Zr-Abscheidung [mg/m ²]
52	0	58
53	0,10	85
54	0,5	78

50

[0051] Die Beschichtung wurde mittels XRF analysiert und es konnte ein Anstieg von bis zu 46% für die Fälle festgestellt werden, in denen das Beschichtungsbad die Verbindung (A1₁₀) enthielt. Potentiometrische Polarisationsuntersuchungen zeigten außerdem eine kathodische Verschiebung des Potentials im Vergleich zu den Probenkörpern, die nur mit Zr behandelt wurden.

Beispiel 15:

55

Beschichtung eines Al/Cu-Probenkörpers mit der Verbindung (A1) gemäß Beispiel 10 und Behandlung mit einem Zr-Fluorokomplex in zwei Bädern

[0052] Mehrere 10 x 2,5 cm große Probenkörper aus einer Aluminium-Kupfer-Legierung (Al2024-T3; 93,5% Al, 4,5%

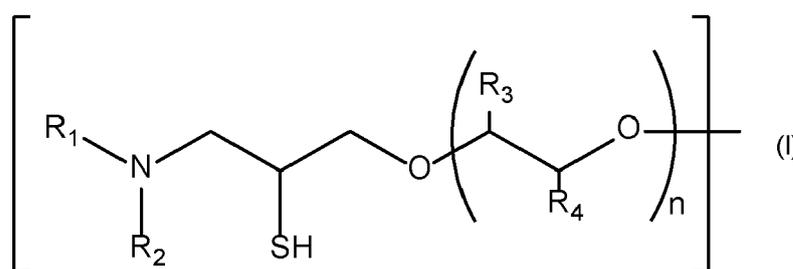
Cu, 1,5% Mg, 0,5% Mn) der Firma Rocholl wurden einer Standardvorbehandlung unterzogen, wie sie für in der Luftfahrt verwendete Al-Legierungen üblich ist: nicht-ätzende, alkalische Entfettung, alkalisches Ätzen und saure Deoxidation. Die so vorbereiteten Probenkörper wurden zunächst in Beschichtungsbäder mit unterschiedlichen Konzentrationen der Verbindung (A1₁₀) gemäß Beispiel 10 in 0,04 M Schwefelsäure gegeben. Der pH-Wert wurde mit 30%igem Ammoniak auf 4 eingestellt. Nach 10 Minuten ohne Rühren wurden die Probenkörper jeweils aus dem Bad entfernt und mit deionisiertem Wasser gewaschen. Dann wurden sie für 10 Minuten in ein Beschichtungsbad enthaltend 132 ppm an Hexafluorozirkonsäure (berechnet als Zr) getaucht. Nach Entfernen aus dem Bad wurde die Probenkörper mit Leitungswasser und deionisiertem Wasser gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Auf der Oberfläche gebildetes Polymer und Zr wurden in allen Fällen mit Hilfe von SEM/EDX und PM-RAIRS nachgewiesen. Die jeweiligen Bedingungen sind Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3:

Test	c(A1 ₁₀) (g/L)	c(NaF) (mg/L)	Zr-Abscheidung (mg/m ²)
55 (Bad 1)	0,10	500	42
55 (Bad 2)	0	0	
56 (Bad 1)	0,25	500	78
56 (Bad 2)	0	0	

Patentansprüche

1. Saure wässrige Zusammensetzung (A) zur korrosionsschützenden Beschichtung einer Oberfläche eines metallischen Substrates, das zumindest teilweise aus Kupfer zusammengesetzt ist, enthaltend mindestens eine wasserlösliche schwefelorganische Verbindung (A1), die mindestens zwei haftungsvermittelnde funktionale Gruppen (FG) enthält, die jeweils eine sekundäre Thiol-Gruppe und zu dieser zumindest eine vicinale sekundäre oder tertiäre Amino-Gruppe aufweisen.
2. Zusammensetzung (A) nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wasserlösliche schwefelorganische Verbindung (A1) mindestens 3, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 8, besonders bevorzugt nicht mehr als 6 und ganz besonders bevorzugt 4 haftungsvermittelnde funktionale Gruppen aufweist, wobei die wasserlösliche schwefelorganische Verbindung (A1) vorzugsweise aliphatisch und besonders bevorzugt aliphatisch und gesättigt ist.
3. Zusammensetzung (A) nach einem oder beiden der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wasserlösliche schwefelorganische Verbindung (A1) folgende Struktureinheit (I) als haftungsvermittelnde funktionale Gruppe (FG) aufweist:



wobei die Reste R₁ und R₂ ausgewählt sind aus Wasserstoff oder einer aliphatischen Alkyl-Gruppe mit nicht mehr als 6 Kohlenstoff-Atomen, vorzugsweise nicht mehr als 4 Kohlenstoff-Atomen und besonders bevorzugt zwei Kohlenstoffatomen;

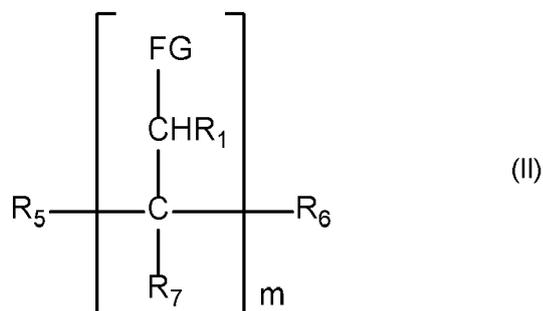
wobei mindestens ein Rest R₁ oder R₂ aus einer aliphatischen Alkyl-Gruppe mit nicht mehr als 6 Kohlenstoff-Atomen ausgewählt ist;

wobei die Reste R₃ und R₄ in jeder n-ten Einheit (-HCR₃-CHR₄-O-) unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Wasserstoff oder einer Methyl-Gruppe;

wobei die Reste R₃ und R₄ innerhalb einer n-ten Einheit (-HCR₃-CHR₄-O-) nicht beide aus einer Methyl-Gruppe ausgewählt sein können;

wobei n gleich Null oder eine natürliche Zahl kleiner 6, vorzugsweise kleiner als 4 ist;

wobei die wasserlösliche schwefelorganische Verbindung (A1) vorzugsweise folgender Strukturformel (II) entspricht:



wobei m eine natürliche Zahl im Bereich von 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 6 ist und besonders bevorzugt gleich 1 ist; wobei die Reste R₅, R₆ und R₇ ausgewählt sind aus Wasserstoff, einer aliphatischen Alkyl-Gruppe mit nicht mehr als 6 Kohlenstoff-Atomen, dem Rest -FG oder dem Rest -CHR₁-FG; wobei mindestens einer der Reste R₅, R₆ und R₇, vorzugsweise alle Reste R₅, R₆ und R₇, entweder einen Rest -FG oder einen Rest -CHR₁-FG, vorzugsweise einen Rest -CHR₁-FG darstellen.

4. Zusammensetzung (A) nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wasserlösliche schwefelorganische Verbindung (A1) durch ringöffnende Umsetzung eines polyfunktionellen Thiirans, das vorzugsweise tetrafunktionell und besonders bevorzugt aliphatisch ist, mit einem sekundären Amin, das vorzugsweise monofunktionell und besonders bevorzugt aliphatisch ist, erhältlich ist, wobei das Thiiran vorzugsweise ausgewählt ist aus 1,4-Bis(thiiran-2-ylmethoxy)-1,4-butandiol, 1-(Thiiran-2-ylmethoxy)-2,2-bis(thiiran-2-ylmethoxymethyl)propan oder 2-[[3-(Thiiran-2-ylmethoxy)-2,2-bis(thiiran-2-ylmethoxymethyl)propoxy]methyl]thiiran und wobei das monofunktionelle, sekundäre Amin vorzugsweise ausgewählt ist aus Bis(2-methoxypropyl)amin, Bis(2-hydroxypropyl)amin und/oder Dialkylaminen mit nicht mehr als 4 Kohlenstoffatomen in der N-substituierten Alkyl-Kette, insbesondere Diethylamin.
5. Zusammensetzung (A) nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wasserlösliche schwefelorganische Verbindung (A1) eine Molmasse von weniger als 2000 g/mol, vorzugsweise von weniger als 1400 g/mol, besonders bevorzugt von weniger als 1000 g/mol aufweist.
6. Zusammensetzung (A) nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil wasserlöslicher schwefelorganischer Verbindungen (A1) jeweils bezogen auf die saure wässrige Zusammensetzung (A) mindestens 0,01 g/kg, vorzugsweise mindestens 0,05 g/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,1 g/kg und ganz besonders bevorzugt mindestens 0,2 g/kg beträgt, jedoch vorzugsweise 5 g/kg, besonders bevorzugt 3 g/kg, ganz besonders bevorzugt 1 g/kg nicht überschreitet.
7. Zusammensetzung (A) nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die saure wässrige Zusammensetzung (A) zusätzlich freies Fluorid, vorzugsweise mindestens 5 mg/kg, vorzugsweise mindestens 20 mg/kg freies Fluorid, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 400 mg/kg, besonders bevorzugt nicht mehr als 200 mg/kg freies Fluorid jeweils berechnet als F¹⁻ enthält, wobei der Gesamtfluorid-Gehalt (TISAB) vorzugsweise 1 g/kg, besonders bevorzugt 500 g/kg berechnet als NaF nicht überschreitet.
8. Zusammensetzung (A) nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die saure wässrige Zusammensetzung (A) zusätzlich mindestens eine wasserlösliche Verbindung eines oder mehrerer der Elemente Zr, Ti und Si, vorzugsweise wasserlösliche Verbindungen von Fluorokomplexen dieser Elemente enthält, wobei der Anteil dieser wasserlöslichen Verbindungen insgesamt vorzugsweise mindestens 0,05 mmol/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,1 mmol/kg, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,5 mmol/kg bezogen auf die jeweiligen Elemente Zr, Ti und Si beträgt, jedoch vorzugsweise 5 mmol/kg bezogen auf die jeweiligen Elemente Zr, Ti und Si nicht überschreitet.
9. Zusammensetzung (A) nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die saure wässrige Zusammensetzung (A) zusätzlich mindestens eine wasserlösliche Verbindung des Elements Cu enthält, wobei der Anteil dieser wasserlöslichen Verbindungen insgesamt vorzugsweise mindestens 0,1 mmol/kg,

EP 4 112 772 A1

besonders bevorzugt mindestens 0,5 mmol/kg, ganz besonders bevorzugt mindestens 1 mmol/kg bezogen auf das Element Cu beträgt, jedoch vorzugsweise 5 mmol/kg bezogen auf das Element Cu nicht überschreitet.

- 5
10. Zusammensetzung (A) nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der pH-Wert der sauren wässrigen Zusammensetzung (A) kleiner als 6,0, vorzugsweise kleiner als 5,0, besonders bevorzugt kleiner als 4,5, jedoch vorzugsweise nicht kleiner als 1,0, besonders bevorzugt nicht kleiner als 2,0 und ganz besonders bevorzugt nicht kleiner als 3,0 ist.
- 10
11. Verfahren zur korrosionsschützenden Beschichtung einer Oberfläche eines metallischen Substrates, das zumindest teilweise aus Kupfer zusammengesetzt ist, umfassend das In-Kontakt-Bringen der Oberfläche des metallischen Substrates mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung (A) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10.
- 15
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das metallische Substrat kupferlegiertes Aluminium darstellt, vorzugsweise enthaltend mindestens 1 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 3 Gew.-%, jedoch vorzugsweise weniger als 6 Gew.-% an Kupfer.
- 20
13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** dem In-Kontakt-Bringen mit der sauren wässrigen Zusammensetzung (A) ein In-Kontakt-Bringen der Oberfläche des metallischen Substrates mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung (B) - mit oder ohne dazwischenliegendem Spül- und/oder Trocknungsschritt - nachfolgt, die mindestens eine wasserlösliche Verbindung eines oder mehrerer der Elemente Zr, Ti und Si, vorzugsweise wasserlösliche Verbindungen von Fluorokomplexen dieser Elemente enthält, wobei der Anteil dieser wasserlöslichen Verbindungen insgesamt vorzugsweise mindestens 0,05 mmol/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,1 mmol/kg bezogen auf die jeweiligen Elemente Zr, Ti und Si beträgt, jedoch vorzugsweise 5 mmol/kg bezogen auf die jeweiligen Elemente Zr, Ti und Si nicht überschreitet.
- 25
14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die saure wässrige Zusammensetzung (B) keine wasserlöslichen schwefelorganischen Verbindungen (A1) in einer solchen Menge enthält, die als massenbezogenes Verhältnis zur Menge an wasserlöslichen schwefelorganischen Verbindungen (A1) in der sauren wässrigen Zusammensetzung (A) den Wert 0,1, vorzugsweise den Wert 0,05 überschreitet.
- 30
15. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche 11 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** unmittelbar vor dem In-Kontakt-Bringen mit der sauren wässrigen Zusammensetzung (A) - mit oder ohne dazwischenliegenden Spülschritt - eine saure Dekapierung der Oberfläche des metallischen Substrates erfolgt, vorzugsweise durch In-Kontakt-Bringen mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung mit einem pH-Wert unterhalb von 2,0 enthaltend mindestens eine starke Säure mit einem pK_a -Wert unterhalb von 1,5, vorzugsweise Schwefelsäure.
- 35
16. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche 11 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** dem In-Kontakt-Bringen mit der sauren wässrigen Zusammensetzung (A) und (B) ggf. nach dem In-Kontakt-Bringen mit der sauren wässrigen Zusammensetzung (B) - mit oder ohne dazwischenliegendem Spül- und/oder Trocknungsschritt - die Beschichtung mit einem Lack erfolgt, der vorzugsweise ein Pulverlack ist.
- 40
- 45
- 50
- 55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 21 38 2567

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	GB 2 324 084 A (ATOCHEM ELF SA [FR]; NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]) 14. Oktober 1998 (1998-10-14)	1, 4-6, 10, 11	INV. C23C22/06 C23C22/34
A	* Seite 2, Zeile 2 - Seite 4, Zeile 30 * * Seite 5, Zeilen 11-16 * * Seite 6, Zeilen 4-19 * * Seite 7, Zeile 25 - Seite 8, Zeile 8 * * Seite 8, Zeile 15 - Seite 9, Zeile 36 * * Seite 19, Zeile 21 - Seite 20, Zeile 12; Beispiele S, T * * Seite 20, Zeile 13 - Seite 22, Zeile 30; Beispiel 1; Tabelle 2; Verbindungen S, T * * Ansprüche 1-23 *	2, 3, 7, 8, 12-16	C23C22/73 C23C22/78 C23C22/80 C23C22/83 C23F11/16 C23F11/173
X	JP 2014 132107 A (MEC CO LTD) 17. Juli 2014 (2014-07-17)	1, 4-6, 9, 10	
A	* Seite 4, Absatz 14 - Seite 6, Absatz 26; Beispiel embodiment * * Seite 7, Absatz 36 * * Seite 10; Tabelle 1 * * Seite 11; Tabelle 2 * * Ansprüche 1-11 *	2, 3, 7, 8, 11-16	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
A	JP 2000 109460 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 18. April 2000 (2000-04-18) * Seite 7, Absätze 82, 84 * * Seite 8, Absatz 89-92 * * Seite 8, Absatz 95 - Seite 10, Absatz 109; Abbildungen 1-2; Beispiele 1-3 * * Ansprüche 1-6 *	1-16	C23C C23F
2 Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlussdatum der Recherche 10. Dezember 2021	Prüfer Handrea-Haller, M
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 21 38 2567

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

10-12-2021

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2324084 A	14-10-1998	FR 2762016 A1	16-10-1998
		GB 2324084 A	14-10-1998
		JP H10310885 A	24-11-1998

JP 2014132107 A	17-07-2014	CN 104769159 A	08-07-2015
		JP 6047832 B2	21-12-2016
		JP 2014132107 A	17-07-2014
		KR 20150092116 A	12-08-2015
		TW 201432092 A	16-08-2014
		WO 2014087693 A1	12-06-2014

JP 2000109460 A	18-04-2000	KEINE	

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

- EP 2986678 A [0004]
- EP 3310837 A [0005]
- US 20050186347 A [0006]
- US 20160168724 A [0007]
- US 20160289537 A [0008]
- US 8586766 B [0017]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **F.G. BORDWELL ; H.A. ANDERSEN.** The reaction of epoxides with thiorurea. *JACS*, 1953, 4959-4962 [0017]
- **C.M. KLEINER et al.** Isolation of the key intermediate in the catalyst-free conversion of oxiranes to thiiranes in water at ambient temperature. *Org. Biomol. Chem.*, 2009, vol. 7, 1397-1403 [0018]