

(19)



(11)

EP 4 112 773 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
04.01.2023 Patentblatt 2023/01

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C23C 22/34 (2006.01) **C23C 22/73** (2006.01)
C23C 22/76 (2006.01) **C25D 13/20** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **21183374.4**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C23C 22/73; C23C 22/34; C23C 22/76; C25D 13/20

(22) Anmeldetag: **02.07.2021**

(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:
• **Brouwer, Jan-Willem**
47877 Willich (DE)
• **Pilarek, Frank-Oliver**
50127 Bergheim (DE)
• **Resano Artalejo, Fernando Jose**
40597 Düsseldorf (DE)
• **Wapner, Kristof**
40589 Düsseldorf (DE)
• **Sinnwell, Sebastian**
40239 Düsseldorf (DE)

(54) **VERFAHREN FÜR DEN SEQUENZIELLEN AUFBAU EINER KONVERSIONSSCHICHT AUF BAUTEILEN UMFASSEND STAHL OBERFLÄCHEN**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen in Serie, bei dem die Bauteile der Serie zumindest teilweise zusammengesetzt sind aus Eisen und/oder Stahl und bei dem die Bauteile der Serie jeweils zunächst eine erste Konversionsstufe gefolgt von einer Spülstufe und einer sich anschließenden zweiten Kon-

versionsstufe durchlaufen, wobei in den Konversionsstufen jeweils saure wässrige Konversionslösungen auf Basis von in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti mit den Bauteilen in Kontakt gebracht werden und in der Konversionslösung der zweiten Konversionsstufe zusätzlich Kupfer-Ionen enthalten sind.

EP 4 112 773 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen in Serie, bei dem die Bauteile der Serie zumindest teilweise zusammengesetzt sind aus Eisen und/oder Stahl und bei dem die Bauteile der Serie jeweils zunächst eine erste Konversionsstufe gefolgt von einer Spülstufe und einer sich anschließenden zweiten Konversionsstufe durchlaufen, wobei in den Konversionsstufen jeweils saure wässrige Konversionslösungen auf Basis von in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti mit den Bauteilen in Kontakt gebracht werden und in der Konversionslösung der zweiten Konversionsstufe zusätzlich Kupfer-Ionen enthalten sind.

[0002] In der korrosionsschützenden Vorbehandlung von Bauteilen die Oberflächen der Werkstoffe Eisen, Stahl, verzinkter Stahl und/oder Aluminium aufweisen hat sich als Alternative zur Phosphatierung, in deren Zuge kristalline Überzüge ausgebildet werden, die Dünnschichtpassivierung auf Basis amorpher Konversions-schichten basierend auf Oxiden und Hydroxiden der Elemente Zr und/oder Ti weitestgehend etabliert. Die Bemühungen zur Weiterentwicklung dieser Art von Konversionsbeschichtung zielen im Wesentlichen darauf ab ressourcenschonende und chromfreie Passivierungen zu etablieren, die einen hervorragenden Haftgrund für nachfolgend aufgebraachte Lacksysteme bereitstellen, wobei ein mit der Triktion-Zinkphosphatierung vergleichbarer Korrosionsschutz angestrebt wird. Gerade bei amorphen Dünnschichten wie sie aus der Konversionsbehandlung aus sauren wässrigen Lösungen enthaltend wasserlösliche Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti hervorgehen, ist ein kontrollierte Schichtbildung und das Aufwachsen möglichst defektfreier Überzüge von großer Bedeutung. Insbesondere bereitet es hierbei Schwierigkeiten, die Kinetik der Schichtausbildung in der dünnen Diffusionsschicht an der Metalloberfläche, in der ein alkalischer pH-Wert die Beschichtung auf Basis der Hydroxide und Oxide der Elemente Zr und/oder Ti bewirkt, in eine Weise zu beeinflussen, dass eine möglichst vollständige Konversion der meist auf Fluorokomplexen der Elemente Zr und/oder Ti basierten Konversionsbehandlung erfolgt. Auf diese Weise soll verhindert werden, dass Fluoride in der Dünnschicht verbleiben, die lokale Schichtdefekte bei Kontakt mit korrosiven Medien verursachen können. In der EP 1 455 002 A1 wird daher berichtet, dass bereits die Reduktion des Anteils der Fluoride in der Konversionsbeschichtung zu einer verbesserten Korrosionsverhalten und Lackhaftung zu einem nachfolgend aufgebrauchten Elektrotauchlack führen kann. Die EP 1 455 002 A1 schlägt für eine effektive Reduktion des Fluorid-Gehalt in der Konversionsbeschichtung die Additivierung der Konversionslösung mit Magnesium, Kalzium, einer Si-haltigen Verbindungen, Zink, oder Kupfer vor und alternativ, oder in Kombination, die Trocknung der Konversionsbeschichtung oder eine Nachspüle mit einer alkalischen wässrigen Zusammen-

setzung.

[0003] Weiterhin gibt es im Stand der Technik Bemühungen die Qualität der Konversionsbeschichtung über einen sequenziellen Aufbau der Beschichtung zu verbessern. So geht aus der EP 2 318 566 A1 hervor, dass eine Rückkaskadierung von Spülwasser der Konversionsbehandlung in eine Vorspüle vor der eigentlichen Konversionsbehandlung vorteilhaft für die Ausbildung gut vor Korrosion schützender amorpher Überzüge auf Basis der Elemente Zr und/oder Ti insbesondere auf Stahloberflächen ist. Gemäß der EP 2 318 566 A1 findet in der Vorspüle eine erste geringgradige Konversion der Oberfläche statt, die vorteilhaft für den nachfolgenden Aufbau der eigentlichen Konversionsschicht ist. Ein sequenzieller Schichtaufbau durch Konversion in aufeinanderfolgenden und unabhängig voneinander durchgeführten nasschemischen Einzelschritten wird auch gemäß der Lehre der EP 2 971 234 A1 für die Verbesserung der Lackhaftung auf entsprechend vorbehandelten Stahloberflächen herangezogen. Dort wird ein zweistufiges Verfahren zum Aufbau einer Konversionsbeschichtung auf Basis von Elementen der Nebengruppen IIIb/IVb des Periodensystems, insbesondere des Elements Zr, aus sauren Fluorid-haltigen Lösungen beschrieben, das insbesondere für eine nachfolgende Elektrotauchlackierung gut geeignet ist und auf verschiedenen Metallsubstraten durchgeführt werden kann.

[0004] Ausgehend von diesem Stand der Technik stellt sich vorliegend die Aufgabe, alternative Verfahren für die Bereitstellung möglichst defektfreier Konversionsbeschichtungen für eine Vielzahl von Metallen zu etablieren, die sodann nach Lackschichtaufbau einen verbesserten Schutz gegen korrosive Lackunterwanderung aufweisen. Das Verfahren soll möglichst ressourcenschonend betrieben werden können und insbesondere für die Behandlung von Bauteilen in Serie gut geeignet sein. Gegenüber dem Stand der Technik soll zudem bei der Vorbehandlung einer Serie von Bauteilen für die Verbesserung der Prozessqualität eine signifikante Verbesserung des Korrosionsschutzes und der Lackhaftung zumindest auf den Oberflächen von Stahl und/oder Eisen stabil erreicht werden.

[0005] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zum sequenziellen Aufbau einer Konversionsbeschichtung in zwei Behandlungsschritten, die von einer Spülstufe unterbrochen werden, wobei die Konversionslösungen jeweils wasserlösliche Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti enthalten und in der zweiten Konversionsstufe zusätzlich Kupfer-Ionen enthalten sind.

[0006] Konkret betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen in Serie, bei dem die Bauteile der Serie zumindest teilweise zusammengesetzt sind aus Eisen und/oder Stahl und bei dem die Bauteile der Serie jeweils die aufeinander folgenden Verfahrensschritte i) - iii) durchlaufen und dabei zumindest die Oberflächen von Eisen und/oder Stahl der Bauteile mit den jeweils bereitgestellten wässrigen Lösungen (I)-(III)

nacheinander in Kontakt gebracht werden:

- i) Erste Konversionsstufe bereitstellend eine wässrige Konversionslösung (I), die einen pH-Wert im Bereich von 2,5 bis 5,0 aufweist, enthaltend mindestens 0,10 mmol/kg an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti sowie freies Fluorid;
- ii) Spülstufe bereitstellend eine wässrige Spüllösung (II), die einen pH-Wert im Bereich von 5,0 bis 10,0 und eine im Vergleich zur wässrigen Konversionslösung (I) mindestens um den Faktor 5 reduzierte Konzentration an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti aufweist und die weniger als 0,25 mmol/kg an freiem Fluorid enthält;
- iii) Zweite Konversionsstufe bereitstellend eine wässrige Konversionslösung (III), die einen pH-Wert im Bereich von 2,5 bis 5,0 aufweist, enthaltend mindestens 0,10 mmol/kg an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti sowie mindestens 15 µmol/kg an in Wasser gelösten Kupferionen.

[0007] Eine korrosionsschützende Vorbehandlung der Bauteile in Serie liegt vor, wenn eine Vielzahl von Bauteilen mit in der in den jeweiligen Behandlungsstufen des erfindungsgemäßen Verfahrens bereitgestellten und üblicherweise in Systemtanks vorgehaltenen Behandlungslösung in Kontakt gebracht wird, wobei das In-Kontakt-Bringen der einzelnen Bauteile nacheinander und damit zeitlich voneinander getrennt erfolgt. Der Systemtank ist dabei das Behältnis, in dem sich die Behandlungslösung, zum Zwecke der korrosionsschützenden Vorbehandlung in Serie befindet.

[0008] Wenn im Rahmen der vorliegenden Erfindung auf die Vorbehandlung eines Bauteils zusammengesetzt aus einem metallischen Material, insbesondere auf die im erfindungsgemäßen Verfahren der Vorbehandlung zu unterwerfenden Oberflächen der Materialien Eisen und Stahl abgestellt wird, so sind damit alle Werkstoffe umfasst, die das jeweilige Element zu mehr als 50 At.-% enthalten. Eine korrosionsschützende Vorbehandlung betrifft stets die Oberflächen des Bauteils und damit der metallischen Materialien. Das Material kann dabei ein einheitlicher Werkstoff oder ein Überzug sein. So bestehen verzinkte Stahlsorten erfindungsgemäß sowohl aus dem Material Stahl als auch aus dem Material Zink, wobei an den Schnittkanten und Durchschliffstellen beispielsweise einer Automobilkarosse, die aus verzinktem Stahl gefertigt ist, Oberflächen von Stahl freigelegt sein können und erfindungsgemäß dann eine Vorbehandlung des Materials Stahl vorliegt.

[0009] Insoweit im Kontext der vorliegenden Erfindung die Konzentration einer Aktivkomponente oder Verbindung angegeben wird als Stoffmenge pro Kilogramm, so handelt es sich um die Stoffmenge bezogen auf das Gewicht der jeweiligen Gesamtzusammensetzung.

[0010] Die gemäß der vorliegenden Erfindung vorbehandelten 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, insbesondere Automobilkarosserien, wobei die Halbzeuge vorzugsweise durch Kleben, Schweißen und/oder Bördeln zur Verbundkonstruktion miteinander verbunden sind.

[0011] Hinsichtlich der Verfahrensschritte gilt eine Lösung (I)-(III) als "bereitgestellt" im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens, wenn sie wie definiert in der jeweiligen Behandlungsstufe (i)-(iii) für das In-Kontakt-Bringen entweder bevorratet oder vorgehalten wird oder beim In-Kontakt-Bringen wie definiert realisiert ist.

[0012] Die mehrstufige Vorbehandlung gemäß der vorliegenden Erfindung liefert im Vergleich zu einer Konversionsbehandlung durch einmaliges In-Kontakt-Bringen mit einer sauren wässrigen Lösung enthalten in Wasser gelöste Verbindungen von Zr und/oder Ti sowie freies Fluorid ("konventionelle einstufige Konversionsschichtbildung") defektfreie Konversionsschichten mit niedrigem Fluorid-Anteil und eine deutlich reduzierte Neigung zur korrosiven Unterwanderung eines nachfolgend aufgetragenen Lacksystems. Die Kombination einer ersten Konversionsstufe mit einer nach der Spülstufe erfolgenden zweiten Konversionsstufe in einer Konversionslösung enthaltend in Wasser gelöste Kupfer-Ionen ist hierfür zwingend und die bloße Reduktion des Fluoridgehaltes in der Konversionsbeschichtung nach der ersten Konversionsstufe mittels der Spülstufe, die mit einer Spüllösung erfolgt, die im Wesentlichen keine freie Fluorid-Ionen (also weniger als 0,25 mmol/kg, bevorzugt weniger als 0,10 mmol/kg, ganz besonders bevorzugt weniger als 0,05 mmol/kg an freiem Fluorid) enthält, nicht ausreichend, insbesondere nicht für eine ausreichende Performanz hinsichtlich des Korrosionsschutzes auf den Stahl- und/Eisenoberflächen der Bauteile der Serie.

[0013] Die Menge an freiem Fluorid in den jeweiligen Stufen der erfindungsgemäßen Vorbehandlung ist nach Kalibrierung mit Fluorid-haltigen Pufferlösungen ohne pH-Pufferung mittels einer fluoridsensitiven Messelektrode potentiometrisch bei 20 °C in der jeweiligen bereitgestellten Lösung zu bestimmen.

[0014] Die Konversionsschichtbildung in den Verfahrensschritten i) und iii) erfolgt mittels Konversionslösungen, die eine amorphe oxidische/hydroxidische Beschichtung auf Basis der Elemente Zr und/oder Ti herbeiführen und entsprechend in Wasser gelöste Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti enthalten. Der Terminus "in Wasser gelöst" umfasst molekular gelöste Spezies und Verbindungen, die in wässriger Lösung dissoziieren und hydratisierte Ionen bilden. Typische Vertreter dieser Verbindungen sind Titanylsulfat ($\text{TiO}(\text{SO}_4)$), Titanynitrat ($\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$) und/oder Hexafluorotitansäure (H_2TiF_6) und ihre Salze bzw. Ammoniumzirkoniumcarbonat ($(\text{NH}_4)_2\text{ZrO}(\text{CO}_3)_2$) und/oder Hexafluorozirkonsäure (H_2ZrF_6) und ihre Salze. Bevorzugt sind die in Wasser gelösten Verbindungen in den Konversionsstu-

fen ausgewählt aus Fluorosäuren und/oder Fluorokomplexen der Elemente Zr und/oder Ti. Die Konversionsschichtbildung auf Basis der Fluorosäuren und/oder Fluorokomplexen des Elements Zr ist in besonderen Maße bevorzugt, da derartige Konversionsschichten eine verbesserte Lackhaftung vermitteln.

[0015] Des Weiteren ist für die Ausbildung einer möglichst homogenen und kompakten amorphen Konversionsschicht vorteilhaft, wenn der pH-Wert der Konversionslösung nicht zu sauer eingestellt ist, um die Beizrate beim Aufwachsen der Konversionsschicht, insbesondere in der ersten Konversionsstufe möglichst gering zu halten. Insgesamt ist für beide Konversionsstufen in den Verfahrensschritten (i) und (iii) daher bevorzugt, wenn der pH-Wert jeweils oberhalb von 3,0, besonders bevorzugt oberhalb von 3,5, insbesondere bevorzugt oberhalb von 4,0, jedoch vorzugsweise unterhalb von 4,5 liegt, da anderenfalls die Ausfällung schwerlöslicher Hydroxide der Elemente Zr und/oder Ti im Lösungsinnen bei der Serienbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen nur in einem schmalen Prozessfenster unter Kontrolle gehalten werden kann.

[0016] In besonderen Maße bevorzugt ist eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei der bereits in der ersten Konversionsstufe der überwiegende Teil der Schichtausbildung vollzogen wird und die zweite Konversionsstufe lediglich dazu dient, Defekte in der in der ersten Stufe ausgebildeten Konversionsbeschichtung durch Abscheidung einer verhältnismäßig geringen zusätzlichen Schichtauflage an Elementen Zr und/oder Ti auszuheilen, die durch die lokale Zementation von Kupfer an Punkdefekten in der Konversionsschicht unterstützt wird. Überraschend erweist sich in diesem Zusammenhang, dass eine über das erforderliche Maß hinausgehende Abscheidung an Zr und/oder Ti in der zweiten Konversionsstufe wiederum die Korrosionsschutzeigenschaften deutlich verschlechtert. Dies trifft insbesondere für die Oberflächen von Eisen und/oder Stahl der erfindungsgemäß vorbehandelten Bauteile zu.

[0017] Demgemäß bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren, bei dem das In-Kontakt-Bringen mit der Konversionslösung (I) in der ersten Konversionsstufe im Verfahrensschritt (i) mindestens für eine solche Dauer erfolgt, für die auf den Oberflächen von Stahl und/oder Eisen zwar eine Schichtauflage von mindestens 20 mg/m² herbeigeführt wird, jedoch das In-Kontakt-Bringen vorzugsweise nicht so lange fortwährt, dass auf diesen Oberflächen eine Schichtauflage von mehr als 150 mg/m², besonders bevorzugt mehr als 100 mg/m², ganz besonders bevorzugt mehr als 80 mg/m² jeweils bezogen auf die Elemente Zr und/oder Ti resultiert.

[0018] Nun ist, wie bereits zuvor erläutert, im Zusammenhang mit einer solchen in der ersten Konversionsstufe herbeigeführten Schichtauflage vorteilhaft für Korrosionsschutz und Lackhaftung, insbesondere auf den Oberflächen von Stahl und/oder Eisen, und daher auch bevorzugt, wenn das In-Kontakt-Bringen mit der Konversionslösung (III) in der zweiten Konversionsstufe im Ver-

fahrensschritt (iii) nicht so lange andauert, dass eine Erhöhung der Schichtauflage um mehr als 15 mg/m², besonders bevorzugt um mehr als 12 mg/m², ganz besonders bevorzugt um mehr als 10 mg/m² auf den Oberflächen von Stahl und/oder Eisen resultiert, jedoch das In-Kontakt-Bringen vorzugsweise mindestens für eine solche Dauer erfolgt, für die auf diesen Oberflächen die Schichtauflage um mindestens 2 mg/m² jeweils bezogen auf die Elemente Zr und/oder Ti erhöht wird.

[0019] Auf diese Weise ist der Schichtaufbau in den Konversionsstufen des erfindungsgemäßen Verfahrens für die korrosionsschützende Vorbehandlung optimal aufeinander abgestimmt.

[0020] Im Folgenden sind bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens bezüglich der einzelnen Behandlungsstufen und der Verfahrensführung ausgelobt und erläutert, die im Hinblick auf die der Erfindung zugrunde liegenden Aufgabe besonders vorteilhaft sind.

Erste Konversionsstufe:

[0021] In der ersten Konversionsstufe gilt es eine möglichst homogene und gleichzeitig den Anforderungen an die Prozessökonomie gerecht werdende Konversionsbeschichtung auf Basis oxidischer/hydroxidischer Verbindungen der Elemente Ti und/oder Zr aufzubauen. Die hierfür erforderliche Behandlungszeit also Dauer des In-Kontakt-Bringens mit der Konversionslösung bei einer Temperatur im Bereich von 10-60 °C sollte im Bereich von 10 Sekunden bis 300 Sekunden liegen. Um dies zu gewährleisten, ist ein Verfahren erfindungsgemäß bevorzugt, bei dem in der Konversionslösung (I) der ersten Konversionsstufe im Verfahrensschritt i) der Anteil an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti vorzugsweise mindestens 0,15 mmol/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,25 mmol/kg, insbesondere bevorzugt mindestens 0,30 mmol/kg beträgt. Aus prozessökonomischen Gründen sollten die Gehalte an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti deutlich unterhalb von 10,0 mmol/kg, besonders bevorzugt unterhalb von 5,0 mmol/kg liegen.

[0022] Ein Anteil an freiem Fluorid ist im jeden Fall nötig, der jedoch von der Art und Oberflächenbeschaffenheit der metallischen Substrate, insbesondere der Stahlsubstrate, und der erforderlichen Beizrate abhängt. Grundsätzlich vorteilhaft, und daher bevorzugt, ist erfindungsgemäß, wenn in der Konversionslösung (I) der ersten Konversionsstufe im Verfahrensschritt i) der Anteil an freiem Fluorid mindestens 0,5 mmol/kg, besonders bevorzugt mindestens 1,0 mmol/kg, und ganz besonders bevorzugt mindestens 1,5 mmol/kg beträgt. Aus Gründen der Prozessökonomie und zur Verhinderung der Rostbildung auf den Oberflächen von Stahl und/oder Eisen, speziell nach der Spülstufe, sollte der Anteil an freiem Fluorid jedoch vorzugsweise weniger als 8,0 mmol/kg, besonders bevorzugt weniger als 6,0 mmol/kg, ganz besonders bevorzugt weniger als 5,0 mmol/kg be-

tragen.

[0023] Eine gute Balance aus Beizrate und Schichtbildung kann erzielt werden, wenn in der Konversionslösung (I) der ersten Konversionsstufe im Verfahrensschritt i) der Quotient λ entsprechend der Formel (1)

$$\lambda = \frac{F / \text{mM}}{\sqrt{\text{Me} / \text{mM}}} \quad , \quad (1)$$

wobei F / mM und Me / mM die um die Einheit der Konzentration in mmol/kg reduzierte freie Fluorid- (F) beziehungsweise reduzierte Zirkon- und/oder Titan-Konzentration (Me) darstellen, größer ist als 0,80, vorzugsweise größer ist als 1,20, besonders bevorzugt größer ist als 1,60, so dass derartige Konversionslösungen erfindungsgemäß bevorzugt sind.

[0024] Geeignete Quellen für freies Fluorid in der ersten Konversionsstufe im Verfahrensschritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens 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 dem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung daher ausgewählt aus Flusssäure sowie deren wasserlöslichen Salzen und/oder komplexen Fluoriden der Elemente Zr, Ti und/oder Si. Salze der Flusssäure sind dann wasserlöslich im Sinne der vorliegenden Erfindung, wenn ihre Löslichkeit in entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) bei 60°C mindestens 1 g/L berechnet als F beträgt.

Spülstufe:

[0025] Die Spülstufe im Verfahrensschritt ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur sequenziellen Konversionsbeschichtung dient zum einen der vollständigen oder teilweisen Entfernung oder Verdünnung löslicher Rückstände, Partikel und Wirkkomponenten, die aus dem vorausgegangenem nasschemischen Verfahrensschritt i) auf dem Bauteil anhaftend verschleppt werden. Zum anderen soll die Entfernung löslicher Rückstände speziell auch die in der Konversionsbeschichtung enthaltenen löslichen Fluorid-Spezies bewirken und auf diese Weise die erste Konversionsbeschichtung für eine nachfolgende passivierende Abscheidung oxidischer/hydroxidischer Zr und/oder Ti Verbindungen und die Zementation von Kupfer in der zweiten Konversionsstufe konditionieren. Es hat sich herausgestellt, dass die Spüllösung hierzu im Wesentlichen keine Wirkkomponenten auf Basis metallischer oder halbmolekularer Elemente enthalten muss, die sich durch das bloße In-Kontakt-Bringen der metallischen Oberflächen des Bauteils mit der Spülflüssigkeit verbrauchen durch Abscheidung. So kann die Spülflüssigkeit lediglich Stadtwater oder entionisiertes Wasser sein oder aber auch im Bedarfsfall eine Spülflüssigkeit darstellen, die zur Optimierung der Konditionie-

rung der in Punktdefekten zugänglichen Metalloberfläche zusätzlich redoxaktive Verbindungen ("Depolarisatoren") oder zur Verbesserung der Benetzbarkeit mit der Spüllösung zusätzlich oberflächenaktive Verbindungen wie Niotenside oder Aniontenside enthalten kann.

[0026] Wesentlich für die Erfüllung des Zweckes der Spülstufe ist daher zunächst lediglich, dass die in der Spülstufe bereitgestellte wässrige Spüllösung (II) eine im Vergleich zur wässrigen Konversionslösung (I) mindestens um den Faktor 5, vorzugsweise mindestens um den Faktor 10, besonders bevorzugt mindestens um den Faktor 20, ganz besonders bevorzugt mindestens um den Faktor 50 reduzierte Konzentration an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti aufweist, und dabei weniger als 0,25 mmol/kg, vorzugsweise weniger als 0,10 mmol/kg, besonders bevorzugt weniger als 0,05 mmol/kg an freiem Fluorid und vorzugsweise weniger als 0,10 mmol/kg an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti enthält. Dabei kann die durchgreifende Reduktion löslicher Fluorid-Spezies in der Konversionsbeschichtung durch In-Kontakt-Bringen mit Spüllösungen, die eine um mehr als den Faktor 5, bspw. um den Faktor 100, verdünnte reduzierte Konzentration an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti enthalten, auch dadurch erzielt werden, dass die Spülstufe mehrere unmittelbar aufeinanderfolgende Spülschritte, vorzugsweise aus Gründen der Prozessökonomie jedoch nicht mehr als drei Spülschritte, mit Spüllösungen (II) umfasst, die zumindest eine um den Faktor 5 reduzierte Konzentration an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti enthält.

[0027] Hinsichtlich des mit der Spülstufe verfolgten Ziels, eine Konditionierung für die nachfolgende passivierende Abscheidung oxidischer/hydroxidischer Zr und/oder Ti Verbindungen und Zementation von Kupfer herbeizuführen, ist es vorteilhaft und daher erfindungsgemäß bevorzugt, wenn die Spüllösung(en) (II) der Spülstufe insgesamt weniger als 50 $\mu\text{mol/kg}$, vorzugsweise insgesamt weniger als 15 $\mu\text{mol/kg}$, an in Wasser gelösten Metall-Ionen der Elemente Kupfer, Nickel und Kobalt enthalten.

[0028] Der pH-Wert der Spüllösung liegt erfindungsgemäß im Bereich von 5,0 bis 10,0. Es hat sich allerdings herausgestellt, dass alkalische Spüllösungen insofern nachteilig sein können, als dass Alkalität in die zweite Konversionsstufe eingeschleppt wird, die dort durch Nachschärfen mit sauer reagierenden Substanzen kompensiert werden muss und dort zudem die Ausfällung von Aktivkomponenten und damit Schlammbildung begünstigt. Dementsprechend ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn die wässrige Spüllösung (II), vorzugsweise zumindest die Spüllösung des letzten Spülschrittes der Spülstufe im Verfahrensschritt (ii) einen pH-Wert oberhalb von 6,0, jedoch unterhalb von 9,5, besonders bevorzugt unterhalb von 8,5 aufweist.

[0029] In einem weiteren Aspekt konnte gezeigt werden, dass die Konditionierung der mit einer ersten Kon-

versionsschicht versehenen Oberflächen von Stahl und/oder Eisen für die nachfolgende passivierende Abscheidung oxidischer/hydroxidischer Zr und/oder Ti Verbindungen und die Zementation von Kupfer in der zweiten Konversionsstufe dadurch begünstigt wird, dass solche redoxaktive Verbindungen zur Spüllösung additiviert werden, die die Bildung von Wasserstoff auf Metalloberflächen inhibieren (sogenannte "Depolarisatoren"). In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die wässrige Spüllösung (II) der Spülstufe im Verfahrensschritt (ii) daher zusätzlich mindestens 0,1 mmol/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,5 mmol/kg, insbesondere bevorzugt mindestens 1 mmol/kg, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 10 mmol/kg, besonders bevorzugt nicht mehr als 6 mmol/kg eines Depolarisators ausgewählt aus Nitrat-Ionen, Nitrit-Ionen, Nitroguanidin, N-Methylmorpholin-N-oxid, Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form, Hydroxylamin in freier oder gebundener Form, reduzierenden Zuckern, vorzugsweise ausgewählt aus Nitrit-Ionen, Nitroguanidin, Hydroxylamin in freier oder gebundener Form, Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form, besonders bevorzugt ausgewählt aus Nitrit-Ionen enthält.

[0030] Wie bereits erläutert kann die Spülstufe mehrere aufeinanderfolgende Spülschritte erfolgen insoweit sichergestellt ist, dass die jeweiligen Spüllösungen (II) jeweils einen pH-Wert im Bereich von 5,0 bis 10,0 und eine im Vergleich zur wässrigen Konversionslösung (I) mindestens um den Faktor 5 reduzierte Konzentration an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti aufweist und weniger als 0,25 mmol/kg, vorzugsweise weniger als 0,10 mmol/kg, besonders bevorzugt weniger als 0,05 mmol/kg an freiem Fluorid enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt das In-Kontakt-Bringen in der Spülstufe des Verfahrensschritts (ii) mit der jeweils bereitgestellten Spüllösung durch Tauchen und/oder Spritzen, bevorzugt Tauchen und Spritzen erfolgt, wobei vorzugsweise erst getaucht und dann gespritzt wird.

Zweite Konversionsstufe:

[0031] Die in der zweiten Konversionsstufe herbeigeführte Konversion der Metalloberflächen des Bauteils dient, wie bereits erläutert wurde, vornehmlich der nachpassivierenden Abscheidung von oxidischem/hydroxidischen Zr und/oder Ti Verbindungen, so dass aus Gründen der Verfahrensökonomie, aber auch zur sicheren Einhaltung des Prozessfensters für optimale Korrosionsschutzeigenschaften der im erfindungsgemäßen Verfahren sequenziell aufgebauten Konversionsschicht, verhältnismäßig wenig Aktivkomponenten an Zr und/oder Ti in der Konversionslösung der zweiten Konversionsstufe vorteilhaft sein können. Dementsprechend bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren, bei dem in der Konversionslösung (III) der zweiten Konversionsstufe im Verfahrensschritt (iii) der Anteil an in Wasser gelösten

Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti kleiner ist als 1,00 mmol/kg, vorzugsweise kleiner ist als 0,80 mmol/kg, besonders bevorzugt kleiner ist als 0,70 mmol/kg, insbesondere bevorzugt kleiner ist als 0,60 mmol/kg.

[0032] In der zweiten Konversionsstufe ist eine Menge an freiem Fluorid fakultativ und es gilt zu berücksichtigen, dass die nachgelagerte Konversionsstufe nicht zu stark beizend eingestellt sein sollte, um der Bildung von lokalen Defekten in der Konversionsbeschichtung vorzubeugen. Dennoch kann eine geringe Menge an freiem Fluorid für die Zementation der Kupfer-Ionen und die beschleunigte nachpassivierende Abscheidung von oxidischem/hydroxidischen Zr und/oder Ti für ein kurzes Prozesszeitfenster sinnvoll sein. Demzufolge bevorzugt ist es, wenn in der Konversionslösung (III) der zweiten Konversionsstufe im Verfahrensschritt (iii) der Anteil an freiem Fluorid zwar kleiner ist als 3,00 mmol/kg, vorzugsweise kleiner ist als 2,50 mmol/kg, besonders bevorzugt kleiner ist als 2,00 mmol/kg, jedoch für die Unterstützung zur Erhöhung der Schichtauflage an Zr und/oder Ti vorzugsweise mindestens 0,1 mmol/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,2 mmol/kg beträgt. Geeignete Quellen für freies Fluorid in der zweiten Konversionsstufe im Verfahrensschritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens sind identisch mit denjenigen die im Zusammenhang mit der ersten Konversionsstufe genannt sind.

[0033] Der mit der zweiten Konversionsstufe erst hinreichend bewirkte Korrosionsschutz und Lackhaftung kann über die Menge der in der Konversionslösung (III) enthaltenen Kupfer-Ionen optimiert werden.

[0034] Es zeigt sich, dass in der Konversionslösung (III) der zweiten Konversionsstufe im Verfahrensschritt (iii) vorzugsweise mehr als 40 $\mu\text{mol/kg}$, besonders bevorzugt mehr als 50 $\mu\text{mol/kg}$ enthalten sein sollten. Aus Gründen der Prozessökonomie und zur Vermeidung einer massiven Zementation metallischen Kupfers, insbesondere dann, wenn zusätzlich Bauteile mit Oberflächen von Zink vorbehandelt werden, ist jedoch bevorzugt, wenn in der Konversionslösung (II) nicht mehr als 500 $\mu\text{mol/kg}$, besonders bevorzugt nicht mehr als 300 $\mu\text{mol/kg}$ und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 200 $\mu\text{mol/kg}$ an in Wasser gelösten Kupfer-Ionen enthalten sind. Geeignete Quellen für in Wasser gelöste Kupfer-Ionen sind wasserlösliche Salze wie Kupfernitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), Kupfersulfat (CuSO_4) und Kupferacetat ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$).

Verfahrensführung und Substrate:

[0035] Hinsichtlich der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wurde festgestellt, dass eine Überführung der Bauteile von einer Stufe "nass-in-nass" sowohl in die Spülstufe als auch in die zweite Konversionsstufe zunächst für die Entfernung löslicher Rückstände aus der ersten Konversionsschicht und schließlich für die passivierende Abscheidung der oxidischen/hydroxidischen Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti und die Zementation von Kupfer vorteilhaft ist. Dem folgend

ist ein Verfahren auch aus Gründen der Prozessökonomie erfindungsgemäß bevorzugt, bei dem zwischen den Verfahrensschritten (i) und (iii) kein Trocknungsschritt erfolgt.

[0036] Die korrosionsschützende Vorbehandlung des erfindungsgemäßen Verfahrens betrifft eine Verfahrensführung zur Bereitstellung einer amorphen Konversionsbeschichtung auf Basis oxidischer/hydroxidischer Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti, die einen hervorragenden Lackhaftgrund zu nachfolgend aufgetragenen Lacksystemen vermittelt. Entsprechend ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn nach dem Verfahrensschritt (iii) mit dazwischenliegendem Spülschritt, aber vorzugsweise ohne dazwischenliegendem Trocknungsschritt, eine Beschichtung der Bauteile mit einem Lacksystem erfolgt, vorzugsweise eine Elektrotauchlackierung, besonders bevorzugt eine kathodische Elektrotauchlackierung.

[0037] Ein Spülschritt in diesem Kontext dient ausschließlich der vollständigen oder teilweisen Entfernung löslicher Rückstände, Partikel und Wirkkomponenten, die aus dem vorausgegangenen nasschemischen Verfahrensschritt (iii) auf dem Bauteil anhaftend verschleppt werden, vom zu lackierenden Bauteil, ohne dass in der Spülflüssigkeit selbst Wirkkomponenten auf Basis metallischer oder halbmaterieller Elemente enthalten sind, die sich bereits durch das bloße In-Kontakt-Bringen der metallischen Oberflächen des Bauteils mit der Spülflüssigkeit verbrauchen. So kann die Spülflüssigkeit lediglich Stadtwasser oder entionisiertes Wasser sein oder aber auch im Bedarfsfall eine Spülflüssigkeit darstellen, die zur Verbesserung der Benetzbarkeit mit der Spülflüssigkeit oberflächenaktive Verbindungen enthalten, die vorzugsweise nichtionische Tenside darstellen, die wiederum für den Fall einer nachfolgenden Elektrotauchlackierung zur Verbesserung des Lackumgriffs insbesondere ausgewählt sind aus alkoxylierten Alkylalkoholen und/oder alkoxylierten Fettaminen, die ethoxyliert und/oder propoxyliert vorliegen, wobei die Anzahl der Alkylenoxid-Einheiten vorzugsweise insgesamt nicht größer als 20, besonders bevorzugt nicht größer als 16 ist, aber besonders bevorzugt zumindest 4, insbesondere bevorzugt zumindest 8 beträgt, wobei Alkyl-Gruppe vorzugsweise zumindest 10 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt zumindest 12 Kohlenstoffatome umfasst, wobei ein HLB-Wert im Bereich von 12 bis 16 realisiert vorliegt, der wie folgt berechnet wird:

$$HLB = 20 \cdot (1 - M_i/M)$$

mit M_i : Molmasse der lypophilen Gruppe des Niotensids

M: Molmasse des Niotensids.

[0038] Ein Trocknungsschritt in diesem Kontext ist eine durch kontrollierbare technische Vorkehrungen herbeigeführte Trocknung der Bauteile, bspw. durch Wär-

mezufuhr oder durch gerichtete Luftzufuhr.

[0039] Das In-Kontakt-Bringen der wässrigen Lösungen (I)-(III) in den Verfahrensschritten (i)-(iii) mit den Bauteilen bzw. Oberflächen von Stahl und/oder Eisen ist nicht selektiv für den Erfolg des erfindungsgemäßen Verfahrens, so dass konventionelle Methoden wie das Tauchen, Spritzen, Besprühen und Schwallen bevorzugt sind. Gleiches gilt bezüglich der Dauer des In-Kontakt-Bringens in den jeweiligen Behandlungsstufen, die jeweils vorzugsweise im Bereich von 10 - 300 Sekunden liegt, wobei die Temperatur der Konversionslösungen (I)-(II) während des In-Kontakt-Bringens vorzugsweise im Bereich von 10-60 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 25-55 °C, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 30-50 °C liegt.

[0040] Bezüglich der Bauteile zeigt sich, dass das erfindungsgemäße Verfahren gut geeignet ist für die korrosionsschützende Vorbehandlung in Serie von aus verschiedenen metallischen Materialien zusammengesetzten Materialien, wobei die Bauteile der Serie neben den Oberflächen von Stahl und/oder Eisen vorzugsweise auch Oberflächen von Zink und/oder Aluminium aufweisen. Geeignete metallische Materialien, deren Oberflächen im erfindungsgemäßen Verfahren korrosionsschützende vorbehandelt werden können, sind neben Stahl und Eisen, Zink, elektrolytische (ZE), feuerverzinkter (Z) sowie legierungsverzinkter (ZA), (ZF) und (ZM) und mit Aluminium überzogener (AZ), (AS) Bandstahl, ebenso die Leichtmetalle Aluminium und Magnesium sowie deren Legierungen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen in Serie, bei dem die Bauteile der Serie zumindest teilweise zusammengesetzt sind aus Eisen und/oder Stahl und bei dem die Bauteile der Serie jeweils die aufeinander folgenden Verfahrensschritte i) - iii) durchlaufen und dabei zumindest die Oberflächen von Eisen und/oder Stahl der Bauteile mit den jeweils bereitgestellten wässrigen Lösungen (I)-(III) nacheinander in Kontakt gebracht werden:

i) Erste Konversionsstufe bereitstellend eine wässrige Konversionslösung (I), die einen pH-Wert im Bereich von 2,5 bis 5,0 aufweist, enthaltend mindestens 0,10 mmol/kg an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti sowie freies Fluorid;

ii) Spülstufe bereitstellend eine wässrige Spüllösung (II), die einen pH-Wert im Bereich von 5,0 bis 10,0 und eine im Vergleich zur wässrigen Konversionslösung (I) mindestens um den Faktor 5 reduzierte Konzentration an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti aufweist und die weniger als 0,25 mmol/kg an

freiem Fluorid enthält;

iii) Zweite Konversionsstufe bereitstellend eine wässrige Konversionslösung (III), die einen pH-Wert im Bereich von 2,5 bis 5,0 aufweist, enthaltend mindestens 0,10 mmol/kg an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti sowie mindestens 15 $\mu\text{mol/kg}$ an in Wasser gelösten Kupfer-Ionen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das In-Kontakt-Bringen mit der Konversionslösung (I) in der ersten Konversionsstufe im Verfahrensschritt (i) mindestens für eine solche Dauer erfolgt, für die auf den Oberflächen von Stahl und/oder Eisen eine Schichtauflage von mindestens 20 mg/m^2 herbeigeführt wird, jedoch vorzugsweise nicht so lange fortwährt, dass eine Schichtauflage von mehr als 150 mg/m^2 , besonders bevorzugt mehr als 100 mg/m^2 , ganz besonders bevorzugt mehr als 80 mg/m^2 jeweils bezogen auf die Elemente Zr und/oder Ti resultiert.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das In-Kontakt-Bringen mit der Konversionslösung (III) in der zweiten Konversionsstufe im Verfahrensschritt (iii) nicht so lange andauert, dass eine Erhöhung um mehr als 15 mg/m^2 , besonders bevorzugt um mehr als 12 mg/m^2 , ganz besonders bevorzugt um mehr als 10 mg/m^2 auf den Oberflächen von Stahl und/oder Eisen resultiert, jedoch vorzugsweise mindestens für eine solche Dauer erfolgt, für die die Schichtauflage auf diesen Oberflächen um mindestens 2 mg/m^2 jeweils bezogen auf die Elemente Zr und/oder Ti erhöht wird.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Konversionslösung (I) der ersten Konversionsstufe im Verfahrensschritt i) der Anteil an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti mindestens 0,15 mmol/kg, vorzugsweise 0,25 mmol/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,30 mmol/kg beträgt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Konversionslösung (I) der ersten Konversionsstufe im Verfahrensschritt i) der Anteil an freiem Fluorid mindestens 0,5 mmol/kg, vorzugsweise mindestens 1,0 mmol/kg, ganz besonders bevorzugt mindestens 1,5 mmol/kg beträgt, jedoch vorzugsweise weniger als 8,0 mmol/kg, besonders bevorzugt weniger als 6,0 mmol/kg, ganz besonders bevorzugt weniger als 5,0 mmol/kg an freiem Fluorid enthalten sind.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in

der Konversionslösung (I) der ersten Konversionsstufe im Verfahrensschritt i) der Quotient λ entsprechend der Formel (1)

$$\lambda = \frac{F / \text{mM}}{\sqrt{\text{Me} / \text{mM}}}, \quad (1)$$

wobei F / mM und Me / mM die um die Einheit der Konzentration in mmol/kg reduzierte freie Fluorid-(F) beziehungsweise reduzierte Zirkon- und/oder Titan-Konzentration (Me) darstellen, größer ist als 0,80, vorzugsweise größer ist als 1,20, besonders bevorzugt größer ist als 1,60.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Konversionslösung (III) der zweiten Konversionsstufe im Verfahrensschritt iii) der Anteil an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti kleiner ist als 1,00 mmol/kg, vorzugsweise kleiner ist als 0,80 mmol/kg, besonders bevorzugt kleiner ist als 0,70 mmol/kg, insbesondere bevorzugt kleiner ist als 0,60 mmol/kg.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der in der Konversionslösung (III) der zweiten Konversionsstufe im Verfahrensschritt iii) der Anteil an freiem Fluorid kleiner ist als 3,00 mmol/kg, vorzugsweise kleiner ist als 2,50 mmol/kg, besonders bevorzugt kleiner ist als 2,00 mmol/kg, jedoch vorzugsweise mindestens 0,1 mmol/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,2 mmol/kg beträgt.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Konversionslösung (III) der zweiten Konversionsstufe im Verfahrensschritt iii) mehr als 40 $\mu\text{mol/kg}$, vorzugsweise mehr als 50 $\mu\text{mol/kg}$, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 500 $\mu\text{mol/kg}$, besonders bevorzugt nicht mehr als 300 $\mu\text{mol/kg}$ und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 200 $\mu\text{mol/kg}$ an in Wasser gelösten Kupfer-Ionen enthalten sind.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti in den Konversionsstufen der Verfahrensschritte i) und iii) ausgewählt sind aus Fluorokomplexen der Elemente Zr und/oder Ti, vorzugsweise aus Fluorokomplexen des Elements Zr.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Spüllösung (II) der Spülstufe im Verfahrensschritt (ii) zusätzlich mindestens 0,1 mmol/kg, vorzugsweise mindestens 0,5 mmol/kg,

besonders bevorzugt mindestens 1 mmol/kg, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 10 mmol/kg, besonders bevorzugt nicht mehr als 6 mmol/kg eines Depolarisators ausgewählt aus Nitrat-Ionen, Nitrit-Ionen, Nitroguanidin, N-Methylmorpholin-N-oxid, Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form, Hydroxylamin in freier oder gebundener Form, reduzierenden Zuckern, vorzugsweise ausgewählt aus Nitrit-Ionen, Nitroguanidin, Hydroxylamin in freier oder gebundener Form, Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form, besonders bevorzugt ausgewählt aus Nitrit-Ionen enthält.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrigen Konversionslösungen der Konversionsstufen in den Verfahrensschritten (i) und (iii) jeweils einen pH-Wert oberhalb von 3,0, vorzugsweise oberhalb von 3,5, besonders bevorzugt oberhalb von 4,0, jedoch vorzugsweise unterhalb von 4,5 aufweisen.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Spülstufe des Verfahrensschritts (ii) das In-Kontakt-Bringen mit der bereitgestellten Spüllösung durch Tauchen und/oder Spritzen, bevorzugt Tauchen und Spritzen erfolgt, wobei vorzugsweise erst getaucht und dann gespritzt wird.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach dem Verfahrensschritt (iii) mit dazwischenliegendem Spülschritt, aber vorzugsweise ohne dazwischenliegendem Trocknungsschritt, eine Beschichtung der Bauteile mit einem Lacksystem erfolgt, vorzugsweise eine Elektrotauchlackierung, besonders bevorzugt eine kathodische Elektrotauchlackierung.
15. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bauteile der Serie neben den Oberflächen von Stahl und/oder Eisen auch Oberflächen von Zink und/oder Aluminium aufweisen.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 21 18 3374

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 2021/071574 A1 (PPG IND OHIO INC [US]) 15. April 2021 (2021-04-15) * Beispiel 14 * * Tabellen 2, 3, 6, 22 * * Absatz [0073] *	1-6, 9, 10, 13, 14	INV. C23C22/34 C23C22/73 C23C22/76 C25D13/20
A	US 2004/129346 A1 (KOLBERG THOMAS [DE] ET AL) 8. Juli 2004 (2004-07-08) * Beispiel B15 * * Absatz [0125] - Absatz [0132] * * Ansprüche 28-31 *	1-6, 9, 10, 13, 14	
A	EP 2 649 219 A2 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 16. Oktober 2013 (2013-10-16) * Tabellen 1, 2 * * Beispiel 1 *	1-6, 9, 10, 13, 14	
A	US 2013/230425 A1 (DECHANT JAMES A [US] ET AL) 5. September 2013 (2013-09-05) * Absatz [0091] - Absatz [0093] *	1-6, 9, 10, 13, 14	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C23C C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 26. November 2021	Prüfer Fodor, Anna
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			



5

GEBÜHRENPFLICHTIGE PATENTANSPRÜCHE

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

10

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

15

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

20

MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG

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

25

Siehe Ergänzungsblatt B

30

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

35

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

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

40

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

45

2-6, 9, 10, 13, 14 (vollständig); 1 (teilweise)

50

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

55



**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT
DER ERFINDUNG
ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung

EP 21 18 3374

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

1. Ansprüche: 2-6, 9, 10, 13, 14 (vollständig); 1 (teilweise)

Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen in Serie, bei dem die Bauteile der Serie zumindest teilweise zusammengesetzt sind aus Eisen und/oder Stahl und bei dem die Bauteile der Serie jeweils die aufeinander folgenden Verfahrensschritte i) - iii) durchlaufen und dabei zumindest die Oberflächen von Eisen und/oder Stahl der Bauteile mit den jeweils bereitgestellten wässrigen Lösungen (i)-(iii) nacheinander in Kontakt gebracht werden: i) Erste Konversionsstufe bereitstellend eine wässrige Konversionslösung (I), die einen pH-Wert im Bereich von 2,5 bis 5,0 aufweist, enthaltend mindestens 0,10 mmol/kg an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti sowie freies Fluorid; ii) Spülstufe bereitstellend eine wässrige Spüllösung (II), die einen pH-Wert im Bereich von 5,0 bis 10,0 und eine im Vergleich zur wässrigen Konversionslösung (I) mindestens um den Faktor 5 reduzierte Konzentration an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti aufweist und die weniger als 0,25 mmol/kg an freiem Fluorid enthält; iii) Zweite Konversionsstufe bereitstellend eine wässrige Konversionslösung (III), die einen pH-Wert im Bereich von 2,5 bis 5,0 aufweist, enthaltend mindestens 0,10 mmol/kg an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti sowie mindestens 15 µmol/kg an in Wasser gelösten Kupfer-Ionen.

2. Ansprüche: 7, 8 (vollständig); 1 (teilweise)

Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen in Serie, wobei in der Konversionslösung (III) der zweiten Konversionsstufe im Verfahrensschritt iii) der Anteil an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti kleiner ist als 1,00 mmol/kg, vorzugsweise kleiner ist als 0,80 mmol/kg, besonders bevorzugt kleiner ist als 0,70 mmol/kg, insbesondere bevorzugt kleiner ist als 0,60 mmol/kg und/oder der Anteil an freiem Fluorid kleiner als 3,00 mmol/kg ist, vorzugsweise kleiner als 2,50 mmol/kg ist, besonders bevorzugt kleiner als 2,00 mmol/kg ist, jedoch vorzugsweise mindestens 0,1 mmol/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,2 mmol/kg beträgt.

3. Ansprüche: 11 (vollständig); 1 (teilweise)

Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen in Serie, wobei die wässrige Spüllösung (ii) der Spülstufe im Verfahrensschritt (ii)



**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT
DER ERFINDUNG
ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung

EP 21 18 3374

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

zusätzlich mindestens 0,1 mmol/kg, eines Depolarisators ausgewählt aus Nitrat-Ionen, Nitrit-Ionen, Nitroguanidin, N-Methylmorpholin-N-oxid, Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form, Hydroxylamin in freier oder gebundener Form, reduzierenden Zuckern enthält.

4. Ansprüche: 12(vollständig); 1(teilweise)

Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen in Serie, wobei die wässrigen Konversionslösungen der Konversionsstufen in den Verfahrensschritten (i) und (iii) jeweils einen pH-Wert oberhalb von 3,0, vorzugsweise oberhalb von 3,5, besonders bevorzugt oberhalb von 4,0, jedoch vorzugsweise unterhalb von 4,5 aufweisen.

5. Ansprüche: 15(vollständig); 1(teilweise)

Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen in Serie, wobei die Bauteile der Serie neben den Oberflächen von Stahl und/oder Eisen auch Oberflächen von Zink und/oder Aluminium aufweisen.

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

EP 21 18 3374

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.

26-11-2021

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2021071574 A1	15-04-2021	KEINE	
US 2004129346 A1	08-07-2004	AT 422564 T	15-02-2009
		AU 2002235928 A1	19-09-2002
		CA 2440151 A1	12-09-2002
		DE 10110834 A1	10-10-2002
		EP 1390564 A2	25-02-2004
		JP 4201600 B2	24-12-2008
		JP 2004527654 A	09-09-2004
		US 2004129346 A1	08-07-2004
		WO 02070782 A2	12-09-2002
EP 2649219 A2	16-10-2013	BR 112013016613 A2	10-10-2017
		CA 2819524 A1	14-06-2012
		CN 103249867 A	14-08-2013
		EP 2649219 A2	16-10-2013
		ES 2872342 T3	02-11-2021
		JP 2014504333 A	20-02-2014
		KR 20130126658 A	20-11-2013
		WO 2012078788 A2	14-06-2012
US 2013230425 A1	05-09-2013	US 2013230425 A1	05-09-2013
		WO 2013033372 A1	07-03-2013

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 1455002 A1 [0002]
- EP 2318566 A1 [0003]
- EP 2971234 A1 [0003]