

(19)



(11)

EP 4 148 163 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
15.03.2023 Patentblatt 2023/11

(21) Anmeldenummer: **21196358.2**

(22) Anmeldetag: **13.09.2021**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):

C23G 1/20 (2006.01)	C23G 3/00 (2006.01)
C23C 2/06 (2006.01)	C23C 2/26 (2006.01)
C23G 3/02 (2006.01)	C23C 22/34 (2006.01)
C23C 22/40 (2006.01)	C23C 22/44 (2006.01)
C23C 22/53 (2006.01)	C23C 22/73 (2006.01)
C23C 22/07 (2006.01)	C23C 22/24 (2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):

C23G 1/20; C23C 2/06; C23C 2/26; C23C 2/40;
C23C 22/34; C23C 22/40; C23C 22/44;
C23C 22/53; C23C 22/73; C23C 22/07; C23C 22/24

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR

Benannte Erstreckungsstaaten:

BA ME

Benannte Validierungsstaaten:

KH MA MD TN

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

(72) Erfinder:

- **Posner, Ralf**
41540 Dormagen (DE)
- **Wapner, Kristof**
40589 Düsseldorf (DE)
- **Kolt, Christian**
40545 Düsseldorf (DE)
- **Schmidt, Silvia**
40589 Düsseldorf (DE)

(54) **VERFAHREN ZUR REINIGUNG UND/ODER KORROSIONSSCHÜTZENDEN**
VORBEHANDLUNG EINER VIELZAHL VON BAUTEILEN UMFASSEND VERZINKTEM (ZM)
STAHL

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung und/oder korrosionsschützenden Vorbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen in Serie, bei dem die Bauteile der Serie zumindest teilweise zusammengesetzt sind aus verzinktem (ZM) Stahl. Die Bauteile durchlaufen hierfür nach einer Reinigungsstufe und vor einer weiteren Reinigung und/oder korrosionsschützenden Vorbehandlung eine Behandlungsstufe zur Verbesserung der Benetzbarkeit der verzinkten (ZM) Stahloberflächen, in der zumindest die Oberflächen des verzinkten

(ZM) Stahls der Bauteile mit einem wässrigen Mittel in Kontakt gebracht werden, das mindestens einen Builder enthält, der ein Salz eines Lewis-Säure-Basen-Paares darstellt, bei dem die Lewis-Säure ausgewählt ist aus Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} oder Al^{3+} und die Lewis-Base ausgewählt ist aus Anionen einer mehrprotonigen Brönstedt-Säure. Die Gesamtkonzentration der Builder in der Behandlungsstufe zur Benetzung liegt bei mindestens 0,4 mol/kg.

EP 4 148 163 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung und/oder korrosionsschützenden Vorbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen in Serie, bei dem die Bauteile der Serie zumindest teilweise zusammen-
 5 gesetzt sind aus verzinktem (ZM) Stahl. Die Bauteile durchlaufen hierfür nach einer Reinigungsstufe und vor einer weiteren Reinigung und/oder korrosionsschützenden Vorbehandlung eine Behandlungsstufe zur Verbesserung der Benetzbarkeit der verzinkten (ZM) Stahlober-
 10 flächen, in der zumindest die Oberflächen des verzinkten (ZM) Stahls der Bauteile mit einem wässrigen Mittel in Kontakt gebracht werden, das mindestens einen Builder enthält, der ein Salz eines Lewis-Säure-Basen-Paares
 15 darstellt, bei dem die Lewis-Säure ausgewählt ist aus Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} oder Al^{3+} und die Lewis-Base ausgewählt ist aus Anionen einer mehrprotonigen Brönstedt-Säure. Die Gesamtkonzentration der Builder in der Behandlungsstufe zur Benetzung liegt bei minde-
 20 stens 0,4 mol/kg.

[0002] In der automobilen Fertigung gewinnt die Verwendung von mit Magnesium legierten Zinküberzügen auf Stahl aufgrund des steigenden Bedarfs für Karosserien in Leichtbauweise an Bedeutung. Gegenüber anderen Schmelztauchverzinkungen vermittelt ein Überzug aus Zink und Magnesium eine deutlich erhöhte Korrosionsschutzwirkung und insbesondere auch nach Lackierung mit organischen Tauchlacken eine hervorragende Resistenz gegenüber korrosiver Delamination. Aufgrund
 25 dieses verbesserten Eigenschaftsprofils können Überzüge in geringerer Schichtdicke bereitgestellt werden, die dennoch den hohen Anforderungen an Überlackierbarkeit und Korrosionsschutz gerecht werden. Die mit der geringeren Schichtauflage einhergehende Gewichtsersparnis ermöglicht, dass mit schmelztauchver-
 30 zinkten (ZM) Stahl ein vergleichsweise ressourcenschonendes Bandmaterial für die Fertigung von Karosserien in Leichtbauweise zur Verfügung steht, so dass der Flächenanteil dieses Materials an der Karosserie neben dem Flächenanteil anderer Leichtmetalle wie Aluminium in der automobilen Fertigung weiter zunehmen wird.

[0003] Der bei schmelztauchverzinkten (ZM) Stahlband realisierte metallische Überzug enthält in etwa 1,5 bis 8 Gew.-% der Metalle Aluminium und Magnesium, wobei der Anteil an Magnesium bei mindestens 0,2 Gew.-% liegt. Die grundsätzliche Eignung dieser Überzüge in konventionellen und im Stand der Technik etablierten Verfahren umgeformt, vorbehandelt und beschichtet zu werden ist grundsätzlich anerkannt und nachgewiesen (Characteristic Properties 095 E, "Continuously Hot-Dip Coated Steel Strip and Sheet", Kapitel 8 und 10, Auflage 2017, Wirtschaftsvereinigung Stahl), jedoch ergeben sich aufgrund der besonderen Zusammensetzung des Überzuges und der nativen Oxidschicht Besonderheiten, die insbesondere bei der Reinigung und Vorbehandlung für ein möglichst homogenes und reproduzierbares Beschichtungsergebnis und damit opti-
 50 males Korrosionsschutzverhalten oder die gewünschte Oberflächenfunktionalität zu berücksichtigen sind. Aus dem Stand der Technik ist beispielsweise bekannt, dass im Zuge der Reinigung vor einer korrosionsschützenden Vorbehandlung von schmelztauchverzinkten (ZM) Bandstahl eine Veränderung des Anteils der Oxide des Legierungsbestandteils Magnesium vorteilhaft sein kann. So berichtet die US 2016/0168683 A1, dass ein sich der Reinigung anschließender Behandlungsschritt mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung, die Beschaffenheit der Oxidschicht derart zu verändern vermag, dass im Ergebnis aus der nachfolgenden Konversionsbehandlung besser vor Korrosion schützende Überzüge resultieren. Als geeignete im Ergebnis den Anteil an Magnesium in der oberflächennahen Oxidschicht reduzierende saure Zusammensetzungen werden wässrige Lösungen von Salzsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure genannt. Die US 2016/0010216 A1 beschreibt ebenso, dass die Reduktion von Magnesiumoxid in der oberflächennahen Oxidschicht von schmelztauchverzinktem (ZM) Bandstahl vorteilhaft für die korrosionsschützende Vorbehandlung ist und schlägt hierfür eine mit der Entfettung einhergehende oder ihr nachfolgende Behandlung des Bandstahls mit einer neutralen oder alkalischen wässrigen Zusammensetzung enthaltend einen Komplexbildner für Magnesium vor. Die vorgeschlagenen Komplexbildner sind ausgewählt aus organischen Säuren oder ihrer Salze und bevorzugt ausgewählt aus Glyzin und Diphosphorsäure. In den dort genannten Beispielen wird
 35 gezeigt, dass anhand eines kommerziellen Reinigers zur Entfettung durch Additivierung von Glyzin der Anteil an oberflächennahem Magnesiumoxid entsprechend der dortigen Lehre reduziert werden kann.

[0004] Bei der Serienbehandlung von Bauteilen, die Oberflächen von schmelztauchverzinktem (ZM) Stahl aufweisen, stellt sich häufig zudem das verfahrenstechnische Problem ein, dass die Oberflächen beim In-Kontakt-Bringen der Bauteile mit den nasschemischen Behandlungsstufen einer Reinigung oder korrosionsschützenden Vorbehandlung nicht mehr vollständig benetzen. Im stationären Betrieb einer Linie zur Oberflächenbehandlung von Bauteilen umfassend Oberflächen von (ZM) kann ein gleichbleibendes und zufriedenstellendes Ergebnis daher häufig kaum gewährleistet werden oder bedarf einer aufwändigen Badpflege.

[0005] Die vorliegende Erfindung stellt sich in diesem Kontext die Aufgabe, einerseits die von schmelztauchverzinktem (ZM) Stahl gebildeten Oberfläche für eine nachfolgende Reinigung und korrosionsschützende Vorbehandlung optimal zu konditionieren und andererseits die Benetzbarkeit dieser Oberflächen bei der Serienbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen in gleichmäßiger Qualität zu gewährleisten, so dass ein sich anschließender nasschemischer Behandlungsschritt, der ein Reinigungsschritt und/oder eine korrosionsschützende Vorbehandlung sein kann, mit gleichbleibenden Erfolg durchgeführt werden kann.

[0006] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren

zur Reinigung und/oder korrosionsschützenden Vorbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen in Serie, bei dem die Bauteile der Serie zumindest teilweise zusammengesetzt sind aus verzinktem (ZM) Stahl und bei dem die Bauteile der Serie jeweils die aufeinander folgenden Verfahrensschritte i) - iii) durchlaufen:

- i) In-Kontakt-Bringen der Bauteile mit einer wässrigen Reinigungslösung mit einem pH -Wert größer als 7,0 enthaltend mindestens ein Tensid;
- ii) In-Kontakt-Bringen zumindest der Oberflächen des verzinkten (ZM) Stahls der Bauteile mit einem wässrigen Mittel enthaltend mindestens einen Builder, der ein Salz eines Lewis-Säure-Basen-Paares darstellt, bei dem die Lewis-Säure ausgewählt ist aus Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} oder Al^{3+} und die Lewis-Base ausgewählt ist aus Anionen einer mehrprotonigen Brönstedt-Säure, sowie ggf. mindestens ein Tensid, wobei die Gesamtkonzentration der Builder mindestens 0,4 mol/kg beträgt; und
- iii) Reinigung durch In-Kontakt-Bringen mit einer weiteren wässrigen Reinigungslösung und/oder korrosionsschützende Vorbehandlung durch In-Kontakt-Bringen mit einer wässrigen Behandlungslösung einer ersten Stufe einer Konversionsbehandlung.

[0007] Die Reihenfolge der Behandlungsstufen i)-iii) ist für den erfindungsgemäßen Erfolg ausschlaggebend und umfasst zunächst eine Reinigungsstufe, die der Entfernung grober Ansammlungen von den Bauteilen der Serie und der Bereitstellung einer gut benetzbaren Oberfläche dient und daher im Folgenden auch als Vorreinigung bezeichnet wird.

[0008] Dieser Vorreinigung folgt mit oder ohne dazwischenliegendem Spül- und/oder Trocknungsschritt, vorzugsweise mit dazwischenliegendem Spülschritt, jedoch ohne Trocknungsschritt, die Behandlungsstufe bei der zumindest diejenigen Oberflächen des Bauteils, die verzinkte (ZM) Stahloberflächen darstellen, mit dem wässrigen Mittel enthaltend mindestens einen Builder in Kontakt gebracht werden. Verfahrensschritt ii) resultiert in einer dauerhaften Benetzbarkeit der (ZM) Oberflächen, so dass die Oberflächen für eine nachfolgende reinigende und/oder korrosionsschützende Oberflächenbehandlung optimal konditioniert vorliegen. Der Verfahrensschritt ii) wird daher im Folgenden auch Konditionierung genannt.

[0009] Der Konditionierung folgen im erfindungsgemäßen Verfahren, wie bereits erwähnt, die für die Aufbringung einer Korrosionsschutzbeschichtung notwendigen Verfahrensschritte, wobei für die Aufbringung der Beschichtung entweder wiederum zunächst ein Reinigungsschritt oder bereits unmittelbar eine korrosionsschützende Vorbehandlung vollzogen wird, was letztlich aus verfahrenswirtschaftlichen Erwägungen die bevorzugte Variante ist. Regelmäßig erfordert eine bestimmte korrosionsschützende Vorbehandlung jedoch auch eine

darauf abgestimmte vorgelagerte spezifische Reinigung, so dass der Konditionierung in einem solchen Fall zunächst eine Reinigung und anschließend eine nachgelagerte korrosionsschützende Vorbehandlung folgt.

[0010] Grundsätzlich ist die in der Konditionierung bewirkte Benetzbarkeit der (ZM) Oberflächen überraschend persistent und wird durch einen Spülschritt, bspw. mit Stadtwasser, in keiner für die Performanz einer nachfolgenden Korrosionsschutzbeschichtung relevanten Weise beeinträchtigt. Dennoch ist wiederum aus verfahrenswirtschaftlichen Gesichtspunkten bevorzugt, wenn der Verfahrensschritt iii) im erfindungsgemäßen Verfahren dem Verfahrensschritt ii) unmittelbar, d.h. ohne dazwischenliegendem Trocknungsschritt, insbesondere weder ohne dazwischenliegendem Trocknungsschritt noch Spülschritt nachfolgt.

[0011] Ein Spülschritt im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet einen Vorgang, der allein dazu bestimmt ist, Aktivkomponenten aus einem unmittelbar vorausgegangenem nasschemischen Behandlungsschritt, die in einem dem Bauteil anhaftenden Nassfilm gelöst vorliegen, mittels einer Spüllösung von der Oberfläche des Bauteils möglichst weitgehend zu entfernen, ohne dass die zu entfernenden Aktivkomponenten durch andere ersetzt werden. Aktivkomponenten in diesem Zusammenhang sind der wässrigen Phase gelöste oder dispergierte Bestandteile, die sich durch Kontakt mit den Bauteilen verbrauchen und deren Anteil und Konzentration in der jeweiligen wässrigen Lösung daher im Verlaufe der Serienbehandlung aktiv, d.h. durch Zudosierung mittels zu diesem Zweck bereitgestellter Vorrichtungen, über einen verfahrenstechnisch festgelegten Wert aufrechterhalten werden muss.

[0012] Ein Trocknungsschritt im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet einen Vorgang, bei dem die einen Nassfilm aufweisenden Oberflächen der Bauteile unter Zuhilfenahme technischer Maßnahmen getrocknet werden sollen.

[0013] Eine Behandlung von Bauteilen in Serie liegt vor, wenn eine Vielzahl von Bauteilen mit in den in den jeweiligen Behandlungsschritten i)-iii) des erfindungsgemäßen Verfahrens bereitgestellten und üblicherweise in Systemtanks vorgehaltenen Behandlungslösungen in Kontakt gebracht wird, wobei das In-Kontakt-Bringen der einzelnen Bauteile nacheinander und damit zeitlich voneinander getrennt erfolgt. Ein Systemtank ist dabei ein Behälter, in dem sich die jeweilige Behandlungslösung zum Zwecke der Reinigung und/oder korrosionsschützenden Vorbehandlung in Serie befindet, jedoch nicht zwangsläufig auch der Ort des In-Kontakt-Bringens. So kann auch ein zum In-Kontakt-Bringen der (ZM) Oberflächen des Bauteils ausreichender Teil der in einem Systemtank bevorrateten Behandlungslösung aus diesem ausgespeist und räumlich vom Systemtank getrennt, beispielsweise in einer Sprüh- oder Nebelbelungskammer, auf das Bauteil aufgebracht werden.

Behandlungsstufe i) - Vorreinigung:

[0014] Die Behandlungsstufe i) dient dazu Anschmutzungen, insbesondere Zieh-, Umform-, Walz- und Korrosionsschutzöle von den Bauteiloberflächen zu entfernen. Üblicherweise, und daher bevorzugt, weisen die (ZM) Oberflächen der Bauteile der Serie nach dem Durchlaufen des Verfahrensschrittes i) eine Kohlenstoff-Auflage von weniger als 0,50 g, besonders bevorzugt weniger als 0,10 g Kohlenstoff pro Quadratmeter der (ZM) Oberfläche der Bauteile auf. Die auf den (ZM) Oberflächen der Bauteile verbleibende Schichtauflage an Kohlenstoff kann mittels pyrolytischer Zersetzung bestimmt werden. Hierfür wird ein repräsentative Bauteilabschnitt definierter Fläche in einer Sauerstoffatmosphäre auf 550°C Substrattemperatur (PMT) gebracht und die Menge des freigesetzten Kohlendioxids mittels Infrarotsensor quantitativ als Menge an Kohlenstoff erfasst, beispielsweise mittels des Analysegerätes LECO® RC-412 Multiphase Carbon Determinator (Leco Corp.).

[0015] Die der Oberflächenkonditionierung im Verfahrensschritt ii) vorausgehende Reinigung wird erfindungsgemäß mittels alkalischer wässriger und tensidhaltiger Lösungen vorgenommen. Als Tenside im Sinne der vorliegenden Erfindung gelten oberflächenaktive organische Verbindungen, die für ihre Oberflächenaktivität zusammengesetzt sind aus einem hydrophilen und mindestens einem lipophilen Molekülbestandteil oder aus einem lipophilen und mindestens einem hydrophilen Molekülbestandteil, wobei das Molekulargewicht der oberflächenaktiven organischen Verbindung 2000 g/mol nicht überschreitet.

[0016] Die Tenside im Verfahrensschritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens können ausgewählt sein aus Aniontensiden, Kationtensiden, zwitterionischen Tensiden und Niotensiden, wobei die Verwendung von Niotensiden generell bevorzugt ist. Besonders geeignete Niotenside als Bestandteile der wässrigen Mittels zur Vorreinigung von Bauteilen umfassend metallische Oberflächen von (ZM) sind solche, deren HLB-Wert (Hydrophilic-Lipophilic-Balance) zumindest 8, besonders bevorzugt zumindest 10, insbesondere bevorzugt zumindest 12 ist, jedoch besonders bevorzugt nicht mehr als 18, insbesondere bevorzugt nicht mehr als 16 beträgt. Der HLB-Wert dient als quantitative Bezugsgröße zur Klassifizierung von Niotensiden hinsichtlich ihrer Mischbarkeit mit Wasser oder ihrer Eigenschaft O/W Emulsionen auszubilden. Zur Quantifizierung wird eine Aufgliederung des Niotensids in eine lipophile und eine hydrophile Gruppe vorgenommen. Der HLB-Wert berechnet sich dann wie folgt und kann auf der willkürlichen Skala Werte von Null bis 20 annehmen:

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

mit

M_l : Molmasse der lipophilen Gruppe des Niotensids
 M : Molmasse des Niotensids

[0017] Stofflich sind solche Niotenside in der Vorreinigung des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt, die ausgewählt sind aus alkoxylierten Alkylalkoholen, alkoxylierten Fettaminen und/oder Alkylpolyglycosiden, besonders bevorzugt aus alkoxylierten Alkylalkoholen und/oder alkoxylierten Fettaminen, insbesondere bevorzugt aus alkoxylierten Alkylalkoholen. Die alkoxylierten Alkylalkohole und/oder alkoxylierten Fettamine sind dabei für eine entschäumende Wirkung vorzugsweise endgruppenverschlossen, besonders bevorzugt mit einer Alkyl-Gruppe, die wiederum vorzugsweise nicht mehr als 8 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt nicht mehr als 4 Kohlenstoffatome aufweist. Besonders bevorzugt werden solche alkoxylierten Alkylalkohole und/oder alkoxylierten Fettamine als Niotenside zur Vorreinigung im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt, die ethoxyliert und/oder propoxyliert vorliegen, wobei die Anzahl der Alkylenoxidentheiten vorzugsweise insgesamt nicht größer als 16, besonders bevorzugt nicht größer als 12, insbesondere bevorzugt nicht größer als 10, aber besonders bevorzugt größer als 4, insbesondere bevorzugt größer als 6 ist.

[0018] Hinsichtlich des lipophilen Bestandteils der zuvor genannten Niotenside sind solche alkoxylierten Alkylalkohole und/oder alkoxylierten Fettamine als Niotenside in der Vorreinigung des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt, deren Alkyl-Gruppe gesättigt und vorzugsweise unverzweigt ist, wobei die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Alkyl-Gruppe vorzugsweise größer als 6, besonders bevorzugt mindestens 10, insbesondere bevorzugt mindestens 12, aber vorzugsweise nicht größer als 20, besonders bevorzugt nicht größer als 18, insbesondere bevorzugt nicht größer als 16 ist.

[0019] Insgesamt zeigt sich, dass länger-kettige Niotenside für eine effektive Vorreinigung von mit üblichen Zieh-, Umform-, Walz- und Korrosionsschutzölen sehr gut geeignet und zu bevorzugen sind, so dass in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens solche alkoxylierten Alkylalkohole und/oder alkoxylierten Fettamine, insbesondere die alkoxylierten Alkylalkohole, bevorzugt sind, deren lipophile Alkyl-Gruppe mindestens 10 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt mindestens 12 Kohlenstoffatome umfasst, wobei die längste Kohlenstoffkette in der Alkyl-Gruppe aus mindestens 8 Kohlenstoffatomen besteht und ein HLB-Wert im Bereich von 12 bis 16 realisiert vorliegt.

[0020] Bevorzugte Vertreter der alkoxylierten Alkylalkohole sind beispielsweise ausgewählt aus

- vier- bis achtfach ethoxylierten oder propoxylierten C6-C12 Fettalkoholen,
- acht- bis zwölffach ethoxylierten C12-C18 Fettalkoholen,
- sechs- bis vierzehnfach propoxylierten C12-C18

Fettalkoholen,

- sechs- bis zehnfach ethoxy- und propoxylierten C12-C14 Fettalkoholen, die wiederum methyl-, butyl- oder benzyl-endgruppenverschlossen vorliegen können.

[0021] Als weiteres geeignetes Auswahlkriterium für das in der Vorreinigung einzusetzende Niotensid, das ausgewählt ist aus alkoxylierten Alkylalkoholen, alkoxylierten Fettaminen und/oder Alkylpolyglycosiden, dient der Trübungspunkt bestimmt nach DIN 53 917 (1981), der vorzugsweise oberhalb von 20°C, aber besonders bevorzugt unterhalb der Applikationstemperatur der Vorreinigung liegt, insbesondere bevorzugt mehr als 5 °C, jedoch nicht mehr als 10 °C unterhalb der jeweils gewählten Applikationstemperatur des wässrigen Mittels zur Vorreinigung.

[0022] Der Anteil der Tenside, insbesondere der Niotenside, in der wässrigen Reinigungslösung des Verfahrensschrittes i) liegt vorzugsweise oberhalb von 0,01 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb von 0,10 Gew.-%, insbesondere bevorzugt oberhalb von 0,20 Gew.-%, jedoch vorzugsweise nicht oberhalb von 2,00 Gew. % jeweils bezogen auf die Reinigungslösung liegt. Wenn im Folgenden der Anteil einer Verbindung bzw. Substanz als massenbezogener Prozentsatz angegeben ist, so ist bei Abwesenheit anderer spezifizierender Angaben, immer die jeweilige Lösung bzw. das jeweilige Mittel die Bezugsgröße.

[0023] Die Applikation und damit das In-Kontakt-Bringen der wässrigen Reinigungslösung erfolgt vorzugsweise bei mindestens 30 °C, besonders bevorzugt bei mindestens 40 °C, jedoch vorzugsweise unterhalb von 60 °C. Die Reinigungslösung der Vorreinigung kann mittels im Stand der Technik etablierter Applikationsarten mit den Bauteilen der Serie in Kontakt gebracht werden. Hierzu gehören insbesondere das Tauchen, Spülen, Spritzen und/oder Sprühen, wobei die Applikation im Tauch- und/oder Spritzverfahren bevorzugt ist.

[0024] Der pH-Wert der wässrigen Reinigungslösung ist im erfindungsgemäßen Verfahren für eine ausreichende Vorreinigung, in der die Bauteile effektiv von öl-basierten Anschmutzungen befreit werden, alkalisch eingestellt, jedoch liegt der pH-Wert zur Abmilderung des Abbeizens der metallischen Substrate der Bauteile vorzugsweise nicht oberhalb von 12,0. Das erfindungsgemäße Verfahren soll speziell in der automobilen Fertigung zum Einsatz kommen, bei der auf schmelztauchverzinntem (ZM) Bandstahl als Fertigungsmaterial und andere Materialien wie Stahl und Aluminium zurückgegriffen wird, so dass die in Serie gefertigten Karosserien regelmäßig aus einem Mix verschiedener metallischer Materialien bestehen. Da die Vorreinigung im Verfahrensschritt i) nahezu ausschließlich dazu dient die Oberflächen der Bauteile von meist organischen Anschmutzungen zu befreien - sogenannte Entfettung - kann der pH-Wert der Reinigungslösung so gewählt sein, dass eine möglichst geringe Beizwirkung erzielt wird. Insofern

kann für die wässrige Reinigungslösung bevorzugt gelten, dass ihr pH-Wert nicht oberhalb von 11,5, besonders bevorzugt nicht oberhalb von 10,5 liegt, jedoch für die Entfettungswirkung mindestens ein pH-Wert von 8,0 eingestellt ist.

Behandlungsstufe ii) - Konditionierung:

[0025] Die Behandlungsstufe ii) dient dazu, die Oberflächen des Bauteils, die von schmelztauchverzinnten (ZM) Stahl gebildet werden, für nachfolgende Reinigungs- und/oder Vorbehandlungsstufen zuverlässig und dauerhaft benetzbar zu machen, um auf diese Weise eine gleichmäßige und bei der Behandlung von Bauteilen in Serie reproduzierbare Oberflächenbeschaffenheit und Korrosionsschutz für die erfindungsgemäß behandelten Bauteile zu gewährleisten.

[0026] Die in der Behandlungsstufe ii) zu vollziehende Konditionierung der Oberflächen von (ZM) erfordert deren In-Kontakt-Bringen mit einem wässrigen Mittel enthaltend einen oder mehrere Builder, die ein Salz eines Lewis-Säure-Basen-Paares darstellt, bei dem die Lewis-Säure ausgewählt ist aus Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} oder Al^{3+} und die Lewis-Base ausgewählt ist aus Anionen einer mehrprotonigen Brönstedt-Säure.

[0027] Um eine genügende Benetzbarkeit der Oberflächen von (ZM) zu erzielen, ist es erforderlich, dass die Gesamtkonzentration dieser Builder bei mindestens 0,4 mol/kg, vorzugsweise bei mindestens 0,5 mol/kg, besonders bevorzugt bei mindestens 0,6 mol/kg liegt. Üblicherweise sind höhere Konzentrationen nicht erforderlich oder erbringen keine weitere Verbesserung der Benetzbarkeit für die nachfolgenden Verfahrensschritte der Reinigung und/oder korrosionsschützenden Vorbehandlung. Erheblich höhere Konzentrationen sind daher unwirtschaftlich und erhöhen aufgrund der stets in gewissem Maße erfolgenden Verschleppung von Builderkomponenten durch den den Bauteilen anhaftenden Nassfilm oder durch schöpfende Bauteile den verfahrenstechnischen Aufwand bei der Badpflege in den nachfolgenden Behandlungsstufen, so dass die Gesamtkonzentration der Builder ausgewählt aus Salzen von solchen Lewis-Säure-Basen-Paaren, deren Lewis-Säure ausgewählt ist aus Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} oder Al^{3+} und deren Lewis-Base ausgewählt ist aus Anionen einer mehrprotonigen Brönstedt-Säure, vorzugsweise 2,0 mol/kg, besonders bevorzugt 1,2 mol/kg im wässrigen Mittel nicht überschreitet.

[0028] Besonders für die Konditionierung geeignete Builder sind solche, bei denen die Anionen der mehrprotonigen Brönstedt-Säure des Lewis-Säure-Basen-Paares ausgewählt sind aus Anionen der Schwefelsäure, Phosphorsäure, Diphosphorsäure, Polyphosphorsäure, Kohlensäure, besonders bevorzugt aus Anionen der Phosphorsäure, Diphosphorsäure, Polyphosphorsäure, Kohlensäure, ganz besonders bevorzugt aus Anionen der Kohlensäure. Geeignete Builder können auch auf Basis mehrbasiger organischer Säuren bereitgestellt wer-

den und sind dann vorzugsweise ausgewählt aus solchen Lewis-Säure-Basen-Paaren, deren Lewis-Basen von Anionen mehrbasiger Carbonsäuren, besonders bevorzugt von Di- und Tricarbonsäureanionen, die wiederum bevorzugt in α -Stellung zu einer Carboxyl-Gruppe eine Hydroxyl-Gruppe aufweisen, und ganz besonders bevorzugt von Anionen der Zitronensäure und/oder Weinsäure gebildet werden. Der Anteil solcher Builder, deren Lewis-Basen von Anionen organischer Säuren gebildet werden bezogen auf den Gesamtanteil der Builder liegt vorzugsweise bei weniger als 50 Gew.-%, besonders bevorzugt bei weniger als 30 Gew.-%, jedoch vorzugsweise bei mindestens 0,05 mol/kg um dem Mittel zur Konditionierung zusätzlich komplexierende Wirkung zu verleihen, die für eine weitere Homogenisierung der Oxidbedeckung der (ZM) Oberflächen der Bauteile vorteilhaft ist.

[0029] Als besonders geeignete Lewis-Säuren für die im wässrigen Mittel enthaltenen Builder zur Konditionierung, die rückstandslos durch dem Verfahrensschritt ii) nachfolgende Spülen entfernt werden können, haben sich die Kationen Na^+ , K^+ und/oder Mg^{2+} herausgestellt, die daher bevorzugt sind, insbesondere bevorzugt sind die Lewis-Säuren der Builder ausgewählt aus Na^+ und/oder K^+ .

[0030] Die Oberflächen von (ZM) der Bauteile werden in Anwesenheit des mindestens einen Builder, wie zuvor beschrieben, hinreichend für eine nachfolgende Reinigung und/oder korrosionsschützende Vorbehandlung konditioniert. Die beschriebenen Builder verhalten sich gegenüber den Metalloberflächen und ihren Oxiden weitestgehend indifferent und bilden keine kompakten Dünnschichten weder durch Chemisorption, Metallisierung noch durch Konversion aufgrund eines gekoppelten Beiz- und Ausfällungsmechanismus. Insofern ist für das Gelingen der Konditionierung vorteilhaft und aus wirtschaftlichen Gründen auch erstrebenswert, wenn der Anteil weiterer Bestandteile des wässrigen Mittels möglichst reduziert ist.

Dementsprechend bevorzugt ist der Anteil anderer Lewis-Säuren, ausgenommen H^+ und NH_4^+ , bezogen auf die Gesamtheit der Lewis-Säuren ausgewählt aus Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} oder Al^{3+} im wässrigen Mittel zur Konditionierung kleiner als 5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner als 2,0 Gew.-%, insbesondere bevorzugt kleiner als 1,0 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt kleiner als 0,5 Gew.-%.

[0031] Insbesondere bevorzugt zur Vermeidung der Ausbildung einer Konversionsbeschichtung, wenn der Anteil an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr, Ti, Hf, Ce, Cr im wässrigen Mittel zur Konditionierung jeweils geringer als 10 mg/kg, besonders bevorzugt geringer als 5 mg/kg, insbesondere bevorzugt geringer als 1 mg/kg bezogen auf das jeweilige Element ist.

[0032] Ebenso bevorzugt zur Vermeidung der Abscheidung bestimmter metallischer Phasen ist es, wenn der Anteil an wasserlöslichen Verbindungen von Metallelementen (Me), die ein positiveres Standardreduktions-

potential als Eisen, vorzugsweise als Zink, aufweisen, im wässrigen Mittel zur Konditionierung jeweils geringer als 10 mg/kg, besonders bevorzugt geringer als 5 mg/kg, insbesondere bevorzugt geringer als 1 mg/kg bezogen auf das jeweilige Element ist. Das Standardreduktionspotential ist das gegen die Normal-Wasserstoffelektrode H_2/H^+ (pH=0) bestimmte Reduktionspotential der elektrochemischen Halbzelle Me/Me^{n+} bei einer Metallionenaktivität 1 und 20 °C.

[0033] Des Weiteren bevorzugt zur Vermeidung einer chemisorbierten Dünnschicht ist es, wenn der Anteil polymerer organischer Verbindungen im wässrigen Mittel zur Konditionierung kleiner als 1 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner als 0,1 Gew.-%, insbesondere bevorzugt kleiner als 0,05 Gew.-% ist. Eine organische Verbindung ist im Sinne der vorliegenden Erfindung dann polymer, wenn sie ein Molekulargewicht oberhalb von 1.000 u aufweist.

[0034] Insbesondere bevorzugt zur Vermeidung von Punktdefekten aufgrund von an den Oberflächen von (ZM) adsorbierten Partikeln bei einer im Zuge einer nachfolgenden korrosionsschützenden Vorbehandlung erfolgenden Schichtaufbaus ist es, wenn der Anteil dispergierter partikulärer Bestandteile im wässrigen Mittel zur Konditionierung geringer als 1 Gew.-%, besonders bevorzugt geringer als 0,1 Gew.-%, insbesondere bevorzugt kleiner als 0,05 Gew.-% ist. Der dispergierte partikuläre Bestandteil des wässrigen Mittels ist derjenige Feststoffanteil, der nach Trocknung des Retentats einer Ultrafiltration eines definierten Teilvolumens der wässrigen Dispersion mit einer nominalen Ausschlussgrenze von 10 kD (NMWC, Nominal Molecular Weight Cut Off) verbleibt, insofern die Ultrafiltration unter Zuspewung von entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) so lange durchgeführt wird, bis im Filtrat eine Leitfähigkeit unterhalb von $10 \mu\text{Scm}^{-1}$ gemessen wird. Bezüglich der Builder hat sich herausgestellt, dass die zusätzliche Anwesenheit von Tensiden für die Benetzung der Bauteile mit dem wässrigen Mittel besonders vorteilhaft ist und im Zusammenspiel mit dem Builder zuverlässig eine homogen für eine nachfolgende Reinigung und/oder korrosionsschützende Vorbehandlung konditionierte (ZM) Oberfläche bereitgestellt wird. In diesem Kontext sind wiederum allgemein solche Tenside bevorzugt, die in der Vorreinigung im Verfahrensschritt i) Verwendung finden. Dies gilt sowohl hinsichtlich Qualität als auch der Quantität der Niotenside.

[0035] Insbesondere für wässrige Mittel enthaltend Builder, bei denen die Anionen der mehrprotonigen Brönstedt-Säure, die als Lewis-Base des Salzes der Lewis-Säure-Basen-Paare fungiert, ausgewählt sind aus Anionen der Kohlensäure, hat sich die Additivierung des wässrigen Mittels mit Tensiden, insbesondere Niotensiden, als vorteilhaft herausgestellt.

[0036] Als besonders bevorzugt im Zusammenwirken mit auf Anionen der Kohlensäure beruhenden Buildern haben sich Niotenside erwiesen, die ausgewählt sind aus

- vier- bis achtfach ethoxylierten oder propoxylierten C6-C12 Fettalkoholen,
- acht- bis zwölffach ethoxylierten C12-C18 Fettalkoholen,
- sechs- bis vierzehnfach propoxylierten C12-C18 Fettalkoholen, und/oder
- sechs- bis zehnfach ethoxy- und propoxylierten C12-C14 Fettalkoholen, die wiederum bevorzugt methyl-, butyl- oder benzyl-endgruppenverschlossen vorliegen.

[0037] In einer besonderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahren ist es bevorzugt, wenn die Tenside in beiden Verfahrensschritten i) und ii) identisch ausgewählt sind, da auf diese Weise die Bauteile ohne Spülschritt direkt, sozusagen nass-in-nass, aus der Vorreinigung in die Konditionierung überführt werden können.

[0038] Der pH-Wert des wässrigen Mittels zur Konditionierung liegt vorzugsweise oberhalb von 6,5, besonders bevorzugt ist das Mittel alkalisch eingestellt, jedoch mit der Maßgabe, dass ein starkes Anbeizen der metallischen Werkstoffe des Bauteils, insbesondere der Oberflächen von (ZM), idealerweise vermieden wird. Gleichzeitig soll das Verfahren geeignet zur Behandlung von Bauteilen sein, die aus verschiedenen metallischen Fertigungsmaterialien zusammengesetzt sind, insbesondere aus solchen, die neben schmelztauchverzinktem (ZM) Stahl auch aus Stahl und/oder Aluminium zusammengesetzt sind, beispielsweise Automobilkarosserien. Entsprechend ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn der pH-Wert des wässrigen Mittels zur Konditionierung nicht größer als 10,5, besonders bevorzugt nicht größer als 9,5, insbesondere bevorzugt nicht größer als 8,5 ist, jedoch vorzugsweise mindestens 7,5 beträgt.

[0039] Die Gesamtalkalität in Punkten des wässrigen Mittels zur Konditionierung beträgt vorzugsweise weniger als 30 Punkte, besonders bevorzugt weniger als 25 Punkte, jedoch vorzugsweise mindestens 10, besonders bevorzugt mindestens 15 Punkte. Darüber ist eine genügend große Pufferwirkung über den oder die im wässrige Mittel enthaltenen Builder hergestellt, die sich als vorteilhaft für die Konditionierung der schmelztauchverzinkten (ZM) Oberflächen herausgestellt hat. Gleichzeitig soll die freie Alkalität nicht solche Werte überschreiten, die dann dazu führen, dass ein zu starker Beizangriff resultiert, was sich insbesondere bei einer Applikation als dünner Flüssigkeitsfilm nachteilig erweisen und beispielsweise einen weiteren Spülschritt erfordern kann. Insofern sind wässrige Mittel zur Konditionierung bevorzugt deren freie Alkalität unterhalb von 10,0, besonders bevorzugt unterhalb von 8,0, ganz besonders bevorzugt unterhalb von 7,0 liegt. Die Gesamtalkalität bzw. freie Alkalität wird bestimmt, indem man 2 Gramm des wässrigen Mittels, verdünnt auf 50 ml, mit 0,1 n Salzsäure bis zu einem pH-Wert von 3,6 titriert. Der Verbrauch an Säurelösung in ml gibt die Punktzahl der Gesamtalkalität an.

[0040] Überraschenderweise kann sich die Art und

Weise der Applikation des wässrigen Mittels zusätzlich als selektiv für eine erfolgreiche Konditionierung bei einer Serienbehandlung von Bauteilen erweisen, da zu beobachten ist, dass die Benetzbarkeit der Oberflächen von (ZM) nach dem Durchlaufen des Verfahrensschritts ii) mit der behandelten Gesamtoberfläche zunehmend abfällt, insofern die Bauteile der Serie mit demselben Flüssigkeitsvolumen des Mittels zur Konditionierung behandelt werden, also regelmäßig dann, wenn die behandelte Oberfläche pro Volumen des Mittels kontinuierlich mit der Anzahl der behandelten Bauteile zunimmt, wie es beispielsweise in einer Tauchapplikation oder auch einer Spritzapplikation mit geschlossener Kreislaufführung des von den Bauteilen abgeflossenen Mittels üblicherweise der Fall ist. Die Ursache des Abfalls ist bisher nicht vollständig geklärt, jedoch ist anzunehmen, dass vom wässrigen Mittel aufgenommene Verunreinigungen und insbesondere durch Anbeizen der metallischen Substrate aufgenommene Salzfracht mit dem Verlust an herbeigeführter Benetzbarkeit der Oberflächen von (ZM) in einem kausalen Zusammenhang stehen.

[0041] Um den Abfall in der mit der Konditionierung der Oberflächen von (ZM) herbeigeführten Benetzbarkeit bei der Serienbehandlung entgegenzutreten, ist zunächst vorteilhaft, wenn das Mittel zur Konditionierung möglichst effektiv und ohne Überschussmenge auf die zu behandelnde Oberflächen aufgebracht wird. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt daher das In-Kontakt-Bringen der Oberflächen des verzinkten (ZM) Stahls der Bauteile im Verfahrensschritt ii) durch Ausgabe des wässrigen Mittels aus einem Vorrat derart, dass pro Quadratmeter der zu reinigenden und/oder vor Korrosion zu schützenden Bauteile der Serie, insbesondere pro Quadratmeter der in Kontakt zu bringenden Oberflächen von verzinktem (ZM) Stahl der zu reinigenden und/oder vor Korrosion zu schützenden Bauteile der Serie, nicht mehr als 1,00 Liter, vorzugsweise nicht mehr als 0,50 Liter, besonders bevorzugt nicht mehr als 0,20 Liter des wässrigen Mittels ausgegeben wird.

[0042] Im Zusammenhang mit dieser bevorzugten Ausführungsform und der flächenbezogenen Mengenausgabe des wässrigen Mittels gilt, dass die Fläche der zu reinigenden und/oder vor Korrosion zu schützenden Bauteile der Serie die Oberfläche desjenigen Polyeders mit 12 Flächen, vorzugsweise mit 6 Flächen, darstellt, und besonders bevorzugt desjenigen Quaders ist, der das Bauteil jeweils vollständig umfasst und dabei die kleinste Oberfläche aufweist, wobei jede Fläche des Polyeders das Bauteil in mindestens einem Punkt berührt. Ist das Bauteil eine Automobilkarosserie ist seine Fläche im Zusammenhang mit der flächenbezogenen Ausgabe des wässrigen Mittels zur Konditionierung vorzugsweise die desjenigen Quaders mit der geringsten Oberfläche, der die Automobilkarosserie vollständig umfasst, wobei jede Fläche des Quaders die Automobilkarosserie in mindestens einem Punkt berührt.

[0043] Die ausgegebene Menge des wässrigen Mittels

ist dabei aus ökonomischen Erwägungen möglichst effektiv auf die Oberflächen von (ZM) zu verteilen, ohne dass dieses nicht zur Benetzung beiträgt und beispielsweise gewährleistet ist, dass Flüssigkeitsvolumen nicht bereits unmittelbar nach dem Aufbringen wieder von den Oberflächen des Bauteils abfließt. Dementsprechend bevorzugt ist, wenn die Ausgabe des wässrigen Mittels zum In-Kontakt-Bringen im Verfahrensschritt ii) derart erfolgt, dass zumindest die Oberflächen des verzinkten (ZM) Stahls von einem Flüssigkeitsfilm des wässrigen Mittels bedeckt sind, wobei auf den Oberflächen des verzinkten (ZM) Stahls eine flächenbezogene Volumenaufgabe von vorzugsweise nicht mehr als 0,20 Liter, besonders bevorzugt nicht mehr als 0,10 Liter, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 0,07 Liter und insbesondere bevorzugt nicht mehr als 0,05 Liter resultiert. Die Volumenaufgabe bezieht sich hier nicht wie bei der Volumenausgabe auf die über Polyeder angenäherte Oberfläche des Bauteils, sondern auf die jeweilige tatsächliche geometrische Oberfläche, wobei die Volumenaufgabe durch Differenzwägung nach Abblasen des Flüssigkeitsfilms bestimmbar ist.

[0044] Für die entsprechend bevorzugte kontrollierte Ausgabe des wässrigen Mittels zur Konditionierung bzw. die entsprechend bevorzugte begrenzte Auftragsmenge des wässrigen Mittels auf den Oberflächen des verzinkten (ZM) Stahls ist vorteilhaft und daher weitergehend bevorzugt, wenn im Verfahrensschritt ii) die Ausgabe des wässrigen Mittels als Sprühregen (Spray), als Sprühnebel oder als Flüssigkeitsfilm, besonders bevorzugt als Sprühregen (Spray) und/oder Sprühnebel, insbesondere bevorzugt als Sprühnebel erfolgt. Das In-Kontakt-bringen des Mittels mit den Oberflächen des Bauteils als Sprühregen (Spray) und/oder Sprühnebel erfolgt mit im Stand der Technik etablierten Methoden zum Aufsprühen und Benebeln und kann lokal begrenzt mittels Sprühlanze und/oder das Bauteil teilweise umschließend mittels Sprühring, in dem eine Vielzahl von Zerstäuberdüsen eingebaut sein kann, vorgenommen werden. Die für die Ausgabe eines Sprühregens (Sprays) und/oder Sprühnebels einzusetzenden Sprühvorrichtungen sind beispielsweise Druckzerstäuber, Rotationszerstäuber oder Zweistoffzerstäuber. Ein Flüssigkeitsfilm kann im Direktauftragsverfahren je nach Komplexität und Geometrie der Bauteile der Serie mittels Walzen, Tücher, Bürsten, Pinsel oder ähnlichen Werkzeugen zum Auftragen von Flüssigkeiten auf das Bauteil aufgebracht werden.

[0045] Die erfindungsgemäß bevorzugte kontrollierte Beaufschlagung von wässrigem Mittel zur Konditionierung gelingt besonders effizient durch Einstellen eines Sprühregens, der gezielt auf die zu benetzenden Oberflächen gerichtet wird, und/oder durch Bereitstellen eines Sprühnebels, durch den das Bauteil samt Fördergestell transportiert wird und der bei gegebenen Volumenstrom über eine solche Transportstrecke realisiert ist, dass die zu benetzenden Oberflächen des Bauteils gerade mit einem geschlossenen Flüssigkeitsfilm beaufschlagt sind.

Hierüber ist eine äußerst effiziente Verfahrensführung entsprechend der zuvor beschriebenen bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens zugänglich, bei der das Ziel des Verfahrensschrittes ii), eine gute Benetzbarkeit der (ZM) Oberflächen über den gesamten Behandlungsprozess bei möglichst geringem Materialeinsatz zu gewährleisten, zuverlässig erreicht wird.

[0046] Um in etwa so viel wässriges Mittel zur Konditionierung auszugeben, wie für eine vollständige Ausbildung eines Flüssigkeitsfilms erforderlich ist, ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn das als Sprühregen (Spray) und/oder der Sprühnebel ausgegebene Mittel im Verfahrensschritt ii) eine mittlere Tröpfchengröße von weniger als 100 μm , besonders bevorzugt von weniger als 60 μm , insbesondere bevorzugt von weniger als 40 μm aufweist. Bei mittleren Tröpfchengrößen unterhalb von 40 μm ist das Mittel so stark zerstäubt, dass der Grenzbereich zu den Aerosolen überschritten ist und ein Sprühnebel vorliegt. Wird das Mittel weiter zerstäubt und die mittlere Tröpfchengröße verkleinert, halten sich die Tröpfchen zunehmen in der Schwebe und folgen nicht der Schwerkraft. Der in Schwebe gehaltene Sprühnebel wird dann durch den Transport des Bauteils durch die Sprühkammer mitbewegt und vom Bauteil zum Teil verdrängt, so dass ein gerichteter Niederschlag auf die zu benetzenden Oberflächen vereitelt und die Bauteiloberflächen weniger gleichmäßig von einem Flüssigkeitsfilm benetzt werden. Daher ist bevorzugt, wenn das ausgegebene Mittel zur Konditionierung im Verfahrensschritt ii) eine mittlere Tröpfchengröße aufweist, nicht weniger als 5 μm , besonders bevorzugt nicht weniger als 10 μm beträgt.

[0047] Ebenfalls vorteilhaft für die Ausbildung eines geschlossenen Flüssigkeitsfilms auf den in Kontakt zu bringenden Oberflächen der Bauteile ist es, wenn der Sprühregen (Spray) und/oder Sprühnebel des Mittels zur Konditionierung so ausgegeben wird, dass die mittlere Geschwindigkeit der Flüssigkeitströpfchen, die die mittlere Tröpfchengröße aufweisen, kleiner als 5 m/s, vorzugsweise kleiner als 2 m/s und besonders bevorzugt kleiner als 1 m/s ist. Dies gilt insbesondere für Sprühregen (Sprays) und/oder Sprühnebel, deren mittlere Tröpfchengröße bei weniger als 100 μm , besonders bevorzugt bei weniger als 60 μm , insbesondere bevorzugt bei weniger als 40 μm liegt.

[0048] Die mittlere Tröpfchengröße und mittlere Geschwindigkeit der Tröpfchen eines Sprühregens (Sprays) oder Sprühnebels wird erfindungsgemäß am Ort des geometrischen Schwerpunkts desjenigen das Bauteil umschließenden Polyeders bestimmt, der auch für die Bestimmung der pro Fläche des Bauteils ausgegebenen Menge des Mittels wie zuvor beschrieben herangezogen wird. Die Bestimmung kann mittels Lichtstreuung und der Phasen-Doppler-Anemometrie erfolgen.

[0049] Wie bereits beschrieben wird die im Verfahrensschritt ii) erzielte Benetzbarkeit der (ZM) Oberflä-

chen der Bauteile bei einer Serienbehandlung dann deutlich reduziert, wenn dasselbe Teilvolumen des wässrigen Mittels zur Konditionierung wiederholt mit den Oberflächen des Bauteils in Kontakt gebracht wird und nicht regelmäßig erneuert wird. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Verfahrensschritt ii) so ausgeführt, dass der Teil des zum In-Kontakt-Bringen ausgegebenen wässrigen Mittels, der nicht mit dem Bauteil in Kontakt gebracht wird, und beispielsweise als überschüssiges Spray auf zu Boden sinkt und dort aufgefangen wird, oder der bis zum In-Kontakt-Bringen mit einer wässrigen Lösung im Verfahrensschritt iii) nicht auf selbigen verbleibt, und beispielsweise von Bauteil abläuft und in der Sprühkammer verbleibt, verworfen wird. Ein Teil des Mittels zur Konditionierung gilt als "verworfen", wenn er nicht mehr zum In-Kontakt-Bringen vorgesehen ist und beispielsweise aus der Sprühkammer entfernt wird.

Behandlungsstufe iii) - Reinigung und/oder korrosionsschützende Vorbehandlung:

[0050] Der der Behandlungsstufe zur Konditionierung nachfolgende Verfahrensschritt iii) schließt die das Verfahren ab, indem die Reinigung und/oder korrosionsschützende Vorbehandlung vollendet bzw. vollzogen wird. Als Reinigung im Sinne dieses Verfahrensschrittes wird eine nasschemische Behandlung mit einer Reinigungslösung verstanden, in deren Folge metallische Oberflächen des Bauteils, aber zumindest die Oberflächen der schmelztauchverzinkten (ZM) Stahlschubstraten, von anhaftenden organischen Verunreinigungen befreit werden, so dass eine Kohlenstoff-Auflage von weniger als 0,10 g, vorzugsweise weniger als 0,05 g Kohlenstoff pro Quadratmeter der (ZM) Oberfläche der Bauteile, vorzugsweise pro Quadratmeter aller metallischen Oberflächen des Bauteils, resultiert. Geeignete Reinigungslösungen sind in Zusammenhang mit den Reinigungslösungen des Verfahrensschrittes i) beschrieben, so dass vorzugsweise auch die gleichen Tenside, insbesondere Niotenside, eingesetzt werden können. Eine Reinigung im Sinne des Verfahrensschrittes iii) schließt jedoch auch die Behandlung mit Reinigungslösungen ein, die aufgrund ihrer Beizreaktionen eine Umbildung der Oxidschichten der metallischen Oberflächen bewirken. Allerdings liegt dann keine Reinigung im Sinne des Verfahrensschrittes iii) vor, wenn in deren Folge eine Schichtauflage von mehr als 1 mg/m² mit metallischen oder halbmethallischen Fremdelementen bezogen auf die jeweiligen Elemente resultiert. In diesem Fall spricht der Fachmann von einer Konversionsschichtausbildung, die der korrosionsschützenden Vorbehandlung im Sinne der vorliegenden Erfindung zuzuschreiben ist, die entweder unmittelbar nach der Konditionierung oder ggf. nach der zuvor genannten Reinigung vorgenommen kann.

[0051] Als korrosionsschützende Vorbehandlung kommen im Kontext der vorliegenden Erfindung insbesondere Passivierungen mittels anorganischer Barriere-

schichten in Betracht, die entweder kristallin (Phosphatierung) oder amorph (Chromatierung, Konversionsbehandlung auf Basis Zr/Ti) sein können. Zu den anorganischen Passivierungen gehört auch die alkalische Passivierung in Gegenwart von Eisen-Ionen und ggf. weiterer gelöster Metall-Ionen der Elemente Kobalt, Nickel, Mangan und Molybdän wie sie beispielsweise in den Offenlegungsschriften DE und DE beschrieben sind.

[0052] Vorliegende Erfindung, die eine vollständige und dauerhafte Benetzbarkeit der (ZM) Oberflächen von Bauteilen gewährleistet, ist insbesondere für die sogenannten Dünnschichtpassivierungen von Vorteil, da eine ausbleibende oder unvollständige Benetzbarkeit der (ZM) Oberflächen oftmals einen schlechteren Korrosionsschutz bei dieser Passivierungsart bewirkt. Insofern sind für den Verfahrensschritt iii) solche korrosionsschützenden Vorbehandlungen bevorzugt, in deren Folge eine Schichtauflage von weniger als 200 mg/m² mit metallischen oder halbmethallischen Fremdelementen bezogen auf die jeweiligen Elemente resultiert.

[0053] Als solche Dünnschichtpassivierung kann eine chromhaltige oder vorzugsweise chromfreie Konversionsschicht als wässrige Behandlungslösung zur korrosionsschützenden Vorbehandlung im Verfahrensschritt iii) eingesetzt werden. Bevorzugte Konversionsschichtlösungen, mit denen die gemäß der vorliegenden Erfindung gereinigten und konditionierten Oberflächen der Bauteile der Serie behandelt werden können, basieren auf Hexafluorooxianionen der Elemente Zr, Ti, Hf und/oder Si.

[0054] Die Konversionsschichtlösungen enthaltend vorzugsweise zusätzlich gelöste Ionen der Metalle Molybdän, Kupfer, Bismut und/oder Mangan.

Bauteile der Serie:

[0055] Die Bauteile umfassen erfindungsgemäß den Werkstoff schmelztauchverzinkter (ZM) Stahl. Die Schmelztauchverzinkung (ZM) stellt dabei einen metallischen Überzug dar, der 1,5 bis 8 Gew.-% der Metalle Aluminium und Magnesium enthält, wobei der Anteil an Magnesium im metallischen Überzug bei vorzugsweise mindestens 0,2 Gew.-% liegt.

[0056] Das erfindungsgemäße Verfahren ist jedoch nicht auf die Anwendung auf schmelztauchverzinkten (ZM) Stahl beschränkt, so dass auch die gängigen von der Stahlindustrie bereitgestellten Substrate wie Stahl, insbesondere kaltgewalzter Stahl (CRS), sowie elektrolytisch verzinkter (ZE) oder feuerverzinkter (Z), legierungsverzinkter, insbesondere (ZF), (ZA), oder mit Aluminium überzogener (AZ), (AS) Stahl als weitere Bestandteile der Bauteile in Frage kommen. Auch Leichtmetalle wie Aluminium und Magnesium sowie deren Legierungen können im erfindungsgemäßen Verfahren zusammen mit dem schmelztauchverzinkten (ZM) Stahl des Bauteils behandelt und dabei gereinigt und/oder korrosionsschützend vorbehandelt werden.

[0057] Die unterschiedlichen Werkstoffe liegen im Bauteil regelmäßig in Form zugeschnittener, umgeform-

ter und durch Schweißen, Kleben und Bördeln zusammengefügt Flacherzeugnisse vor. Die Bauteile, die gemäß der vorliegenden Erfindung in Serie vorzubehandeln sind, sind vorzugsweise ausgewählt ist aus Automobilkarosserien oder Teilen davon, Wärmetauschern, Profilen, Rohren, Tanks oder Wannen.

[0058] Die erfindungsgemäß behandelten Bauteile können in einem dem Verfahrensschritt iii) nachfolgenden Prozessschritt mit einem organischem Decklacksystem, insbesondere einer Tauchlackierung, besonders bevorzugt einer kathodischen Elektrotauchlackierung zugeführt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung und/oder korrosionsschützenden Vorbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen in Serie, bei dem die Bauteile der Serie zumindest teilweise zusammengesetzt sind aus verzinktem (ZM) Stahl und bei dem die Bauteile der Serie jeweils die aufeinander folgenden Verfahrensschritte i) - iii) durchlaufen:

i) In-Kontakt-Bringen der Bauteile mit einer wässrigen Reinigungslösung mit einem pH-Wert größer als 7,0 enthaltend mindestens ein Tensid;

ii) In-Kontakt-Bringen zumindest der Oberflächen des verzinkten (ZM) Stahls der Bauteile mit einem wässrigen Mittel enthaltend mindestens einen Builder, der ein Salz eines Lewis-Säure-Basen-Paares darstellt, bei dem die Lewis-Säure ausgewählt ist aus Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} oder Al^{3+} und die Lewis-Base ausgewählt ist aus Anionen einer mehrprotonigen Brönstedt-Säure, sowie ggf. mindestens ein Tensid, wobei die Gesamtkonzentration der Builder mindestens 0,4 mol/kg, vorzugsweise mindestens 0,5 mol/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,6 mol/kg beträgt, jedoch vorzugsweise 2,0 mol/kg nicht überschreitet; und

iii) Reinigung durch In-Kontakt-Bringen mit einer weiteren wässrigen Reinigungslösung und/oder korrosionsschützende Vorbehandlung durch In-Kontakt-Bringen mit einer wässrigen Behandlungslösung einer ersten Stufe einer Konversionsbehandlung.

2. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das In-Kontakt-Bringen der Oberflächen des verzinkten (ZM) Stahls der Bauteile im Verfahrensschritt ii) durch Ausgabe des wässrigen Mittels aus einem Vorrat derart erfolgt, dass pro Quadratmeter der zu reinigenden und/oder vor Korrosion zu schützenden Bauteile der Serie, insbesondere pro Quadratmeter der in Kontakt zu bringenden Oberflächen

von verzinktem (ZM) Stahl der zu reinigenden und/oder vor Korrosion zu schützenden Bauteile der Serie, nicht mehr als 1,00 Liter, vorzugsweise nicht mehr als 0,50 Liter, besonders bevorzugt nicht mehr als 0,20 Liter des wässrigen Mittels ausgegeben wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Ausgabe des wässrigen Mittels zum In-Kontakt-Bringen im Verfahrensschritt ii) derart erfolgt, dass zumindest die Oberflächen des verzinkten (ZM) Stahls von einem Flüssigkeitsfilm des wässrigen Mittels bedeckt sind, wobei auf den Oberflächen des verzinkten (ZM) Stahls eine volumenbezogene Auflage pro Quadratmeter von vorzugsweise nicht mehr als 0,20 Liter, besonders bevorzugt nicht mehr als 0,10 Liter, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 0,07 Liter und insbesondere bevorzugt nicht mehr als 0,05 Liter resultiert.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der beiden der vorherigen Ansprüche 2 und 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Ausgabe des wässrigen Mittels im Verfahrensschritt ii) als Sprühregen, als Sprühnebel oder als Flüssigkeitsfilm, bevorzugt als Sprühregen und/oder Sprühnebel, besonders bevorzugt als Sprühnebel erfolgt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Sprühbenebelung mit einer durchschnittlichen Tröpfchengröße des ausgegebenen wässrigen Mittels von weniger als 100 μm , bevorzugt weniger als 60 μm , besonders bevorzugt weniger als 40 μm , jedoch vorzugsweise nicht weniger als 5 μm , besonders bevorzugt nicht weniger als 10 μm erfolgt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die durchschnittliche Geschwindigkeit der Tröpfchen in der Sprühbenebelung kleiner als 5 m/s, vorzugsweise kleiner als 2 m/s und besonders bevorzugt kleiner als 1 m/s ist.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche 2 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Verfahrensschritt ii) der Teil des zum In-Kontakt-Bringen ausgegebenen wässrigen Mittels, der nicht in Kontakt gebracht wird oder bis zum In-Kontakt-Bringen mit einer wässrigen Lösung im Verfahrensschritt iii) nicht auf selbigen verbleibt, verworfen wird.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Anionen der mehrprotonigen Brönstedt-Säure des Builders im wässrigen Mittel des Verfahrensschrittes ii) ausgewählt sind aus Anionen der Schwefelsäure, Phosphorsäure, Diphosphorsäure, Poly-

- phosphorsäure, Kohlensäure, bevorzugt aus Anionen der Phosphorsäure, Diphosphorsäure, Polyphosphorsäure, Kohlensäure, besonders bevorzugt aus Anionen der Kohlensäure, oder ausgewählt sind aus Anionen mehrbasiger Carbonsäuren, insbesondere Di- und Tricarbonsäuren, die wiederum bevorzugt in α -Stellung zu einer Carboxyl-Gruppe eine Hydroxyl-Gruppe aufweisen und insbesondere bevorzugt ausgewählt sind aus Zitronensäure und/oder Weinsäure.
9. Verfahren nach einem oder beiden der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Lewis-Säuren des Builders im wässrigen Mittel des Verfahrensschrittes ii) ausgewählt sind aus Na^+ , K^+ und/oder Mg^{2+} , bevorzugt ausgewählt sind aus Na^+ und/oder K^+ .
10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil anderer Lewis-Säuren, ausgenommen H^+ und NH_4^+ , bezogen auf die Gesamtheit der Lewis-Säuren ausgewählt aus Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} oder Al^{3+} im wässrigen Mittel des Verfahrensschrittes ii) weniger als 5,0 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 2,0 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 1,0 Gew.-%, insbesondere bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-% beträgt.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr, Ti, Hf, Ce, Cr im wässrigen Mittel des Verfahrensschrittes ii) jeweils geringer als 10 mg/kg, vorzugsweise geringer als 5 mg/kg, besonders bevorzugt geringer als 1 mg/kg bezogen auf das jeweilige Element ist.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an wasserlöslichen Verbindungen von Metallelementen, die ein positiveres Standardreduktionspotential als Eisen, vorzugsweise als Zink, aufweisen, im wässrigen Mittel des Verfahrensschrittes ii) jeweils geringer als 10 mg/kg, vorzugsweise geringer als 5 mg/kg, besonders bevorzugt geringer als 1 mg/kg bezogen auf das jeweilige Element ist.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil polymerer organischer Verbindungen im wässrigen Mittel des Verfahrensschrittes ii) kleiner als 1 Gew.-%, bevorzugt kleiner als 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner als 0,05 Gew.-% ist.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wässrige Mittel des Verfahrensschrittes i)
- und/oder des Verfahrensschrittes ii) mindestens ein Tensid ausgewählt aus Niotensiden enthält, vorzugsweise mit einem HLB-Wert von mindestens 8, besonders bevorzugt von mindestens 10, insbesondere bevorzugt von mindestens 12, jedoch vorzugsweise von nicht mehr als 18, besonders bevorzugt von nicht mehr als 16, wobei der Anteil der Tenside, vorzugsweise der Niotenside, im jeweiligen wässrigen Mittel der Verfahrensschritte i) und/oder ii) oberhalb von 0,01 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb von 0,10 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb von 0,20 Gew.-%, jedoch vorzugsweise nicht oberhalb von 2,00 Gew. % liegt.
15. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der pH-Wert des wässrigen Mittels im Verfahrensschritt ii) nicht größer als 10,5, vorzugsweise nicht größer als 9,5, besonders bevorzugt nicht größer als 8,5 ist, jedoch vorzugsweise mindestens 6,5, besonders bevorzugt mindestens 7,5 beträgt.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 21 19 6358

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)
A	CN 102 418 108 A (DALIAN SANDA AOKE CHEMISTRY CO LTD) 18. April 2012 (2012-04-18) * Absätze [0003] - [0011]; Beispiele 1,2 * -----	1-15	INV. C23G1/20 C23G3/00 C23C2/06 C23C2/26
A	CN 108 588 730 A (GUANGDONG REDSUNSTAR IND CO LTD) 28. September 2018 (2018-09-28) * Absätze [0005] - [0026]; Beispiele 1-3 * -----	1-15	C23G3/02 C23C22/34 C23C22/40 C23C22/44
A	CN 1 478 923 A (DONGFENG VEHICLE CORP [CN]) 3. März 2004 (2004-03-03) * Seite 3, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 29; Beispiele 1-5 * -----	1-15	C23C22/53 C23C22/73 ADD. C23C22/07 C23C22/24
A	RU 2 727 391 C1 (PUBLICHNOE AKTSIONERNOE OBNCHESTVO NOVOLIPETSKIY METALLURGICHESKIY KO) 21. Juli 2020 (2020-07-21) * Seite 5, Zeile 12 - Seite 7, Zeile 10; Beispiel 1 * -----	1-15	
A	EP 0 091 627 A2 (COLLARDIN GMBH GERHARD [DE]) 19. Oktober 1983 (1983-10-19) * Seite 6, Zeile 3 - Seite 9, Zeile 5; Beispiele 1,2 * -----	1-15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C23G C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 25. Februar 2022	Prüfer Panitz, J
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			

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

EP 21 19 6358

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.

25-02-2022

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CN 102418108 A	18-04-2012	KEINE	
CN 108588730 A	28-09-2018	KEINE	
CN 1478923 A	03-03-2004	KEINE	
RU 2727391 C1	21-07-2020	KEINE	
EP 0091627 A2	19-10-1983	DE 3213649 A1	27-10-1983
		EP 0091627 A2	19-10-1983
		JP S58189375 A	05-11-1983

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

- US 20160168683 A1 [0003]
- US 20160010216 A1 [0003]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Continuously Hot-Dip Coated Steel Strip and Sheet. Characteristic Properties 095 E. Wirtschaftsvereinigung Stahl, 2017 [0003]