

(19)



(11)

EP 4 283 012 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
29.11.2023 Patentblatt 2023/48

(21) Anmeldenummer: **22175373.4**

(22) Anmeldetag: **25.05.2022**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C23C 22/73 ^(2006.01) **C23G 1/18** ^(2006.01)
C23G 1/19 ^(2006.01) **C23G 1/20** ^(2006.01)
C23G 1/22 ^(2006.01) **C23C 22/34** ^(2006.01)
C11D 1/00 ^(2006.01) **C23C 2/26** ^(2006.01)
C23C 22/78 ^(2006.01) **C23C 22/62** ^(2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C23C 22/73; C11D 3/046; C11D 3/2086;
C11D 3/33; C11D 11/0029; C11D 11/0041;
C23C 2/26; C23C 22/34; C23C 22/62; C23C 22/78;
C23G 1/18; C23G 1/19; C23G 1/20; C23G 1/22

(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:
 • **WOLPERS, Michael**
40699 Erkrath (DE)
 • **KLAES, Sarah**
40597 Düsseldorf (DE)

(54) **VERFAHREN ZUR ALKALISCHEN REINIGUNG VON ZINK-MAGNESIUM-LEGIERTEM BANDSTAHL**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur nasschemischen Reinigung und Konditionierung von schmelztauchverzinktem (ZM) Stahl durch In-Kontakt-Bringen mit einer alkalischen, wässrigen Zusammensetzung enthaltend in Wasser gelöste Magnesium-Ionen und mindestens einen Komplexbildner. Ebenso ist ein Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung von Bandstahl mit ein- oder beidseitiger Schmelztauchverzinkung (ZM) umfasst, bei dem sich ei-

ner erfindungsgemäßen Reinigung eine nasschemische Konversionsbeschichtung und ein darauf erfolgreicher Lackschichtaufbau anschließt. Weiterhin ist eine für die Reinigung und nachfolgende korrosionsschützende Oberflächenbehandlung besonders geeignete alkalische, wässrige Zusammensetzung enthaltend sowohl Magnesium-Ionen als auch Eisen-Ionen sowie ein System von Komplexbildnern Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

EP 4 283 012 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur nasschemischen Reinigung und Konditionierung von schmelztauchverzinktem (ZM) Stahl durch In-Kontakt-Bringen mit einer alkalischen, wässrigen Zusammensetzung enthaltend in Wasser gelöste Magnesium-Ionen und mindestens einen Komplexbildner. Ebenso ist ein Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung von Bandstahl mit ein- oder beidseitiger Schmelztauchverzinkung (ZM) umfasst, bei dem sich einer erfindungsgemäßen Reinigung eine nasschemische Konversionsbeschichtung und ein darauf erfolgreicher Lackschichtaufbau anschließt. Weiterhin ist eine für die Reinigung und nachfolgende korrosionsschützende Oberflächenbehandlung besonders geeignete alkalische, wässrige Zusammensetzung enthaltend sowohl Magnesium-Ionen als auch Eisen-Ionen sowie ein System von Komplexbildnern Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[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 Deck- und Tauchlacken eine hervorragende Resistenz gegenüber korrosiver Delamination. Aufgrund 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 schmelztauchverzinkten (ZM) Stahl ein 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 optimales Korrosionsschutzverhalten oder die gewünschte Oberflächenfunktionalität zu berücksichtigen sind.

[0004] 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 notwendig für eine ausreichende Haftung zu einer nachträglich aufgetragenen Lackschicht sein kann. So berichtet die US 2016/0010216 A1, dass die weitgehende Entfernung von Magnesiumoxid in der oberflächennahen Oxidschicht von schmelztauchverzinktem (ZM) Bandstahl das Auftreten blasenförmiger Erhebungen im Decklack, das sogenannte "Blistering", effektiv zu unterdrücken vermag. Die US 2016/0010216 A1 schlägt hierfür eine mit der Entfettung einhergehende oder ihr nachfolgende Behandlung des Bandstahls mit einer neutralen oder alkalischen, wässrigen Zusammensetzung enthaltend einen starken Komplexbildner für Magnesium vor. Die vorgeschlagenen Komplexbildner sind ausgewählt aus organischen Säuren oder ihrer Salze und bevorzugt ausgewählt aus Glyzin und Diphosphorsäure. Gleichzeitig wird ein pH-Wert im Bereich von 7 - 11,5, insbesondere von 9 - 10, für eine ausreichende Entfernung der oxidischen Magnesium-Spezies von der Substratoberfläche empfohlen und damit eine mild-alkalische Reinigungsstufe.

[0005] Gegenüber diesem Stand der Technik stellt sich vorliegende Erfindung die Aufgabe, die in Bandvorbehandlungslinien etablierten, stark alkalischen Reiniger für die Behandlung von schmelztauchverzinktem (ZM) Bandstahl einsatzfähig zu machen, ohne Nachteile in der Lackadhäsion und insbesondere in Hinblick auf das Blistering in Kauf nehmen zu müssen. Stark alkalische Reiniger erbringen den technischen Vorteil, dass die Entfettung und Reinigung des Bandstahls in nur einer Behandlungsstufe vorgenommen werden kann. Demgegenüber muss bei mild-alkalischer Konditionierung, also Änderung der Oberflächenbeschaffenheit, der schmelztauchverzinkten (ZM) Oberflächen je nach Verschmutzungsgrad des Coils eine stark alkalische Entfettungsstufe zur Erzielung der gewünschten Oberflächengüte bei gleichzeitig guter Lackhaftung prozesstechnisch der Konditionierung vorangestellt werden. Ein weiterer Vorteil bei Einsatz stark alkalischer Reinigungs- und Entfettungsbäder besteht darin, dass aufgrund der hohen Beizrate für Aluminium, das Legierungsbestandteil und metallische Phase von Schmelztauchverzinkungen ist, die Coil-Coating-Linie auch problemlos mit anderen schmelztauchverzinkten Bandstahlsorten, bspw. (Z), beschickt werden kann, was die Ressourcen in der Vorbehandlung schont, sowie Vorlaufzeiten und Umstellungskosten bei der Bandbeschichtung verschiedener schmelztauchverzinkter Stahlsorten minimiert. Auch zum Aufgabenprofil der vorliegenden Erfindung gehört die notwendige Kompatibilität der Reinigung mit in der Vorbehandlungslinie aufgetragenen, amorphen anorganischen Konversionsbeschichten, die die Haftung von Primerbeschichtungen und damit auch die Resistenz von Decklacken gegenüber korrosiver Enthftung und Blistering nochmals deut-

lich steigern.

[0006] Es hat sich nun gezeigt, dass ein hervorragender Schutz gegenüber dem Blistering nach einer korrosionsschützender Vorbehandlung auf Basis einer stark alkalischen, der Konversionsbeschichtung vorgelagerten Reinigungsstufe dann möglich ist, wenn in der Reinigungsstufe eine Mindestmenge an Magnesium-Ionen und mindestens ein Komplexbildner zugegen ist. Unter diesen Bedingungen unterbleibt eine präferentielle Beize von Magnesium an der (ZM) Substratoberfläche und im Wege der alkalischen Beize wird zusätzlich Magnesium aus der wässrigen Phase an der schmelztauchverzinkten Oberfläche angereichert. Diese aktive Anreicherung von Magnesium auf der (ZM) Oberfläche ist nun überraschenderweise ursächlich für einen verbesserten Korrosionsschutz und Lackhaftung nach reinigender Vorbehandlung in einem stark alkalischen Medium.

[0007] Die vorliegende Erfindung betrifft demnach in einem ersten Aspekt ein Verfahren zur Reinigung und Konditionierung von schmelztauchverzinktem (ZM) Stahl durch In-Kontakt-Bringen mit einer alkalischen, wässrigen Zusammensetzung enthaltend mindestens 1,0 mmol/kg an in der wässrigen Phase gelösten Magnesium-Ionen sowie mindestens einen wasserlöslichen organischen Komplexbildner, wobei die freie Alkalität der Zusammensetzung in Punkten größer als 3,0 und der pH-Wert größer als 11,5 ist.

[0008] Eine Schmelztauchverzinkung (ZM) stellt im Kontext der vorliegenden Erfindung einen metallischen Überzug auf Stahl 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.

[0009] Die freie Alkalität oder Gesamtalkalität wird bestimmt, indem man 2 Gramm der wässrigen Zusammensetzung, verdünnt auf 50 ml, mit 0,1 n Salzsäure bis zu einem pH-Wert von 8,5 bzw. 3,6 titriert. Der Verbrauch an Säurelösung in ml gibt die Punktzahl der freien Alkalität bzw. der Gesamtalkalität an.

[0010] Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der Hydronium-Ionen Aktivität und kann mittels pH-sensitiver Glaselektroden nach Kalibration mit Standardpufferlösungen unmittelbar in einem Probevolumen der Zusammensetzung bestimmt werden.

[0011] Für eine ausreichend hohe Beizrate und Entfettungswirkung, die bei der Vorbehandlung von Flachbänderzeugnissen aufgrund der sehr kurzen Durchlaufzeiten durch entsprechende Bäder oder Sprühzonen besonders bedeutend für eine homogene Oberflächenkonditionierung und Reinigungsergebnis ist, ist erfindungsgemäß vorteilhaft, wenn die Gesamtalkalität in Punkten größer als 5,0 ist, besonders bevorzugt größer als 10,0, insbesondere bevorzugt größer als 12,0 ist. Aus demselben Grund ist vorteilhaft, wenn die freie Alkalität der Zusammensetzung in Punkten größer als 6,0, besonders bevorzugt größer als 8,0 eingestellt ist. Das Verhältnis von Gesamtalkalität zu freier Alkalität jeweils in Punkten

ist vorzugsweise kleiner als 3,0, besonders bevorzugt kleiner als 2,5, insbesondere kleiner als 2,2, um eine ausreichende Beize im kontinuierlichen Betrieb einer Vorbehandlungslinie sicherzustellen und ist daher eine wichtige prozesstechnische Regelgröße.

[0012] Der bevorzugte pH-Wert der Zusammensetzung im erfindungsgemäßen Verfahren liegt oberhalb von 12,0, vorzugsweise oberhalb von 12,5, so dass eine Oberflächenbelegung basierend auf Oxiden/Hydroxiden von Magnesium erhalten bleibt, während Oxide/Hydroxide und metallisches Aluminium der Schmelztauchverzinkung aktiv in Lösung gehen. Auf diese Weise wird bereits eine Anreicherung von Magnesium an der schmelztauchverzinkten Stahloberfläche und damit eine verbesserte Lackhaftung nach Primer und Decklackbeschichtung begünstigt. Vorzugsweise wird der pH-Wert der Zusammensetzung erfindungsgemäß so eingestellt, dass er kleiner als 13,5, besonders bevorzugt kleiner als 13,0 ist, um ein Überbeizen und damit verbundenen übermäßigen Materialabtrag einerseits und einen übermäßigen Eintrag von Zink-Ionen in die Vorbehandlungsstufen andererseits zu vermeiden.

[0013] Weiterhin erforderlich für einen ausreichenden Schutz vor dem Blistering von auf schmelztauchverzinkten (ZM) Stahl aufgebrachten organischen Deckschichten ist die Anwesenheit von in der wässrigen Phase der stark alkalischen Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Verfahrens gelösten Magnesium-Ionen. Hierbei zeigt sich, dass jeweils bezogen auf die Zusammensetzung mindestens 1,0 mmol/kg an Magnesium erforderlich ist, vorzugsweise mindestens 2,0 mmol/kg, besonders bevorzugt mindestens 3,0 mmol/kg, insbesondere bevorzugt mindestens 4,0 mmol/kg, um das Blistering nach Decklackbeschichtung effektiv zu unterdrücken. Es zeigt sich, dass in Anwesenheit der Magnesium-Ionen eine zusätzliche Schichtauflage an Magnesium auf der schmelztauchverzinkter Stahloberflächen ausbildet, die sich bei dem Material (ZM) als vorteilhaft für die Lackadhäsion erweist. Höhere Gehalte sind im stark alkalischen Medium auch in Anwesenheit des Komplexbildners nicht ausreichend stabilisiert bzw. bedürfen entsprechend hoher Anteile an Komplexbildner, erbringen aber keine signifikante Verbesserung der Adhäsion von nachträglich aufgebrachten Primern und Decklacken, so dass erfindungsgemäß bevorzugt ist, dass nicht mehr als 0,080 mol/kg, besonders bevorzugt nicht mehr als 0,020 mol/kg an in der wässrigen Phase gelösten Magnesium-Ionen jeweils bezogen auf die stark alkalische, wässrige Zusammensetzung enthalten sind.

[0014] Als Quelle für Magnesium-Ionen dienen jedwede wasserlöslichen Magnesiumsalze, allerdings sind Nitrate, Sulfate, Carbonate und/oder Salze von α -Hydroxycarbonsäuren, beispielsweise Glykolsäure, Milchsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Aldarsäuren, Aldonsäuren und/oder Glucoheptonsäure, besonders gut geeignet und daher bevorzugt.

[0015] Die im erfindungsgemäßen Verfahren zusätzlich auf der schmelztauchverzinkten (ZM) Oberfläche be-

wirkte Schichtauflage im Bereich einiger weniger Milligramm Magnesium pro Quadratmeter wird durch die Anwesenheit des Komplexbildners unterstützt und kann durch Auswahl bestimmter Komplexbildner zusätzlich erhöht werden, was sodann mit einer weiteren Optimierung der Adhäsion von auf dem (ZM) Substrat aufgetragenen organischen Deckschichten einhergeht.

[0016] Ein Komplexbildner im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Lewis-Base und organische Verbindung mit einer Molmasse von nicht mehr als 500 g/mol, die mindestens zwei funktionale Gruppen umfasst, die Heteroatome mit mindestens einem freien Elektronenpaar aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die mindestens zwei funktionalen Gruppen des in der alkalischen, wässrigen Zusammensetzung enthaltenen Komplexbildners ausgewählt aus Carbonsäure-, Phosphonsäure-, Phosphorsäure-, Amino- und/oder Hydroxyl-Gruppen mit der Maßgabe, dass Komplexbildner, die zumindest eine Amino- oder Hydroxyl-Gruppe enthalten, auch mindestens eine funktionale Gruppe ausgewählt aus einer Carbonsäure-, Phosphonsäure-, oder Phosphorsäure-Gruppe aufweisen. Der Komplexbildner ist in dieser bevorzugten Ausführungsform also immer eine Säure und kann im Kontext der vorliegenden Erfindung auch teilweise oder ganz in Form des korrespondierenden Salzes in der alkalischen, wässrigen Zusammensetzung enthalten oder ihr zugegeben sein.

[0017] Grundsätzlich vorteilhaft für die Ausbildung einer Schichtauflage an Magnesium ist es, wenn der Komplexbildner nur schwach komplexierend ist. Im erfindungsgemäßen Verfahren sind die Komplexbildner der alkalischen, wässrigen Zusammensetzung daher ausgewählt aus solchen mit einer Komplexbildungskonstante pK_L für Magnesium unterhalb von 2,0, vorzugsweise unterhalb von 1,5, besonders bevorzugt unterhalb von 1,0.

[0018] Der Begriff Komplexbildungskonstante pK_L ist im Rahmen der Anmeldung definiert als der dekadische Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten K_L der Komplexbildungsreaktion bei 25°C in Wasser, wobei sich die Gleichgewichtskonstante K_L der Komplexbildungsreaktion ergibt aus:

$$K_L = \frac{[MgL_n]}{[Mg][L]^n}$$

wobei $[MgL_n]$ die molare Gleichgewichtskonzentration des Magnesiumkomplexes, $[Mg]$ die molare Gleichgewichtskonzentration des Metallions, $[L]$ die molare Gleichgewichtskonzentration des Liganden und n diejenige Anzahl der im Komplex gebundenen Liganden ist, für die die höchste Komplexbildungskonstante pK_L für den jeweiligen Liganden resultiert.

[0019] Geeignete schwache Komplexbildner mit einem pK_L Wert unterhalb von 2,0 sind vorzugsweise α -Hydroxycarbonsäuren, die wiederum bevorzugt ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Glykolsäure, Milchsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Aldarsäuren, Aldon-

säuren und/oder Glucoheptonsäure, wobei besonders bevorzugt zumindest eine Aldonsäure, insbesondere Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure und ganz besonders bevorzugt Gluconsäure ausgewählt ist.

[0020] Werden im erfindungsgemäßen Verfahren in der alkalischen, wässrigen Zusammensetzung schwache Komplexbildner mit stärker komplexierenden kombiniert, wird die Belegung der schmelztauchverzinkter Stahloberflächen mit Magnesium überraschend verstärkt und dadurch auf (ZM) die Adhäsion zu Primer und Decklack weiter verbessert.

[0021] In bevorzugten Ausführungsformen ist daher zusätzlich zu dem mindestens einen zuvor genannten schwachen Komplexbildner für Magnesium mindestens ein weiterer Komplexbildner enthalten, der entweder

a) aus Di- und/oder Triphosphonsäuren, vorzugsweise aus Etidronsäure und/oder Aminotrimethylenphosphonsäure, besonders bevorzugt aus Aminotrimethylenphosphonsäure, oder

b) aus organischen Verbindungen mit mindestens drei Carboxyl-Gruppen und mindestens einer sekundären und/oder tertiären Amino-Gruppe, besonders bevorzugt aus β -Alanindiessigsäure, N-(1-Carboxyethyl)imino-diessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure und/oder Iminodibernsteinsäure, insbesondere bevorzugt aus Iminodibernsteinsäure,

ausgewählt ist.

[0022] Speziell bevorzugt hinsichtlich der Mengenverhältnisse und Anteil an Komplexbildnern in der alkalischen, wässrigen Zusammensetzung ist ein erfindungsgemäßes Verfahren, bei dem der Anteil der Komplexbildner in der Zusammensetzung mindestens 2,0 mmol/kg, besonders bevorzugt mindestens 4,0 mmol/kg, insbesondere bevorzugt mindestens 5,0 mmol/kg beträgt, jedoch der Gesamtanteil der Komplexbildner vorzugsweise nicht größer als 50 mmol/kg, besonders bevorzugt nicht größer als 40 mmol/kg, insbesondere bevorzugt nicht größer als 30 mmol/kg jeweils bezogen auf die Zusammensetzung ist. Dabei ist weiterhin bevorzugt, wenn der Anteil an Komplexbildnern mit einer Komplexbildungskonstante pK_L für Magnesium unterhalb von 2,0, insbesondere Aldonsäuren und/oder Glucoheptonsäure, bezogen auf den Gesamtanteil an Komplexbildner vorzugsweise mindestens 60 Mol.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Mol.-%, beträgt und insbesondere bevorzugt mindestens ein weiterer Komplexbildner ausgewählt aus einer der im vorherigen Absatz genannten Gruppen a) oder b) enthalten ist.

[0023] Ein solches bevorzugtes System an Komplexbildnern eignet sich in der alkalischen, wässrigen Zusammensetzung in besonderem Maße für eine ausreichende und homogene Oberflächenbelegung des schmelztauchverzinkten Stahl mit Magnesium. Im erfindungsge-

mäßigen Verfahren entsprechend konditionierte (ZM) Substrate, die korrosionsschützend vorbehandelt und mit einem Primer und Decklack beschichtet werden, zeigen eine hervorragende Adhäsion nach Umformung und auch nach Wochen der Auslagerung bei kondensierender Feuchtigkeit tritt kein Blistering auf.

[0024] Die Art des In-Kontakt-Bringens mit der alkalischen, wässrigen Zusammensetzung kann im erfindungsgemäßen Verfahren frei gewählt werden. Bevorzugt sind jedoch Tauch- und Spritzverfahren.

[0025] In einem zweiten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung daher auch ein Verfahren zur reinigenden und korrosionsschützenden Oberflächenbehandlung von Bandstahl, der entweder ein- oder beidseitig eine Schmelztauchverzinkung (ZM) aufweist, bei dem die schmelztauchverzinkte (ZM) Oberfläche des Bandstahls

i) ggf. zunächst entfettet wird;

ii) gemäß einem Verfahren zur Konditionierung und Reinigung, wie zuvor beschrieben, behandelt wird;

iii) anschließend eine Konversionsbeschichtung durch In-Kontakt-Bringen mit einer sauren, wässrigen Zusammensetzung enthaltend wasserlösliche Verbindungen der Elemente Zr, Ti und/oder Si erfolgt, wobei das wässrige Mittel vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von 1,0 bis 5,0 aufweist, und wobei das In-Kontakt-Bringen vorzugsweise durch Auftragen eines Nassfilms der Zusammensetzung erfolgt, insbesondere durch Aufsprühen/Abquetschen oder Aufwalzen, und der Nassfilm sodann aufgetrocknet wird; und

iv) anschließend entweder mit einem Decklack mit oder ohne vorheriger Primerbeschichtung oder einem Tauchlack, insbesondere Elektrotauchlack, versehen wird.

[0026] Die Prozessschritte i) - iv) sind aufeinanderfolgend, können jedoch von Zwischenschritten unterbrochen werden, die regelmäßig Spülschritte darstellen können, wobei Spülschritte dazu bestimmt sind, Aktivkomponenten aus einem unmittelbar vorausgegangenem nasschemischen Behandlungsschritt, die dem Bandstahl als Nassfilm anhaften und nicht aufzutrocknen sind, mittels einer Spüllösung von der Oberfläche des Bauteils möglichst weitgehend zu entfernen.

[0027] Die Konversionsbeschichtung im Verfahrensschritt iii) erfolgt mittels saurer, wässriger Zusammensetzungen, die eine amorphe oxidische/hydroxidische Beschichtung auf Basis der Elemente Zr, Ti und/oder Si herbeiführen und entsprechend in Wasser gelöste Verbindungen der Elemente Zr, Ti und/oder Si enthalten. Der Terminus "in Wasser gelöst" umfasst molekular gelöste Spezies und Verbindungen, die in wässriger Lösung dissoziieren und hydratisierte Ionen bilden.

[0028] Als wasserlösliche Verbindungen der Elemente Zr, Ti oder Si sind insbesondere deren Fluorosäuren geeignet. Typische Vertreter wasserlöslicher Verbindungen sind neben Hexafluorotitansäure (H_2TiF_6), Hexaflu-

orozirkonsäure (H_2ZrF_6) und Hexafluorokieselsäure (H_2SiF_6) sowie deren Salzen aber auch Titanyl-sulfat ($TiO(SO_4)$), Titanynitrat ($TiO(NO_3)_2$) und Ammoniumzirkoniumcarbonat ($(NH_4)_2ZrO(CO_3)_2$).

[0029] Als wasserlösliche Verbindungen des Elements Si sind zudem Organosilane geeignet, die jedoch bevorzugt zusätzlich zu einer oder mehrerer Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti enthalten sind. Derartige Organosilane weisen vorzugsweise mindestens einen hydrolysierbaren, aliphatischen Rest auf, der vorzugsweise ausgewählt ist aus Alkoxy-Gruppen mit vorzugsweise nicht mehr als 2 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt mindestens einen nicht hydrolysierbaren, aliphatischen Rest, der vorzugsweise ausgewählt ist aus Alkyl-Gruppen mit vorzugsweise nicht mehr als 6 Kohlenstoffatomen, die besonders bevorzugt zusätzlich mindestens eine primäre Amin-, Glycidyl- oder Hydroxyl-Gruppe aufweisen. Typische Vertreter dieser Organosilane sind (3-Glycidylpropyl)trimethoxysilan und 3-Aminopropyltriethoxysilan.

[0030] Eine Konversionsbeschichtung auf Basis der Fluorosäuren des Elements Ti ist im erfindungsgemäßen Verfahren nach dem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung in besonderem Maße bevorzugt, da derartige Schichten bei Ausbildung durch Auftrocknung ("dry-in-place" Verfahren) sich optimal ausbilden und im sauren, wässrigen Mittel eine hohe Kompatibilität für die Additivierung mit polymeren Bestandteilen, wie in der DE 102006039633 A1 beschrieben, aufweisen und daher eine besonders gute Lackhaftung vermitteln, so dass je nach Anforderungsprofil auf eine Primerbeschichtung im Schritt vi) verzichtet werden kann.

[0031] Üblicherweise sind die Schichtauflagen an Zr, Ti und/oder Si, insbesondere an Zr und/oder Ti, in Verfahren zur reinigenden und korrosionsschützenden Oberflächenbehandlung von Bandstahl in einem sehr engen Bereich einzustellen, da anderenfalls entweder die Auflage zu gering für einen anorganischen, vor Korrosion schützenden Lackhaftgrund ist, oder oberhalb eines tolerablen Schwellenwertes bereits eine deutliche Verschlechterung der Adhäsion zum Primer und Decklack vermittelt wird. Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist hingegen, dass ein breiteres Anwendungsfenster für die Konversionsbeschichtung zugänglich gemacht wird, da erst bei Schichtauflagen oberhalb von 20 mg/m^2 bezogen auf die Elemente Zr, Ti und/oder Si die Performance hinsichtlich Lackhaftung signifikant abfällt. Dementsprechend bevorzugt ist, dass das In-Kontakt-Bringen im Verfahrensschritt ii) für eine solche Dauer oder in einer solchen Auftragsmenge erfolgt, dass auf den schmelztauchverzinkten (ZM) Oberflächen des Bandstahls nach dem Trocknungsschritt iv) eine Schichtauflage an Zr, Ti und/oder Si von jeweils mindestens 1 mg/m^2 , besonders bevorzugt von jeweils mindestens 2 mg/m^2 bezogen auf das jeweilige Element, jedoch insgesamt vorzugsweise von nicht mehr als 20 mg/m^2 , besonders bevorzugt insgesamt nicht mehr als 12 mg/m^2 bezogen auf die Elemente Zr, Ti und/oder Si resultiert.

[0032] In einem letzten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung auch eine im Kontext der zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren besonders geeignete alkalische, wässrige Zusammensetzung zur Reinigung und Konditionierung von schmelztauchverzinktem (ZM) Stahl, die ein für die Ausbildung einer homogenen Schichtauflage an Magnesium optimiertes System an Komplexbildnern etabliert.

[0033] Diese erfindungsgemäße alkalische, wässrige Zusammensetzung besitzt eine freie Alkalität in Punkten von größer als 3,0 und einen pH-Wert von größer als 11,0 und enthält

a) mindestens 1,0 mmol/kg an in Wasser gelösten Magnesium-Ionen, und

c) ein System an Komplexbildnern bestehend aus mehr als 2,0 mmol/kg, vorzugsweise mehr als 5,0 mmol/kg, jedoch weniger als 50,0 mmol/kg, vorzugsweise weniger als 30,0 mmol/kg an Komplexbildnern mit einer Komplexbildungskonstante pK_L für Magnesium von kleiner als 2,0, vorzugsweise ausgewählt aus Glykolsäure, Milchsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Aldarsäuren, Aldonsäuren und/oder Glucoheptonsäure, besonders bevorzugt aus Aldonsäuren und/oder Glucoheptonsäure, insbesondere bevorzugt aus Gluconsäure, sowie

c1) mehr als 1,0 mmol/kg, jedoch weniger als 10,0 mmol/kg an mindestens einer Di- und/oder Triphosphonsäure, vorzugsweise Etidronsäure und/oder Aminotrimethylenphosphonsäure, besonders bevorzugt Aminotrimethylenphosphonsäure, und/oder

c2) mehr als 1,0 mmol/kg, jedoch weniger als 10,0 mmol/kg an mindestens einer organischen Verbindungen mit mindestens drei Carboxyl-Gruppen und mindestens einer sekundären und/oder tertiären Amino-Gruppe, vorzugsweise β -Alanindiessigsäure, N-(1-Carboxyethyl)iminodiessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrioltriessigsäure, Iminodibernsteinsäure, besonders bevorzugt Iminodibernsteinsäure.

[0034] Als bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung gelten alle diejenigen im Kontext mit dem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung genannten Varianten der alkalischen, wässrige Zusammensetzung zur Reinigung und Konditionierung als ebenso bevorzugt, insofern sie nicht explizit das System der Komplexbildner betreffen.

[0035] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann ebenso wie die erfindungsgemäßen Verfahren auch zur Konditionierung und Reinigung von allen weiteren schmelztauchverzinkten Stahlsorten eingesetzt werden, insbesondere feuerverzinkter (Z), legierungsverzinkter, speziell (ZF), (ZA), oder mit Aluminium überzogener (AZ), (AS) Stahl. Dies eröffnet die Möglichkeit

die Vorbehandlungsstufen einer Coil Coating Anlage mit eben diesen schmelztauchverzinkten Stahlsorten zu betreiben, ohne die jeweiligen Stufen, insbesondere die Reinigungs- und Entfettungsstufe, bei einem Wechsel der Bandstahlsorte, bspw. von (ZM) auf (Z) und umgekehrt, nasschemisch "umrüsten" zu müssen.

[0036] Allen die vorliegende Erfindung betreffenden Gegenständen und Aspekten, sei es das Verfahren zur Konditionierung und Reinigung oder das Verfahren zur reinigenden und korrosionsschützenden Oberflächenbehandlung oder die alkalische, wässrige Zusammensetzung zur Konditionierung und Reinigung selbst, ist gemein, dass die jeweilige alkalische, wässrige Zusammensetzung additiviert werden kann, aber bestimmte im folgenden genannte Zusatzstoffe einen negativen Effekt auf die Performanz der Konditionierung ausüben können und daher bevorzugt nicht oder nur in geringen Mengen enthalten sein sollten.

[0037] Hierzu gehören einige elektropositive Metall-Ionen, die sich bei Anwesenheit im alkalischen Milieu der Reinigung und Konditionierung in metallischen Form auf den schmelztauchverzinkten Stahl abscheiden und dabei die Ausbildung einer für die verbesserte Lackadhäsion erforderlichen Schichtauflage an Magnesium stören oder gar unterbinden können.

[0038] Dementsprechend bevorzugt ist für alle Gegenstände der vorliegenden Erfindung, dass der Anteil an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Ni oder Co, vorzugsweise der Anteil an wasserlöslichen Verbindungen von Metallelementen, die ein positiveres Standardreduktionspotential als Eisen aufweisen, in der Zusammensetzung jeweils geringer als 10 mg/kg, vorzugsweise geringer als 5 mg/kg, besonders bevorzugt geringer als 1 mg/kg jeweils als Anteil des Elements und bezogen auf die Zusammensetzung ist.

[0039] Die Anwesenheit von Eisen-Ionen kann jedoch die Ausbildung der Konversionsbeschichtung im Verfahrensschritt iii) des Verfahrens gemäß zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung auf den schmelztauchverzinkten Oberflächen verbessern, ohne einen negativen Effekt auf die Konditionierung und die Lackadhäsion auszuüben. Insofern enthält die alkalische, wässrige Zusammensetzung im Kontext aller Gegenstände der vorliegenden Erfindung vorzugsweise zusätzlich in Wasser gelöste Eisen-Ionen, vorzugsweise mindestens 0,4 mmol/kg, besonders bevorzugt mindestens 1,0 mmol/kg, ganz besonders bevorzugt mindestens 1,5 mmol/kg an Eisen-Ionen, jedoch vorzugsweise weniger als 0,040 mol/kg, ganz besonders bevorzugt weniger als 0,010 mol/kg an Eisen-Ionen jeweils bezogen auf die Zusammensetzung. Eine geeignete Quelle für in Wasser gelöste Eisen-Ionen sind wiederum die Nitrate, Sulfate, Carbonate und/oder Salze von α -Hydroxycarbonsäuren, beispielsweise Glykolsäure, Milchsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Aldarsäuren, Aldonsäuren und/oder Glucoheptonsäure.

[0040] Weiterhin nachteilig auf die Performanz der Konditionierung, sprich die gewünschte Oberflächenbe-

legung mit Magnesium, kann sich die Anwesenheit von Phosphaten auswirken, so dass deren Gesamtanteil umfassend Ortho-Phosphat und Metaphosphate wie Pyrophosphat in der alkalischen, wässrigen Zusammensetzung und im Kontext aller Gegenstände der vorliegenden Erfindung vorzugsweise geringer als 0,100 g/kg, besonders bevorzugt geringer als 0,050 g/kg, insbesondere bevorzugt kleiner als 0,010 g/kg und ganz besonders bevorzugt kleiner als 0,005 g/kg berechnet als PO₄ und bezogen auf die Zusammensetzung ist.

[0041] Ähnliches gilt für die Anwesenheit wasserdispersierbarer oder in Wasser gelöster polymerer organischer Verbindungen mit einer Molmasse oberhalb von 500 g/mol, die keine Tenside, vorzugsweise keine Niotenside sind, so dass deren Gesamtanteil in der alkalischen, wässrigen Zusammensetzung und im Kontext aller Gegenstände der vorliegenden Erfindung vorzugsweise geringer als 0,100 g/kg, besonders bevorzugt geringer als 0,050 g/kg, insbesondere bevorzugt kleiner als 0,010 g/kg und ganz besonders bevorzugt kleiner als 0,005 g/kg bezogen auf die Zusammensetzung ist.

[0042] Im Kontext aller Gegenstände der vorliegenden Erfindung geeignete Additive zur alkalischen, wässrigen Zusammensetzung zur Reinigung und Konditionierung sind jedoch Tenside. In bevorzugten Ausführungsformen enthält die alkalische, wässrige Zusammensetzung zusätzlich mindestens ein Tensid, das vorzugsweise ausgewählt ist aus Niotensiden, 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 Gesamtanteil der Tenside, vorzugsweise der Niotenside, vorzugsweise größer als 0,050 g/kg, besonders bevorzugt größer als 0,100 g/kg, insbesondere bevorzugt größer als 0,200 g/kg, jedoch der Gesamtanteil der Tenside vorzugsweise nicht oberhalb von 5,0 g/kg, besonders bevorzugt nicht oberhalb von 2,0 g/kg jeweils bezogen auf die Zusammensetzung beträgt. Der HLB-Wert (hydrophilic-lipophilic balance) berechnet sich wie folgt und kann auf einer 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

[0043] Stofflich sind solche Niotenside 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 da-

bei 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 additiviert, die ethoxyliert und/oder propoxyliert vorliegen, wobei die Anzahl der Alkylenoxid-Einheiten 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.

[0044] Hinsichtlich des lipophilen Bestandteils der zuvor genannten Niotenside sind solche alkoxylierten Alkylalkohole und/oder alkoxylierten Fettamine als Niotenside für die Additivierung 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.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung und Konditionierung von verzinktem (ZM) Stahl durch In-Kontakt-Bringen mit einer alkalischen, wässrigen Zusammensetzung enthaltend mindestens 1,0 mmol/kg an in der wässrigen Phase gelösten Magnesium-Ionen sowie mindestens einen wasserlöslichen organischen Komplexbildner, wobei die freie Alkalität der Zusammensetzung in Punkten größer als 3,0 und der pH-Wert größer als 11,5 ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gesamtalkalität in Punkten größer als 5,0 ist, vorzugsweise größer als 10,0, besonders bevorzugt größer als 12,0 ist, wobei das Verhältnis von Gesamtalkalität zu freier Alkalität jeweils in Punkten vorzugsweise kleiner als 3,0, vorzugsweise kleiner als 2,5 ist, besonders bevorzugt kleiner als 2,2 ist.
3. Verfahren nach einem oder beiden der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der pH-Wert der Zusammensetzung größer als 12,0, vorzugsweise größer als 12,5, jedoch vorzugsweise kleiner als 13,5, besonders bevorzugt kleiner als 13,0 ist.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an in der wässrigen Phase gelösten Magnesium-Ionen mindestens 2,0 mmol/kg, vorzug-

- weise mindestens 3,0 mmol/kg, besonders bevorzugt mindestens 4,0 mmol/kg, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 0,080 mol/kg, besonders bevorzugt nicht mehr als 0,020 mol/kg bezogen auf die Zusammensetzung beträgt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung zusätzlich in der wässrigen Phase gelöste Eisen-Ionen enthält, vorzugsweise mindestens 0,4 mmol/kg an Eisen-Ionen, besonders bevorzugt mindestens 1,0 mmol/kg, ganz besonders bevorzugt mindestens 1,5 mmol/kg, jedoch vorzugsweise weniger als 0,040 mol/kg, ganz besonders bevorzugt weniger als 0,010 mol/kg an Eisen-Ionen.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Komplexbildner ausgewählt ist aus Komplexbildnern mit einer Komplexbildungskonstante pK_L für Magnesium unterhalb von 2,0, vorzugsweise unterhalb von 1,5, besonders bevorzugt unterhalb von 1,0, die vorzugsweise ausgewählt sind aus α -Hydroxycarbonsäuren, die wiederum vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Glykolsäure, Milchsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Aldarsäuren, Aldonsäuren und/oder Glucoheptonsäure, wobei vorzugsweise zumindest eine Aldonsäure, insbesondere Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure und ganz besonders bevorzugt Gluconsäure ausgewählt ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** zusätzlich mindestens ein weiterer Komplexbildner enthalten ist, der ausgewählt ist aus Di- und/oder Triphosphonsäuren, vorzugsweise aus Etidronsäure und/oder Aminotrimethylenphosphonsäure, besonders bevorzugt aus Aminotrimethylenphosphonsäure.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** zusätzlich mindestens ein weiterer Komplexbildner enthalten ist, der ausgewählt ist aus organischen Verbindungen mit mindestens drei Carboxyl-Gruppen und mindestens einer sekundären und/oder tertiären Amino-Gruppe, der wiederum vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus β -Alanindiessigsäure, N-(1-Carboxyethyl)imino-diessigsäure, Iminodibernsteinsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, vorzugsweise aus Iminodibernsteinsäure.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil der Komplexbildner in der Zusammensetzung mindestens 2,0 mmol/kg, bevorzugt mindestens 4,0 mmol/kg, besonders bevorzugt mindestens 5,0 mmol/kg beträgt, jedoch der Gesamtanteil der Komplexbildner vorzugsweise nicht größer als 50 mmol/kg, besonders bevorzugt nicht größer als 40 mmol/kg, insbesondere bevorzugt nicht größer als 30 mmol/kg jeweils bezogen auf die Zusammensetzung ist, wobei der Anteil an Komplexbildnern mit einer Komplexbildungskonstante pK_L für Magnesium unterhalb von 2,0, insbesondere Aldonsäuren und/oder Glucoheptonsäure, bezogen auf den Gesamtanteil an Komplexbildner vorzugsweise mindestens 60 Mol.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Mol.-%, beträgt und insbesondere bevorzugt mindestens ein weiterer Komplexbildner ausgewählt aus einer der Gruppen gemäß Anspruch 7 oder 8 enthalten ist.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung zusätzlich mindestens ein Tensid enthält, das vorzugsweise ausgewählt ist aus Niotensiden, 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 Gesamtanteil der Tenside, vorzugsweise der Niotenside, größer als 0,050 g/kg, vorzugsweise größer als 0,100 g/kg, besonders bevorzugt größer als 0,200 g/kg, jedoch der Gesamtanteil der Tenside vorzugsweise nicht oberhalb von 5,0 g/kg, besonders bevorzugt nicht oberhalb von 2,0 g/kg jeweils bezogen auf die Zusammensetzung beträgt.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Ni oder Co, vorzugsweise der Anteil an wasserlöslichen Verbindungen von Metallelementen, die ein positiveres Standardreduktionspotential als Eisen aufweisen, in der Zusammensetzung jeweils geringer als 10 mg/kg, vorzugsweise geringer als 5 mg/kg, besonders bevorzugt geringer als 1 mg/kg jeweils als Anteil des Elements und bezogen auf die Zusammensetzung ist.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gesamtanteil an in Wasser gelösten Phosphaten in der Zusammensetzung kleiner als 0,100 g/kg, vorzugsweise kleiner als 0,050 g/kg, besonders bevorzugt kleiner als 0,010 g/kg und insbesondere bevorzugt kleiner als 0,005 g/kg berechnet als Menge PO_4 und bezogen auf die Zusammensetzung ist.
13. Verfahren zur reinigenden und korrosionsschützenden Oberflächenbehandlung von Bandstahl, der entweder ein- oder beidseitig eine Schmelztauchverzinkung (ZM) aufweist, bei dem die schmelztauchver-

zinkte (ZM) Oberfläche des Flachbänderzeugnisses

- i) ggf. zunächst entfettet wird;
- ii) gemäß einem Verfahren der vorherigen Ansprüche behandelt wird; 5
- ii) anschließend eine Konversionsbeschichtung durch In-Kontakt-Bringen mit einem sauren, wässrigen Zusammensetzung enthaltend wasserlösliche Verbindungen der Elemente Zr, Ti und/oder Si erfolgt, wobei die Zusammensetzung vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von 1,0 bis 5,0 aufweist, und besonders bevorzugt eine Menge freies Fluorid enthält, und wobei das In-Kontakt-Bringen vorzugsweise durch Auftragen eines Nassfilms der Zusammensetzung erfolgt, insbesondere durch Aufsprühen/Abquetschen oder Aufwalzen, und der Nassfilm sodann aufgetrocknet wird; und 10
- v) anschließend entweder mit einem Decklack mit oder ohne vorheriger Primerbeschichtung oder einem Tauchlack, insbesondere Elektrotauchlack, versehen wird. 15

14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** das im Verfahrensschritt ii) das In-Kontakt-Bringen für eine solche Dauer oder in einer solchen Auftragsmenge erfolgt, dass auf den schmelztauchverzinkten (ZM) Oberflächen des Bandstahls nach dem Trocknungsschritt iv) eine Schichtauflage an Zr, Ti und/oder Si von jeweils mindestens 1 mg/m², vorzugsweise jeweils mindestens 2 mg/m² bezogen auf das jeweilige Element, jedoch insgesamt vorzugsweise nicht mehr als 20 mg/m², besonders bevorzugt insgesamt nicht mehr als 12 mg/m² bezogen auf die Elemente Zr, Ti und/oder Si resultiert. 25

15. Alkalische, wässrige Zusammensetzung, deren freie Alkalität in Punkten größer als 3,0 und deren pH-Wert größer als 11,0 ist, enthaltend 40

- a) mindestens 1,0 mmol/kg an in Wasser gelösten Magnesium-Ionen, und
- c) ein System an Komplexbildnern bestehend aus mehr als 2,0 mmol/kg, vorzugsweise mehr als 5,0 mmol/kg, jedoch weniger als 50,0 mmol/kg, vorzugsweise weniger als 30,0 mmol/kg an Komplexbildnern mit einer Komplexbildungskonstante pK_L für Magnesium von kleiner als 2,0, vorzugsweise ausgewählt aus Glykolsäure, Milchsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Aldarsäuren, Aldonsäuren und/oder Glucoheptonsäure, besonders bevorzugt aus Aldonsäuren und/oder Glucoheptonsäure, insbesondere bevorzugt aus Gluconsäure, sowie 45

c1) mehr als 1,0 mmol/kg, jedoch weniger als 10,0 mmol/kg an mindestens einer Di-

und/oder Triphosphonsäure, vorzugsweise Etidronsäure und/oder Aminotrimethylenphosphonsäure, besonders bevorzugt Aminotrimethylenphosphonsäure, und/oder c2) mehr als 1,0 mmol/kg, jedoch weniger als 10,0 mmol/kg an mindestens einer organischen Verbindungen mit mindestens drei Carboxyl-Gruppen und mindestens einer sekundären und/oder tertiären Amino-Gruppe, vorzugsweise β -Alanindiessigsäure, N-(1-Carboxyethyl)iminodiessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Ethylen-diamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodibernsteinsäure, besonders bevorzugt Iminodibernsteinsäure.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 22 17 5373

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 2016/010216 A1 (ALLELY CHRISTIAN [FR] ET AL) 14. Januar 2016 (2016-01-14) * Absätze [0012] - [0014], [0020], [0041], [0073], [0081], [0089] * * Zusammenfassung * * Tabelle * -----	1-9, 11-14	INV. C23C22/73 C23G1/18 C23G1/19 C23G1/20 C23G1/22 C23C22/34
X	US 7 741 262 B2 (ECOLAB INC [US]) 22. Juni 2010 (2010-06-22) * Tabelle F * * Spalte 13, Zeilen 1-11 * * Beispiele 2, 3 * -----	1-12	C11D1/00 C23C2/26 C23C22/78 C23C22/62
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C23C C23G C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 4. November 2022	Prüfer Lange, Ronny
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : 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	

1
EPO FORM 1503 03.82 (F04C03)



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.

40

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:

45

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:

50

1-14

55

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).



**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT
DER ERFINDUNG
ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung

EP 22 17 5373

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: 1-14

Erfinderische Idee I betrifft ein Verfahren zur Reinigung und Konditionierung von verzinktem Stahl durch In-Kontakt-Bringen mit einer alkalischen, wässrigen Zusammensetzung enthaltend mindestens 1,0 mmol/kg an in der wässrigen Phase gelösten Magnesium-Ionen sowie mindestens einen wasserlöslichen organischen Komplexbildner, wobei die freie Alkalität der Zusammensetzung in Punkten größer als 3,0 und der pH-Wert größer als 11,5 ist.

2. Anspruch: 15

Erfinderische Idee II betrifft eine alkalische, wässrige Zusammensetzung, deren freie Alkalität in Punkten größer als 3,0 und deren pH-Wert größer als 11,0 ist, enthaltend) mindestens 1,0 mmol/kg an in Wasser gelösten Magnesium-Ionen, und c) ein System an Komplexbildnern bestehend aus mehr als 2,0 mmol/kg, vorzugsweise mehr als 5,0 mmol/kg, jedoch weniger als 50,0 mmol/kg, vorzugsweise weniger als 30,0 mmol/kg an Komplexbildnern mit einer Komplexbildungskonstante pK_L für Magnesium von kleiner als 2,0, vorzugsweise ausgewählt aus Glykolsäure, Milchsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Aldarsäuren, Aldonsäuren und/oder Glucoheptonsäure, besonders bevorzugt aus Aldonsäuren und/oder Glucoheptonsäure, insbesondere bevorzugt aus Gluconsäure, sowie c1) mehr als 1,0 mmol/kg, jedoch weniger als 10,0 mmol/kg an mindestens einer Di- und/oder Triphosphonsäure, vorzugsweise Etidronsäure und/oder Aminotrimethylenphosphonsäure, besonders bevorzugt Aminotrimethylenphosphonsäure, und/oder c2) mehr als 1,0 mmol/kg, jedoch weniger als 10,0 mmol/kg an mindestens einer organischen Verbindungen mit mindestens drei Carboxyl-Gruppen und mindestens einer sekundären und/oder tertiären Amino-Gruppe, vorzugsweise ?-Alanindiessigsäure, N-(1-Carboxyethyl)iminodiessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodibernsteinsäure, besonders bevorzugt Iminodibernsteinsäure.

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

EP 22 17 5373

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04-11-2022

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2016010216 A1	14-01-2016	BR 112015019688 A2	18-07-2017
		CA 2900704 A1	21-08-2014
		EP 2956563 A1	23-12-2015
		ES 2739399 T3	30-01-2020
		PL 2956563 T3	31-10-2019
		US 2016010216 A1	14-01-2016
		WO 2014125117 A1	21-08-2014
		WO 2014125173 A1	21-08-2014
		ZA 201505394 B	28-09-2016

US 7741262 B2	22-06-2010	AU 2008247433 A1	13-11-2008
		AU 2008247438 A1	13-11-2008
		AU 2008247445 A1	13-11-2008
		AU 2008247450 A1	13-11-2008
		BR PI0810513 A2	04-08-2020
		BR PI0810587 A2	29-10-2014
		BR PI0810765 A2	29-10-2014
		BR PI0811473 A2	04-11-2014
		CA 2681674 A1	13-11-2008
		CA 2681676 A1	13-11-2008
		CA 2681890 A1	13-11-2008
		CA 2681893 A1	13-11-2008
		CN 101675152 A	17-03-2010
		CN 101675153 A	17-03-2010
		CN 101675182 A	17-03-2010
		CN 101688157 A	31-03-2010
		EP 2142627 A2	13-01-2010
		EP 2142628 A2	13-01-2010
		EP 2144986 A2	20-01-2010
		EP 2145032 A2	20-01-2010
		EP 3153570 A1	12-04-2017
		ES 2618291 T3	21-06-2017
		ES 2723751 T3	30-08-2019
		JP 5563444 B2	30-07-2014
		JP 5587765 B2	10-09-2014
		JP 5592252 B2	17-09-2014
		JP 2010525944 A	29-07-2010
		JP 2010526187 A	29-07-2010
		JP 2010526188 A	29-07-2010
		JP 2010526212 A	29-07-2010
KR 20100017651 A	16-02-2010		
NZ 579857 A	31-03-2011		
US 2008274928 A1	06-11-2008		
US 2008274930 A1	06-11-2008		
US 2008274932 A1	06-11-2008		
US 2008274933 A1	06-11-2008		

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

55

Seite 1 von 2

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

EP 22 17 5373

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04-11-2022

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
			US 2008274939 A1	06-11-2008
			US 2008276967 A1	13-11-2008
			US 2008280800 A1	13-11-2008
15			US 2008287334 A1	20-11-2008
			US 2008287335 A1	20-11-2008
			US 2008300160 A1	04-12-2008
			US 2009149363 A1	11-06-2009
			US 2010173820 A1	08-07-2010
			US 2010234262 A1	16-09-2010
20			US 2011160114 A1	30-06-2011
			US 2011301072 A1	08-12-2011
			WO 2008137769 A1	13-11-2008
			WO 2008137773 A1	13-11-2008
			WO 2008137782 A2	13-11-2008
25			WO 2008137785 A2	13-11-2008
			WO 2008137790 A2	13-11-2008
			WO 2008137796 A1	13-11-2008
			WO 2008137797 A2	13-11-2008
			WO 2008137798 A2	13-11-2008
			WO 2008137800 A1	13-11-2008
30			WO 2008137802 A2	13-11-2008

35				
40				
45				
50				

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

55

Seite 2 von 2

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 20160010216 A1 [0004]
- DE 102006039633 A1 [0030]