



(11) **EP 4 442 858 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
09.10.2024 Patentblatt 2024/41

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C23C 22/34^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **23166979.7**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C23C 22/34

(22) Anmeldetag: **06.04.2023**

(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 ME MK MT NL
NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

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

(72) Erfinder:
• **Hohagen, Silvia
45147 Essen (DE)**
• **Bongartz, Nils
42781 Haan (DE)**
• **Bektas, Turgay
59500 Çerkezköy / Tekirdag (TR)**

(54) **ZUSAMMENSETZUNG FÜR DIE KORROSIONSSCHÜTZENDE VORBEHANDLUNG UND
REINIGUNG VON METALLOBERFLÄCHEN IN EINEM VERFAHRENSSCHRITT**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung der metallischen Oberflächen von Bauteilen, die zumindest teilweise auch Oberflächen von Eisen aufweisen, wobei saure wässrige Zusammensetzungen enthaltend wasserlösliche Verbindungen sowohl der Elemente Zr und/oder Ti als auch des Elements Si zum Einsatz kommen. Die im Verfahren verwendete saure wässrige Zusammensetzung kann durch Zugabe oberflächenaktiver Substanzen reinigend eingestellt werden, so dass auch mit Ölen und

Ziehfetten verschmutzte Metalloberflächen im erfindungsgemäßen Verfahren in einem Verfahrensschritt erfolgreich korrosionsschützend vorbehandelt werden können. Ferner umfasst vorliegende Erfindung eine saure wässrige Zusammensetzung, die in besonderem Maße geeignet ist, aus Flacherzeugnissen geformte Bauteile, die zumindest auch Oberflächen von Eisen aufweisen, in einem Verfahrensschritt zu reinigen und mit einer gut überlackierbaren Korrosionsschutzbeschichtung zu versehen.

EP 4 442 858 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung der metallischen Oberflächen von Bauteilen, die zumindest teilweise auch Oberflächen von Eisen aufweisen, wobei saure wässrige Zusammensetzungen enthaltend wasserlösliche Verbindungen sowohl der Elemente Zr und/oder Ti als auch des Elements Si zum Einsatz kommen. Die im Verfahren verwendete saure wässrige Zusammensetzung kann durch Zugabe oberflächenaktiver Substanzen reinigend eingestellt werden, so dass auch mit Ölen und Ziehfetten verschmutzte Metalloberflächen im erfindungsgemäßen Verfahren in einem Verfahrensschritt erfolgreich korrosionsschützend vorbehandelt werden können. Ferner umfasst vorliegende Erfindung eine saure wässrige Zusammensetzung, die in besonderem Maße geeignet ist, aus Flacherzeugnissen geformte Bauteile, die zumindest auch Oberflächen von Eisen aufweisen, in einem Verfahrensschritt zu reinigen und mit einer gut überlackierbaren Korrosionsschutzbeschichtung zu versehen.

[0002] Eine Konversionsbeschichtung wird oft vor dem Aufbringen einer schützenden und/oder dekorativen Beschichtung, wie einem Lack, auf Metallsubstrate, insbesondere metallische Bauteile enthaltend die Werkstoffe Eisen, Zink und/oder Aluminium, aufgebracht. Die industrielle Beschichtung einer Vielzahl von Bauteilen erfordert eine Vorbehandlung in Serie, bei der jedes Bauteil verschiedene Behandlungsstufen in vorgegebener Reihenfolge durchläuft. Eine solche Vorbehandlung in Serie umfasst üblicherweise die voneinander getrennten Verfahrensstufen der Reinigung und der Vorbehandlung sowie ggf. der Lackierung, wobei auf jede Verfahrensstufe regelmäßig ein Spülschritt zur Entfernung von Aktivkomponenten aus der vorangegangenen Verfahrensstufe folgt. Der Schritt der nasschemischen Reinigung der Bauteile ist häufig in Abhängigkeit vom Substrat und der Art der Verschmutzung zu konfektionieren, wobei eine Vielzahl beizender alkalischer oder saurer Reiniger als auch Neutralreiniger zur Verfügung steht, um die Bauteile von üblichen Verunreinigungen wie Korrosionsschutzölen, Schneidölen und Kühlschmierstoffen zu befreien und deren metallische Oberflächen für die nachfolgende nasschemische Vorbehandlung zu konditionieren.

[0003] Mittlerweile im industriellen Maßstab häufig durchgeführte Konversionsbehandlungen, die auf einen temporären Korrosionsschutz und die Bereitstellung eines geeigneten Lackhaftgrund abzielen, versehen die Metalloberflächen mit amorphen anorganischen Beschichtungen auf Basis der Elemente Zr und/oder Ti. Derartige Konversionsbehandlungen, die zu genannten Zweck nasschemisch Schichtauflagen von 1-100 mg/m² bezogen auf die vorgenannten Elemente erzeugen können, besitzen den Vorteil gegenüber konventionellen zum Teil kristallinen Konversionsschichten auf Basis von Phosphaten, weniger Aktivkomponenten zu verbrauchen

und damit ressourcenschonender sowie anlagentechnisch aufgrund einer geringeren Anzahl an Verfahrensstufen effizienter zu sein und phosphatfrei formuliert werden zu können.

[0004] Des Weiteren sind im Stand der Technik auch Verfahren zur Konversionsbehandlung beschrieben, in denen in einem einzigen Verfahrensschritt sowohl eine Reinigung des Bauteils als auch die Konversion der Metalloberflächen des Bauteils erfolgt. Eine solche Verfahrensführung ist anlagen- und verfahrenstechnisch höchst vorteilhaft, da weniger Systembecken zur Verfügung gestellt werden müssen und weniger Badparameter zu kontrollieren sind. Gleichzeitig werden üblicherweise weniger Prozesschemikalien erforderlich sein, um in einem Systembecken sowohl die Reinigung als auch die korrosionsschützende Behandlung der Metalloberflächen zu bewerkstelligen. Ein weiterer wirtschaftlicher Vorteil wird dadurch realisiert, dass in einem integrierten Verfahren auf zumindest eine Spülstufe verzichtet werden kann und damit weniger Abwasser aufzubereiten ist.

[0005] Dementsprechend offenbart die EP 3336219 A1 ein solches integriertes Verfahren, bei dem die Bauteile mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung enthaltend neben wasserlöslichen Verbindungen Zr und/oder Ti, die eine Konversion der Metalloberflächen und die Ausbildung einer Passivschicht herbeiführen, organische Verbindungen einerseits ausgewählt aus aliphatischen Diolen und andererseits ausgewählt aus aliphatischen gesättigten Polyhydroxyverbindungen. Derartige Zusammensetzungen eignen sich gut um im Zusammenspiel mit oberflächenaktiven Substanzen in integrierten Verfahren in einem Verfahrensschritt eingesetzt werden zu können. Weiterhin wird bei Verwendung dieser Zusammensetzungen eine deutlich abgesenkte Behandlungstemperatur von unterhalb von 40 °C ermöglicht, was zum einen hinsichtlich des reduzierten Energiebedarfs einer solchen Vorbehandlungsanlage als auch zur Unterdrückung von Flugrost bei Bauteilen, die auch Oberflächen von Eisen aufweisen, von großem Vorteil ist.

[0006] Gegenüber diesem Stand der Technik stellt sich die vorliegende Erfindung die Aufgabe, zuvor beschriebene Verfahren weiterzuentwickeln, so dass eine integrierte Fahrweise, also Reinigung und Konversionsschichtbildung in einem Verfahrensschritt, bei Applikationstemperaturen deutlich unter 40 °C zuverlässiger als bisher möglich ist. Weiterhin erforderlich ist, dass im integrierten Verfahren Bauteile, die Oberflächen der Werkstoffe Eisen, Zink und Aluminium aufweisen, also in Multimetallbauweise gefertigt sind, zuverlässig mit einer homogenen, gut überlackierbaren Konversionsschicht versehen werden können, wobei die Flugrostbildung auf den Oberflächen von Eisen, die ein Problem für die korrosive Delamination nach dem Lackschichtaufbau darstellt, zu unterbinden ist. Es muss also eine hohe Performanz hinsichtlich Korrosionsschutz und Überlackierbarkeit der im integrierten Verfahren erzeugten Konversionsschicht gewährleistet sein. Hinsichtlich der Beurteilung der Über-

lackierbarkeit ist insbesondere auf die Elektrotauchlackierung abzustellen und darauf, dass homogene, gut anhaftende Schichtüberzüge mit gleichmäßiger Schichtdicke und gutem Umgriffsverhalten erzielt werden. Ein besonderes Interesse besteht auch darin, eine Zusammensetzung zur Reinigung und Konversionsschichtbildung bereitzustellen, die in der Lage sind, zuverlässig von mit Ölen und Fetten aus vorhergehenden Fertigungsschritten verschmutzte Oberflächen bei niedriger Applikationstemperatur zu entfernen und gleichzeitig homogene, fest anhaftende und defektfreie Konversionsschichten auf den Oberflächen der Metalle Zink, Eisen und Aluminium auszubilden, die zudem hervorragend elektrotauchlackiert werden können.

[0007] Erfindungsgemäß wird diesem Aufgabenspektrum ein Verfahren gerecht, bei dem zur korrosionsschützenden Vorbehandlung der metallischen Oberflächen von Bauteilen, die zumindest teilweise Oberflächen des Metalls Eisen darstellen, die Bauteile mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht werden, die

- a) mindestens 0,10 mmol/kg an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti,
- b) eine Menge an wasserlöslichen Verbindungen des Elements Si berechnet als Menge Si, die zugleich eine Quelle für freies Fluorid darstellen, und
- c) ggf. mindestens eine oberflächenaktive Substanz enthält.

[0008] Die gemäß vorliegender Erfindung behandelten Bauteile können alle beliebig geformten und ausgestalteten räumlichen Gebilde sein, die einem Fabrikationsprozess entstammen, insbesondere auch Halbzeuge wie Bänder, Bleche, Stangen, Rohre, etc. und insbesondere auch aus diesen Halbzeugen, speziell Flacherzeugnissen, geformte Bauteile mit komplexer Geometrie sowie Verbundkonstruktionen zusammengefügt aus vorgenannten Halbzeugen, wobei die Halbzeuge üblicherweise durch Kleben, Schweißen und/oder Bördeln zur Verbundkonstruktion miteinander verbunden sind und aus unterschiedlichen Werkstoffen bestehen können.

[0009] Eine metallische Oberfläche im Sinne der vorliegenden Erfindung ist jede von einem metallischen Werkstoff gebildete Oberfläche. Eine Oberfläche des Metalls Eisen wird demgemäß von metallischen Werkstoffen gebildet, die überwiegend aus den Element Eisen bestehen. Dies ist der Fall, wenn der atomare Anteil des Elements Eisen im jeweiligen die metallische Oberfläche bildenden Werkstoff größer als 50 at.-% ist.

[0010] Im erfindungsgemäßen Verfahren werden fest anhaftende und homogene anorganische Konversionsschichtüberzüge bestehend aus einer Oxiden und Hydroxiden der Elemente Silizium und Zirkonium und/oder Titan erzeugt, die auf Oberflächen von Eisen beständig gegenüber Flugrostbildung sind. Die saure wässrige Zusammensetzung ist ebenso geeignet, um auf den Oberflächen der Metalle Eisen und Zink zufriedenstellende,

d.h. gut überlackierbare, Konversionsschichten auszubilden, so dass das erfindungsgemäße Verfahren gut geeignet ist, um Bauteile bestehend aus einem entsprechenden Materialmix korrosionsschützend vorzubehandeln. Insbesondere kann die saure wässrige Zusammensetzung reinigend eingestellt werden, indem oberflächenaktive Substanzen additiviert werden, ohne dass Einbußen hinsichtlich der Ausbildung der Konversionsschichtüberzüge feststellbar sind. Vielmehr kann bei Verwendung von Niotensiden regelmäßig eine Verbesserung des Umgriffsverhaltens bei einer nachfolgenden Elektrotauchlackierung festgestellt werden.

[0011] Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich demnach hervorragend für eine integrierte Reinigung und Konversionsbehandlung, die in einem Verfahrensschritt und mit nur einem Systemtank bewerkstelligt werden kann. Ein Systemtank ist verfahrenstechnisch gesehen, das Behältnis, in dem die saure wässrige Zusammensetzung zum In-Kontakt-Bringen mit den Oberflächen des Bauteils bevorratet wird. Das In-Kontakt-Bringen im erfindungsgemäßen Verfahren kann dabei im Systemtank, bspw. durch Eintauchen oder Besprühen, oder außerhalb des Systemtanks erfolgen, indem ein Volumenteil der sauren wässrigen Zusammensetzung aus dem Systemtank ausgespeist und auf die Oberflächen eines oder mehrerer Bauteile aufgebracht wird, dann üblicherweise mittels Sprühapplikation. Im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt ist das In-Kontakt-Bringen der Bauteile durch Eintauchen in einen Systemtank bevorratend die saure wässrige Zusammensetzung.

[0012] Vorteilhaft für einen ausreichenden Korrosionsschutz und Lackhaftgrund und daher bevorzugt ist, wenn im erfindungsgemäßen Verfahren Schichtauflagen an Zr und/oder Ti von insgesamt mindestens 0,05 mmol/m², besonders bevorzugt von mindestens 0,10 mmol/m² bezogen auf diese Elemente erzielt werden, insbesondere auf den Oberflächen des Metall Eisen. Für das Erzielen einer bevorzugten Mindestschichtauflage von 0,05 mmol/m² innerhalb verfahrensüblicher Behandlungszeiten, also Kontaktzeiten mit der sauren wässrigen Zusammensetzung im Bereich von 10 bis 300 Sekunden, ist vorteilhaft und ebenso bevorzugt, wenn das molare Verhältnis von wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti zu wasserlöslichen Verbindungen des Elements Si bezogen auf die jeweiligen Elemente in der sauren wässrigen Zusammensetzung größer als 0,5, besonders bevorzugt größer als 1,0 ist.

[0013] Der Fachmann weiß grundsätzlich, dass er über die Konzentration der die Konversion herbeiführenden Aktivkomponenten in der sauren wässrigen Zusammensetzung steuern kann, dass die Mindestschichtauflage an Zr und/oder Ti je nach Verfahrensbedingungen, sprich Applikationsart, -dauer und -temperatur, erzielt wird. Im erfindungsgemäßen Verfahren können zuverlässig ausreichende hohe Schichtgewichte unter üblichen Verfahrensbedingungen realisiert werden, wenn die saure wässrige Zusammensetzung mindestens 0,10 mmol/kg, vorzugsweise mindestens 0,50 mmol/kg, be-

sonders bevorzugt mindestens 1,0 mmol/kg, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 10,0 mmol/kg, besonders bevorzugt nicht mehr als 5,0 mmol/kg an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti enthält.

[0014] Geeignete wasserlösliche Verbindungen von Zr und/oder Ti, die in der sauren wässrigen Zusammensetzung im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt enthalten sind, sind ausgewählt aus Verbindungen, deren Löslichkeit bei 30 °C in entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) mindestens 10 g/kg beträgt, und wiederum vorzugsweise ausgewählt aus Titanyl Nitrat, Titanylsulfat, Ammoniumzirkonium(IV)carbonat sowie die Fluorosäuren und jeweiligen wasserlöslichen Salze der Elemente Zr und Ti. Ausgesprochen effektiv für die Konversionsschichtbildung, und daher erfindungsgemäß bevorzugt, sind wasserlösliche Verbindungen des Elements Zr, besonders bevorzugt Ammoniumzirkoniumcarbonat und/oder die Fluorosäuren des Elements Zr und die jeweiligen wasserlöslichen Salze, insbesondere bevorzugt Hexafluorozirkonsäure sowie deren Ammonium-, Alkali- und/oder Erdalkalisalze.

[0015] Die Anwesenheit von mindestens einer wasserlöslichen Verbindung des Elements Silizium, die zugleich eine Quelle für freies Fluorid darstellt ist essenziell für die Eigenart der Konversionsbeschichtung die Eisenoberflächen der Bauteile besonders gut gegen Flugrostbildung zu schützen und zugleich auf den Oberflächen der Metalle Zink und Aluminium homogene gut vor Korrosion schützende Dünnschichten auszubilden. In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das molare Verhältnis von wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti zu wasserlöslichen Verbindungen des Elements Si bezogen auf die jeweiligen Elemente in der sauren wässrigen Zusammensetzung daher kleiner als 5,0, besonders bevorzugt kleiner als 3,0, insbesondere bevorzugt kleiner als 2,0, um eine ausreichende Menge an Silizium in der Konversionsbeschichtung sicherzustellen.

[0016] Im Kontext der vorliegenden Erfindung ist eine wasserlösliche Verbindung des Elements Silizium dann zugleich eine Quelle für freies Fluorid, wenn in einer 0,1 Gew.-% wässrigen Lösung der wasserlöslichen Verbindung bei 30 °C ein Gehalt von mindestens 5 mg/kg an freiem Fluorid nach Einstellung auf einem pH-Wert von 4,0 mittels verdünnter Lösungen von Natronlauge oder Salpetersäure bestimmt werden kann. Der Anteil an freiem Fluorid kann mittels ionenselektiver Glaselektrode potentiometrisch und nach Zwei-Punkte-Kalibration gegenüber geeigneter Pufferlösungen mit definiertem Gehalt an freiem Fluorid bestimmt werden. Bevorzugt ist die wasserlösliche Verbindung des Elements Si, die zugleich eine Quelle für freies Fluorid darstellt, ausgewählt aus Fluorokomplexen, besonders bevorzugt aus Hexafluorokieselsäure sowie deren Ammonium-, Alkali- und/oder Erdalkalisalze. Die Menge an wasserlöslichen Verbindung des Elements Silizium, die zugleich eine Quelle für freies Fluorid darstellen, liegt vorzugsweise bei insgesamt mindestens 0,05 mmol/kg, besonders bevorzugt

mindestens 0,10 mmol/kg, jedoch vorzugsweise bei nicht mehr als 10,0 mmol/kg berechnet als Menge Si.

[0017] Die Anwesenheit von freiem Fluorid in der sauren wässrigen Zusammensetzung erhöht den Beizangriff an den Metalloberflächen und ist speziell bei Bauteilen mit Oberflächen von Aluminium notwendig für eine ausreichende Konversionsschichtbildung. Im erfindungsgemäßen Verfahren ist daher für eine erhöhte Kinetik der Schichtbildung vorteilhaft und bevorzugt, wenn die Menge an freiem Fluorid in der sauren wässrigen Zusammensetzung mindestens 5 mg/kg, besonders bevorzugt mindestens 10 mg/kg und ganz besonders bevorzugt mindestens 20 mg/kg beträgt, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 200 mg/kg, besonders bevorzugt nicht mehr als 150 mg/kg enthalten sind, da anderenfalls die entstehende Konversionsschicht partiell korrodiert und insgesamt weniger kompakte Dünnschichten resultieren, die dann weniger wirkungsvoll vor Flugrostbildung schützen. Der freie Fluorid-Gehalt wird unmittelbar in der sauren wässrigen Zusammensetzung bei 30 °C bestimmt

[0018] Wie bereits erörtert ist eine Schichtauflage von Zr und/oder Ti von mindestens 0,05 mmol/kg nach dem Durchlaufen des erfindungsgemäßen Verfahrens auf den Oberflächen der Metalle des Bauteils vorteilhaft für ausreichenden Korrosionsschutz und Lackhaftung bspw. nach Elektrotauchlackierung der Bauteile. Andererseits kann es vorteilhaft sein, die Schichtauflage von Zr und/oder Ti zu begrenzen, da höhere Schichtauflagen häufig nur über einen stärkeren Beizabtrag und bezogen auf die Aktivkomponenten höher konzentrierter saurer wässriger Zusammensetzungen zugänglich sind. Die höhere Schichtauflage geht oftmals nicht mehr mit einer Verbesserung der korrosionsschützenden Eigenschaften der Konversionsschicht einher und kann sogar eine Verschlechterung im Korrosionsschutz bewirken, wenn die gesteigerte Schichtauflage nur noch über den Zusatz größerer Mengen an freiem Fluorid freisetzenden Verbindungen erreicht werden kann. Im erfindungsgemäßen Verfahren ist daher bevorzugt, wenn die Schichtauflage an Zr und/oder Ti insgesamt nicht 1,00 mmol/m², besonders bevorzugt nicht 0,60 mmol/m² bezogen auf diese Elemente überschreitet, insbesondere gilt dies für die Schichtauflage auf den Oberflächen des Metalls Eisen.

[0019] Die saure wässrige Zusammensetzung kann in einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zusätzlich Magnesium- und/oder Kalzium-Ionen enthalten. Die Anwesenheit dieser Kationen wirkt sich positiv auf den Korrosionsschutz aus und trägt dazu bei, die Neigung zur korrosiven Delamination eines nachfolgend aufgetragenen Lacksystems zu verringern, insbesondere für den Fall, dass die Bauteile zusätzlich Oberflächen des Metalls Zink aufweisen. Weiterhin bevorzugt in diesem Zusammenhang ist, dass die Magnesium- und/oder Kalzium-Ionen in einer solchen Menge enthalten sind, dass das molare Verhältnis von wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti zu Magnesium- und/oder Kalzium-Ionen kleiner als 5,0, vorzugsweise kleiner als 4,0, besonders bevorzugt kleiner

als 3,0 ist, um einen ausreichenden Effekt sicher zu stellen, jedoch vorzugsweise größer als 0,5, besonders bevorzugt größer als 1,0 ist, um die Kinetik der Konversionsschichtbildung nicht negativ zu beeinflussen.

[0020] Der pH-Wert der sauren wässrigen Zusammensetzung ist vorzugsweise kleiner als 6,0, besonders bevorzugt kleiner als 5,5, um eine ausreichende Beizwirkung auf die Eisenoberflächen des Bauteils ausüben zu können, jedoch vorzugsweise größer als 3,5, besonders bevorzugt größer als 4,0, ganz besonders bevorzugt größer als 4,5. Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der Hydronium-Ionen Aktivität und wird im Rahmen der Erfindung mittels kalibrierter pH-sensitiver Glaselektrode unmittelbar in der sauren wässrigen Zusammensetzung bei 30 °C bestimmt.

[0021] Für eine integrierte Fahrweise des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei der in einem Verfahrensschritt sowohl eine Reinigung der Oberflächen der Bauteile als auch eine Korrosionsschützende Vorbehandlung zumindest der Oberflächen des Metalls Eisen in Form der Konversionsbeschichtung zu erfolgen hat, ist die Anwesenheit oberflächenaktiver Substanzen erforderlich, ohne die eine ausreichende bis vollständige Entfernung von Verschmutzungen, die aus vorausgehenden Fertigungsschritten auf den Bauteiloberflächen anhaften, nicht möglich wäre.

[0022] Die oberflächenaktiven Substanzen in der sauren wässrigen Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Verfahrens können im integrierten erfindungsgemäßen Verfahren ausgewählt sein aus Aniontensiden, Kationtensiden, zwitterionischen Tensiden und Niotensiden, wobei die Verwendung von Niotensiden unter anderem wegen ihrer guten emulgierenden Eigenschaften bei niedrigen Applikationstemperaturen, aber auch wegen ihrer Verträglichkeit mit den Badbestandteilen einer nachfolgenden Elektrotauchlackierung bevorzugt ist. Unter Verträglichkeit ist hier das Ausbleiben von Ausfällungen im Tauchlackbad zu verstehen. Diese Verträglichkeit der oberflächenaktiven Substanzen mit Badbestandteilen der Elektrotauchlackierung ist zu berücksichtigen, da das Überschieben von Bestandteilen aus dem Systemtank der integrierten Reinigung und Konversionsbehandlung in die nachfolgende Elektrotauchlackierung, insbesondere bei der korrosionsschützenden Beschichtung stark schöpfender Bauteile, auch bei ein oder mehreren zwischengeschalteten Spülstufen nicht gänzlich verhindert werden kann.

[0023] Überraschenderweise hat sich aber auch herausgestellt, dass Niotenside als Bestandteile der integrierten Reinigung und Konversionsbehandlung das Umgriffsverhalten des Tauchlackes positiv beeinflussen. In diesem Zusammenhang sind allgemein solche Niotenside bevorzugt, deren HLB-Wert (Hydrophilic-Lipophilic-Balance) zumindest 8,0, besonders bevorzugt zumindest 10,0, insbesondere bevorzugt zumindest 12,0 ist, jedoch besonders bevorzugt nicht mehr als 18,0, insbesondere bevorzugt nicht mehr als 16,0 beträgt.

[0024] Der HLB-Wert dient zur quantitativen Klassifi-

zierung von Niotensiden entsprechend ihrer inneren molekularen Struktur, wobei eine Aufgliederung des Niotensids in eine lipophile und eine hydrophile Gruppe vorgenommen wird. Der HLB-Wert gemäß vorliegender Erfindung berechnet sich nach folgender Formel 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

[0025] Stofflich sind solche Niotenside in der sauren wässrigen Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur weiteren Verbesserung des Umgriffs des Tauchlackes bevorzugt, die ausgewählt sind aus alkoxylierten Fettalkoholen, alkoxylierten Fettaminen und/oder Alkylpolyglycosiden, besonders bevorzugt aus alkoxylierten Fettalkoholen und/oder alkoxylierten Fettaminen, insbesondere bevorzugt aus alkoxylierten Fettalkoholen. Die alkoxylierten Fettalkohole und/oder alkoxylierten Fettamine sind dabei vorzugsweise endgruppenverschlossen, besonders bevorzugt mit einer Alkyl-Gruppe, die wiederum vorzugsweise nicht mehr als 8 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt nicht mehr als 4 Kohlenstoffatome aufweist.

[0026] Besonders bevorzugt sind solche alkoxylierten Fettalkohole und/oder alkoxylierten Fettamine als Niotenside im Systemtank der integrierten Reinigung und Konversionsbehandlung enthalten, die ethoxyliert und/oder propoxyliert vorliegen, wobei die Anzahl der Alkylenoxid-Einheiten vorzugsweise insgesamt nicht größer als 20, besonders bevorzugt nicht größer als 16 ist, aber besonders bevorzugt zumindest 4, insbesondere bevorzugt zumindest 8 beträgt.

[0027] Hinsichtlich des lipophilen Bestandteils der zuvor genannten Niotenside sind solche alkoxylierten Fettalkohole und/oder alkoxylierten Fettamine als Niotenside in der sauren wässrigen Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt, deren Alkyl-Gruppe gesättigt und vorzugsweise unverzweigt ist, wobei die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Alkyl-Gruppe vorzugsweise mindestens 6, besonders bevorzugt mindestens 8, insbesondere bevorzugt mindestens 10 beträgt, aber vorzugsweise nicht größer als 24, besonders bevorzugt nicht größer als 20, insbesondere bevorzugt nicht größer als 16 ist.

[0028] Insgesamt zeigt sich, dass länger-kettige Niotenside für eine Verbesserung des Umgriffsverhaltens einer nachfolgenden Elektrotauchlackierung zu bevorzugen sind, so dass in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens solche alkoxylierten Fettalkohole und/oder alkoxylierten Fettamine, insbesondere die alkoxylierten Fettalkohole, bevorzugt sind, deren lipophile Alkyl-Gruppe zumindest 10 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt zumindest 12 Kohlenstoffatome umfasst, wobei die längste Kohlen-

stoffkette in der Alkyl-Gruppe aus zumindest 8 Kohlenstoffatomen besteht und ein HLB-Wert im Bereich von 12 bis 16 realisiert vorliegt.

[0029] Bevorzugte Vertreter der alkoxylierten Fettalkohole sind als Bestandteil der sauren wässrigen Zusammensetzung in erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise ausgewählt aus

- vier- bis achtfach ethoxylierten oder propoxylierten C6-C12 Fettalkoholen,
- acht- bis sechzehnfach ethoxylierten C12-C18 Fettalkoholen,
- sechs- bis vierzehnfach propoxylierten C12-C18 Fettalkoholen,
- vier- bis achtfach ethoxy- und propoxylierten C12 C18 Fettalkoholen,

die wiederum methyl-, butyl- oder benzyl-endgruppenverschlossen vorliegen können.

[0030] Die Gesamtmenge der eingesetzten oberflächenaktiven Substanzen, insbesondere der Niotenside, beträgt im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise mindestens 1,0 g/kg, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 20,0 g/kg.

[0031] Ferner hat sich als positiv für die Lackhaftung nachfolgend aufgebracht organischer herausgestellt, wenn bei der integrierten Fahrweise des erfindungsgemäßen Verfahrens sogenannte hydrotrope Verbindungen enthalten sind, die dann im Zusammenwirken mit den oberflächenaktiven Substanzen, insbesondere den zuvor beschriebenen Niotensiden, eine weitergehende Verbesserung erbringen. Hydrotrope Verbindungen sind dem Fachmann als lösungsvermittelnde Substanzen in Tensidmischungen allgemein bekannt und können entsprechend auch im erfindungsgemäßen Verfahren additiviert werden. In besonderem Maße bevorzugt ist der additierte Hydrotrop ausgewählt aus Alkylsulfonsäuren mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen, aber nicht mehr als 10 Kohlenstoffatomen im aliphatischen Rest, Benzolsulfonsäuren, Naphthalensulfonsäuren, Alkylbenzolsulfonsäuren mit nicht mehr als 6 Kohlenstoffatomen im aliphatischen Rest, insbesondere bevorzugt aus p-Cumolsulfonsäure, sowie aus deren jeweiligen wasserlöslichen Salzen. Die Gesamtmenge der Hydrotopen ausgewählt aus Alkylsulfonsäuren in der sauren wässrigen Zusammensetzung beträgt vorzugsweise mindestens 0,1 g/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,3 g/kg, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,5 g/kg.

[0032] Die Anwesenheit bestimmter Substanzen kann sich aber auch negativ auf die Performanz des erfindungsgemäßen Verfahrens auswirken oder ist aus umwelthygienischen Gründen zu vermeiden. So ist zu regelmäßig zu vermeiden, dass Verbindungen additiviert sind, die Phosphate freisetzen, deren Eintrag sowohl eine intensivere Abwasseraufbereitung erforderlich macht als auch in die Zusammensetzung der Konversionsbeschichtung eingreift, die unerwünscht ist. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Ver-

fahrens enthält die saure wässrige Zusammensetzung insgesamt weniger als 100 mg/kg, besonders bevorzugt weniger als 10 mg/kg, insbesondere bevorzugt weniger als 1 mg/kg an in Wasser gelösten Phosphaten berechnet als PO_4 .

[0033] Aus ähnlichen Erwägungsgründen ist die Anwesenheit von Siliziumorganischen Verbindungen unerwünscht, insbesondere hydrolysierbare Organosilane, die in hydrolysierter Form zum Bestandteil der Konversionsbeschichtung werden, erbringen keine nennenswerten Vorteile, erhöhen jedoch die Komplexität des Verfahrens hinsichtlich Prozesskontrolle, insbesondere bei integrierter Fahrweise, die auch die Reinigung der Bauteile im selben Verfahrensschritt wie die Konversionsbehandlung zum Ziel hat. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die saure wässrige Zusammensetzung daher insgesamt weniger als 100 mg/kg, besonders bevorzugt weniger als 10 mg/kg, insbesondere bevorzugt weniger als 1 mg/kg an Siliziumorganischen Verbindungen, insbesondere Organosilanen mit zumindest einem hydrolysierbaren Rest, jeweils berechnet als Menge Si enthält.

[0034] Auch ist die Ausbildung gemischter organisch/anorganischer Konversionsschichten unerwünscht und nicht zielführend, da die Anwesenheit polymerer organischer Verbindungen in der sauren wässrigen Zusammensetzung wiederum eine erhöhte Komplexität des erfindungsgemäßen Verfahrens hinsichtlich seiner Prozesskontrolle bedingt und keine signifikanten Vorteile in der Performanz zu erwarten sind. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die saure wässrige Zusammensetzung daher insgesamt weniger als 100 mg/kg, besonders bevorzugt weniger als 10 mg/kg, insbesondere bevorzugt weniger als 1 mg/kg an polymeren organischen Verbindungen, wobei im Kontext der vorliegenden Erfindung eine organische Verbindung dann als polymer anzusehen ist, wenn ihre Molmasse mehr als 1.000 g/mol beträgt.

[0035] Hinsichtlich der prozesstechnischen Vorgehensweise bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist festzuhalten, dass im Verfahren eine Vielzahl von Bauteilen in Serie behandelt werden kann, wobei die Bauteile entweder baugleich oder aus einem identischen Materialmix zusammengesetzt oder jeweils aus unterschiedlichen Materialien zusammengesetzt sind, aber zumindest eine Vielzahl von Bauteilen mit Oberflächen des Metalls Eisen umfasst ist. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass auf allen Oberflächen des Bauteils, die von den Metallen Eisen, Zink und Aluminium gebildet werden, hervorragende Ergebnisse hinsichtlich Korrosionsschutz und Haftung zu nachfolgend aufgetragenen organischen Lacken erzielt werden, so dass eine hohe Flexibilität hinsichtlich der korrosionsschützend vorzubehandelnden Bauteile besteht. In einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird also eine Vielzahl von Bauteilen in Serie mit der sauren wäss-

rigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht, wobei vorzugsweise entweder jedes Bauteil der Serie oder die Gesamtheit der Bauteile der Serie neben Oberflächen des Metalls Eisen auch Oberflächen der Metalle Zink und/oder Aluminium aufweist.

[0036] Eine Vorbehandlung in Serie liegt vor, wenn die einzelnen Bauteile der Serie nacheinander, und damit zeitlich voneinander getrennt, jeweils entsprechend des erfindungsgemäßen Verfahrens vorbehandelt werden und dafür mit der in einem entsprechenden Systemtank bevorrateten sauren wässrigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht werden. Der Systemtank ist dabei das Behältnis, in dem die saure wässrige Dispersion zum Zwecke der korrosionsschützenden Vorbehandlung zumindest der Oberflächen von Eisen und optional auch der Reinigung der Bauteile vorrätig gehalten wird. Das In-Kontakt-Bringen der Bauteile mit der sauren wässrigen Zusammensetzung kann, wie bereits erörtert, innerhalb des Systemtanks erfolgen, bspw. durch Eintauchen, oder außerhalb des Systemtanks erfolgen, bspw. durch Besprühen bzw. Aufspritzen der im Systemtank bevorrateten sauren wässrigen Zusammensetzung.

[0037] Übliche Verfahrensbedingungen, die auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt sind, liegen vor, wenn die Kontaktzeit mit der sauren wässrigen Zusammensetzung mindestens 10 Sekunden, vorzugsweise mindestens 20 Sekunden, jedoch bevorzugt weniger als 300 Sekunden beträgt. Hinsichtlich der Applikationstemperatur, also der Temperatur des Bauteils und/oder der sauren wässrigen Zusammensetzung bei deren in-Kontakt-Bringen, ist anzumerken, dass sich das erfindungsgemäße Verfahren gerade dadurch auszeichnet, dass auch bei integrierter Fahrweise, bei der Reinigung und Konversionsbehandlung in einem Verfahrensschritt mit dem In-Kontakt-Bringen mit der sauren wässrigen Zusammensetzung vollzogen werden, verhältnismäßig niedrige Applikationstemperaturen ausreichend sind für sowohl eine vollständige Entfernung von Ölen und Fetten, die auf den Bauteilen für vorausgegangene Fertigungsschritte zum temporären Schutz vor Korrosion oder als Umformhilfsmittel aufgebracht wurden, als auch eine ausreichende Konversion der Metalloberflächen. Aufgrund dieser Eigenschaft des erfindungsgemäßen Verfahrens genügt es, und ist daher auch bevorzugt, wenn eine Applikationstemperatur von weniger als 40 °C, besonders bevorzugt von weniger als 35 °C und ganz besonders bevorzugt von weniger als 30 °C eingestellt ist.

[0038] Im Kern betrifft die vorliegenden Erfindung ein Verfahren, bei dem durch Reinigung und Konversionsbehandlung vor Korrosion geschützte Oberflächen bereitgestellt werden, die einen hervorragenden Lackhaftgrund zu nachfolgend aufgetragenen organischen Lacken und damit ausgehärteten Bindemittelsystemen aufweisen. In einer besonderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist daher ein Verfahrensschritt zu einem nachfolgenden Lackauftrag inkludiert und demgemäß bevorzugt, wenn nach dem In-Kontakt-

Bringen der metallischen Oberflächen eines Bauteils mit der sauren wässrigen Zusammensetzung selbige Oberflächen unmittelbar nachfolgend, aber mit oder ohne dazwischenliegendem Spül- und/oder Trocknungsschritt, zumindest teilweise mit einem organischen Decklack versehen werden, der vorzugsweise ausgewählt ist aus einem Pulverlack oder einem Tauchlack, vorzugsweise einem Elektrotauchlack, ganz besonders bevorzugt einem kathodischen Elektrotauchlack.

[0039] In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung eine Zusammensetzung zur Reinigung und Konversionsschichtbildung, die in der Lage ist, zuverlässig von mit Ölen und Fetten aus vorhergehenden Fertigungsschritten verschmutzte Oberflächen bei niedriger Applikationstemperatur zu entfernen und gleichzeitig homogene, fest anhaftende und defektfreie Konversionsschichten auf den Oberflächen der Metalle Zink, Eisen und Aluminium auszubilden, die zudem hervorragend elektrotauchlackiert werden können.

[0040] Eine solche erfindungsgemäße saure wässrige Zusammensetzung enthält

- i) mindestens 0,10 mmol/kg, vorzugsweise mindestens 0,20 mmol/kg, jedoch vorzugsweise weniger als 10 mmol/kg an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti,
- ii) mindestens 0,05 mmol/kg, jedoch vorzugsweise weniger als 10 mmol/kg an wasserlöslichen Verbindungen des Elements Si berechnet als Menge Si, die zugleich eine Quelle für freies Fluorid darstellen,
- iv) mindestens ein Niotensid, vorzugsweise in einer Gesamtmenge von mindestens 1,0 g/kg,
- v) mindestens ein Hydrotrop ausgewählt aus Alkylsulfonsäuren mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen, aber nicht mehr als 10 Kohlenstoffatomen im aliphatischen Rest, Benzolsulfonsäuren, Naphthalensulfonsäuren, Alkylbenzolsulfonsäuren mit nicht mehr als 6 Kohlenstoffatomen im aliphatischen Rest, vorzugsweise ausgewählt aus p-Cumolsulfonsäure, sowie aus deren jeweiligen wasserlöslichen Salzen, vorzugsweise in einer Menge von insgesamt mindestens 0,1 g/kg berechnet als SO_3 ,

wobei das molare Verhältnis von wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti zu wasserlöslichen Verbindungen des Elements Si bezogen auf die jeweiligen Elemente kleiner als 5,0, vorzugsweise kleiner als 3,0, besonders bevorzugt kleiner als 2,0, jedoch vorzugsweise größer als 0,5, besonders bevorzugt größer als 1,0 ist.

[0041] Weitere erfindungsgemäße Ausgestaltungen der sauren wässrigen Zusammensetzung betreffend die Auswahl der Komponenten oder weitere Bestandteile der Zusammensetzung ergeben sich unmittelbar und analog aus den zuvor beschriebenen Varianten der sauren wässrigen Zusammensetzung im Kontext des erfindungsgemäßen Verfahrens der vorliegenden Erfindung.

[0042] Alle Mengenangaben, sofern nicht in konkreten

Einzelfall anders dargelegt, beziehen sich im Kontext der vorliegenden Erfindung auf die Gesamtheit der sauren, wässrigen Zusammensetzung.

Patentansprüche

1. Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung der metallischen Oberflächen von Bauteilen, wobei die Oberflächen der Bauteile zumindest teilweise gebildet werden von Oberflächen des Metalls Eisen, durch In-Kontakt-Bringen der Bauteile mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung enthaltend

a) mindestens 0,10 mmol/kg an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti,

b) eine Menge an wasserlöslichen Verbindungen des Elements Si berechnet als Menge Si, die zugleich eine Quelle für freies Fluorid darstellen,

c) ggf. mindestens eine oberflächenaktive Substanz.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der sauren wässrigen Zusammensetzung das molare Verhältnis von wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti zu wasserlöslichen Verbindungen des Elements Si bezogen auf die jeweiligen Elemente kleiner als 5,0, vorzugsweise kleiner als 3,0, besonders bevorzugt kleiner als 2,0, jedoch vorzugsweise größer als 0,5, besonders bevorzugt größer als 1,0 ist.

3. Verfahren nach einem oder beiden der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die saure wässrige Zusammensetzung mindestens 0,20 mmol/kg, vorzugsweise mindestens 0,50 mmol/kg, besonders bevorzugt mindestens 1,0 mmol/kg, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 10,0 mmol/kg, besonders bevorzugt nicht mehr als 5,0 mmol/kg an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti enthält.

4. Verfahren nach einem oder beiden der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der sauren wässrigen Zusammensetzung wasserlösliche Verbindungen des Elements Zr enthalten sind, die wiederum vorzugsweise ausgewählt sind aus Ammoniumzirkoniumcarbonat und/oder aus Fluorsäuren sowie deren wasserlöslichen Salzen, besonders bevorzugt aus Hexafluorozirkonsäure sowie deren Ammonium-, Alkali- und/oder Erdalkalisalze.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wasserlöslichen Verbindungen des Elements Si, die zugleich eine Quelle für freies Fluorid darstellen,

ausgewählt sind aus Fluorokomplexen, besonders bevorzugt aus Hexafluorokieselsäure sowie deren Ammonium-, Alkali- und/oder Erdalkalisalze.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die saure wässrige Zusammensetzung zusätzlich Magnesium- und/oder Kalzium-Ionen enthält, vorzugsweise in einer solchen Menge, dass das molare Verhältnis von wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti zu Magnesium- und/oder Kalzium-Ionen kleiner als 5,0, vorzugsweise kleiner als 4,0, besonders bevorzugt kleiner als 3,0, jedoch vorzugsweise größer als 0,5, besonders bevorzugt größer als 1,0 ist.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge an freiem Fluorid in der sauren wässrigen Zusammensetzung mindestens 5 mg/kg, vorzugsweise mindestens 10 mg/kg und besonders bevorzugt mindestens 20 mg/kg beträgt, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 200 mg/kg, besonders bevorzugt nicht mehr als 150 mg/kg enthalten sind.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die saure wässrige Zusammensetzung mindestens ein Niotensid als oberflächenaktive Substanz enthält, welches vorzugsweise einen HLB-Wert von mehr als 8,0 aufweist und wiederum bevorzugt ausgewählt ist aus Fettalkoholalkoxylaten mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mindestens 8 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mindestens 10 Kohlenstoffatomen im aliphatischen Rest.

9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die saure wässrige Zusammensetzung zusätzlich ein Hydrotrop enthält, das vorzugsweise ausgewählt ist aus Alkylsulfonsäuren mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen, aber nicht mehr als 10 Kohlenstoffatomen im aliphatischen Rest, Benzolsulfonsäuren, Naphthalensulfonsäuren, Alkylbenzolsulfonsäuren mit nicht mehr als 6 Kohlenstoffatomen im aliphatischen Rest, besonders bevorzugt aus p-Cumolsulfonsäure, sowie aus deren jeweiligen wasserlöslichen Salzen.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der pH-Wert der sauren wässrigen Zusammensetzung kleiner als 6,0, vorzugsweise kleiner als 5,5, jedoch vorzugsweise größer als 3,5, besonders bevorzugt größer als 4,0, ganz besonders bevorzugt größer als 4,5 ist.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorheri-

gen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die saure wässrige Zusammensetzung insgesamt weniger als 100 mg/kg, vorzugsweise weniger als 10 mg/kg, besonders bevorzugt weniger als 1 mg/kg an Organosilanen mit zumindest einem hydrolysierbaren Rest jeweils berechnet als Menge Si enthält.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die saure wässrige Zusammensetzung insgesamt weniger als 100 mg/kg, vorzugsweise weniger als 10 mg/kg, besonders bevorzugt weniger als 1 mg/kg an in Wasser gelösten Phosphaten berechnet als PO_4 enthält.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Vielzahl von Bauteilen in Serie mit der sauren wässrigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht wird, wobei vorzugsweise entweder jedes Bauteil der Serie oder die Gesamtheit der Bauteile der Serie neben Oberflächen des Metalls Eisen auch Oberflächen der Metalle Zink und/oder Aluminium aufweist.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach dem In-Kontakt-Bringen der metallischen Oberflächen eines Bauteils mit der sauren wässrigen Zusammensetzung selbige Oberflächen unmittelbar nachfolgend, aber mit oder ohne dazwischengeschalteten Spül- und/oder Trocknungsschritt, zumindest teilweise mit einem organischen Decklack versehen werden, der vorzugsweise ausgewählt ist aus einem Pulverlack oder einem Tauchlack, vorzugsweise einem Elektrotauchlack.

15. Saure wässrige Zusammensetzung enthaltend

i) mindestens 0,10 mmol/kg, vorzugsweise mindestens 0,20 mmol/kg, jedoch vorzugsweise weniger als 10 mmol/kg an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti,

ii) mindestens 0,05 mmol/kg, jedoch vorzugsweise weniger als 10 mmol/kg an wasserlöslichen Verbindungen des Elements Si berechnet als Menge Si, die zugleich eine Quelle für freies Fluorid darstellen,

iv) mindestens ein Niotensid, vorzugsweise in einer Gesamtmenge von mindestens 1,0 g/kg,

v) mindestens ein Hydrotrop ausgewählt aus Alkylsulfonsäuren mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen, aber nicht mehr als 10 Kohlenstoffatomen im aliphatischen Rest, Benzolsulfonsäuren, Naphthalensulfonsäuren, Alkylbenzolsulfonsäuren mit nicht mehr als 6 Kohlenstoffatomen im aliphatischen Rest, vorzugsweise ausgewählt aus p-Cumolsulfonsäure, sowie aus deren jeweiligen wasserlöslichen Salzen, vorzugs-

weise in einer Menge von insgesamt mindestens 0,1 g/kg berechnet als SO_3 ,

wobei das molare Verhältnis von wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti zu wasserlöslichen Verbindungen des Elements Si bezogen auf die jeweiligen Elemente kleiner als 5,0, vorzugsweise kleiner als 3,0, besonders bevorzugt kleiner als 2,0, jedoch vorzugsweise größer als 0,5, besonders bevorzugt größer als 1,0 ist.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 23 16 6979

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 1 455 001 B1 (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORP [JP]) 25. September 2013 (2013-09-25) * Zusammenfassung * * Beispiele 36, 137 * * Absatz [0013] * -----	1-3	INV. C23C22/34
X	US 2003/209293 A1 (SAKO RYOUSUKE [JP] ET AL) 13. November 2003 (2003-11-13) * Zusammenfassung * * Beispiel 6 * * Absätze [0002], [0075], [0077] * -----	1,3	
X	EP 0 700 452 B1 (HENKEL KGAA [DE]) 23. Juli 1997 (1997-07-23) * Beispiel 6 * * Tabelle 1 * * Seite 1, Zeilen 3-7 * -----	1-3	
X	EP 1 330 498 B1 (CHEMETALL GMBH [DE]) 24. Mai 2006 (2006-05-24) * Zusammenfassung * * Beispiel 8 * * Absatz [0028] * -----	1-3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 1. September 2023	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	



Nummer der Anmeldung

EP 23 16 6979

5

GEBÜHRENPFLICHTIGE PATENTANSPRÜCHE

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

10

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

15

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

20

MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG

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

25

Siehe Ergänzungsblatt B

30

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

35

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

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

40

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

45

2, 3 (vollständig); 1 (teilweise)

50

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

55



**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT
DER ERFINDUNG
ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung

EP 23 16 6979

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

1. Ansprüche: 2, 3(vollständig); 1(teilweise)

Erfinderische Idee I betrifft ein Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung der metallischen Oberflächen von Bauteilen, wobei die Oberflächen der Bauteils zumindest teilweise gebildet werden von Oberflächen des Metalls Eisen, durch In-Kontakt-Bringen der Bauteile mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung enthaltend a) mindestens 0,10 mmol/kg an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti, b) eine Menge an wasserlöslichen Verbindungen des Elements Si berechnet als Menge Si, die zugleich eine Quelle für freies Fluorid darstellen, wobei in der sauren wässrigen Zusammensetzung das molare Verhältnis von wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti zu wasserlöslichen Verbindungen des Elements Si bezogen auf die jeweiligen Elemente kleiner als 5,0, vorzugsweise kleiner als 3,0, besonders bevorzugt kleiner als 2,0, jedoch vorzugsweise größer als 0,5, besonders bevorzugt größer als 1,0 ist und/oder wobei die saure wässrige Zusammensetzung mindestens 0,20 mmol/kg, vorzugsweise mindestens 0,50 mmol/kg, besonders bevorzugt mindestens 1,0 mmol/kg, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 10,0 mmol/kg, besonders bevorzugt nicht mehr als 5,0 mmol/kg an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti enthält.

2. Ansprüche: 4, 5, 10, 12, 13(vollständig); 1(teilweise)

Erfinderische Idee II betrifft ein Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung der metallischen Oberflächen von Bauteilen, wobei die Oberflächen der Bauteils zumindest teilweise gebildet werden von Oberflächen des Metalls Eisen, durch In-Kontakt-Bringen der Bauteile mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung enthaltend a) mindestens 0,10 mmol/kg an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti, b) eine Menge an wasserlöslichen Verbindungen des Elements Si berechnet als Menge Si, die zugleich eine Quelle für freies Fluorid darstellen, und wobei in der sauren wässrigen Zusammensetzung wasserlösliche Verbindungen des Elements Zr enthalten sind, die wiederum vorzugsweise ausgewählt sind aus Ammoniumzirkoniumcarbonat und/oder aus Fluorosäuren sowie deren wasserlöslichen Salzen, besonders bevorzugt aus Hexafluorozirkonsäure sowie deren Ammonium-, Alkali- und/oder Erdalkalisalze oder wobei die wasserlöslichen Verbindungen des Elements Si, die zugleich eine Quelle für freies Fluorid darstellen, ausgewählt sind aus Fluorokomplexen, besonders bevorzugt aus Hexafluorokieselsäure sowie deren Ammonium-, Alkali- und/oder Erdalkalisalze und/oder wobei die saure wässrige Zusammensetzung zusätzlich Magnesium- und/oder Kalzium-Ionen enthält.



**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT
DER ERFINDUNG
ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung

EP 23 16 6979

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:

3. Ansprüche: 6-9, 11, 14, 15 (vollständig); 1 (teilweise)

Erfinderische Idee III betrifft ein Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung der metallischen Oberflächen von Bauteilen, wobei die Oberflächen der Bauteils zumindest teilweise gebildet werden von Oberflächen des Metalls Eisen, durch In-Kontakt-Bringen der Bauteile mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung enthaltend a) mindestens 0,10 mmol/kg an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti, b) eine Menge an wasserlöslichen Verbindungen des Elements Si berechnet als Menge Si, die zugleich eine Quelle für freies Fluorid darstellen, wobei die saure wässrige Zusammensetzung mindestens ein Niotensid als oberflächenaktive Substanz enthält, welches vorzugsweise einen HLB-Wert von mehr als 8,0 aufweist und wiederum bevorzugt ausgewählt ist aus Fettalkoholalkoxylaten mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mindestens 8 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mindestens 10 Kohlenstoffatomen im aliphatischen Rest.

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

EP 23 16 6979

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.

01-09-2023

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EPO FORM P0461

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1455001	B1	25-09-2013	CN 1561406 A 05-01-2005
			EP 1455001 A1 08-09-2004
			JP 4673903 B2 20-04-2011
			JP 4757893 B2 24-08-2011
			JP 5171865 B2 27-03-2013
			JP 2008208464 A 11-09-2008
			JP 2008214758 A 18-09-2008
			JP 2010121218 A 03-06-2010
			JP WO2003048416 A1 14-04-2005
			KR 20050044602 A 12-05-2005
			TW I280988 B 11-05-2007
			US 2005067056 A1 31-03-2005
			WO 03048416 A1 12-06-2003

US 2003209293	A1	13-11-2003	KEINE

EP 0700452	B1	23-07-1997	AU 675328 B2 30-01-1997
			CA 2163621 A1 08-12-1994
			DE 4317217 A1 01-12-1994
			EP 0700452 A1 13-03-1996
			ES 2104390 T3 01-10-1997
			JP 3476824 B2 10-12-2003
			JP H08510505 A 05-11-1996
			KR 960702539 A 27-04-1996
			US 5584946 A 17-12-1996
WO 9428193 A1 08-12-1994			

EP 1330498	B1	24-05-2006	AT E327291 T1 15-06-2006
			AU 1500902 A 22-04-2002
			AU 2002215009 B2 25-05-2006
			CA 2426442 A1 08-04-2003
			DE 10161383 A1 22-08-2002
			EP 1330498 A2 30-07-2003
			ES 2265445 T3 16-02-2007
			US 2004054044 A1 18-03-2004
			US 2007190259 A1 16-08-2007
			WO 0231222 A2 18-04-2002
			ZA 200302863 B 13-04-2004
			ZA 200302865 B 13-04-2004

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 3336219 A1 [0005]