

(19)



(11)

EP 4 563 721 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
04.06.2025 Patentblatt 2025/23

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

(21) Anmeldenummer: **23212932.0**

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

(22) Anmeldetag: **29.11.2023**

(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

- **Pilarek, Frank-Oliver**
50127 Bergheim (DE)
- **Wapner, Kristof**
40589 Düsseldorf (DE)
- **Resano Artalejo, Fernando Jose**
40599 Düsseldorf (DE)
- **Angenendt, Christina**
47638 Straelen (DE)
- **Arnold, Andreas**
40723 Hilden (DE)
- **Millies, Nadine Isabel**
42799 Leichlingen (DE)

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

(72) Erfinder:
• **Brouwer, Jan-Willem**
47877 Willich (DE)

(54) **VERFAHREN FÜR DIE KORROSIONSSCHÜTZENDE VORBEHANDLUNG VON BAUTEILEN UMFASSEND OBERFLÄCHEN VON ZINK-MAGNESIUM-SCHMELZTAUCHVEREDELTEM STAHL**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen umfassend Oberflächen von Zink-Magnesium-schmelztauchveredeltem Stahl, bei dem die Bauteile jeweils aufeinander nachfolgend eine Entfettungsstufe, eine Konversionsstufe und eine Lackierstufe durchlaufen. Die Konversionsstufe auf Basis einer sauren wässrigen Konversionslösung von in Wasser ge-

lösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti ist dabei hinsichtlich pH-Wert und freien Fluorid Anteil so eingestellt, dass auf den Zink-Magnesium-schmelztauchveredeltem Stahl homogene Konversionsschichten erzeugt werden, die zuverlässig eine hohe Lackhaftung unabhängig vom Verschmutzungsgrad der Entfettungsstufe vermitteln.

EP 4 563 721 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen umfassend Oberflächen von Zink-Magnesium-schmelztauchveredeltem Stahl, bei dem die Bauteile jeweils aufeinander nachfolgend eine Entfettungsstufe, eine Konversionsstufe und eine Lackierstufe durchlaufen. Die Konversionsstufe auf Basis einer sauren wässrigen Konversionslösung von in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti ist dabei hinsichtlich pH-Wert und freien Fluorid Anteil so eingestellt, dass auf den Zink-Magnesium-schmelztauchveredeltem Stahl homogene Konversionsschichten erzeugt werden, die zuverlässig eine hohe Lackhaftung unabhängig vom Verschmutzungsgrad der Entfettungsstufe vermitteln.

[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 kann 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 erwirken. Aufgrund dieses verbesserten Eigenschaftsprofils können Überzüge in geringerer Schichtdicke bereitgestellt werden, die dennoch den hohen Anforderungen an Überlackierbarkeit und Korrosionsschutz gerecht werden. Die guten Eigenschaften Magnesium legierten Zinküberzüge im Korrosionsverhalten, speziell beim Kantenkorrosionsschutz und der Lackhaftung auf umgeformten Bauteilen, bei gleichzeitig hervorragender Kompatibilität mit allen gängigen Fügeverfahren und der zuvor erwähnten Gewichtsersparnisse machen schmelztauchverzinktes (ZM) Stahlblech zu einem Werkstoff von besonderer Bedeutung für die Fertigung von Karosserien in Leichtbauweise, so dass der Flächenanteil dieses Materials an der Karosserie neben dem Flächenanteil anderer Leichtmetalle wie Aluminium in der automobilen Fertigung weiter zunehmen wird.

[0003] Magnesium-legierte Zinküberzügen auf Stahl werden in der automobilen Fertigung üblicherweise als Flachbänderzeugnisse und sogenanntes schmelztauchverzinkten (ZM) Stahlband eingesetzt. Derartiger Zink-Magnesium-schmelztauchveredelter Stahl enthält im metallischen Überzug 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 Überzu-

ges 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 Lackschichten 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 effektiv zu unterdrücken vermag.

[0005] Auch ist im Stand der Technik dokumentiert, dass bei der seriellen Vorbehandlung einer Vielzahl Bauteilen die von schmelztauchverzinkten (ZM) Bandstahl bereits die Benetzung und damit eine zuverlässige Reinigung der Werkstoffoberflächen problematisch sein kann. Die WO 2023/036889 A1 schlägt daher vor, eine Konditionierung der schmelztauchverzinkten (ZM) Oberflächen nach der Entfettung, aber vor einer korrosionsschützenden Vorbehandlung, die eine Konversionsbeschichtung auf Basis der Elemente Zr und/oder Ti sein kann, durchzuführen, um der mit einem Hohen Bauteildurchsatz verbundenen Alterung konventioneller Reinigungs- und Entfettungsbäder und der dann eintretenden Verschlechterung der Benetzbarkeit der schmelztauchverzinkten (ZM) Oberflächen entgegenzuwirken.

[0006] Werkstoffe mit Zink-Magnesium Überzügen bedürfen demnach einer anspruchsvollen Verfahrensführung, um erfolgreich, und vor allem zuverlässig korrosionsschützend vorbehandelt zu werden, gerade dann, wenn es gilt, eine Vielzahl von Bauteilen automatisiert in einer Lackierstraße qualitativ hochwertig zu beschichten. Hier sind weitere Ansätze notwendig, die eine einfachere Verfahrensführung bei der korrosionsschützenden Vorbehandlung umfassend die Stufen der Entfettung, der Konversionsschichtbildung und der Lackierung unterstützen, und bei der Serienbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen dazu beitragen, dass weitestgehend unabhängig von der Badalterung zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden und so das volle Potenzial der Zink-Magnesium schmelztauchveredelten Werkstoffe im Korrosionsschutz ausgeschöpft wird. Die im Stand der Technik bekannten Ansätze einer intensiven Badpflege, um die Reinigungs- und Entfettungsbäder möglichst freizuhalten von Verschmutzungen und möglichst frühzeitig mit frischen Badlösungen zu substituieren sind wirtschaftlich nachteilig und mit Blick auf einen wünschenswerten ressourcenschonenden Umgang mit Prozesschemikalien problematisch.

[0007] Die vorliegende Erfindung stellt sich demnach die Aufgabe für die Serienbehandlung einer Vielzahl von

Bauteilen ein Verfahren zu etablieren, das geeignet ist, Zink-Magnesium schmelztauchveredelten Stahl zuverlässig bei konventioneller Verfahrensabfolge korrosionsschützend vorzubehandeln, wobei hierfür auf eine Konversionsbeschichtung auf Basis der Elemente Zr und/oder Ti für abzustellen ist, die einerseits einen hervorragenden Lackhaftgrund für den in der automobilen Fertigung üblicherweise verwendeten metallischen Materialmix liefern kann, aber sich andererseits bei der Behandlung von Zink-Magnesium schmelztauchveredelten Stahl auch als besonders anfällig für eine abfallende Performanz im stationären Betrieb einer Vorbehandlungsstraße herausgestellt hat.

[0008] Überraschenderweise wurde nun festgestellt, dass die eine konkrete Belastung des Entfettungsbades mit unpolaren Kohlenwasserstoffen, die von mit Korrosionsschutzölen, Umformölen und Ziehfetten verschonten Bauteilen in das Bad eingetragen werden, oberhalb eines kritischen Wertes dazu führt, das eine zunächst stabile nachfolgende Konversionsbehandlung auf Basis der Elemente Zr und/oder Ti nicht mehr das gewünschte Ergebnis liefert und nach dem Lackschichtaufbau spezifisch auf den Stahlsubstraten mit Zink-Magnesium Überzug eine deutlicher Verlust an Lackhaftung zu verzeichnen ist. Die vorliegende Erfindung adressiert das Problem nun nicht, indem der Konversionsbehandlung vorgelagerte Verfahrensschritte modifiziert werden, sondern überraschenderweise über das Eigenschaftsprofil der Konversionsbehandlung selbst und dadurch, dass eine Anpassung des Gehalts an freiem Fluorid erfolgt.

[0009] Konkret betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen in Serie, bei dem die Bauteile der Serie zumindest teilweise Oberflächen von Zink-Magnesium-schmelztauchveredeltem Stahl aufweisen, und bei dem die Bauteile der Serie jeweils die aufeinander folgenden Verfahrensschritte i) - iii) durchlaufen und zumindest die Oberflächen des Zink-Magnesium-schmelztauchveredelten Stahls mit den jeweils bereitgestellten wässrigen Lösungen (I)-(III) nacheinander in Kontakt gebracht werden:

- i) Entfettungsstufe bereitstellend eine alkalische wässrige Zusammensetzung (I) mit einem pH-Wert oberhalb von 9,00;
- ii) Konversionsstufe bereitstellend eine saure wässrige Zusammensetzung (II), die einen pH-Wert im Bereich von 3,50 bis 5,20 aufweist, enthaltend mindestens 0,05 mmol/kg an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti sowie mindestens 2,00 mmol/kg an freiem Fluorid; und
- iii) Lackierstufe bereitstellend eine wässrige Dispersion (III) eines organischen Bindemittels.

[0010] Eine korrosionsschützende Vorbehandlung von Bauteilen in Serie liegt vor, wenn eine Vielzahl von Bauteilen mit in der in den jeweiligen Behandlungsstufen

des erfindungsgemäßen Verfahrens bereitgestellten und üblicherweise in Systemtanks vorgehaltenen Behandlungslösung in Kontakt gebracht wird, wobei das In-Kontakt-Bringen der einzelnen Bauteile nacheinander und damit zeitlich voneinander getrennt erfolgt. Der Systemtank ist dabei das Behältnis, in dem sich die Behandlungslösung, zum Zwecke der korrosionsschützenden Vorbehandlung in Serie befindet.

[0011] Die Bauteile umfassen erfindungsgemäß den Werkstoff Stahl, der mit einem metallischen Zink-Magnesium Überzug versehen ist, wobei der Überzug aus einer Schmelze der Legierungsbestandteile aufgebracht wird. Derartige Schmelztauchverzinkungen werden im Stand der Technik unter dem Sammelbegriff schmelztauchverzinkter (ZM) Stahl geführt und stellen metallische Überzüge dar, die 1,5 bis 8 Gew.-% der Metalle Aluminium und Magnesium enthalten, wobei der Anteil an Magnesium im metallischen Überzug bei vorzugsweise mindestens 0,2 Gew.-% liegt. Im Folgenden wird die Bezeichnung schmelztauchverzinkter (ZM) Stahl synonym für Zink-Magnesium-schmelztauchveredeltem Stahl verwendet.

[0012] Eine korrosionsschützende Vorbehandlung im Sinne der vorliegenden Erfindung betrifft stets die Vorbehandlung der von den metallischen Materialien gebildeten Oberflächen der Bauteile der Serie. Das Material kann dabei ein einheitlicher Werkstoff oder ein Überzug sein. So bestehen verzinkte Stahlsorten erfindungsgemäß sowohl aus dem Material Stahl als auch aus dem Material Zink, wobei an den Schnittkanten und Durchschliffstellen beispielsweise einer Automobilkarosse, die aus verzinktem Stahl gefertigt ist, Oberflächen von Stahl freigelegt sein können und erfindungsgemäß dann eine Vorbehandlung des Materials Stahl vorliegt. Wenn also im Rahmen der vorliegenden Erfindung auf die Vorbehandlung eines Bauteils zusammengesetzt aus einem bestimmten metallischen Material abgestellt wird, so sind damit alle Werkstoffe und Überzüge umfasst, die das jeweilige Element des benannten Materials zu mehr als 50 At.-% enthalten. Ein Bauteil mit einer Verzinkung enthält im metallischen Überzug demnach mehr als 50 At.-% Zink.

[0013] Das erfindungsgemäße Verfahren ist nicht auf die Anwendung auf schmelztauchverzinkten (ZM) Stahl beschränkt, so dass auch die gängigen von der Stahlindustrie bereitgestellten Substrate wie Stahl, insbesondere kaltgewalzter Stahl (CRS), sowie elektrolytisch verzinkter (ZE) oder feuerverzinkter (Z), legierungsverzinkter, insbesondere (ZF), (ZA), oder mit Aluminium überzogener (AZ), (AS) Stahl als weitere Bestandteile der Bauteile in Frage kommen. Auch Leichtmetalle wie Aluminium und Magnesium sowie deren Legierungen können im erfindungsgemäßen Verfahren zusammen mit dem schmelztauchverzinkten (ZM) Stahl des Bauteils behandelt und dabei gereinigt und/oder korrosionsschützend vorbehandelt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich gerade dadurch aus, dass es geeignet ist, die gängigen metallischen Materialien zusammengesetzt aus Eisen, Zink, Aluminium und Magnesium

korrosionsschützend vorzubehandeln, also mit einer einen guten Lackhaftgrund vermittelnden Konversionsbeschichtung zu versehen.

[0014] Insbesondere bevorzugt ist eine Ausführungsform, bei der die Bauteile der Serie zusätzlich zum schmelztauchverzinktem (ZM) Stahl aus verzinktem Stahl, Stahl und/oder Aluminium zusammengesetzt sind. Die Eignung des erfindungsgemäßen Verfahrens für diesen Materialmix eine gute korrosionsschützende Vorbehandlung bestehend aus Reinigung, Konversions-schichtbildung und Lackierung bereitzustellen ist insbesondere für solche Bauteile vorteilhaft, die in Verbundkonstruktion gefertigt und aus unterschiedlichen Halbzeugen zusammengefügt sind. Erfindungsgemäß bevorzugt ist also ein Verfahren bei dem die Bauteile der Serie Verbundkonstruktionen, vorzugsweise Automobilkarosserien, darstellen, die aus Halbzeugen von schmelztauchverzinktem (ZM) Stahl sowie aus Halbzeugen von verzinktem Stahl und Aluminium zusammengesetzt sind, besonders bevorzugt aus Halbzeugen von schmelztauchverzinktem (ZM) Stahl sowie aus Halbzeugen von verzinktem Stahl, Aluminium und Stahl zusammengefügt sind.

[0015] Die gemäß der vorliegenden Erfindung vorbehandelten Bauteile können alle beliebig geformten und gestalteten räumlichen Gebilde sein, die einem Fabrikationsprozess entstammen, insbesondere auch Halbzeuge wie Bänder, Bleche, Stangen, Rohre, etc. und Verbundkonstruktionen zusammengefügt aus vorgenannten Halbzeugen. Die aus unterschiedlichen Werkstoffen zusammengeführten Verbundkonstruktionen liegen regelmäßig in Form zugeschnittener, umgeformter und durch Schweißen, Kleben und Bördeln zusammengeführter Flacherzeugnisse vor. Die Bauteile, die gemäß der vorliegenden Erfindung in Serie vorzubehandeln sind, sind vorzugsweise ausgewählt ist aus Automobilkarosserien oder Teilen davon, Wärmetauschern, Profilen, Rohren, Tanks oder Wannen.

[0016] Insoweit im Kontext der vorliegenden Erfindung die Konzentration einer Aktivkomponente oder Verbindung angegeben wird als Stoffmenge pro Kilogramm, so handelt es sich um die Stoffmenge bezogen auf das Gewicht der jeweiligen Gesamtzusammensetzung.

[0017] Hinsichtlich der Verfahrensschritte gilt eine Zusammensetzung (I)-(II) bzw. Dispersion (III) als "bereitgestellt" im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens, wenn sie wie in der jeweiligen Behandlungsstufe (i)-(iii) vorgegeben für das In-Kontakt-Bringen entweder in Systemtanks bevorratet und zur Applikation vorgehalten wird oder beim In-Kontakt-Bringen wie definiert realisiert ist.

[0018] Die mehrstufige Vorbehandlung gemäß der vorliegenden Erfindung stellt bei einer Vielzahl von zu behandelnden Bauteilen sicher, dass in der Konversionsstufe Konversionsbeschichtungen auf Basis von Zr und/oder Ti erzeugt werden, die eine gute Lackhaftung vermitteln und damit zuverlässig vor korrosiver Delamination des gesamten Lackschichtsystems schützen. Dies gelingt aufgrund der Einstellung des freien Fluorid-

rid-Gehaltes im angegebenen pH-Wert Bereich unabhängig von der Belastung der Entfettungsstufe mit von den Bauteiloberflächen entfernten Ansammlungen. Insbesondere der Anteil an unpolaren Kohlenwasserstoffen hat sich als kritisch in dem Sinne erwiesen, dass oberhalb eines bestimmten stationären Anteils an in das Entfettungsbad eingetragenen Kohlenwasserstoffen eine deutliche Verschlechterung der Lackhaftung auf den schmelztauchverzinkten (ZM) Oberflächen der entsprechend vorbehandelten Bauteile resultiert, wenn der vorgegebene Anteil an freiem Fluorid in der Konversionsstufe unterschritten wird. Es hat sich weiterhin gezeigt, dass die Menge an notwendigen freien Fluorid zur Überwindung eines bei der Serienbehandlung von mit Fetten und Ölen verschmutzten Bauteilen eintretenden Verlustes an Lackhaftung auf den schmelztauchverzinkten (ZM) Oberflächen weniger stark von der eigentlichen Belastung des Entfettungsbad mit unpolaren Bestandteilen als vom pH-Wert der Konversionsstufe abhängt. Tendenziell wird bei niedrigeren pH-Werten eine größere Menge an freiem Fluorid zur Kompensation des nachteiligen Effektes auf den schmelztauchverzinkten (ZM) Oberflächen erforderlich sein, der anderenfalls bei der Serienbehandlung aufgrund des sukzessiven Aufbau eines stationären Anteils an Kohlenwasserstoffen in der Entfettungsstufe zwangsläufig eintreten wird.

Entfettungsstufe:

[0019] In der Entfettungsstufe wird eine alkalische wässrige Zusammensetzung (I) mit einem pH-Wert oberhalb von 9,00 zur Reinigung und Entfettung der Bauteile der Serie bereitgestellt. Ziel der Entfettungsstufe ist es, dass für eine nachfolgender erfolgreiche korrosionsschützende Vorbehandlung bestehend aus der Konversions- und der Lackierstufe, eine weitgehend von anorganischen Salzen und organischen Ansammlungen, insbesondere Zieh-, Umform-, Walz- und Korrosionsschutzölen, befreite Bauteiloberfläche vorliegt. In einer bevorzugten Ausführungsform verbleibt unmittelbar nach dem Durchlaufen der Entfettungsstufe, also vor der Konversionsstufe, aber nach einem Spülschritt mit entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$), auf der von den metallischen Materialien gebildeten Oberfläche der Bauteile der Serie eine Kohlenstoff-Auflage von weniger als $0,20 \text{ g/m}^2$, besonders bevorzugt von weniger als $0,10 \text{ g/m}^2$, wohingegen die von den metallischen Materialien gebildete Oberfläche der Bauteile der Serie zuvor, also vor dem Durchlaufen des Verfahrensschrittes i), als unmittelbar vor dem In-Kontakt-Bringen mit der alkalischen wässrigen Zusammensetzung (I), vorzugsweise eine Kohlenstoff-Auflage von mindestens $0,50 \text{ g/m}^2$ aufweist, die von den bereits genannten organischen Ansammlungen herrührt. Die auf den von den metallischen Materialien gebildeten Oberfläche der Bauteile verbleibende Schichtauflage an Kohlenstoff kann mittels pyrolytischer Zersetzung bestimmt werden. Hierfür wird ein repräsentativer Bauteilabschnitt definierter Fläche in einer

Sauerstoffatmosphäre auf 550°C Substrattemperatur (PMT) gebracht und die Menge des freigesetzten Kohlendioxids mittels Infrarot-Sensor quantitativ als Menge an Kohlenstoff erfasst, beispielsweise mittels des Analysegerätes LECO® RC-412 Multiphase Carbon Determinator (Leco Corp.).

[0020] Im kontinuierlichen Betrieb, also bei der Behandlung einer Vielzahl von Bauteilen einer Serie, reichen sich demnach die vom alkalischen wässrigen Reiniger aufgenommenen Ansammlungen im Entfettungsbad an. Es wurde nun festgestellt, dass im erfindungsgemäßen Verfahren die Lackhaftung auf den schmelztauchverzinkten (ZM) Oberflächen auch dann aufrechterhalten kann, wenn der Anteil der unpolaren Kohlenwasserstoffe im Entfettungsbad einen kritischen Schwellenwert überschreitet. Das erfindungsgemäße Verfahren ist also dann vorteilhaft, wenn im Entfettungsbad der kritische Schwellenwert erreicht und überschritten wird. Bereits oberhalb eines Anteils von 0,05 kg/m³ an unpolaren Kohlenwasserstoffen im Entfettungsbad kann eine deutliche Verschlechterung der Lackhaftung auf den schmelztauchverzinkten (ZM) Stahl eintreten, wenn nicht wie erfindungsgemäß vorgegeben eine korrosionsschützende Vorbehandlung wie in der Konversionsstufe ii) dargelegt erfolgt. Insofern entfaltet das erfindungsgemäße Verfahren seine volle Wirksamkeit, sobald sich im Entfettungsbad unpolare Kohlenwasserstoffe aufgrund der Serienbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen angereichert haben, vorzugsweise mindestens 0,05 kg/m³, besonders bevorzugt mindestens 0,10 kg/m³, insbesondere mindestens 0,20 kg/m³ an unpolaren Kohlenwasserstoffen. Der Anteil an unpolaren Kohlenwasserstoffen im Entfettungsbad kann in einer salzsauer (Umschlagspunkt Methylorange) eingestellten Probe des Entfettungsbades bestimmt werden, der ein aliquoter Teil (1/10) an Natriumchlorid und ein aliquoter Teil (1/4) an Ethanol zugegeben wurde. Aus dieser aufbereiteten Probe des Entfettungsbades wird mit einem aliquoten Teil (1/1) Petrolether der Anteil an Kohlenwasserstoffen durch Schütteln extrahiert. Nach Phasentrennung, hilfsweise herbeigeführt durch sukzessiven Zusatz von Ethanol, wird die Petrolether-Phase zur Abtrennung polarer organischer Bestandteile wie Fettsäuren, Säureester und Niotenside mit Kieselgel versetzt. Nach Filtration kann der Anteil an unpolaren Kohlenwasserstoffen nach Abdestillation des Petrolethers gravimetrisch bestimmt werden.

[0021] Der kritische Schwellenwert für die unpolaren Kohlenwasserstoffe wird erst nach dem Durchsatz einer bestimmten Anzahl von Bauteilen erreicht. Bevorzugt ist in diesem Zusammenhang, dass die Serie von Bauteilen eine solche Anzahl an Bauteilen umfasst, deren Gesamtoberfläche gebildet von den metallischen Materialien der Bauteile größer als folgender Term ist:

$$\frac{V_B \cdot KW_{crit}}{\Delta m_{TOC}} \cdot 1,2$$

V_B : Volumen des Systemtanks der Entfettungsstufe in m³
 KW_{crit} : kritischer Schwellenwert für den Anteil unpolarer Kohlenwasserstoffe im Systemtank der Entfettungsstufe in kg/m³, wobei der kritische Schwellenwert 0,05 kg/m³, vorzugsweise 0,1 kg/m³, besonders bevorzugt 0,2 kg/m³ beträgt
 Δm_{TOC} : Änderung des flächenbezogenen Kohlenstoffanteils auf den von den metallischen Materialien gebildeten Oberflächen der Bauteile nach der Entfettungsstufe in kg/m²

[0022] Der pH-Wert der alkalischen wässrigen Zusammensetzung (I) beträgt für eine gute Entfettungsleistung vorzugsweise mindestens 9,50, besonders bevorzugt mindestens 10,5. Jedoch kann eine nur geringe bis moderate Beize des Zink-Magnesium Überzugs vorteilhaft für die Aufrechterhaltung der guten korrosionsschützenden Eigenschaften des (ZM) Substrates sein, so dass der pH-Wert vorzugsweise kleiner als 12,50, besonders bevorzugt kleiner als 12,00 und ganz besonders bevorzugt kleiner als 11,50 ist.

[0023] Der pH-Wert entspricht im Kontext der Entfettungsstufe erfindungsgemäß dem negativen dekadischen Logarithmus der Hydronium-Ionen Aktivität gemessen in der alkalischen wässrigen Zusammensetzung (I) bei einer Temperatur von 20 °C mittels pH-sensitiver Glaselektrode nach Zweipunkt-Kalibrierung gegenüber technischer Pufferlösungen von Essigsäure/Acetat (pH = 4,0) und Borsäure/Borat (pH = 9,0).

[0024] Bevorzugt wird der alkalisch wässrige Reiniger mit einer bestimmter Pufferkapazität ausgestattet, so dass dieser im erfindungsgemäßen Verfahren eine Gesamtalkalität in Punkten von mindestens 5,0, besonders bevorzugt von mindestens 8,0, ganz besonders bevorzugt von mindestens 10,0 aufweist, jedoch vorzugsweise eine Gesamtalkalität von 30,0, besonders bevorzugt von 20,0 nicht überschritten wird. Die Gesamtalkalität entspricht dabei dem Verbrauch an 0,1 N Salzsäure in Millilitern nach Titration eines mit 50 ml entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) verdünnten Probevolumens von 10 ml der alkalischen wässrigen Zusammensetzung (I) in Anwesenheit des Indikators Bromkresolgrün (Umschlagspunkt: pH 3,6) bei einer Temperatur von 20 °C.

[0025] Zur Einstellung der Alkalität der alkalischen wässrigen Zusammensetzung (I) können alle im Stand der Technik bekannten Builder eingesetzt werden, die alkalisch reagierende Verbindungen oder eine Mischung solcher Verbindungen darstellen. Besonders gut geeignete und etablierte Builder sind alkalisch reagierende, anorganische Verbindungen, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt sind und dabei besonders bevorzugt ausgewählt sind aus wasserlöslichen Hydroxiden, Carbonaten, Boraten, Silikaten und/oder Phosphaten, wobei wiederum bevorzugt zumindest wasserlösliche Phosphate enthalten sind, die wiederum vorzugsweise ausgewählt sind aus Orthophosphaten, Py-

rophosphaten und/oder Tripolyphosphaten. Geeignete Builder sind daher Alkalimetallcarbonate, vorzugsweise ausgewählt aus Kaliumcarbonat, Mischungen von Alkalimetallhydroxiden, vorzugsweise ausgewählt aus Kaliumhydroxid, mit Phosphorsäure und/oder mit Borsäure sowie Alkalimetalltripolyphosphate, vorzugsweise ausgewählt aus Kaliumtripolyphosphat.

[0026] Die alkalische wässrige Zusammensetzung (I) enthält für eine effektive Entfettung mindestens eine oberflächenaktive Substanz, vorzugsweise ausgewählt aus Tensiden. Als Tenside im Sinne der vorliegenden Erfindung gelten oberflächenaktive organische Verbindungen, die für ihre Oberflächenaktivität zusammengesetzt sind aus einem hydrophilen und mindestens einem lipophilen Molekülbestandteil oder aus einem lipophilen und mindestens einem hydrophilen Molekülbestandteil, wobei das Molekulargewicht der oberflächenaktiven organischen Verbindung 2000 g/mol nicht überschreitet.

[0027] Die in der Entfettungsstufe verwendeten Tenside im Verfahrensschritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens können ausgewählt sein aus Aniontensiden, Kationtensiden, zwitterionischen Tensiden und Niotensiden, wobei die Verwendung von Niotensiden generell bevorzugt ist. Besonders geeignete Niotenside als Bestandteile der alkalischen wässrigen Zusammensetzung (I) zur Entfettung von Bauteilen umfassend schmelztauchverzinnte (ZM) Oberflächen sind solche, deren HLB-Wert (Hydrophilic-Lipophilic-Balance) zumindest 8, besonders bevorzugt zumindest 10, insbesondere bevorzugt zumindest 12 ist, jedoch besonders bevorzugt nicht mehr als 18, insbesondere bevorzugt nicht mehr als 16 beträgt. Der HLB-Wert dient als quantitative Bezugsgröße zur Klassifizierung von Niotensiden hinsichtlich ihrer Mischbarkeit mit Wasser oder ihrer Eigenschaft O/W Emulsionen auszubilden. Zur Quantifizierung wird eine Aufgliederung des

[0028] Niotensids in eine lipophile und eine hydrophile Gruppe vorgenommen. Der HLB-Wert berechnet sich dann wie folgt und kann auf der willkürlichen Skala Werte von Null bis 20 annehmen:

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

mit

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

[0029] Stofflich sind solche Niotenside in der Entfettungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt, die ausgewählt sind aus alkoxylierten Alkylalkoholen, alkoxylierten Fettaminen und/oder Alkylpolyglycosiden, besonders bevorzugt aus alkoxylierten Alkylalkoholen und/oder alkoxylierten Fettaminen, insbesondere bevorzugt aus alkoxylierten Alkylalkoholen. Die alkoxylierten Alkylalkohole und/oder alkoxylierten Fettamine sind dabei für eine entschäumende Wirkung vorzugsweise endgruppenverschlossen, besonders bevorzugt

mit einer Alkyl-Gruppe, die wiederum vorzugsweise nicht mehr als 8 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt nicht mehr als 4 Kohlenstoffatome aufweist. Besonders bevorzugt werden solche alkoxylierten Alkylalkohole und/oder alkoxylierten Fettamine als Niotenside in der Entfettungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt, 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.

[0030] Hinsichtlich des lipophilen Bestandteils der zuvor genannten Niotenside sind solche alkoxylierten Alkylalkohole und/oder alkoxylierten Fettamine als Niotenside in der Entfettungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt, deren Alkyl-Gruppe gesättigt und vorzugsweise unverzweigt ist, wobei die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Alkyl-Gruppe vorzugsweise größer als 6, besonders bevorzugt mindestens 10, insbesondere bevorzugt mindestens 12, aber vorzugsweise nicht größer als 20, besonders bevorzugt nicht größer als 18, insbesondere bevorzugt nicht größer als 16 ist.

[0031] Insgesamt zeigt sich, dass längererkettige Niotenside für eine effektive Reinigung und Entfettung von mit üblichen Zieh-, Umform-, Walz- und Korrosionsschutzölen sehr gut geeignet und zu bevorzugen sind, so dass in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens als tensidischer Bestandteil der alkalischen wässrigen Zusammensetzung (I) solche alkoxylierten Alkylalkohole und/oder alkoxylierten Fettamine, insbesondere die alkoxylierten Alkylalkohole, bevorzugt sind, deren lipophile Alkyl-Gruppe mindestens 10 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt mindestens 12 Kohlenstoffatome umfasst, wobei die längste Kohlenstoffkette in der Alkyl-Gruppe aus mindestens 8 Kohlenstoffatomen besteht und ein HLB-Wert im Bereich von 12 bis 16 realisiert vorliegt.

[0032] Bevorzugte Vertreter der alkoxylierten Alkylalkohole sind beispielsweise ausgewählt aus

- vier- bis achtfach ethoxylierten oder propoxylierten C6-C12 Fettalkoholen,
- acht- bis zwölffach ethoxylierten C12-C18 Fettalkoholen,
- sechs- bis vierzehnfach propoxylierten C12-C18 Fettalkoholen,
- sechs- bis zehnfach ethoxy- und propoxylierten C12-C14 Fettalkoholen,

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

[0033] Als weiteres geeignetes Auswahlkriterium für das in der Entfettungsstufe einzusetzende Niotensid, das ausgewählt ist aus alkoxylierten Alkylalkoholen, alkoxylierten Fettaminen und/oder Alkylpolyglycosiden, dient der Trübungspunkt bestimmt nach DIN 53 917 (1981), der vorzugsweise oberhalb von 20°C, aber be-

sonders bevorzugt unterhalb der Applikationstemperatur der alkalischen wässrigen Zusammensetzung (I) in der Entfettungsstufe liegt, insbesondere bevorzugt mehr als 5 °C, jedoch nicht mehr als 10 °C unterhalb der jeweils

gewählten Applikationstemperatur alkalischen wässrigen Zusammensetzung (I) zur Entfettung.
[0034] Der Anteil der Tenside, insbesondere der Nio- tenside, in der alkalischen wässrigen Zusammensetzung (I) der Entfettungsstufe liegt vorzugsweise oberhalb von 0,01 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb von 0,10 Gew.-%, insbesondere bevorzugt oberhalb von 0,20 Gew.-%, jedoch vorzugsweise nicht oberhalb von 2,00 Gew. % jeweils bezogen auf die alkalische wässrige Zusammensetzung (I).

[0035] Weiterhin enthält die alkalische wässrige Zusammensetzung (I) zur Bereitstellung ihrer Alkalität vorzugsweise alkalische Builder, die ausgewählt sind aus Phosphaten, Pyrophosphaten, Phosphorsäure, Silikaten, Carbonaten und Hydroxiden sowie Mischungen dieser Builder-Substanzen.

[0036] Die Applikation und damit das In-Kontakt-Bringen der alkalischen wässrigen Zusammensetzung (I) erfolgt vorzugsweise bei mindestens 30 °C, besonders bevorzugt bei mindestens 40 °C, jedoch vorzugsweise unterhalb von 60 °C. Die alkalische wässrige Zusammensetzung (I) der Entfettungsstufe kann mittels im Stand der Technik etablierter Applikationsarten mit den Bauteilen der Serie in Kontakt gebracht werden. Hierzu gehören insbesondere das Tauchen, Spülen, Spritzen und/oder Sprühen, wobei das Eintauchen der Bauteile der Serie in ein Systembecken der Entfettungsstufe enthaltend die entsprechende alkalische wässrige Zusammensetzung (I) erfolgt und/oder durch Aufspritzen der in einem Systembecken bevorrateten alkalischen wässrigen Zusammensetzung (I).

Konversionsstufe:

[0037] Die Konversionsbehandlung im Verfahrensschritt ii) muss erfindungsgemäß mit sauren wässrigen Zusammensetzungen erfolgen, die mindestens 2,00 mmol/kg an freiem Fluorid erhalten, da anderenfalls regelmäßig nicht gewährleistet ist, dass die resultierende Lackhaftung auf den schmelztauchverzinkten (ZM) Oberflächen sich weitgehend indifferent gegenüber den in der Entfettungsstufe angereicherten unpolaren Kohlenwasserstoffen verhält.

[0038] Es zeigt sich allerdings, dass höhere Anteile an freiem Fluorid für die Lackhaftung auf den schmelztauchverzinkten (ZM) Oberflächen der Bauteile, die im erfindungsgemäß Verfahren behandelt werden, sich nicht nachteilig auf den Korrosionsschutz auswirken, gleichzeitig aber bereits moderate Erhöhungen des freien Fluorid-Gehaltes die Zuverlässigkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens weiter steigern, indem auch deutliche Erhöhungen des Anteils an im Entfettungsbad angereicherten unpolaren Kohlenwasserstoffen ohne Einbußen an Performanz toleriert werden. In bevorzugten Ausführungs-

formen enthält die saure wässrige Zusammensetzung (II) der Konversionsstufe im Verfahrensschritt ii) daher mindestens 2,40 mmol/kg, besonders bevorzugt mindestens 2,60 mmol/kg, ganz besonders bevorzugt mindestens 2,80 mmol/kg und insbesondere bevorzugt mindestens 3,00 mmol/kg an freiem Fluorid. Jedoch ist aus Gründen der Kompatibilität des erfindungsgemäßen Verfahrens mit anderen metallischen Werkstoffen, insbesondere Stahl, bevorzugt, wenn der Anteil an freiem Fluorid in der sauren wässrigen Zusammensetzung (II) kleiner als 7,50 mmol/kg, besonders bevorzugt kleiner als 6,00 mmol/kg und ganz besonders bevorzugt kleiner als 5,00 mmol/kg ist.

[0039] Die Menge an freiem Fluorid in den jeweiligen Stufen der erfindungsgemäßen Vorbehandlung ist nach Kalibrierung mit Fluorid-haltigen Pufferlösungen ohne pH-Pufferung mittels einer fluoridsensitiven Messelektrode potentiometrisch bei 20°C in der jeweiligen bereitgestellten Lösung zu bestimmen.

[0040] Weiterhin bedeutsam ist der pH-Wert der sauren wässrigen Zusammensetzung (II) in der Konversionsstufe und generell vorteilhaft für eine zuverlässig gute Lackhaftung auf den schmelztauchverzinkten (ZM) Oberflächen, wenn bei niedrigeren pH-Werten etwas höherer freie Fluoridgehalte vorliegen und vorzugsweise eine Mindestmenge an freiem Fluorid in mmol/kg enthalten ist, die sich mit steigender Präferenz für das erfindungsgemäße Verfahren nach dem folgenden Termen berechnet:

$$4,4 - \frac{2,4}{1,7} \cdot (\text{pH} - 3,5),$$

$$4,4 - \frac{2,0}{1,7} \cdot (\text{pH} - 3,5),$$

$$4,4 - \frac{1,8}{1,7} \cdot (\text{pH} - 3,5),$$

$$4,4 - \frac{1,6}{1,7} \cdot (\text{pH} - 3,5),$$

$$4,4 - \frac{1,4}{1,7} \cdot (\text{pH} - 3,5),$$

wobei jeweils für den "pH" der pH-Wert der sauren wässrigen Zusammensetzung (II) einzusetzen ist.

[0041] Alternativ kann in Abhängigkeit vom pH-Wert der sauren wässrigen Zusammensetzung (II) eine bevorzugte Mindestmenge an freiem Fluorid eingesetzt werden, die sich nach dem folgenden Term berechnet:

$$2 + 1,85 \cdot \sqrt{5,2 - \text{pH}},$$

wobei wiederum jeweils für den "pH" der pH-Wert der sauren wässrigen Zusammensetzung (II) einzusetzen

ist.

[0042] Als Quelle für freies Fluorid für die saure wässrige Zusammensetzung (II) sind wasserlösliche Komplexfluoride der Elemente Zr, Ti und/oder Si, vorzugsweise der Elemente Zr und/oder Ti, besonders bevorzugt des Elements Zr, und/oder Flußsäure, Ammoniumbifluorid und/oder wasserlösliche Alkalimetallfluoride geeignet.

[0043] Beim pH-Wert der sauren wässrigen Zusammensetzung der Konversionsstufe ist zunächst zu beachten, dass die in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti aufgrund von Hydrolyse keine Sole bilden, die für die Konversionsschichtbildung nicht mehr zur Verfügung stehen. Gleichzeitig sollte Beizrate für die gängigen metallischen Werkstoffe hinreichend groß sein, um homogene geschlossene Konversionsschichten auszubilden, dies gilt insbesondere für das Substrat schmelztauchverzinkter (ZM) Stahl. Erfindungsgemäß erforderlich ist daher, dass die sauren wässrigen Zusammensetzungen (II) keinen pH-Wert oberhalb von 5,20 aufweisen und der pH-Wert vorzugsweise kleiner als 5,10, besonders bevorzugt kleiner als 5,00, ganz besonders bevorzugt kleiner als 4,90 und insbesondere bevorzugt unterhalb von 4,80 liegt. Gleichzeitig kann eine erhöhte Beize und schnelle Schichtbildungskinetik nachteilig für die Ausbildung geeigneter Konversionsbeschichtungen sein. Insbesondere auf den schmelztauchverzinkten (ZM) Stahl werden im erfindungsgemäßen unteren pH-Bereich vergleichsweise hohe Schichtgewichte bezogen auf die Elemente Zr und/oder Ti erzielt, die wiederum weniger kompakt sind und bei niedrigen pH-Werten dazu neigen, selbst zu korrodieren, so dass Punktdefekte in der Konversionsbeschichtung ausgebildet werden können. Erfindungsgemäß bevorzugt ist es daher, wenn der pH-Wert der sauren wässrigen Zusammensetzung (II) größer als 4,00, besonders bevorzugt größer als 4,20, ganz besonders bevorzugt größer als 4,40 ist.

[0044] Der pH-Wert entspricht im Kontext der Konversionsstufe erfindungsgemäß dem negativen dekadischen Logarithmus der Hydronium-Ionen Aktivität gemessen in der sauren wässrigen Zusammensetzung (II) bei einer Temperatur von 20 °C mittels pH-sensitiver Glaselektrode nach Zweipunkt-Kalibrierung gegenüber technischer Pufferlösungen von Essigsäure/Acetat (pH = 4,0) und Phosphat (pH = 7,0).

[0045] In der Konversionsstufe gilt es also eine möglichst homogene und kompakte Konversionsbeschichtung auf Basis oxidischer/hydroxidischer Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti, vorzugsweise des Elements Zr, aufzubauen. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt daher das In-Kontakt-Bringen mindestens für eine solche Dauer erfolgt, für die auf den Oberflächen des schmelztauchverzinkten (ZM) Stahls eine Schichtauflage von mindestens 20 mg/m², besonders bevorzugt von mindestens 40 mg/m² herbeigeführt wird, jedoch das In-Kontakt-Bringen vorzugsweise nicht so lange fortwährt, dass eine Schichtauflage von mehr als

250 mg/m², besonders bevorzugt mehr als 150 mg/m², ganz besonders bevorzugt mehr als 100 mg/m², insbesondere bevorzugt mehr als 80 mg/m² jeweils bezogen auf die Elemente Zr und/oder Ti auf den schmelztauchverzinkten (ZM) Oberflächen resultiert. Die Schichtauflagen lassen sich mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmen. Die für die bevorzugten Schichtauflagen erforderliche Behandlungszeit, also Dauer des In-Kontakt-Bringens mit der sauren wässrigen Zusammensetzung (II) bei einer bevorzugten Temperatur im Bereich von 10-60 °C, sollte im Bereich von 10 Sekunden bis 300 Sekunden liegen. Um dies zu gewährleisten, ist ein Verfahren erfindungsgemäß bevorzugt, bei dem in der sauren wässrigen Zusammensetzung (II) im Verfahrensschritt ii) der Anteil an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti vorzugsweise mindestens 0,10 mmol/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,30 mmol/kg, insbesondere bevorzugt mindestens 0,40 mmol/kg beträgt. Aus prozessökonomischen Gründen sollten die Gehalte an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti vorzugsweise unterhalb von 5,0 mmol/kg, besonders bevorzugt unterhalb von 3,0 mmol/kg und ganz besonders bevorzugt unterhalb von 2,0 mmol/kg bezogen auf die Elemente Zr und/oder Ti liegen.

[0046] In der Konversionsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens soll eine amorphe oxidische/hydroxidische Beschichtung auf Basis der Elemente Zr und/oder Ti, vorzugsweise des Elements Zr, herbeigeführt werden und entsprechend sind die in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti enthalten. Der Terminus "in Wasser gelöst" umfasst molekular gelöste Spezies und Verbindungen, die in wässriger Lösung dissoziieren und hydratisierte Ionen bilden. Typische Vertreter dieser Verbindungen sind Titanylsulfat (TiO(SO₄)), Titanynitrat (TiO(NO₃)₂) und/oder Hexafluorotitansäure (H₂TiF₆) und ihre Salze bzw. Ammoniumzirkoniumcarbonat ((NH₄)₂ZrO(CO₃)₂) und/oder Hexafluorozirkonsäure (H₂ZrF₆) und ihre Salze. Bevorzugt sind die in Wasser gelösten Verbindungen in der Konversionsstufe ausgewählt aus Fluorosäuren und/oder Fluorokomplexen der Elemente Zr und/oder Ti sowie deren wasserlöslichen Salze. Die Konversionsschichtbildung auf Basis der Fluorosäuren und/oder Fluorokomplexen des Elements Zr ist in besonderem Maße bevorzugt, da derartige Konversionsschichten eine verbesserte Lackhaftung vermitteln.

[0047] Um Punktdefekte in der im Verfahrensschritt ii) auf den Oberflächen von verzinktem Stahl, insbesondere auf den Oberflächen von schmelztauchverzinktem (ZM) Stahl, bei dem eine insgesamt schnelle Schichtbildung erfolgt, aufwachsenden Konversionsbeschichtung auszuheilen, kann die Anwesenheit von Kupfer-Ionen vorteilhaft sein, deren lokale Zementation in den Punktdefekten eine verbesserten Korrosionsschutz liefert. Bevorzugt ist demnach, dass die saure wässrige Zusammensetzung (II) der Konversionsstufe im Verfahrensschritt ii) zusätzlich in Wasser gelöste Kupfer-Ionen ent-

hält, vorzugsweise mindestens 0,05 mmol/kg, jedoch wiederum bevorzugt weniger als 4,0 mmol/kg, besonders bevorzugt weniger als 2,0 mmol/kg an in Wasser gelösten Kupfer-Ionen. Geeignete Quellen für in Wasser gelöste Kupfer-Ionen sind wasserlösliche Salze wie Kupfernitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), Kupfersulfat (CuSO_4) und Kupferacetat ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$).

[0048] Weitere dem Fachmann der Oberflächenbehandlung bekannte Additive wie Beschleuniger, wie Nitrat-Ionen, Nitrit-Ionen, Nitroguanidin, N-Methylmorpholin-N-oxid, Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form, Hydroxylamin in freier oder gebundener Form, reduzierenden Zuckern, und/oder Netzmittel, wie Niotenside, und/oder Polymere, wie Polyamidoamine, und/oder Kationen/Verbindungen der Elemente Mg, Ca, Al, Si, Sn, Bi und/oder Mo können zur Verbesserung des Schichtbildungskinetik, der Benetzbarkeit und der vor Korrosion schützenden Eigenschaften enthalten sein. Für ein ressourcenschonendes Verfahren und aus Gründen der Wirtschaftlichkeit kann auf organische Siliziumverbindungen jedoch weitgehend verzichtet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die saure wässrige Zusammensetzung (II) in der Konversionsstufe daher im Wesentlichen frei von hydrolysierbaren organischen Silanen/Siloxanen und enthält vorzugsweise weniger als 10 mg/kg an hydrolysierbaren organischen Silanen/Siloxanen berechnet als $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$.

[0049] Die Applikation und damit das In-Kontakt-Bringen der sauren wässrigen Zusammensetzung (II) erfolgt vorzugsweise bei mindestens 30 °C, besonders bevorzugt bei mindestens 40 °C, jedoch vorzugsweise unterhalb von 60 °C. Die saure wässrige Zusammensetzung (II) der Konversionsstufe kann mittels im Stand der Technik etablierter Applikationsarten mit den Bauteilen der Serie in Kontakt gebracht werden. Hierzu gehören insbesondere das Tauchen, Spülen, Spritzen und/oder Sprühen, wobei die Applikation im Tauch- und/oder Spritzverfahren und insbesondere das Eintauchen der Bauteile der Serie in ein Systembecken enthaltend die entsprechende saure wässrige Zusammensetzung (II) bevorzugt ist.

Lackierstufe:

[0050] In der Lackierstufe werden zumindest die von den schmelztauchverzinkten (ZM) Stahl gebildeten und im Verfahrensschritt ii) konversionsbeschichteten Oberflächen der Bauteile, vorzugsweise sämtliche von metallischen Materialien gebildeten Oberflächen mit einem ersten Lacksystem durch In-Kontakt-Bringen des Bauteils oder zumindest der besagten Oberflächen des konversionsbeschichteten schmelztauchverzinkten (ZM) Stahls mit der wässrigen Dispersion (III) enthaltend das organische Bindemittel. Die Abscheidung des Lacksystems erfolgt demnach unmittelbar aus der wässrigen Phase als auf den besagten Oberflächen präzipitierte Beschichtung des organischen Bindemittels der wässri-

gen Dispersion (III), die üblicherweise zur Verfilmung und Aushärtung einer thermischen Nachbehandlung unterzogen wird. Die Beschichtung in der Lackierstufe erfolgt vorzugsweise als Tauchlackierung, insbesondere bevorzugt als Elektrotauchlackierung, wiederum bevorzugt als kathodische Elektrotauchlackierung. Zu diesem Zweck basiert das organische Bindemittel der wässrigen Dispersion (III) vorzugsweise auf Aminmodifizierten filmbildenden Polyepoxiden, die vorzugsweise zusätzlich blockierte und/oder unblockierte Isocyanat-Gruppen enthaltende organische Verbindungen als Härter umfasst. Auch anorganische Pigmente sind oftmals Bestandteil der wässrigen Dispersion und ein bevorzugtes Additiv zur Verbesserung des Korrosionsschutzes. In der wässrigen Phase sind zudem vorzugsweise geringe Mengen an in Wasser gelösten oder dispergierten Verbindungen der Elemente Yttrium und/oder Bismut enthalten, die sich positiv auf die Vernetzung und Filmbildung auswirken.

[0051] Der bevorzugte pH-Wert der wässrigen Dispersion (III) der Lackierstufe liegt im Bereich von 5,0 bis 6,0, besonders bevorzugt im Bereich von 5,4 bis 5,8. Der pH-Wert entspricht im Kontext der Lackierstufe erfindungsgemäß dem negativen dekadischen Logarithmus der Hydronium-Ionen Aktivität gemessen in einer im den Faktor 10 mit entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{S cm}^{-1}$) verdünnten wässrigen Dispersion (III) bei einer Temperatur von 20 °C mittels pH-sensitiver Glaselektrode nach Zweipunkt-Kalibrierung gegenüber technischer Pufferlösungen von Essigsäure/Acetat (pH = 4,0) und Borsäure/Borat (pH = 9,0).

[0052] Die Applikation und damit das In-Kontakt-Bringen der Bauteile oder zumindest der besagten Oberflächen des konversionsbeschichteten schmelztauchverzinkten (ZM) Stahls mit der wässrigen Dispersion (III) erfolgt vorzugsweise bei mindestens 30 °C, besonders bevorzugt bei mindestens 40 °C, jedoch vorzugsweise unterhalb von 60 °C. Die wässrige Dispersion (III) der Lackierstufe kann mittels im Stand der Technik etablierter Applikationsarten mit den Bauteilen der Serie in Kontakt gebracht werden. Hierzu gehören insbesondere das Tauchen, das Beschwallen und der Walzenauftrag, wobei die Applikation im Tauchverfahren und insbesondere das Eintauchen der Bauteile der Serie in ein Systembecken enthaltend die entsprechende wässrige Dispersion (III) bevorzugt und im Falle der Tauchlacke bereits durch die Art der Lacksystems vorgegeben.

Verfahrensführung:

[0053] Im Folgenden sind bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens bezüglich der einzelnen Behandlungsstufen und der Verfahrensführung ausgelobt und erläutert, die im Hinblick auf die der Erfindung zugrunde liegenden Aufgabe besonders vorteilhaft sind.

[0054] Die Behandlungsstufen i)-iii) des erfindungsgemäßen Verfahrens umfassen jeweils zumindest einen Behandlungsschritt, der das In-Kontakt-Bringen der

Bauteile der Serie mit einer näher definierten für die Behandlungsstufe charakteristischen wässrigen Zusammensetzung vorsieht. Zu dem Zweck des In-Kontakt-Bringens werden diese charakteristischen Zusammensetzungen entweder in Systemtanks bevorratet oder vorgehalten wird, wobei das In-Kontakt-Bringen sowohl im Systemtank, beispielsweise durch Eintauchen in eine dort vorgehaltene Zusammensetzung, oder außerhalb des Systemtanks, beispielsweise durch Aufsprühen einer im Systemtank bevorrateten Zusammensetzung in einer Sprühkammer, je nach spezifischem Erfordernis oder Präferenz des jeweiligen Verfahrensschrittes erfolgen kann.

[0055] Die Verfahrensschritte i)-iii) folgen im erfindungsgemäßen Verfahren aufeinander, d.h. in der angegebenen Reihenfolge, und vorzugsweise derart, dass die Bauteile keinem anderen nasschemischen Behandlungsschritt, als einen solchen, der ein Spülschritt darstellt, zwischen zwei Verfahrensschritten i)-iii) unterworfen werden. Ein Spülschritt dient in diesem Zusammenhang vornehmlich, vorzugsweise ausschließlich, der Entfernung des den Bauteilen aus dem jeweils vorausgegangenem nasschemischen Verfahrensschritt anhaftenden Nassfilms und damit der vollständigen oder teilweisen Entfernung löslicher Rückstände, Partikel und Wirkkomponenten, die anderenfalls aus dem vorausgegangenem nasschemischen Verfahrensschritt auf dem Bauteil anhaftend in die nächste Behandlungsstufe übergeschleppt werden würden.

[0056] In einem bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren ist sowohl der Entfettungsstufe als auch der Konversionsstufe eine sogenannte Spülstufe umfassend zumindest einen Spülschritt nachgelagert. Innerhalb der Spülstufe werden die Bauteile der Serie von aus der Entfettungsstufe und der

[0057] Konversionsstufe anhaftenden Nassfilm befreit, um die Überschleppung von Aktivkomponenten in die jeweils nächste Behandlungsstufe zu unterbinden. Die Spülstufe besteht zu diesem Zweck aus einem oder mehreren unmittelbar aufeinanderfolgenden Spülschritten. Auch hier sind Spülschritte dann unmittelbar aufeinanderfolgend, wenn die Bauteile zwischenzeitlich nicht einem anderen nasschemischen Behandlungsschritt, der kein Spülschritt ist, unterworfen werden. Für die eigentliche Funktion einer Spülstufe, die darin besteht, Überschleppung von Aktivkomponenten in nachgelagerte nasschemische Behandlungsstufen zu unterbinden, ist es förderlich und daher auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn die Spülstufe, wie bereits geschildert, mehrere unmittelbar aufeinanderfolgende Spülschritte zum In-Kontakt-Bringen der Bauteile der Serie mit jeweils einer im Systemtank des jeweiligen Spülschrittes bevorrateten Spüllösung umfasst.

[0058] Für eine Spülstufe, die der Entfettungsstufe nachfolgt und der Konversionsstufe vorgelagert ist, ist bevorzugt, wenn die spezifische Leitfähigkeit im Systemtank des einzigen oder letzten Spülschrittes unterhalb

von $100 \mu\text{Scm}^{-1}$ liegt.

[0059] Für eine Spülstufe, die der Konversionsstufe nachfolgt und der Lackierstufe vorgelagert ist, ist bevorzugt, wenn die spezifische Leitfähigkeit im Systemtank des einzigen oder letzten Spülschrittes unterhalb von $40 \mu\text{Scm}^{-1}$ liegt.

[0060] Zu Erfüllung dieses Zweckes wird die jeweilige Spülstufe mit Frischwasser einer spezifischen Leitfähigkeit von vorzugsweise weniger als $10 \mu\text{Scm}^{-1}$ gespeist, wobei der Volumenstrom an eingespeisten Frischwasser groß genug ist, um die jeweils für die Spülstufe vorgegebene maximale spezifische Leitfähigkeit während der Behandlung der Serie an Bauteilen nicht zu überschreiten.

[0061] Innerhalb der Spülstufe soll der Nassfilm der vorausgegangenem nasschemischen Behandlungsstufe weitestgehend entfernt werden. Die Spülstufe erfolgt daher mit Spüllösungen, die selbst keine Aktivkomponenten nach Art und Menge enthalten, deren Verschleppung ihrerseits in die jeweils nachfolgende Behandlungsstufe problematisch und zu unterbinden wäre. Im Bedarfsfall kann die Spüllösung jedoch geringe Mengen an redoxaktiven Verbindungen ("Depolarisatoren"), wie Wasserstoffperoxid, oder zur Verbesserung der Benetzbarkeit mit der Spüllösung zusätzlich oberflächenaktive Verbindungen wie Niotenside enthalten. Dies gilt insbesondere für die der Konversionsstufe und der Lackierstufe vorausgehende Spülstufe. Jedoch sollte eine Additivierung nicht dazu führen, dass die vorgeschriebene spezifische Leitfähigkeit im einzigen oder letzten Spülschritt der Spülstufe überschritten wird. Insbesondere ist zu vermeiden, dass solche Elemente und Verbindungen enthalten sind, die sich nachteilig auf die Korrosionsschutzperformanz auswirken können. Daher ist bevorzugt, wenn die Spüllösungen des einzigen oder letzten Spülschrittes einer Spülstufe in einem erfindungsgemäßen Verfahren, vorzugsweise jede Spüllösung aller Spülschritte einer Spülstufe

(a) jeweils weniger als 10 mg/kg an in Wasser gelösten Verbindungen der Metalle Bi, Ni, Co und/oder Cu berechnet als Menge des jeweiligen Elements in der wässrigen Zusammensetzung, vorzugsweise jeweils weniger als 10 mg/kg an in Wasser gelösten Verbindungen solcher Metalle, die ein Standardreduktionspotential größer als $-0,40 \text{ V (SHE)}$ aufweisen, berechnet als Menge des jeweiligen Elements in der wässrigen Zusammensetzung,

(b) insgesamt weniger als 100 mg/kg , vorzugsweise weniger als 50 mg/kg , besonders bevorzugt weniger als 10 mg/kg an Tensiden, vorzugsweise an oberflächenaktiven organischen Verbindungen, besonders bevorzugt an organischen Verbindungen,

(c) insgesamt weniger als 100 mg/kg , vorzugsweise insgesamt weniger als 10 mg/kg an Organosilanen und/oder Siloxanen berechnet als $\text{Si(OCH}_2\text{CH}_3)_4$, vorzugsweise an in Wasser gelösten Verbindungen des Elements Silizium,

(d) insgesamt weniger als 20 $\mu\text{mol/kg}$, vorzugsweise weniger als 10 $\mu\text{mol/kg}$, insbesondere bevorzugt weniger als 5 $\mu\text{mol/kg}$ an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti,

(e) insgesamt weniger als 50 mg/kg, vorzugsweise jeweils weniger als 10 mg/kg, an Natrium- und/oder Kalium-Ionen,

(f) insgesamt weniger als 50 mg/kg, vorzugsweise weniger als 10 mg/kg, an Zink-Ionen, und/oder

(g) insgesamt weniger als 100 mg/kg, vorzugsweise weniger als 10 mg/kg an in Wasser gelösten Phosphaten, vorzugsweise an in Wasser gelösten Phosphor-enthaltenden Verbindungen, enthält,

wobei der pH-Wert der Spüllösungen vorzugsweise im Bereich von 5,0 bis 8,5 liegt.

[0062] Das Standardreduktionspotential ist das gegen die Normal-Wasserstoffelektrode H_2/H^+ (pH=0) bestimmte Reduktionspotential der elektrochemischen Halbzelle Me/Me^{n+} bei einer Metallionenaktivität von 1 mol/l und 20 °C.

Patentansprüche

1. Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen in Serie, bei dem die Bauteile der Serie zumindest teilweise Oberflächen von Zink-Magnesium-schmelztauchveredeltem Stahl aufweisen, und bei dem die Bauteile der Serie jeweils die aufeinander folgenden Verfahrensschritte i) - iii) durchlaufen und zumindest die Oberflächen des Zink-Magnesium-schmelztauchveredelten Stahls mit den jeweils bereitgestellten wässrigen Lösungen (I)-(III) nacheinander in Kontakt gebracht werden:

i) Entfettungsstufe bereitstellend eine alkalische wässrige Zusammensetzung (I) mit einem pH-Wert oberhalb von 9,00;

ii) Konversionsstufe bereitstellend eine saure wässrige Zusammensetzung (II), die einen pH-Wert im Bereich von 3,50 bis 5,20 aufweist, enthaltend mindestens 0,05 mmol/kg an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti sowie mindestens 2,00 mmol/kg an freiem Fluorid; und

iii) Lackierstufe bereitstellend eine wässrige Dispersion (III) eines organischen Bindemittels.

2. Verfahren nach einem oder beiden der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die alkalische wässrige Zusammensetzung (I) der Entfettungsstufe im Verfahrensschritt i) mehr als 0,05 kg/m^3 , vorzugsweise mehr als 0,10 kg/m^3 , besonders bevorzugt mehr als 0,20 kg/m^3 an unpolaren Kohlenwasserstoffen enthält.

3. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die saure wässrige Zusammensetzung (II) der Konversionsstufe im Verfahrensschritt ii) mindestens 2,40 mmol/kg, vorzugsweise mindestens 2,60 mmol/kg, ganz besonders bevorzugt mindestens 2,80 mmol/kg und insbesondere bevorzugt mindestens 3,00 mmol/kg beträgt, wobei der Anteil an freiem Fluorid in der sauren wässrigen Zusammensetzung (II) vorzugsweise kleiner als 7,50 mmol/kg, besonders bevorzugt kleiner als 6,00 mmol/kg und ganz besonders bevorzugt kleiner als 5,00 mmol/kg ist.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die saure wässrige Zusammensetzung (II) der Konversionsstufe im Verfahrensschritt ii) eine Mindestmenge an freiem Fluorid in mmol/kg enthält, die sich nach dem folgenden Term berechnet:

$$4,4 - \frac{2,4}{1,7} \cdot (\text{pH} - 3,5),$$

vorzugsweise nach dem folgendem Term berechnet:

$$4,4 - \frac{2,0}{1,7} \cdot (\text{pH} - 3,5),$$

besonders bevorzugt nach dem folgendem Term berechnet:

$$4,4 - \frac{1,8}{1,7} \cdot (\text{pH} - 3,5),$$

ganz besonders bevorzugt nach dem folgendem Term berechnet:

$$4,4 - \frac{1,6}{1,7} \cdot (\text{pH} - 3,5),$$

und insbesondere bevorzugt nach dem folgendem Term berechnet:

$$4,4 - \frac{1,4}{1,7} \cdot (\text{pH} - 3,5),$$

wobei jeweils für den pH der pH-Wert der sauren wässrigen Zusammensetzung (II) einzusetzen ist.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die saure wässrige Zusammensetzung (II) der Konversionsstufe im Verfahrensschritt ii) als Quelle für die in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti die entsprechenden Fluorosäuren und/oder deren wasserlösliche Salze enthält.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die saure wässrige Zusammensetzung (II) der Konversionsstufe im Verfahrensschritt ii) mindestens 0,10 mmol/kg, vorzugsweise mindestens 0,30 mmol/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,40 mmol/kg, jedoch vorzugsweise weniger als 5,0 mmol/kg, besonders bevorzugt weniger als 3,0 mmol/kg, ganz besonders bevorzugt weniger als 2,0 mmol/kg an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti bezogen auf die Elemente Zr und/oder Ti enthält.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die saure wässrige Zusammensetzung (II) der Konversionsstufe im Verfahrensschritt ii) einen pH-Wert von größer als 4,00, vorzugsweise größer als 4,20, besonders bevorzugt größer als 4,40, jedoch vorzugsweise kleiner als 5,10, besonders bevorzugt kleiner als 5,00, ganz besonders bevorzugt kleiner als 4,90, insbesondere bevorzugt kleiner als 4,80 aufweist.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die saure wässrige Zusammensetzung (II) der Konversionsstufe im Verfahrensschritt ii) zusätzlich in Wasser gelöste Kupfer-Ionen enthält, vorzugsweise mindestens 0,05 mmol/kg, jedoch bevorzugt weniger als 4,0 mmol/kg, besonders bevorzugt weniger als 2,0 mmol/kg an in Wasser gelösten Kupfer-Ionen.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die saure wässrige Zusammensetzung (II) der Konversionsstufe im Verfahrensschritt ii) im Wesentlichen frei von hydrolysierbaren organischen Silanen/Siloxanen ist und vorzugsweise weniger als 10 mg/kg an hydrolysierbaren organischen Silanen/Siloxanen berechnet als $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ enthält.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das In-Kontakt-Bringen mit der Konversionslösung (II) in der Konversionsstufe mindestens für eine solche Dauer erfolgt, für die auf den Oberflächen des Zink-Magnesium-schmelztauchveredelten Stahls eine Schichtauflage von mindestens 20 mg/m², besonders bevorzugt von mindestens 40 mg/m² herbeigeführt wird, jedoch das In-Kontakt-Bringen vorzugsweise nicht so lange fortwährt, dass eine Schichtauflage von mehr als 250 mg/m², besonders bevorzugt mehr als 150 mg/m², ganz besonders bevorzugt mehr als 100 mg/m², insbesondere bevorzugt mehr als 80 mg jeweils bezogen auf die Elemente Zr und/oder Ti auf diesen Oberflächen resultiert.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das In-Kontakt-Bringen die Lackierstufe im Verfahrensschritt iii) eine Tauchlackierung, vorzugsweise eine Elektrotauchlackierung und besonders bevorzugt eine kathodische Elektrotauchlackierung darstellt und als kathodische Elektrotauchlackierung wiederum vorzugsweise als wässrige Dispersion eines organischen Bindemittels (III) ein Amin-modifiziertes Polyepoxid umfasst, wobei die wässrige Dispersion vorzugsweise zusätzlich wasserlösliche oder wasserdispergierbare Salze von Yttrium und/oder Bismut enthält.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** beim Transfer der Bauteile vom Verfahrensschritt i) oder ii) zum nächsten eine Zwischenspüle erfolgt und die Verfahrensschritte i)-iii) ansonsten unmittelbar aufeinander folgen und vorzugsweise kein Trocknungsschritt eingesetzt wird.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bauteile der Serie Verbundkonstruktionen, vorzugsweise Automobilkarosserien, darstellen, die aus Halbzeugen von Zink-Magnesium-schmelztauchveredeltem Stahl sowie aus Halbzeugen von verzinktem Stahl und Aluminium zusammengesetzt sind, besonders bevorzugt aus Halbzeugen von Zink-Magnesium-schmelztauchveredeltem Stahl sowie aus Halbzeugen von verzinktem Stahl, Aluminium und Stahl zusammengefügt sind.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 23 21 2932

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 2019/330745 A1 (BIRKENHEUER STEFAN [DE] ET AL) 31. Oktober 2019 (2019-10-31) * Zusammenfassung * * Absätze [0001], [0003], [0045], [0050], [0056], [0081], [0082] * * Beispiele *	1,2	INV. C23C22/34 C23C22/73 C25D13/20
X	US 2016/251761 A1 (DIEZ LUC [FR] ET AL) 1. September 2016 (2016-09-01) * Zusammenfassung * * Absätze [0002], [0068], [0071], [0072], [0085] * * Beispiele *	1,2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C23C C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 14. Mai 2024	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	

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

2 (vollständig); 1 (teilweise)

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) EPU).



**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT
DER ERFINDUNG
ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung

EP 23 21 2932

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 (vollständig); 1 (teilweise)

Erfinderische Idee I betrifft ein Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen in Serie, bei dem die Bauteile der Serie zumindest teilweise Oberflächen von Zink-Magnesium-schmelztauchveredeltem Stahl aufweisen, und bei dem die Bauteile der Serie jeweils die aufeinander folgenden Verfahrensschritte i) - iii) durchlaufen und zumindest die Oberflächen des Zink-Magnesium-schmelztauchveredelten Stahls mit den jeweils bereitgestellten wässrigen Lösungen (I) - (III) nacheinander in Kontakt gebracht werden: i) Entfettungsstufe bereitstellend eine alkalische wässrige Zusammensetzung (I) mit einem pH-Wert oberhalb von 9,00; ii) Konversionsstufe bereitstellend eine saure wässrige Zusammensetzung (II), die einen pH-Wert im Bereich von 3,50 bis 5,20 aufweist, enthaltend mindestens 0,05 mmol/kg an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti sowie mindestens 2,00 mmol/kg an freiem Fluorid; und iii) Lackierstufe bereitstellend eine wässrige Dispersion (III) eines organischen Bindemittels, wobei die alkalische wässrige Zusammensetzung (I) der Entfettungsstufe im Verfahrensschritt i) mehr als 0,05 kg/m³, vorzugsweise mehr als 0,10 kg/m³, besonders bevorzugt mehr als 0,20 kg/m³ an unpolaren Kohlenwasserstoffen enthält.

2. Ansprüche: 3-10 (vollständig); 1 (teilweise)

Erfinderische Idee II betrifft ein Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen in Serie, bei dem die Bauteile der Serie zumindest teilweise Oberflächen von Zink-Magnesium-schmelztauchveredeltem Stahl aufweisen, und bei dem die Bauteile der Serie jeweils die aufeinander folgenden Verfahrensschritte i) - iii) durchlaufen und zumindest die Oberflächen des Zink-Magnesium-schmelztauchveredelten Stahls mit den jeweils bereitgestellten wässrigen Lösungen (I) - (III) nacheinander in Kontakt gebracht werden: i) Entfettungsstufe bereitstellend eine alkalische wässrige Zusammensetzung (I) mit einem pH-Wert oberhalb von 9,00; ii) Konversionsstufe bereitstellend eine saure wässrige Zusammensetzung (II), die einen pH-Wert im Bereich von 3,50 bis 5,20 aufweist, enthaltend mindestens 0,05 mmol/kg an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti sowie mindestens 2,00 mmol/kg an freiem Fluorid; und iii) Lackierstufe bereitstellend eine wässrige Dispersion (III) eines organischen Bindemittels, wobei die saure wässrige Zusammensetzung (II) der Konversionsstufe im



**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT
DER ERFINDUNG
ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung

EP 23 21 2932

5

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:

10

Verfahrensschritt ii) mindestens 2,40 mmol/kg, vorzugsweise mindestens 2,60 mmol/kg, ganz besonders bevorzugt mindestens 2,80 mmol/kg und insbesondere bevorzugt mindestens 3,00 mmol/kg beträgt, wobei der Anteil an freiem Fluorid in der sauren wässrigen Zusammensetzung (II) vorzugsweise kleiner als 7,50 mmol/kg, besonders bevorzugt kleiner als 6,00 mmol/kg und ganz besonders bevorzugt kleiner als 5,00 mmol/kg ist.

15

3. Ansprüche: 11-13 (vollständig); 1 (teilweise)

20

Erfinderische Idee III betrifft ein Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen in Serie, bei dem die Bauteile der Serie zumindest teilweise Oberflächen von

25

Zink-Magnesium-schmelztauchveredeltem Stahl aufweisen, und bei dem die Bauteile der Serie jeweils die aufeinander folgenden Verfahrensschritte i) - iii) durchlaufen und zumindest die Oberflächen des

30

Zink-Magnesium-schmelztauchveredelten Stahls mit den jeweils bereitgestellten wässrigen Lösungen (I)-(III) nacheinander in Kontakt gebracht werden: i) Entfettungsstufe

35

bereitstellend eine alkalische wässrige Zusammensetzung (I) mit einem pH-Wert oberhalb von 9,00; ii) Konversionsstufe bereitstellend eine saure wässrige Zusammensetzung (II), die einen pH-Wert im Bereich von 3,50 bis 5,20 aufweist,

enthaltend mindestens 0,05 mmol/kg an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti sowie mindestens 2,00 mmol/kg an freiem Fluorid; und iii) Lackierstufe

40

bereitstellend eine wässrige Dispersion (III) eines organischen Bindemittels, wobei das In-Kontakt-Bringen die Lackierstufe im Verfahrensschritt iii) eine Tauchlackierung, vorzugsweise eine Elektrottauchlackierung und besonders bevorzugt eine kathodische Elektrottauchlackierung darstellt und als kathodische Elektrottauchlackierung wiederum

45

vorzugsweise als wässrige Dispersion eines organischen Bindemittels (III) ein Amin-modifiziertes Polyepoxid umfasst, wobei die wässrige Dispersion vorzugsweise zusätzlich wasserlösliche oder wasserdispergierbare Salze von Yttrium und/oder Bismut enthält.

50

55

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

EP 23 21 2932

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.

14-05-2024

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2019330745 A1	31-10-2019	BR 112018075600 A2	26-03-2019
		CN 109312469 A	05-02-2019
		CN 117702097 A	15-03-2024
		DE 102017210358 A1	28-12-2017
		EP 3475464 A1	01-05-2019
		ES 2832626 T3	10-06-2021
		JP 7195937 B2	26-12-2022
		JP 2019518874 A	04-07-2019
		KR 20190021341 A	05-03-2019
		PL 3475464 T3	08-02-2021
		RU 2019100885 A	23-07-2020
		US 2019330745 A1	31-10-2019
		WO 2017220632 A1	28-12-2017
ZA 201900292 B	28-10-2020		
US 2016251761 A1	01-09-2016	AU 2014333502 A1	28-04-2016
		BR 112016006159 A2	01-08-2017
		CA 2926564 A1	16-04-2015
		CN 105829568 A	03-08-2016
		EA 201690733 A1	31-08-2016
		EP 4373989 A1	29-05-2024
		JP 6279723 B2	14-02-2018
		JP 2016540885 A	28-12-2016
		KR 20160067943 A	14-06-2016
		KR 20180017240 A	20-02-2018
		UA 119543 C2	10-07-2019
		US 2016251761 A1	01-09-2016
		US 2021310129 A1	07-10-2021
WO 2015052546 A1	16-04-2015		
WO 2015052572 A1	16-04-2015		
ZA 201601734 B	29-07-2020		

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]
- WO 2023036889 A1 [0005]