

(19)



(11)

EP 3 336 219 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
20.06.2018 Patentblatt 2018/25

(51) Int Cl.:
C23C 22/34 (2006.01) **C11D 11/00** (2006.01)
C23C 22/44 (2006.01) **C23G 1/08** (2006.01)
C23G 1/10 (2006.01) **C23G 1/12** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **16205069.4**

(22) Anmeldetag: **19.12.2016**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
MA MD

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

(72) Erfinder:
• **Wawrzyniak, Jerzy-Tadeusz**
40591 Düsseldorf (DE)
• **Bongartz, Nils**
42781 Haan (DE)
• **Vrban, Dalija**
40591 Düsseldorf (DE)
• **Rossmailer, Henry A.**
40625 Düsseldorf (DE)

(54) **VERFAHREN ZUR KORROSIONSSCHÜTZENDEN UND REINIGENDEN VORBEHANDLUNG VON METALLISCHEN BAUTEILEN**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur korrosionsschützenden und reinigenden Vorbehandlung metallischer Bauteile, die zumindest teilweise aus metallischen Werkstoffen der Elemente Eisen, Zink und/oder Aluminium gefertigt sind, unter Verwendung einer sauren wässrigen Zusammensetzung enthaltend neben den die Konversion der Metalloberfläche bewirkenden wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr

und/oder Ti eine Mischung eines aliphatischen Diols und einer aliphatischen gesättigten Polyhydroxy-Verbindung. Umfasst ist ebenfalls eine chrom(VI)-freie wässrige Zusammensetzung auf Basis der vorgenannten Bestandteile, die hervorragende Ergebnisse in der Reinigung und gleichzeitigen korrosionsschützenden Konversion technischer Metalloberflächen in einem Verfahrensschritt liefert.

EP 3 336 219 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur korrosionsschützenden und reinigenden Vorbehandlung metallischer Bauteile, die zumindest teilweise aus metallischen Werkstoffen der Elemente Eisen, Zink und/oder Aluminium gefertigt sind, unter Verwendung einer sauren wässrigen Zusammensetzung enthaltend neben den die Konversion der Metalloberfläche bewirkenden wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti eine Mischung eines aliphatischen Diols und einer aliphatischen gesättigten Polyhydroxy-Verbindung. Umfasst ist ebenfalls eine chrom(VI)-freie wässrige Zusammensetzung auf Basis der vorgenannten Bestandteile, die hervorragende Ergebnisse in der Reinigung und gleichzeitigen korrosionsschützenden Konversion technischer Metalloberflächen in einem Verfahrensschritt liefert.

[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. 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. Im Stand der Technik sind auch solche Verfahren zur Konversionsbehandlung beschrieben, in denen

in einem Schritt sowohl eine Reinigung des Bauteils als auch die Konversion der Metalloberflächen des Bauteils erfolgt.

[0003] Die WO 2012/178003 A2 beschreibt eine für die Reinigung und Konversion von Metalloberflächen geeignete saure wässrige Zusammensetzungen enthaltend eine Quelle für in Wasser gelöstes Zirkonium und eine Mischung aus einem kationischen und nichtionischen Tensid, wobei als nichtionisches Tensid vorzugsweise Alkylpolyglykolether, ethoxylierte Fettamine und Fettalkohole sowie EO/PO Blockcopolymere und als Kationtenside quaternierte Alkylammoniumsalze eingesetzt werden.

[0004] Gegenüber diesem Stand der Technik bestand die Aufgabe ein alternative Konversionsbehandlungsstufe zu entwickeln, in der in einem Schritt gleichzeitig mit der Konversion die Reinigung eines metallischen Bauteils vorgenommen werden kann, wobei das Verfahren insbesondere für Bauteile enthaltend den Werkstoff Eisen geeignet sein soll. Zusätzlich soll die Reinigung und Konversion bei möglichst niedrigen Temperaturen, idealerweise deutlich unterhalb von 40 °C, möglich sein, um auf den Oberflächen des Werkstoffes Eisen die Flugrostbildung zu vermeiden und insgesamt den Energieverbrauch im Verfahren deutlich zu senken.

[0005] Diese Aufgabe wird gelöst in einem Verfahren zur reinigenden und korrosionsschützenden Vorbehandlung eines metallischen Bauteils, das zumindest teilweise aus einem Werkstoff zusammengesetzt ist, der überwiegend aus einen oder mehreren der Metalle Eisen, Zink und/oder Aluminium besteht, durch In-Kontakt-Bringen des Bauteils mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung enthaltend

a) mindestens 0,003 Gew.-% an aliphatischen Diolen, die mindestens 4 Kohlenstoffatome, jedoch nicht mehr als 10 Kohlenstoffatome aufweisen;

b) mindestens 0,01 Gew.-% an aliphatischen gesättigten Polyhydroxy-Verbindungen, die mindestens 4, aber nicht mehr als 8 Kohlenstoffatome aufweisen;

c) mindestens eine wasserlösliche Verbindung der Elemente Zr und/oder Ti;

d) mindestens eine wasserlösliche Quelle für Fluorid-Ionen.

[0006] 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 Verbundkonstruktionen zusammengefügt aus vorgenannten Halbzeugen, wobei die Halbzeuge vorzugsweise durch Kleben, Schweißen und/oder Bördeln zur Verbundkonstruktion miteinander verbunden sind.

[0007] Ein metallischer Werkstoff besteht überwiegend aus den Elementen Eisen, Zink und/oder Aluminium, wenn der atomare Anteil dieser Elemente im Werkstoff insgesamt größer als 50 at.-% ist.

[0008] Der metallische Werkstoff kann auch ein metallisch beschichtetes Substrat sein, insofern die metallische Beschichtung eine Schichtdicke von zumindest 1 µm aufweist und zu mehr als 50 at.-% aus den zuvor definierten konstituierenden Elementen besteht. Derartige Werkstoffe sind alle plattierten Eisenwerkstoffe wie elektrolytisch- oder schmelztauchverzinkter Stahl, vorzugsweise Plattierungen in Form von Zink (Z), Aluminium-Silizium (AS), Zink-Magnesium (ZM), Zink-Aluminium (ZA), Aluminium-Zink (AZ) oder Zink-Eisen (ZF).

[0009] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird erreicht, dass die Metalloberflächen in einem Verfahrensschritt sowohl von Verunreinigungen aus vorgelagerten Fertigungsstufen wie Korrosionsschutzölen, Schneidölen und Kühlschmierstoffen befreit werden als auch ein vor Korrosion schützender Lackhaftgrund in Form einer Konversionsbeschichtung aufgebracht wird. Insbesondere kann im erfindungsgemäßen Verfahren bereits bei vergleichsweise niedrigen Arbeitstemperaturen eine ausreichende Reinigung und korrosionsschützenden Konversion der Metalloberflächen erzielt werden. Insgesamt ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren die Vorbehandlung von Bauteilen auch in Anlagen, in denen nur wenige Behandlungsstufen vorgesehen sind, wobei zur Prozessökonomie zusätzlich beiträgt, dass das Verfahren auch bei niedrigen Arbeitstemperaturen betrieben werden kann.

[0010] Für das erfindungsgemäße Verfahren hat sich insbesondere die Behandlung solcher Bauteile als vorteilhaft herausgestellt, die zumindest teilweise aus Eisenwerkstoffen bestehen. Auf den Oberflächen der Eisenwerkstoffe kann im Vergleich zu den übrigen metallischen Werkstoffen eine weitergehende Verbesserung der Reinigungswirkung und der Vermittlung eines vor Korrosion schützenden Lackhaftgrundes festgestellt werden. Ein Eisenwerkstoff ist dadurch gekennzeichnet, dass sein Gehalt an Eisen mehr als 50 at.-% beträgt. Bevorzugte Eisenwerkstoffe sind Stahl, wobei als Stahl metallische Werkstoffe umfasst sind, deren Massenanteil an Eisen größer ist als der jedes anderen Elementes, und deren Kohlenstoffgehalt ohne Berücksichtigung von Carbiden kleiner als 2,06 Gew.-% ist.

[0011] Ein bedeutender Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass eine Reinigung der metallischen Oberflächen des Bauteils von Hilfsmitteln auf Basis organischer Verbindungen wie Korrosionsschutzölen, Schneidölen und Kühlschmierstoffen aus vorgelagerten Fertigungsstufen bereits bei relativ niedrigen Arbeitstemperaturen gelingt. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt das In-Kontakt-Bringen der sauren wässrigen Zusammensetzung daher bei einer Temperatur der Zusammensetzung von weniger als 40°C, besonders bevorzugt von weniger als 35°C, insbesondere bevorzugt von we-

niger als 30°C, jedoch vorzugsweise von mindestens 20°C. Weiterhin ist in diesem Zusammenhang bevorzugt, dass das In-Kontakt-Bringen der sauren wässrigen Zusammensetzung im erfindungsgemäßen Verfahren durch Aufsprühen oder Aufspritzen erfolgt, besonders bevorzugt durch Aufspritzen, insbesondere bevorzugt bei einem Spritzdruck von mindestens 1 bar, um eine optimale Reinigung und schnelle Konversion der Metalloberflächen zu erzielen.

[0012] Aufgrund der beim In-Kontakt-Bringen des Bauteils mit der sauren wässrigen Zusammensetzung eintretenden Befreiung der Oberflächen von Hilfsmitteln auf Basis organischer Verbindungen kann auf einen vorausgehenden Reinigungsschritt gänzlich verzichtet werden. In einer bevorzugten Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt daher unmittelbar vor dem In-Kontakt-Bringen des Bauteils mit der sauren wässrigen Zusammensetzung, vorzugsweise durch Aufsprühen oder Aufspritzen, keine nasschemische Reinigung des Bauteils.

[0013] Eine nasschemische Reinigung ist erfindungsgemäß eine Reinigung durch In-Kontakt-Bringen mit einer Wasser basierten Zusammensetzung, die insgesamt zumindest 0,1 Gew.-% an Tensiden und/oder Netzmitteln enthält, wobei Tenside und/oder Netzmittel alle organischen Verbindungen umfassen, die die Oberflächenspannung von Wasser bei 20 °C und einem Anteil von 0,1 Gew.-% bestimmt mit der Wilhelmy-Platten-Methode erniedrigen.

[0014] Unmittelbar nach dem In-Kontakt-Bringen des Bauteils mit der sauren wässrigen Zusammensetzung - mit oder ohne dazwischenliegendem Spül- und/oder Trocknungsschritt - erfolgt im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise eine zumindest teilweise Lackierung der Bereiche des Bauteils, die zuvor mit der sauren wässrigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht wurden, vorzugsweise eine Tauchlackierung, insbesondere eine Elektrotauchlackierung, oder Pulverlackierung.

[0015] Ein "Spülschritt" im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet einen Vorgang, der allein dazu bestimmt ist, Aktivkomponenten aus einem unmittelbar vorausgegangenem nasschemischen Behandlungsschritt, die in einem dem Bauteil anhaftenden Nassfilm gelöst vorliegen, mittels einer Spüllösung von der Oberfläche des Bauteils möglichst weitgehend zu entfernen, ohne dass die zu entfernenden Aktivkomponenten durch andere ersetzt werden. Aktivkomponenten in diesem Zusammenhang sind einer Flüssigphase enthaltene Bestandteile, die eine analytisch nachweisbare Belegung der Metalloberflächen des Bauteils mit elementaren Bestandteilen der Aktivkomponenten bewirken.

[0016] Ein "Trocknungsschritt" im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet einen Vorgang, bei dem die einen Nassfilm aufweisenden Oberflächen des metallischen Bauteils unter Zuhilfenahme technischer Maßnahmen getrocknet werden sollen, bspw. Zuführung thermischer Energie oder Überleiten eines Luftstromes.

[0017] Das in einem erfindungsgemäßen Verfahren

einzusetzende aliphatische Diol gemäß Komponente a) ist vorzugsweise ausgewählt aus Diolen deren Hydroxylgruppen über nicht mehr als 3 Kohlenstoffatome miteinander verbunden sind, und besonders bevorzugt ausgewählt ist aus acyclischen Alkandiolen, die nicht mehr als 8 Kohlenstoffatome, jedoch vorzugsweise mindestens 5 Kohlenstoffatome aufweisen, und insbesondere bevorzugt 2-Methylpentan-2,4-diol ist.

[0018] Die in einem erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende aliphatische Polyhydroxy-Verbindung gemäß Komponente b) ist eine aliphatische Verbindung mit mehr als zwei Hydroxyl-Gruppen, vorzugsweise mehr als drei Hydroxyl-Gruppen, wobei vorzugsweise zumindest zwei Hydroxyl-Gruppen über nicht mehr als zwei Kohlenstoffatome miteinander verbunden sind ("vicinale Hydroxyl-Gruppen"). Besonders bevorzugt ist die Polyhydroxy-Verbindungen gemäß Komponente b) ein Alditol, das wiederum vorzugsweise nicht mehr als 6 Kohlenstoffatome aufweist und besonders bevorzugt ausgewählt ist aus Erythrit, Threitol, Xylitol, Arabitol, Ribitol, Mannitol oder Sorbit, und insbesondere bevorzugt Sorbit ist.

[0019] Eine hervorragende Reinigungsleistung wird erzielt, wenn das massenbezogene Verhältnis von Polyhydroxy-Verbindungen gemäß Komponente b) zu Diolen gemäß Komponente a) mindestens 0,4 beträgt. Eine solche relative Mindestmenge an Polyhydroxy-Verbindungen gemäß Komponente b) ist daher im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt. Besonders bevorzugt beträgt das vorgenannte Verhältnis mindestens 1,0, insbesondere bevorzugt mindestens 2,0. Bei zu hohen relativen Anteilen an Polyhydroxy-Verbindungen gemäß Komponente b) kann bei ansonsten gleichbleibender Gesamtmenge an Aktivkomponenten a) und b) die gute Reinigungsleistung nicht aufrechterhalten werden und auch die gleichzeitige Konversion der Metalloberfläche büßt an Homogenität ein. Dementsprechend ist im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, dass das massenbezogene Verhältnis von Polyhydroxy-Verbindungen gemäß Komponente b) zu Diolen gemäß Komponente a) nicht größer als 20,0, besonders bevorzugt nicht größer als 10,0, ganz besonders bevorzugt nicht größer als 6,0 ist.

[0020] Für eine ausreichende Konversion der Metalloberflächen des Bauteils ist es vorteilhaft, wenn der Anteil an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti gemäß Komponente c) in einer sauren wässrigen Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Verfahrens insgesamt mindestens 0,002 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 0,005 Gew.-%, berechnet als Menge Zr beträgt, wobei aus wirtschaftlichen Gründen und zur Vermeidung des Überbeizens der Konversions-schicht vorzugsweise insgesamt nicht mehr als 0,2 Gew.-% an wasserlösliche Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti berechnet als Menge Zr in einer sauren wässrigen Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Verfahrens enthalten sind.

[0021] Geeignete Vertreter der wasserlöslichen Ver-

bindungen der Elemente Zr und/oder Ti gemäß Komponente c) sind Verbindungen, die in wässriger Lösung in Anionen von Fluorokomplexen dissoziieren. Solche bevorzugten Verbindungen sind beispielsweise H_2ZrF_6 , K_2ZrF_6 , Na_2ZrF_6 und $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ und die analogen Titan-Verbindungen. Auch fluorfreie Verbindungen der Elemente Zr oder Ti, insbesondere des Elements Zr, können als wasserlösliche Verbindungen erfindungsgemäß eingesetzt werden, beispielsweise $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ oder $\text{TiO}(\text{SO}_4)$. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Fluorometallate der Elemente Zr und/oder Ti sowie deren Fluorosäuren, besonders bevorzugt Hexafluorozirkonate und/oder Hexafluorotitanate sowie deren freie Säuren, in der sauren wässrigen Zusammensetzung enthalten.

[0022] Weiterhin enthält eine saure Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Verfahrens als Komponente d) eine Quelle für Fluorid-Ionen, die erforderlich ist für eine homogene und reproduzierbare vor Korrosion schützende Konversionsbeschichtung auf den Metalloberflächen des Bauteils. Als Quelle für Fluorid-Ionen ist jede anorganische Verbindung geeignet, die in Wasser gelöst oder dispergiert Fluorid-Ionen freizusetzen vermag. Eine bevorzugte Quelle für Fluorid-Ionen sind komplexe oder einfache Fluoriden. Unter einfachen Fluoriden versteht der Fachmann Fluorwasserstoffsäure sowie deren Salze wie Alkalifluoride, Ammoniumfluorid oder Ammoniumbifluorid, während komplexe Fluoride erfindungsgemäß Koordinationsverbindungen darstellen, in denen Fluoride als Liganden eines oder mehrerer Zentralatome koordiniert vorliegen. Demgemäß sind bevorzugte Vertreter der komplexen Fluoride, die zuvor genannten Fluor-haltigen Komplexverbindungen der Elemente Zr, Ti oder Si.

[0023] Der Anteil an Verbindungen, die eine Quelle für Fluorid-Ionen darstellen, ist in einer sauren wässrigen Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt mindestens so groß, dass eine Menge an freiem Fluorid von mindestens 0,01 g/kg, jedoch vorzugsweise von nicht mehr als 0,6 g/kg, besonders bevorzugt von nicht mehr 0,2 g/kg in der sauren wässrigen Zusammensetzung resultiert. Der freie Fluorid-Gehalt wird mittels kalibrierter Fluorid-sensitiver Elektrode direkt in der sauren wässrigen Zusammensetzung bei 20 °C bestimmt.

[0024] Weiterhin ist für eine optimale Konversion insbesondere der Oberflächen des Werkstoffes Eisen, durch das erfindungsgemäße In-Kontakt-Bringen mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung bevorzugt, wenn das molare Verhältnis von Gesamtfluorid-Gehalt zur Gesamtmenge der Elemente Zr und/oder Ti gemäß Komponente c) größer als 4,5, vorzugsweise größer als 5,0, besonders bevorzugt größer als 5,5 ist. Der Gesamtfluorid-Anteil wird mit einer Fluorid-sensitiven Elektrode in einem TISAB gepufferten aliquoten Teil einer sauren wässrigen Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Verfahrens bei 20 °C bestimmt (TISAB: "Total Ionic Strength Adjustment Buffer"), wobei das volumenbezo-

gene Mischungsverhältnis von Puffer zum aliquoten Teil der sauren wässrigen Zusammensetzung 1 : 1 ist. Der TISAB Puffer wird hergestellt durch Auflösung von 58 g NaCl, 1 g Natriumcitrat und 50 ml Eisessig in 500 ml entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) und Einstellen eines pH-Wertes von 5,3 mittels 5 N NaOH sowie Auffüllen auf ein Gesamtvolumen von 1000 ml wiederum mit entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$).

[0025] Die erfindungsgemäße Reinigung und gleichzeitige Konversion der Metalloberflächen des Bauteils zu einer korrosionsschützenden Beschichtung auf Basis der Elemente Zr und/oder Ti erfolgt in einer sauren wässrigen Zusammensetzung. Hier ist für optimale Prozessergebnisse erforderlich, dass eine Balance zwischen Beizrate und Reinigungsleistung einerseits und Stabilität der Aktivkomponenten andererseits eingestellt ist. Hierbei hat sich herausgestellt, dass der pH-Wert der sauren wässrigen Zusammensetzung vorzugsweise oberhalb von 2,0, besonders bevorzugt oberhalb von 3,0, insbesondere bevorzugt oberhalb von 4,0 liegt, da bereits geringe Beizraten ausreichen, um eine gute Reinigung der Metalloberflächen herbeizuführen. Allerdings ist für die Bereitstellung homogener Konversionsbeschichtungen eine gewisse Beizrate zum Aufbau einer alkalischen Diffusionsschicht auf den Metalloberflächen erforderlich, innerhalb der die Präzipitation der Schichtbestandteile stattfindet. In diesem Zusammenhang sind erfindungsgemäß solche Verfahren bevorzugt, in denen die saure wässrige Zusammensetzung einen pH-Wert unterhalb von 6,0, besonders bevorzugt unterhalb von 5,5 aufweist, wobei die saure wässrige Zusammensetzung vorzugsweise einen freien Säuregehalt von mindestens 1 Punkt aufweist. Die freie Säure wird dadurch bestimmt, dass man 2 ml der sauren wässrigen Zusammensetzung auf 50 ml mit entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) verdünnt, mit 0,1 N Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 5,5 titriert. Der Verbrauch an Säurelösung in ml gibt die Punktzahl der freien Säure an.

[0026] Weiterhin hat sich als vorteilhaft für die Reinigungsleistung herausgestellt, dass eine saure wässrige Zusammensetzung im erfindungsgemäßen Verfahren zusätzlich Kalzium- und/oder Magnesium-Ionen enthält, besonders bevorzugt insgesamt mindestens 0,01 Gew.-% an Kalzium- und Magnesium-Ionen, insbesondere bevorzugt mindestens 0,01 Gew.-% an Magnesium-Ionen. Als bevorzugte Quellen für Magnesium- und/oder Kalzium-Ionen kommen deren Nitrate in Betracht.

[0027] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die saure wässrige Zusammensetzung zur Beschleunigung der Konversion der Metalloberflächen, die mit der sauren Zusammensetzung in Kontakt gebracht werden, zusätzlich mindestens eine wasserlösliche Verbindung, die eine Quelle für Kupfer-Ionen darstellt, vorzugsweise in Form eines wasserlöslichen Salzes, beispielsweise Kupfersulfat, Kupfernitrat und Kupferacetat. Die Anwesenheit von Kupfer-Ionen ist auch vorteilhaft für die korrosionsschützenden Eigenschaften der im Zuge der Konversion auf den me-

tallischen Oberflächen der Bauteile entstehenden Konversionsbeschichtung. Der Gehalt an Kupfer-Ionen aus wasserlöslichen Verbindungen beträgt in der sauren wässrigen Zusammensetzung hierfür vorzugsweise mindestens 0,001 g/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,005 g/kg. Jedoch liegt der Gehalt an Kupfer-Ionen vorzugsweise nicht oberhalb von 0,1 g/kg, besonders bevorzugt nicht oberhalb von 0,05 g/kg, da anderenfalls die Abscheidung elementaren Kupfers gegenüber der Konversionsschichtbildung zu dominieren beginnt.

[0028] Weiterhin ist erfindungsgemäß für eine schnelle und reproduzierbare Konversion der Metalloberflächen bevorzugt, wenn die saure wässrige Zusammensetzung in erfindungsgemäßen Verfahren zusätzlich mindestens eine wasserlösliche Verbindung enthält, die ein Standardreduktionspotential bei pH 0 oberhalb von +0,6 V (SHE) aufweist, und vorzugsweise ausgewählt ist aus anorganischen Stickstoffverbindungen, besonders bevorzugt aus Salpetersäure und/oder Salpetriger Säure sowie deren Salze. Der Anteil an wasserlöslichen Verbindungen zur Beschleunigung der Konversionsschichtbildung liegt vorzugsweise bei zumindest 0,001 mol/L, vorzugsweise bei zumindest 0,01 mol/L, jedoch aus Gründen der Wirtschaftlichkeit vorzugsweise bei weniger als 0,2 mol/L.

[0029] Im erfindungsgemäßen Verfahren soll eine Reinigung und gleichzeitige Konversion der Metalloberflächen mit einer temporär vor Korrosion schützenden Beschichtung erfolgen, die ihrerseits lediglich eine dünne amorphe nahezu vollständig anorganische Beschichtung auf Basis der Elemente Zr und/oder Ti darstellt. Eigenschaften eines Lackprimers sollen im Zuge der erfindungsgemäßen Reinigung und Beschichtung nicht mitverliehen werden. Daher ist in einer bevorzugten Ausführungsform der Gewichtsanteil an organischen Verbindungen mit einem Siedepunkt oder Zersetzungspunkt oberhalb von 150 °C in der sauren wässrigen Zusammensetzung, die keine Verbindungen der Komponenten a) und b) darstellen, bezogen auf den Gesamtanteil an organischen Verbindungen kleiner als 50 %, besonders bevorzugt kleiner als 20 %, insbesondere bevorzugt kleiner als 10 %.

[0030] Die vorliegende Erfindung umfasst ferner eine saure wässrige chrom(VI)- und phosphatfreie Zusammensetzung zur Reinigung und gleichzeitigen Konversion der Metalloberflächen eines entsprechenden Bauteils enthaltend

a) 0,003 - 2 Gew.-% an aliphatischen Diolen, die mindestens 4 Kohlenstoffatome, jedoch nicht mehr als 10 Kohlenstoffatome aufweisen;

b) 0,01 - 5 Gew.-% an aliphatischen gesättigten Polyhydroxy-Verbindungen, die mindestens 4, aber nicht mehr als 8 Kohlenstoffatome aufweisen;

c) 0,002 - 0,2 Gew.-% an wasserlöslichen Verbindungen des Elements Zr berechnet als Menge Zr;

d) mindestens 10 mg/kg an freien Fluorid-Ionen; und

e) vorzugsweise 0,01 - 1 Gew.-% an Kalzium- und/oder Magnesium-Ionen.

[0031] Erfindungsgemäß ist eine Zusammensetzung "phosphatfrei", wenn der Anteil an in Wasser gelösten Phosphaten kleiner als 100 mg/kg, vorzugsweise kleiner als 20 mg/kg berechnet als Menge an Phosphor ist.

[0032] Erfindungsgemäß ist eine Zusammensetzung "chrom(VI)-frei", wenn der Anteil an in Wasser gelösten Verbindungen des Elements Chrom in der Oxidationsstufe +VI kleiner als 100 mg/kg, vorzugsweise kleiner als 20 ppm ist.

[0033] Bevorzugte Ausführungsformen der sauren wässrigen chrom(VI)- und phosphatfreie Zusammensetzung sind analog zu denjenigen, die zuvor im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens zur reinigenden und korrosionsschützenden Vorbehandlung eines metallischen Bauteils bezüglich der sauren wässrigen Zusammensetzung beschrieben wurden.

Ausführungsbeispiel:

[0034] Beölte Stahlbleche (Gardobond® MBS 30, Fa. Chemetall GmbH) wurden einer reinigenden Konversionsbehandlung unterzogen. Die Behandlung erfolgte in einer Spritzkammer bei einem Spritzdruck von 1-2 bar für 60 Sekunden bei 25 °C und einem pH-Wert der wässrigen Konversionslösung von 4,6.

[0035] Die Konversionslösung enthielt

0,16 g/L	Hexafluorozirkonsäure
0,32 g/L	Magnesiumnitrat-Hexahydrat
0,3 g/L	Sorbit
0,1 g/L	2-Methylpentan-2,4-diol

[0036] Im Wasserbruchtest unmittelbar nach der Behandlung wurde kein Aufreißen des ablaufenden Wasserfilms nach Benetzung mit Stadtwater festgestellt und auch nach zehn Minuten der Auslagerung der Bleche in der Spritzkammer nach erfolgter reinigender Konversionsbehandlung war kein Flugrost feststellbar.

Patentansprüche

1. Verfahren zur reinigenden und korrosionsschützenden Vorbehandlung eines metallischen Bauteils, das zumindest teilweise aus einem Werkstoff zusammengesetzt ist, der überwiegend aus einen oder mehreren der Metalle Eisen, Zink und/oder Aluminium besteht, durch In-Kontakt-Bringen des Bauteils mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung enthaltend

a) mindestens 0,003 Gew.-% an aliphatischen

Diolen, die mindestens 4 Kohlenstoffatome, jedoch nicht mehr als 10 Kohlenstoffatome aufweisen;

b) mindestens 0,01 Gew.-% an aliphatischen gesättigten Polyhydroxy-Verbindungen, die mindestens 4, aber nicht mehr als 8 Kohlenstoffatome aufweisen;

c) mindestens eine wasserlösliche Verbindung der Elemente Zr und/oder Ti;

d) mindestens eine wasserlösliche Quelle für Fluorid-Ionen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das massenbezogene Verhältnis von Polyhydroxy-Verbindungen gemäß Komponente b) zu Diolen gemäß Komponente a) mindestens 0,4, vorzugsweise mindestens 1,0, besonders bevorzugt mindestens 2,0, jedoch vorzugsweise nicht größer als 20,0, besonders bevorzugt nicht größer als 10,0, ganz besonders bevorzugt nicht größer als 6,0 ist.

3. Verfahren nach einem oder beiden der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das aliphatische Diol gemäß Komponente a) ausgewählt ist aus Diolen deren Hydroxylgruppen über nicht mehr als 3 Kohlenstoffatome miteinander verbunden sind.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das aliphatische Diol gemäß Komponente a) ausgewählt ist aus acyclischen Alkandiolen, die nicht mehr als 8 Kohlenstoffatome, jedoch vorzugsweise mindestens 5 Kohlenstoffatome aufweisen, und insbesondere 2-Methylpentan-2,4-diol ist.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polyhydroxy-Verbindungen gemäß Komponente b) mehr als drei Hydroxyl-Gruppen aufweist, wobei vorzugsweise zumindest zwei Hydroxyl-Gruppen über nicht mehr als zwei Kohlenstoffatome miteinander verbunden sind, und besonders bevorzugt ein Alditol ist, das wiederum vorzugsweise nicht mehr als 6 Kohlenstoffatome aufweist und besonders bevorzugt ausgewählt ist aus Erythrit, Threit, Xylit, Arabitol, Ribit, Mannit oder Sorbit, und insbesondere bevorzugt Sorbit ist.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** insgesamt mindestens 0,002 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,005 Gew.-%, an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti berechnet als Menge Zr in der sauren wässrigen Zusammensetzung enthalten sind, jedoch vorzugsweise insgesamt nicht mehr als 0,2 Gew.-% an wasserlös-

lichen Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti berechnet als Menge Zr.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die saure wässrige Zusammensetzung einen pH-Wert unterhalb von 6,0, vorzugsweise unterhalb von 5,5, jedoch vorzugsweise oberhalb von 2,0, besonders bevorzugt oberhalb von 3,0, insbesondere bevorzugt oberhalb von 4,0 aufweist, wobei die sauren wässrige Zusammensetzung vorzugsweise einen freien Säuregehalt von mindestens 1 Punkt aufweist. 5
8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die saure wässrige Zusammensetzung die wasserlösliche Quelle für Fluorid-Ionen in einer solchen Menge enthält, dass der freie Fluorid-Anteil bei mindestens 10 mg/kg liegt. 15
9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die saure wässrige Zusammensetzung zusätzlich Kalzium- und/oder Magnesium-Ionen enthält, vorzugsweise insgesamt mindestens 0,01 Gew.-% an Kalzium- und Magnesium-Ionen, besonders bevorzugt mindestens 0,01 Gew.-% an Magnesium-Ionen. 20
10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bauteil zumindest teilweise aus einem Eisenwerkstoff besteht. 25
11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das In-Kontakt-Bringen durch Aufsprühen oder Aufspritzen erfolgt, vorzugsweise durch Aufspritzen, besonders bevorzugt bei einem Spritzdruck von mindestens 1 bar. 30
12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die saure wässrige Zusammensetzung beim In-Kontakt-Bringen eine Temperatur von weniger als 40°C, vorzugsweise von weniger als 35°C, besonders bevorzugt von weniger als 30°C, jedoch vorzugsweise von mindestens 20°C aufweist. 35
13. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** unmittelbar nach dem In-Kontakt-Bringen des Bauteils mit der sauren wässrigen Zusammensetzung - mit oder ohne dazwischenliegendem Spül- und/oder Trocknungsschritt - eine zumindest teilweise Lackierung der Bereiche des Bauteils erfolgt, die zuvor mit der sauren wässrigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht wurden, vorzugsweise eine Tauchlackierung oder Pulverlackierung. 40

ckierung oder Pulverlackierung.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** unmittelbar vor dem In-Kontakt-Bringen des Bauteils mit der sauren wässrigen Zusammensetzung im Spritzen keine nasschemische Reinigung des Bauteils erfolgt. 45
15. Saure wässrige chrom(VI)- und phosphatfreie Zusammensetzung enthaltend 50
 - a) 0,003 - 2 Gew.-% an aliphatischen Diolen, die mindestens 4 Kohlenstoffatome, jedoch nicht mehr als 10 Kohlenstoffatome aufweisen;
 - b) 0,01 - 5 Gew.-% an aliphatischen gesättigten Polyhydroxy-Verbindungen, die mindestens 4, aber nicht mehr als 8 Kohlenstoffatome aufweisen;
 - c) 0,002 - 0,2 Gew.-% an wasserlöslichen Verbindungen des Elements Zr berechnet als Menge Zr;
 - d) mindestens 10 mg/kg an freien Fluorid-Ionen; und
 - e) vorzugsweise 0,01 - 1 Gew.-% an Kalzium- und/oder Magnesium-Ionen. 55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 16 20 5069

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)
A	EP 2 159 045 A1 (TOYO SEIKAN KAISHA LTD [JP]) 3. März 2010 (2010-03-03) * Seite 2, Absatz 1 * * Seite 5, Absatz 12 - Seite 7, Absatz 21 * * Seite 7, Absätze 25, 27, 28 * * Seite 7, Absatz 29 - Seite 9, Absatz 36 * * Seite 15, Absatz 65; Beispiele 8-10 * * Seite 22; Beispiele 8-10; Tabelle 1 * * Seite 25; Beispiele 21-23; Tabelle 2 * -----	1-15	INV. C23C22/34 C11D11/00 C23C22/44 C23G1/08 C23G1/10 C23G1/12
A	US 4 148 670 A (KELLY TIMM L) 10. April 1979 (1979-04-10) * Spalte 4, Zeilen 25-57 * * Spalte 6, Zeile 13 - Spalte 8, Zeile 31 * * Spalte 10, Zeile 21 - Spalte 11, Zeile 39 * * Spalte 14, Zeile 66 - Spalte 15, Zeile 23; Beispiele 22, 23, 25, 26; Tabelle 6 * -----	1-15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C23C C11D C23G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 21. Juni 2017	Prüfer Handrea-Haller, M
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 : mündliche 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 (P04C03)

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

EP 16 20 5069

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.

21-06-2017

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

- WO 2012178003 A2 [0003]