(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Dezember 2014 (24.12.2014)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/202294 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C23C 22/83 (2006.01) *C25D 13/20* (2006.01)
C23C 22/34 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/060063

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Mai 2014 (16.05.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
13173055.8 20. Juni 2013 (20.06.2013) EP

(71) Anmelder: **HENKEL AG & CO. KGAA** [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: **BONGARTZ, Nils**; Bleichstr. 1, 42781 Haan (DE). **LILL, Kirsten Agnes**; Peter-Michel-Straße 23, 50827 Köln (DE). **POSNER, Ralf**; Paul-Ehrlich-Str. 19, 41540 Dormagen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

WO 2014/202294 A1

(54) **Title**: MULTI-STEP METHOD FOR ELECTRODEPOSITION

(54) **Bezeichnung** : MEHRSTUFIGES VERFAHREN ZUR ELEKTROTAUCHLACKIERUNG

(57) **Abstract**: The subject matter of the present invention is a multi-step method for the anti-corrosive coating of metal components, in which method a reaction rinse is used after a conversion treatment before electrodepostion is carried out on the component. The conversion treatment includes first the deposition of a thin inorganic layer containing the elements Zr and/or Ti. The metal component is then treated with a reaction rinse containing a surface-active substance and is subsequently subjected to electrodeposition.

(57) **Zusammenfassung**: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein mehrstufiges Verfahren zur korrosionsschützenden Beschichtung von metallischen Bauteilen, bei dem auf eine Konversionsbehandlung eine Reaktionsspüle folgt, bevor eine Elektrotauchlackierung des Bauteils durchgeführt wird. Die Konversionsbehandlung beinhaltet dabei zunächst die Abscheidung einer anorganischen Dünnschicht enthaltend die Elemente Zr und/oder Ti. Das metallische Bauteil wird sodann mit einer Reaktionsspüle enthaltend eine oberflächenaktive Substanz nachbehandelt und anschließend elektrotauchlackiert.

Mehrstufiges Verfahren zur Elektrotauchlackierung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein mehrstufiges Verfahren zur korrosionsschützenden Beschichtung von metallischen Bauteilen, bei dem auf eine Konversionsbehandlung eine Reaktionsspüle folgt, bevor eine Elektrotauchlackierung des Bauteils durchgeführt wird. Die Konversionsbehandlung beinhaltet dabei zunächst die Abscheidung einer anorganischen Dünnschicht enthaltend die Elemente Zr und/oder Ti. Das metallische Bauteil wird sodann mit einer Reaktionsspüle enthaltend eine oberflächenaktive Substanz nachbehandelt und anschließend elektrotauchlackiert.

Die korrosionsschützende Beschichtung metallischer Bauteile über ein mehrstufiges Verfahren bestehend aus Konversionsbehandlung und nachfolgender Elektrotauchlackierung ist ein mittlerweile über Jahrzehnte praktiziertes Verfahren. Unter ökonomischen Gesichtspunkten und aufgrund ökologischer Bedenken ist die Automobilindustrie bestrebt, die technisch etablierte Konversionsbehandlung mittels der Zinkphosphatierung durch eine ressourcenschonende und möglichst äquivalent wirkende Vorbehandlung zu ersetzen. Im Gegensatz zur Zinkphosphatierung liefern alternative Konzepte zur Konversionsbehandlung häufig amorphe Beschichtungen mit Schichtdicken im Nanometerbereich, um den Wunsch nach einem stofflich weniger extensiven Vorbehandlungsverfahren gerecht zu werden.

Aus der WO 07/065645 ist ein derartiges ressourcenschonendes Verfahren zur korrosionsschützenden Beschichtung von metallischen Substraten wie Stahl und verzinktem Stahl umfassend die Verfahrensschritte der Konversionsbehandlung und nachträglichen Tauchlackierung bekannt, wobei zwischen der Konversionsbehandlung und der Elektrotauchlackierung optional ein Spül- und/oder Trocknungsschritt erfolgt. Gemäß dieser Lehre ist ein „Nass-in-Nass“ Verfahren bevorzugt, bei dem ein Trocknungsschritt unterbleibt und damit die mit einem Nassfilm versehenen metallischen Substrate unmittelbar elektrotauchlackiert werden. Die Konversionsbehandlung erfolgt dabei im Wesentlichen durch Verwendung von chromfreien sauren wässrigen Zusammensetzungen auf Basis von Fluorokomplexen der Elemente Zr und/oder Ti.

Naturgemäß besitzen dünne Konversionsschichten, wie sie beispielsweise in der WO 07/065645 erzielt werden, einen eher geringeren elektrischen Schichtwiderstand als die kristalllinen Beschichtungen der Zinkphosphatierung, bei der Schichtdicken von immerhin wenigen Mikrometern bereitgestellt werden. Ein hoher elektrischer Schichtwiderstand ist jedoch vorteilhaft für die in den etablierten Verfahren zur korrosionsschützenden Beschichtung von Automobilkarosserien eingesetzte Elektrotauchlackierung, da ein hoher elektrischer Widerstand das „Hineinkriechen“ der Tauchlackbeschichtung in Hohlraumstrukturen des zu beschichteten metallischen Bauteils wesentlich verbessert. Dieses typische Beschichtungsverhalten der Elektrotauchlackierung bezeichnet man als „Umgriffsverhalten“, da es den Umgriff des Elektrotauchlackes in Bereiche des Bauteils mit einer geringen elektrischen Feldliniendichte beschreibt. Die Automobilindustrie ist dabei bestrebt, das Umgriffsverhalten zu optimieren, so dass entweder bei gleicher Tauchlackdicke im Außenbereich einer Karosserie ein tieferes Eindringen des Tauchlackes in elektrisch abgeschirmte Bereiche der Automobilkarosserie ermöglicht oder bei gleichem Umgriff eine geringere Tauchlackdicke im Außenbereich der Karosserie erforderlich wird.
Es besteht demnach ein Bedarf, das zuvor beschriebene Verfahren zur korrosionsschützenden Beschichtung dahingehend zu optimieren, dass ein nahezu äquivalentes Umgriffsverhalten in der Elektrotauchlackierung resultiert, ohne auf Konversionsbehandlungen nach der Art der Phosphatierung zurückgreifen zu müssen.

Die EP 1 455 002 A1 offenbart in einem verwandten Zusammenhang eine Konversionsbehandlung mittels einer chromfreien sauren wässrigen Zusammensetzung enthaltend Fluorokomplexe von Zr und/oder Ti, wobei nach der Konversionsbehandlung und vor der Elektrotauchlackierung verschiedenen Nachbehandlungsschritte vorgeschlagen werden, um den Anteil der wasserlöslichen Fluoride in der Konversionsschicht zu reduzieren und damit den Korrosionsschutz nach erfolgter Elektrotauchlackierung zu verbessern. Als wirksamer Nachbehandlungsschritt wird unter anderen eine Zwischenspüle mit einer alkalischen wässrigen Lösung vorgeschlagen. Allerdings liegt der Fokus dieses Standes der Technik darin, die korrosive Unterwanderung des beschichteten metallischen Bauteils zu verbessern, und weniger darauf, die Konversionsbehandlung mittels einer chromfreien sauren wässrigen Zusammensetzung enthaltend Fluorokomplexe der Elemente Zr und/oder Ti mit den Erfordernissen einer ebenfalls ressourcenschonenden oder optimierten Eletrotauchlackierung in Balance zu bringen.

Gemäß der WO 07/065645 kann vor der Elektrotauchlackierung und nach der Konversionsbehandlung ebenfalls eine Zwischenspüle erfolgen, wobei hierfür wässrige Lösungen enthaltend wasserlösliche Verbindungen der Elemente Co, Ni, Sn, Cu, Ti und Zr oder wasserlösliche bzw. wasserdispergierbare organische Polymere eingesetzt werden können.

Vorliegend besteht im Lichte dieses Standes der Technik die Aufgabe darin, die bekannte Verfahrensabfolge aus korrosionsschützender Vorbehandlung und anschließender Elektrotauchlackierung dahingehend zu optimieren, dass einerseits Ersparnisse hinsichtlich des Beschichtungsmaterials in der Elektrotauchlackierung realisiert und andererseits Bauteile mit komplexeren Geometrien zufrieden stellend elektrotauchlackiert werden können.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein mehrstufiges Verfahren zur korrosionsschützenden Beschichtung der Oberflächen eines metallischen Bauteils, bei dem die Oberfläche des metallischen Bauteils einer Konversionsbehandlung durch In-Kontakt-Bringen mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung enthaltend wasserlösliche Verbindungen der Elemente Zirkon und/oder Titan unterzogen wird, in deren Folge eine Schichtauflage an Zirkon und/oder Titan von zumindest 10 mg/m^2 unmittelbar auf der Oberfläche des metallischen Bauteils erzeugt wird, wobei dieser Konversionsbehandlung mit oder ohne dazwischenliegendem Spül- und/oder Trocknungsschritt eine Reaktionsspüle nachfolgt, wobei die Reaktionsspüle durch In-Kontakt-Bringen der konversionsbehandelten Oberfläche des metallischen Bauteils mit einer wässrigen Zusammensetzung enthaltend zumindest eine oberflächenaktive Substanz erfolgt, und anschließend die derart behandelte Oberfläche des metallischen Bauteils mit oder ohne dazwischenliegendem Spül- und/oder Trocknungsschritt elektrotauchlackiert wird.

„Konversionsbehandlung“ im Sinne der vorliegenden Erfindung ist jede nasschemische Vorbehandlung einer Metalloberfläche, in deren Folge in Wasser gelöste Metallelemente der nasschemischen Vorbehandlung analytisch messbare Bestandteile einer solchen Oberflächenbeschichtung werden, die keine im Wesentlichen natürliche Oxidschicht des konversionsbehandelten Metalls darstellt.

„Oberflächenaktive Substanzen“ im Sinne der vorliegenden Erfindung sind organische Verbindungen zusammengesetzt aus einem hydrophilen und mindestens

einem lipophilen Molekülbestandteil oder aus einem lipophilen und mindestens einem hydrophilen Molekülbestandteil, wobei das Molekulargewicht der oberflächenaktiven Substanz 2000 g/mol nicht überschreitet.

„Elektrotauchlackierung“ im Sinne der vorliegenden Erfindung ist jede durch Anlegen einer äußeren Spannungsquelle an das metallische Bauteil herbeigeführte Abscheidung einer organischen Beschichtung aus einer wässrigen, den Lack enthaltenden Phase.

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.

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.

Die Schichtauflage an Zirkon und/oder Titan kann unmittelbar im Anschluss an die Konversionsbehandlung mittels Röntgenfluoreszenzanalysenmethode (RFA) nach Spülen mit entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu Scm^{-1}$) und anschließender Trocknung des Bauteils bestimmt werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren bewirken die korrosionsschützend vorbehandelten und in der Reaktionsspüle nachbehandelten metallischen Bauteile in der Elektrotauchlackierung bei gleich bleibendem Umgriff eine geringere Schichtdicke des Tauchlacks bzw. bei gleich bleibender Tauchlackschichtdicke ein verbessertes Umgriffsverhalten. Demnach wird eine vergleichsweise ressourcenschonende Betriebsweise in der Elektrotauchlackierung gewährleistet und die Elektrotauchlackierung komplexer metallischer Bauteile mit hohlraumartigen Strukturen verbessert.

Der Anteil an oberflächenaktiven Substanzen beträgt in der Reaktionsspüle vorzugsweise zumindest 20 ppm, besonders bevorzugt zumindest 50 ppm. Werden diese bevorzugten Mindestmengen an oberflächenaktiven Substanzen unterschritten tritt eine signifikante Abnahme des Umgriffs bei ansonsten identischen Parametern in der Elektrotauchlackierung auf, die für bestimmte Anwendungen und Bauteile mit komplexer Geometrie nicht mehr akzeptabel ist. Oberhalb von 1 Gew.-% an oberflächenaktiven Substanzen kann eine weitere Verbesserung des Umgriffs regelmäßig nicht beobachtet werden, so dass aus Gründen der Wirtschaftlichkeit vorzugsweise nicht mehr als 1 Gew.-% an oberflächenaktiven Substanzen in der Reaktionsspüle des erfindungsgemäßen Verfahrens enthalten sind.
Der Terminus „ppm“ steht für „parts per million“ und bezieht sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung auf die Masse der jeweiligen Zusammensetzung, so dass 1 ppm einem Anteil von 1 mg der jeweiligen Substanz pro Kilogramm der jeweiligen Zusammensetzung entspricht.

Die oberflächenaktiven Substanzen in der Reaktionsspüle des erfindungsgemäßen Verfahrens können ausgewählt sein aus Aniontensiden, Kationtensiden, zwitterionischen Tensiden und Niotensiden, wobei die Verwendung von Niotensiden in der Reaktionsspüle unter anderem wegen ihrer guten Verträglichkeit mit den Badbestandteilen der Elektrotauchlackierung bevorzugt ist. Unter Verträglichkeit ist hier das Ausbleiben von Ausfällungen im Tauchlackbad zu verstehen. Diese Verträglichkeit der oberflächenaktiven Substanzen mit Badbestandteilen der Elektrotauchlackierung ist zu berücksichtigen, da das Überschleppen von Bestandteilen aus der Reaktionsspüle in die Elektrotauchlackierung insbesondere bei der korrosionsschützenden Beschichtung stark schöpfender Bauteile nicht gänzlich verhindert werden kann.

Weiterhin hat sich herausgestellt, dass Niotenside als Bestandteile der Reaktionsspüle das Umgriffsverhalten des Tauchlackes vergleichsweise stärker positiv beeinflussen. In diesem Zusammenhang sind allgemein solche Niotenside bevorzugt, 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 zur quantitativen Klassifizierung von Niotensiden entsprechend ihrer inneren molekularen Struktur, wobei eine Aufgliederung des Niotensids in eine lipophile und eine hydrophile Gruppe vorgenommen wird. Der HLB-Wert gemäß

vorliegender Erfindung berechnet sich nach folgender Formel und kann auf der willkürlichen Skala Werte von Null bis 20 annehmen:

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

mit M_l: Molmasse der lypophilen Gruppe des Niotensids
M: Molmasse des Niotensids

Stofflich sind solche Niotenside in der Reaktionsspüle des erfindungsgemäßen Verfahrens zur weiteren Verbesserung des Umgriffs des Tauchlackes 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 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 sind solche alkoxylierten Alkylalkohole und/oder alkoxylierten Fettamine als Niotenside in der Reaktionsspüle des erfindungsgemäßen Verfahrens, die ethoxyliert und/oder propoxyliert vorliegen, wobei die Anzahl der Alkylenoxid-Einheiten vorzugsweise insgesamt nicht größer als 20, besonders bevorzugt nicht größer als 16 ist, aber besonders bevorzugt zumindest 4, insbesondere bevorzugt zumindest 8 beträgt.

Hinsichtlich des lipophilen Bestandteils der zuvor genannten Niotenside sind solche alkoxylierten Alkylalkohole und/oder alkoxylierten Fettamine als Niotenside in der Reaktionsspüle des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt, deren Alkyl-Gruppe gesättigt und vorzugsweise unverzweigt ist, wobei die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Alkyl-Gruppe vorzugsweise nicht kleiner als 6, besonders bevorzugt nicht kleiner als 10, aber vorzugsweise nicht größer als 24, besonders bevorzugt nicht größer als 20 ist.

Insgesamt zeigt sich, dass längerkettige Niotenside für eine Verbesserung des Umgriffsverhaltens mittels der Reaktionsspüle zu bevorzugen sind, so dass in einer

weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens solche alkoxylierten Alkylalkohole und/oder alkoxylierten Fettamine, insbesondere die alkoxylierten Alkylalkohole, bevorzugt sind, deren lipophile Alkyl-Gruppe zumindest 10 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt zumindest 12 Kohlenstoffatome umfasst, wobei die längste Kohlenstoffkette in der Alkyl-Gruppe aus zumindest 8 Kohlenstoffatomen besteht und ein HLB-Wert im Bereich von 12 bis 16 realisiert vorliegt.

Bevorzugte Vertreter der alkoxylierten Alkylalkole sind in erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise ausgewählt aus

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

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

Für die Reaktionsspülen des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt der pH-Wert vorzugsweise nicht unterhalb von 4, besonders bevorzugt nicht unterhalb von 6, um den Beizangriff auf die in der Konversionsbehandlung erzeugte Beschichtung durch eine saure Reaktionsspüle möglichst gering zu halten. Umgekehrt sollten die Reaktionsspülen vorzugsweise keinen pH-Wert oberhalb von 12, besonders bevorzugt oberhalb von 10 aufweisen. Für die zuvor genannten Reaktionsspülen, die Niotenside enthalten, ist der pH-Wert in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens neutral (pH 7) bis alkalisch einzustellen, wobei der pH–Wert wiederum vorzugsweise nicht oberhalb von 12, besonders bevorzugt nicht oberhalb von 11, insbesondere bevorzugt nicht oberhalb von 10 liegen sollte, jedoch bevorzugt zumindest 7, besonders bevorzugt zumindest 8 beträgt. Die Einstellung des alkalischen pH-Wertes bewirkt in Gegenwart der Niotenside eine deutliche Verbesserung des Umgriffs bei nachfolgender Elektrotauchlackierung, insbesondere dann, wenn zwischen Konversionsbehandlung und Reaktionsspüle kein Spülschritt, besonders bevorzugt weder ein Spülschritt noch ein Trocknungsschritt erfolgt. Die Einstellung des pH-Wertes der Reaktionsspüle erfolgt vorzugsweise über ein Puffersystem, so dass der Eintrag von Bestandteilen der sauren wässrigen Zusammensetzung aus der Konversionsbehandlung in die Nachspüle nicht zu einer Verschiebung des pH-Wertes außerhalb des optimalen Bereiches führt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann daher nach der Konversionsbehandlung und vor der Reaktionsspüle auf einen

zusätzlichen Spülschritt verzichtet werden. Die Verwendung eines Puffersystems erleichtert zudem die Badkontrolle, da eine Nachdosierung von den pH-Wert stabilisierender Substanzen nur moderat und gelegentlich zu erfolgen hat. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahren enthält die Reaktionsspüle das Puffersystem zumindest in einer solchen Menge, dass bei einem Eintrag von einem Val Säure der pH-Wert sich um nicht mehr als 0,5, vorzugsweise um nicht mehr als 1,0 Einheiten ändert, jedoch werden vorzugsweise solche Mengen an Puffer nicht überschritten, für die die Reaktionsspüle eine elektrische Leitfähigkeit von mehr als 1,0 $mScm^{-1}$, vorzugsweise von mehr als 0,5 $mScm^{-1}$ annimmt. Ein bevorzugtes Puffersystem ist dabei ein Carbonat-Bicarbonat Puffersystem (bspw. $Na_2CO_3/NaHCO_3$).

Der „pH-Wert“ im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet den negativen dekadischen Logarithmus aus der Aktivität der Hydronium-Ionen bei 25°C.

Es hat sich herausgestellt, dass der positive Einfluss der Reaktionsspüle auf den Umgriff des Tauchlackes durch die zusätzliche Anwesenheit schichtbildender Aktivkomponenten abgeschwächt wird und bisweilen gänzlich ausbleibt. Dies gilt insbesondere für solche Aktivkomponenten, die in der Lage sind dünne amorphe Phosphatschichten auszubilden. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die wässrige Zusammensetzung der Reaktionsspüle daher weniger als 1 g/kg, besonders bevorzugt weniger als 0,1 g/kg, insbesondere bevorzugt weniger als 0,01 g/kg an in Wasser gelösten Phosphaten berechnet als PO_4.

Zu den schichtbildenden Aktivkomponenten, die eine Verschlechterung des Umgriffs herbeiführen, zählen auch wasserlösliche Verbindungen bestimmter Metallelemente, die üblicherweise eine Konversion der Metalloberfläche herbeiführen. Dementsprechend ist in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt, dass die wässrige Zusammensetzung der Reaktionsspüle weniger als 20 ppm, besonders bevorzugt weniger als 10 ppm, insbesondere bevorzugt weniger als 1 ppm an wasserlöslichen Verbindungen von Elementen der Nebengruppen IIIB, IVB, VIB und/oder des Elements Vanadium bezogen auf das jeweilige Element enthält, wobei vorzugsweise insgesamt weniger als 20 ppm an diesen wasserlöslichen Verbindungen bezogen auf die genannten Elemente enthalten sind. Ähnliches gilt für die Anwesenheit von Silanen, die in der Reaktionsspüle des erfindungsgemäßen Verfahrens vorzugsweise in einer Menge

von weniger als 0,005 g/l, besonders bevorzugt weniger als 0,002 g/l, insbesondere bevorzugt weniger als 0,001 g/l berechnet auf Basis der entsprechenden Silanole enthalten sind.
„Silane“ im Kontext dieser Erfindung umfassen Silane, Silanole, Siloxane, Polysiloxane und deren Reaktionsprodukte bzw. –derivate. Als Reaktionsprodukte sind insbesondere Kondensations- und Hydrolyseprodukte im wässrigen Medium zu verstehen.

Weiterhin nachteilig für das Umgriffsverhalten des Tauchlackes im erfindungsgemäßen Verfahren kann die Anwesenheit solcher schichtbildender Aktivkomponenten in der Reaktionsspüle sein, die bei Kontakt mit dem metallischen Bauteil die Abscheidung einer metallischen Phase bewirken. Dementsprechend ist in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt, dass die wässrige Zusammensetzung der Reaktionsspüle weniger als 50 ppm, vorzugsweise weniger als 10 ppm, besonders bevorzugt weniger als 5 ppm an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Co, Ni, Cu und/oder Sn bezogen auf das jeweilige Element enthält, wobei vorzugsweise insgesamt weniger als 50 ppm an diesen wasserlöslichen Verbindungen bezogen auf die genannten Elemente enthalten sind.

Die der Reaktionsspüle vorausgehende Konversionsbehandlung erfolgt in einem erfindungsgemäß bevorzugten Verfahren mit solchen sauren wässrigen Zusammensetzungen, die Fluorosäuren der Elemente Zirkon und/oder Titan sowie deren Salze und Hydrolyseprodukte enthalten. Hydrolyseprodukte sind beispielsweise solche Verbindungen, in denen Fluorid-Ionen am Zentralatom durch Hydroxid-Ionen teilweise substituiert sind.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Reaktionsspüle für solche erfindungsgemäßen Verfahren, bei denen in der Konversionsbehandlung eine Phosphatschicht erzeugt wird, eine wesentlich geringeren Effekt hinsichtlich der Verbesserung des Umgriffs in der nachfolgenden Elektrotauchlackierung hervorruft. Erfindungsgemäß wird daher bevorzugt, dass die saure wässrige Zusammensetzung zur Konversionsbehandlung keine Phosphatschicht mit einer Schichtauflage von zumindest 0,2 g/m^2 bezogen auf PO_4 auf dem metallischen Bauteil erzeugt. Um dies zu gewährleisten, sollte die saure wässrige Zusammensetzung zur Konversionsbehandlung vorzugsweise insgesamt weniger als 1 g/kg, besonders

bevorzugt insgesamt weniger als 0,1 g/kg an in Wasser gelösten Phosphaten berechnet als PO_4 enthalten.

Ebenso wurde festgestellt, dass die Anwesenheit von Kupfer-Ionen in der sauren wässrigen Zusammensetzung der Konversionsbehandlung, die üblicherweise in geringen Mengen dem Konversionsbad zur Beschleunigung der Konversionsschichtbildung auf Basis der Elemente Zirkon und/oder Titan hinzugegeben wird, sich bei Applikation im Sprühverfahren nachteilig auf die Effektivität des erfindungsgemäßen Verfahrens auswirken kann. Es ist daher bevorzugt, dass die saure wässrige Zusammensetzung zur Konversionsbehandlung in solchen erfindungsgemäßen Verfahren, bei denen die Konversionsbehandlung durch Aufsprühen erfolgt, insgesamt weniger als 50 ppm, besonders bevorzugt weniger als 10 ppm, insbesondere bevorzugt weniger als 1 ppm an in Wasser gelösten Kupfer-Ionen enthält. Insgesamt gilt für erfindungsgemäße Verfahren, dass das molare Verhältnis des Gesamtanteils der wasserlöslichen Verbindungen von Zirkon und/oder Titan bezogen auf die jeweiligen Elemente Zirkon und Titan zum Gesamtanteil an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Co, Ni, Cu und/oder Sn bezogen auf die jeweiligen Elemente Co, Ni, Cu und/oder Sn im Konversionsbad vorzugsweise nicht kleiner als 0,6, besonders bevorzugt nicht kleiner als 1,0 ist.

Weiterhin wurde bereits festgestellt, dass die Anwesenheit in der Reaktionsspüle nachteilig für das erfindungsgemäße Verfahren sein kann. Dementsprechend sind solche Verfahren bevorzugt, in denen der Eintrag von Silanen in die Reaktionsspüle weitgehend unterbunden wird. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, dass die saure Zusammensetzung in der Konversionsbehandlung keine Silan-basierte Zusammensetzung darstellt. In erfindungsgemäß bevorzugten Verfahren, enthält die saure Zusammensetzung in der Konversionsbehandlung insgesamt weniger als 0,005 g/l, besonders bevorzugt weniger als 0,002 g/l, insbesondere bevorzugt weniger als 0,001 g/l an Silanen berechnet auf Basis der entsprechenden Silanole.

Die Art der Applikation sowohl der sauren wässrigen Zusammensetzung in der Konversionsbehandlung als auch der Reaktionsspüle ist unter den herkömmlichen Applikationsverfahren frei wählbar. So können die wässrigen Zusammensetzungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sowohl im Sprüh-, als auch im Tauchverfahren mit dem metallischen Bauteil in Kontakt gebracht werden.

Zwischen der Reaktionsspüle und der nachfolgenden Elektrotauchlackierung kann verfahrenstechnisch ein Spül- und/oder Trocknungsschritt zwischengeschaltet sein. Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass die in der Reaktionsspüle in einer erfindungsgemäß bevorzugten Variante enthaltenen Niotenside keinen nachteiligen Einfluss auf die Elektrotauchlackierung ausüben, so dass auf einen intermediären Spülschritt zur Entfernung der oberflächenaktiven Substanzen im auf dem Bauteil anhaftenden Nassfilm vor der Elektrotauchlackierung verzichtet werden kann. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das metallische Bauteil daher nach der Reaktionsspüle ohne dazwischenliegendem Spülschritt elektrotauchlackiert.

Ferner wurde in erfindungsgemäßen Verfahren festgestellt, dass eine Trocknung des Bauteils unmittelbar nach der Reaktionsspüle oder eine Trocknung des Bauteils unmittelbar nach einem der Reaktionsspüle nachfolgendem Spülschritt nicht erforderlich für ein verbessertes Umgrifffsverhalten in der nachfolgenden Tauchlackierung ist, so dass das vorliegende Verfahren hinsichtlich seiner Einzelschritte vollständig „nass-in-nass“ – also ohne gewillkürten Trocknungsschritt - geführt werden kann.
Entsprechend ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn nach der Reaktionsspüle und vor der Elektrotauchlackierung kein Trocknungsschritt, bei dem die Trocknung oberhalb einer Temperatur von 40 °C erfolgt, und vorzugsweise überhaupt kein Trocknungsschritt erfolgt.

Das im erfindungsgemäßen Verfahren korrosionsschützend beschichtete metallische Bauteil ist vorzugsweise ausgewählt aus Aluminium, Zink, Eisen, Stahl und/oder verzinktem Stahl. Besonders geeignet ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Verbesserung des Umgriffs eines Tauchlackes auf Oberflächen von Stahl und/oder verzinktem Stahl.

Ausführungsbeispiele:

Alle Experimente wurden mit kaltgewalzten Stahlblechen (CRS) durchgeführt. Dabei wurde folgender grundsätzlicher Prozess bei allen nachfolgend aufgeführten Beispielen angewandt:

1) Alkalische Reinigung:
   Zum Ansatz des alkalischen Reinigers wird das Bad mit Brauchwasser gefüllt, 3 % Ridoline® 1574 und 0,3 % Ridosol® 1270 (jeweils Henkel AG&Co.KGaA) zugesetzt und der pH-Wert durch langsame Zugabe einer phosphorsauren Lösung auf pH 11 eingestellt.
   Spritzdruck: 1 bar
   Temperatur: 50 - 60 °C
   Behandlungszeit: 120 Sekunden
2) VE-Wasser-Spüle (κ<1µScm^{-1}):
   Spritzdruck: 1 bar
   Temperatur: Raumtemperatur °C
   Behandlungszeit: 30-60 Sekunden
3) Konversionsbehandlung
4) Reaktionsspüle
5) VE-Wasser Spüle (κ<1µScm^{-1})
   Spritzdruck: 1 bar
   Temperatur: Raumtemperatur °C
   Behandlungszeit: 30-60 Sekunden
6) Kathodische Tauchlackierung (CathoPrime®, BASF Coatings AG):
   Es wurde zu 2573 g VE-Wasser, 690 g Pigmentpaste GV81-0001 und 1760 g Bindemittel GY80-0640 (jeweils BASF Coatings AG) unter Rühren angesetzt. Die Abscheidung erfolgte bei 30 °C Badtemperatur potentiostatisch für insgesamt 105 Sekunden bei einer Spannung von 160 V. Diese Abscheidespannung wurde dabei innerhalb von 15 Sekunden mittels einer entsprechenden Potentialrampe eingestellt. Die Bestimmung der Lackschichtdicken erfolgte nach Aushärten des Tauchlackes für 25 min bei 180 °C mittels eines Schichtdickenmessgerätes (DUALSCOPE® FMP40, Helmut Fischer GmbH).

Um den Effekt der Reaktionsspüle auf die Tauchlackdicke und den Umgriff darzulegen, wurden jeweils zwei Blechpaare präpariert, wobei jeweils ein Referenzblechpaar lediglich die Behandlungsschritte 1-3, 5 und 6 durchläuft. Die Veränderungen hinsichtlich Tauchlackdicke und Umgriff beziehen sich auf die entsprechenden Werte des Referenzblechpaares.

Um den Umgriff des Elektrotauchlackes zu bestimmen, wurden zwei Bleche mit Hilfe eines Kunststoffrahmens und Klebeband zu einer Vorrichtung zusammengesetzt, wobei der Abstand der inneren Blechoberflächen 4 mm betrug. Der Elektrotauchlack konnte nur durch eine untere Öffnung zwischen den beiden Blechinnenflächen in das von den Blechen und dem Kunststoffabstandshalter umschlossene innere Volumen eindringen. Diese Vorrichtung wurde in das oben genannte gerührte Elektrotauchlackbad gebracht und als Kathode geschaltet. Gegenüber den äußeren Blechoberflächen wurde im Abstand von 10 cm je eine Edelstahlanode parallel angeordnet, wobei das Flächenverhältnis Kathode zu Anode 5 : 1 betrug.

Beispiel B1:
Das Konversionsbad enthielt 270 ppm H_2ZrF_6, 60 ppm $ZrO(NO_3)_2$ und 300 ppm HNO_3. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von wässriger ammoniakalischer Lösung auf pH 4,5 eingestellt. Die Konversionsbehandlung erfolgte bei 40 °C Badtemperatur für 60 Sekunden im Spritzverfahren bei einem Druck von 1 bar.
Die Reaktionsspüle erfolgte mit einer Lösung von 750 ppm 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol in VE-Wasser für 60 Sekunden bei 20 °C durch Eintauchen.

Beispiel B2:
Konversionsbehandlung wie im Beispiel 1.
Die Reaktionsspüle erfolgte mit 200 ppm von butyl-endgruppenverschlossenen 4- bis 5-fach ethoxyliertem Octanol (C8, 4-5 EO, Butyl; HLB-Wert 14) in VE-Wasser für 60 Sekunden bei 20 °C durch Eintauchen.

Beispiel B3:
Konversionsbehandlung wie im Beispiel 1, allerdings bei einer Badtemperatur von 20 °C.
Die Reaktionsspüle erfolgte mit einer Lösung von 20 ppm butyl-endgruppenverschlossenen 10-fach ethoxylierten C12-C18 Fettalkoholen (C12-C18, 10 EO, Butyl; HLB-Wert 13,3-15) in VE-Wasser für 60 Sekunden bei 20 °C im Sprühverfahren bei einem Spritzdruck von 1 bar.

Beispiel B4:
Konversionsbehandlung wie im Beispiel 1, allerdings bei einer Badtemperatur von 20 °C.
Die Reaktionsspüle erfolgte für 60 Sekunden bei 20 °C im Sprühverfahren bei einem Spritzdruck von 1 bar mit einer Lösung von 100 ppm butyl-endgruppenverschlossenen 10-fach ethoxylierten C12-C18 Fettalkoholen (C12-C18, 10 EO, Butyl; HLB-Wert 13,3-15) und 5 Gew.-% eines Puffersystem bestehend aus 0,2 mol/L Na_2CO_3 und 0,2 mol/L $NaHCO_3$ in VE-Wasser (pH-Wert 9,7).

Beispiel B5:
Konversionsbehandlung wie im Beispiel 1, allerdings bei einer Badtemperatur von 20 °C.
Die Reaktionsspüle erfolgte für 60 Sekunden bei 20 °C im Sprühverfahren bei einem Spritzdruck von 1 bar mit einer Lösung von 100 ppm butyl-endgruppenverschlossenen 10-fach ethoxylierten C12-C18 Fettalkoholen (C12-C18, 10 EO, Butyl; HLB-Wert 13,3-15) bei einem pH-Wert von 7,8.

Beispiel B6:
Das Konversionsbad enthielt 340 ppm H_2ZrF_6, 15 ppm $Cu(NO_3)_2$ und 4 ppm HF. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von wässriger ammoniakalischer Lösung auf pH 4,0 eingestellt. Die Konversionsbehandlung erfolgte bei 20 °C Badtemperatur für 120 Sekunden im Tauchverfahren.
Die Reaktionsspüle erfolgte mit einer Lösung von 1000 ppm butyl-endgruppen-verschlossenen 10-fach ethoxylierten C12-C18 Fettalkoholen (C12-C18, 10EO, Butyl; HLB-Wert 13,3-15) in VE-Wasser für 120 Sekunden bei 20 °C durch Eintauchen.

Beispiel B7:
Konversionsbehandlung wie im Beispiel 1, allerdings bei einer Badtemperatur von 20 °C.
Die Reaktionsspüle erfolgte mit einer Lösung von 67 ppm butyl-endgruppen-verschlossenen 10-fach ethoxylierten C12-C18 Fettalkoholen (C12-C18, 10 EO, Butyl; HLB-Wert 13,3-15) und 27 ppm H_2ZrF_6 in VE-Wasser für 60 Sekunden bei 20 °C im Spritzverfahren bei einem Spritzdruck von 1 bar.

Vergleichsbeispiel VB1:

Zum Ansatz einer Eisenphosphatierlösung wurde ein Bad mit VE-Wasser gefüllt, 2 Gew.-% Duridine 7760 (Henkel AG&Co.KGaA) zugesetzt, der pH-Wert durch langsame Zugabe von Natronlauge auf pH 4,5 eingestellt. Das Blech wurde sodann bei einer Temperatur von 50 °C für 110 Sekunden bei einem Spritzdruck von 1 bar mit der Eisenphosphatierlösung aus dem Bad besprüht. Das Schichtgewicht an Eisenphosphat betrug 0,5 g/m² bestimmt als PO_4.
Die Reaktionsspüle erfolgte mit einer Lösung von 1000 ppm butyl-endgruppenverschlossenen 10-fach ethoxylierten C12-C18 Fettalkoholen (C12-C18, 10 EO, Butyl; HLB-Wert 13,3-15) in VE-Wasser für 60 Sekunden bei 20 °C durch Eintauchen.

In der Tabelle 1 sind die Werte für die Elektrotauchlackdicke und den Umgriff für die zuvor beschriebenen Ausführungsbeispiele zusammengefasst.

Es zeigt sich für jedes der erfindungsgemäßen Beispiele B1-B6, dass stets die Tauchlackdicke signifikant reduziert und gleichzeitig ein verbesserter Umgriff realisiert werden konnte (Tab. 1). Damit wird die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die darin besteht, einerseits Ersparnisse hinsichtlich des Beschichtungsmaterials in der Elektrotauchlackierung zu realisieren und andererseits Bauteile mit komplexeren Geometrien zufrieden stellend elektrotauchlackieren zu können, vollumfänglich gelöst. Ferner wird ersichtlich, dass das geminale Niotensid nach Beispiel B1 im Vergleich mit den linearen Amphiphilen der Beispiele B2-B6 hinsichtlich Umgriffsverbesserung und der angestrebten Reduzierung der Tauchlackdicke etwas zurückfällt. Ein Vergleich der Beispiele B2 und B4 verdeutlicht, dass der längerkettige endgruppenverschlossene ethoxylierte Fettalkohol (B4) die besten Ergebnisse liefert und insbesondere das Umgriffsverhalten überraschend stark verbessert. Die Wirkung der Niotenside ist zudem streng selektiv für die vorausgegangene Konversionsbehandlung wie aus dem Vergleichsbeispiel VB1 hervorgeht, bei dem die Reaktionsspüle einer eisenphosphatierten Blechoberfläche zu keiner Verbesserung hinsichtlich Umgriff und Tauchlackdicke führt. Auch die über das Niotensid als Aktivkomponente hinausgehende Zusammensetzung der Reaktionsspüle ist bestimmend für den Erfolg des erfindungsgemäßen Verfahrens. So geht aus dem Beispiel B7 hervor, dass die zusätzliche Anwesenheit von Aktivkomponenten aus der Stufe der Konversionsbehandlung nachteilig ist und bei höheren Konzentrationen dieser Aktivkomponenten (hier: H_2ZrF_6) sogar einer deutliche Verschlechterung im Umgriffsverhalten und hinsichtlich der Tauchlackdicke eintritt. Auch in diesem Zusammenhang ist es daher vorteilhaft, dass die

Reaktionsspüle wie im Beispiel B4 alkalisch gepuffert wird, so dass in einer laufenden Beschichtungsanlage ein Übertrag von Konversionsbadbestandteilen in die Reaktionsspüle durch schöpfende Bauteile dort lediglich zu einer Ausfällung der Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti führt und nicht zu einer Verschlechterung der Performance. Zusätzlich kann in alkalischen gepufferten Reaktionsspülen im Vergleich zu neutral bis leicht alkalischen Reaktionsspülen eine Verbesserung des Lackumgriffs beobachtet werden, wie aus dem Vergleich der Beispiele B4 und B5 hervorgeht.

Tab. 1

	Tensid	Menge / ppm	Δ Lackdicke[1] / µm	Δ Umgriff[2] / cm
B1	2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol	750	-2,6	+0,5
B2	C8, 4-5 EO, Butyl	200	-3,4	+0,7
B3	C12-18, 10 EO, Butyl	20	-2,0	+1,0
B4	C12-18, 10 EO, Butyl	100	-5,0	+2,5
B5	C12-18, 10 EO, Butyl	100	-3,0	+0,5
B6	C12-18, 10 EO, Butyl	1000	-4,0	+2,5
B7	C12-18, 10 EO, Butyl	67	+2,0	-0,4
VB1	C12-18, 10 EO, Butyl	1000	0,0	0,0

[1] Die Absolutwerte wurden an den der Anode zugewandten Außenseiten der Blechpaare gemessen (jeweils gemittelt über 5 Schichtdickenmessungen)

[2] Der jeweilige Absolutwert entspricht der längsten sichtbaren Erstreckung des Tauchlackes auf den Innenseiten des Blechpaares

Patentansprüche:

1. Verfahren zur korrosionsschützenden Beschichtung der Oberflächen eines metallischen Bauteils, bei dem die Oberfläche des metallischen Bauteils einer Konversionsbehandlung durch In-Kontakt-Bringen mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung enthaltend wasserlösliche Verbindungen der Elemente Zirkon und/oder Titan unterzogen wird, in deren Folge eine Schichtauflage an Zirkon und/oder Titan von zumindest 10 mg/m^2 unmittelbar auf der Oberfläche des metallischen Bauteils erzeugt wird, dadurch gekennzeichnet, dass dieser Konversionsbehandlung mit oder ohne dazwischenliegendem Spül- und/oder Trocknungsschritt eine Reaktionsspüle nachfolgt, wobei die Reaktionsspüle durch In-Kontakt-Bringen der konversionsbehandelten Oberfläche des metallischen Bauteils mit einer wässrigen Zusammensetzung enthaltend zumindest eine oberflächenaktive Substanz erfolgt, und anschließend die derart behandelte Oberfläche des metallischen Bauteils mit oder ohne dazwischenliegendem Spül- und/oder Trocknungsschritt elektrotauchlackiert wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die oberflächenaktive Substanz ausgewählt ist aus Niotensiden.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Niotenside einen HLB-Wert von zumindest 8, vorzugsweise von zumindest 10, besonders bevorzugt von zumindest 12, jedoch vorzugsweise von nicht mehr als 18, besonders bevorzugt von nicht mehr als 16 aufweisen.

4. Verfahren gemäß einem oder beiden der vorherigen Ansprüche 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Niotensid ausgewählt ist aus alkoxylierten Alkylalkoholen und/oder alkoxylierten Fettaminen, die vorzugsweise endgruppenverschlossen, besonders bevorzugt mit einer Alkyl-Gruppe endgruppenverschlossen sind, die vorzugsweise nicht mehr als 8 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt nicht mehr als 4 Kohlenstoffatome aufweist.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die alkoxylierten Alkylalkohole und/oder Fettamine ethoxyliert und/oder propoxyliert vorliegen, wobei die Anzahl der Alkylenoxid-Einheiten insgesamt

nicht größer als 20, vorzugsweise nicht größer als 16 ist, aber vorzugsweise zumindest 4, besonders bevorzugt zumindest 8 beträgt.

6. Verfahren gemäß einem oder beiden der Ansprüche 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkyl-Gruppe des alkoxylierten Alkylalkohols und/oder alkoxylierten Fettamins gesättigt und vorzugsweise unverzweigt ist, wobei die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Alkyl-Gruppe nicht kleiner als 6, vorzugsweise nicht kleiner als 10, aber nicht größer als 24, vorzugsweise nicht größer als 20 ist.

7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der oberflächenaktiven Substanzen in der Reaktionsspüle oberhalb von 20 ppm, vorzugsweise oberhalb von 50 ppm liegt, jedoch vorzugsweise nicht oberhalb von 1 Gew.-%.

8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung der Reaktionsspüle weniger als 1 g/kg, vorzugsweise weniger als 0,1 g/kg, besonders bevorzugt weniger als 0,01 g/kg an in Wasser gelösten Phosphaten berechnet als PO_4 enthält.

9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung der Reaktionsspüle weniger als 20 ppm, vorzugsweise weniger als 10 ppm, besonders bevorzugt weniger als 1 ppm an wasserlöslichen Verbindungen von Elementen der Nebengruppen IIIB, IVB, VIB und/oder des Elements Vanadium bezogen auf das jeweilige Element enthält, wobei vorzugsweise insgesamt weniger als 20 ppm an diesen wasserlöslichen Verbindungen bezogen auf die genannten Elemente enthalten sind.

10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung der Reaktionsspüle weniger als 50 ppm, vorzugsweise weniger als 10 ppm, besonders bevorzugt weniger als 5 ppm an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Co, Ni, Cu und/oder Sn bezogen auf das jeweilige Element enthält, wobei insgesamt vorzugsweise weniger als 50 ppm an diesen wasserlöslichen Verbindungen bezogen auf die genannten Elemente enthalten sind.

11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche 2 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung der Reaktionsspüle einen pH-Wert aufweist, der nicht unterhalb von 7, vorzugsweise nicht unterhalb von 8, und vorzugsweise nicht oberhalb von 12, besonders bevorzugt nicht oberhalb von 11, insbesondere bevorzugt nicht oberhalb von 10 liegt.

12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der Konversionsbehandlung und der Reaktionsspüle kein Spülschritt, vorzugsweise weder ein Spülschritt noch ein Trocknungsschritt erfolgt.

13. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zirkon und/oder Titan in der sauren wässrigen Zusammensetzung zur Konversionsbehandlung ausgewählt sind aus Fluorosäuren der Elemente Zirkon und/oder Titan sowie deren Salze.

14. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die saure wässrige Zusammensetzung zur Konversionsbehandlung keine Phosphatschicht mit einer Schichtauflage von zumindest 0,2 g/m^2 bezogen auf PO_4 erzeugt.

15. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die saure wässrige Zusammensetzung zur Konversionsbehandlung weniger als 0,005 g/l, vorzugsweise weniger als 0,002 g/l, besonders bevorzugt weniger als 0,001 g/l an Silanen berechnet auf Basis der jeweiligen Silanole enthält.

16. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Reaktionsspüle und vor der Elektrotauchlackierung kein Trocknungsschritt erfolgt.

17. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das metallische Bauteil zumindest teilweise Oberflächen von Stahl und/oder verzinktem Stahl aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/060063

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C23C22/83 C23C22/34 C25D13/20
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C23C C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2012 219296 A1 (CHEMETALL GMBH [DE]) 25 April 2013 (2013-04-25)	1-4, 6-14,16, 17
Y	page 2, paragraph 1-2 page 3, paragraph 12 - page 4, paragraph 16 page 4, paragraph 18 - page 6, paragraph 23 page 9, paragraph 39 - page 11, paragraph 50 page 16, paragraph 82 - page 17, paragraph 87 page 17, paragraph 89 - paragraph 90 page 19, paragraph 99 - page 21, paragraph 110 examples B2-B9; table 2 page 25, paragraph 119 - page 29, paragraph 134; examples B10-B18; table 3 page 30, paragraph 136 - paragraph 137; -/--	5,15

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 August 2014	20/08/2014

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Handrea-Haller, M

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	examples B20-B23; table 4 claims 1-25	

X	DE 10 2005 015576 A1 (CHEMETALL GMBH [DE]) 5 October 2006 (2006-10-05)	1,13,14, 16,17
Y	page 3, paragraph 10 - page 4, paragraph 19 page 8, paragraph 32 - page 9, paragraph 44 page 12, paragraph 67 - page 14, paragraph 79 claims 1-20	15

Y	DE 41 33 102 A1 (METALLGESELLSCHAFT AG [DE]) 8 April 1993 (1993-04-08) the whole document	5,15

Y	US 2012/183806 A1 (MCMILLEN MARK W [US] ET AL) 19 July 2012 (2012-07-19) the whole document	15

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2014/060063

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102012219296 A1	25-04-2013	DE 102012219296 A1	25-04-2013
		EP 2771499 A2	03-09-2014
		WO 2013060662 A2	02-05-2013
DE 102005015576 A1	05-10-2006	NONE	
DE 4133102 A1	08-04-1993	NONE	
US 2012183806 A1	19-07-2012	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2014/060063

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C23C22/83 C23C22/34 C25D13/20
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C23C C25D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2012 219296 A1 (CHEMETALL GMBH [DE]) 25. April 2013 (2013-04-25)	1-4, 6-14,16, 17
Y	Seite 2, Absatz 1-2 Seite 3, Absatz 12 - Seite 4, Absatz 16 Seite 4, Absatz 18 - Seite 6, Absatz 23 Seite 9, Absatz 39 - Seite 11, Absatz 50 Seite 16, Absatz 82 - Seite 17, Absatz 87 Seite 17, Absatz 89 - Absatz 90 Seite 19, Absatz 99 - Seite 21, Absatz 110 Beispiele B2-B9; Tabelle 2 Seite 25, Absatz 119 - Seite 29, Absatz 134; Beispiele B10-B18; Tabelle 3 Seite 30, Absatz 136 - Absatz 137; Beispiele B20-B23; Tabelle 4 Ansprüche 1-25 ----- -/--	5,15

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
13. August 2014	20/08/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Handrea-Haller, M

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2014/060063

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X Y	DE 10 2005 015576 A1 (CHEMETALL GMBH [DE]) 5. Oktober 2006 (2006-10-05) Seite 3, Absatz 10 - Seite 4, Absatz 19 Seite 8, Absatz 32 - Seite 9, Absatz 44 Seite 12, Absatz 67 - Seite 14, Absatz 79 Ansprüche 1-20	1,13,14, 16,17 15

Y	DE 41 33 102 A1 (METALLGESELLSCHAFT AG [DE]) 8. April 1993 (1993-04-08) das ganze Dokument	5,15

Y	US 2012/183806 A1 (MCMILLEN MARK W [US] ET AL) 19. Juli 2012 (2012-07-19) das ganze Dokument	15

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2014/060063

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102012219296 A1	25-04-2013	DE 102012219296 A1	25-04-2013
		EP 2771499 A2	03-09-2014
		WO 2013060662 A2	02-05-2013
DE 102005015576 A1	05-10-2006	KEINE	
DE 4133102 A1	08-04-1993	KEINE	
US 2012183806 A1	19-07-2012	KEINE	