



(11)

EP 2 255 025 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
17.06.2015 Patentblatt 2015/25

(51) Int Cl.:
C23C 22/17 (2006.01) C23C 22/36 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **09719612.5**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2009/052767

(22) Anmeldetag: **10.03.2009**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2009/112480 (17.09.2009 Gazette 2009/38)

(54) **VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG VON METALLISCHEN OBERFLÄCHEN MIT EINEM PASSIVIERUNGSMITTEL**

PROCESS FOR COATING METALLIC SURFACES WITH A PASSIVATING AGENT

PROCÉDÉ D'ENDUCTION DE SURFACES MÉTALLIQUES AVEC UN AGENT DE PASSIVATION

(84) Benannte Vertragsstaaten:
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 SE SI SK TR

(30) Priorität: **11.03.2008 DE 102008000600**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.12.2010 Patentblatt 2010/48

(73) Patentinhaber: **Chemetall GmbH**
60487 Frankfurt (DE)

(72) Erfinder:
• **Dr. Schneider, Mark, Andre**
61381 Friedrichsdorf-Burgholzhausen (DE)

• **GRÜNBERG, Petra**
60528 Frankfurt am Main (DE)

(74) Vertreter: **Hübner, Günter**
Chemetall GmbH
Patente, Marken & Lizenzen
Trakehner Strasse 3
60487 Frankfurt am Main (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 1 205 580 WO-A-02/24975
WO-A-96/07772 WO-A-2004/053183
DE-A1-102005 015 573 US-A1- 2007 231 496

EP 2 255 025 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen mit einer wässrigen Zusammensetzung, die sich von Phosphatierungslösungen unterscheidet, die wässrige Zusammensetzung sowie die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

[0002] Phosphatüberzüge werden in großem Umfang als Korrosionsschutzschichten, als Umformhilfe sowie als Haftgrund für Lacke und andere Beschichtungen eingesetzt. Vor allem wenn sie als Schutz für eine begrenzte Zeit insbesondere der Lagerung verwendet und dann z.B. lackiert werden, werden sie als Vorbehandlungsschicht vor dem Lackieren bezeichnet. Wenn auf den Phosphatüberzug jedoch keine Lackschicht und keine andersartige organische Beschichtung folgen, wird von Behandlung oder Passivierung anstelle von Vorbehandlung gesprochen. Diese Überzüge werden auch als Konversionsschichten bezeichnet, wenn mindestens ein Kation der metallischen Oberfläche, also der Oberfläche des Metallteils, herausgelöst und zum Schichtaufbau verwendet wird.

[0003] Unter den Beschichtungsverfahren haben die sogenannten Auftrockenverfahren ("no-rinse-processes") insbesondere für die sehr schnelle Beschichtung von kontinuierlich laufenden Bändern aus mindestens einem metallischen Werkstoff eine hohe Bedeutung. Diese Bänder können Bleche von geringer oder sehr großer Breite sein. Auf diese Bänder wird üblicherweise direkt nach der Verzinkung, gegebenenfalls aber auch nach geeigneter Reinigung oder Entfettung und nach Spülung mit Wasser oder einem wässrigen Medium sowie gegebenenfalls nach einer Aktivierung der metallischen Oberfläche ein Phosphatüberzug durch Benetzung mit einer Phosphatierungslösung aufgebracht und aufgetrocknet. Ein Spülen nach dem Auftrocknen des Phosphatüberzugs könnte diesen beeinträchtigen, insbesondere wenn der Phosphatüberzug nicht oder nur teilweise kristallin ist.

[0004] In der Vergangenheit wurden diese Probleme großtechnisch dadurch umgangen, dass der Phosphatierungslösung Nickel zugesetzt wurde, so dass diese meistens Nickel-Gehalte im Bereich von 0,5 bis 1,5 g/L aufwies. Bei der Zink-Mangan-Nickel-Phosphatierung wurden dabei meist Zink-Gehalte im Bereich von 0,6 bis 3,5 g/L und Mangan-Gehalte im Bereich von 0,4 bis 2,5 g/L gewählt.

[0005] Die hochwertigen Phosphatierungslösungen und Phosphatschichten weisen jedoch einen wesentlichen Gehalt an Zink, Mangan und Nickel auf. Insbesondere Nickel ist aufgrund seiner Giftigkeit und Schädlichkeit zu vermeiden. Darüber hinaus stören dabei die unvermeidbaren Schwermetall-Gehalte im Abwasser, im Phosphatschlamm und im Schleifstaub. Für die Behandlung von Bändern stehen jedoch keine Verfahren zur Verfügung, die insbesondere bei Zink-reichen metallischen Oberflächen einen hohen Blankkorrosionsschutz (Korrosionsschutz ohne Lack/Primer-Schichten) gewährleisten.

[0006] DE 102006052919 A1 lehrt wässrige Zusammensetzungen zur korrosionsschützenden Konversionsbehandlung von metallischen Oberflächen auf Basis von 5-50 g/L Phosphat, 0,3-3 g/L Zink und 0,001-0,2 g/L an Titan oder/und Zirkonium in wasserlöslichen Titan-/Zirkonium-Verbindungen.

[0007] Trotz des vergleichsweise hohen Phosphatgehalts handelt es sich bei den Zusammensetzungen der vorliegenden Anmeldung nicht um Phosphatierungslösungen und bei dem Beschichtungsverfahren nicht um ein Phosphatieren, da eine Phosphatierungslösung:

1. für hochwertige Phosphatschichten z.B. bei Zink- oder/und Mangan-reichen Phosphatierv Verfahren eine vorherige Aktivierung z.B. auf Basis von Titanphosphatpartikeln oder Zinkphosphatpartikeln benötigt, damit hierauf eine hochwertige Phosphatschicht ausgebildet werden kann,
2. in der Regel bei Zink-haltigen Phosphatierungen nur in einem pH-Wertbereich von 2 bis 3,5 eingesetzt werden kann,
3. üblicherweise keinen Gehalt an Titan- oder/und Zirkoniumverbindungen von insgesamt mehr als 0,05 oder mehr als 0,1 g/L ohne Störungen verkraftet, da Titan- und Zirkoniumverbindungen zum Phosphatieren als Badgifte bekannt sind,
4. in der Praxis nie einen wesentlichen Gehalt an Silanen/Silanol/Siloxanen/Polysiloxanen enthält,
5. selten einen geringen Gehalt an einem Komplexbildner enthält, denn dieser wird teilweise als Badgift angesehen,
6. üblicherweise in Badlösungen einen Gesamtgehalt an Kationen im Bereich von 3,5 bis 9,5 g/L und an Phosphor-haltigen Verbindungen im Bereich von 5 bis 20 g/L berechnet als PO_4 enthält,
7. oft einen erhöhten Gehalt an Alkali- und Ammoniumverbindungen enthält, wobei der pH-Wert auch bei vergleichsweise hohen Gehalten an Ammoniumverbindungen im Bereich von 2,0 bis 3,5 bleibt,

8. bei einem Gehalt an mindestens einem Komplexfluorid normalerweise nur Verbindungen auf Basis von Bor- oder/und Siliciumkomplexfluorid enthält,

9. beim Phosphatieren von Teilen mit einer Zink- oder/und Mangan-reichen Phosphatierungslösung zumindest bei der Behandlung von Einzelteilen z.B. durch Tauchen oder/und Spritzen üblicherweise kristalline Schichten von oft typischen Kristallformen gebildet werden und

10. beim Blankkorrosionsschutz die kristallinen zinkphosphatierten Oberflächen einen Salzsprühtest an phosphatierten, nicht mit Lack behandelten Oberflächen von typischerweise nur bis zu zwei Stunden ohne Rostbildung aufgrund der Poren und mangelnden Geschlossenheit zeigen, während die erfindungsgemäßen Beschichtungen üblicherweise mindestens zwei Tage ohne zusätzliche Lackbehandlung im Salzsprühtest beständig sind, ohne dass die erfindungsgemäßen Beschichtungen dicker sind als die vergleichbaren phosphatierten Beschichtungen.

[0008] Falls in sehr seltenen Fällen bei einem Phosphatiervorgang eine Titan- oder/und Zirkoniumverbindung in einer Phosphatierungslösung verwendet wird, sind die Gehalte an diesen Verbindungen typischerweise insgesamt unter 0,2 g/L. Denn es ist bekannt, dass höhere Gehalte an diesen Verbindungen üblicherweise zu Beschichtungsstörungen insbesondere auf Aluminium-reichen Oberflächen führen. Nur sehr selten wird ein Komplexbildner einer Phosphatierungslösung zugesetzt. Falls in sehr seltenen Fällen bei einem Phosphatiervorgang ein Silan in einer Phosphatierungslösung verwendet wird, sind die Gehalte sehr gering. Aber eine Kombination dieser genannten Zusätze wird beim Phosphatieren nie eingesetzt.

[0009] WO 96/07772 A1 beschreibt saure wässrige flüssige Zusammensetzungen auf Basis von Anionen von Fluoridkomplexen, zwei- oder vierwertigen Kationen von Co/Mg/Mn/Zn/Ni/Sn/Cu/Zr/Fe/Sr, Phosphonat und organischem Polymer.

[0010] EP 1 205 580 A1 betrifft chemisch behandelte Stahlbleche mit einer Zink-haltigen Schicht und mit einer Konversionsbeschichtung aus einer wasserlöslichen komplexen Manganverbindung oder einer wasserunlöslichen komplexen Titanverbindung sowie aus mindestens einer organischen Säure, wobei die Konversionsbeschichtung ohne Spülen aufgetrocknet wird und wobei die Zusammensetzung für die Konversionsbeschichtung Mangan, Titan, Phosphorsäure oder Phosphat, Fluorid und mindestens eine organische Säure oder/und deren Salz enthält und einen pH-Wert im Bereich von 1 bis 6 aufweist.

[0011] WO 02/24975 A1 offenbart saure wässrige flüssige Zusammensetzungen auf Basis von Anionen von Fluoridkomplexen zwei- oder vierwertigen Kationen von Co/Mg/Mn/Zn/Ni/Sn/Cu/Zr/Fe/Sr, Phosphat, Phosphonat und organischem Polymer.

[0012] DE 102005015573 A1 schützt ein Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen mit einer Silan/Silanol/Siloxan/Polysiloxan enthaltenden wässrigen Zusammensetzung mit Gehalten an Ti/Hf/Zr/Al/B-haltiger Verbindung und Kationen sowie mit mindestens einer weiteren Verbindung.

[0013] WO 2004/053183 A2 bezieht sich auf wässrige flüssige Zusammensetzungen auf Basis von komplexen Fluorid-haltigen Säuren, wasserlöslichen organischen Carbonsäuren, Phosphat, Tannin und polymerer Aminophenolverbindung.

[0014] Es wurde immer wieder festgestellt, dass das Verhalten der erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzungen und die Eigenschaften ihrer Beschichtungen im Vergleich zu Phosphatierungslösungen und deren Phosphat-schichten so unterschiedlich sind, dass bei den erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzungen und ihren Beschichtungsverfahren nicht von einem Phosphatieren gesprochen werden kann. Dennoch handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren um ein Konversionsbeschichtungsverfahren der 1. Art.

[0015] Es bestand daher die Aufgabe, ein Beschichtungsverfahren vorzuschlagen, mit dem die mit einer wässrigen Zusammensetzung erzeugte Korrosionsschutzschicht ohne Beschichtung mit einem Lack/Primer einen guten Korrosionsschutz (= Blankkorrosionsschutz) insbesondere auf einem metallischen Band aufweist. Denn das Coil (Bandspule) soll üblicherweise vom Stahlhersteller beim weiter verarbeitenden Betrieb ohne Rostansätze verarbeitet werden können. Daneben ist/sind für manche Ausführungsformen eine gute Umformbarkeit oder/und auch eine gute Alkalibeständigkeit beim mildalkalischen Reinigen oder/und beim Umformen mit alkalischen Emulsionen vorteilhaft. Gegebenenfalls soll die Beschichtung auch möglichst nach dem Umformen einen guten Korrosionsschutz und möglichst auch eine gute Lackhaftung aufweisen.

[0016] Die Aufgabe wird gelöst mit einem Verfahren zum Beschichten und zum Passivieren von metallischen Oberflächen mit einer wässrigen Zusammensetzung als Lösung oder als Dispersion, bei dem die Zusammensetzung

6 bis 400 g/L mindestens eines Phosphats berechnet als PO_4 ,

3 bis 200 g/L an mindestens einer Titan- oder/und Zirkoniumverbindung,

1 bis 200 g/L an mindestens einem Komplexbildner ausgewählt aus der Gruppe von Verbindungen auf Basis von Phosphonsäure, Phytin und Tannin, wobei der Gehalt an Verbindungen auf Basis von Phosphonsäure 0 oder 1 bis

200 g/L beträgt und wobei der Gehalt an Verbindungen auf Basis von Phytin oder/und Tannin 0 oder 0,05 bis 30 g/L beträgt, sowie

3,5 bis 100 g/L an Kationen von Aluminium, Chrom(III) oder/und Zink oder/und an mindestens einer Verbindung mit einem Gehalt an Aluminium, Chrom(III) oder/und Zink berechnet als Metall enthält und

bei dem ein Nassfilm der wässrigen Zusammensetzung auf metallischen Bändern oder Blechen aufgetrocknet wird, ohne dass der Nassfilm oder der aufgetrocknete Film mit Wasser gespült wird.

[0017] Üblicherweise wird die erfindungsgemäße wässrige Zusammensetzung eine Lösung sein, soweit nicht Partikel oder/und eine Emulsion zugesetzt werden, solange diese Lösung stabil ist und nicht zu Ausfällungen neigt.

[0018] Der Begriff "Zusatz" bzw. "zusetzten" im Sinne dieser Anmeldung bedeutet, dass mindestens einmal ein solcher Stoff oder ein solches Stoffgemisch zugesetzt wird.

[0019] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung und das erfindungsgemäße Verfahren dienen hierbei insbesondere zum Passivieren der metallischen Oberfläche, können aber auch zum Vorbehandeln vor einer nachfolgenden Beschichtung z.B. mit einer organischen Beschichtung und zu anderen Zwecken eingesetzt werden. Als Passivieren im Sinne dieser Patentanmeldung wird das Beschichten von metallischen Oberflächen verstanden, bei dem normalerweise keine nachfolgende organische Beschichtung zum dauerhaften Schutz vor Korrosion aufgebracht wird. Das Passivieren schließt jedoch in manchen Fällen nicht aus, dass nachträglich doch mindestens eine organische Beschichtung wie z.B. ein Primer oder sogar ein Lacksystem oder/und ein Klebstoff aufgebracht wird/werden.

[0020] Vorzugsweise enthält die erfindungsgemäße wässrige Zusammensetzung Kationen von Aluminium, Chrom(III), Eisen, Mangan oder/und Zink oder/und mindestens eine Verbindung mit einem Gehalt an Aluminium, Chrom(III), Eisen, Mangan oder/und Zink. Die erfindungsgemäße Ausgangszusammensetzung, das heißt insbesondere das frische Konzentrat oder/und die frische Badzusammensetzung, aber oft auch die Ergänzungslösung, die dem Bad im Einsatz bei Bedarf zugesetzt wird, insbesondere um das Bad einsatzbereit zu erhalten, enthält in sehr vielen Ausführungsformen vorzugsweise einen wesentlichen Gehalt an Kationen oder/und an mindestens einer Verbindung von Aluminium, Chrom(III), Eisen, Mangan oder/und Zink. In vielen Ausführungsformen enthält sie neben den Kationen oder/und Verbindungen von Aluminium, Chrom, Eisen, Mangan, Titan, Zink oder/und Zirkonium keinen oder keinen wesentlichen Gehalt an weiteren Schwermetallkationen oder/und Schwermetallverbindungen neben den eben genannten. Oft enthält sie auch keinen Gehalt an Chrom. Im Kontakt mit den Anlagen, mit den zu beschichtenden metallischen Oberflächen oder/und durch Einschleppen von Verunreinigungen kann die Zusammensetzung jedoch oft weitere Kationen oder/und Verbindungen aufnehmen. Daher kann die ursprüngliche chromfreie Zusammensetzung auch Spuren oder vereinzelt sogar geringe Gehalte z.B. an Chrom oder/und Chromverbindungen oder/und Kationen/Verbindungen von weiteren Stahlveredlern enthalten. Bevorzugt enthält die Zusammensetzung einen Gesamtgehalt an Kationen von Aluminium, Chrom(III), Eisen, Mangan oder/und Zink oder/und an mindestens einer Verbindung mit einem Gehalt an Aluminium, Chrom(III), Eisen, Mangan oder/und Zink im Bereich von 3,5 bis 100 g/L berechnet als Metall. Bevorzugt enthält die Zusammensetzung einen Gesamtgehalt an Kationen von Aluminium, Chrom(III) oder/und Zink oder/und an mindestens einer Verbindung mit einem Gehalt an Aluminium, Chrom(III) oder/und Zink im Bereich von 3,5 bis 100 g/L berechnet als Metall. Ganz besonders bevorzugt liegen die Gehalte an Aluminium, Chrom(III), Eisen, Mangan oder/und Zink bzw. an Aluminium, Chrom(III) oder/und Zink im Bereich von 3,5 bis 90, von 3,5 bis 80, von 3,5 bis 70, von 3,5 bis 60, von 3,5 bis 50, von 4 bis 40, von 4,5 bis 35, von 5 bis 30, von 5,5 bis 25, von 6 bis 20 oder von 8 bis 14 g/L, berechnet als Metall. Besonders bevorzugt ist ein Gehalt an Chrom(III) als Kationen oder/und Verbindungen Null, in etwa Null oder im Bereich von 0,01 bis 30, von 0,1 bis 20, von 0,3 bis 12, von 0,5 bis 8, von 0,8 bis 6 oder von 1 bis 3 g/L berechnet als Metall. Besonders bevorzugt besteht die erfindungsgemäße Zusammensetzung bezüglich der Kationen oder/und der Metall enthaltenden Verbindungen nur aus Kationen von Aluminium, Chrom(III) oder/und Zink oder/und aus mindestens einer Verbindung mit einem Gehalt an Aluminium, Chrom(III) oder/und Zink. Der Gehalt an Chrom (VI) als Kationen oder/und Verbindungen kann insbesondere Null, in etwa Null oder im Bereich von 0,01 bis 8, von 0,05 bis 5, von 0,1 bis 3 oder von 0,3 bis 1 g/L berechnet als Metall. Vorzugsweise sind mindestens 60 %, mindestens 80 %, mindestens 90 % oder sogar mindestens 95 % dieser Kationen und Verbindungen solche auf Basis von Aluminium oder/und Zink. Der Gehalt an derartigen Kationen und Verbindungen kann in weitem Rahmen variiert werden. Gegebenenfalls können diese komplexiert vorliegen. Hierbei kann auch berücksichtigt werden, dass aufgrund der Beizwirkung der Hauptbestandteil der metallischen Oberfläche wie z.B. Zink bei verzinkten Oberflächen, Eisen bei Stahloberflächen und Aluminium bei Aluminiumoberflächen bei längerem Durchsatz in geringeren Gehalten zugesetzt wird, weil sich der Hauptbestandteil von alleine aufgrund der Beizwirkung ergänzt. Besonders bevorzugt ist, dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung im Wesentlichen nur Kationen von Aluminium, Titan, Zink oder/und Zirkonium enthält bzw. nur diese der Zusammensetzung zugesetzt werden. Besonders bevorzugt ist, dass der erfindungsgemäßen Zusammensetzung bezüglich der Kationen oder/und Metall enthaltenden Verbindungen nur Kationen oder/und Verbindungen von Aluminium, Chrom(III), Titan, Zink oder/und Zirkonium zugesetzt werden. Ganz besonders bevorzugt ist, dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung nur oder im Wesentlichen nur Titan und Zink oder Titan und Aluminium enthält bzw. der Zusammensetzung zugesetzt werden. Besonders bevorzugt ist, dass der erfindungsgemäßen Zusammensetzung bezüglich

der Kationen oder/und Metall enthaltenden Verbindungen nur Kationen oder/und Verbindungen von Aluminium, Chrom(III), Titan, Zink oder/und Zirkonium zugesetzt werden. Hierbei können gegebenenfalls weitere Arten von Kationen insbesondere Spurenverunreinigungen, eingeschleppte Verunreinigungen oder/und aus Vorrichtungen oder/und Substraten herausgebeizte Verunreinigungen auftreten.

[0021] In den meisten Ausführungsformen ist der Gehalt an Kationen oder/und an mindestens einer Verbindung von Erdalkalimetallen etwa bei Null oder im Bereich von 0,001 bis 1,5 g/L, von 0,003 bis 1 g/L, von 0,01 bis 0,5 g/L oder von 0,03 bis 0,1 g/L, berechnet als das jeweilige Metall. Wenn der Gehalt an diesen Kationen/Verbindungen sehr gering ist, sind keine Nachteile zu erwarten. Wenn der Gehalt an diesen Kationen/Verbindungen zu hoch ist, ist die Stabilität der Lösung gefährdet und sind Einbußen im Korrosionsschutz zu erwarten. Gehalte an Erdalkalimetall stören üblicherweise, wenn sie zu Ausfällungen führen. Aufgrund der Gehalte an Fluorid (einschließlich Komplexfluorid) kann es leicht zu Ausfällungen mit Erdalkalimetall kommen. In den meisten Ausführungsformen ist der Gehalt an Kationen oder/und an mindestens einer Verbindung von mindestens einem Alkalimetall etwa bei Null oder im Bereich von 0,001 bis 1,5, von 0,01 bis 1, von 0,1 bis 0,5, von 0,02 bis 0,15 g/L, berechnet als das jeweilige Metall. Allerdings stören geringe Alkalimetallgehalte und Erdalkalimetallgehalte vielfach nicht, wenn sie in der Größenordnung der Gehalte von Stadtwasser enthalten sind.

[0022] Die erfindungsgemäße wässrige Zusammensetzung weist vorzugsweise einen Gehalt an Phosphat im Bereich von 6 bis 400 g/L berechnet als PO_4 auf. Besonders bevorzugt liegt der Phosphatgehalt der Zusammensetzung im Bereich von 6 bis 350, von 12 bis 300, von 18 bis 280, von 25 bis 260, von 30 bis 240, von 40 bis 220, von 50 bis 200, von 60 bis 180, von 70 bis 160, von 85 bis 140 oder von 100 bis 120 g/L. Wenn der Gehalt an Phosphat zu gering ist, ist der Korrosionsschutz gering. Vorzugsweise liegt ein Phosphat-Zusatz so hoch, dass eine deutliche Verbesserung des Korrosionsschutzes und des Oberflächenerscheinungsbildes erhalten wird. Wenn der Gehalt an Phosphat zu hoch ist, können sich matte Beschichtungen ausbilden. Vorzugsweise liegt das Verhältnis von Al : PO_4 bei Zusammensetzungen, deren Gehalt an Kationen oder/und anorganischen Verbindungen ausgewählt aus solchen auf Basis von Aluminium, Chrom, Eisen, Mangan oder/und Zink überwiegend solche auf Basis von Aluminium aufweist, im Bereich von 1 : 10 bis 1 : 25, insbesondere im Bereich von 1 : 12 bis 1 : 18. Vorzugsweise liegt das Verhältnis von Zn : PO_4 bei Zusammensetzungen, deren Gehalt an Kationen oder/und anorganischen Verbindungen ausgewählt aus solchen auf Basis von Aluminium, Chrom, Eisen, Mangan oder/und Zink bzw. auf Basis von Aluminium, Chrom oder/und Zink überwiegend solche auf Basis von Zink aufweist, im Bereich von 1 : 4 bis 1 : 20, insbesondere im Bereich von 1 : 6 bis 1 : 15. Vorzugsweise wird Phosphat als mindestens eine Verbindung ausgewählt aus Monophosphaten (= Orthophosphaten auf Basis von PO_4^{3-} , Monohydrogenphosphaten auf Basis von HPO_4^{2-} , Dihydrogenphosphaten auf Basis von H_2PO_4^-), Diphosphaten, Triphosphaten, Phosphorpentoxid oder/und Phosphorsäure (= Orthophosphorsäure H_3PO_4) zugesetzt. Ein Phosphatzusatz kann ein Monometallphosphatzusatz, ein Zusatz von Phosphorsäure und Metall, von Phosphorsäure und Metallsalz/Metalloxid, von Diphosphat, von Triphosphat, von Polyphosphat oder/und von Phosphorpentoxid zu Wasser oder zu einem wässrigen Gemisch sein.

[0023] Bei einem Zusatz z.B. von mindestens einem Orthophosphat, von mindestens einem Triphosphat oder/und von Phosphorsäure wird sich ein entsprechendes chemisches Gleichgewicht insbesondere entsprechend dem pH-Wert und den Konzentrationen dieser Zusätze einstellen. Je saurer die wässrige Zusammensetzung ist, desto eher verschiebt sich das chemische Gleichgewicht zu Orthophosphorsäure H_3PO_4 , bei höheren pH-Werten eher zu tertiären Phosphaten auf Basis PO_4^{3-} . Im Sinne dieser Anmeldung können grundsätzlich viele verschiedene Orthophosphate zugesetzt werden. Als besonders geeignet haben sich die Orthophosphate von Aluminium, Chrom oder/und Zink erwiesen. Vorzugsweise wird der wässrigen Zusammensetzung mindestens ein Orthophosphat zugegeben mit einem Gesamtzusatz im Bereich von 1 bis 400 g/L berechnet als PO_4 , besonders bevorzugt im Bereich von 5 bis 300, von 10 bis 250, von 15 bis 200, von 20 bis 150, von 25 bis 100, von 30 bis 80 oder von 40 bis 60 g/L. Der Gesamtzusatz entspricht dem Gesamtgehalt.

[0024] Die wässrige Zusammensetzung kann mit Phosphorsäureanhydrid P_2O_5 , mit einer Phosphor-haltigen Säure, mit mindestens einem Salz oder/und Ester der Orthophosphorsäure oder/und mit mindestens einem Salz oder/und Ester einer kondensierten Phosphorsäure hergestellt werden, gegebenenfalls zusammen mit mindestens einem Metall, Carbonat, Oxid, Hydroxid oder/und Salz wie z.B. Nitrat zusammen mit Phosphorsäure.

[0025] Der Zusatz an mindestens einem Komplexbildner kann vorteilhaft oder/und notwendig sein, wenn der pH-Wert angehoben werden soll, beim Verdünnen der Zusammensetzung mit Wasser, beim Aufnehmen von Gehalten an Ionen oder/und Verbindungen, insbesondere von weiteren Ionenarten oder/und weiteren Verbindungen oder/und zum Stabilisieren der Zusammensetzung, insbesondere um Ausfällungen zu verhindern oder/und aufzulösen. Er dient dazu, einen erhöhten Gehalt an Verbindungen, insbesondere an Kationen wie z.B. Aluminium, Chrom, Eisen, Mangan, Zink oder/und an Kationen, die eingeschleppt werden, aus Anlagen herausgebeizt werden oder/und aus den metallischen Oberflächen herausgebeizt werden, in der Zusammensetzung gelöst zu halten. Denn Ausfällungen wie z.B. an Fluoriden, Oxiden, Hydroxiden oder/und Phosphaten insbesondere von Aluminium, Eisen, Mangan oder/und Zink können stören, weil sich verstärkt Schlämme ausbilden. Wenn eine Ausfällung auftritt, kann bei Bedarf Komplexbildner zugesetzt werden, um die Ausfällung wieder aufzulösen. Der mindestens eine Komplexbildner dient insbesondere dazu, Kationen wie z.B.

Aluminium, Chrom, Eisen, Magnesium, Mangan, Titan, Zink oder/und Zirkonium zu komplexieren und die Lösung bzw. Suspension dadurch zu stabilisieren, insbesondere bei geringerer Azidität. Darüber hinaus hat sich in vielen Ausführungsformen ein Zusatz von mindestens einem Komplexbildner auch als mehr oder weniger korrosionsschützend erwiesen. Bei erneutem Zusetzen von Komplexbildner(n) oder/und bei erhöhten Gehalten an Komplexbildner(n) in der wässrigen Zusammensetzung kann es vorteilhaft sein, auch mindestens eine in etwa neutrale oder basische Verbindung der Zusammensetzung zuzusetzen, um einen höheren pH-Wert einzustellen. Der Begriff "Komplexbildner" im Sinne dieser Anmeldung umfasst auch Chelatbildner. Als Komplexbildner wird dann mindestens eine Verbindung auf Basis von Phosphonsäure oder/und auf Basis von Phytinsäure oder/und auf Basis von Tanninsäure eingesetzt. Je höher der Gehalt an mindestens einem Komplexbildner ist, desto höher kann üblicherweise der pH-Wert der Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Kationenmenge eingestellt werden. Der Gehalt an Komplexbildner(n) kann in breiten Bereichen variiert werden. Die erfindungsgemäße wässrige Zusammensetzung enthält einen Gesamtgehalt an mindestens einem Komplexbildner im Bereich von 1 bis 200 g/L. Besonders bevorzugt liegt der Gesamtgehalt an mindestens einem Komplexbildner im Bereich von 2 bis 180, von 3 bis 160, von 4 bis 130, von 5 bis 100, von 6 bis 80, von 8 bis 70, von 10 bis 60, von 12 bis 50, von 15 bis 40 oder von 20 bis 30 g/L. Vorzugsweise liegt der Komplexbildner-Gehalt so hoch, dass die Zusammensetzung eine stabile Lösung ist und dass gegebenenfalls auch beim Verdünnen mit Wasser stabile Lösungen erhalten werden. Wenn der Gehalt an Komplexbildner zu gering ist, können in Abhängigkeit von der Kationenmenge eine pH-Wertanhebung oder/und eine Erhöhung der Gehalte an Kationen oder/und Verbindungen zu Ausfällungen und somit gegebenenfalls zu Niederschlägen und gegebenenfalls zur Schlammabildung führen. Wenn der Gehalt an Komplexbildner zu hoch ist, kann der Korrosionsschutz oder/und die Umformbarkeit beeinträchtigt werden.

[0026] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der wässrigen Zusammensetzung vorzugsweise mindestens eine Phosphonsäure, mindestens ein Salz einer Phosphonsäure oder/und mindestens ein Ester einer Phosphonsäure zugesetzt werden. Vorzugsweise enthält die wässrige Zusammensetzung einen Gehalt an mindestens einer Verbindung auf Basis von Phosphonsäure im Bereich von 1 bis 200 g/L, besonders bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 150, von 1 bis 80, von 1,5 bis 50 oder von 2 bis 30 g/L. Besonders bevorzugt wird mindestens eine Verbindung auf Basis von Phosphonsäure wie z.B. Diphosphonsäure, Diphosphonsäure mit einer Alkylkette, beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Aminotris(methylenphosphonsäure) (ATMP), Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure) (EDTMP), Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure) (DTPMP), Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP), Hexamethyldiamin-tetra(methylenphosphonsäure) (HDTMP), Hydroxyethyl-amino-di(methylenphosphonsäure) (HEMPA) oder/und Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC). Diese Substanzen wirken üblicherweise als Komplexbildner.

[0027] Vorzugsweise enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung mindestens eine Verbindung auf Basis von Phytin oder/und Tannin. Hierzu gehören u.a. Verbindungen wie z.B. Phytinsäure, Tanninsäure oder/und deren Derivaten wie z.B. deren Salzen und deren Estern einschließlich ihrer modifizierten Verbindungen und deren Derivaten. Verbindungen auf dieser chemischen Basis können den Korrosionsschutz oft in besonderer Weise positiv beeinflussen. Sie wirken hierbei auch als Komplexbildner und werden im Sinne dieser Anmeldung zu den Komplexbildner gezählt. Die Zusammensetzung insbesondere der Verbindungen auf Basis von Tannin kann deutlich schwanken - z.B. in Abhängigkeit von den verwendeten natürlichen Rohstoffen - und ihrer gegebenenfalls erfolgten Reinigung oder/und chemischen Modifizierung. Sie sind teilweise farbig. Vorzugsweise enthält die wässrige Zusammensetzung mindestens eine Verbindung auf Basis Phytin oder/und Tannin mit einem Gesamtgehalt dieser Verbindungen im Bereich von 0,05 bis 30 g/L, besonders bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 25 g/L oder von 1 bis 20 g/L, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 15 g/L oder von 2 bis 10 g/L.

[0028] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren enthält die wässrige Zusammensetzung vorzugsweise einen Gesamtgehalt an mindestens einer **Titan- oder/und Zirkoniumverbindung** von jeweils mindestens 5 g/L, 10 g/L, 15 g/L, 20 g/L oder 25 g/L. Insbesondere liegt dieser Gesamtgehalt im Bereich von 3 bis 200 g/L. Sie liegt häufig in einem Gehalt im Bereich von 3 bis 100 g/L Ti oder/und Zr berechnet als Metall vor. Sie kann gegebenenfalls teilweise oder gänzlich als mindestens ein Komplexfluorid zugesetzt werden oder/und teilweise oder gänzlich als mindestens ein Komplexfluorid in der wässrigen Zusammensetzung vorliegen. Besonders bevorzugt enthält die wässrige Zusammensetzung einen Gesamtgehalt an mindestens einer Titan- oder/und Zirkoniumverbindung im Bereich von 3 bis 160, von 3 bis 130, von 4 bis 100, von 5 bis 80, von 6 bis 60, von 8 bis 50, von 10 bis 40 von 15 bis 30 oder von 20 bis 25 g/L. Besonders bevorzugt liegt der Gehalt an Ti oder/und Zr berechnet als Metall in der wässrigen Zusammensetzung im Bereich von 3 bis 90, von 6 bis 80, von 10 bis 70, von 20 bis 60 oder von 35 bis 50 g/L vor. Als Titan- oder/und Zirkoniumverbindung kann im Einzelfall auch mindestens eine Verbindung zugesetzt werden, die üblicherweise nur im basischen Medium stabil ist, aber bei Zusatz auch von mindestens einem Komplexbildner wie z.B. einem Phosphonat oder/und mindestens einer schützenden Verbindung wie z.B. einem Tensid auch im sauren Medium stabil ist, wobei diese Verbindung in der wässrigen Zusammensetzung dann komplexiert oder/und geschützt vorliegt. Besonders bevorzugt wird als Fluoridhaltige Verbindung nur mindestens eine Titan- oder/und Zirkoniumverbindung auf Basis von Komplexfluorid zugesetzt. In vielen Ausführungsformen enthält die Zusammensetzung jeweils mindestens ein Komplexfluorid oder/und deren Salz von Aluminium, Titan, Zink oder/und Zirkonium, die in etwa als MeF_4 - oder/und MeF_6 -Komplex vorliegen. Insbesondere

bei Aluminium-haltigen metallischen Oberflächen ist ein nicht zu geringer Komplexfluorid-Zusatz von Bedeutung, um eine erhöhte Beizwirkung zu erzeugen. Besonders bevorzugt enthält die wässrige Zusammensetzung einen Gehalt an mindestens einer Titan- oder/und Zirkoniumverbindung auf Basis von Komplexfluorid im Bereich von 1 bis 200, von 1,5 bis 175, von 2 bis 150, von 3 bis 120, von 4 bis 100, von 5 bis 80, von 6 bis 60, von 8 bis 50, von 10 bis 40 von 15 bis 30 oder von 20 bis 25 g/L. Vorzugsweise liegt der Zusatz und Gehalt von mindestens einer Titan- oder/und Zirkoniumverbindung so hoch, dass ein guter Blankkorrosionsschutz und bei Bedarf auch eine gute Lackhaftung zur darauf folgenden Lack/Primer-Beschichtung auftritt. Wenn der Gehalt an mindestens einer Titan- oder/und Zirkoniumverbindung zu hoch ist und wenn Komplexbildner in unzureichender Menge vorhanden ist/sind, kann es leicht zu einer Instabilität des Bades und damit zu Ausfällungen kommen. Denn ein Fluorid bzw. ein Komplexfluorid kann auch als Komplexbildner wirken. Fluorid und Komplexfluorid werden jedoch im Sinne dieser Anmeldung nicht als Komplexbildner gezählt. Der Zusatz und Gehalt einer Titanverbindung hat sich insbesondere für die Verbesserung des Korrosionsschutzes als vorteilhaft erwiesen. Der Zusatz und Gehalt einer Zirkoniumverbindung hat sich insbesondere bei feuerverzinkten Oberflächen für die Verbesserung der Lackhaftung als vorteilhaft erwiesen. Die erfindungsgemäße Titan- oder/und Zirkoniumverbindung kann einerseits in vielen Ausführungsformen mindestens ein entsprechendes Komplexfluorid sein oder/und mindestens eine komplexierte Substanz wie z.B. mindestens ein Titanchelate, insbesondere mindestens ein Titanalkoxid, wobei die weniger reaktiven Titan- oder/und Zirkoniumverbindungen bevorzugt sind. Vorzugsweise ist das Gewichtsverhältnis von Silan/Silanol/Siloxan/Polysiloxan zu Komplexfluorid auf Basis von Titan oder/und Zirkonium berechnet als zugesetztes Silan oder/und Polysiloxan bzw. gegebenenfalls molar umgerechnet auf H_2TiF_6 kleiner als 2 : 1, kleiner als 1,5 : 1, kleiner 1 : 1 oder kleiner 0,5 : 1.

[0029] In einzelnen Ausführungsformen enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung mindestens eine Titan oder/und Zirkonium-haltige Fluorid-freie Verbindung wie z.B. einen Chelat. Diese Verbindung kann dazu dienen, Titan oder/und Zirkonium in anderer Form in die Zusammensetzung zu bringen und ist daher eine Möglichkeit einer Quelle einer solchen Verbindung. Eine solche Verbindung kann den Korrosionsschutz deutlich verbessern und die wässrige Zusammensetzung stabil in Lösung halten. Vorzugsweise enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung einen Gehalt an Titan- oder/und Zirkoniumchelaten im Bereich von 0,1 bis 200 g/L, besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 150, 3 bis 110, 5 bis 90, 7 bis 70, 10 bis 50 oder 15 bis 30 g/L. Insbesondere wird der Gehalt an solchen Verbindungen so gewählt, dass auf der metallischen Oberfläche ein Gehalt an Titan oder/und Zirkonium im Bereich von 3 bis 60 oder 5 bis 45 mg/m² verbleibt, berechnet als Metall, ermittelt mit Röntgenfluoreszenz. Eine solche Verbindung wird insbesondere dann zugesetzt, wenn keine andere Titan- oder/und Zirkonium-haltige Verbindung in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthalten ist. Denn es ist besonders vorteilhaft, dass mindestens eine Titan- oder/und Zirkonium-haltige Verbindung in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthalten ist. Als derartige Verbindung kann insbesondere Dihydroxo-bis-(ammoniumlactat)titanat eingesetzt werden.

[0030] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren enthält die wässrige Zusammensetzung vorzugsweise in etwa keinen **Fluorid-Gehalt** oder einen Gehalt an freiem Fluorid F_{frei} im Bereich von 0,01 bis 5 g/L oder/und einen Gehalt an Gesamtfluorid F_{gesamt} im Bereich von 3 bis 200 g/L. Besonders bevorzugt enthält die Zusammensetzung einen Gehalt an freiem Fluorid F_{frei} im Bereich von 0,1 bis 3,5, 0,3 bis 2 oder von 0,5 bis 1 g/L oder/und einen Gehalt an Gesamtfluorid F_{gesamt} im Bereich von 3 bis 180, von 5 bis 140, von 8 bis 110, von 10 bis 90, von 12 bis 75, von 15 bis 60 oder von 20 bis 40 g/L. In vielen Ausführungsformen wird der erfindungsgemäßen Zusammensetzung keine Flußsäure, kein Monofluorid oder/und kein Bifluorid zugesetzt. Dann kann sich ein Gehalt an Flußsäure, Monofluorid oder/und Bifluorid in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung nur aufgrund der Gleichgewichtsbedingungen in geringen Mengen aus mindestens einem Komplexfluorid oder/und ihrem Derivat ausbilden. In einzelnen Ausführungsformen wird der erfindungsgemäßen Zusammensetzung Flußsäure, Monofluorid oder/und Bifluorid mit einem Gesamtgehalt von 0,01 bis 8 g/L berechnet als freies Fluorid F_{frei} , insbesondere von 0,1 bis 5 oder von 0,5 bis 3 g/L zugesetzt.

[0031] Im Rahmen dieser Erfindung soll der Begriff "Silan" auch deren Hydrolyse-, Kondensations-, Polymerisations- und Reaktionsprodukte, also insbesondere Silanole, Siloxane und gegebenenfalls Polysiloxane einschließen. Der Begriff "Polysiloxan" soll hierbei auch die Kondensations-, Polymerisations- und Reaktionsprodukte des Polysiloxans einschließen.

[0032] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren enthält die Zusammensetzung in einzelnen Ausführungsformen keinen Gehalt an mindestens einem **Silan/Silanol/Siloxan/Polysiloxan** und in vielen Ausführungsformen vorzugsweise einen Gehalt an mindestens einem Silan/Silanol/Siloxan/Polysiloxan im Bereich von 0,1 bis 200 g/L, berechnet auf der Basis von Silan oder Polysiloxan der jeweiligen Ausgangsverbindung. Besonders bevorzugt enthält sie einen Gehalt an mindestens einer Verbindung auf Basis von mindestens einem Silan/Silanol/Siloxan/Polysiloxan im Bereich von 0,5 bis 180, von 1 bis 160, von 2 bis 140, von 3 bis 120, von 4 bis 100, von 5 bis 90, von 6 bis 80, von 8 bis 70, von 10 bis 60, von 12 bis 50, von 15 bis 40 oder von 20 bis 30 g/L, berechnet jeweils auf der Basis von Silan oder Polysiloxan der jeweiligen Ausgangsverbindung. Wenn der Gehalt an Silan/Silanol/Siloxan/Polysiloxan zu gering ist, verschlechtert sich - insbesondere bei feuerverzinkten Oberflächen - der Korrosionsschutz der Beschichtung. Wenn der Gehalt an Silan/Silanol/Siloxan/Polysiloxan zu hoch ist, kann es zur Instabilität der Lösung und damit zu Ausfällungen oder/und zu unvollständiger Benetzung der metallischen Oberfläche führen. Ein Zusatz von und Gehalt an mindestens einem Tensid

(Netzmittel) kann Problemen bei hohen Gehalten vorbeugen, aber auch den Korrosionsschutz der erzeugten Beschichtung beeinträchtigen. Es wurde gefunden, dass ein Gehalt an mindestens einem Tensid die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Beschichtung teilweise sehr stark beeinflussen kann, insbesondere im Korrosionsschutz. Der Korrosionsschutz lässt sich insbesondere bei weniger hochwertigen Qualitäten von HDG deutlich verbessern. Hierzu wird vorzugsweise mindestens ein nichtionisches Tensid zugesetzt, gegebenenfalls alternativ oder zusätzlich auch mindestens ein kationisches Tensid. Ein zweites Tensid kann gegebenenfalls als Lösungsvermittler wirken, insbesondere zugesetzt als Silan/Silanol/Siloxan oder/und als Polysiloxan, verbessert den Korrosionsschutz oft deutlich. Insbesondere wird in den meisten Ausführungsformen mindestens ein Silan zugesetzt, während mindestens ein Polysiloxan nur in einzelnen Ausführungsformen entweder allein oder zusätzlich zu mindestens einem Silan zugesetzt wird.

[0033] Vorzugsweise enthält die Zusammensetzung jeweils mindestens ein Silan/Silanol/Siloxan/Polysiloxan, insbesondere auf Basis von Alkoxysilan, Alkylsilan, Amidosilan, Aminosilan, Bis-silyl-silan, Epoxysilan, Fluorsilan, Imidosilan, Iminosilan, Isocyanatosilan, (Meth)acrylatosilan oder/und Vinylsilan. Unter diesen Silanen/Silanol/Siloxanen/Polysiloxanen haben sich in mehreren Ausführungsformen solche auf Basis von Aminosilanen besonders bewährt, wobei jedoch auch die anderen hier genannten Silane/Silane/Siloxane je nach Ausführungsform bedeutsam sein können. Beim Zusetzen von Silanen oder/und deren Derivaten, die gegebenenfalls nach weiterer Kondensation insbesondere bei etwas erhöhtem pH-Wert vorliegen wie z.B. auf Basis von Silanen/Silanol/Siloxanen mit mindestens einer Stickstoff enthaltenden Gruppe wie z.B. von jeweils mindestens einer Aminogruppe (= Aminosilane), Amidogruppe, Iminogruppe oder/und Imidogruppe oder/und unter Aufnahme von Protonen mit mindestens einer Ammoniumgruppe, tragen diese Silane/Silanol/Siloxane zu einer Anhebung des pH-Werts bei. Auch dadurch kann der pH-Wert beispielsweise von ursprünglichen Werten im Bereich von 0,5 bis 2 auf Werte im Bereich von 1,5 bis 4 angehoben werden. Besonders bevorzugt ist ein Gehalt an Silanen/Silanol/Siloxanen mit mindestens einer Stickstoff enthaltenden Gruppe wie z.B. von jeweils mindestens einer Aminogruppe (= Aminosilane), Amidogruppe, Iminogruppe oder/und Imidogruppe. Die Alkylsilane können insbesondere di-, tri- oder/und tetrafunktionell sein. Die Alkylsilane können insbesondere ohne organisch funktionelle Seitenkette sein oder können insbesondere eine endständige Stickstoff-haltige Gruppe aufweisen. Die Alkylsilane können gegebenenfalls ohne Seitenkette sein, können aber auch mindestens eine Seitenkette mit einer Kettenlänge von bis zu zehn C-Atomen aufweisen. Vorzugsweise enthält die wässrige Zusammensetzung in manchen Ausführungsformen jeweils einen Zusatz von und Gehalt an mindestens einer Verbindung auf Basis von mindestens einem Silan/Silanol/Siloxan/Polysiloxan a) mit mindestens einer Stickstoff enthaltenden Gruppe wie z.B. mindestens eine Aminogruppe oder Ammoniumgruppe, b) auf Basis von Bis-Silan(en), c) auf Basis von Epoxysilan(en), d) auf Basis von Fluorsilan(en), e) auf Basis von Isocyanatosilan(en), f) auf Basis von (Meth)acrylatosilan(en), g) auf Basis von Vinylsilan(en), h) auf Basis von Alkoxysilanen oder/und i) auf Basis von Alkylsilan jeweils im Bereich von 0,5 bis 160 g/L, besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 120, von 2 bis 80, von 3 bis 50, von 5 bis 35 oder von 8 bis 20 g/L. Besonders bevorzugte Silane sind 3-aminopropyltriethoxysilan oder/und 3-aminopropyltrimethoxysilan (APS), N-[2-(aminoethyl)]-3-aminopropyltrimethoxysilan (AEAPS), Methylsilan, Butylsilan, Epoxysilan oder/und Tetraethoxysilan (TEOS). Bei manchen Silanen/Silanol/Siloxanen/Polysiloxanen kann es bei höheren Fluorid-Gehalten zur Bildung von HF-Gas kommen.

[0034] Je nach Art und Grad der Polymerisation wie z.B. einer Kondensation können hierbei auch Siloxane oder/und Polysiloxane ausgebildet werden. Alternativ hat sich gezeigt, dass auch der Zusatz von und Gehalt an mindestens einem Polysiloxan oder auch der Zusatz einer Kombination auf Basis von Silan und Polysiloxan vorteilhaft sein kann.

[0035] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren enthält die Zusammensetzung vorzugsweise mindestens ein organisches Monomer/Oligomer/Polymer/Copolymer. Der Begriff Copolymer umfasst im Sinne dieser Anmeldung auch Blockcopolymer oder/und Pfropfcopolymer. Der Zusatz von und Gehalt an mindestens einer derartigen organischen Verbindung, vorzugsweise mindestens teilweise auf Basis von (Meth)acryl, Epoxid, Ethylen, Polyester oder/und Urethan, ist in manchen Ausführungsformen bedeutsam, um den Korrosionsschutz, die Lackhaftung, die Umformbarkeit, die Reibung oder/und die Aufnahme von Öl-haltigen Verunreinigungen von der beölte oder/und verschmutzten metallischen Oberfläche zu verbessern. Letzteres dient oft dazu, eine Reinigung von beölte oder/und verschmutzten metallischen Oberflächen zu vermeiden. Hiermit kann gegebenenfalls eine geringe Menge an Dressiermittel aus einem Dressiervorgang, eine geringe Menge an Rostschutzöl einer Beölung aus Gründen des vorübergehenden Rostschutzes oder/und eine geringe Menge an Umformöl aus einem Umformvorgang auf einer erfindungsgemäß beschichteten metallischen Oberfläche aufgenommen werden. Vorzugsweise enthält die wässrige Zusammensetzung einen Gehalt an mindestens einem organischen Monomer/Oligomer/Polymer/Copolymer im Bereich von 0,1 bis 180 g/L, besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 120, von 5 bis 80, von 8 bis 55 oder von 12 bis 30 g/L. Vorzugsweise liegt der Gehalt an organischen Monomer/Oligomer/Polymer/Copolymer so hoch, dass die Umformbarkeit verbessert wird, wobei insbesondere die Reibung beim Umformen verringert wird. Vorzugsweise liegt der Gehalt an organischem Monomer/Oligomer/Polymer/Copolymer so niedrig, dass die Stabilität der wässrigen Zusammensetzung erhalten bleibt und eine gute Oberflächenerscheinung der Beschichtung gewährleistet ist, so dass insbesondere keine matten oder/und streifigen Beschichtungen entstehen. Vorzugsweise enthält die Zusammensetzung mindestens ein organisches Monomer/Oligomer/Polymer/Copolymer auf Basis von oder/und mit einem Gehalt an (Meth)acryl, Epoxid, Ethylen, Polyester oder/und Urethan. Der

mindestens eine hier genannte Bestandteil kann auch mindestens ein Bestandteil von Copolymer(en) sein. Vorzugsweise enthält die wässrige Zusammensetzung einen Gehalt an mindestens einem organischen Monomer/Oligomer/Polymer/Copolymer auf Basis von a) (Meth)acryl, b) Epoxid, c) Ethylen, d) Polyester oder/und e) Urethan jeweils im Bereich von 0,5 bis 80 g/L, besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 60, von 5 bis 50, von 8 bis 40 oder von 15 bis 30 g/L.

[0036] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren enthält die Zusammensetzung vorzugsweise jeweils mindestens eine anorganische oder/und organische Verbindung in Partikelform. Organische **Partikel** können insbesondere als Bestandteil von organischem Polymer/Copolymer vorhanden sein. Vorzugsweise enthält die wässrige Zusammensetzung in manchen Ausführungsformen einen Gehalt an anorganischen oder/und organischen Partikeln im Bereich von 0,05 bis 80 g/L, besonders bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 50, von 1 bis 30, von 1,5 bis 15 oder von 2 bis 10 g/L.

[0037] Vorzugsweise enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung mindestens eine anorganische Verbindung in Partikelform auf Basis von Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZnO , ZrO_2 oder/und Korrosionsschutzpartikeln, die einen mittleren Partikeldurchmesser kleiner 300 nm gemessen unter einem Rasterelektronenmikroskop aufweisen. Die anorganischen Partikel wie z.B. solche auf Basis von Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 oder/und ZrO_2 wirken oft auch als Partikel mit Barriereeffekt und gegebenenfalls unter Anbindung zur metallischen Oberfläche. Hierbei können z.B. ZnO -Partikel bis zu ihrer gegebenenfalls auftretenden Auflösung korrosionsschützend wirken. Die Korrosionsschutzpartikel können insbesondere solche auf Basis z.B. von Silicat, vor allem Alkalisilicat oder/und Erdalkalisilicat, aber auch auf Basis von Phosphaten, Phosphosilicaten, Molybdaten usw. sein. Korrosionsschutzpartikel können insbesondere aufgrund ihrer Barrierefunktion oder/und der Abgabe von Ionen helfen, korrosionsschützend zu wirken. Vorzugsweise liegt der Gehalt an anorganischen Partikeln so niedrig, dass noch keine störende Reibung beim Umformen auftritt. Vorzugsweise liegt der Gehalt an anorganischen Partikeln so hoch, dass die Partikel eine Barrierefunktion ausüben und ein erhöhter Korrosionsschutz erzielt wird.

[0038] In einzelnen Ausführungsformen enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung mindestens einen Beschleuniger wie z.B. mindestens einen Beschleuniger ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Beschleunigern auf Basis von Chlorat, Nitrit, Nitrobenzolsulfonat, Nitroguanidin, Perborat und mindestens einer anderen nitroorganischen Verbindung mit oxidierenden Eigenschaften, die vom Phosphatieren her bekannt sind. Diese Verbindungen können auch dazu beitragen, dass die Bildung von Wasserstoffgas an der Grenzfläche zur metallischen Oberfläche verringert oder vermieden wird. In manchen Ausführungsformen enthält die wässrige Zusammensetzung mindestens einen dieser Beschleuniger im Bereich von 0,05 bis 30 g/L, besonders bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 20, von 1 bis 12, von 1,5 bis 8 oder von 2 bis 5 g/L.

[0039] Vorzugsweise enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung mindestens ein Additiv wie z.B. jeweils mindestens ein Netzmittel, einen Demulgator, einen Emulgator, einen Entschäumer, einen Korrosionsinhibitor oder/und ein Wachs. Bei Bedarf kann mindestens ein Additiv zugesetzt werden, wie es bei Konversionsbeschichtungen, Passivierungen bzw. Lacken/Primern üblich und grundsätzlich bekannt ist. Vorzugsweise enthält die wässrige Zusammensetzung mindestens ein Additiv mit einem Gesamtgehalt der Additive im Bereich von 0,001 bis 50 g/L, besonders bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 30, von 0,1 bis 10, von 0,5 bis 6 oder von 1 bis 3 g/L.

[0040] Die Aufgabe wird ferner gelöst mit einer Beschichtung hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auf einer metallischen Oberfläche.

[0041] Vorzugsweise enthält die Zusammensetzung:

- 1 bis 100 g/L Al, Cr(III) oder/und Zu zusammen,
- 6 bis 400 g/L Phosphat als PO_4 ,
- 1 bis 200 g/L Komplexbildner auf Basis von Phosphonsäure, Phytin

und Tannin, jedoch nur 0 oder 1 bis 30 g/L auf Basis von Phytin oder/und Tannin,

- 3 bis 100 g/L Ti oder/und Zr zusammen berechnet als Metall,
- 0,1 bis 200 oder in etwa Null g/L F aus mindestens einer Fluor-Verbindung (F_{gesamt}) oder/und
- 0,1 bis 200 g/L Silicium-Verbindung(en)

sowie gegebenenfalls noch mindestens eine der weiteren In dieser Anmeldung genannten Verbindungen.

[0042] Besonders bevorzugt enthält die wässrige Zusammensetzung:

- 8 bis 75 g/L Al, Cr(III) oder/und Zn zusammen,
- 40 bis 280 g/L Phosphat als PO_4 ,
- 20 bis 120 g/L Komplexbildner, auf Basis von Phosphonsäure, Phytin und Tannin, jedoch nur 0 oder 1 bis 30 g/L auf Basis von Phytin oder/und Tannin,
- 3 bis 60 g/L Ti oder/und Zr zusammen berechnet als Metall,
- 5 bis 120 oder in etwa Null g/L F aus mindestens einer Fluor-Verbindung (F_{gesamt}) oder/und

10 bis 160 g/L Silicium-Verbindung(en)

sowie gegebenenfalls noch mindestens eine der weiteren in dieser Anmeldung genannten Verbindungen.

5 **[0043]** Vorzugsweise liegt das Gewichtsverhältnis von (Al, Cr³⁺, Fe, Mn und Zn): (Ti und Zr) oder/und von (Al, Cr³⁺ und Zu) : (Ti und Zr) im Bereich von 0,1 : 1 bis 3 : 1. Besonders bevorzugt liegen diese Gewichtsverhältnisse im Bereich von 0,5 : 1 bis 2,5 : 1 oder von 1 : 1 bis 2 : 1.

10 **[0044]** Neben den zugesetzten Gehalten insbesondere von Aluminium, Chrom(III), Eisen, Mangan, Titan, Zink oder/und Zirkonium können diese und gegebenenfalls auch weitere Kationen in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthalten sein: Einerseits durch Einschleppen z.B. aus vorherigen Bädern, durch Verunreinigungen oder/und durch Herauslösen z.B. aus Tank- und Rohrmaterialien sowie aus den zu beschichtenden Oberflächen, andererseits durch Zugabe weiterer Kationen/Verbindungen mit einem Metallgehalt wie z.B. mindestens ein Alkalimetall, Molybdän oder/und Vanadium.

15 **[0045]** Vorzugsweise ist die erfindungsgemäße wässrige Zusammensetzung in vielen Ausführungsformen frei oder im Wesentlichen frei von Verbindungen auf Basis von Carbonsäure, Acrylsäure, Phenol, Stärke, Chrom(VI) oder/und auf Basis von weiteren Schwermetallen wie z.B. solchen auf Basis von Chrom, Molybdän, Nickel, Vanadium oder/und Wolfram. Vorzugsweise ist die erfindungsgemäße wässrige Zusammensetzung in vielen Ausführungsformen frei oder im Wesentlichen frei von Verbindungen, die beim Phosphatieren als Beschleuniger eingesetzt werden, insbesondere von Verbindungen auf Basis von Chlorat, Nitrit, Nitroguanidin, Peroxid oder/und weiteren N-haltigen Beschleunigern.

20 **[0046]** Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind vorzugsweise frei oder im Wesentlichen frei von Chrom(VI). Sie können aber auch bei einem Teil der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gegebenenfalls auch frei oder im Wesentlichen frei von Chrom(III), insbesondere dann gegebenenfalls frei oder im Wesentlichen frei von Kationen oder/und Verbindungen von Chrom sein.

25 **[0047]** Vorzugsweise enthält die wässrige Zusammensetzung keinen oder nur einen Gehalt an Calcium oder/und Magnesium von nicht mehr als 0,5 g/L, besonders bevorzugt von nicht mehr als 0,15 g/L, oder/und an mindestens einem giftigen bzw. umweltunfreundlichen Schwermetall wie z.B. Chrom von nicht mehr als 0,5 g/L, besonders bevorzugt von nicht mehr als 0,15 g/L. In Fluorid-freien Zusammensetzungen kann auch ein gewisser oder höherer Gehalt an Calcium oder/und Magnesium enthalten sein.

30 **[0048]** Die erfindungsgemäße Zusammensetzung weist vorzugsweise einen **pH-Wert** etwa im Bereich von 0 bis 10 auf. Der pH-Wert liegt insbesondere im Bereich von 0,3 bis 8, von 0,5 bis 6, von 0,8 bis 5, von 1 bis 4 oder von 2 bis 3. Konzentrate weisen oft einen pH-Wert im Bereich von 0,3 bis 3 auf, Bäder oft von 1,5 bis 4. Der pH-Wert liegt oft zu Beginn der Arbeiten, bei hohen Konzentrationen oder/und bei nicht abgestumpften Systemen bei Werten von 0,1 bis 2, vielfach im Bereich von 0,3 bis 1. Durch Verdünnen mit Wasser oder/und durch Zusatz bestimmter basischer Stoffe wie z.B. Ammoniak, mindestens einer Aminverbindung (Monoamine, Diamine, Triamine, Tetramine, Pentamine und andere) oder/und mindestens einer Polyaminverbindung (polymere Aminverbindung), mindestens einer weniger sauren oder in etwa neutralen Silicium-haltigen Verbindung oder/und mindestens eines organischen Polymers/Copolymers kann der pH-Wert in einen Bereich von 1 bis 10, insbesondere von 1,5 bis 7, von 1,8 bis 5 oder von 2 bis 3,5 angehoben werden, der oft vorteilhaft ist. Hierdurch wirkt die Zusammensetzung selber weniger korrosiv. Die mindestens eine Aminverbindung oder/und mindestens einer Polyaminverbindung ist vielfach auch als Beizinhibitor geeignet. Grundsätzlich kann mit einem erhöhten Gehalt an mindestens einem Komplexbildner auch ein pH-Wert der Zusammensetzung im Bereich von 2 bis ca. 10 eingestellt werden, wobei dann eine erhöhte Menge an jeweils mindestens einer in etwa neutralen oder/und basischen Verbindung zugesetzt wird. Zur Beeinflussung des pH-Werts kann insbesondere Ammoniak, mindestens eine andere basische und gegebenenfalls Stickstoff enthaltende Verbindung, mindestens eine basische Carbonat-, Hydroxid- oder/und Oxid-haltige Verbindung, mindestens ein organisches Polymer/Copolymer oder/und mindestens ein Silan/Silanol/Siloxan/Polysiloxan zugesetzt werden. Beispielsweise können auch Zinkoxid, Mangancarbonat oder/und im Wesentlichen neutrale oder basische Polymere oder/und Copolymere zugesetzt werden. Der Gehalt an in etwa neutralen oder/und basischen Mitteln, die den pH-Wert anzupassen helfen und vorwiegend oder nur zu dem Zweck der pH-Wertanpassung zugesetzt werden, kann vorzugsweise bei Null oder im Bereich von 0,05 bis 100 g/L liegen, besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 60, von 1 bis 40, von 2 bis 25, von 3 bis 18 oder von 4 bis 12 g/L. Aufgrund von Gehalten an Fluorid oder/und Silan/Polysiloxan kann es vorteilhaft sein, nicht mit einer Glaselektrode zu messen, sondern pH-Indikatorpapier zu verwenden.

50 **[0049]** Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren weist die wässrige Zusammensetzung vorzugsweise Werte der freien Säure FS (FA) im Bereich von 2 bis 25 Punkten, Werte der Gesamtsäure GS (TA) im Bereich von 20 bis 45 Punkten oder/und Werte der Gesamtsäure Fischer GSF (TAF) im Bereich von 12 bis 20 Punkten auf. Der Säurewert S für das Verhältnis aus FS : GS (FA : TA) liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 0,6. Der Säurewert S für das Verhältnis aus FS : GSF (FA : TAF) liegt vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 1,3. Besonders bevorzugt liegen die Werte der freien Säure FS (FA) im Bereich von 6 bis 16 Punkten, Werte der Gesamtsäure GS (TA) im Bereich von 27 bis 37 Punkten oder/und Werte der Gesamtsäure Fischer GSF (TAF) im Bereich von 15 bis 18 Punkten. Besonders bevorzugt liegt der Säurewert S für das Verhältnis aus FS : GS (FA : TA) im Bereich von 0,2 bis 0,5 oder/und der Säurewert S für das

Verhältnis aus FS : GSF (FA : TAF) im Bereich von 0,35 bis 1,0. Diese Werte gelten für Titrationsen bei Konzentrationen von 60 g/L an Fest- und Wirkstoffen mit Ausnahme von Ammoniak-Gehalten.

[0050] Eine Menge von 60 g der zu analysierenden wässrigen Zusammensetzung wird zuerst mit Wasser auf 1 Liter aufgefüllt und dadurch verdünnt. Zur Bestimmung der freien Säure werden 10 ml der Zusammensetzung nach Verdünnung auf 100 ml mit voll entsalztem Wasser (VE-Wasser) unter Verwendung eines Titroprozessors und einer Elektrode mit 0,1 M NaOH bis zum Wendepunkt titriert. Die verbrauchte Menge an 0,1 M NaOH pro 10 ml der verdünnten Zusammensetzung ergibt den Wert der freien Säure (FS) in Punkten.

[0051] Der Gesamtgehalt an Phosphationen wird dadurch bestimmt, dass im Anschluss an die Ermittlung der freien Säure die Titrationslösung nach Zusatz von Kaliumoxalatlösung unter Verwendung eines Titroprozessors und einer Elektrode mit 0,1 M NaOH bis zum 2. Wendepunkt titriert wird. Der Verbrauch an 0,1 M NaOH für 10 ml der verdünnten Zusammensetzung entspricht der Gesamtsäure nach Fischer (GSF). Wenn dieser Wert mit 0,71 multipliziert wird, ergibt sich der Gesamtgehalt an Phosphationen gerechnet als P_2O_5 (Siehe W. Rausch: "Die Phosphatierung von Metallen". Eugen G. Leuze-Verlag 1988, pp. 300 ff).

[0052] Der sogenannte S-Wert für das Verhältnis FS : GS bzw. FS : GSF ergibt sich durch Division des Wertes der freien Säure durch den Wert der Gesamtsäure bzw. Gesamtsäure nach Fischer.

[0053] Die Gesamtsäure (GS) ist die Summe aus den enthaltenen zweiwertigen Kationen sowie freien und gebundenen Phosphorsäuren (letztere sind Phosphate). Sie wird durch den Verbrauch an 0,1 molarer Natronlauge unter Verwendung eines Titroprozessors und einer Elektrode bestimmt. Dieser Verbrauch pro 10 ml der verdünnten Zusammensetzung entspricht der Punktzahl der Gesamtsäure.

[0054] In Tabelle 2 wird eine Übersicht an Messergebnissen wiedergegeben. Es handelt sich um Formulierungen mit gleicher Ausgangszusammensetzung, bei denen lediglich der pH-Wert mit unterschiedlicher Ammoniak-Menge variiert wurde.

[0055] Vorzugsweise werden dem wässrigen Konzentrat zur Herstellung einer wässrigen Zusammensetzung alle oder die meisten Verbindungen, die auch in der Lösung in entsprechenden Bestandteilen enthalten sind, als Zusätze zugegeben. Die Zusammensetzung des Bades wird vorzugsweise durch Verdünnen des wässrigen Konzentrats mit 10 bis 1000 % vom Fest- und Wirkstoffgehalt des Konzentrats mit Wasser aus dem wässrigen Konzentrat hergestellt. Aber auch eine hochkonzentrierte oder/und unverdünnte Lösung oder Dispersion kann in manchen Ausführungsformen vorteilhaft eingesetzt werden.

[0056] Alle metallischen Werkstoffe können mit ihren **metallischen Oberflächen** beschichtet werden. Vorzugsweise werden metallische Oberflächen aus Aluminium, Eisen, Kupfer, Magnesium, Titan, Zink, Zinn oder/und deren Legierungen beschichtet, insbesondere Zink-, Stahl-, feuerverzinkte (hot dip galvanized, HDG), elektrolytisch verzinkte, Galvalume[®]-, Galfan[®]- oder/und Alusi[®]-Oberflächen. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung hat sich vor allem bei Zinkreichen oder/und Aluminium-reichen metallischen Oberflächen hervorragend bewährt. Für Oberflächen von Eisen- und Stahlwerkstoffen haben sich insbesondere Zusammensetzungen mit einem pH-Wert im Bereich von 4 bis 10, insbesondere von mindestens 5 oder sogar von mindestens 7 empfohlen, um ein schnelles Anrosten (Flash Rusting) zu vermeiden. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichteten metallischen Komponenten können insbesondere im Fahrzeugbau, als Architekturelemente im Bauwesen oder zur Fertigung von Geräten und Maschinen wie z.B. Haushaltsgeräte verwendet werden.

[0057] Die erfindungsgemäß hergestellte **Beschichtung** kann eine in weiten Grenzen variierende Beschichtungszusammensetzung aufweisen. Insbesondere kann sie dadurch gekennzeichnet sein, dass sie enthält:

Al, Cr oder/und Zn berechnet als Metall	1 bis 100 mg/m ² ,
Ti oder/und Zr zusammen berechnet als Metall	1 bis 100 mg/m ² ,
Si-Verbindung(en) berechnet als Metall	0,1 bis 25 mg/m ²
oder/ und P_2O_5	3 bis 400 mg/m ² .

[0058] Besonders bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Beschichtung:

Al, Cr oder/und Zn berechnet als Metall	10 bis 70 mg/m ² ,
Ti oder/und Zr zusammen berechnet als Metall	10 bis 70 mg/m ² ,
Si-Verbindung(en) berechnet als Metall	1 bis 15 mg/m ²
oder/ und P_2O_5	80 bis 220 mg/m ² .

[0059] Diese Gehalte können über ein röntgenfluoreszenzanalytisches Verfahren an einem zurechtgeschnittenen beschichteten Blech bestimmt werden. Hierbei kann das Gewichtsverhältnis von (Al, Cr³⁺ und Zn): (Ti und Zr) der Beschichtungszusammensetzung vorzugsweise im Bereich von 0,5 : 1 bis 1,8 : 1 liegen, besonders bevorzugt im Bereich

von 0,9 : 1 bis 1,4 : 1.

[0060] Das **Schichtgewicht** der erfindungsgemäß ausgebildeten Schicht kann in weiten Grenzen variieren. Es kann im Bereich von 0,01 bis 12, von 0,05 bis 10, von 0,1 bis 8, von 0,3 bis 6, von 0,5 bis 4 oder von 0,8 bis 2 g/m² liegen. Es kann bei Beschichtung in Bandanlagen insbesondere im Bereich von 10 bis 1000 mg/m² liegen, vorzugsweise im Bereich von 30 bis 800 oder von 60 bis 650 mg/m² liegen, besonders bevorzugt im Bereich von 100 bis 500 oder von 130 bis 400 mg/m², ganz besonders bevorzugt im Bereich von 160 bis 300 oder von 200 bis 250 mg/m². Der Gesamtgehalt an Titan oder/und Zirkonium im Trockenfilm liegt bei Beschichtung in Bandanlagen vorzugsweise im Bereich von 1 bis 100 mg/m² an Ti oder/und Zr berechnet als Metall, besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 60 mg/m². Der Gesamtgehalt an Titan oder/und Zirkonium kann beispielsweise mit Röntgenfluoreszenz gemessen werden. Der Gesamtgehalt an Silicium im Trockenfilm liegt bei Beschichtung in Bandanlagen vorzugsweise im Bereich von 1 bis 80 mg/m² an Si berechnet als Metall, besonders bevorzugt im Bereich von 3 bis 40 mg/m². Der Gesamtgehalt an P₂O₅ im Trockenfilm liegt bei Beschichtung in Bandanlagen vorzugsweise im Bereich von 30 bis 400 mg/m² an P₂O₅, besonders bevorzugt im Bereich von 60 bis 300 mg/m².

[0061] Die Dicke der erfindungsgemäßen Beschichtungen liegt bei Beschichtung in Bandanlagen oft im Bereich von 0,01 bis 5,0 µm, insbesondere im Bereich von 0,5 bis 3,5, von 0,8 bis 2,5 oder von 1,0 bis 2,0 µm. Bei Beschichtung in Bandanlagen liegt die Dicke der Beschichtung oft im Bereich von 0,01 bis 1,2 µm, insbesondere im Bereich von 0,1 bis 1,0, von 0,2 bis 0,8 oder von 0,3 bis 0,6 µm.

[0062] Die erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzungen weisen häufig eine Konzentration der Fest- und Wirkstoffe (Gesamtkonzentration) im Bereich von 10 bis 800 g/L auf. Ein Konzentrat kann oft eine Gesamtkonzentration im Bereich von 200 bis 800 g/L aufweisen, insbesondere von 400 bis 750 g/L. Es kann bei Bedarf mit Wasser verdünnt werden. Die Verdünnung eines Konzentrats erfolgt vorzugsweise um einen Faktor im Bereich von 1,1 bis 25, besonders bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 16, von 2 bis 10 oder von 3 bis 6. Der einzustellende Gehalt an Fest- und Wirkstoffen in der wässrigen Zusammensetzung ist vor allem von der zu beschichtenden Substratart, von der jeweiligen Anlage und von der durch die Anlage bedingten Nassfilmdicke abhängig.

[0063] In vielen Ausführungsformen wird die erfindungsgemäße Zusammensetzung auf metallischem **Band** in Bandbeschichtungsverfahren eingesetzt. Viele der Bandanlagen weisen eine Bandgeschwindigkeit im Bereich von 10 bis 200 m/min auf. Je schneller das Band gefahren wird, desto schneller müssen die Reaktionen zwischen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung und der metallischen Oberfläche stattfinden, um keine zu langen Anlagenabschnitte zu benötigen. Die Reaktionszeit zwischen dem Auftragen der Zusammensetzung und ihrem vollständigen Eintrocknen kann vom Bruchteil einer Sekunde bis zu etwa 60 Sekunden dauern. Das kann insbesondere bei den schnelleren Bandanlagen bedingen, dass die wässrige Zusammensetzung zu wenig reaktiv ist und daher eine stärkere Azidität und stärkere Beizkraft aufweisen muss. Bevorzugt liegt ihr pH-Wert im Bereich von 0,5 bis 3,5 bei Bandbeschichtungsverfahren. Die Konzentration aller Fest- und Wirkstoffe der wässrigen Zusammensetzung für die Beschichtung in Bandanlagen liegt oft im Bereich von 200 bis 800 oder von 300 bis 650 g/L. Entsprechend den Gesamtgehalten werden die Gehalte an einzelnen Komponenten bzw. Zusätzen angepasst. Üblicherweise wird die wässrige Zusammensetzung auf dem sauberen oder gereinigten metallischen Band durch Aufsprühen und Abquetschen als Nassfilm aufgebracht, der oft eine Nassfilmdicke im Bereich von 1 bis 4 µm aufweist. Vereinzelt kann zur Applikation stattdessen ein Chemcoater oder Rollcoater eingesetzt werden.

[0064] Meistens wird der Nassfilm auf metallischen Bändern oder Blechen aufgetrocknet (**Auftrocken- oder no-rinse-Verfahren**). Das Auftrocknen kann vorzugsweise in einem Temperaturbereich von etwa Raumtemperatur bis etwa 75 °C Peak Metal Temperature (PMT) erfolgen. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann z.B. durch geeignete Konzentration und geeigneten pH-Wert speziell für eine langsame oder schnelle Behandlung in einer Bandanlage ausgerichtet werden. So wird weder der Nassfilm, noch der aufgetrocknete Film mit Wasser gespült, so dass die aus der metallischen Oberfläche herausgebeizten Kationen und Verbindungen nicht entfernt, sondern in die Beschichtung eingebaut werden.

[0065] Bei der erfindungsgemäßen Beschichtung von metallischen **Teilen** wie z.B. Blechabschnitten, Gussteilen, Formkörpern und kompliziert geformten Teilen kann die Reaktionszeit zwischen dem ersten Kontaktieren der Zusammensetzung bis zu ihrem vollständigen Eintrocknen (no-rinse-Verfahren) oder bis zum Abspülen der durch Spülen mit Wasser entfernbaren Bestandteile (rinse-Verfahren) vorzugsweise 0,5 bis 10 Minuten dauern. Längere Zeiten sind grundsätzlich möglich. Die Konzentration aller Fest- und Wirkstoffe der wässrigen Zusammensetzung liegt oft im Bereich von 10 bis 300 oder von 30 bis 200 g/L. Insbesondere bei gespülten Beschichtungen kann es sich manchmal empfehlen, die Beschichtungen mit einer Nachspüllösung zu behandeln, da beim Spülen mit Wasser oft viel entfernt wird. Anstelle einer Schichtausbildung kann es bei manchen Zusammensetzungen auch dazu kommen, dass im Kontakt mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung im Wesentlichen nur ein Beizeffekt oder/und nur eine sehr dünne Beschichtung auftritt, so dass z.B. bei feuerverzinkten Oberflächen an Zink-Korngrenzen das Zink-Kristallisationsbild erkennbar wird. Auch dies verdeutlicht den Unterschied zu einer Phosphatierung.

[0066] Es war überraschend, dass die erfindungsgemäße Beschichtung im Gegensatz zu einer Phosphatschicht einen ungewöhnlich starken Blankkorrosionsschutz bietet, auch wenn die erfindungsgemäße Beschichtung oft weitaus dünner

ist als eine Phosphatschicht und auch wenn sie chromfrei ist. Der Blankkorrosionsschutz der erfindungsgemäßen Beschichtungen ist oft mindestens um den Zeitfaktor 20 oder 30 besser als bei vergleichbaren zinkphosphatierten Beschichtungen.

[0067] Es war überraschend, dass ein erhöhter Gehalt an Ammoniak in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung den Korrosionsschutz nicht verschlechtert hat und durch einen Gehalt an Silan insbesondere an feuerverzinkten Oberflächen stark verbessert wird.

[0068] Es war überraschend, dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung bei einem erhöhten Gehalt an Komplexbildner auch bei sehr hohen Gehalten an Fest- und Wirkstoffen eine ungewöhnlich stabile Lösung ist.

Beispiele und Vergleichsbeispiele:

[0069] Die im Folgenden beschriebenen Beispiele (B) und die Vergleichsbeispiele (VB) sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern.

Vergleichsbeispiel VB 0:

[0070] Es wurden wässrige Lösungen zum Beschichten von feuerverzinkten Blechen im Labor-Rollcoater verwendet, die nur einen Zusatz an Zinkdihydrogenphosphat (60 %ig) im Bereich von 40 bis 100 g/L und eine entsprechende molare Menge an Orthophosphorsäure in VE-Wasser enthielten. Es ergaben sich Beschichtungen etwa mit einem Schichtgewicht von 110 bis 360 mg/m² P₂O₅. Die Beschichtungen zeigten im neutralen Salzsprüh-Test (NSS-Test) nach DIN EN ISO 9227 (Blankkorrosionstest) bereits nach etwa 1 Stunde Korrosionserscheinungen von 1 bis 5 Flächen-% und bereits nach 8 Stunden vollflächige, dicke, weiße Schichten von Zinkkorrosionsprodukten. Beim Kondenswasser-Konstantklimatetest nach DIN EN ISO 6270-2 (KK-Test) ergab sich nach 2 Tagen Weißrost von bis zu 10 Flächen-%. Solche Beschichtungen sind in der europäischen Industrie für keinen Einsatz verwendbar.

Vergleichsbeispiel VB 0a:

[0071] Im Vergleich hierzu wurde eine wässrige Lösung mit einem Zusatz an Zinkdihydrogenphosphat (60 %ig) im Bereich von 40 bis 60 g/L, mit einem Zusatz an einer entsprechenden molaren Menge an Orthophosphorsäure, an 25 g/L H₂TiF₆ (50 %ig), an 6 g/L γ -APS (γ -Aminopropyltriethoxysilan) und mit VE-Wasser als Rest zur Beschichtung von feuerverzinkten Blechen durch Rollcoaten im Labor verwendet. Es ergaben sich Beschichtungen von jeweils etwa 110 bis 165 mg/m² P₂O₅, 36 mg/m² Ti und 6 mg/m² Si. Diese Beschichtungen zeigten im neutralen Salzsprüh-Test (NSS-Test) nach DIN EN ISO 9227 (Blankkorrosionstest) erst nach 48 bis 72 Stunden einen auf die gesamte Fläche bezogenen Korrosionsangriff von 1 bis 5 Flächen-%, obwohl kein Chrom in der Beschichtung enthalten war. Für hohe Anforderungen in der europäischen Industrie werden heute Beständigkeiten im NSS-Test über 2 Tage, selten über 3 oder 4 Tage, mit Korrosionserscheinungen $\leq$ 5 Flächen-% gefordert. Solche Blankkorrosionsbeständigkeit wird üblicherweise nur mit Chrom-reichen Systemen erreicht. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wurden Blankkorrosionsbeständigkeiten von 2 bis 5 Tagen erzielt, wobei die Substrate und die Zusammensetzungen variiert wurden. Beim Kondenswasser-Konstantklimatetest nach DIN EN ISO 6270-2 (KK-Test) ist die Verbesserung im Vergleich zum Vergleichsbeispiel VB 0 jedoch deutlich geringer als beim neutralen Salzsprüh-Test (NSS-Test). Selbst nach 10 Tagen KK-Test hatte sich noch kein Rostansatz gebildet.

[0072] Erfindungsgemäße Beispiele B 2 - B 6, B 9 - B 25, B 27 - B 34 und B 36 - B 42 sowie Vergleichsbeispiele VB 1 bis VB 4 sowie VB 1 a, VB 7a, VB 8, VB 26, VB 35, VB 43 und VB 44:

[0073] Es wurden wässrige Zusammensetzungen angemischt, deren Zusammensetzungen in den Tabellen 1 als Konzentrate wiedergegeben werden. Der Verdünnungsfaktor verdeutlicht die Verdünnung auf die eingesetzte Badkonzentration, das heißt von einem Konzentrat auf ein Bad, so dass bei einem Konzentrat z.B. 200 g verwendet wurden und mit Wasser auf 1000 g verdünnt wurden unter Verwendung des Verdünnungsfaktors 5. Aluminium wurde als Monoaluminiumphosphat, Chrom als komplexiertes Chrom(II)fluorid oder/und Chrom(III)phosphonat, Eisen als Eisen(III)nitrat-hydrat, Mangan als Mangancarbonat oder/und Manganoxid, Zink als Monozinkphosphat oder/und Zinkoxid zugesetzt. Als Silane wurden als Nr. 1) 3-aminopropyltriethoxysilan (APS), als Nr. 2) N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan (AEAPS) und als Nr. 3) Tetraethoxysilan (TEOS) zugesetzt. Als Komplexbildner wurden als Nr. 1) 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und als Nr. 2) Phytinsäure verwendet. Als Inhibitoren wurde als Nr. 1) polymeres quaternäres Ammoniumsalz, als Nr. 2) quaternäres Ammoniumsalz, als Nr. 3) Polyvinylpyrrolidon und als Nr. 4) Tetraethanolamin zugegeben. Als Titan- oder/und Zirkoniumverbindung wurden Hexafluorotitansäure, Hexafluorozirkonsäure oder Dihydroxo-bis-(ammoniumlactat)titanat zugesetzt. Als Wachs wurde eine Wachseulsion auf Basis von oxidiertem Polyethylen eingesetzt. Um den Reibkoeffizienten der erfindungsgemäßen Beschichtung weiter abzusenken, kann auch mindestens ein Glykol, insbesondere mindestens ein Polyethylenglykol, zugesetzt werden. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgte gegebenenfalls mittels wässriger Ammoniak-Lösung. Die Bereichsangaben des pH-Werts gelten gleichzeitig

für Konzentrate und für Badkonzentrationen. Beim Verdünnen der Konzentrate zur Herstellung von Badlösungen wurde darauf geachtet, dass keine Niederschläge auftraten. Die Konzentrate und Badlösungen wurden vor ihrem Einsatz eine bis 24 Stunden bei Raumtemperatur gelagert.

[0074] Dann wurden jeweils mindestens 9 Bleche aus feuerverzinktem Stahl (HDG) bei den Beispielen B 2 bis B 6, B 9 bis B 25 und B 36 bis B 42 sowie bei den Vergleichsbeispielen VB 1 bis VB 4 sowie VB 1a, VB 7a, VB 8, VB 26, VB 35, VB 43 und VB 44, Bleche aus Galvalume® (AZ) bei den Beispielen B 27 bis B 32, Bleche aus Galfan® (ZA) bei Beispiel B 33 bzw. Bleche aus Alusi® (AS) bei Beispiel B 34 und Vergleichsbeispiel VB 35 verwendet. Bei den meisten Beispielen wurden Bleche aus einem hochwertigen HDG (HDG/3) verwendet, das in den Tabellen als HDG bezeichnet wird, während daneben auch eine weniger hochwertige Coil-Qualität eingesetzt wurde HDG/4").

[0075] Die Bleche wurden mit einem Tuch vorgereinigt, um anhaftendes Korrosionsschutzöl weitgehend zu entfernen und um eine gleichmäßige Verteilung des Öls bzw. anderer Verschmutzungen zu erzielen. Anschließend wurden die Bleche im Spritzen mit einem mildalkalischen, Silicat-freien Pulverreiniger gereinigt bis eine vollständige Benetzbarkeit mit Wasser vorlag. Die Dauer hierfür betrug im Allgemeinen 20 bis 30 s. Anschließend erfolgten ein Spülen mit Stadt- wasser im Tauchen, 6 s ein Spülen mit Stadt- wasser im Spritzen und 6 s ein Spülen mit VE-Wasser. Die Hauptmenge des anhaftenden Wassers wurde anschließend durch Abquetschen zwischen zwei Gummiwalzen von den Blechen entfernt. Anschließend wurden die Bleche mit Öl-freier Druckluft trocken geblasen.

[0076] Die trockenen Bleche wurden mit Hilfe eines Labor-Rollcoaters mit der wässrigen Zusammensetzung von etwa 25 °C in Kontakt gebracht. Der pH-Wert der Zusammensetzungen wurde mit pH-Indikatorpapier bestimmt. Es wurde ein Nassfilm von etwa 9 bis 10 µm Dicke aufgebracht. Durch Auftrocknen dieses Nassfilms wurde ein Trockenfilm von 0,2 bis 0,6 µm Dicke erzeugt. Hierzu wurden die derart behandelten Bleche bei etwa 40 bzw. 65 °C PMT getrocknet. Anschließend wurden die Ränder der beschichteten Bleche mit handelsüblichem Klebeband abgeklebt, um Kanteneffekte während der Korrosionsprüfung auszuschließen.

[0077] Die beschichteten Bleche wurden dann im Kondenswasser-KonstantklimaTest (KK-Test) nach DIN EN ISO 6270-2 und in der neutralen Salzsprühnebelprüfung (NSS-Test) nach DIN EN ISO 9227 auf ihren Blankkorrosionsschutz geprüft. Die Auswertung erfolgte visuell. Die angegebenen Werte für die Korrosion entsprechen dem prozentualen Flächenanteil, der der gesamten, der chemischen Belastung zugänglichen Fläche (100 %) entspricht. Bei Galvalume®-Blechen wurden "Schwarzrost" und "Weißrost" in Summe bewertet. Die Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen verdeutlichen die Bandbreite des Korrosionsschutzes, wobei alle Messergebnisse einschließlich den Messwerten, die als Ausreißer anzusehen sind, verwendet wurden.

[0078] Bei den Vergleichsbeispielen VB 5 bis VB 7 wurden elektrolytisch verzinkten Bleche (ZE) mit typischen Zinkhaltigen Phosphatierungslösungen nach vorherigem mildalkalischen Reinigen, Spülen mit Leitungswasser und titanphosphathaltiger Aktivierung durch in Kontakt gebracht. Die Phosphatierung erfolgte bei den Vergleichsbeispielen VB 5 und VB 6 bei Temperaturen im Bereich von Raumtemperatur bis 40 °C durch Spritzen und Spülen (rinse-Verfahren), bei dem Vergleichsbeispiel VB 7 bei 55 bis 60 °C durch Aufwalzen und Auftrocknen (no-rinse-Verfahren). Erstere wurden auch beölt oder nachgespült.

**Tabelle 1: Übersicht über die Zusammensetzungen der eingesetzten Lösun-
gen und ihrer Zusammensetzung sowie der Eigenschaften damit hergestell-
ten Beschichtungen sowie entsprechender Zusammensetzungen zum Ver-
gleich**

Gehalte in g/L	VB 1a	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6	VB 7a	VB 8	B 9	B 10
Substrat	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG
Zn	6,4	12,8	12,8	19,1	19,1	19,1	12,8	12,8	57,1	57,1
Al	7,4	4,9	4,9	2,4	2,4	2,4	-	-	-	-
PO ₄	105,8	107,5	107,5	109,3	109,3	109,3	55,4	55,4	248,8	248,8
P ₂ O ₅	79,1	80,4	80,4	81,7	81,7	81,7	41,4	41,4	185,9	185,9
H ₂ TiF ₆	72,5	72,5	72,5	72,5	72,5	72,5	72,5	72,5	162,5	162,5
Ti	21,2	21,2	21,2	21,2	21,2	21,2	21,2	21,2	47,5	47,5
F _{gesamt}	50,4	50,4	50,4	50,4	50,4	50,4	50,4	50,4	113,0	113,0
Komplexbildner Nr., g/L	1) 69,6	1) 34,8	1) 69,6	1) 69,6	1) 34,8	1) 21,9	1) 34,8	1) 34,8	1) 78,0	1) 78,0
Silan Nr., g/L	1) 34,8	1) 34,8	1) 34,8	1) 34,8	1) 34,8	1) 34,8	1) 34,8	1) 34,8	1) 78,0	1) 156,0
NH ₃	-	-	-	-	-	-	-	17,4	45,6	35,1
Verdünnungsfaktor	5	5	5	5	5	5	5	5	10	10
pH-Wert	0,5-1	0,5-1	0,5-1	0,5-1	0,5-1	0,5-1	0,5-1	2,2-2,5	1,9-2,2	1,9-2,2
Schichtgewicht mg/m ² :										
Si	6	6	6	6	6	6	6	6	6	12
Ti	37	39	36	37	36	36	37	34	34	33
P ₂ O ₅	225	190	220	220	175	155	96	100	170	165
KK-Test 10 Tage	0%	0%	0%	0%	0%	0%	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
KK-Test 20 Tage	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	70-90%	5-15%	0%	0%
Salzsprühtest 3 Tage	<5-10%	<5-15%	1-10%	<1-5%	<1-10%	<1-1%	n.b.	n.b.	n.b.	<5-15%
Salzsprühtest 4 Tage	5-10%	<5-20%	<5-10%	1-10%	<1-15%	<1-5%	10-20%	<5-80%	<5-20%	n.b.

Gehalte in g/L	B 11	B 12	B 13	B 14	B 15	B 16	B 17	B 18	B 19	B 20
Substrat	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG
Zn	57,1	25,5	38,2	25,5	25,5	25,5	25,5	25,5	25,5	25,5
Mn	-	-	-	5,6	4,2	-	-	-	-	-
PO ₄	248,8	111,0	166,5	111,0	111,0	111,0	111,0	111,0	111,0	111,0
P ₂ O ₅	185,9	82,9	124,4	82,9	82,9	82,9	82,9	82,9	82,9	82,9
H ₂ TiF ₆	130	72,5	72,5	58,0	72,5	-	72,5	72,5	72,5	72,5
H ₂ ZrF ₆	-	-	-	-	-	40,6	-	-	-	-
Ti bzw. Zr	38,0	21,2	21,2	16,9	21,2	18,3	21,2	21,2	21,2	21,2
F _{gesamt}	90,4	50,4	50,4	40,4	50,4	22,3	50,4	50,4	50,4	50,4
Komplexbildner Nr., g/L	-	1) 34,8	1) 34,8	1) 17,4	1) 34,8	1) 34,8	1) 34,8	1) 34,8	1) 34,8	1) 34,8
Komplexbildner Nr., g/L	2) 104,0	-	-	2) 46,4	-	-	-	-	-	-
Silan Nr., g/L	1) 52,0	3) 33,1	2) 34,8	1) 34,8	1) 34,8	1) 34,8	1) 34,8	1) 69,6	1) 69,6	1) 69,6
NH ₃	-	-	-	-	-	-	-	17,4	17,4	17,4
Korrosionsinhibitor Nr., g/L	-	-	-	-	-	-	-	1) 116,0	2) 116,0	3) 116,0
Verdünnungsfaktor	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5
pH-Wert	0,5-1	0,5-1	0,5-1	ca. 1,5	ca. 1,5	0,5-1	0,5-1	1,9-2,2	1,9-2,2	1,9-2,2
Schichtgewicht mg/m ² :										
Mn	-	-	-	44	35	-	-	-	-	-
Si	4	6	6	6	6	6	6	14	19	12
Ti bzw. Zr	28	34	36	28	35	33	36	37	50	36
P ₂ O ₅	186	160	295	196	166	144	164	194	260	190

	B 11	B 12	B 13	B 14	B 15	B 16	B 17	B 18	B 19	B 20
KK-Test 10 Tage	0%	1%	0%	0%	0%	1%	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
KK-Test 20 Tage	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	<1%	0%	0%	0%
Salzsprühtest 3 Tage	40-60%	15-20%	n.b.	n.b.	5-10%	70-100%	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Salzsprühtest 4 Tage	n.b.	n.b.	10-20%	20-40%	15-25%	n.b.	<5%	0-<5%	0-1%	0-<5%

Gehalte in g/L	B 21	B 22	B 23	B 24	B 25	VB 26	B 27	B 28	B 29	B 30
Substrat	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	AZ	AZ	AZ	AZ
Zn	25,5	25,5	25,5	25,5	25,5	-	25,5	38,2	38,2	25,5
Mn	-	-	-	-	13,8	-	-	-	-	-
Fe	-	-	-	-	-	13,0	-	-	-	-
Cr	-	-	-	13,7	13,7	-	-	-	-	-
PO ₄	111,0	111,0	111,0	139,9	132,8	240,3	111,0	166,5	166,5	111,0
P ₂ O ₅	82,9	82,9	82,9	104,6	99,2	179,6	82,9	124,4	124,4	82,9
H ₂ TiF ₆	72,5	72,5	72,5	72,5	72,5	162,5	72,5	72,5	72,5	72,5
Ti	21,2	21,2	21,2	21,2	21,2	47,5	21,2	21,2	21,2	21,2
F _{gesamt}	50,4	50,4	50,4	50,4	50,4	113,0	50,4	50,4	50,4	50,4
Komplexbildner Nr., g/L	1) 34,8	1) 34,8	1) 34,8	1) 42,5	1) 34,8	1) 69,6	1) 34,8	1) 34,8	1) 34,8	1) 34,8
Komplexbildner Nr., g/L	-	-	-	-	-	-	-	-	2) 34,8	-
Silan Nr., g/L	1) 34,8	1) 69,6	1) 34,8	1) 69,6	1) 69,6	1) 78,0	1) 34,8	1) 69,6	1) 69,6	-
NH ₃	-	17,4	26,1	17,4	17,4	-	21,8	20,9	21,8	23,1
Wachs	-	-	17,4	-	-	-	-	-	-	-
Tannin	-	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-
Korrosionsinhibitor Nr., g/L	4) 111,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Verdünnungsfaktor	5	5	5	5	5	10	5	5	5	5
pH-Wert	1,9-2,2	1,9-2,2	2,2-2,5	1,9-2,2	1,9-2,2	0,5-1,0	1,9-2,2	1,9-2,2	1,9-2,2	1,9-2,2
Schichtgewicht mg/m ² :										
Si	6	13	8	13	12	6	8	8	12	< 1

	B 21	B 22	B 23	B 24	B 25	VB 26	B 27	B 28	B 29	B 30
Ti	33	32	41	38	37	42	42	40	38	37
Cr	-	-	-	32	32	-	-	-	-	-
P ₂ O ₅	154	168	205	235	210	175	150	255	290	180
KK-Test 10 Tage	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	5-10%	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
KK-Test 20 Tage	100%	0-25%	<1-1%	0%	0%	n.b.	0%	0%	0%	1-<5%
Salzsprühtest 3 Tage	<5-<10%	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	<5-40%	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Salzsprühtest 4 Tage	n.b.	<1-<5%	1-20%	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	<1%
Salzsprühtest 7 Tage	n.b.	n.b.	n.b.	0%	0-<5%	n.b.	<1-<5%	n.b.	n.b.	1-5%
Salzsprühtest 10 Tage	n.b.	n.b.	n.b.	0%	0-20%	n.b.	n.b.	<1-<5%	<1%	n.b.

Gehalte in g/L	B 31	B 32	B 33	B 34	VB 35	B 36	B 37	B 38	B 39	B 40
Substrat	AZ	AZ	ZA	Alusi	Alusi	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG
Zn	57,1	57,1	25,5	25,5	12,7	49,9	49,9	38,2	25,5	25,5
PO ₄	248,8	248,8	111,0	111,0	55,5	217,6	217,6	166,5	111,0	111,0
P ₂ O ₆	185,9	185,9	82,9	82,9	41,5	162,6	162,6	124,4	82,9	82,9
H ₂ TiF ₆	162,5	195,0	101,5	72,5	72,5	162,5	162,5	14,5	43,5	87,0
Ti	47,5	57,0	29,7	21,2	21,2	47,5	47,5	4,2	12,7	25,4
F _{gesamt}	113,0	135,6	70,6	50,4	50,4	113,0	113,0	10,1	30,3	60,6
Komplexbildner Nr., g/L	1) 78,0	1) 78,0	1) 34,8	1) 34,8	1) 34,8	1) 117,0	1) 117,0	1) 34,8	1) 34,8	1) 34,8
Silan Nr., g/L	-	-	1) 69,6	1) 34,8	1) 34,8	1) 78,0	-	1) 34,8	1) 34,8	1) 34,8
NH ₃	51,8	62,0	23,5	26,1	21,8	52,7	59,7	-	-	-
Verdünnungsfaktor	10	10	5	5	5	10	10	5	5	5
pH-Wert	1,9-2,2	1,9-2,2	1,9-2,2	2,2-2,5	1,9-2,2	1,9-2,2	1,9-2,2	0,5-1	0,5-1	0,5-1
Schichtgewicht mg/m ²										
Si	<1	<1	13	n.b.	n.b.	6	<1	6	6	6
Ti	35	36	48	n.b.	n.b.	35	35	6	20	42
P ₂ O ₅	168	185	170	n.b.	n.b.	180	180	185	158	160
KK-Test 10 Tage	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	<5%	0%	0%
KK-Test 20 Tage	<5%	<5%	<1%	0%	0-15%	15-25%	0-1%	n.b.	n.b.	n.b.
Salzsprühtest 3 Tage	n.b.	n.b.	n.b.	10-20%	20-50%	<5-50%	60-100%	70-90%	n.b.	<5-10%
Salzsprühtest 4 Tage	<1%	<1-1%	<5%	20%	20-50%	n.b.	n.b.	n.b.	15-40%	<5-15%

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

	B 31	B 32	B 33	B 34	VB 35	B 36	B 37	B 38	B 39	B 40
Salzprüftest 7 Tage	<5-5%	<1-<5%	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Gehalte in g/L	B 41	B 42	VB 43	VB 44	B 45	B 46	B 47	B 48	B 49
Substrat	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG/4	HDG/4	HDG/4	HDG
Zn	85,7	25,5	-	-	25,5	25,5	25,5	25,5	25,5
Al	-	-	9,85	9,85	-	-	-	-	-
PO ₄	373,1	111,0	104,0	104,0	111,0	111,0	111,0	148,0	111,0
P ₂ O ₅	278,9	82,9	77,7	77,7	82,9	82,9	82,9	111,0	82,9
Ti-Chelat	-	107,3	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ TiF ₆	162,5	-	72,5	72,5	145,0	145,0	145,0	116,0	145,0
Ti	47,5	17,5	21,2	21,2	42,4	42,4	42,4	33,9	42,4
F _{gesamt}	113,0	-	50,4	50,4	100,8	100,8	100,8	80,6	108,0
Komplexbildner Nr., g/L	2) 104,0	1) 69,6	1) 69,6	1) 69,6	1) 69,6	1) 69,6	1) 69,6	1) 69,6	1) 69,6
Komplexbildner Nr., g/L	-	-	-	2) 69,6	-	-	-	-	-
Silan Nr., g/L	-	-	1) 34,8	1) 34,8	1) 69,6	1) 69,6	1) 69,6	1) 69,6	-
NH ₃	-	-	-	-	34,8	34,8	34,8	38,0	-
Netzmittel Nr., g/L	-	0,3	-	-	-	-	1) 0,75	1) 0,75	-
Netzmittel Nr., g/L	-	-	-	-	-	-	-	2) 1,50	-
Verdünnungsfaktor	10	5	5	5	10	10	10	10	10
pH-Wert	0,5-1	ca. 2	0,5-1	0,5-1	1,9-2,2	1,9-2,2	1,9-2,2	1,9-2,2	0-0,5
Schichtgewicht mg/m ²									
Si	n.b.	n.b.	6	6	n.b.	5	6	7	<1
Ti	32	35	36	36	n.b.	23	32	27	35
P ₂ O ₅	225	270	225	245	n.b.	74	98	150	162

	B 41	B 42	VB 43	VB 44	B 45	B 46	B 47	B 48	B 49
KK-Test 10 Tage	0%	n.b.	0%	0%	10-15%	15-30%	30-70%	0%	0%
KK-Test 20 Tage	n.b.	<1%	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Salzsprühtest 3 Tage	10-40%	10-30%	n.b.	<5-10%	n.b.	15-40%	0-10%	0-5%	n.b.
Salzsprühtest 4 Tage	n.b.	n.b.	<5-10%	n.b.	<5-10%	n.b.	n.b.	n.b.	20-30%

Gehalte in g/L	VB 1	VB 2	VB 3	VB 4	VB 5	VB 6	VB 7**
Substrat	HDG	HDG	HDG	HDG	ZE	ZE	ZE
Zn	63,7	38,2	25,5	25,5	1,6	1,6	1,7
PO ₄	231,2	166,5	111,0	111,0	18,1	18,1	10,3
P ₂ O ₅	172,8	124,4	82,9	82,9	13,5	13,5	7,7

EP 2 255 025 B1

(fortgesetzt)

Gehalte in g/L	VB 1	VB 2	VB 3	VB 4	VB 5	VB 6	VB 7**
Ti, Zr, Silan, Polysiloxan jeweils	0	21,2 Ti	21,2 Ti	16,9 Ti	0	0	0
Silan Nr., g/L	0	1) 34,8	0	0	0	0	0
Komplexbildner Nr., g/L	2) 69,6	0	0	0	0	0	0
H ₂ TiF ₆	0	72,5	72,5	58,0	0	0	0
F _{gesamt}	0	50,4	50,4	40,3	0	0	0
Mn	0	0	0	0	1,9	1,9	0,85
Ni	0	0	0	0	1,3	1,3	0,31
Verdünnungsfaktor	5	5	5	5	14	14	4
pH-Wert	0,5-1	0,5-1	0,5-1	0,5-1	2,8-3,5	2,8-3,5	1,5-2,5
Schichtgewicht g/m ² gesamt	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1,8	1,8 -	0,3
Schichtgewicht Si	n.b.	6	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Schichtgewicht Ti	n.b.	32	32	27	n.b.	n.b.	n.b.
Schichtgewicht P ₂ O ₅	240	165	115	105	n.b.	n.b.	n.b.
Nachbehandlung, Nachspülung	-	-	-	-	beölt	Zr-Spülung	keine
Zr-Auflage ber. als Metall mg/m ²	-	-	-	-	-	9	-
KK-Test 1 Tag	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1 % WR	40-50%WR
KK-Test 2 Tage	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	< 5 % WR	n.b.
KK-Test 10 Tage	<5%	0%	1%	30%	n.b.	n.b.	n.b.
KK-Test 21 Tage	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	< 1 % WR	n.b.	n.b.
Salzsprühtest 1 Tag	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	5-10 % WR	20 % WR	100 % WR
Salzsprühtest 2 Tage	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	20 % WR	50-60%WR	n.b.
Salzsprühtest 3 Tage	100%	5-10%	10-30%	60-70%	40 % WR	n.b.	n.b.
** = Mikrophosphatierung WR = Weißrost n.b. = nicht bestimmt							

Tabelle 2: Beispielhafte Aziditäten bei Zusammensetzungen etwa auf Basis von B 10 mit verringertem Silan-Zusatz und nach Verdünnung auf 60 g/L gemessen

	A	B	C
pH-Wert	ca. 0,5	ca. 2	ca. 3
Freie Säure (FS, FA)	18,0	9,9	5,3
Gesamtsäure (GS, TA)	38,8	31,5	25,6
Gesamtsäure _{Fischer} (GSF, TAF)	17,6	16,4	15,3
S-Wert (FS : GS, FA : TA)	0,46	0,31	0,21
S-Wert (FS : GSF, FA : TAF)	1,02	0,60	0,35

[0079] Die erfindungsgemäß hergestellten Beschichtungen zeigten ein Schichtgewicht im Bereich von 350 bis 650 mg/m² Gesamtauflage und eine Schichtdicke etwa im Bereich von 0,2 bis 0,6 µm. Sie waren so dünn und so schnell erzeugt worden, dass die Substanzen in den Beschichtungen nicht ausreichend kristallin vorliegen, um röntgenographisch bestimmt werden zu können. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen dieser Beschichtungen lassen im

Wesentlichen die Topographie der gereinigten metallischen Substratoberfläche erkennen. Die aufgetragenen erfindungsgemäßen Beschichtungen haben sich unter dem Rasterelektronenmikroskop nicht signifikant topographisch abge-
 5 bildet. Die Beschichtungen sind offenbar homogene transparente Schichten. Sie geben die je nach Substratart und Beschichtung die metallische Oberfläche leicht matt, gleich gut wie ohne Beschichtung oder mit einem stärkeren Glanz wieder. Die Beschichtungen sind meistens ohne Farbstich.

[0080] In einer weiteren Serie wurde ein Pulverlack auf Basis von Polyester in einer Schichtdicke von etwa 80 µm Dicke auf die feuerverzinkten und vorbehandelten Bleche auf Basis der Zusammensetzung von B 10 aufgetragen. Bei der nachfolgenden Gitterschnittprüfung der lackierten Bleche nach DIN EN ISO 2409 ergab sich vor der korrosiven
 10 Einwirkung immer ein Wert von Gt 0.

[0081] Die Zusammensetzungen weisen bei Vergleichsbeispiel VB 1a und bei den Beispielen B 2 bis B 6 jeweils Aluminium und Zink auf, deren Gehalte variiert wurden. Der KK-Test über 10 Tage an den zugehörigen Beschichtungen war einwandfrei. Bei den als Kation nur Zink enthaltenden Beispielen B 7 bis B 13 wurden insbesondere PO₄-Gehalt, Ti-Gehalt, pH-Wert, Komplexbildner-Art und Silan-Art variiert. Bei geringerem Phosphatgehalt kann der Korrosionsschutz
 15 abnehmen. Dies kann insbesondere die Ergebnisse des KK-Tests beeinträchtigen. Der Komplexbildner 1) verhielt sich besser als der Komplexbildner 2). Die Silane 1) und 2) verhielten sich etwas besser als das Silan 3). Bei den Beispielen B 14 und B 15 wurden als Kationen Zink und

[0082] Mangan gewählt. Hierbei ist aufzupassen, dass der Mangangehalt den Korrosionsschutz nicht verschlechtert. Bei den Beispielen B 16 und B 17 wird der Zusatz einer Titanverbindung mit dem Zusatz einer Zirkoniumverbindung verglichen. Der Zusatz einer Titanverbindung ermöglicht einen deutlich höheren Korrosionsschutz auf feuerverzinkten
 20 Oberflächen. Bei den Beispielen B 18 bis B 21 wurden verschiedene Korrosionsinhibitoren zusätzlich eingesetzt. Die Korrosionsinhibitoren verbessern den Korrosionsschutz, wobei der Korrosionsinhibitor 4) etwas weniger schützend wirkt. Der Zusatz von Tannin im Beispiel B 22 brachte keine deutliche Verbesserung. Bei den Beispielen B 23 bis B 25 und bei Vergleichsbeispiel VB 26 wurden die Zusätze an Kationen variiert. Der Zusatz von Chrom(III) verbesserte den Korrosionsschutz sehr deutlich. Die Verwendung nur von Eisen-Kationen war für den Korrosionsschutz weniger erfolg-
 25 reich. Bei den Beispielen B 27 bis B 32 auf Galvalume® zeigte sich ein hervorragender Korrosionsschutz. Ein Silan-Zusatz ist für Galvalume®-Oberflächen nicht nötig, aber für einen hohen Korrosionsschutz vorteilhaft. Beispiel B 33 weist nach, dass auch auf Galfan®-Oberflächen gute Korrosionsschutzergebnisse erzielt werden können. Bei Beispiel B 34 und Vergleichsbeispiel VB 35 für Alusi®-Oberflächen ist darauf zu achten, dass der Kationen- und Phosphatgehalt nicht zu gering ist. Bei den Beispielen B 36 bis B 42 und bei den Vergleichsbeispielen VB43 und VB44 wurden wieder
 30 feuerverzinkten Oberflächen beschichtet. Bei den Beispielen B 36 bis B 41 wurde mit bzw. ohne Silan sowie mit varlie- rendem Titanverbindungsgehalt gearbeitet. Durch den Silan-Zusatz bzw. durch einen erhöhten Titanverbindungsgehalt ergab sich ein besserer Korrosionsschutz. Der Komplexbildner 1) verhält sich üblicherweise besser als der Kom-
 35 plexbildner 2). Der Austausch von Titankomplexfluorid durch einen Titanchelat im Beispiel B 42 ergab für eine Silan-freie und Fluorid-freie Zusammensetzung einen hervorragenden Korrosionsschutz. Bei den Vergleichsbeispielen VB 43 und VB 44 wurde nur mit Aluminium als Kationen gearbeitet. Die zugehörigen Beschichtungen erschienen etwas matt. Der Korrosionsschutz war gut.

[0083] Der Blankkorrosionsschutz der erfindungsgemäßen Beispiele bestimmt im NSS-Test ist meistens mindestens um den Zeitfaktor 20 oder 30 besser als bei vergleichbaren zinkphosphatierten Beschichtungen. Als Hauptursache
 40 hierfür wird angenommen, dass die erfindungsgemäße Beschichtung ungewöhnlich geschlossen und porenfrei ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten und zum Passivieren von metallischen Oberflächen mit einer wässrigen Zusammen-
 45 setzung als Lösung oder als Dispersion, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung

6 bis 400 g/L mindestens eines Phosphats berechnet als PO₄,

3 bis 200 g/L an mindestens einer Titan- oder/und Zirkoniumverbindung,

1 bis 200 g/L an mindestens einem Komplexbildner ausgewählt aus der Gruppe von Verbindungen auf Basis
 50 von Phosphonsäure, Phytin und Tannin, wobei der Gehalt an Verbindungen auf Basis von Phosphonsäure 0 oder 1 bis 200 g/L beträgt und wobei der Gehalt an Verbindungen auf Basis von Phytin oder/und Tannin 0 oder 0,05 bis 30 g/L beträgt, sowie

3,5 bis 100 g/L an Kationen von Aluminium, Chrom(III) oder/und Zink oder/und an mindestens einer Verbindung
 mit einem Gehalt an Aluminium, Chrom(III) oder/und Zink berechnet als Metall enthält und

55 dass ein Nassfilm der wässrigen Zusammensetzung auf metallischen Bändern oder Blechen aufgetrocknet wird, ohne dass der Nassfilm oder der aufgetrocknete Film mit Wasser gespült wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung zusätzlich Kationen von Eisen

oder/und Mangan oder/und mindestens eine Verbindung mit einem Gehalt an Eisen oder/und Mangan enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung einen Gesamtgehalt an Kationen von Aluminium, Chrom(III), Eisen, Mangan oder/und Zink oder/und an mindestens einer Verbindung mit einem Gehalt an Aluminium, Chrom(III), Eisen, Mangan oder/und Zink im Bereich von 3,5 bis 100 g/L berechnet als Metall enthält.
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung im Wesentlichen nur Kationen von Aluminium, Eisen, Mangan, Titan, Zink oder/und Zirkonium enthält.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung einen Gesamtgehalt an mindestens einer Titan- oder/und Zirkoniumverbindung auf Basis von Komplexfluorid im Bereich von 1 bis 200 g/L enthält.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung einen Gehalt an freiem Fluorid F_{frei} im Bereich von 0,01 bis 5 g/L oder/und einen Gehalt an Gesamtfluorid F_{gesamt} im Bereich von 3 bis 180 g/L enthält.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung mindestens ein Silan/Silanol/Siloxan/Polysiloxan enthält.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung einen Gehalt an mindestens einem Silan/Silanol/Siloxan/Polysiloxan im Bereich von 0,1 bis 200 g/L enthält, berechnet auf der Basis von Silan oder Polysiloxan der jeweiligen Ausgangsverbindung.
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung mindestens ein Additiv wie z.B. jeweils mindestens ein Netzmittel, einen Demulgator, einen Emulgator, einen Entschäumer, einen Korrosionsinhibitor oder/und ein Wachs enthält.
10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung einen pH-Wert im Bereich von 0 bis 10 aufweist.
11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung Werte der freien Säure FS (FA) im Bereich von 2 bis 25 Punkten, Werte der Gesamtsäure GS (TA) im Bereich von 20 bis 45 Punkten und Werte der Gesamtsäure Fischer GSF (TAF) im Bereich von 12 bis 20 Punkten aufweist.
12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als metallische Oberfläche solche auf Basis von Aluminium, Eisen, Magnesium, Titan, Zink oder/und Zinn mit der wässrigen Zusammensetzung behandelt werden, insbesondere Teile, Bänder oder/und Bleche.
13. Beschichtung hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 auf einer metallischen Oberfläche.
14. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 12 beschichteten metallischen Komponenten im Fahrzeugbau, als Architekturelemente im Bauwesen oder zur Fertigung von Geräten und Maschinen wie z.B. Haushaltsgeräte.

Claims

1. A process for coating and passivating metal surfaces with an aqueous composition in the form of a solution or in the form of a dispersion, **characterised in that** the composition contains
 - 6 to 400 g/l of at least one phosphate calculated as PO_4 ,
 - 3 to 200 g/l of at least one titanium or/and zirconium compound
 - 1 to 200 g/l of at least one complexing agent, selected from the group of compounds based on phosphonic acid, phytin and tannin, wherein the content of compounds based on phosphonic acid amounts to 0 or 1 to 200 g/l, and wherein the content of compounds based on phytin or/and tannin amounts to 0 or 0.05 to 30 g/l, and also

3.5 to 100 g/l of cations of aluminium, chromium(III) or/and zinc or/and of at least one compound having a content of aluminium, chromium(III) or/and zinc calculated as metal, and
in that a wet film of the aqueous composition is dried on metal strips or sheets without the wet film or the dried film being rinsed with water.

2. A process according to claim 1, **characterised in that** the composition contains in addition cations of iron or/and manganese or/and at least one compound having a content of iron or/and manganese.
3. A process according to claim 2, **characterised in that** the composition contains a total content of cations of aluminium, chromium(III), iron, manganese or/and zinc or/and of at least one compound having a content of aluminium, chromium(III), iron, manganese or/and zinc in the range from 3.5 to 100 g/l, calculated as metal.
4. A process according to one of the preceding claims, **characterised in that** the composition substantially contains only cations of aluminium, iron, manganese, titanium, zinc or/and zirconium.
5. A process according to one of the preceding claims, **characterised in that** the composition contains a total content of at least one titanium or/and zirconium compound based on complex fluoride in the range from 1 to 200 g/l.
6. A process according to one of the preceding claims, **characterised in that** the composition contains a content of free fluoride F_{free} in the range from 0.01 to 5 g/l or/and a content of total fluoride F_{total} in the range from 3 to 180 g/l.
7. A process according to one of the preceding claims, **characterised in that** the composition contains at least one silane/silanol/siloxane/polysiloxane.
8. A process according to claim 7, **characterised in that** the composition contains a content of at least one silane/silanol/siloxane/polysiloxane in the range from 0.1 to 200 g/l, calculated on the basis of silane or polysiloxane in the particular starting compound in question.
9. A process according to one of the preceding claims, **characterised in that** the composition contains at least one additive such as, for example, in each case at least one wetting agent, demulsifying agent, emulsifier, antifoam, corrosion-inhibitor or/and wax.
10. A process according to one of the preceding claims, **characterised in that** the composition has a pH value in the range from 0 to 10.
11. A process according to one of the preceding claims, **characterised in that** that the composition has values of the free acid FA in the range from 2 to 25 points, values of total acid TA in the range from 20 to 45 points and values of total acid Fischer TAF in the range from 12 to 20 points,
12. A process according to one of the preceding claims, **characterised in that** the metal surface treated with the aqueous composition is a metal surface based on aluminium, iron, magnesium, titanium, zinc or/and tin, in particular parts, strips or/and sheets.
13. A coating prepared by a process according to one of claims 1 to 12 on a metal surface.
14. Use of the metal components coated by the process according to claims 1 to 12 in motor vehicle construction, as architectural elements in the construction sector or in the manufacture of devices and machines, such as, for example, domestic appliances.

Revendications

1. Procédé de revêtement et de passivation de surfaces métalliques au moyen d'une composition aqueuse sous forme de solution ou de dispersion, **caractérisé en ce que** la composition contient
 - de 6 à 400 g/L d'au moins un phosphate, teneur calculée en PO_4 ,
 - de 3 à 200 g/L d'au moins un composé de titane et/ou de zirconium,
 - de 1 à 200 g/L d'au moins un agent complexant, choisi dans l'ensemble des composés à base d'acide phos-

phonique, de phytine ou de tanin, étant entendu que la teneur en composés à base d'acide phosphonique est nulle ou vaut de 1 à 200 g/L et que la teneur en composés à base de phytine et/ou de tanin est nulle ou vaut de 0,05 à 30 g/L,

- et de 3,5 à 100 g/L de cations d'aluminium, de chrome-III et/ou de zinc, et/ou d'au moins un composé contenant de l'aluminium, du chrome-III et/ou du zinc, teneur calculée en métaux, et **en ce que** l'on fait sécher un film humide de la composition aqueuse sur des rubans métalliques ou des tôles, sans rincer avec de l'eau le film humide ou le film séché.

2. Procédé conforme à la revendication 1, **caractérisé en ce que** la composition contient en outre des cations de fer et/ou de manganèse et/ou au moins un composé contenant du fer et/ou du manganèse.

3. Procédé conforme à la revendication 2, **caractérisé en ce que** la composition présente une teneur totale en cations d'aluminium, de chrome-III, de fer, de manganèse et/ou de zinc, et/ou en au moins un composé contenant de l'aluminium, du chrome-III, du fer, du manganèse et/ou du zinc, située dans l'intervalle allant de 3,5 à 100 g/L, teneur calculée en métaux.

4. Procédé conforme à l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la composition ne contient pour l'essentiel que des cations d'aluminium, de fer, de manganèse, de titane, de zinc et/ou de zirconium.

5. Procédé conforme à l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la composition présente une teneur totale en au moins un composé de titane et/ou de zirconium à base de fluorure complexe située dans l'intervalle allant de 1 à 200 g/L.

6. Procédé conforme à l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la composition présente une teneur en fluor libre F_{libre} située dans l'intervalle allant de 0,01 à 5 g/L, et/ou une teneur totale en fluor F_{total} située dans l'intervalle allant de 3 à 180 g/L.

7. Procédé conforme à l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la composition contient au moins un silane-sila-nol-siloxane-polysiloxane.

8. Procédé conforme à la revendication 7, **caractérisé en ce que** la composition présente une teneur en au moins un silane-silanol-siloxane-polysiloxane située dans l'intervalle allant de 0,1 à 200 g/L, teneur calculée sur la base du silane ou polysiloxane du composé de départ respectif.

9. Procédé conforme à l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la composition contient au moins un adjuvant, comme par exemple un agent mouillant, un désémulsifiant, un émulsifiant, un agent de démoissage, un inhibiteur de corrosion et/ou une cire, dans chaque cas au nombre d'au moins un(e).

10. Procédé conforme à l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la composition présente un pH situé dans l'intervalle allant de 0 à 10.

11. Procédé conforme à l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la composition présente une valeur de l'indice d'acide libre (AL) située dans l'intervalle allant de 2 à 25 points, une valeur de l'indice d'acide total (AT) située dans l'intervalle allant de 20 à 45 points, et une valeur de l'indice d'acide total Fischer (ATF) située dans l'intervalle allant de 12 à 20 points.

12. Procédé conforme à l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'on traite avec la composition aqueuse, en tant que surfaces métalliques, des surfaces à base d'aluminium, de fer, de magnésium, de titane, de zinc et/ou d'étain, en particulier des pièces, des rubans et/ou des tôles.

13. Revêtement préparé selon un procédé conforme à l'une des revendications 1 à 12 sur une surface métallique.

14. Utilisation de composants métalliques, revêtus selon un procédé conforme à l'une des revendications 1 à 12, dans la construction de véhicules, en tant qu'éléments d'architecture dans la construction de bâtiments, ou pour la fabrication d'appareils et de machines comme par exemple des appareils ménagers.

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

- DE 102006052919 A1 [0006]
- WO 9607772 A1 [0009]
- EP 1205580 A1 [0010]
- WO 0224975 A1 [0011]
- DE 102005015573 A1 [0012]
- WO 2004053183 A2 [0013]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **SIEHE W. RAUSCH.** Die Phosphatierung von Metallen. Eugen G. Leuze-Verlag, 1988, 300 ff [0051]