

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. November 2017 (30.11.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/202891 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C25D 13/20 (2006.01) C23C 22/78 (2006.01)
C23C 22/08 (2006.01) C23C 22/80 (2006.01)
C23C 22/73 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/062505

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Mai 2017 (24.05.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2016 209 096.8
25. Mai 2016 (25.05.2016) DE

(71) Anmelder: CHEMETALL GMBH [DE/DE]; Trakehner
Straße 3, 60487 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder: MOHR, Anna Verena; Hattersheimer Straße
7, 65779 Kelkheim (DE). KOMP, Carola; Flughafenstr.
57, 64546 Mörfelden-Walldorf (DE). KOLBERG, Tho-
mas; Veilchenweg 7, 64646 Heppenheim (DE). DAHLEN-
BURG, Olaf; Am Mühlgraben 75, 63263 Neu-Isenburg
(DE). SCHMEIER, Lisa; Reichsgartenstr. 16, 63579 Frei-
gericht-Bernbach (DE).

(74) Anwalt: FERNAU, Niklas; Chemetall GmbH, Trakehner
Straße 3, 60487 Frankfurt am Main (DE).

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

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

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

(54) Title: PROCESS FOR CORROSION-PROTECTING PHOSPHATIZATION OF A METALLIC SURFACE WITH REDUCED
PICKLING EROSION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KORROSIONSSCHÜTZENDEN PHOSPHATIERUNG EINER METALLISCHEN
OBERFLÄCHE MIT VERMINDERTEM BEIZABTRAG

(57) Abstract: The present invention relates to a process for corrosion-protecting phosphatization of a metallic surface in which the surface is successively contacted with the following aqueous compositions: i) an alkaline or acidic cleaner composition, ii) a first washing composition, iii) optionally a second washing composition, iv) an acidic phosphatization composition, v) optionally a third washing composition and vi) a composition containing a (meth)acrylate- and/or epoxide-based KTL, wherein an activating agent is added to the cleaner composition i) and/or wherein between the contacting with the first washing composition ii) or optionally the second washing composition iii) and the phosphatization composition (iv) the metallic surface is contacted with an aqueous activating composition vii), wherein at least one of the compositions i) to v) contains at least one compound of formula (I) $R^1O-(CH_2)_x-Z-(CH_2)_y-OR^2$ and wherein R^1 and R^2 are each independently of one another H or an $HO-(CH_2)_w$ group where $w \geq 2$, x and y are each independently of one another 1 to 4, and Z is an S atom or a C-C triple bond, and to an aqueous composition for reducing pickling erosion in corrosion-protecting phosphatization of metallic surfaces.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur korrosionsschützenden Phosphatierung einer metallischen Oberfläche, bei dem die Oberfläche nacheinander mit den folgenden wässrigen Zusammensetzungen in Kontakt gebracht wird: i) einer alkalischen oder sauren Reinigerzusammensetzung, ii) einer ersten Spülzusammensetzung, iii) gegebenenfalls einer zweiten Spülzusammensetzung, iv) einer sauren Phosphatierzusammensetzung, v) gegebenenfalls einer dritten Spülzusammensetzung und vi) einer Zusammensetzung enthaltend einen (meth)acrylat- und/oder epoxidbasierten KTL, wobei der Reinigerzusammensetzung i) ein Aktivierungsmittel zugegeben wird und/oder wobei die metallische Oberfläche zwischen dem Inkontaktbringen mit der ersten Spülzusammensetzung ii) oder gegebenenfalls der zweiten Spülzusammensetzung iii) und der Phosphatierzusammensetzung iv) mit einer wässrigen Aktivierungszusammensetzung vii) in Kontakt gebracht wird, wobei mindestens eine der Zusammensetzungen i) bis v) mindestens eine Verbindung der Formel (I) $R^1O-(CH_2)_x-Z-(CH_2)_y-OR^2$ enthält, und wobei R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander H oder eine $HO-(CH_2)_w$ -Gruppe mit $w \geq 2$ sind, x und y jeweils unabhängig voneinander 1 bis 4 sind, und Z ein S-Atom oder eine C-C-Dreifachbindung ist, sowie ein wässrige Zusammensetzung zur Verminderung des Beizabtrags bei der korrosionsschützenden Phosphatierung metallischer Oberflächen.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

- 1 -

Verfahren zur korrosionsschützenden Phosphatierung einer metallischen Oberfläche mit vermindertem Beizabtrag

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur korrosionsschützenden Phosphatierung einer metallischen Oberfläche sowie eine wässrige Zusammensetzung zur Verminderung
5 des Beizabtrags bei der korrosionsschützenden Phosphatierung metallischer Oberflächen.

Bei der korrosionsschützenden Phosphatierung von Metallbändern sowie von metallischen Bauteilen – wie sie beispielsweise im Fahrzeugbau verwendet werden –
kommen wässrige Reinigungs- sowie Phosphatierlösungen zum Einsatz, welche
10 einen pH-Wert im deutlich sauren oder alkalischen Bereich bzw. im deutlich sauren Bereich aufweisen.

Bei der Reinigung dient der saure bzw. alkalische pH-Wert zunächst dazu, Oxidfilme sowie Verunreinigungen von der metallischen Oberfläche zu entfernen. Bei der dann
folgenden sauren Phosphatierung bedingt der oxidative Protonenangriff auf die
15 metallische Oberfläche selbst, dass aus dieser die für die Ausbildung der Phosphatbeschichtung notwendigen Metallkationen herausgelöst werden (sogenannte anodische Metallauflösung).

Mit anderen Worten: Es kommt zu einem Beizabtrag der metallischen Oberfläche. Ein solcher kann nicht nur bei der Phosphatierung sondern auch schon bei der
20 Reinigung stattfinden, nämlich dann, wenn nach der Entfernung von Oxidfilmen und Verunreinigungen die metallische Oberfläche selbst angegriffen wird.

Hierbei stellt sich nun das Problem, dass die metallische Oberfläche durch einen zu starken Beizabtrag eine ungleichmäßige Morphologie erhält, was sich auf die
abgeschiedenen Beschichtungen, insbesondere Phosphatbeschichtungen insofern
25 überträgt, dass auch diese eine gewisse Ungleichmäßigkeit aufweisen. Dies wiederum führt zu einer Verminderung der Haftfestigkeit nachfolgender Beschichtungen, insbesondere kathodischer Elektrotauchlacke, und damit einhergehend des Korrosionsschutzes.

- 2 -

Aufgabe der Erfindung war es daher, ein Verfahren zur korrosionsschützenden Phosphatierung einer metallischen Oberflächen mit vermindertem Beizabtrag sowie eine Zusammensetzung zur Verminderung des Beizabtrags bei der korrosionsschützenden Phosphatierung metallischer Oberflächen zur Verfügung zu stellen.

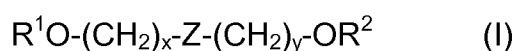
Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren nach Anspruch 1, eine Zusammensetzung nach Anspruch 20, ein Konzentrat nach Anspruch 21 sowie eine Verwendung nach Anspruch 22. Vorteilhafte Ausführungsformen werden jeweils in den abhängigen Ansprüchen beschrieben.

10 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur korrosionsschützenden Phosphatierung einer metallischen Oberfläche wird die Oberfläche nacheinander mit den folgenden wässrigen Zusammensetzungen in Kontakt gebracht:

- i) einer alkalischen oder sauren Reinigerzusammensetzung,
- ii) einer ersten Spülzusammensetzung,
- 15 iii) gegebenenfalls einer zweiten Spülzusammensetzung,
- iv) einer sauren Phosphatierzusammensetzung,
- v) gegebenenfalls einer dritten Spülzusammensetzung und
- vi) einer Zusammensetzung enthaltend einen (meth)acrylat- und/oder epoxidbasierten KTL,

20 wobei der Reinigerzusammensetzung i) ein Aktivierungsmittel zugegeben wird und/oder wobei die metallische Oberfläche zwischen dem Inkontaktbringen mit der ersten Spülzusammensetzung ii) oder gegebenenfalls der zweiten Spülzusammensetzung iii) und der Phosphatierzusammensetzung iv) mit einer wässrigen Aktivierungszusammensetzung vii) in Kontakt gebracht wird,

25 wobei mindestens eine der Zusammensetzungen i) bis v) mindestens eine Verbindung der Formel I



enthält, und

- 3 -

wobei R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander H oder eine $HO-(CH_2)_w$ -Gruppe mit $w \geq 2$ sind, x und y jeweils unabhängig voneinander 1 bis 4 sind, und Z ein S-Atom oder eine C-C-Dreifachbindung ist.

Definitionen:

- 5 Unter einer „wässrigen Zusammensetzung“ soll vorliegend eine solche verstanden werden, welche zum überwiegenden Teil, d.h. zu mehr als 50 Gew.-% als Lösungs-/ Dispergiermittel Wasser enthält. Vorzugsweise handelt es sich bei der wässrigen Zusammensetzung um eine Lösung, weiter bevorzugt um eine Lösung, welche nur Wasser als Lösungsmittel enthält.
- 10 Dass die metallische Oberfläche nacheinander mit den wässrigen Zusammensetzungen i) bis vi) in Kontakt gebracht wird, schließt nicht aus, dass sie vor und/oder nach dieser Abfolge mit einer oder mehreren weiteren Zusammensetzungen in Kontakt gebracht wird. Auch wird nicht ausgeschlossen, dass die metallische Oberfläche zwischen dem Inkontaktbringen mit den
- 15 verschiedenen Zusammensetzungen i) bis vi) noch mit einer oder mehreren weiteren Zusammensetzungen in Kontakt gebracht wird.

Die mindestens eine Verbindung der Formel I wirkt als physikalischer Korrosionsinhibitor, der durch Van-der-Waals-Kräfte an der metallischen Oberfläche adsorbiert wird, wodurch sich eine monomolekulare, homogene, dichtgepackte

20 Schicht auf dieser ausbildet. Durch besagte Schicht wird die metallische Oberfläche von einem Protonen- bzw. Hydroxidionen-Angriff physikalisch abgeschirmt und somit der Beizabtrag der Oberfläche verhindert oder wenigstens vermindert.

Gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform enthält die Reinigerzusammensetzung i) mindestens eine Verbindung der Formel I.

- 25 Dabei liegt die Konzentration der mindestens einen Verbindung der Formel I in der Reinigerzusammensetzung i) bevorzugt im Bereich von 6 bis 625 mg/l, besonders bevorzugt im Bereich von 31 bis 313 mg/l (berechnet als 2-Butin-1,4-diol).

- 4 -

Gemäß einer zweiten bevorzugten Ausführungsform enthält die erste Spülzusammensetzung ii), die zweite Spülzusammensetzung iii) und/oder die dritte Spülzusammensetzung v) mindestens eine Verbindung der Formel I.

Der Einsatz der mindestens einen Verbindung der Formel I in einer oder mehrerer der Spülzusammensetzungen hat den Vorteil, die Bildung von Flugrost auf Stahl und/oder verzinktem Stahl zu vermindern.

Dabei liegt die Konzentration der mindestens einen Verbindung der Formel I in der ersten Spülzusammensetzung ii), in der zweiten Spülzusammensetzung iii) sowie in der dritten Spülzusammensetzung v) bevorzugt im Bereich von 1 bis 100 mg/l, besonders bevorzugt im Bereich von 6 bis 60 mg/l (berechnet als 2-Butin-1,4-diol).

Gemäß einer dritten bevorzugten Ausführungsform enthält die Phosphatierzusammensetzung iv) mindestens eine Verbindung der Formel I.

Dabei liegt die Konzentration der mindestens einen Verbindung der Formel I in der Phosphatierzusammensetzung iv) im Bereich von 1 bis 100 mg/l, bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 mg/l (berechnet als 2-Butin-1,4-diol).

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren muss die metallische Oberfläche für die Phosphatierung aktiviert werden. Dies kann geschehen, indem der Reinigerzusammensetzung i) ein Aktivierungsmittel zugegeben wird und/oder die metallische Oberfläche zwischen dem Inkontaktbringen mit der ersten Spülzusammensetzung ii) oder gegebenenfalls der zweiten Spülzusammensetzung iii) und der Phosphatierzusammensetzung iv) mit einer wässrigen Aktivierungszusammensetzung vii) in Kontakt gebracht wird.

Die Aktivierung dient dazu, eine Vielzahl von feinsten Phosphatpartikeln als Impfkristalle auf der metallischen Oberfläche abzusetzen. Diese helfen im Verfahrensschritt der Phosphatierung, also im Kontakt mit der Phosphatierzusammensetzung iv) – vorzugsweise ohne zwischenzeitliche Spülung – eine insbesondere kristalline Phosphatschicht mit einer möglichst hohen Zahl dicht angeordneter feiner Phosphatkristalle oder eine weitgehend geschlossene Phosphatschicht auszubilden.

- 5 -

Gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform wird der Reinigerzusammensetzung ein Aktivierungsmittel, insbesondere Titanphosphat oder Zinkphosphat zugegeben, also Reinigung und Aktivierung in einem Schritt durchgeführt.

- 5 Gemäß einer zweiten, weiter bevorzugten Ausführungsform wird die metallische Oberfläche zwischen dem Inkontaktbringen mit der ersten Spülzusammensetzung ii) oder gegebenenfalls der zweiten Spülzusammensetzung iii) und der Phosphatierzusammensetzung iv) mit einer wässrigen Aktivierungszusammensetzung vii) in Kontakt gebracht.
- 10 Als Aktivierungszusammensetzungen kommen insbesondere saure oder alkalische Zusammensetzungen auf Basis von Titanphosphat oder Zinkphosphat in Betracht.

Gegebenenfalls wird die metallische Oberfläche zwischen dem Inkontaktbringen mit der ersten Spülzusammensetzung ii) oder gegebenenfalls der zweiten Spülzusammensetzung iii) und der Phosphatierzusammensetzung iv) noch mit einer

15 wässrigen Beizzusammensetzung viii) in Kontakt gebracht sowie anschließend mit einer vierten Spülzusammensetzung ix). Das Inkontaktbringen mit der Beizzusammensetzung viii) geht aber in jedem Fall dem Inkontaktbringen mit der Aktivierungszusammensetzung vii) voraus.

Es ist jedoch ebenso möglich, die metallische Oberfläche vor dem Inkontaktbringen

20 mit der Reinigerzusammensetzung i) mit einer wässrigen Beizzusammensetzung viii) sowie anschließend einer vierten Spülzusammensetzung ix) in Kontakt zu bringen.

Die Beizzusammensetzung viii) enthält bevorzugt mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphonaten, kondensierten Phosphaten und Zitrat und/oder mindestens eine Mineralsäure ausgewählt aus der

25 Gruppe bestehend aus Schwefelsäure, Salzsäure, Flusssäure und Salpetersäure, besonders bevorzugt enthält sie mindestens eine Mineralsäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Schwefelsäure, Salzsäure, Flusssäure und Salpetersäure, ganz besonders bevorzugt enthält sie Schwefelsäure.

- 6 -

Gemäß einer weiteren Ausführungsform enthält die Beizzusammensetzung viii) mindestens eine Verbindung der Formel I.

Dabei liegt die Konzentration der mindestens einen Verbindung der Formel I in der Beizzusammensetzung viii) im Bereich von 31 bis 620 mg/l, bevorzugt im Bereich von 31 bis 310 mg/l (berechnet als 2-Butin-1,4-diol).

Der Einsatz der mindestens einen Verbindung der Formel I in der Beizzusammensetzung hat den Vorteil, den Beizabtrag besonders effektiv zu vermindern.

Alternativ oder zusätzlich kann jedoch auch die vierte Spülzusammensetzung ix) mindestens eine Verbindung der Formel I enthalten.

Vorzugsweise ist die Reinigerzusammensetzung i) alkalisch, weiter bevorzugt weist sie einen pH-Wert von 9,5 oder mehr auf.

Die erste Spülzusammensetzung ii), die zweite Spülzusammensetzung iii) sowie die dritte Spülzusammensetzung v) weisen vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von 2 bis 10, weiter bevorzugt im Bereich 3 bis 10 auf.

Die erste Spülzusammensetzung ist bevorzugt schwach sauer, schwach alkalisch oder neutral. Besonders bevorzugt weist die einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 9 auf.

Die zweite Spülzusammensetzung ist bevorzugt schwach schwach alkalisch oder neutral. Besonders bevorzugt weist die einen pH-Wert im Bereich von 7 bis 9 auf.

Die dritte Spülzusammensetzung weist bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 9 auf, besonders bevorzugt ist sie schwach sauer, schwach alkalisch oder neutral. Ganz besonders bevorzugt weist die einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 8 auf.

Die Phosphatierzusammensetzung iv) kann Zinkphosphat (sogenannte Zinkphosphatierung) oder ein Alkalimetallphosphat (sogenannte

- 7 -

Eisenphosphatierung) enthalten. Bevorzugt enthält sie Zinkphosphat sowie gegebenenfalls Manganphosphat und/oder Nickelionen.

Besonders bevorzugt enthält die Phosphatierzusammensetzung iv) Zinkphosphat sowie Manganphosphat und ist im Wesentlichen nickelfrei, d.h. sie enthält weniger
5 als 0,3 g/l Nicklionen.

Ganz besonders bevorzugt enthält sie dabei 0,3 bis 3,0 g/l an Zinkionen, 0,3 bis 2,0 g/l an Manganionen sowie 8 bis 25 g/l an Phosphationen (berechnet als P_2O_5).

Handelt es sich bei der Phosphatierzusammensetzung iv) um eine im Wesentlichen nickelfreie Phosphatierzusammensetzung enthaltend Zinkphosphat sowie
10 Manganphosphat, so ist es vorteilhaft, die metallische Oberfläche anschließend mit einer dritten Spülzusammensetzung v) in Kontakt zu bringen, welche Molybdänionen und/oder Zirkoniumionen enthält.

Auf diese Weise lassen sich Lackhaftungs- sowie Korrosionsschutzergebnisse erzielen, welche denen eines nickelhaltigen Referenzsystems vergleichbar sind.

15 Die Molybdänionen werden dabei bevorzugt als Molybdat, weiter bevorzugt als Ammoniumheptamolybdat und besonders bevorzugt als Ammoniumheptamolybdat x 7 H_2O der dritten Spülzusammensetzung v) zugegeben. Die Molybdänionen können auch als Natriummolybdat zugesetzt werden.

Molybdänionen können aber beispielsweise auch in Form mindestens eines
20 Molybdänkationen enthaltenden Salzes wie Molybdänchlorid der dritten Spülzusammensetzung v) zugesetzt und dann durch ein geeignetes Oxidationsmittel zu Molybdat oxidiert werden. In einem solchen Fall enthält die dritte Spülzusammensetzung v) selbst ein entsprechendes Oxidationsmittel.

Besonders bevorzugt enthält die dritte Spülzusammensetzung v) Molybdänionen
25 und/oder Zirkoniumionen, ganz besonders bevorzugt Molybdänionen in Kombination mit Zirkoniumionen, wobei der Gehalt an Molybdänionen und Zirkoniumionen jeweils im Bereich von 10 bis 500 mg/l (berechnet als Metall) liegt.

Bevorzugt liegen der Gehalt an Molybdänionen dabei im Bereich von 20 bis 225

- 8 -

mg/l, besonders bevorzugt von 50 bis 225 mg/l und ganz besonders bevorzugt von 100 bis 225 mg/l und der Gehalt an Zirkoniumionen im Bereich von 50 bis 300 mg/l, besonders bevorzugt von 50 bis 150 mg/l.

Vorzugsweise ist die mindestens eine Verbindung der Formel I eine Mischung aus
5 einer Verbindung der Formel I, bei der R^1 und R^2 beide H sind, und einer Verbindung der Formel I, bei der R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander eine $\text{HO}-(\text{CH}_2)_w$ -Gruppe mit $w \geq 2$ sind.

Dabei liegt das auf Gew.-% bezogene Mischungsverhältnis der Verbindung der Formel I, bei der R^1 und R^2 beide H sind, und der Verbindung der Formel I, bei der
10 R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander eine $\text{HO}-(\text{CH}_2)_w$ -Gruppe mit $w \geq 2$ sind, im Bereich von 0,5 : 1 bis 2 : 1, bevorzugt im Bereich von 0,75 : 1 bis 1,75 : 1 und besonders bevorzugt im Bereich von 1 : 1 bis 1,5 : 1 (berechnet als 2-Butin-1,4-diol und 2-Butin-1,4-diol-bis(2-hydroxyethylether)).

Vorzugsweise sind in der mindestens einen Verbindung der Formel I R^1 und R^2 beide
15 H oder eine $\text{HO}-(\text{CH}_2)_2$ -Gruppe, beträgt die Summe von x und y 2 bis 5, und ist Z eine C-C-Dreifachbindung.

Weiter bevorzugt ist die mindestens eine Verbindung der Formel I 2-Butin-1,4-diol und/oder 2-Butin-1,4-diol-bis(2-hydroxyethylether).

Besonders bevorzugt ist die mindestens eine Verbindung der Formel I eine Mischung
20 von 2-Butin-1,4-diol und 2-Butin-1,4-diol-bis(2-hydroxyethylether), wobei das auf Gew.-% bezogene Mischungsverhältnis im Bereich von 0,5 : 1 bis 2 : 1, bevorzugt im Bereich von 0,75 : 1 bis 1,75 : 1 und besonders bevorzugt im Bereich 1 : 1 bis 1,5 : 1 liegt.

Vorzugsweise handelt es sich bei der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren
25 behandelten metallische Oberfläche um die Oberfläche eines Metallbandes oder eines metallischen Bauteils, beispielsweise einer Karosserie.

Die metallische Oberfläche kann blanken Stahl, elektrolytisch verzinkten und/oder feuerverzinkten Stahl, Aluminium und/oder eine Aluminiumlegierung enthalten.

- 9 -

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält die metallische Oberfläche neben blankem Stahl und/oder verzinktem Stahl auch Aluminium oder eine Aluminiumlegierung (sogenannte Multimetallfähigkeit).

5 Das erfindungsgemäße Verfahren hat sich bei acrylat- und/oder epoxidbasierten KTL (kathodischen Elektrotauchlack) als vorteilhaft in Hinsicht auf eine verbesserte Lackhaftung sowie einen verbesserten Korrosionsschutz erwiesen.

Anschließend wird auf die KTL-lackierte metallische Oberfläche gegebenenfalls noch ein Decklack aufgebracht.

10 Die vorliegende Erfindung betrifft zudem eine wässrige Zusammensetzung zur Verminderung des Beizabtrags bei der korrosionsschützenden Phosphatierung metallischer Oberflächen, die mindestens eine Verbindung der Formel I sowie vorstehend beschrieben enthält.

15 Außerdem betrifft sie ein Konzentrat, aus dem durch Verdünnen mit einem geeigneten Lösungs- und/oder Dispersionsmittel, vorzugsweise mit Wasser, und gegebenenfalls Einstellen des pH-Wertes die erfindungsgemäße wässrige Zusammensetzung erhältlich.

Der Verdünnungsfaktor liegt dabei bevorzugt im Bereich von 1 : 10 bis 1 : 10.000, besonders bevorzugt im Bereich von 1 : 50 bis 1 : 200.

20 Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung noch die Verwendung der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten metallischen Oberfläche.

- 10 -

Ansprüche

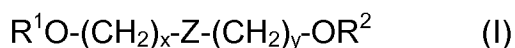
1. Verfahren zur korrosionsschützenden Phosphatierung einer metallischen Oberfläche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Oberfläche nacheinander mit den folgenden wässrigen Zusammensetzungen in Kontakt gebracht wird:

- 5 i) einer alkalischen oder sauren Reinigerzusammensetzung,
- ii) einer ersten Spülzusammensetzung,
- iii) gegebenenfalls einer zweiten Spülzusammensetzung,
- iv) einer sauren Phosphatierzusammensetzung,
- v) gegebenenfalls einer dritten Spülzusammensetzung und
- 10 vi) einer Zusammensetzung enthaltend einen (meth)acrylat- und/oder epoxidbasierten KTL,

wobei der Reinigerzusammensetzung i) ein Aktivierungsmittel zugegeben wird und/oder wobei die metallische Oberfläche zwischen dem Inkontaktbringen mit der ersten Spülzusammensetzung ii) oder gegebenenfalls der zweiten

15 Spülzusammensetzung iii) und der Phosphatierzusammensetzung iv) mit einer wässrigen Aktivierungszusammensetzung vii) in Kontakt gebracht wird,

wobei mindestens eine der Zusammensetzungen i) bis v) mindestens eine Verbindung der Formel I



20 enthält, und

wobei R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander H oder eine $HO-(CH_2)_w$ -Gruppe mit $w \geq 2$ sind, x und y jeweils unabhängig voneinander 1 bis 4 sind, und Z ein S-Atom oder eine C-C-Dreifachbindung ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die

25 Reinigerzusammensetzung i) mindestens eine Verbindung der Formel I enthält.

- 11 -

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Konzentration der mindestens einen Verbindung der Formel I im Bereich von 6 bis 625 mg/l, bevorzugt im Bereich von 31 bis 313 mg/l (berechnet als 2-Butin-1,4-diol) liegt.
- 5 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die erste Spülzusammensetzung ii), die zweite Spülzusammensetzung iii) und/oder die dritte Spülzusammensetzung v) mindestens eine Verbindung der Formel I enthält.
- 10 5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Konzentration der mindestens einen Verbindung der Formel I im Bereich von 1 bis 100 mg/l, bevorzugt im Bereich von 6 bis 60 mg/l (berechnet als 2-Butin-1,4-diol) liegt
- 15 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Phosphatierzusammensetzung iv) mindestens eine Verbindung der Formel I enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Konzentration der mindestens einen Verbindung der Formel I im Bereich von 1 bis 100 mg/l, bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 mg/l (berechnet als 2-Butin-1,4-diol) liegt.
- 20 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das in der Reinigerzusammensetzung i) bzw. in der Aktivierungzusammensetzung vii) enthaltene Aktivierungsmittel Titanphosphat oder Zinkphosphat ist.
- 25 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Reinigerzusammensetzung i) alkalisch ist, bevorzugt einen pH-Wert von 9,5 oder mehr aufweist.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die erste Spülzusammensetzung ii) einen pH-Wert im

- 12 -

Bereich von 6 bis 9, die zweite Spülzusammensetzung iii) einen pH-Wert im Bereich von 7 bis 9 sowie die dritte Spülzusammensetzung v) einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 9 aufweist.

11.Verfahren nacheinem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch**
5 **gekennzeichnet**, dass die Phosphatierzusammensetzung iv) 0,3 bis 3,0 g/l an Zinkionen, 0,3 bis 2,0 g/l an Manganionen sowie 8 bis 25 g/l an Phosphationen (berechnet als P_2O_5) enthält und im Wesentlichen nickelfrei ist.

12.Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch**
10 **gekennzeichnet**, dass die metallische Oberfläche mit einer dritten Spülzusammensetzung v) in Kontakt gebracht wird, welche Molybdänionen und/oder Zirkoniumionen enthält, wobei der Gehalt an Molybdänionen im Bereich von 20 bis 225 mg/l (berechnet als Metall) und der Gehalt an Zirkoniumionen im Bereich von 50 bis 300 mg/l (berechnet als Metall) liegt.

13.Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die dritte
15 Spülzusammensetzung v) Molybdänionen in Kombination mit Zirkoniumionen enthält.

14.Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch**
20 **gekennzeichnet**, dass die mindestens eine Verbindung der Formel I eine Mischung ist aus einer Verbindung der Formel I, bei der R^1 und R^2 beide H sind, und einer Verbindung der Formel I, bei der R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander eine $HO-(CH_2)_w$ -Gruppe mit $w \geq 2$ sind.

15.Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass das auf Gew.-
25 % bezogene Mischungsverhältnis der Verbindung der Formel I, bei der R^1 und R^2 beide H sind, und der Verbindung der Formel I, bei der R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander eine $HO-(CH_2)_w$ -Gruppe mit $w \geq 2$ sind, im Bereich von 0,5 : 1 bis 2 : 1, bevorzugt im Bereich von 0,75 : 1 bis 1,75 : 1 und besonders bevorzugt im Bereich von 1 : 1 bis 1,5 : 1 (berechnet als 2-Butin-1,4-diol und 2-Butin-1,4-diol-bis(2-hydroxyethylether)) liegt .

- 13 -

16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass in der mindestens einen Verbindung der Formel I R^1 und R^2 beide H oder eine $HO-(CH_2)_2$ -Gruppe sind, die Summe von x und y 2 bis 5 beträgt, und Z eine C-C-Doppelbindung ist.
- 5 17. Verfahren nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet**, dass die mindestens eine Verbindung der Formel I 2-Butin-1,4-diol und/oder 2-Butin-1,4-diol-bis(2-hydroxyethylether) ist.
18. Verfahren nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass die mindestens eine Verbindung der Formel I eine Mischung von 2-Butin-1,4-diol und 2-Butin-
10 1,4-diol-bis(2-hydroxyethylether) ist.
19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die metallische Oberfläche neben blankem Stahl und/oder verzinktem Stahl auch Aluminium oder eine Aluminiumlegierung enthält.
- 15 20. Wässrige Zusammensetzung zur Verminderung des Beizabtrags bei der korrosionsschützenden Behandlung metallischer Oberflächen, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie mindestens eine Verbindung der Formel I nach Anspruch 1 oder einem der Ansprüche 14 bis 18 enthält.
- 20 21. Konzentrat, aus dem durch Verdünnen mit einem geeigneten Lösungs- und/oder Dispersionsmittel und gegebenenfalls Einstellen des pH-Wertes eine Zusammensetzung nach Anspruch 20 erhältlich ist.
22. Verwendung der mit einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19 behandelten metallischen Oberfläche.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/062505

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C25D13/20 C23C22/08 C23C22/73 C23C22/78 C23C22/80
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/32687 A1 (HENKEL KGAA [DE]; THYSSENKRUPP STAHL AG [DE]; RIESOP JOERG [DE]; MOHR) 1 July 1999 (1999-07-01)	1,6-22
Y	page 1, lines 9-12 page 4, lines 12-20 page 7, lines 8-15 page 11, lines 7-27 page 12, lines 1-11 Tabelle in Seite 16	2-5
Y	----- US 4 572 743 A (MUELLER DIETER J [DE] ET AL) 25 February 1986 (1986-02-25) column 1, lines 37-45 column 2, line 66 - column 3, line 2 column 3, lines 34-38 column 4, lines 36-42 column 5, line 13 example 4A ----- -/-	2-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 September 2017

Date of mailing of the international search report

21/09/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Suárez Ramón, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2017/062505

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 415 702 A (BISHOP CRAIG V [US] ET AL) 16 May 1995 (1995-05-16) the whole document -----	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/062505

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9932687	A1	01-07-1999	AU 2269999 A 12-07-1999
			CA 2315778 A1 01-07-1999
			DE 19756735 A1 24-06-1999
			EP 1042533 A1 11-10-2000
			WO 9932687 A1 01-07-1999

US 4572743	A	25-02-1986	DK 117784 A 27-10-1984
			EP 0126220 A1 28-11-1984
			US 4572743 A 25-02-1986

US 5415702	A	16-05-1995	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C25D13/20 C23C22/08 C23C22/73 C23C22/78 C23C22/80
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C25D C23C

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99/32687 A1 (HENKEL KGAA [DE]; THYSSENKRUPP STAHL AG [DE]; RIESOP JOERG [DE]; MOHR) 1. Juli 1999 (1999-07-01)	1,6-22
Y	Seite 1, Zeilen 9-12 Seite 4, Zeilen 12-20 Seite 7, Zeilen 8-15 Seite 11, Zeilen 7-27 Seite 12, Zeilen 1-11 Tabelle in Seite 16	2-5
Y	US 4 572 743 A (MUELLER DIETER J [DE] ET AL) 25. Februar 1986 (1986-02-25) Spalte 1, Zeilen 37-45 Spalte 2, Zeile 66 - Spalte 3, Zeile 2 Spalte 3, Zeilen 34-38 Spalte 4, Zeilen 36-42 Spalte 5, Zeile 13 Beispiel 4A	2-5
	----- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,
aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach
dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-
scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer
anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden
soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie
ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach
dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum
oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der
Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der
Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden
Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung
kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf
erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung
kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet
werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren
Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und
diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. September 2017

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/09/2017

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Suárez Ramón, C

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 415 702 A (BISHOP CRAIG V [US] ET AL) 16. Mai 1995 (1995-05-16) das ganze Dokument -----	1-22

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/062505

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9932687	A1	01-07-1999	AU 2269999 A 12-07-1999
			CA 2315778 A1 01-07-1999
			DE 19756735 A1 24-06-1999
			EP 1042533 A1 11-10-2000
			WO 9932687 A1 01-07-1999
US 4572743	A	25-02-1986	DK 117784 A 27-10-1984
			EP 0126220 A1 28-11-1984
			US 4572743 A 25-02-1986
US 5415702	A	16-05-1995	KEINE