



(10) **DE 10 2009 028 025 A1** 2011.02.03

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2009 028 025.1**

(22) Anmeldetag: **27.07.2009**

(43) Offenlegungstag: **03.02.2011**

(51) Int Cl.⁸: **C23C 22/83** (2006.01)

C23C 22/34 (2006.01)

C25D 13/20 (2006.01)

(71) Anmelder:

Henkel AG & Co. KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:

**Schmidt, Andreas, Dr., 74226 Nordheim, DE;
Teubert, Nicole, 42555 Velbert, DE; Czlka,
Franz-Adolf, 41470 Neuss, DE; Cornen, Sophie,
40591 Düsseldorf, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

US 52 26 976 A
US 54 01 337 A
WO 2006/0 88 521 A2

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Mehrstufiges Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen vor einer Tauchlackierung**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein mehrstufiges Verfahren zur korrosionsschützenden und haftungsvermittelnden Behandlung von Metalloberflächen, umfassend einen ersten Verfahrensschritt zur passivierenden Vorbehandlung mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung (A), enthaltend wasserlösliche Verbindungen von Zr und/oder Ti sowie Fluid-Ionen, einen nachfolgenden Verfahrensschritt zur Nachbehandlung mit einer wässrigen Zusammensetzung (B), enthaltend zumindest eine organische Verbindung mit zumindest einem aromatischen Heterozyklus, wobei der aromatische Heterozyklus zumindest ein Stickstoffatom aufweist. Die Erfindung betrifft ferner eine entsprechend des erfindungsgemäßen Verfahrens behandelte Metalloberfläche und die Verwendung dieser behandelten Metalloberfläche für die nachfolgende Beschichtung mit einem organischen Bindemittelsystem.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein mehrstufiges Verfahren zur korrosionsschützenden und haftungsvermittelnden Behandlung von Metalloberflächen umfassend einen ersten Verfahrensschritt zur passivierenden Vorbehandlung mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung (A) enthaltend wasserlösliche Verbindungen von Zr und/oder Ti sowie Fluorid-Ionen einen nachfolgenden Verfahrensschritt zur Nachbehandlung mit einer wässrigen Zusammensetzung (B) enthaltend) zumindest eine organische Verbindung mit zumindest einem aromatischen Heterozyklus, wobei der aromatische Heterozyklus zumindest ein Stickstoffatom aufweist. Die Erfindung betrifft ferner eine entsprechend des erfindungsgemäßen Verfahrens behandelte Metalloberfläche und die Verwendung dieser behandelten Metalloberfläche für die nachfolgende Beschichtung mit einem organischen Bindemittelsystem.

[0002] Aus der WO 2007/065645 sind wässrige Vorbehandlungslösungen zur korrosionsschützenden und haftungsvermittelnden Konversion von Metalloberflächen vor einer nachfolgenden Elektrotauchlackierung bekannt, die

- a) nicht mehr als 1 mg/l organisches Polymer mit Allylamin- oder Vinylamin-Monomeren;
- b) mindestens eine weitere Komponente, die ausgewählt ist aus: Nitrationen, Kupferionen, Silberionen, Vanadium- oder Vanadationen, Bismutionen, Magnesiumionen, Zinkionen, Manganionen, Cobaltionen, Nickelionen, Zinnionen, Puffersystemen für den pH-Bereich von 2,5 bis 5,5, aromatischen Carbonsäuren mit mindestens zwei Gruppen, die Donoratome enthalten, oder Derivaten solcher Carbonsäuren, Kieselsäure-Partikel mit einer mittleren Teilchengröße unterhalb von 1 µm, und
- c) einen Fluorokomplex mindestens eines Elementes M ausgewählt aus der Gruppe B, Si, Ti, Zr und Hf enthalten.

[0003] Derartige wässrige Zusammensetzungen eignen sich für die korrosionsschützende Vorbehandlung und besitzen gegenüber der klassischen Phosphatierung, beispielsweise in der Automobilherstellung, den Vorteil, dass sie in Verfahren eingesetzt werden können, die zum einen weniger Behandlungsstufen umfassen und zum anderen im laufenden Betrieb einer Vorbehandlungslinie kaum zur Bildung von anorganischen Schlämmen neigen, die in der Phosphatierung aufgrund ihres Schwermetall-Gehaltes aufwendig aufgearbeitet werden müssen. Allerdings besitzt die Phosphatierung bezüglich der Haftung zu nachträglich aufgetragenen Lack-schichten und hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit der kristallinen Phosphatschicht speziell auf verzinkten Oberflächen noch deutliche Vorteile gegenüber einer amorphen Konversionsschicht auf Basis

gemischter Oxide und Hydroxide der Metalle Si, Ti, Zr und Hf.

[0004] Die WO 2008/133047 offenbart wässrige Behandlungslösungen zur Konversion von Metalloberflächen enthaltend Fluorokomplexe der Metalle Ti, Zr und Hf sowie organische Verbindungen ausgewählt aus Arylaminen, Aminopolysacchariden, Amino-modifizierten Phenolen und deren Derivaten, die zusätzlich Ionen der Elemente Mg, Al, Zn, Cu und Co enthalten können. Ferner lehrt die WO 2008/133047 eine wässrige Nachspüle, die Verbindungen ausgewählt von Phosphorsäure, Amino-Phenolen und organischen Phosphorverbindungen enthält. Im Zuge dieser Nachbehandlung sollen erfindungsgemäß bestimmte Schichtgewichte bezüglich der metallischen und organischen Anteile auf der Metalloberfläche für einen hinreichenden Korrosionsschutz realisiert vorliegen.

[0005] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht nun darin, ein Verfahren zur korrosionsschützenden und haftungsvermittelnden Behandlung einer Metalloberfläche vor einer Beschichtung mit einem organischen Bindemittelsystem bereitzustellen, bei dem die Haftung des nachträglich aufgetragenen und ausgehärteten organischen Bindemittelsystems zum Metallsubstrat und der Korrosionsschutz desselben gegenüber dem Stand der Technik deutlich verbessert ist, wobei in einem ersten Behandlungsschritt stets eine Konversionsbehandlung mit einem sauren wässrigen Mittel erfolgt, das wasserlösliche Verbindungen von Zr, Ti und/oder Si und Fluorid-Ionen freisetzen, wasserlösliche anorganische Fluorverbindungen enthält.

[0006] Überraschenderweise konnte die Lackhaftung und der Korrosionsschutz, der über eine Konversionsbehandlung metallischer Oberflächen vermittelt wird, in einem Verfahren, bei dem zumindest die folgenden Verfahrensschritte nacheinander durchgeführt werden, deutlich verbessert werden:

- i) ggf. Reinigung und Entfettung der Metalloberfläche;
- ii) passivierende Vorbehandlung der Metalloberfläche durch In-Kontakt-bringen mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung (A) enthaltend
 - a) wasserlösliche anorganische Verbindungen von Zr und/oder Ti,
 - b) wasserlösliche anorganische Fluorverbindungen, die Fluorid-Ionen freisetzen;
- iii) Nachbehandlung der vorbehandelten Metalloberfläche durch In-Kontakt-bringen mit einer wässrigen Zusammensetzung (B),

dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung (B) im Verfahrensschritt iii) zumindest eine organische Verbindung mit zumindest einem aromatischen Heterozyklus enthält, wobei der aromatische Heterozyklus zumindest ein

Stickstoffatom aufweist.

[0007] Als metallische Oberfläche gelten im Sinne der vorliegenden Erfindung Oberflächen von Eisen, Stahl, verzinktem sowie legierungsverzinktem Eisen und Stahl, die beispielsweise unter den handelsüblichen Namen Galfan®, Galvalume®, Galvanealed® erhältlich sind. Zu den metallischen Oberflächen, die im erfindungsgemäßen Verfahren korrosionsschützend und haftungsvermittelnd behandelt werden können, gehören auch Aluminium, Magnesium und Zink sowie die jeweiligen Legierungen mit einem Legierungsanteil an Aluminium, Magnesium oder Zink von wenigstens 50 At.-%.

[0008] Vorzugsweise handelt es sich bei der im erfindungsgemäßen Verfahren behandelten metallischen Oberfläche um eine „blanken“ Metalloberfläche. Unter „blanken“ Metalloberflächen werden Metalloberflächen verstanden, die noch keine korrosionsschützende Beschichtung tragen. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren handelt es sich also vorzugsweise um den ersten oder einzigen Behandlungsschritt, der eine Korrosionsschutzschicht erzeugt, die wiederum als Basis für eine nachfolgende Lackierung dienen kann. Es handelt sich vorzugsweise also nicht um eine Nachbehandlung einer zuvor erzeugten Korrosionsschutzschicht wie beispielsweise einer Phosphatschicht.

[0009] Die korrosionsschützende und haftungsvermittelnde Wirkung der passivierenden Vorbehandlung (Konversionsbehandlung) und Nachbehandlung kann im erfindungsgemäßen Verfahren durch den Zusatz von wasserlöslichen anorganischen Verbindungen zur Zusammensetzung (A) im Schritt ii), die Metall-Ionen freisetzen, deren elektrochemisches Standardpotential $E^{00}(\text{Me}^0/\text{M}^{n+})$ größer ist als das elektrochemische Standardpotential von Eisen $E^{00}(\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+})$, insbesondere durch den Zusatz wasserlöslicher anorganischer Metallverbindungen zur Zusammensetzung (A) im Schritt ii), die Metall-Ionen ausgewählt aus Kupfer, Nickel, Kobalt, Zinn und/oder Bismut freisetzen, gesteigert werden.

[0010] Das elektrochemische Standardpotential $E^{00}(\text{Me}^0/\text{M}^{n+})$ der in der Zusammensetzung (A) freigesetzten Metall-Ionen Me^{n+} ist dasjenige elektrochemische Potential, bei dem elektrochemisches Gleichgewicht unter Standardbedingungen ($T = 20^\circ\text{C}$; Ionenaktivität gleich 1) zwischen dem Metall Me^0 in elementarer Form und seinen Metall-Kationen Me in der niedrigsten stabilen Oxidationsstufe vorliegt. Der Fachmann kann die entsprechenden Standardpotentiale aus der Fachliteratur entnehmen, bspw. M. Pourbaix: "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Pergamon, New York, 1966.

[0011] Der positive Effekt der Nachbehandlung im Schritt iii) des erfindungsgemäßen Verfahrens auf die

Lackhaftung und den Korrosionsschutz von nachträglich auf der Metalloberfläche aufgetragenen organischen Beschichtungen ist insbesondere in erfindungsgemäßen Verfahren signifikant, bei der die Zusammensetzung (A) in der passivierenden Vorbehandlungslösung im Schritt ii) wasserlösliche anorganische Verbindungen enthält, die Kupfer(II)-Ionen freisetzen.

[0012] Als organische Verbindung mit zumindest einem aromatischen Stickstoffheterozyklus, die in der wässrigen Zusammensetzung (B) der Nachbehandlung im Schritt iii) enthalten sind, werden vorzugsweise solche Heterozyklen eingesetzt, die in α - und/oder β -Stellung zu einem Stickstoff-Heteroatom des jeweiligen aromatischen Heterozyklus substituiert sind, wobei die Substituenten in α -Stellung und/oder β -Stellung ausgewählt sind aus $-\text{OR}$, $-\text{NRH}$, $-\text{COOX}$, $-\text{CH}_2\text{OR}$, $-\text{CH}_2\text{NRH}$, $-\text{CH}_2-\text{COOX}$, $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OR}$, wobei der Rest R jeweils ausgewählt ist aus Wasserstoff, Alkyl- oder Alkylgruppen mit nicht mehr als 4 Kohlenstoffatomen und der Rest X jeweils ausgewählt ist aus Wasserstoff, Alkalimetallen, Alkyl- oder Alkylgruppen mit nicht mehr als 4 Kohlenstoffatomen. Durch diese Art der Substitution besitzen die aromatischen Heterozyklen zusätzlich eine chelatisierende Wirkung auf polyvalente Metall-Kationen, die in der passivierenden Vorbehandlungsstufe entweder aus dem Metalls substrat durch Beizprozesse in die Konversions- bzw. Passivschicht eingelagert werden oder in der Vorbehandlungsstufe als solche enthalten sind und mit dem auf dem Substrat anhaftenden Nassfilm in die Nachbehandlung gelangen.

[0013] Bevorzugte aromatische Heterozyklen in der Zusammensetzung (B) des Verfahrensschrittes iii) sind im erfindungsgemäßen Verfahren ausgewählt aus Triazol, Benzotriazol, Imidazol, Chinolin und/oder Indol, insbesondere bevorzugt ist dabei Chinolin. Eine entsprechende Substituierung dieser Auswahl an Heterozyklen in α - und/oder β -Stellung zu einem Stickstoff-Heteroatom mit den zuvor genannten Substituenten ist ebenfalls von Vorteil für die Effektivität der Nachbehandlungsstufe iii) für die Verbesserung der Lackhaftung und des Korrosionsschutzes nachträglich aufgetragener organischer Beschichtungen.

[0014] Der Gehalt an organischen Verbindungen mit zumindest einem aromatischen Heterozyklus enthaltend zumindest ein Stickstoffatom in der wässrigen Zusammensetzung (B) des Verfahrensschrittes iii) liegt vorzugsweise bei zumindest 10 ppm, besonders bevorzugt bei zumindest 100 ppm, übertrifft jedoch vorzugsweise nicht 5000 ppm, besonders bevorzugt nicht 1000 ppm berechnet als Massenanteil der aromatischen Heterozyklen enthaltend zumindest ein Stickstoffatom an der Zusammensetzung (B). Der Massenanteil an aromatischen Heterozyklen in der Zusammensetzung (B) entspricht dabei ausschließlich dem Massenanteil, der durch die aromati-

sche heterozyklische Struktureinheit ohne Substituenten vorgegeben ist. So ist beispielsweise für polymere wasserlösliche oder wasserdispergierbare organische Verbindungen, die Heterozyklen mit zumindest einem Stickstoffatom aufweisen, lediglich die massenbezogene Gesamtheit aller aromatischer Heterozyklen mit Stickstoffatom im Polymergrundgerüst maßgeblich.

[0015] Im erfindungsgemäßen Verfahren können in der Zusammensetzung (B) der Nachbehandlung im Schritt iii) zusätzlich chelatisierende Komplexbildner enthalten sein, deren chelatbildenden Substituenten ausgewählt sind aus Amino-, Carboxyl- und/oder Hydroxyl-Gruppen. Als Chelatbildner eignen sich im Sinne der vorliegenden Erfindung insbesondere α -, β -, und γ -Aminosäuren.

[0016] Die zusätzlich in die Zusammensetzung (B) eingebrachten Chelatbildner unterstützen die Komplexierung polyvalenter Metall-Kationen der leicht wasserlöslichen Metallsalze, die in der Konversions- bzw. Passivschicht enthalten sind. Durch diese Maßnahme kann die korrosive Enthaftung von nachträglich aufgetragenen organischen Beschichtungen weiter minimiert werden.

[0017] Der Anteil an chelatisierenden Komplexbildnern in der Zusammensetzung (B) im Verfahrensschritt iii) beträgt für diesen Zweck vorzugsweise zumindest 10 ppm, besonders bevorzugt zumindest 50 ppm, aber vorzugsweise nicht mehr als 1000 ppm.

[0018] Die zu behandelnden Metalloberflächen werden im Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens vorzugsweise von Öl- und Fettrückständen in einem Reinigungsschritt befreit. Gleichzeitig wird dadurch eine reproduzierbare Metalloberfläche erzeugt, die eine gleich bleibende Schichtqualität nach den Verfahrensschritten bestehend aus Konversionsbehandlung im Schritt ii) und Nachbehandlung im Schritt iii) gewährleistet. Vorzugsweise handelt es sich dabei um eine alkalische Reinigung mit handelsüblichen, dem Fachmann bekannten Produkten.

[0019] Die Applikation der wässrigen Zusammensetzungen (A, B) in den Verfahrensschritten ii) und iii) kann beispielsweise durch Eintauchen in die Behandlungslösung („Tauch-Verfahren“) oder durch Besprühen („Spritz-Verfahren“) mit der jeweiligen Zusammensetzung erfolgen. Die Temperatur der Zusammensetzungen liegt dabei vorzugsweise im Bereich von 15 bis 60°C, insbesondere im Bereich von 25 bis 50°C. Die notwendige Behandlungsdauer ist dabei abhängig vom jeweiligen Verfahrensschritt und der Applikationsart. So sind Kontaktzeiten im Schritt ii) mit der chromfreien Zusammensetzung (A) von zumindest 30 sec, insbesondere zumindest 1 Minute bevorzugt. Die Kontaktzeit im Schritt ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens sollte jedoch vorzugswei-

se 10 Minuten, besonders bevorzugt 5 Minuten nicht überschreiten. Die Kontaktzeiten im Schritt iii) mit der wässrigen Zusammensetzungen (B) entsprechen denen einer üblichen Spüle und liegen vorzugsweise im Bereich von wenigen Sekunden bis Minuten.

[0020] Im erfindungsgemäßen Verfahren kann zusätzlich vor den Verfahrensschritten ii) und/oder iii) ein Spülschritt, besonders bevorzugt Wasser, insbesondere mit entionisiertem Wasser erfolgen.

[0021] Es zeigt sich, dass das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere geeignet ist die Lackhaftung zu im Tauchverfahren nachträglich aufgetragenen und ausgehärteten Bindemittelsystemen zu verbessern. Erfindungsgemäße Verfahren zeichnen sich daher vorzugsweise dadurch aus, dass dem Verfahrensschritt iii) mit oder ohne dazwischenliegendem Spül- und/oder Trocknungsschritt, besonders bevorzugt mit Spülschritt, insbesondere bevorzugt mit Spülschritt, aber ohne Trocknungsschritt eine Elektrotauchlackierung oder außenstromlose, autophoretische Tauchlackierung folgt.

[0022] Als Tauchlack werden erfindungsgemäß diejenigen wässrigen Dispersionen von organischen Polymeren bezeichnet, die im Tauchverfahren sowohl außenstromlos, also selbstabscheidend, auf die Metalloberfläche aufgebracht werden als auch solche, bei denen durch Anlegen einer äußeren Spannungsquelle die Beschichtung mit dem Lack aus wässriger Phase erfolgt.

[0023] Erfindungsgemäß sind keine Maßnahmen erforderlich und sollen vorzugsweise sogar vermieden werden, durch die die Metalloberfläche nach dem Kontakt mit den Zusammensetzungen (A, B) und vor der Beschichtung mit einem Tauchlack, beispielsweise einem kathodischen Elektrotauchlack, getrocknet wird. Ein unbeabsichtigtes Trocknen kann jedoch bei Anlagenstillstand eintreten, wenn sich die behandelte Metalloberfläche, beispielsweise eine Automobilkarosserie oder ein Teil hiervon, zwischen dem Bad mit dem erfindungsgemäßen Mittel und dem Tauchlack-Bad an der Luft befindet. Diese unbeabsichtigte Trocknung ist jedoch unschädlich.

[0024] Ferner umfasst die vorliegende Erfindung ein metallisches Substrat, das gemäß dem zuvor beschriebenen Verfahren behandelt wurde, wobei die Oberfläche des metallischen Substrates eine Titan- und/oder Zirkonauflage von vorzugsweise nicht weniger als 20 mg/m² und bevorzugt nicht mehr als 150 mg/m² aufweist. Enthält die Zusammensetzung (A) im Schritt ii) Metall-Kationen von Kupfer sind insbesondere solche metallischen Substrate bevorzugt, bei denen die Schichtauflage bezogen auf Kupfer 100 mg/m², vorzugsweise 80 mg/m² nicht überschreitet, aber mindestens 10 mg/m² an Kupfer abgeschieden vorliegen.

[0025] Die erfindungsgemäße Verwendung derartiger metallischer Substrate in industriellen Prozessen zur Oberflächenveredelung durch die nachfolgende Auftragung eines Mehrschichtensystems wird von der vorliegenden Erfindung umfasst.

[0026] Des Weiteren finden die entsprechend der zugrunde liegenden Erfindung behandelten metallischen Werkstoffe, Bauteile und Verbundstrukturen bei der Herstellung von Halbzeugen, bei der automobilen Fertigung im Karosseriebau, im Schiffsbau, im Baugewerbe und im Architekturbereich sowie für die Herstellung von Weißer Ware und elektronischen Gehäusen Verwendung.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- WO 2007/065645 [\[0002\]](#)
- WO 2008/133047 [\[0004\]](#), [0004\]](#)

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- M. Pourbaix: "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Pergamon, New York, 1966 [\[0010\]](#)

Patentansprüche

1. Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung metallischer Oberflächen, bei dem zumindest die folgenden Verfahrensschritte nacheinander durchgeführt werden:

- i) ggf. Reinigung und Entfettung der Metalloberfläche;
- ii) passivierende Vorbehandlung der Metalloberfläche durch In-Kontakt-bringen mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung (A) enthaltend
 - a) wasserlösliche anorganische Verbindungen von Zr und/oder Ti,
 - b) wasserlösliche anorganische Fluorverbindungen, die Fluorid-Ionen freisetzen;
- iii) Nachbehandlung der vorbehandelten Metalloberfläche durch In-Kontakt-bringen mit einer wässrigen Zusammensetzung (B),

dadurch gekennzeichnet, dass

die wässrige Zusammensetzung (B) im Verfahrensschritt iii) zumindest eine organische Verbindung mit zumindest einem aromatischen Heterozyklus enthält, wobei der aromatische Heterozyklus zumindest ein Stickstoffatom aufweist.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung (A) im Verfahrensschritt ii) zusätzlich wasserlösliche anorganische Metallverbindungen enthält, die Metall-Kationen freisetzen, deren elektrochemisches Standardpotential $E^{00}(\text{Me}^0/\text{Me}^{n+})$ größer ist als das elektrochemische Standardpotential von Eisen $E^{00}(\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+})$, vorzugsweise Metall-Kationen ausgewählt aus Kupfer, Nickel, Kobalt, Zinn und/oder Bismut, insbesondere Kupfer(II)-Ionen.

3. Verfahren gemäß einem oder beiden der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der jeweilige aromatische Stickstoffheterozyklus der organischen Verbindungen in der Zusammensetzung (B) des Verfahrensschrittes iii) in α - und/oder β -Stellung zu einem Stickstoff-Heteroatom des jeweiligen aromatischen Heterozyklus substituiert ist, wobei Substituenten in α -Stellung und/oder β -Stellung ausgewählt sind aus -OR, -NRH, -COOX, -CH₂OR, -CH₂NRH, -CH₂-COOX, -C₂H₄OR, wobei der Rest R jeweils ausgewählt ist aus Wasserstoff, Alkyl- oder Alkylen-Gruppen mit nicht mehr als 4 Kohlenstoffatomen und der Rest X jeweils ausgewählt ist aus Wasserstoff, Alkalimetallen, Alkyl- oder Alkylen-Gruppen mit nicht mehr als 4 Kohlenstoffatomen.

4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der jeweilige aromatische Heterozyklus der organischen Verbindungen in der Zusammensetzung (B) des Verfahrensschrittes iii) ausgewählt ist aus Triazol, Benzotriazol, Imidazol, Chinolin und/oder Indol.

5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der

vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an organischen Verbindungen mit zumindest einem aromatischen Stickstoffheterozyklus in der wässrigen Zusammensetzung (B) des Verfahrensschrittes iii) zumindest 10 ppm, vorzugsweise 100 ppm, aber nicht mehr als 5000 ppm berechnet als Massenanteil der aromatischen Stickstoffheterozyklen an der Zusammensetzung (B) beträgt.

6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung (B) im Verfahrensschritt iii) zusätzlich chelatisierende Komplexbildner enthält, wobei die Komplexbildungskonstante $\log K_B$ des entsprechenden Komplexes mit Zink-Ionen größer als 10, vorzugsweise größer als 14 ist.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die chelatisierenden Komplexbildner der Zusammensetzung (B) im Verfahrensschritt iii) sowohl Amin- als auch Carboxyl-Gruppen enthalten.

8. Verfahren gemäß einem oder beiden der vorherigen Ansprüche 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an chelatisierenden Komplexbildnern in der Zusammensetzung (B) im Verfahrensschritt iii) zumindest 10 ppm, vorzugsweise zumindest 50 ppm, aber nicht mehr als 1000 ppm beträgt.

9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass vor den Verfahrensschritten ii) und/oder iii) ein Spülschritt erfolgt.

10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass dem Verfahrensschritt iii) mit oder ohne dazwischenliegendem Spül- und/oder Trocknungsschritt, vorzugsweise mit Spülschritt, besonders bevorzugt mit Spülschritt, aber ohne Trocknungsschritt eine selbstabscheidende Tauchlackierung oder eine Elektrotauchlackierung folgt.

11. Metallisches Substrat, das mit einem Verfahren nach einem oder mehreren Ansprüche 1 bis 10 vorbehandelt wurde.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen