(19)日本国特許庁(JP)　　(12)公表特許公報(A)　　(11)公表番号
特表2024-524451
(P2024-524451A)
(43)公表日　令和6年7月5日(2024.7.5)

(51)国際特許分類	FI	テーマコード（参考）
C23C 22/34 (2006.01)	C23C 22/34	4K026

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全23頁）

(21)出願番号	特願2023-580862(P2023-580862)
(86)(22)出願日	令和4年6月30日(2022.6.30)
(85)翻訳文提出日	令和5年12月28日(2023.12.28)
(86)国際出願番号	PCT/EP2022/068099
(87)国際公開番号	WO2023/275270
(87)国際公開日	令和5年1月5日(2023.1.5)
(31)優先権主張番号	21183374.4
(32)優先日	令和3年7月2日(2021.7.2)
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く

(71)出願人	391008825 ヘンケル・アクチェンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチェン Ｈｅｎｋｅｌ ＡＧ ＆ Ｃｏ． ＫＧａＡ ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ヘンケルシュトラーセ ６７ Ｈｅｎｋｅｌｓｔｒａｓｓｅ ６７，Ｄ－４０５８９ Ｄｕｅｓｓｅｌｄｏｒｆ，Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人	100145403 弁理士　山尾 憲人
(74)代理人	100104592 弁理士　森住 憲一
(72)発明者	ブラウウェル，ヤン－ウィレム 最終頁に続く

(54)【発明の名称】　鋼表面を含む部材の上に転換層を逐次的に形成する方法

(57)【要約】
本発明は、複数の直列の部材を防食前処理する方法であって、直列の部材は鉄および／または鋼で少なくとも部分的に形成されており、直列の部材を各々、まず第一転換工程、次いで濯ぎ工程、その後第二転換工程に付し、第一および第二転換工程では各々、水に溶解した元素Ｚｒおよび／またはＴｉの化合物に基づく酸性転換水溶液と部材とを接触させ、第二転換工程の転換水溶液には銅イオンも更に含まれる、方法に関する。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
複数の直列の部材を防食前処理する方法であって、直列の部材は鉄および／または鋼で少なくとも部分的に形成されており、直列の部材を各々、逐次的な下記工程（ｉ）～（ｉｉｉ）：
（ｉ）２．５～５．０の範囲のｐＨを有し、少なくとも０．１０ｍｍｏｌ／ｋｇの水に溶解した元素ＺｒおよびＴｉの化合物と、遊離フッ化物とを含む転換水溶液（Ｉ）を供給する第一転換工程；
（ｉｉ）５．０～１０．０の範囲のｐＨを有し、水に溶解した元素ＺｒおよびＴｉの化合物の濃度が転換水溶液（Ｉ）と比べて少なくとも５分の１以下であり、０．２５ｍｍｏｌ／ｋｇ未満の遊離フッ化物を含む濯ぎ水溶液（II）を供給する濯ぎ工程；
（ｉｉｉ）２．５～５．０の範囲のｐＨを有し、少なくとも０．１０ｍｍｏｌ／ｋｇの水に溶解した元素ＺｒおよびＴｉの化合物と、少なくとも１５μｍｏｌ／ｋｇの水に溶解した銅イオンとを含む転換水溶液（III）を供給する第二転換工程；
に付し、部材の鉄および／または鋼の少なくとも表面と、各々供給される水溶液（I）～（III）とを逐次的に接触させる、方法。
【請求項２】
工程（ｉ）の第一転換工程における転換水溶液（I）との接触を、元素ＺｒおよびＴｉに基づきそれぞれの場合において、鋼および／または鉄の表面に、少なくとも２０ｍｇ／ｍ^{2}の被覆が形成される時間は少なくとも行うが、好ましくは１５０ｍｇ／ｍ^{2}超、特に好ましくは１００ｍｇ／ｍ^{2}超、非常に特に好ましくは８０ｍｇ／ｍ^{2}超の被覆が得られるほど長時間は行わないことを特徴とする、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
工程（ｉｉｉ）の第二転換工程における転換水溶液（III）との接触を、元素ＺｒおよびＴｉに基づきそれぞれの場合において、鋼および／または鉄の表面に、１５ｍｇ／ｍ^{2}超、特に好ましくは１２ｍｇ／ｍ^{2}超、非常に特に好ましくは１０ｍｇ／ｍ^{2}超の増加が生じるまでは継続しないが、好ましくは、少なくともこれらの表面上の被覆が少なくとも２ｍｇ／ｍ^{2}増加するような時間は継続することを特徴とする、請求項２に記載の方法。
【請求項４】
工程（ｉ）の第一転換工程の転換水溶液（I）において、水に溶解した元素ＺｒおよびＴｉの化合物の割合は、少なくとも０．１５ｍｍｏｌ／ｋｇ、好ましくは０．２５ｍｍｏｌ／ｋｇ、より好ましくは少なくとも０．３０ｍｍｏｌ／ｋｇであることを特徴とする、請求項１～３のいずれかに記載の方法。
【請求項５】
工程（ｉ）の第一転換工程の転換水溶液（I）において、遊離フッ化物の割合は、少なくとも０．５ｍｍｏｌ／ｋｇ、好ましくは少なくとも１．０ｍｍｏｌ／ｋｇ、非常に特に好ましくは少なくとも１．５ｍｍｏｌ／ｋｇであるが、好ましくは８．０ｍｍｏｌ／ｋｇ未満、特に好ましくは６．０ｍｍｏｌ／ｋｇ未満、非常に特に好ましくは５．０ｍｍｏｌ／ｋｇ未満であることを特徴とする、請求項１～４のいずれかに記載の方法。
【請求項６】
工程（ｉ）の第一転換工程の転換水溶液（I）において、式（１）：

$$\lambda = \frac{F/mM}{\sqrt{Me/mM}} \qquad (1)$$

［式中、Ｆ／ｍＭおよびＭｅ／ｍＭは、ｍｍｏｌ／ｋｇの濃度単位減算された遊離フッ化物（Ｆ）または還元ジルコニウムおよび／またはチタン（Ｍｅ）濃度である］
に従う商λは０．８０超、好ましくは１．２０超、特に好ましくは１．６０超であることを特徴とする、請求項１～５のいずれかに記載の方法。

【請求項７】
工程（iii）の第二転換工程の転換水溶液（III）において、水に溶解した元素ＺｒおよびまたはＴｉの化合物の割合は、１．００ｍｍｏｌ／ｋｇ未満、好ましくは０．８０ｍｍｏｌ／ｋｇ未満、より好ましくは０．７０ｍｍｏｌ／ｋｇ未満、特に好ましくは０．６０ｍｍｏｌ／ｋｇであることを特徴とする、請求項１～６のいずれかに記載の方法。
【請求項８】
工程（iii）の第二転換工程の転換水溶液（III）において、遊離フッ化物の割合は、３．００ｍｍｏｌ／ｋｇ未満、好ましくは２．５０ｍｍｏｌ／ｋｇ未満、特に好ましくは２．００ｍｍｏｌ／ｋｇ未満であるが、好ましくは少なくとも０．１ｍｍｏｌ／ｋｇ、特に好ましくは少なくとも０．２ｍｍｏｌ／ｋｇであることを特徴とする、請求項１～７のいずれかに記載の方法。
【請求項９】
工程（iii）の第二転換工程の転換水溶液（III）には、４０μｍｏｌ／ｋｇ超、好ましくは５０μｍｏｌ／ｋｇ超であるが、好ましくは５００μｍｏｌ／ｋｇ以下、特に好ましくは３００μｍｏｌ／ｋｇ以下、非常に特に好ましくは２００μｍｏｌ／ｋｇ以下の、水に溶解した銅イオンが含まれていることを特徴とする、請求項１～８のいずれかに記載の方法。
【請求項１０】
工程（i）および（iii）の転換工程において、水に溶解した元素ＺｒおよびまたはＴｉの化合物は、元素ＺｒおよびまたはＴｉのフルオロ錯体、好ましくは元素Ｚｒのフルオロ錯体から選択されることを特徴とする、請求項１～９のいずれかに記載の方法。
【請求項１１】
工程（ii）における濯ぎ工程の濯ぎ水溶液（ii）は、少なくとも０．１ｍｍｏｌ／ｋｇ、好ましくは少なくとも０．５ｍｍｏｌ／ｋｇ、特に好ましくは少なくとも１ｍｍｏｌ／ｋｇであるが、好ましくは１０ｍｍｏｌ／ｋｇ以下、特に好ましくは６ｍｍｏｌ／ｋｇ以下の、硝酸イオン、亜硝酸イオン、ニトログアニジン、Ｎ－メチルモルホリン－Ｎ－オキシド、遊離形態または結合形態の過酸化水素、遊離形態または結合形態のヒドロキシルアミン、および還元糖から選択される、好ましくは亜硝酸イオン、ニトログアニジン、遊離形態または結合形態のヒドロキシルアミン、および遊離形態または結合形態の過酸化水素から選択される、特に好ましくは亜硝酸イオンから選択される、減極剤を更に含むことを特徴とする、請求項１～１０のいずれかに記載の方法。
【請求項１２】
工程（i）および（iii）における転換工程の転換水溶液は各々、３．０超、好ましくは３．５超、特に好ましくは４．０超であるが、好ましくは４．５未満のｐＨを有することを特徴とする、請求項１～１１のいずれかに記載の方法。
【請求項１３】
工程（ii）の濯ぎ工程において、供給された濯ぎ溶液との接触を、浸漬および／または噴霧により行う、好ましくは、浸漬をまず行い次いで噴霧を行う浸漬および噴霧により行うことを特徴とする、請求項１～１２のいずれかに記載の方法。
【請求項１４】
中間濯ぎ工程を伴うが好ましくは中間乾燥工程を伴わない工程（iii）の後、部材の被覆を、塗装システム、好ましくは電着塗装、特に好ましくは陰極電着塗装を用いて行うことを特徴とする、請求項１～１３のいずれかに記載の方法。
【請求項１５】
直列の部材は、鋼および／または鉄の表面に加えて、亜鉛および／またはアルミニウムの表面も有することを特徴とする、請求項１～１４のいずれかに記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、複数の直列の部材を防食前処理する方法であって、直列の部材は鉄および／

または鋼で少なくとも部分的に形成されており、直列の部材を各々、まず第一転換工程、次いで濯ぎ工程、その後第二転換工程に付し、第一および第二転換工程では各々、水に溶解した元素ＺｒおよびまたはＴｉの化合物に基づく酸性転換水溶液と部材とを接触させ、第二転換工程の転換水溶液には銅イオンも更に含まれる、方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

鉄、鋼、亜鉛めっき鋼および／またはアルミニウムといった材料で作られた表面を有する部材の防食前処理において、元素ＺｒおよびまたはＴｉの酸化物および水酸化物に基づく非晶質転換層に基づく薄膜不動態化は、結晶性被覆が形成されるリン酸塩処理の代替として広く確立されている。このタイプの転換被覆を更に発展させる努力は、本質的に、後続で適用される塗装システムのために優れた接着剤ベースを提供するクロムフリー不動態化および省資源化の確立を目的としており、この目的は、トリカチオンリン酸亜鉛処理に匹敵する防食を達成することである。特に、元素ＺｒおよびまたはＴｉの水溶性化合物を含む酸性水溶液の転換処理から得られる非晶質薄膜の場合、制御された膜の形成と、可能な限り欠陥の少ない被覆の形成が、非常に重要である。特に、この場合、元素ＺｒおよびまたはＴｉのフルオロ錯体に主に基づく転換処理の転換が可能な限り完全なものになるように、アルカリ性のｐＨが元素ＺｒおよびまたはＴｉの水酸化物および酸化物に基づく被覆をもたらす、金属表面上の薄い拡散膜における膜形成の速度に影響を与えることは困難である。これは、腐食性媒体との接触で局所的な膜欠陥を招き得るフッ化物が薄膜中に残留することを防ぐためである。例えば、ＥＰ １ ４５５ ００２ Ａ１には、転換被覆中のフッ化物の割合を減らすことで、腐食挙動と後続の電着塗装に対する塗膜密着性とを向上できることが報告されている。転換被覆中のフッ化物含有量を効果的に低減するため、ＥＰ １ ４５５ ００２ Ａ１では、マグネシウム、カルシウム、Ｓｉ含有化合物、亜鉛、または銅を転換溶液に添加すること、およびそれに代えてまたはそれと組み合わせて、転換被覆を乾燥するか若しくはアルカリ性水性組成物で後濯ぎすることが提案されている。

【０００３】

また、先行技術では、被覆の逐次的な形成を介して転換被覆の品質を向上させる努力がなされている。例えばＥＰ ２ ３１８ ５６６ Ａ１には、転換処理の濯ぎ水を、実際の転換処理の前に予備濯ぎにカスケードすることは、特に鋼表面上での、元素ＺｒおよびまたはＴｉに基づく非晶質被覆の形成に有利であり、これは腐食から保護することが示されている。ＥＰ ２ ３１８ ５６６ Ａ１によれば、予備濯ぎの間に、表面の最初の僅かな転換が起こり、これは、後続する実際の転換層の形成に有利である。ＥＰ ２ ９７１ ２３４ Ａ１の教示によれば、相互に独立して実施される逐次的な湿式化学的各工程での転換による逐次的な層構成もまた、相応に前処理された鋼表面への塗膜の密着性を向上させるために使用される。酸性のフッ化物含有溶液からなり、周期表の第二族ＩＩＩｂ／ＩＶｂの元素、特に元素Ｚｒに基づく転換被覆を形成する二段階法が記載されている。これは、特に後続の電着塗装に適しており、様々な金属基材上で実施され得る。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００４】

【特許文献１】ＥＰ １ ４５５ ００２ Ａ１

【特許文献２】ＥＰ ２ ３１８ ５６６ Ａ１

【特許文献３】ＥＰ ２ ９７１ ２３４ Ａ１

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

この先行技術に基づき、本発明の目的は、多種多様な金属に、可能な限り欠陥の少ない転換被覆を提供する代替法を提供することである。該転換被覆は、塗膜形成後の腐食性剥離に対する向上した保護を有する。この方法は、可能な限り少ない資源で実施できるものでなければならず、特に直列の部材の処理に適したものでなければならない。プロセス品

質を向上させるため、一連の部材の前処理中に安定した方法で、先行技術と比べて、少なくとも鋼および／または鉄の表面上の防食および塗膜密着性の十分な向上も達成されなければならない。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

この目的は、濯ぎ工程によって中断される２つの処理工程で転換被覆を逐次的に形成する方法であって、転換溶液はそれぞれ元素ＺｒおよびＴｉの水溶性化合物を含み、第二転換工程における転換溶液には銅イオンが更に含まれる方法により達成される。

【発明を実施するための形態】

【０００７】

具体的には、本発明は、複数の直列の部材を防食前処理する方法であって、直列の部材は鉄および／または鋼で少なくとも部分的に形成されており、直列の部材を各々、逐次的な下記工程（ｉ）～（ｉｉｉ）：

（ｉ）２．５～５．０の範囲のｐＨを有し、少なくとも０．１０ｍｍｏｌ／ｋｇの水に溶解した元素ＺｒおよびＴｉの化合物と、遊離フッ化物とを含む転換水溶液（Ｉ）を供給する第一転換工程；

（ｉｉ）５．０～１０．０の範囲のｐＨを有し、水に溶解した元素ＺｒおよびＴｉの化合物の濃度が転換水溶液（Ｉ）と比べて少なくとも５分の１以下であり、０．２５ｍｍｏｌ／ｋｇ未満の遊離フッ化物を含む濯ぎ水溶液（II）を供給する濯ぎ工程；

（ｉｉｉ）２．５～５．０の範囲のｐＨを有し、少なくとも０．１０ｍｍｏｌ／ｋｇの水に溶解した元素ＺｒおよびＴｉの化合物と、少なくとも１５μｍｏｌ／ｋｇの水に溶解した銅イオンとを含む転換水溶液（III）を供給する第二転換工程；

に付し、部材の鉄および／または鋼の少なくとも表面と、各々供給される水溶液（I）～（III）とを逐次的に接触させる、方法に関する。

【０００８】

直列の部材の防食前処理は、多数の部材と、本発明の方法の各処理工程で提供され、通常はシステムタンクに貯蔵されている処理溶液とを接触させる場合であり、個々の部材を逐次的に、従って、異なる時間に接触させる。この場合、システムタンクは、直列での防食前処理を目的とした処理溶液がその中に導入されている容器である。

【０００９】

本発明において、金属材料で構成される部材の前処理、特に本発明の前処理に付される鉄および鋼材料の表面上の前処理に言及するとき、各元素を５０ａｔ％超含む全ての材料が包含される。防食前処理は常に、部材の表面、従って金属材料の表面に影響を及ぼす。材料は均一な材料または被覆であり得る。本発明によれば、亜鉛めっき鋼種は、材料鋼と材料亜鉛の両方で構成されており、例えば亜鉛めっき鋼で作られた自動車ボディの刃先および円筒研削点で鋼の表面が露出することが起こり得、この場合、本発明では材料鋼の前処理が存在する。

【００１０】

本発明において、活性成分または化合物の濃度がキログラムあたりの物質量として言及される限り、これは、それぞれの組成物全体の重量に基づく物質量である。

【００１１】

本発明に従って前処理される部材は、特に、ストリップ、シート、ロッド、パイプなどの半製品、および前記半製品から組み立てられた複合構造、特に自動車ボディを包含する、製造工程に由来する任意の形状およびデザインの三次元構造であってよく、半製品は、好ましくは、接着、溶接および／またはフランジングによって相互に連結されて複合構造を形成している。

【００１２】

方法の工程に関し、溶液（I）～（III）は、各処理工程（ｉ）～（ｉｉｉ）で定義されるような接触のために調製されるか若しくは接触のために準備される、または定義されるような接触の間に実施される場合、本発明の方法の意味で「供給される」とみなされる。

【００１３】
水に溶解したＺｒおよび／またはＴｉの化合物および遊離フッ化物を含む酸性水溶液との１回の接触による転換処理（従来の一段階転換層形成）と比べ、本発明の多段階前処理は、フッ化物含有量が低く、後続で形成される塗装系の腐食性剥離の傾向が顕著に低減された、欠陥のない転換層を提供する。このためには、第一転換工程と、水に溶解した銅イオンを含む転換溶液中で濯ぎ工程の後に実施する第二転換工程との組み合わせが不可欠であり、遊離フッ化物イオンを実質的に含まない（即ち、遊離フッ化物が０．２５ｍｍｏｌ／ｋｇ未満、好ましくは０．１０ｍｍｏｌ／ｋｇ未満、非常に特に好ましくは０．０５ｍｍｏｌ／ｋｇ未満の）濯ぎ溶液を用いて行われる濯ぎ工程による第一転換工程後の転換被覆中のフッ化物含有量の単なる減少は、十分ではなく、特に、直列の部材の鋼および／または鉄の表面に対する防食に関する十分な性能にとって十分ではない。

【００１４】
本発明の前処理の関連工程における遊離フッ化物の量は、ｐＨ緩衝なしのフッ化物含有緩衝液で校正した後、関連する提供溶液中、２０℃でフッ化物感受性測定電極を用いて電位差測定的に求めることができる。

【００１５】
工程（ｉ）および（ｉｉｉ）における転換層の形成は、元素Ｚｒおよび／またはＴｉに基づく非晶質酸化物／水酸化物被覆を形成し、それに応じて水に溶解した元素Ｚｒおよび／またはＴｉの化合物を含む転換溶液を用いて実施される。用語「水に溶解した」は、水溶液中で解離して水和イオンを形成する分子的に溶解した種および化合物を含む。これらの化合物の典型的な例は、硫酸チタニル（$TiO(SO_4)$）、硝酸チタニル（$TiO(NO_3)_2$）および／またはヘキサフルオロチタン酸（H_2TiF_6）およびそれらの塩、または炭酸ジルコニウムアンモニウム（$(NH_4)_2ZrO(CO_3)_2$）および／またはヘキサフルオロジルコン酸（H_2ZrF_6）およびそれらの塩である。水に溶解した化合物は、好ましくは、転換工程において、元素Ｚｒおよび／またはＴｉのフルオロ酸および／またはフルオロ錯体から選択される。元素Ｚｒのフルオロ酸および／またはフルオロ錯体に基づく転換層は向上した塗膜密着性を提供するので、この種の転換層の形成が特に好ましい。

【００１６】
また、特に第一転換工程では、転換層の形成中に酸洗速度を可能な限り低く保つために、転換溶液のｐＨを酸性になるように設定しないことが、極めて均質で緻密な非晶質転換層の形成に有利である。従って、全体として、各々の場合にｐＨが３．０超、より好ましくは３．５超、特に好ましくは４．０超であるが好ましくは４．５未満である工程（ｉ）および（ｉｉｉ）の両転換工程が好ましい。というのも、そうでなければ、溶液内での元素Ｚｒおよび／またはＴｉの難溶性水酸化物の析出が、複数の部材の一連の処理中の狭いプロセスウィンドウ内でしか継続的に制御できないからである。

【００１７】
層形成の大部分は、第一転換工程で既に行われており、第二転換工程はもっぱら、第一工程で形成された転換被覆の欠陥を、転換層の点欠陥における銅の局所的なセメンテーションによってサポートされる、元素Ｚｒおよび／またはＴｉ上への比較的小さな追加の被覆の蒸着によって修復する役割を果たす、本発明の方法の一実施形態が特に好ましい。意外なことに、本発明では、第二転換工程でＺｒおよび／またはＴｉが必要以上に析出すると、防食特性が著しく悪化することが見出された。これは特に、本発明に従って前処理された部材の鉄および／または鋼の表面に当てはまる。

【００１８】
従って、工程（ｉ）の第一転換工程における転換水溶液（Ｉ）との接触を、元素Ｚｒおよび／またはＴｉに基づきそれぞれの場合において、鋼および／または鉄の表面に、少なくとも２０ｍｇ／ｍ^{2}の被覆が形成される時間は少なくとも行うが、好ましくは１５０ｍｇ／ｍ^{2}超、特に好ましくは１００ｍｇ／ｍ^{2}超、非常に特に好ましくは８０ｍｇ／ｍ^{2}超の被覆が得られるほど長時間は行わない、本発明の方法が好ましい。

【００１９】

ここで、既に上述した通り、第一転換工程において実施するそのような接触に関連して、これは、特に鋼および／または鉄の表面上での、防食および塗膜密着性に有利であり、従って、工程（iii）の第二転換工程における転換水溶液（III）との接触を、元素ＺｒおよびＴｉに基づきそれぞれの場合において、鋼および／または鉄の表面に、１５ｍｇ／ｍ^{2}超、特に好ましくは１２ｍｇ／ｍ^{2}超、非常に特に好ましくは１０ｍｇ／ｍ^{2}超の被覆の増加までは継続しないが、好ましくは、少なくともこれらの表面上の被覆が少なくとも２ｍｇ／ｍ^{2}増加するような時間は継続することも好ましい。

【００２０】

このようにして、防食前処理のための本発明の方法の転換工程における層形成は、最適に調整される。

【００２１】

本発明の方法の好ましい実施形態を、個々の処理工程および方法の実施に関連して以下に示し、説明するが、これらは本発明の基礎となる目的に関し特に有利なものである。

【００２２】

第一転換工程：

第一転換工程では、元素ＴｉおよびＺｒの酸化／水酸化化合物をベースとする転換被覆を可能な限り均質に製造すると同時に、プロセス経済性の要件を満たすことが必要である。このために必要な処理時間、即ち１０～６０℃の範囲の温度での転換溶液との接触時間は、１０秒～３００秒の範囲とすべきである。このことを確実にするためには、工程（i）の第一転換工程の転換水溶液（I）において、水に溶解した元素ＺｒおよびＴｉの化合物の割合が好ましくは少なくとも０．１５ｍｍｏｌ／ｋｇ、より好ましくは少なくとも０．２５ｍｍｏｌ／ｋｇ、特に好ましくは少なくとも０．３０ｍｍｏｌ／ｋｇである、本発明の方法が好ましい。プロセス経済性の理由から、水に溶解した元素ＺｒおよびＴｉの化合物の含有量は、有意には１０．０ｍｍｏｌ／ｋｇ未満、特に好ましくは５．０ｍｍｏｌ／ｋｇ未満であるべきである。

【００２３】

しかし、金属基材、特に鋼基材の種類と表面特性、および要求される酸洗速度によっては、どのような場合でも一定の割合の遊離フッ化物は必要である。原則的には、工程（i）の第一転換工程の転換水溶液（I）において、遊離フッ化物の割合が少なくとも０．５ｍｍｏｌ／ｋｇ、特に好ましくは少なくとも１．０ｍｍｏｌ／ｋｇ、非常に特に好ましくは少なくとも１．５ｍｍｏｌ／ｋｇである場合が有利であり、従って好ましい。しかし、プロセス経済性の理由から、また、鋼および／または鉄の表面上での錆発生を防ぐため、特に濯ぎ工程後、遊離フッ化物の割合は、好ましくは８．０ｍｍｏｌ／ｋｇ未満、特に好ましくは６．０ｍｍｏｌ／ｋｇ、非常に特に好ましくは５．０ｍｍｏｌ／ｋｇ未満であるべきである。

【００２４】

工程（i）の第一転換工程の転換水溶液（I）において、式（１）：

$$\lambda = \frac{F/mM}{\sqrt{Me/mM}} \qquad (1)$$

［式中、Ｆ／ｍＭおよびＭｅ／ｍＭは、ｍｍｏｌ／ｋｇの濃度単位減算された遊離フッ化物（Ｆ）または還元ジルコニウムおよび／またはチタン（Ｍｅ）濃度である］

に従う商λが０．８０超、好ましくは１．２０超、特に好ましくは１．６０超である場合、酸洗速度と層形成の良好なバランスを達成することができ、従って、そのような転換溶液が本発明において好ましい。

【００２５】

本発明の方法の工程（i）の第一転換工程における遊離フッ化物の好ましい供給源は、フッ化水素酸およびその水溶性塩、例えば、二フッ化アンモニウムおよびフッ化ナトリウム、並びに元素Ｚｒ、ＴｉおよびＳｉの複合フッ化物、特に元素Ｓｉの複合フッ

化物である。従って、本発明の第二の実施形態によるリン酸塩処理において、遊離フッ化物の供給源は、好ましくは、フッ化水素酸およびその水溶性塩、および／または元素Ｚｒ、ＴｉおよびＳｉの複合フッ化物から選択される。フッ化水素酸の塩は、６０℃における脱イオン水（$\kappa < 1\ \mu S\ cm^{-1}$）に対する溶解度が、Ｆとして計算される少なくとも１ｇ／Ｌである場合に、本発明の意味において水溶性である。

【００２６】

濯ぎ工程：

本発明による逐次的転換被覆法の工程（ii）における濯ぎ工程は、一方では、予備的湿式化学法の工程（i）から部材上に付着している可溶性残留物、粒子および活性成分を完全にまたは部分的に除去または希釈する役割を果たす。他方では、可溶性残留物の除去は、転換被覆に含まれる可溶性フッ化物種を特にもたらすはずであり、従って、酸化／水酸化ＺｒおよびＴｉ化合物の後続の不動態化析出と、第二転換工程における銅のセメンテーションのために、第一転換被覆をコンディショニングする。濯ぎ溶液は、析出により濯ぎ液と接触させる部材の金属表面によって単に消費される、金属または半金属元素をベースとする活性成分を実質的に含まなくてもよいことが見出された。従って、濯ぎ液は、単に都市用水または脱イオン水であってもよいし、必要に応じて、点欠陥でアクセス可能な金属表面のコンディショニングを最適化するための酸化還元活性化合物（「減極剤」）、または濯ぎ溶液との濡れ性を最適化するための非イオン性界面活性剤若しくはアニオン性界面活性剤などの付加的な界面活性化合物を更に含み得る濯ぎ液であってもよい。

【００２７】

従って、濯ぎ工程の目的を果たすためには、濯ぎ工程で供給される濯ぎ水溶液（II）が、転換水溶液（Ｉ）と比べて少なくとも５分の１以下、好ましくは少なくとも１０分の１以下、特に好ましくは少なくとも２０分の１以下、非常に特に好ましくは少なくとも５０分の１以下の、水に溶解した元素ＺｒおよびＴｉの化合物の濃度を有し、それぞれの場合に０．２５ｍｍｏｌ／ｋｇ未満、好ましくは０．１０ｍｍｏｌ／ｋｇ未満、特に好ましくは０．０５ｍｍｏｌ／ｋｇ未満の遊離フッ化物、および好ましくは０．１０ｍｍｏｌ／ｋｇ未満の水に溶解した元素ＺｒおよびＴｉの化合物を含むことが必須である。この場合、転換被覆中の可溶性フッ化物種の継続的な減少は、転換被覆と、水に溶解した元素ＺｒおよびＴｉの化合物を５倍、例えば１００倍超に希釈した濃度で含む濯ぎ溶液とを接触させることによっても達成できる。この濯ぎ工程は、濃度を５分の１に低減した、水に溶解した元素ＺｒおよびＴｉの化合物を少なくとも１つ含む濯ぎ溶液（II）を用いた、複数の直ちに逐次的な濯ぎ工程を、プロセス経済性の理由からは好ましくは３以下の濯ぎ工程を含む。

【００２８】

従って、酸化／水酸化ＺｒおよびＴｉ化合物の後続の不動態化析出と銅のセメンテーションのためのコンディショニングをもたらす濯ぎ工程で追求される目的に鑑みると、本発明では、濯ぎ工程の濯ぎ溶液（II）が、５０μｍｏｌ／ｋｇ未満の総量、好ましくは１５μｍｏｌ／ｋｇ未満の総量で、水に溶解した元素銅、ニッケルおよびコバルトの金属イオンを含むことが有利であり、従って好ましい。

【００２９】

本発明では、濯ぎ溶液のｐＨは５．０～１０．０の範囲である。しかし、アルカリ性濯ぎ溶液は、アルカリ性が第二転換工程に導入されるという点で不利であり得ることが見出されており、これは、酸性物質で再研磨することによって補わなければならず、更に活性成分の沈殿およびスラッジの形成を促進する。従って、本発明では、工程（ii）において、濯ぎ水溶液（II）、好ましくは少なくとも濯ぎ工程の最終濯ぎ工程の濯ぎ溶液が６．０超であるが９．５未満、特に好ましくは８．５未満のｐＨを有することが好ましい。

【００３０】

別の実施形態では、酸化／水酸化ＺｒおよびＴｉ化合物の後続の不動態化析出と、第二転換工程における銅のセメンテーションのための、第一転換層を備えた鋼および／または鉄の表面のコンディショニングが、金属表面での水素の生成を抑制する（「減極

剤」と称される）酸化還元活性化合物を濯ぎ溶液に加えるという事実によって促進されることが示され得た。従って、本発明の方法の好ましい実施形態では、工程（ii）の濯ぎ工程の濯ぎ水溶液（II）は、少なくとも０．１ｍｍｏｌ／ｋｇ、より好ましくは少なくとも０．５ｍｍｏｌ／ｋｇ、特に好ましくは少なくとも１ｍｍｏｌ／ｋｇであるが、好ましくは１０ｍｍｏｌ／ｋｇ以下、特に好ましくは６ｍｍｏｌ／ｋｇ以下の、硝酸イオン、亜硝酸イオン、ニトログアニジン、Ｎ－メチルモルホリンＮ－オキシド、遊離形態または結合形態の過酸化水素、遊離形態または結合形態のヒドロキシルアミン、および還元糖から選択される、好ましくは亜硝酸イオン、ニトログアニジン、遊離形態または結合形態のヒドロキシルアミン、および遊離形態または結合形態の過酸化水素から選択される、特に好ましくは亜硝酸イオンから選択される減極剤を更に含む。

【００３１】

既に説明したように、濯ぎ工程は、各濯ぎ溶液（II）が、５．０～１０．０の範囲のｐＨを有し、転換水溶液（I）と比べて少なくとも５分の１以下である、水に溶解した元素ＺｒおよびまたはＴｉの化合物の濃度を有し、０．２５ｍｍｏｌ／ｋｇ未満、好ましくは０．１０ｍｍｏｌ／ｋｇ未満、特に好ましくは０．０５ｍｍｏｌ／ｋｇ未満の遊離フッ化物を含むことが確実である場合、複数の逐次的な濯ぎ工程において実施され得る。好ましい実施形態では、工程（ii）の濯ぎ工程で供給される各濯ぎ溶液との接触は、浸漬および／または噴霧により行う。好ましくは浸漬をまず行い次いで噴霧を行う、浸漬および噴霧により行うことが好ましい。

【００３２】

第二転換工程：

既に説明した通り、第二転換工程でもたらされる部材の金属表面の転換は、主に酸化／水酸化ＺｒおよびまたはＴｉ化合物の後続の不動態化析出に役立つ。よって、プロセス経済性の理由から、また、プロセスウィンドウに確実に準拠するために、本発明の方法では、第二転換工程の転換溶液におけるＺｒおよびまたはＴｉの活性成分が比較的少ないことが、逐次的に形成された転換層の防食特性の最適化に有利であり得る。従って、工程（iii）の第二転換工程の転換溶液（III）において、水に溶解した元素ＺｒおよびまたはＴｉの化合物の割合が１．００ｍｍｏｌ／ｋｇ未満、好ましくは０．８０ｍｍｏｌ／ｋｇ未満、より好ましくは０．７０ｍｍｏｌ／ｋｇ未満、特に好ましくは０．６０ｍｍｏｌ／ｋｇ未満である、本発明の方法が好ましい。

【００３３】

第二転換工程において、遊離フッ化物の量は任意であり、注意すべきは、転換被覆に局所的な欠陥が生じるのを防ぐために、下流の転換工程を同時に媒染しすぎないように設定することである。それにもかかわらず、短いプロセス時間ウィンドウのためには、少量の遊離フッ化物は、銅イオンのセメンテーションと、酸化／水酸化ＺｒおよびまたはＴｉの促進された後続の不動態化析出に有用であり得る。従って、ＺｒおよびまたはＴｉ上の被覆の増加をサポートするために、工程（iii）の第二転換工程の転換溶液（III）において、遊離フッ化物の割合が３．００ｍｍｏｌ／ｋｇ未満、好ましくは２．５０ｍｍｏｌ／ｋｇ未満、特に好ましくは２．００ｍｍｏｌ／ｋｇ未満であるが、好ましくは少なくとも０．１ｍｍｏｌ／ｋｇ、より好ましくは少なくとも０．２ｍｍｏｌ／ｋｇであることが好ましい。本発明の方法の工程（i）の第二転換工程における遊離フッ化物の適当な供給源は、第一転換工程と関連して記載したものと同じである。

【００３４】

第二転換工程までに十分達成されていない防食および塗膜密着性は、転換溶液（III）に含まれる銅イオンの量によって最適化できる。工程（iii）の第二転換工程の転換溶液（III）に、好ましくは４０μｍｏｌ／ｋｇ超、特に好ましくは５０μｍｏｌ／ｋｇ超が含まれるべきであることが見出された。しかし、特に部材が亜鉛の表面で更に前処理されている場合、プロセス経済性の理由から、また、金属銅の大量セメンテーションを回避するため、５００μｍｏｌ／ｋｇ以下、特に好ましくは３００μｍｏｌ／ｋｇ以下、非常に特に好ましくは２００μｍｏｌ／ｋｇ以下の、水に溶解した銅イオンが転換溶液（II）に

含まれていることが好ましい。水に溶解した銅イオンの適当な供給源は、硝酸銅（$Cu(NO_3)_2$）、硫酸銅（$CuSO_4$）および酢酸銅（$Cu(CH_3COO)_2$）などの水溶性塩である。

【００３５】

方法の実施および基材：

本発明の方法の実施に関し、第一に第一転換層からの可溶性残留物の除去にとって、最後に元素ＺｒおよびＴｉの酸化／水酸化化合物の不動態化析出と銅のセメンテーションにとって、「ウェット・イン・ウェット」工程からの部材を、濯ぎ工程および第二転換工程の両方の工程に移動することが有利であることが見出された。本発明によれば、プロセス経済性の理由から、工程（ｉ）と（ｉｉｉ）の間に乾燥工程がない方法も好ましい。

【００３６】

本発明の方法の防食前処理は、元素ＺｒおよびＴｉの酸化／水酸化化合物をベースとする非晶質転換被覆を供給するための方法の実施に関し、これは、後続で適用される塗装システムにとって優れた塗膜密着性プライマーを提供する。従って、本発明では、中間濯ぎ工程を伴うが好ましくは中間乾燥工程を伴わない工程（ｉｉｉ）の後、部材の被覆を、塗装システム、好ましくは電着塗装、特に好ましくは陰極電着塗装を用いて行うことが好ましい。

【００３７】

本明細書では、濯ぎ工程は、前の湿式化学工程（ｉｉｉ）から部材に付着して持ち越された可溶性残留物、粒子および活性成分を、塗装される部材から完全に若しくは部分的に除去するためにもっぱら使用され、金属元素ベース若しくは半金属元素ベースの活性成分は、部材の金属表面と濯ぎ液とを接触させるだけで既に消費され、濯ぎ液自体には含まれない。従って、濯ぎ液は、単に都市用水または脱イオン水であってもよいし、必要に応じて、濯ぎ液との濡れ性を改善するための界面活性化合物を含む濯ぎ液であってもよい。界面活性化合物は、好ましくは、被覆を改善するために後続で電着塗装を行う場合は特に、アルコキシル化アルキルアルコールおよび／またはアルコキシル化脂肪アミンから選択される、非イオン性界面活性剤である。これは、エトキシル化および／またはプロポキシル化されたものであり、アルキレンオキシド単位の数は、合計で、好ましくは２０以下、より好ましくは１６以下であるが、より好ましくは少なくとも４、特に好ましくは少なくとも８であり、アルキル基は好ましくは少なくとも１０個の炭素原子、より好ましくは少なくとも１２個の炭素原子を有し、下記式：

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

［式中、M_lは、非イオン性界面活性剤の親油基のモル質量であり、Ｍは、非イオン性界面活性剤のモル質量である］

によって計算されるＨＬＤ値は１２～１６の範囲で実現される。

【００３８】

本発明における乾燥工程は、制御可能な技術的予備措置により、例えば熱の供給または有向の空気の供給によってもたらされる部材の乾燥である。

【００３９】

鋼および／または鉄の部材または表面と工程（ｉ）～（ｉｉｉ）の水溶液（Ｉ）～（ＩＩＩ）との接触は、本発明の方法の成功のためには選択的ではなく、例えば、浸漬、噴霧および噴射などの従来の方法が好ましい。同じことが、各処理工程における接触時間についても当てはまり、各々の場合、好ましくは１０～３００秒の範囲内である。接触時の転換溶液（Ｉ）～（ＩＩＩ）の温度は、好ましくは１０～６０℃、特に好ましくは２５～５５℃、非常に特に好ましくは３０～５０℃の範囲である。

【００４０】

部材に関し、本発明の方法が、異なった金属材料で構成された材料の直列の防食前処理に非常に適していることが見出された。直列の部材は、好ましくは鋼および／または鉄の表面に加えて亜鉛および／またはアルミニウムの表面も有する。本発明の方法における防食にその表面を付すことができる適当な金属材料は、鋼および鉄に加えて、亜鉛、電解（ＺＥ）、溶融亜鉛めっき（Ｚ）、合金亜鉛めっき（ＺＡ）、（ＺＦ）および（ＺＭ）および（Ｚ

Ｍ）、アルミニウム被覆（ＡＺ）、（ＡＳ）圧延鋼板、並びに軽金属のアルミニウム、マグネシウムおよびそれらの合金であり得る。

【実施例】

【００４１】

実施例

本発明による方法シーケンスの利点を、個々の鋼板（ＣＲＳ）の防食前処理および陰極電着塗装に基づいて以下で説明する。

【００４２】

Ⅰ．Henkel AG & KGaA社製の下記プロセス薬品からなる組成物（ｐＨ１０．５）を用いた噴霧適用による、５５℃、９０秒間のアルカリ脱脂

・２０ｇ／ＬのBonderite（登録商標）C-AK 2011

・１ｇ／ＬのBonderite（登録商標）C-AD 1270

Ⅱ．Henkel AG & KGaA社製の下記プロセス薬品からなる組成物（ｐＨ１１．０）を用いた浸漬適用による、５５℃、１２０秒間のアルカリ浄化

・２０ｇ／ＬのBonderite（登録商標）C-AK 2011

・１ｇ／ＬのBonderite（登録商標）C-AD 1270

Ⅲ．浸漬適用による脱イオン水（κ＜１μＳｃｍ$^{-1}$）での濯ぎ

Ⅳ．Henkel AG & KGaA社製の下記プロセス薬品からなる組成物（ｐＨ４．０）を用いた浸漬塗布による、３５℃、１２０秒間の第一転換工程：

６ｇ／ＬのBonderite（登録商標）M-NT 1800を含む変形（Ａ）は以下を与える：

・３０ｍｇ／ｋｇのＺｒ

・４ｍｇ／ｋｇの銅

・３４ｍｇ／ｋｇの遊離フッ化物

１６．６ｇ／ＬのBonderite（登録商標）M-AD 110、１５ｇ／ＬのBonderite（登録商標）M-NT 12001 MUを含む変形（Ｂ）は以下を与える：

・１５０ｍｇ／ｋｇのＺｒ

・４ｍｇ／ｋｇの銅

・３３ｍｇ／ｋｇの遊離フッ化物

Ⅴ．浸漬適用による脱イオン水（κ＜１μＳｃｍ$^{-1}$）での濯ぎ

【００４３】

Ⅵ．Henkel AG & KGaA社製の下記プロセス薬品からなる硝酸組成物（ｐＨ４．０）を用いた浸漬塗布による、３５℃、３０秒間の第二転換工程：

６ｇ／ＬのBonderite（登録商標）M-NT 1800を含む変形（Ａ）は以下を与える：

・３０ｍｇ／ｋｇのＺｒ

・４ｍｇ／ｋｇの銅

・２７ｍｇ／ｋｇの遊離フッ化物

３０．０ｇ／ＬのBonderite（登録商標）M-NT 1800を含む変形（Ｂ）は以下を与える：

・１５０ｍｇ／ｋｇのＺｒ

・４ｍｇ／ｋｇの銅

・２９ｍｇ／ｋｇの遊離フッ化物

２．５ｇ／ＬのBonderite（登録商標）M-PT 54 NCを含む変形（Ｃ）は以下を与える：

・１５０ｍｇ／ｋｇのＺｒ

・１７ｍｇ／ｋｇの遊離フッ化物

Ⅶ．浸漬適用における脱イオン水（κ＜１μＳｃｍ$^{-1}$）での濯ぎ

Ⅷ．圧縮空気を用いた乾燥

Ⅸ．乾燥フィルム厚？？ｇ／ｍ^{2}でのCathoGuard（登録商標）800（BASF Coatings AG）を用いた陰極浸漬被覆

【００４４】

遊離フッ化物の割合は、重フッ化アンモニウム水溶液により調整し、ｐＨは重炭酸アンモニウムにより調整した。

【００４５】

次いで、前処理し、電着塗装したシートを、ＶＷ ＰＶ １２１０交互気候試験に従った３０サイクルにわたり６週間エージングし、エージング後のスクライブ剥離を測定した。

【００４６】

その結果、本発明による方法は、中間濯ぎ工程を行わない２段階の転換処理と比べて、防食の顕著な改善をもたらすことが明らかである（表１：Ｖ３対Ｅ１）。第二転換工程における銅イオンの存在もまた、十分な防食に重要である（表１：Ｖ４対Ｅ２）。また、第二転換工程におけるＺｒの１０ｍｇ／ｍ^{2}未満の層重量の増加、または水に溶解した第二転換工程における元素Ｚｒの化合物の含有量が、電着後の腐食性剥離の防止に有利であることが証明されている（表１：Ｅ３対Ｅ４およびＥ１対Ｅ２）。

【００４７】

表１

Ex.	方法ｼｰｹﾝｽ (I-II-III-----VII-VIII-IX)	交互気候試験		工程…後の総重量*(mg/m^2)			
				(IV)		(VI)	
		U/2[1](mm)	石衝突[2](K)	Zr	Cu	Zr	Cu
V1	IV(A)	1.20	3	28	8	–	–
V2	IV(B)	1.25	3	35	30	–	–
V3	IV(A)-VI(A)	1.25	3	28	8	2	1
V4	IV(A)-V-VI(C)	1.40	3.5	28	8	16	–
V5	IV(B)-V-VI(C)	1.45	3.5	35	30	18	–
E1	IV(A)-V-VI(A)	0.80	2.5-3	28	8	4	1
E2	IV(A)-V-VI(B)	1.10	3	28	8	10	4
E3	IV(B)-V-VI(A)	0.90	2.5	35	30	2	0
E4	IV(B)-V-VI(B)	1.20	3	35	30	11	5

1　DIN EN ISO 4628-8に従った腐食および剥離

2　DIN EN ISO 20567-1に従った石衝突試験

＊　転換工程後の濯ぎ直後の板状金属部分を圧縮空気乾燥した後、蛍光X線分析装置（Thermo Fisher Scientific、Niton(登録商標)XL3t 900）を用いて測定

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2022/068099

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 22/34(1985.01)i; ***C23C 22/73***(1985.01)i; ***C23C 22/76***(1985.01)i; ***C25D 13/20***(1974.07)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C; C25D

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2021071574 A1 (PPG IND OHIO INC [US]) 15 April 2021 (2021-04-15)	1-6,9,10,13,14
Y	example 14	8
A	tables 2, 3, 6, 22	7
	paragraph [0073]	
Y	US 2013230425 A1 (DECHANT JAMES A [US] ET AL) 05 September 2013 (2013-09-05)	8
A	paragraph [0091] - paragraph [0093]	1-7,9,10,13,14
A	US 2004129346 A1 (KOLBERG THOMAS [DE] ET AL) 08 July 2004 (2004-07-08)	1-10,13,14
	example B15	
	paragraph [0125] - paragraph [0132]	
	claims 28-31	
A	EP 2649219 B1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 14 April 2021 (2021-04-14)	1-10,13,14
	tables 1, 2	
	example 1	

☐ 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	Date of mailing of the international search report
10 January 2023	**18 January 2023**
Name and mailing address of the ISA/EP **European Patent Office** **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	Authorized officer **Fodor, Anna** Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2022/068099

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. Claims: 2-6, 9, 10, 13, 14 (in full); 1 (in part)
Method for the anti-corrosion pre-treatment of a plurality of components in series, in which the components of the series are at least partially composed of iron and/or steel, and in which the components of the series each undergo the successive method steps i) - iii), wherein at least the surfaces of iron and/or steel of the components are successively brought into contact with the respectively provided aqueous solutions (i)-(iii): i) first conversion stage providing an aqueous conversion solution (I) having a pH value in the range from 2.5 to 5.0 and containing at least 0.10 mmol/kg of compounds of the elements Zr and/or Ti dissolved in water and free fluoride; ii) rinsing stage providing an aqueous rinsing solution (II) having a pH value in the range from 5.0 to 10.0 and having a concentration of compounds of the elements Zr and/or Ti dissolved in water, wherein the concentration is reduced by at least a factor of 5 compared to the aqueous conversion solution (I), and containing less than 0.25 mmol/kg of free fluoride; iii) second conversion stage providing an aqueous conversion solution (III) having a pH value in the range from 2.5 to 5.0 and containing at least 0.10 mmol/kg of compounds of the elements Zr and/or Ti dissolved in water and at least 15 ?umol/kg of copper ions dissolved in water.

2. Claims: 7, 8 (in full); 1 (in part)
Method for the anti-corrosion pre-treatment of a plurality of components in series, wherein, in the conversion solution (III) of the second conversion stage in method step iii), the fraction of compounds of the elements Zr and/or Ti dissolved in water is smaller than 1.00 mmol/kg, preferably smaller than 0.80 mmol/kg, more preferably smaller than 0.70 mmol/kg, particularly preferably smaller than 0.60 mmol/kg and/or the fraction of free fluoride is smaller than 3.00 mmol/kg, preferably smaller than 2.50 mmol/kg, more preferably smaller than 2.00 mmol/kg, but preferably at least 0.01 mmol/kg, particularly preferably at least 0.2 mmol/kg.

3. Claims: 11 (in full); 1 (in part)
Method for the anti-corrosion pre-treatment of a plurality of components in series, wherein the aqueous rinsing solution (ii) of the rinsing stage in method step ii) contains in addition at least 0.1 mmol/kg of a depolarizer selected from nitrate ions, nitrite ions, nitroguanidine, N-methylmorpholin-N-oxide, hydrogen peroxide in free or bound form, hydroxylamine in free or bound form, reducing sugars.

4. Claims: 12 (in full); 1 (in part)
Method for the anti-corrosion pre-treatment of a plurality of components in series, wherein the aqueous conversion solutions of the conversion stages in method steps i) and iii) each have a pH value of more than 3.0, preferably more than 3.5, particularly preferably more than 4.0, but preferably less than 4.5.

5. Claims: 15 (in full); 1 (in part)
Method for the anti-corrosion pre-treatment of a plurality of components in series, in which the components of the series have also surfaces of zinc and/or aluminum in addition to the surfaces of steel and/or iron.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2022/068099

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☑ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.: **7, 8 (in full); 1 (in part)**

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☑ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2022/068099

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2021071574 A1	15 April 2021	BR 112022006652 A2	12 July 2022
		CN 114502772 A	13 May 2022
		EP 4041937 A1	17 August 2022
		KR 20220078673 A	10 June 2022
		WO 2021071574 A1	15 April 2021
US 2013230425 A1	05 September 2013	US 2013230425 A1	05 September 2013
		WO 2013033372 A1	07 March 2013
US 2004129346 A1	08 July 2004	AT 422564 T	15 February 2009
		AU 2002235928 A1	19 September 2002
		CA 2440151 A1	12 September 2002
		DE 10110834 A1	10 October 2002
		EP 1390564 A2	25 February 2004
		JP 4201600 B2	24 December 2008
		JP 2004527654 A	09 September 2004
		US 2004129346 A1	08 July 2004
		WO 02070782 A2	12 September 2002
EP 2649219 B1	14 April 2021	BR 112013016613 A2	10 October 2017
		CA 2819524 A1	14 June 2012
		CN 103249867 A	14 August 2013
		EP 2649219 A2	16 October 2013
		ES 2872342 T3	02 November 2021
		JP 2014504333 A	20 February 2014
		KR 20130126658 A	20 November 2013
		WO 2012078788 A2	14 June 2012

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2015)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2022/068099

Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. ☒ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
7, 8(vollständig); 1(teilweise)

4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung;; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

☐ Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchengebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.

☐ Die zusätzlichen Recherchengebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.

☒ Die Zahlung der zusätzlichen Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2022/068099

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C23C22/34 C23C22/73 C23C22/76 C25D13/20
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C23C C25D

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2021/071574 A1 (PPG IND OHIO INC [US]) 15. April 2021 (2021-04-15)	1-6,9, 10,13,14
Y	Beispiel 14	8
A	Tabellen 2, 3, 6, 22 Absatz [0073] -----	7
Y	US 2013/230425 A1 (DECHANT JAMES A [US] ET AL) 5. September 2013 (2013-09-05)	8
A	Absatz [0091] - Absatz [0093] -----	1-7,9, 10,13,14
A	US 2004/129346 A1 (KOLBERG THOMAS [DE] ET AL) 8. Juli 2004 (2004-07-08) Beispiel B15 Absatz [0125] - Absatz [0132] Ansprüche 28-31 ----- -/--	1-10,13, 14

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

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

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
10. Januar 2023	18/01/2023

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

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2022/068099

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 2 649 219 B1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 14. April 2021 (2021-04-14) Tabellen 1, 2 Beispiel 1 -----	1-10,13, 14

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2022/068099

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2021071574 A1	15-04-2021	BR 112022006652 A2	12-07-2022
		CN 114502772 A	13-05-2022
		EP 4041937 A1	17-08-2022
		KR 20220078673 A	10-06-2022
		WO 2021071574 A1	15-04-2021
US 2013230425 A1	05-09-2013	US 2013230425 A1	05-09-2013
		WO 2013033372 A1	07-03-2013
US 2004129346 A1	08-07-2004	AT 422564 T	15-02-2009
		AU 2002235928 A1	19-09-2002
		CA 2440151 A1	12-09-2002
		DE 10110834 A1	10-10-2002
		EP 1390564 A2	25-02-2004
		JP 4201600 B2	24-12-2008
		JP 2004527654 A	09-09-2004
		US 2004129346 A1	08-07-2004
		WO 02070782 A2	12-09-2002
EP 2649219 B1	14-04-2021	BR 112013016613 A2	10-10-2017
		CA 2819524 A1	14-06-2012
		CN 103249867 A	14-08-2013
		EP 2649219 A2	16-10-2013
		ES 2872342 T3	02-11-2021
		JP 2014504333 A	20-02-2014
		KR 20130126658 A	20-11-2013
		WO 2012078788 A2	14-06-2012

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (April 2005)

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2022/068099

WEITERE ANGABEN PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 2-6, 9, 10, 13, 14(vollständig); 1(teilweise)

Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen in Serie, bei dem die Bauteile der Serie zumindest teilweise zusammengesetzt sind aus Eisen und/oder Stahl und bei dem die Bauteile der Serie jeweils die aufeinander folgenden Verfahrensschritte i) - iii) durchlaufen und dabei zumindest die Oberflächen von Eisen und/oder Stahl der Bauteile mit den jeweils bereitgestellten wässrigen Lösungen (i)-(iii) nacheinander in Kontakt gebracht werden:i) Erste Konversionsstufe bereitstellend eine wässrige Konversionslösung (I), die einen pH-Wert im Bereich von 2,5 bis 5,0 aufweist, enthaltend mindestens 0,10 mmol/kg an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti sowie freies Fluorid;ii) Spülstufe bereitstellend eine wässrige Spüllösung (II), die einen pH-Wert im Bereich von 5,0 bis 10,0 und eine im Vergleich zur wässrigen Konversionslösung (I) mindestens um den Faktor 5 reduzierte Konzentration an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti aufweist und die weniger als 0,25 mmol/kg an freiem Fluorid enthält;iii) Zweite Konversionsstufe bereitstellend eine wässrige Konversionslösung (III), die einen pH-Wert im Bereich von 2,5 bis 5,0 aufweist, enthaltend mindestens 0,10 mmol/kg an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti sowie mindestens 15 ?mol/kg an in Wasser gelösten Kupfer-Ionen.

---

2. Ansprüche: 7, 8(vollständig); 1(teilweise)

Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen in Serie, wobei in der Konversionslösung (III) der zweiten Konversionsstufe im Verfahrensschritt iii) der Anteil an in Wasser gelösten Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti kleiner ist als 1,00 mmol/kg, vorzugweise kleiner ist als 0,80 mmol/kg, besonders bevorzugt kleiner ist als 0,70 mmol/kg, insbesondere bevorzugt kleiner ist als 0,60 mmol/kg und/oder der Anteil an freiem Fluorid kleiner als 3,00 mmol/kg ist, vorzugsweise kleiner als 2,50 mmol/kg ist, besonders bevorzugt kleiner als 2,00 mmol/kg ist, jedoch vorzugsweise mindestens 0,1 mmol/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,2 mmol/kg beträgt.

---

3. Ansprüche: 11(vollständig); 1(teilweise)

Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen in Serie, wobei die wässrige Spüllösung (ii) der Spülstufe im Verfahrensschritt (ii)

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2022/068099

WEITERE ANGABEN PCT/ISA/ 210

zusätzlich mindestens 0,1 mmol/kg, eines Depolarisators ausgewählt aus Nitrat-Ionen, Nitrit-Ionen, Nitroguanidin, N-Methylmorpholin-N-oxid, Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form, Hydroxylamin in freier oder gebundener Form, reduzierenden Zuckern enthält.

---

4. Ansprüche: 12(vollständig); 1(teilweise)

Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen in Serie, wobei die wässrigen Konversionslösungen der Konversionsstufen in den Verfahrensschritten (i) und (iii) jeweils einen pH-Wert oberhalb von 3,0, vorzugsweise oberhalb von 3,5, besonders bevorzugt oberhalb von 4,0, jedoch vorzugsweise unterhalb von 4,5 aufweisen.

---

5. Ansprüche: 15(vollständig); 1(teilweise)

Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen in Serie, wobei die Bauteile der Serie neben den Oberflächen von Stahl und/oder Eisen auch Oberflächen von Zink und/oder Aluminium aufweisen.

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,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,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

ドイツ４７８７７ヴィリヒ、クレーフェルダー・シュトラーセ２２１

(72)発明者　ピラレク，フランク－オリヴァー

ドイツ５０１２７ベルクハイム、シュロス・フレンス０

(72)発明者　レサノ アルタレホ，フェルナンド ホセ

ドイツ４０５９７デュッセルドルフ、ベンラーター・シュロスアレー１９

(72)発明者　ヴァプナー，クリストフ

ドイツ４０５８９デュッセルドルフ、アム・ネットヒェスフェルト４６

(72)発明者　ジンヴェル，ゼバスティアン

ドイツ４０２３９デュッセルドルフ、ホンペッシュシュトラーセ２

Ｆターム（参考）　4K026　AA02 AA07 AA09 AA22 BA08 BB06 BB08 CA13 CA18 CA28
DA02 DA03