

(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

8. Dezember 2016 (08.12.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2016/193004 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C23C 22/48 (2006.01) C23C 22/78 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01) C23F 11/14 (2006.01)

C23C 22/50 (2006.01) C23F 11/16 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/061208

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Mai 2016 (19.05.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102015209909.1 29. Mai 2015 (29.05.2015) DE

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

(72) Erfinder: MURNAGHAN, Kevin D.; Friedrichstrasse 87,
40217 Düsseldorf (DE). MAAS, Michiel Gerard; Marc-
Chagall-Str. 42, 40477 Düsseldorf (DE). CORNEN,
Sophie; Steinhauerstrasse 20, 40597 Düsseldorf (DE).
KINSHECK, Isabel; Dürerstraße 61, 42781 Haan (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: CONDITIONING PRIOR TO A CONVERSION TREATMENT OF METAL SURFACES

(54) Bezeichnung : KONDITIONIERUNG VOR EINER KONVERSIONSBHANDLUNG VON METALLOBERFLÄCHEN

(57) Abstract: The invention relates to a multi-step process for the anti-corrosive pretreatment of components which consist of metallic materials. The components are first subjected to a conditioning wet-chemical treatment with an aqueous composition (A) that contains a conditioner and then to an additional wet-chemical treatment based on water-soluble compounds of the elements Zr, Ti and/or Si, in the course of which treatment a corresponding conversion of the surfaces of the metallic materials takes place, said treatment providing an anti-corrosive primer for additionally applied organic coatings.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein mehrstufiges Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung von aus metallischen Werkstoffen gefertigten Bauteilen, bei dem auf eine konditionierende nasschemische Behandlung mit einer wässrigen Zusammensetzung (A) enthaltend einen Konditionierer eine weitere nasschemische Behandlung auf Basis wasserlöslicher Verbindungen der Elemente Zr, Ti und/oder Si folgt, in deren Verlauf eine entsprechende Konversion der Oberflächen der metallischen Werkstoffe stattfindet, die einen korrosionsschützenden Haftgrund für zusätzlich aufgebrachte organische Beschichtungen vermittelt.



WO 2016/193004 A1

Konditionierung vor einer Konversionsbehandlung von Metalloberflächen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein mehrstufiges Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung von aus metallischen Werkstoffen gefertigten Bauteilen, bei dem auf eine konditionierende nasschemische Behandlung mit einer wässrigen Zusammensetzung (A) enthaltend einen Konditionierer eine weitere nasschemische Behandlung auf Basis wasserlöslicher Verbindungen der Elemente Zr, Ti und/oder Si folgt, in deren Verlauf eine entsprechende Konversion der Oberflächen der metallischen Werkstoffe stattfindet, die einen korrosionsschützenden Haftgrund für zusätzlich aufgebraute organische Beschichtungen vermittelt.

Die Konversionsbehandlung metallischer Oberflächen zur Bereitstellung eines vor Korrosion schützenden Überzuges auf Basis wässriger Zusammensetzungen enthaltend wasserlösliche Verbindungen der Elemente Zr, Ti und/oder Si ist ein in der Patentliteratur extensiv beschriebenes technisches Gebiet. Zur Verbesserung der Eigenschaftsprofils derartiger Konversionsbehandlungen hinsichtlich Korrosionsschutz und Vermittlung einer hinreichenden Lackhaftung sind vielfältige Varianten einer solchen Metallvorbehandlung bekannt, die entweder auf die Zusammensetzung der die Konversion bewirkenden Agentien abzielen oder auf im unmittelbaren Kontext der Konversionsbehandlung weitere nasschemische Behandlungsschritte zurückgreifen.

Die EP 1 455 002 A1 beschreibt beispielsweise, dass es für Konversionsbehandlung mittels zuvor beschriebener Zusammensetzungen, die zusätzlich Fluorid-Ionen als komplexierendes und die Metalloberflächen beizendes Agens enthalten, vorteilhaft ist, wenn zur Reduzierung des Fluorid-Anteils in der Konversionsschicht der eigentlichen nasschemischen Behandlung eine wässrige Spüle enthaltend basisch reagierende Verbindungen unmittelbar nachfolgt oder ein Trocknungsschritt nachgelagert ist. Alternativ dient der Reduzierung des Fluorid-Gehaltes in der Konversionsschicht der Zusatz bestimmter Kationen ausgewählt aus Calcium, Magnesium, Zink, Kupfer oder aus Silizium enthaltenden Verbindungen zur die Konversion der Oberfläche herbeiführenden Zusammensetzung.

Bezüglich weiterer Anpassungen des Verfahrensablaufs bei der Verwendung von Fluorid-Ionen und wasserlösliche Verbindungen der Elemente Zr und/oder Ti enthaltenden Agentien zur Konversionsbehandlung lehrt die WO 2011012443 A1 eine nachgelagerte wässrige Spüle enthaltend organische Verbindungen, die aromatische Heterozyklen mit zumindest einem Stickstoff-Heteroatom aufweisen.

Gegenüber diesem Stand der Technik bestand die Aufgabe, die korrosionsschützende Eigenschaften von Konversionsschichten auf verschiedenen Metallsubstraten erhältlich durch Vorbehandeln mit Zusammensetzungen wasserlöslicher Verbindungen der Elemente Zr, Ti und/oder Si weiter zu vereinheitlichen und insbesondere auf den Stahloberflächen zu verbessern. Hierbei sollen insbesondere die durchschnittlichen Unterwanderungswerte in der korrosiven Delamination nach Lackschichtaufbau verbessert werden. In einem Teilaspekt soll die Vorbehandlung aus umwelthygienischen Gründen weitestgehend ohne die Anwesenheit von Fluoriden erfolgen. Eine Vorbehandlungsmethode nach der vorliegenden Erfindung muss daher, um diesen Teilaspekt verwirklichen zu können, auch in Abwesenheit von Fluoriden eine homogene und vollständige Konversion der sogenannten „freien Metalloberfläche“ also der entfetteten, gereinigten und lediglich die natürliche Oxidschicht aufweisenden Metalloberfläche bewirken. Weiterhin soll bei identischen Verfahrensbedingungen eine geringe Varianz in der Konversionsschicht resultieren, also verfahrenstechnisch eine bestimmte Konversion zuverlässig erzielt werden können. Hinsichtlich der Anwendung auf verschiedenen Metallsubstraten ist insbesondere eine optimale Korrosionsschutzwirkung von solchen Verbundkonstruktionen mittels einer entsprechenden nasschemischen Vorbehandlung erwünscht, die neben Oberflächen des Werkstoffes Eisen und/oder Stahl auch Oberflächen zumindest eines der Werkstoffe Zink, verzinkter Stahl und/oder Aluminium aufweisen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein mehrstufiges Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung von zumindest teilweise aus metallischen Werkstoffen gefertigten Bauteilen, bei dem zunächst

- i) zumindest ein Teil der Oberflächen des Bauteils, die von den metallischen Werkstoffen gebildet werden, mit einer wässrigen Zusammensetzung (A) enthaltend einen Konditionierer, der eine Quelle für Anionen ausgewählt aus Monoalkylsulfaten, und/oder Monoalkylsulfonaten darstellt,

und anschließend

ii) zumindest derselbe Teil der Oberflächen des Bauteils, die von den metallischen Werkstoffen gebildet werden, mit oder ohne dazwischenliegendem Spül- und/oder Trocknungsschritt mit einer wässrigen Zusammensetzung (B) enthaltend ein oder mehrere wasserlösliche Verbindungen der Elemente Zr, Ti und/oder Si in Kontakt gebracht wird.

Die gemäß vorliegender Erfindung behandelten Bauteile können alle beliebig geformten und ausgestalteten räumlichen Gebilde sein, die einem Fabrikationsprozess entstammen, insbesondere auch Halbzeuge wie Bänder, Bleche, Stangen, Rohre, etc. und Verbundkonstruktionen zusammengefügt aus vorgenannten Halbzeugen.

Erfindungsgemäß wird im ersten Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Behandlung mit der wässrigen Zusammensetzung (A) enthaltend den Konditionierer durchgeführt. Diese Behandlung bewirkt, dass im Zuge der nasschemischen Behandlung mit einer wässrigen Zusammensetzung (B) eine hinreichende und homogene Schichtauflage bezüglich der Elemente Zr, Ti und/oder Si erzielt wird, so dass eine Konversion der Metalloberflächen des Bauteils effektiv vollzogen wird, die einen potentiell guten Lackhaftgrund bereitstellt. Insbesondere auf Stahloberflächen wird im Zuge des erfindungsgemäßen Verfahrens eine reproduzierbare Schichtauflage bezüglich der Elemente Zr, Ti und/oder Si erzielt, die die Grundlage für eine effektive Unterdrückung der korrosiven Unterwanderung an Defekten in einer zusätzlich aufgetragenen Lackbeschichtung darstellt.

Insoweit vorliegend im Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens von der Anwesenheit eines Konditionierers die Rede ist, so sind ausschließlich solche chemische Verbindungen umfasst, die in Wasser in Anionen ausgewählt aus Monoalkylsulfaten und/oder Monoalkylsulfonaten zu dissoziieren vermögen oder selbige Anionen in die wässrige Phase abgeben können und somit eine Quelle für diese Anionen darstellen. Der in der wässrigen Zusammensetzung (A) im Schritt i) enthaltene Konditionierer liegt daher vorzugsweise in Wasser gelöst und/oder dispergiert vor. Ein im Sinne der Erfindung in Wasser gelöster oder dispergierter Konditionierer nimmt in der wässrigen Phase einen mittleren Teilchendurchmesser von weniger als 1 µm ein. Der mittlere

Teilchendurchmesser kann dabei gemäß ISO 13320:2009 mittels Laserlichtbeugung aus kumulativen Partikelgrößenverteilungen als sogenannter D50-Wert unmittelbar in der wässrigen Zusammensetzung (A) bei 20 °C bestimmt werden.

Der Konditionierer ist in der wässrigen Zusammensetzung (A) vorzugsweise ausgewählt aus Salzen von Monoalkylsulfaten und/oder Monoalkylsulfonaten, besonders bevorzugt aus Salzen von Monoalkylsulfaten, jeweils vorzugsweise mit nicht mehr als 5 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, und besonders bevorzugt ausgewählt aus Salzen von Methylsulfat und/oder Ethylsulfat sowie den entsprechenden Säuren. Bevorzugte Salze sind insbesondere Salze der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle sowie das entsprechende Ammoniumsalz und/oder Salze quartärer organischer Amine, insbesondere bevorzugt sind die entsprechenden Salze quartärer organischer Amine.

Ferner hat sich herausgestellt, dass es erfindungsgemäß generell vorteilhaft ist, wenn der Anteil des Konditionierers berechnet als äquivalente Menge an SO_4 vorzugsweise zumindest 0,05 g/kg, besonders bevorzugt zumindest 0,2 g/kg, insbesondere bevorzugt zumindest 0,4 g/kg beträgt, jedoch vorzugsweise nicht größer als 5 g/kg, besonders bevorzugt nicht größer als 3 g/kg jeweils bezogen auf die wässrige Zusammensetzung (A) ist. Oberhalb von 5 g/kg wird, auch wenn der Konditionierung im Schritt i) ein Spülschritt folgt, keine weitere Erhöhung oder Vergleichmäßigung der Konversionsschichtbildung im Schritt ii) bewirkt, so dass jede darüberhinausgehende Menge des Konditionierers im erfindungsgemäßen Verfahren unwirtschaftlich eingesetzt wäre.

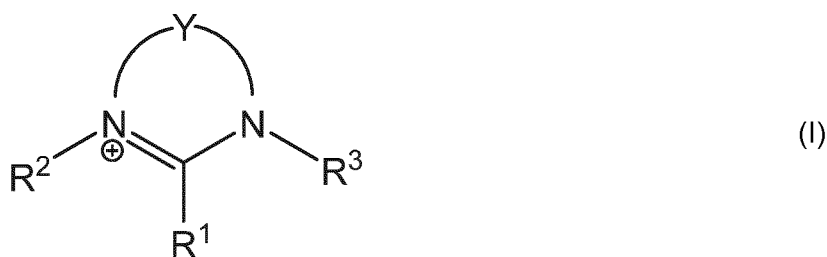
Die Anwesenheit von quartären organischen Aminen erhöht überraschenderweise die Eignung der im Schritt ii) aufgetragenen Konversionsbeschichtung ein guter Lackhaftgrund zu sein. Außerdem wird im Schritt ii) eine weitere Beschleunigung der Konversionsschichtbildung beobachtet, die für einen guten Korrosionsschutz erforderlich ist. Konsequenterweise enthält die wässrige Zusammensetzung (A) im Schritt i) in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zumindest auch ein quartäres organisches Amin. Ein quartäres organisches Amin enthält im Kontext der vorliegenden Erfindung zumindest ein Stickstoffatom, das ausschließlich kovalente Bindungen mit Kohlenstoffatomen aufweist und daher eine permanente positive Ladung besitzt. In diesem Zusammenhang hat es sich als bevorzugt herausgestellt, wenn das

quartäre organische Amin zugleich der kationogene Bestandteil des Konditionierers ist, selbiger damit sowohl Quelle für das Monoalkylsulfat-Anion und/oder Monoalkylsulfonat-Anion als auch Quelle für das die korrosive Enthaftung unterdrückende quartäre organische Amin ist und die Ionenfracht in der wässrigen Zusammensetzung (A) somit auf ein Minimum reduziert werden kann.

Die quartären organischen Amine können auch struktureller Bestandteil polymerer Verbindungen sein, obwohl im Kontext der vorliegenden Verbindung bevorzugt solche quartären organischen Amine in der wässrigen Zusammensetzung enthalten sind, deren gewichtsmittlere Molmasse M_w kleiner als 5.000 g/mol ist.

Weiterhin hat sich gezeigt, dass insbesondere Heterozyklen mit zumindest einem Stickstoff-Heteroatom, das ausschließlich kovalente Bindungen mit Kohlenstoffatomen aufweist, geeignete quartäre organische Amine darstellen, so dass diese in einem erfindungsgemäßen Verfahren als Bestandteil der wässrigen Zusammensetzung (A) bevorzugt sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist ein in der wässrigen Zusammensetzung (A) enthaltenes quartäres organisches Amin ein Heterozyklus mit zumindest einem Stickstoff-Heteroatom folgender Strukturformel (I):



mit den Resten R^1 , R^2 und R^3 , die jeweils ausgewählt sind aus Wasserstoff, verzweigten oder unverzweigten Aliphaten mit nicht mehr als 6 Kohlenstoffatomen oder dem Rest $-(CR^4R^4)_x-[Z(R^4)_{(p-1)}-(CR^4R^4)_y]_n-Z(R^4)_p$, wobei Z jeweils ausgewählt ist aus Sauerstoff oder Stickstoff und p für den Fall, dass Z Stickstoff ist, den Wert 2 annimmt und anderenfalls gleich 1 ist und x und y jeweils natürliche Zahlen von 1 bis 4 und n ebenfalls

eine natürliche Zahl von 0 bis 4 ist und R^4 ausgewählt ist aus Wasserstoff oder verzweigten oder unverzweigten Aliphaten mit nicht mehr als 6 Kohlenstoffatomen, mit der Maßgabe, dass zumindest einer der Reste R^2 oder R^3 nicht ausgewählt ist aus Wasserstoff;

mit Y als ringkonstituierenden divalenten Rest, der nicht mehr als 5 Brückenatome aufweist, wobei nicht mehr als ein von Kohlenstoffatomen verschiedenes Heterobrückenatom ausgewählt aus Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel Brückenatom sein kann und die Kohlenstoffatome wiederum unabhängig voneinander mit Resten R^1 oder solchen Resten substituiert vorliegen, über die eine Anellierung aromatischer Homocyclen mit nicht mehr als 6 Kohlenstoffatomen realisiert ist.

Grundsätzlich hat sich als vorteilhaft erwiesen, dass das quartäre organische Amin durch solche Heterozyklen vertreten wird, die das Grundgerüst des Imidazols, Imidazolins, Pyrimidins, Purins und/oder Chinazolins aufweisen. In diesem Zusammenhang ist demnach bevorzugt, dass der Heterozyklus gemäß der Strukturformel (I) als ringkonstituierenden divalenten Rest Y solche Substituenten aufweist, die ausgewählt sind aus Ethylen, Ethendiyl, 1,3-Propandiyl, 1,3-Propendiyl, 1,4-Butandiyl, 1,4-Butendiyl, 1,4-Butadiendiyl, $-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{CH}_2-\text{NH}-$, (N,N-dimethylen)amin, (N-methylen-N-methylyliden)amin, besonders bevorzugt aus Ethendiyl, 1,4-Butadiendiyl, $-\text{C}=\text{N}-$ oder (N-methylen-N-methylyliden)amin, ganz besonders bevorzugt aus Ethendiyl oder $-\text{C}=\text{N}-$ und insbesondere bevorzugt aus Ethendiyl, wobei jeweils kovalent an Kohlenstoffatome gebundener Wasserstoff substituiert sein kann durch die übrigen Vertreter des Restes R^1 gemäß der allgemeinen Strukturformel (I).

Als besonders vorteilhaft haben sich solche quartären organischen Amine erwiesen, die ausgewählt ist aus 1,2,3-Trimethylimidazolium, 1-Methyl-3-methylimidazolium, 1-Ethyl-3-methylimidazolium, 1-Isopropyl-3-methylimidazolium, 1-Propyl-3-methylimidazolium, 1-(n-butyl)-3-methylimidazolium, 1-(Isobutyl)-3-methylimidazolium, 1-Methoxy-3-methylimidazolium, 1-Ethoxy-3-methylimidazolium, 1-Propoxy-3-methylimidazolium, besonders bevorzugt aus 1,2,3-Trimethylimidazolium.

Als Gegenion zum quartären organischen Amin kommen, wie bereits zuvor erörtert, insbesondere die Anionen in Betracht, für die der Konditionierer eine Quelle darstellen soll, sprich Anionen ausgewählt aus Monoalkylsulfaten und Monoalkylsulfonaten sowie die hierzu weiter bevorzugten Vertreter, die bereits im Kontext des Konditionierers spezifiziert wurden, und daher auch in diesem Aspekt der vorliegenden Erfindung bevorzugt sind.

Erfindungsgemäß ist es generell vorteilhaft, wenn der Anteil des quartären organischenamins an der wässrigen Zusammensetzung (A) zumindest 0,05 g/kg, vorzugsweise zumindest 0,2 g/kg, besonders bevorzugt zumindest 0,4 g/kg beträgt, jedoch vorzugsweise nicht größer als 5 g/kg, besonders bevorzugt nicht größer als 10 g/kg ist. Oberhalb von 10 g/kg wird, auch wenn der Konditionierung im Schritt i) ein Spülschritt folgt, keine weitere Unterdrückung der korrosiven Enthftung nach Lackaufbau beobachtet, so dass jede darüberhinausgehende Menge des quartären organischenamins im erfindungsgemäßen Verfahren unwirtschaftlich eingesetzt wäre.

Der pH-Wert der wässrigen Zusammensetzung (A) im Schritt i) kann weitestgehend frei gewählt werden und liegt üblicherweise im Bereich von 2 bis 14, vorzugsweise oberhalb von 3,0, besonders bevorzugt oberhalb von 4,0, insbesondere bevorzugt oberhalb von 5,0, jedoch vorzugsweise unterhalb von 12,0, besonders bevorzugt unterhalb von 10,0 und insbesondere bevorzugt unterhalb von 8,0.

Die wässrige Zusammensetzung (A) kann erfindungsgemäß weitere Komponenten enthalten. Neben den pH-Wert regulierenden Substanzen können dies auch oberflächenaktive Substanzen sein, deren Einsatz in einer Zusammensetzung (A) mit reinigender Wirkung bevorzugt ist.

Darüber hinaus kann es vorteilhaft für die Behandlung von Bauteilen sein, die Oberflächen der Werkstoffe Zink und/oder verzinkten Stahl aufweisen, dass die wässrige Zusammensetzung (A) zusätzlich eine Menge an Eisen-Ionen enthält, die bei Kontakt mit den Zinkoberflächen dort eine dünne Schichtauflage an Eisen bewirkt und so zusätzlich zur Vereinheitlichung des Korrosionsschutzes beiträgt, der im erfindungsgemäßen Verfahren insbesondere für Oberflächen des Werkstoffes Eisen zugänglich ist. Eine

solche Vereisung kann gemäß der Lehre der WO 2008135478 A1 im sauren Milieu vorzugsweise in Anwesenheit eines Reduktionsmittels oder gemäß der Lehre der WO 2011098322 A1 im alkalischen Milieu vorzugsweise in Anwesenheit von Komplexbildnern und Phosphat-Ionen erfolgen.

Jedoch ist es bevorzugt, wenn die wässrige Zusammensetzung (A) im Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens insgesamt weniger als 0,5 g/kg, besonders bevorzugt weniger als 0,1 g/kg, insbesondere bevorzugt weniger als 0,05 g/kg an gelösten und/oder dispergierten organischen Polymeren enthält, die keine quartären organischen Amine, wie zuvor im Zusammenhang mit den sich positiv auf die Unterbindung der korrosiven Enthaftung auswirkenden quartären organischen Aminen beschrieben, darstellen. Hierdurch wird gewährleistet, dass die Wechselwirkung derartiger Polymere mit den Oberflächen der metallischen Werkstoffe des Bauteils nicht mit derjenigen des Konditionierers oder der in einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zusätzlich enthaltenen quartären organischen Amine in Konkurrenz tritt und dadurch dem jeweils gewünschten technischen Effekt entgegengewirkt wird. Ein in diesem Zusammenhang der Erfindung gelöstes oder dispergiertes organisches Polymer nimmt in der wässrigen Phase einen mittleren Teilchendurchmesser von weniger als 1 μm ein. Der mittlere Teilchendurchmesser kann dabei gemäß ISO 13320:2009 mittels Laserlichtbeugung aus kumulativen Partikelgrößenverteilungen als sogenannter D50-Wert unmittelbar in einer wässrigen Zusammensetzung (A) bei 20 °C bestimmt werden.

In einem bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren wird auf den Oberflächen der metallischen Bauteile im Schritt i) keine Konversionsschicht erzeugt. Demgemäß enthält die wässrige Zusammensetzung (A) keine Komponenten in einer solchen Menge, die es vermögen, während des für die Konditionierung im Schritt i) vorgesehenen Zeitraums eine Konversionsschicht auf einer Oberfläche eines metallischen Werkstoff des Bauteils auszubilden. Eine Konversionsschicht im Zuge der Konditionierung im Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt dann vor, wenn auf der jeweiligen Oberfläche des metallischen Werkstoffs eine Deckschicht nasschemisch erzeugt wird, die Phosphate, Oxide und/oder Hydroxide von Elementen der Titan-Gruppe, Vanadium-Gruppe und/oder Chrom-Gruppe oder Phosphate der Elemente Kalzium, Eisen und/oder Zink in einer Schichtauflage von zumindest 5 mg/m^2 bezogen auf das jeweilige Nebengruppenelement bzw. von zumindest 50 mg/m^2 bezogen auf das Element Phosphor enthält. Die

entsprechenden Nebengruppenelemente lassen sich mit Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) quantitativ bestimmen, während die Schichtauflage bezüglich des Elements Phosphor durch Beizen der Oberflächen der metallischen Werkstoffe in wässriger 5 Gew.-% CrO_3 und anschließender Atomemissionsspektroskopie (ICP-OES) quantitativ bestimmt werden kann.

Ein erfindungsgemäßes Verfahren ist zur Verhinderung der Ausbildung einer Konversionsschicht auf den Oberflächen der metallischen Werkstoffe des Bauteils vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung (A) im Schritt i) jeweils weniger als 0,005 g/kg, besonders bevorzugt jeweils weniger als 0,001 g/kg an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr, Ti und/oder Si bezogen auf das jeweilige Element, vorzugsweise weniger als 1 g/kg an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zn, Mn und Ca bezogen auf das jeweilige Element und/oder vorzugsweise weniger als 0,05 g/kg, besonders bevorzugt weniger als 0,01 g/kg an freiem Fluorid bestimmt mit einer Fluorid-sensitiven Elektrode bei 20 °C enthält. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist der Gesamtanteil an Fluoriden in der wässrigen Zusammensetzung (A) geringer als 0,05 g/kg, besonders bevorzugt geringer als 0,02 g/kg, insbesondere bevorzugt kleiner als 0,01 g/kg. Der Gesamtanteil an Fluoriden (Gesamtfluorid) wird in einem TISAB gepufferten aliquoten Teil der wässrigen Zusammensetzung (A) mit einer Fluorid-sensitiven Elektrode bei 20 °C bestimmt (TISAB: „Total Ionic Strength Adjustment Buffer“), wobei das volumenbezogene Mischungsverhältnis von Puffer zum aliquoten Teil der wässrigen Zusammensetzung (A) 1 : 1 ist. Der TISAB Puffer wird hergestellt durch Auflösung von 58 g NaCl, 1 g Natriumcitrat und 50 ml Eisessig in 500 ml entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) und Einstellen eines pH-Wertes von 5,3 mittels 5 N NaOH sowie Auffüllen auf ein Gesamtvolumen von 1000 ml wiederum mit entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$).

Im Verfahrensschritt ii) sollte eine zur Ausbildung einer Konversionsschicht ausreichende Menge an Wirkkomponenten in der sauren wässrigen Zusammensetzung (B) enthalten sein. Diesbezüglich ist es vorteilhaft, wenn die wässrige Zusammensetzung (B) im Schritt ii) vorzugsweise zumindest 0,01 g/kg, besonders bevorzugt zumindest 0,05 g/kg, insbesondere bevorzugt zumindest 0,1 g/kg an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr, Ti oder Si bezogen auf das jeweilige Element Zr, Ti oder Si enthält. In diesem Zusammenhang ist festzuhalten, dass derartige Verbindungen gemäß

vorliegender Erfindung dann als wasserlöslich gelten, wenn ihre Löslichkeit in entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) zumindest 1 g/L bei 20 °C beträgt.

Aus wirtschaftlichen Überlegungen heraus ist es weiterhin vorteilhaft, wenn der Gesamtanteil dieser Verbindungen bezogen auf die Elemente Zr, Ti und Si vorzugsweise nicht größer als 0,5 g/kg ist, da höhere Gehalte üblicherweise die korrosionsschützenden Eigenschaften der Konversionsschicht nicht weiter verbessern, aber aufgrund der höheren Abscheidekinetik die Kontrolle des Schichtaufbaus bezüglich dieser Elemente erschweren.

Aufgrund der Konditionierung im Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens eignen sich auch fluorfreie wasserlösliche Verbindungen der Elemente Zr, Ti oder Si in der wässrigen Zusammensetzung (B) zur Herbeiführung einer ausreichenden Konversion der Oberflächen der metallischen Werkstoffe des Bauteils und sind daher bevorzugt. Besonders bevorzugte Vertreter sind $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ oder $\text{TiO}(\text{SO}_4)$ oder Silane mit zumindest einer kovalenten Si-C Bindung.

Wie bereits angeführt kann im vorliegenden erfindungsgemäßen Verfahren aufgrund der Konditionierung im Schritt i) auf die Verwendung komplexer Fluoride und auch freier Fluoride im Schritt ii) zur Herbeiführung der Konversion der Oberflächen der metallischen Werkstoffe der Bauteile verzichtet werden. Demgemäß sind solche Verfahren erfindungsgemäß bevorzugt, in denen der Anteil an freiem Fluorid in der wässrigen Zusammensetzung (B) mit zunehmender Präferenz kleiner als 0,05 g/kg, 0,01 g/kg, 0,001 g/kg und 0,0001 g/kg ist und ganz besonders bevorzugt kein freies Fluorid enthalten ist. Weiterhin ist in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens der Gesamtanteil an Fluoriden (Gesamtfluorid) in der wässrigen Zusammensetzung (B) mit zunehmender Präferenz kleiner als 0,05 g/kg, 0,02 g/kg, 0,01 g/kg, 0,001 g/kg und 0,0001 g/kg und ganz besonders bevorzugt ist kein Fluorid enthalten. Der Anteil an freiem Fluorid und der Gesamtanteil an Fluoriden kann analog zur Vorgehensweise zur Bestimmung der gleichen Parameter in der wässrigen Zusammensetzung (A) festgestellt werden.

In Kombination mit der Konditionierung im Schritt i) werden die besten Resultate hinsichtlich des Korrosionsschutzes erzielt, wenn in der wässrigen Zusammensetzung (B)

im Schritt ii) Kupfer-Ionen enthalten sind. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die wässrige Zusammensetzung (B) daher zusätzlich wasserlösliche Verbindungen, die eine Quelle für Kupfer-Ionen darstellen, vorzugsweise in Form wasserlöslicher Salze, beispielsweise Kupfersulfat, Kupfernitrat und Kupferacetat. In diesem Zusammenhang ist festzuhalten, dass derartige Verbindungen gemäß vorliegender Erfindung dann als wasserlöslich gelten, wenn ihre Löslichkeit in entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) zumindest 1 g/L bei 20 °C beträgt.

Der Gehalt an Kupfer aus wasserlöslichen Verbindungen beträgt in der wässrigen Zusammensetzung (B) vorzugsweise zumindest 0,001 g/kg, besonders bevorzugt zumindest 0,005 g/kg. Jedoch liegt der Gehalt an Kupfer-Ionen vorzugsweise nicht oberhalb von 0,1 g/kg, besonders bevorzugt nicht oberhalb von 0,05 g/kg, da anderenfalls die Abscheidung elementaren Kupfers gegenüber der Konversionsschichtbildung zu dominieren beginnt.

Der pH-Wert der wässrigen Zusammensetzung (B) liegt vorzugsweise im sauren Bereich, besonders bevorzugt im Bereich von 2,0 bis 5,0, insbesondere bevorzugt im Bereich von 2,5 bis 3,5.

Weiterhin ist bevorzugt, wenn die wässrige Zusammensetzung (B) Nitrat-Ionen als Beschleuniger der Konversionsschichtbildung enthält, wobei der Anteil an Nitrat-Ionen vorzugsweise zumindest 0,5 g/kg beträgt, jedoch aus Gründen der Wirtschaftlichkeit vorzugsweise 4 g/kg nicht überschreitet.

Überraschenderweise tritt der erfindungsgemäße Erfolg weitestgehend unabhängig von der Durchführung eines der Konditionierung im Schritt i) unmittelbar nachfolgenden Spül- und/oder Trocknungsschrittes ein. Unterschiede in der Leistungsfähigkeit des Verfahrens hervorgerufen durch einen dazwischenliegenden Spülschritt können regelmäßig durch eine moderate Erhöhung der Konzentration an in der wässrigen Zusammensetzung (A) enthaltenem Konditionierer und/oder des quartären organischen Amins aufgefangen werden. Die generelle Eignung des Verfahrens, die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe zu lösen, bleibt jedenfalls von der Durchführung eines zwischen den

Verfahrensschritten i) und ii) erfolgenden Spül- und/oder Trocknungsschritt unberührt. Verfahrenstechnisch bevorzugt ist es jedoch, dass zur Trennung der Aktivkomponenten in den einzelnen Behandlungsschritten dem Schritt i) in einem erfindungsgemäßen Verfahren unmittelbar ein Spülschritt nachfolgt, wobei vorzugsweise vor dem Schritt ii) kein Trocknungsschritt erfolgt.

Ein Spülschritt dient erfindungsgemäß stets der Entfernung wasserlöslicher Rückstände, nicht fest anhaftender chemischer Verbindungen und loser Feststoffpartikel vom zu behandelnden Bauteil, die aus einem vorausgegangenem nasschemischen Behandlungsschritt mit dem auf dem Bauteil anhaftenden Nassfilm ausgeschleppt werden, mittels eines Wasser basierten Flüssigmediums. Das Wasser basierte Flüssigmedium enthält dabei keine chemischen Komponenten, die eine signifikante Oberflächenbelegung der aus metallischen Werkstoffen gefertigten Bauteile mit Nebengruppenelementen, Halbmetallelementen oder polymeren organischen Verbindungen bewirken. Eine solche signifikante Oberflächenbelegung liegt jedenfalls dann vor, wenn das Flüssigmedium der Spüle um zumindest 10 Milligramm pro Quadratmeter der gespülten Oberflächen, vorzugsweise um zumindest 1 Milligramm pro Quadratmeter der gespülten Oberflächen, an diesen Komponenten bezogen auf das jeweilige Element oder die jeweilige polymere organische Verbindung verarmt, ohne dass Zugewinne durch Überschleppung und Verluste durch Ausschleppung von auf dem Bauteil anhaftenden Nassfilmen berücksichtigt werden.

Ein Trocknungsschritt ist erfindungsgemäß jeder Verfahrensschritt, bei dem durch die Bereitstellung und Nutzung technischer Mittel eine Trocknung des wässrigen, auf der Oberfläche des Bauteils anhaftenden Flüssigfilms beabsichtigt ist, insbesondere durch Zuführung thermischer Energie oder Aufprägen einer Luftströmung.

Die Bauteile, die im erfindungsgemäßen Verfahren behandelt werden, bestehen zumindest teilweise aus metallischen Werkstoffen. Bevorzugte metallische Werkstoffe, für die eine Verbesserung der Eigenschaften der Konversionsschicht als Lackhaftgrund zu wirken deutlich zu Tage tritt, sind Eisen und Legierungen von Eisen, insbesondere Stahl. Als Legierungen von Eisen gelten in diesem Zusammenhang Werkstoffe, die zumindest 50 At.-% des jeweiligen Werkstoffes von Eisenatomen gebildet werden. Auf Oberflächen

von Eisen und seinen Legierungen tritt eine signifikante Verbesserung des Korrosionsschutzes in der korrosiven Unterwanderung an Lackierdefekten auf, die sogar weitestgehend unabhängig davon eintritt, ob unmittelbar nach der Konditionierung im Schritt i) ein Spül- und/oder Trocknungsschritt folgt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren folgt dem Schritt ii) vorzugsweise die Applikation einer organischen Beschichtung, speziell eines Pulverlackes oder Tauchlackes, der wiederum vorzugsweise ein Elektrotauchlack ist. Die Elektrotauchlackierung folgt dabei vorzugsweise einem Spülschritt, jedoch besonders bevorzugt keinem Trocknungsschritt.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens weist das Bauteil zumindest teilweise Oberflächen der Werkstoffe Eisen und/oder Stahl auf, wobei vorzugsweise zumindest 50 %, besonders bevorzugt zumindest 80 % der Oberfläche des Bauteils, die Oberflächen von metallischen Werkstoffen sind, aus Oberflächen der Werkstoffe Eisen und/oder Stahl gebildet werden.

Grundsätzlich können jedoch auch Verbundkonstruktionen und insbesondere Bauteile, die neben Oberflächen der Werkstoffe Eisen und/oder Stahl auch Oberflächen der Werkstoffe Zink und/oder verzinkter Stahl sowie Aluminium aufweisen, die ggf. zusätzlich phosphatiert vorliegen können, im erfindungsgemäßen Verfahren behandelt werden.

Weiterhin ist es generell für den Fall, dass das Bauteil Oberflächen der Werkstoffe Zink und/oder verzinkten Stahl aufweist, bevorzugt, dass selbige Oberflächen mit einer dünnen amorphen Schicht enthaltend Eisen beaufschlagt sind, so dass den Oberflächen dieser Werkstoffe eine ebenso wirksame Konditionierung im Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens zuteilwird, wie sie für die Oberflächen der Werkstoffe Eisen und/oder Stahl üblicherweise festgestellt wird. Eine diesbezüglich besonders effektive Vereisung der Oberflächen von Zink und/oder verzinkten Stahl wird in den Offenlegungsschriften WO 2011098322 A1 und WO 2008135478 A1 jeweils als nasschemisches Verfahren beschrieben, das in äquivalenter Weise unmittelbar vor der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrensschritt i) angewandt werden kann. Insofern ist es für erfindungsgemäße Verfahren, bei denen das Bauteil zumindest teilweise aus den Werkstoffen Zink und/oder verzinkter Stahl aufweist, bevorzugt, dass die Oberflächen des

Bauteils, die aus diesen Werkstoffen gefertigt sind, eine Eisenbelegung von zumindest 20 mg/m², jedoch vorzugsweise von nicht mehr als 150 mg/m² aufweisen.

Ausführungsbeispiele:

Im Folgenden werden Bleche von Stahl (CRS) einem mehrstufigen Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung unterzogen. Die Eignung derart vorbehandelter und mit einer Lackschicht versehenen Metallbleche, einen guten Lackhaftgrund darzustellen, wird in einem Test nach DIN EN ISO 4628-8 zur korrosiven Enthaftung abgeprüft.

Das allgemeine Verfahren zur Vorbehandlung und Beschichtung besteht aus den aufeinanderfolgenden obligaten und fakultativen Einzelschritten (A)-(E):

- (A) Alkalische Reinigung und Entfettung:
Eintauchen des Bleches unter Rühren in einen alkalischen Reiniger zusammengesetzt aus 4 Gew.-%iger Ridoline® 2011 (Fa. Henkel) und 0,4 Gew.-%iger Ridosol® 1270 (Fa. Henkel) für 5 Minuten bei 56°C;
- (B) Spüle mit Brauchwasser und anschließend mit entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) bei jeweils 20°C;
- (C) Konditionierung durch Eintauchen des Bleches für 1 Minute bei 35 °C in eine Zusammensetzung enthaltend eine vorgegebene Menge eines „Konditionierers“ in entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) ohne weitere Zugabe pH-Wert verändernder Substanzen;
- (D) ggf. Spüle mit entionisiertem Wasser bei 20 °C ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$);
- (E) Konversionsbehandlung durch Eintauchen des Bleches für 3 Minuten bei 35 °C in eine wässrige Zusammensetzung mit einem pH-Wert von ca. 2,6 enthaltend 1,6 g/kg an $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$.

Nach der Konversionsbehandlung im Verfahrensschritt (E) wurden das jeweilige Blech zunächst mit entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) bei 20 °C gespült und anschließend mit einem kathodischen Tauchlack beschichtet und bei 180°C getrocknet (Trockenschichtdicke: 18-20 μm ; CathoGuard® 800 der Fa. BASF Coatings).

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die verschiedenen in der Konditionierung im Schritt (C) verwendeten organischen Verbindungen wiedergegeben.

Tab. 1

Verwendete Zusammensetzungen in der Konditionierung

	Konditionierer			
	Menge in g/kg	Anion	Kation	pH-Wert
C1	2 *	-	-	4,3
C2	1,5	Methylsulfat	Natrium/Wasserstoff	3,4
C3	2,5	Methylsulfat	Tributylmethylammonium	5,2
C4	2,5	Methylsulfat	1,2,3-Trimethylimidazolium	7,5

* Polyvinylpyrrolidon (Mw ~ 160.000 g/mol)

Es wird deutlich, dass auf Stahlblechen bei dem Versuch einer reinen Konversionsbehandlung auf Basis einer Fluorid-freien Zusammensetzung im Schritt (D) nicht reproduzierbar eine Schichtauflage im Bereich von 0-20 mg/m² an Zirkonium realisiert werden kann (Nr. 1). Ebenso versagt eine Konditionierung auf Basis einer Vorbehandlung mit einer wässrigen Lösung enthaltend Polyvinylpyrrolidon (Nr. 2), da die Konversionsschichtbildung weder erhöht noch insgesamt reproduzierbar erfolgt. Erst die Zugabe von Natriummethylsulfat bewirkt mit steigender Konzentration eine signifikante Konversion der Stahloberflächen, so dass ein für einen guten Korrosionsschutz und Lackhaftgrund üblicherweise hinreichendes Schichtgewicht im Bereich von 15-25 mg/m² leicht erzielt wird (Nr. 3). Werden als Quelle für das Methylsulfat-Anion Konditionierer auf Basis quartärer organischer Amine eingesetzt kann zudem eine starke Verbesserung in der Korrosion am Schnitt beobachtet werden (Nr. 4-5), wobei insbesondere das heterozyklische quartäre organische Amin diesbezüglich gute Werte liefert (Nr. 5).

Die Korrosionsergebnisse und die jeweils dazugehörige Verfahrensabfolge sind in der Tabelle 2 angegeben.

Tab. 2

Korrosionsergebnisse auf den entsprechend vorbehandelten und elektrotauchlackierten Blechen

Nr.	Verfahrensfolge	Korrosion ¹ U2 / mm	Schichtauflage ² Zr mg/m ²
1	A-B-D-E	3,3	10 ± 10 #
2	A-B-C1-D-E	3,3	6 ± 5
3	A-B-C2-D-E	3,6	20 ± 5
4	A-B-C3-D-E	2,4	52 ± 6
5	A-B-C4-D-E	2,2	57 ± 9

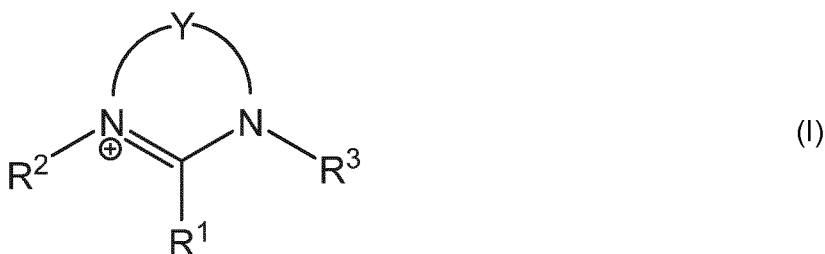
¹ Korrosion am Schnitt gemäß DIN EN ISO 4628-8, nach Auslagerung im Wechselklima-Test VW gemäß PV 12103

² Mittelwert und Standardabweichung über 5 Bleche, wobei für die Schichtauflage jedes einzelnen Bleches der gemittelte Wert aus 6 Einzelmessungen über das gleiche Blech herangezogen und die Bestimmung jeweils mittels Röntgenfluoreszenzanalysator Niton® XL3t 900 (Fa. Thermo Fisher Scientific) mit einer Analysefläche von 50 mm² vorgenommen wurde.

Mittelwert und Standardabweichung über 62 Bleche

Ansprüche

1. Mehrstufiges Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung von zumindest teilweise aus metallischen Werkstoffen gefertigten Bauteilen, bei dem zunächst
 - i) zumindest ein Teil der Oberflächen des Bauteils, die von den metallischen Werkstoffen gebildet werden, mit einer wässrigen Zusammensetzung (A) enthaltend einen Konditionierer, der eine Quelle für Anionen ausgewählt aus Monoalkylsulfaten, und/oder Monoalkylsulfonaten darstellt, und anschließend
 - ii) zumindest derselbe Teil der Oberflächen des Bauteils, die von den metallischen Werkstoffen gebildet werden, mit einer wässrigen Zusammensetzung (B) enthaltend ein oder mehrere wasserlösliche Verbindungen der Elemente Zr, Ti und/oder Si in Kontakt gebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Konditionierer in der wässrigen Zusammensetzung (A) ausgewählt ist aus Salzen von Monoalkylsulfaten und/oder Monoalkylsulfonaten, vorzugsweise aus Salzen von Monoalkylsulfaten, jeweils vorzugsweise mit nicht mehr als 5 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, sowie den entsprechenden Säuren, und besonders bevorzugt ausgewählt ist aus Salzen von Methylsulfat und/oder Ethylsulfat sowie den entsprechenden Säuren.
3. Verfahren nach einem oder beiden der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung (A) quartäre organische Amine enthält, die vorzugsweise ausgewählt sind aus Heterozyklen mit zumindest einem Stickstoff-Heteroatom.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Heterozyklus mit zumindest einem Stickstoff-Heteroatom folgender Strukturformel (I) entspricht:



mit den Resten R^1 , R^2 und R^3 , die jeweils ausgewählt sind aus Wasserstoff, verzweigten oder unverzweigten Aliphaten mit nicht mehr als 6 Kohlenstoffatomen oder dem Rest $-(CR_4R_4)_x-[Z(R_4)_{(p-1)}-(CR_4R_4)_y]_n-Z(R_4)_p$, wobei Z jeweils ausgewählt ist aus Sauerstoff oder Stickstoff und p für den Fall, dass Z Stickstoff ist, den Wert 2 annimmt und anderenfalls gleich 1 ist und x und y jeweils natürliche Zahlen von 1 bis 4 und n ebenfalls eine natürliche Zahl von 0 bis 4 ist und R_4 ausgewählt ist aus Wasserstoff oder verzweigten oder unverzweigten Aliphaten mit nicht mehr als 6 Kohlenstoffatomen, mit der Maßgabe, dass zumindest einer der Reste R^2 oder R^3 nicht ausgewählt ist aus Wasserstoff;

mit Y als ringkonstituierenden divalenten Rest, der nicht mehr als 5 Brückenatome aufweist, wobei nicht mehr als ein von Kohlenstoffatomen verschiedenes Heterobrückenatom ausgewählt aus Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel Brückenatom sein kann und die Kohlenstoffatome wiederum unabhängig voneinander mit Resten R^1 oder solchen Resten substituiert vorliegen, über die eine Anellierung aromatischer Homocyclen mit nicht mehr als 6 Kohlenstoffatomen realisiert ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der ringkonstituierende divalente Rest Y ausgewählt ist aus Ethylen, Ethendiyl, 1,3-Propandiyl, 1,3-Propendiyl, 1,4-Butandiyl, 1,4-Butendiyl, 1,4-Butadiendiyl, $-CH=N-$, $-CH_2-NH-$, (N,N-dimethylen)amin, (N-methylen-N-methylyliden)amin, bevorzugt aus Ethendiyl, 1,4-Butadiendiyl, $-C=N-$ oder (N-methylen-N-methylyliden)amin, besonders bevorzugt aus Ethendiyl oder $-C=N-$ und insbesondere bevorzugt aus Ethendiyl, wobei jeweils kovalent an Kohlenstoffatome gebundener Wasserstoff substituiert sein kann durch die übrigen Vertreter eines Restes R^1 .
6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das quartäre organische Amin ausgewählt ist aus 1,2,3-

Trimethylimidazolium, 1-Methyl-3-methylimidazolium, 1-Ethyl-3-methylimidazolium, 1-Isopropyl-3-methylimidazolium, 1-Propyl-3-methylimidazolium, 1-(n-butyl)-3-methylimidazolium, 1-(Isobutyl)-3-methylimidazolium, 1-Methoxy-3-methylimidazolium, 1-Ethoxy-3-methylimidazolium, 1-Propoxy-3-methylimidazolium, vorzugsweise aus 1,2,3-Trimethylimidazolium.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Konditionierers berechnet als äquivalente Menge an SO_4 jeweils bezogen auf die Zusammensetzung (A) zumindest 0,05 g/kg, vorzugsweise zumindest 0,2 g/kg, besonders bevorzugt zumindest 0,4 g/kg beträgt, jedoch vorzugsweise nicht größer als 5 g/kg, besonders bevorzugt nicht größer als 3 g/kg ist.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass auf den Oberflächen der metallischen Bauteile im Schritt i) keine Konversionsschicht erzeugt wird.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung (B) im Schritt ii) zumindest 0,01 g/kg, vorzugsweise zumindest 0,05 g/kg, besonders bevorzugt zumindest 0,1 g/kg an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr, Ti oder Si bezogen auf das jeweilige Element enthält.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung (B) im Schritt ii) weniger als 0,05 g/kg, vorzugsweise weniger als 0,01 g/kg, besonders bevorzugt weniger als 0,001 g/kg an freiem Fluorid enthält.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtanteil an Fluoriden in der Zusammensetzung (B) im Schritt ii) geringer als 0,05 g/kg, vorzugsweise geringer als 0,01 g/kg,

besonders bevorzugt geringer als 0,001 g/kg und insbesondere bevorzugt geringer als 0,0001 g/kg ist.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung (B) im Schritt ii) zusätzlich wasserlösliche Verbindungen enthält, die eine Quelle für Kupfer-Ionen darstellen, vorzugsweise in Form wasserlöslicher Salze.
13. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den Verfahrensschritten i) und ii) ein Spülschritt und vorzugsweise kein Trocknungsschritt erfolgt.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Bauteil zumindest teilweise Oberflächen der Werkstoffe Eisen und/oder Stahl aufweist und vorzugsweise zumindest 50 %, besonders bevorzugt zumindest 80 % der Oberfläche von metallischen Werkstoffen des Bauteils aus Oberflächen der Werkstoffe Eisen und/oder Stahl gebildet wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/061208

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C23C22/48 C11D11/00 C23C22/50 C23C22/78 C23F11/14
C23F11/16

ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C C11D C23F

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	US 2010/222248 A1 (KOMP CAROLA [DE] ET AL) 2 September 2010 (2010-09-02)	1-3,8,14
Y	page 1, paragraph 1-9	9-13
A	page 2, paragraph 16-18	4-7
	page 2, paragraph 20 - page 4, paragraph 47	
	page 5, paragraph 52-54	
	page 7, paragraph 72 - page 8, paragraph 74	
	page 8, paragraph 82 - page 13, paragraph 173	
	page 16, paragraph 230-234	
	page 17, paragraph 236-238	
	page 18, paragraph 245-248	
	page 19, paragraphs 257, 261	
	page 20, paragraph 264-266	
	----- -/-	



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

19 July 2016

Date of mailing of the international search report

27/07/2016

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

Handrea-Haller, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/061208

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 253 741 A2 (CHEMETALL GMBH [DE]) 24 November 2010 (2010-11-24)	1-3,8,14
Y	page 1, paragraph 1 - page 4, paragraph 20	9-13
A	page 7, paragraph 46 - page 14, paragraph 59 page 18, paragraph 75 - page 20, paragraph 92 page 21, paragraph 101 page 22, paragraph 103 claims 1,12-18	4-7

Y	US 2012/282404 A1 (ROSENKRANZ CHRISTIAN [DE] ET AL) 8 November 2012 (2012-11-08) page 1, paragraph 9-13 page 3, paragraph 36 - page 4, paragraph 44 page 4, paragraph 47 - page 5, paragraph 58	9-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/061208

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010222248	A1	02-09-2010	
		AU 2008313901 A1	23-04-2009
		BR PI0818035 A2	24-03-2015
		CA 2702414 A1	23-04-2009
		CN 101896591 A	24-11-2010
		DE 102007000501 A1	16-04-2009
		EP 2205711 A1	14-07-2010
		ES 2425144 T3	11-10-2013
		PT 2205711 E	27-08-2013
		US 2010222248 A1	02-09-2010
		WO 2009050035 A1	23-04-2009

EP 2253741	A2	24-11-2010	
		BR PI0711624 A2	06-12-2011
		CA 2650947 A1	01-11-2007
		CN 101473068 A	01-07-2009
		CN 102787320 A	21-11-2012
		DE 102006018216 A1	31-10-2007
		EP 2010696 A1	07-01-2009
		EP 2253741 A2	24-11-2010
		MX 318016 B	12-02-2014
		US 2010068392 A1	18-03-2010
		US 2012273013 A1	01-11-2012
		US 2014041693 A1	13-02-2014
		US 2014311533 A1	23-10-2014
		WO 2007122056 A1	01-11-2007

US 2012282404	A1	08-11-2012	
		BR 112012005202 A2	08-03-2016
		CA 2774106 A1	17-03-2011
		CN 102574157 A	11-07-2012
		DE 102009029334 A1	24-03-2011
		EP 2475468 A1	18-07-2012
		ES 2564653 T3	28-03-2016
		JP 2013504687 A	07-02-2013
		US 2012282404 A1	08-11-2012
		WO 2011029680 A1	17-03-2011

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C23C22/48 C11D11/00 C23C22/50 C23C22/78 C23F11/14	
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C23C C11D C23F		
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	US 2010/222248 A1 (KOMP CAROLA [DE] ET AL) 2. September 2010 (2010-09-02)	1-3,8,14
Y	Seite 1, Absatz 1-9	9-13
A	Seite 2, Absatz 16-18 Seite 2, Absatz 20 - Seite 4, Absatz 47 Seite 5, Absatz 52-54 Seite 7, Absatz 72 - Seite 8, Absatz 74 Seite 8, Absatz 82 - Seite 13, Absatz 173 Seite 16, Absatz 230-234 Seite 17, Absatz 236-238 Seite 18, Absatz 245-248 Seite 19, Absätze 257, 261 Seite 20, Absatz 264-266 ----- -/-	4-7
☒ 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 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
19. Juli 2016		27/07/2016
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 Handrea-Haller, M

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 2 253 741 A2 (CHEMETALL GMBH [DE]) 24. November 2010 (2010-11-24)	1-3,8,14
Y	Seite 1, Absatz 1 - Seite 4, Absatz 20	9-13
A	Seite 7, Absatz 46 - Seite 14, Absatz 59 Seite 18, Absatz 75 - Seite 20, Absatz 92 Seite 21, Absatz 101 Seite 22, Absatz 103 Ansprüche 1,12-18	4-7

Y	US 2012/282404 A1 (ROSENKRANZ CHRISTIAN [DE] ET AL) 8. November 2012 (2012-11-08) Seite 1, Absatz 9-13 Seite 3, Absatz 36 - Seite 4, Absatz 44 Seite 4, Absatz 47 - Seite 5, Absatz 58	9-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/061208

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2010222248 A1	02-09-2010	AU 2008313901 A1	23-04-2009
		BR PI0818035 A2	24-03-2015
		CA 2702414 A1	23-04-2009
		CN 101896591 A	24-11-2010
		DE 102007000501 A1	16-04-2009
		EP 2205711 A1	14-07-2010
		ES 2425144 T3	11-10-2013
		PT 2205711 E	27-08-2013
		US 2010222248 A1	02-09-2010
		WO 2009050035 A1	23-04-2009

EP 2253741 A2	24-11-2010	BR PI0711624 A2	06-12-2011
		CA 2650947 A1	01-11-2007
		CN 101473068 A	01-07-2009
		CN 102787320 A	21-11-2012
		DE 102006018216 A1	31-10-2007
		EP 2010696 A1	07-01-2009
		EP 2253741 A2	24-11-2010
		MX 318016 B	12-02-2014
		US 2010068392 A1	18-03-2010
		US 2012273013 A1	01-11-2012
		US 2014041693 A1	13-02-2014
		US 2014311533 A1	23-10-2014
		WO 2007122056 A1	01-11-2007

US 2012282404 A1	08-11-2012	BR 112012005202 A2	08-03-2016
		CA 2774106 A1	17-03-2011
		CN 102574157 A	11-07-2012
		DE 102009029334 A1	24-03-2011
		EP 2475468 A1	18-07-2012
		ES 2564653 T3	28-03-2016
		JP 2013504687 A	07-02-2013
		US 2012282404 A1	08-11-2012
		WO 2011029680 A1	17-03-2011
