

(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
11. Mai 2023 (11.05.2023)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2023/078791 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C23C 22/36 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2022/080169

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. Oktober 2022 (28.10.2022)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
21205911.7 02. November 2021 (02.11.2021) EP

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

(72) Erfinder: POSNER, Ralf; Paul-Ehrlich-Str. 19, 41540 Dormagen (DE). BALZER, Marc; Buchenstraße 41, 40599 Düsseldorf (DE). WAPNER, Kristof; Am Nettesfeld 46, 40589 Düsseldorf (DE). BROUWER, Jan-Willem; Krefelder Str. 221, 47877 Willich (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, CV, 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, 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.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, CV, 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, ME, 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: MULTI-STAGE TREATMENT FOR ACTIVATED ZINC PHOSPHATIZING OF METALLIC COMPONENTS WITH ZINC SURFACES

(54) Bezeichnung: MEHRSTUFIGE BEHANDLUNG ZUR AKTIVIERTEN ZINKPHOSPHATIERUNG METALLISCHER BAUTEILE MIT ZINKOBERFLÄCHEN

(57) Abstract: The present invention relates to a process for the anti-corrosion pre-treatment of a multiplicity of components in series, wherein each component in the series at least partly has surfaces of zinc and undergoes successive process steps for the deposition of iron and for zinc phosphatizing. In the process step for the deposition of iron, the layer add-on to be established is at least 10 milligrams of elemental iron per square meter of the zinc surfaces. The zinc phosphatizing subsequent to this deposition of iron takes place by means of an acidic aqueous composition which as well as zinc ions, phosphate ions and free fluoride also comprises a particulate constituent which is in dispersion in water and which is at least partly composed of hopeite, phosphophyllite, scholcite and/or hureaulite, and is provided by means of an aqueous dispersion of these crystalline solids that is stabilized with at least one polymeric organic compound.

(57) Zusammenfassung: Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen in Serie, bei dem jedes Bauteil der Serie zumindest teilweise Oberflächen von Zink aufweist und aufeinanderfolgende Verfahrensschritte zur Abscheidung von Eisen und zur Zinkphosphatierung durchläuft. Im Verfahrensschritt zur Abscheidung von Eisen ist eine Schichtauflage von mindestens 10 Milligramm des Elements Eisen pro Quadratmeter der Zinkoberflächen einzustellen. Die dieser Eisenabscheidung nachfolgende Zinkphosphatierung erfolgt mittels einer sauren, wässrigen Zusammensetzung, die neben Zink-Ionen, Phosphat-Ionen und freiem Fluorid auch einen in Wasser dispergierten, partikulären Bestandteil enthält, der zumindest teilweise zusammengesetzt ist aus Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith, und bereitgestellt wird mit Hilfe einer wässrigen Dispersion dieser kristallinen Feststoffe, die mit mindestens einer polymeren, organischen Verbindung stabilisiert ist.

WO 2023/078791 A1

„Mehrstufige Behandlung zur aktivierten Zinkphosphatierung metallischer Bauteile mit Zinkoberflächen“

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen in Serie, bei dem jedes Bauteil der Serie zumindest teilweise Oberflächen von Zink aufweist und aufeinanderfolgende Verfahrensschritte zur Abscheidung von Eisen und zur Zinkphosphatierung durchläuft. Im Verfahrensschritt zur Abscheidung von Eisen ist eine Schichtauflage von mindestens 10 Milligramm des Elements Eisen pro Quadratmeter der Zinkoberflächen einzustellen. Die dieser Eisenabscheidung nachfolgende Zinkphosphatierung erfolgt mittels einer sauren, wässrigen Zusammensetzung, die neben Zink-Ionen, Phosphat-Ionen und freiem Fluorid auch einen in Wasser dispergierten, partikulären Bestandteil enthält, der zumindest teilweise zusammengesetzt ist aus Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith, und bereitgestellt wird mit Hilfe einer wässrigen Dispersion dieser kristallinen Feststoffe, die mit mindestens einer polymeren, organischen Verbindung stabilisiert ist.

Die schichtbildende Phosphatierung ist ein seit Jahrzehnten ausgeübtes und intensiv untersuchtes Verfahren zur Aufbringung kristalliner korrosionsschützender Überzüge auf metallischen Oberflächen, insbesondere auf Werkstoffen der Metalle Eisen, Zink und Aluminium. Die für den Korrosionsschutz besonders etablierte Zinkphosphatierung erfolgt in einer Schichtdicke von einigen wenigen Mikrometern und beruht auf einer korrosiven Beize des metallischen Werkstoffes in einer sauren wässrigen Zusammensetzung enthaltend Zink-Ionen und Phosphate. Im Verlauf der Beize entsteht an der Metalloberfläche eine alkalische Diffusionsschicht, die sich in Lösungsinne erstreckt, und innerhalb der sich schwerlösliche Kristallite bilden, die unmittelbar an der Grenzfläche zum metallischen Werkstoff präzipitieren und dort weiter aufwachsen. Zur Unterstützung der Beizreaktion auf Werkstoffen des Metalls Aluminium sowie zur Maskierung des Badgiftes Aluminium, das in gelöster Form die Schichtbildung auf Werkstoffen des Metalls stört, werden häufig wasserlösliche Verbindungen hinzugesetzt, die eine Quelle für Fluorid-Ionen darstellen.

Standardmäßig wird die Zinkphosphatierung derart eingestellt, dass homogene, geschlossene und kompakt kristalline Überzüge auf den Oberflächen der Metalle Eisen, Zink und Aluminium erzielt werden. Anderenfalls können ein guter Korrosionsschutz und

Lackhaftgrund nicht realisiert werden. Homogene, geschlossene Überzüge in der Zinkphosphatierung werden üblicherweise ab einem Schichtgewicht von 2 g/m^2 zuverlässig erzielt. Je nach zu phosphatierender Metalloberfläche gilt es die zuvor beschriebene Beize und die Konzentration der Aktivkomponenten in der Stufe der Zinkphosphatierung entsprechend einzustellen, um entsprechend hohe Schichtgewichte auf den Oberflächen der Metalle Eisen bzw. Stahl, Zink und Aluminium zu gewährleisten.

Ein weitere für den Korrosionsschutz und die Lackhaftung, insbesondere für die gute Elektrotauchlackierbarkeit, wichtige Eigenschaft der Zinkphosphatierung ist, dass der Prozess der Abscheidung selbstlimitierend ist, d.h. dass die beim dem sauren pH-Wert der Zinkphosphatierung stattfindende Auflösung der Phosphatschicht mit dem Auf- bzw. Weiterwachsen der Phosphat-Kristallite in einem stationären Gleichgewicht steht und das Schichtgewicht somit nicht weiter zunimmt, was ein Anzeichen für das Aufwachsen eines zwar kristallinen, aber porösen und damit nicht kompakt kristallinen Schichtüberzuges wäre. Im technischen Prozess der Zinkphosphatierung bedeutet dies, dass bei einer anlagentechnisch und wirtschaftlich sinnvollen Behandlungsdauer von üblicherweise etwa 20 Sekunden bis 5 Minuten im nasschemischen Prozessschritt der Zinkphosphatierung einerseits die Ausbildung des homogenen, geschlossen und kristallinen Zinkphosphatüberzuges abgeschlossen sein muss und andererseits bereits idealerweise die selbstlimitierende Dicke des Überzuges erreicht ist. Dies wird technisch dadurch gewährleistet, dass Überzüge mit möglichst hoher Anzahldichte an Phosphat-Kristalliten aufwachsen, so dass die Schichtausbildung bei wiederum möglichst niedrigen Schichtgewichten in den Bereich der Selbstlimitierung und damit einer vorgegebenen Grenzschichtdicke gelangt.

Um solche homogene, geschlossene Überzüge mit hoher Kompaktheit oder Anzahldichte an Phosphat-Kristalliten zu erzielen, wird die Zinkphosphatierung im Stand der Technik stets mit einer Aktivierung der metallischen Oberflächen des zu phosphatierenden Bauteils eingeleitet. Die Aktivierung ist im Regelfall ein nasschemischer Prozessschritt der konventionell durch In-Kontakt-Bringen mit kolloidalen, wässrigen Lösungen von Phosphaten („Aktivierungsstufe“) erfolgt, die insofern auf der Metalloberfläche immobilisiert, in der nachfolgenden Phosphatierung als Wachstumskeim für die Ausbildung des kristallinen Überzuges innerhalb der alkalischen Diffusionsschicht dienen, so dass eine hohe Anzahldichte an aufwachsenden Kristallite bewirkt und damit wiederum eine kompakt kristalline Zinkphosphatschicht generiert wird, die einen hervorragenden Korrosionsschutz

und aufgrund ihres hohen elektrischen Durchtrittswiderstandes auch eine hervorragende Elektrotauchlackierbarkeit besitzt.

Geeignete Dispersionen sind dabei kolloidale, zumeist neutrale bis alkalische wässrige Zusammensetzungen auf Basis von Phosphat-Kristalliten, die in ihrer Kristallstruktur nur geringe kristallographische Abweichungen von der Art der abzuscheidenden Zinkphosphatschicht aufweisen. So lehrt die WO 98/39498 A1 in diesem Zusammenhang insbesondere bi- und trivalente Phosphate der Metalle Zn, Fe, Mn, Ni, Co, Ca und Al, wobei technisch bevorzugt Phosphate des Metalls Zink zur Aktivierung für eine nachfolgende Zinkphosphatierung verwendet werden.

Eine auf Dispersionen von bi- und trivalenten Phosphaten beruhende Aktivierungsstufe bedarf einer hohen Prozesskontrolle, um die Aktivierleistung insbesondere bei der Behandlung einer Serie von metallischen Bauteilen konstant auf einem optimalen Niveau zu halten. Für eine ausreichende Robustheit des Verfahrens dürfen weder durch Einschleppung von vorhergehenden Behandlungsbädern eingetragene Fremd-Ionen noch Alterungsprozesse in der kolloidalen, wässrigen Lösung zu einer Verschlechterung der Aktivierungsleistung führen. Eine Verschlechterung macht sich anfangs in steigenden Schichtgewichten in der anschließenden Phosphatierung bemerkbar und führt schließlich zur Ausbildung defektreicher oder inhomogener bzw. weniger kompakter Phosphatschichten. Insgesamt ist die schichtbildende Zinkphosphatierung mit vorgelagerter Aktivierung daher ein verfahrenstechnisch aufwendig zu kontrollierender mehrstufiger Prozess, der zudem bislang ressourcenintensiv sowohl hinsichtlich der Prozesschemikalien als auch der aufzuwendenden Energie geführt wird.

Auf dem für die vorliegende Erfindung besonders relevanten Gebiet der automobilen Fertigung werden im zunehmenden Maße verschiedene metallische Werkstoffe eingesetzt und in Verbundstrukturen zusammengefügt. Im Karosseriebau werden dabei nach wie vor überwiegend verschiedenste Stähle wegen ihrer spezifischen Materialeigenschaften verwendet, aber auch zunehmend Leichtmetalle wie Aluminium, die für eine erhebliche Gewichtsreduzierung der gesamten Karosserie besonders bedeutend sind. Insbesondere besteht in der Automobilindustrie häufig die Herausforderung, dass die Oberflächen von Zink durch die im Stand der Technik bekannten Zinkphosphatiervverfahren im Vergleich zu Stahloberflächen besonders gut aktiviert sein müssen, um das Aufwachsen einer kompakt kristallinen Phosphatschicht mit üblicherweise weniger als 5,0 g/m² Schichtgewicht in der

Zinkphosphatierung zu gewährleisten, da oberhalb derartiger Phosphatschichtgewichte auf den Zinkoberflächen keine zufriedenstellender Korrosionsschutz erzielt wird und das Verfahren dann auch aufgrund der hohen Verbrauchswerte an Phosphaten weder ressourcenschonend noch wirtschaftlich betrieben wird.

Die WO 2019/238573 A1 adressiert ein ressourcenschonendes Verfahren zur Zinkphosphatierung und indirekt auch eine Reduktion der Komplexität des mehrstufigen Verfahrens, indem dort eine besonders effektive Aktivierung auf Basis spezifisch dispergierter bi- und trivalenter Phosphate vorgestellt wird, die eine hervorragend gegenüber Sedimentation stabilisierte kolloidale, wässrige Lösung auf Basis bi- und trivalenter Phosphate bereitstellt und zudem mit verhältnismäßig geringem partikulären Anteil in der Aktivierungsstufe bereits homogene, geschlossene und sehr kompakte Zinkphosphatüberzüge ermöglicht, so dass auch der Materialbedarf aufgrund der Schichtbildung in der Zinkphosphatierung reduziert ist.

Es besteht jedoch weiterhin ein Bedarf die Vorbehandlungslinie einer Zinkphosphatierung umfassend Aktivierungs- und Phosphatierstufe dahingehend zu optimieren, dass der Gesamtprozess weniger ressourcenintensiv durchgeführt werden kann und dies idealerweise bei zugleich vereinfachter Verfahrensführung. Ein ressourcenschonender Gesamtprozess darf aber nicht zu Lasten der Eigenschaften der Zinkphosphatierung gehen, die als homogener, geschlossener und kompakt kristalliner Überzug mit hohen elektrischen Durchtrittswiderstand bereitgestellt werden muss, um guten Schutz vor Korrosion und einen entsprechend guten Umgriff des Lackes in einer nachfolgenden Elektrotauchlackierung zu ermöglichen. Insbesondere muss dies im häufigsten Anwendungsfall, nämlich der Serienbehandlung von Bauteilen, stets gewährleistet sein, wobei dabei auch für solche Bauteile ein wirtschaftlich attraktives und ressourcenschonendes Verfahren bereitgestellt sein muss, die jeweils Oberflächen von Zink aufweisen.

Diesem komplexen Anforderungsprofil kann überraschend entsprochen werden, wenn der sauren wässrigen Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung eine Menge einer Dispersion partikulärer Zinkphosphate hinzugegeben wird, was erkennbar dazu führt, dass die Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung selbst aktivierend wird. Die Aktivierleistung der Vorbehandlungslinie zur Zinkphosphatierung einer Serie von Bauteilen kann dann mittels Zudosierung eines Aktivierhilfsmittels auf Basis der zuvor genannten Dispersion partikulärer Zinkphosphate aufrechterhalten werden. Hierdurch wird es möglich zumindest teilweise oder

auch ganz auf eine der nasschemischen Behandlungsstufe der Zinkphosphatierung vorgelagerte Aktivierungsstufe zu verzichten und auf diese Weise den Gesamtprozess der Zinkphosphatierung weniger material- und energieintensiv zu führen und dabei verfahrenstechnische Komplexität in Gestalt der im Stand der Technik bisher zwingend erforderlichen separaten Aktivierungsstufe abzubauen. Entscheidend für den wirtschaftlichen also ressourcenschonenden Betrieb einer erfindungsgemäßen Vorbehandlungslinie, die dazu dient, Bauteile umfassend Oberflächen von Zink zufriedenstellend in Serie zu phosphatieren, ist ein der Zinkphosphatierung vorgelagerter nasschemischer Schritt zur Abscheidung einer Eisenauflage auf den Zinkoberflächen, was zu einer deutlichen Reduktion des Phosphatschichtgewichtes auf diesen Oberflächen führt, so dass die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, auf Bauteilen umfassend Oberflächen von Zink in Serie konstant zufriedenstellende Korrosionsschutzwerte bei niedrigem Materialverbrauch zu liefern, zuverlässig gelöst wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen in Serie, bei dem jedes Bauteil der Serie zumindest teilweise Oberflächen von Zink aufweist und zunächst einen nasschemischen Verfahrensschritt (i) zur Abscheidung von Eisen auf den Zinkoberflächen und anschließend einen Verfahrensschritt (ii) zur Zinkphosphatierung durchläuft,

wobei im Verfahrensschritt (i) eine Schichtauflage von mindestens 10 Milligramm des Elements Eisen pro Quadratmeter der Zinkoberflächen des Bauteils herbeigeführt wird, und wobei jedes Bauteil im Verfahrensschritt (ii) mit einer sauren, wässrigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht wird, die eine Freie Säure in Punkten von größer als Null aufweist, und

- (A) 5 – 50 g/kg an in Wasser gelösten Phosphaten berechnet als PO_4 ,
- (B) 0,3 – 3 g/kg an Zink-Ionen,
- (C) freies Fluorid, und
- (D) einen wasserdispergierten, partikulären Bestandteil umfassend Phosphate polyvalenter Metall-Kationen enthält, wobei die Phosphate zumindest teilweise ausgewählt sind aus Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith,

wobei die saure, wässrige Zusammensetzung erhältlich ist durch Zugabe einer Menge einer wässrigen Dispersion zu einer sauren, wässrigen Zusammensetzung enthaltend die Komponenten (A) – (C), wobei die wässrige Dispersion einen wasserdispergierten, partikulären Bestandteil (P) enthält, der

- mindestens eine partikuläre anorganische Verbindung (P1), die aus Phosphaten polyvalenter Metall-Kationen zumindest teilweise ausgewählt aus Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith zusammengesetzt ist,
- sowie mindestens eine polymere organische Verbindung (P2) umfasst.

Eine Vorbehandlung in Serie liegt vor, wenn die Bauteile der Serie jeweils entsprechend des erfindungsgemäßen Verfahrens einen Verfahrensschritt zur Zinkphosphatierung durchlaufen und dafür mit zumindest einer in einem Systemtank bereitgestellten Badflüssigkeit zur Zinkphosphatierung in Kontakt gebracht werden, wobei das In-Kontakt-Bringen der einzelnen Bauteile nacheinander und damit zeitlich voneinander getrennt erfolgt. Der Systemtank ist dabei das Behältnis, in dem sich die saure wässrige Zusammensetzung zum Zwecke der Zinkphosphatierung im Wege einer nasschemischen Vorbehandlung befindet. Das In-Kontakt-Bringen der Bauteile mit der Badflüssigkeit des Systemtanks kann innerhalb des Systemtanks, bspw. durch Eintauchen, oder außerhalb des Systemtanks erfolgen, bspw. durch Besprühen bzw. Aufspritzen der im Systemtank bevorrateten Badlösung.

Die gemäß der vorliegenden Erfindung behandelten Bauteile können alle beliebig geformten und gestalteten räumlichen Gebilde sein, die einem Fabrikationsprozess entstammen, insbesondere auch Halbzeuge wie Bänder, Bleche, Stangen, Rohre, etc. und Verbundkonstruktionen zusammengefügt aus vorgenannten Halbzeugen, wobei die Halbzeuge vorzugsweise durch Kleben, Schweißen und/oder Bördeln zur Verbundkonstruktion miteinander verbunden sind.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens weist ein Bauteil dann zumindest eine Oberfläche von Zink bzw. einem der Metalle Eisen oder Aluminium auf, wenn das metallische Gefüge an dieser Oberfläche bis zu einer Materialeindringtiefe von mindestens einem Mikrometer zu mehr als 50 At.-% aus Zink bzw. Eisen oder Aluminium zusammengesetzt ist. Dies trifft regelmäßig auf Bauteile gefertigt aus entsprechenden metallischen Materialien zu, insofern die metallischen Materialien als einheitliche Werkstoffe zu mehr als 50 At.-% aus Zink bzw. Eisen oder Aluminium zusammengesetzt sind. Bauteile umfassend Oberflächen von Zink sind aber auch mit metallischen Überzügen versehene Eisenwerkstoffe, wie beispielsweise elektrolytisch verzinkter oder schmelztauchverzinkter Bandstahl, der zudem mit Eisen (ZF), Aluminium (ZA) und/oder Magnesium (ZM) legiert sein kann.

Verfahrensschritt (i) – Abscheidung von Eisen:

Erfindungsgemäß erforderlich ist die Abscheidung einer Schichtauflage bezogen auf das Element Eisen von mindestens 10 Milligramm pro Quadratmeter der Zinkoberflächen des Bauteils. Höhere Schichtauflagen an Eisen sind für die Reduktion des Phosphatschichtgewichts im nachfolgenden Verfahrensschritt (ii) vorteilhaft, so dass im erfindungsgemäßen Verfahren im nasschemischen Verfahrensschritt (i) auf den Oberflächen der Bauteile, die von Zink gebildet werden, eine Schichtauflage bezogen auf das Element Eisen von mindestens 20 Milligramm, besonders bevorzugt mindestens 40 Milligramm, ganz besonders bevorzugt mindestens 60 Milligramm, bevorzugt ist. Allerdings kann oftmals beobachtet werden, dass sich deutlich höhere Schichtauflage an Eisen auf dem Zinkoberflächen nachteilig für das erfindungsgemäße Verfahren erweisen, da im Zusammenwirken mit der Zinkphosphatierung schlechtere Haftungsergebnisse zu organischen Decklacken erzielt werden. Dementsprechend ist es bevorzugt, wenn im nasschemischen Verfahrensschritt (i) die Schichtauflage an Eisen auf weniger als 150 Milligramm, besonders bevorzugt weniger als 120 Milligramm jeweils pro Quadratmeter der Zinkoberflächen des Bauteils begrenzt wird.

Ein nasschemischer Behandlungsschritt im Sinne des Verfahrensschrittes (i) liegt dann vor, wenn die Bauteile der Serie mit einer Wasser basierten Zusammensetzung in Kontakt gebracht werden, die die Aktivkomponenten zur Abscheidung von Eisen in der Wasser basierten Phase gelöst oder dispergiert enthält. Die Zusammensetzung ist Wasser basiert, wenn der Anteil an Wasser mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-% jeweils bezogen auf die Gesamtzusammensetzung beträgt.

Geeignete nasschemische Verfahren zur Abscheidung von Eisen in der gewünschten Schichtauflage sind dem Fachmann bekannt. Eine Abscheidung erfolgt dabei typischerweise durch In-Kontakt zumindest der Oberflächen von Zink mit wässrigen Zusammensetzungen enthaltend Eisen(II)- und/oder Eisen(III)-Ionen erfolgt, wobei der Anteil an in Wasser gelösten Eisen-Ionen mindestens 50 mg/L, vorzugsweise mindestens 100 mg/L beträgt.

Die Bestimmung der Schichtauflage an Eisen auf den Oberflächen von Zink gelingt mittels Anbeizen und photometrischer Analyse. Für die quantitative Bestimmung wird ein definiertes

Probenvolumen einer 5 Gew.-%igen Salpetersäurelösung unmittelbar nach dem Verfahrensschritt (i) unter Verwendung eines Messzellenringes auf einer definierten Fläche des verzinkten Bleches pipettiert und nach 30 Sekunden Einwirkzeit bei einer Temperatur von 25 °C in eine UV-Messküvette, in der 1,0 %igen Natrium-Thiocyanat-Lösung vorgelegt ist, zur Bestimmung der Absorption bei einer Wellenlänge von 517 nm und Temperatur von 25 °C überführt. Die Kalibrierung erfolgt im Zweipunkt-Verfahren durch Bestimmung der Absorptionswerte zweier Standardlösungen von Eisen(III)-nitrat in 5 Gew.-%iger Salpetersäure.

Zur Vermeidung der metallischen Abscheidung edlerer Elemente, die den positiven Effekt der Eisenaufgabe auf den Zinkoberflächen für die Zinkphosphatschichtbildung abschwächen, und auch aus ökologischen Erwägungen heraus ist es bevorzugt, wenn die wässrigen Zusammensetzungen zur Abscheidung von Eisen im Verfahrensschritt (i) insgesamt weniger als 10 mg/L an ionischen Verbindungen der Metalle Kupfer, Nickel, Cobalt, besonders bevorzugt insgesamt weniger als 10 mg/L an ionischen Verbindungen der Metalle Kupfer, Nickel, Cobalt, Zinn, Mangan, Molybdän, Chrom und/oder Cer, insbesondere bevorzugt jeweils weniger als 1 mg/L an ionischen Verbindungen der Metalle Nickel und Cobalt jeweils bezogen auf das metallische Element in der wässrigen Zusammensetzung enthalten sind.

Analog ist zur Vermeidung einer mit der Eisenabscheidung konkurrierende Schichtbildung im Verfahrensschritt (i) bevorzugt, wenn die wässrigen Zusammensetzungen zur Abscheidung von Eisen insgesamt weniger als 20 mg/L an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr, Ti, Hf und/oder Si enthalten, insbesondere bevorzugt jeweils weniger als 5 mg/L, besonders bevorzugt jeweils weniger als 1 mg/L an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr, Ti, Hf oder Si.

Eine Abscheidung von Eisen auf Zink aus sauren, wässrigen Zusammensetzungen ist in der WO2008/135478 A1 in Gegenwart von Eisen(II)-Ionen beschrieben. Ein solches Verfahren ist auch im Kontext der vorliegenden Erfindung geeignet und insbesondere wegen der Kompatibilität hinsichtlich des pH-Wertes mit der nachfolgenden Zinkphosphatierung im Verfahrensschritt (ii) vorteilhaft. Diesbezüglich bevorzugt ist demnach das In-Kontakt-Bringen mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung mit einem pH-Wert im Bereich von 2,0-6,0 enthaltend mindestens 50 mg/L an Eisen(II)-Ionen sowie vorzugsweise eine α -Hydroxycarbonsäure, vorzugsweise in einem molaren Verhältnis zu den Eisen-Ionen von 5 : 1 zu 1 : 5, und besonders bevorzugt zusätzlich mindestens ein Reduktionsmittel ausgewählt aus

Oxosäuren von Phosphor oder Stickstoff sowie deren Salzen, wobei mindestens ein Phosphor- oder Stickstoffatom in einer mittleren Oxidationsstufe vorliegt, Hydrazin, Hydroxylamin, Nitroguanidin, N-Methylmorpholin-N-oxid, Glucoheptonat, Ascorbinsäure und/oder reduzierenden Zuckern.

Alternativ und wegen der besonderen Effizienz für die Reduktion des Phosphatschichtgewichts auf den Oberflächen von Zink in der nachfolgenden Zinkphosphatierung ist die Abscheidung der Eisenaufgabe aus alkalischen, wässrigen Zusammensetzungen besonders vorteilhaft, wobei der pH-Wert der alkalischen, wässrigen Zusammensetzungen enthaltend Eisen(II)- und/oder Eisen(III)-Ionen vorzugsweise nicht unterhalb von 8,5, besonders bevorzugt nicht unterhalb von 9,5, ganz besonders bevorzugt nicht unterhalb von 10,5, aber vorzugsweise nicht oberhalb von 13,5, besonders bevorzugt nicht oberhalb von 12,5 und ganz besonders bevorzugt nicht oberhalb von 11,5 liegt.

In einer bevorzugten Ausführungsform einer solchen alkalischen, wässrigen Zusammensetzung sind im Schritt (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens

- (a) mindestens 50 mg/L, vorzugsweise mindestens 100 mg/L, besonders bevorzugt mindestens 200 mg/L an Eisen(III)-Ionen, und
- (b) mindestens 100 mg/L an Komplexbildnern ausgewählt aus organischen Verbindungen (b1), die zumindest eine funktionale Gruppe ausgewählt aus COOX, OPO₃X und/oder PO₃X aufweisen, wobei X entweder ein H Atom oder ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall-Atom darstellt, und/oder kondensierten Phosphaten (b2) berechnet als PO₄,

enthalten, wobei die Zusammensetzung vorzugsweise eine freie Alkalität von zumindest 1 Punkt, aber vorzugsweise weniger als 6 Punkten aufweist.

Unter dem Begriff „kondensierten Phosphate“ gemäß der Komponente (b1) werden die bei Raumtemperatur wasserlöslichen Metaphosphate ($\text{Me}_n [\text{P}_n\text{O}_{3n}]$), Di- Tri- und Polyphosphate ($\text{Me}_{n+2}[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]$ oder $\text{Me}_n[\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]$), die Isometaphosphate und die vernetzten Polyphosphate zusammengefasst, wobei Me entweder Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-Atome sind. Selbstverständlich können anstatt der wasserlöslichen Salze auch die entsprechenden kondensierten Säuren der Phosphorsäure für die Formulierung der alkalischen, wässrigen Zusammensetzungen eingesetzt werden, vorausgesetzt, dass die

freie Alkalität wie angegeben eingestellt ist. Der massenbezogene Anteil der „kondensierten Phosphate“ gemäß Komponente (b1) ist stets berechnet als eine entsprechende Menge an PO_4 . Analog ist für die Bestimmung derjenigen molaren Verhältnisse, die eine Menge an kondensierten Phosphaten umfasst, diese Menge an kondensierten Phosphaten stets auf die äquivalente Menge an PO_4 bezogen.

Es hat sich herausgestellt, dass eine alkalische, wässrige Zusammensetzung im Schritt (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens insbesondere dann eine für die nachfolgende Zinkphosphatierung geeignete Schichtauflage an Eisen auf den Oberflächen von Zink herbeiführt, die besonders zuverlässig kompakte, kristalline Zinkphosphatschichten aufwachsen lassen, wenn die freie Alkalität weniger als 5 Punkte aufweist. Für die Applikation der alkalischen, wässrigen Zusammensetzung im Spritzverfahren wird eine geeignete Schichtauflage an Eisen insbesondere dann bewirkt, wenn die freie Alkalität weniger als 4 Punkte beträgt. Überraschenderweise hat sich wie bereits erwähnt herausgestellt, dass hohe Schichtauflagen an Eisen auf Zinkoberflächen oberhalb von 150 mg/m^2 sich eher nachteilig für das erfindungsgemäße Verfahren erweisen, da im Zusammenwirken mit der Zinkphosphatierung schlechtere Haftungsergebnisse zu organischen Decklacken erzielt werden, so dass die alkalische, wässrige Zusammensetzungen im Schritt (i) eine nicht zu hohe freie Alkalität aufweisen dürfen. Jedoch sollte die freie Alkalität vorzugsweise zumindest 2 Punkte betragen, um optimale Schichtauflagen auf Zinkoberflächen von mindestens 20 mg/m^2 bezogen auf das Element Eisen zu erzeugen. Alkalische, wässrige Zusammensetzungen, die eine freie Alkalität oberhalb von 6 Punkten aufweisen, ergeben zwar hohe Schichtauflagen an Eisen auf den Zinkoberflächen, jedoch wird die Haftung zu nach dem Schritt (ii) ggf. aufgetragenen Lackschichten durch hohe Schichtauflagen bezogen auf das Element Eisen deutlich herabgesetzt, so dass auch der Korrosionsschutz weniger effektiv bzw. unzureichend ist.

Die freie Alkalität wird dadurch bestimmt, dass man 2 ml Badlösung, vorzugsweise verdünnt auf 50 ml, mit einer 0,1 n Säure wie beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure bis zu einem pH-Wert von 8,5 titriert. Der Verbrauch an Säurelösung in ml gibt die Punktzahl der freien Alkalität an.

Idealerweise hat die alkalische, wässrige Zusammensetzung im Schritt (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens einen pH-Wert von mindestens 9,5, besonders bevorzugt von mindestens 10,5. Unterhalb von einem pH-Wert von 10,5 werden Schichtauflagen an

Eisen von mindestens 20 mg/m² auf den Zinkoberflächen bei In-Kontakt-bringen derselben mit einer Zusammensetzung enthaltend Eisen(II)- und/oder Eisen(III)-Ionen nur in Gegenwart eines Reduktionsmittels ausgebildet. Derartige Zusammensetzungen zur Abscheidung einer Eisenauflage sind in der WO2011/098322 A1 offenbart, die eine Aminosäure und zusätzlich ein Reduktionsmittel ausgewählt aus Oxosäuren von Phosphor oder Stickstoff sowie deren Salzen, wobei mindestens ein Phosphor- oder Stickstoffatom in einer mittleren Oxidationsstufe vorliegt, enthalten und als solche auch im Kontext der vorliegenden Erfindung geeignet sind.

Um den Beizangriff auf den Zinkoberflächen des Bauteils zu minimieren, ist es weiterhin bevorzugt, dass der pH-Wert in der alkalischen, wässrigen Zusammensetzung im Schritt (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht oberhalb von 13,5, besonders bevorzugt nicht oberhalb von 12,5 liegt. Für den Fall, dass das Bauteil neben den Oberflächen von Zink auch Oberflächen von Aluminium aufweist, ist es vorteilhaft, wenn der pH-Wert in der Zusammensetzung im Schritt (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens keine Werte oberhalb von 11,5 annimmt, da ansonsten der verstärkte Beizangriff eine intensive Schwarzverfärbung der Aluminiumoberflächen, die sogenannte „Brunnenschwärze“, hervorruft, die sich nachteilig auf die Effektivität einer nachfolgenden Konversionsbehandlung auswirkt, bspw. auf die Zinkphosphatierung im Schritt (ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens oder bei auf Aluminium nichtschichtbildend eingestellter Zinkphosphatierung im Schritt (ii) auf eine sich dem erfindungsgemäßen Verfahren anschließende saure Nachpassivierung auf Basis von wasserlöslichen anorganischen Verbindungen der Elemente Zirkonium und/oder Titan.

Die Eisen-Ionen liegen bei den bevorzugt vorherrschendem pH-Wert und in der alkalischen, wässrigen Zusammensetzung bei Sättigung mit Luftsauerstoff vornehmlich als Eisen(III)-Ionen vor. Im Schritt (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt deren Anteil vorzugsweise nicht mehr als 2000 mg/L. Höhere Anteile an Eisen(III)-Ionen sind für die Verfahrensführung ungünstig, da die Löslichkeit der Eisen(III)-Ionen im alkalischen Medium durch entsprechend hohe Anteile an Komplexbildner aufrecht erhalten werden muss, ohne dass hinsichtlich der Eisenauflage auf den Zinkoberflächen günstigere Eigenschaften erzielt werden. Bevorzugt sind allerdings solche alkalischen, wässrigen Zusammensetzungen im Schritt (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens, in denen der Anteil an Eisen(III)-Ionen mindestens 100 mg/L, besonders bevorzugt mindestens 200 mg/L beträgt, um einerseits auf den Zinkoberflächen im Schritt (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens eine ausreichende Schichtauflage an Eisen innerhalb verfahrenstypischer Behandlungszeiten von weniger als zwei Minuten zu gewährleisten und um andererseits im Schritt (ii) des erfindungsgemäßen

Verfahrens Phosphatschichten in hervorragender Schichtqualität auf den Oberflächen von Zink zu erhalten.

Die Komplexbildner gemäß Komponente (b) der alkalischen, wässrigen Zusammensetzung im Schritt (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens sind vorzugsweise in einer solchen Menge enthalten, dass das molare Verhältnis aller Komponenten (b) zu Eisen(III)-Ionen größer als 1 : 1 ist und besonders bevorzugt zumindest 2 : 1, insbesondere bevorzugt zumindest 5 beträgt. Es zeigt sich, dass der Einsatz der Menge an Komplexbildnern im stöchiometrischen Überschuss vorteilhaft für die Verfahrensführung ist, da auf diese Weise der Anteil an Eisen(III)-Ionen dauerhaft in Lösung gehalten wird. Das Ausfällen unlöslicher Eisenhydroxide wird auf diese Weise vollständig unterdrückt, so dass die alkalische, wässrige Zusammensetzung dauerhaft stabil bleibt und nicht an Eisen(III)-Ionen verarmt. Gleichzeitig findet dennoch eine hinreichende Abscheidung einer anorganischen Schicht enthaltend Eisen-Ionen auf den Zinkoberflächen statt. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit und für einen ressourcenschonenden Einsatz der Komplexbildner ist es dennoch bevorzugt, dass das molare Verhältnis der Komponenten (b) zu Eisen(III)-Ionen in der Zusammensetzung (A) den Wert 10 nicht überschreitet.

Die alkalische, wässrige Zusammensetzung kann in einer bevorzugten Ausführungsform im Schritt (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens zusätzlich zumindest 100 mg/L an Phosphat-Ionen enthalten. Dieser Anteil an Phosphat-Ionen bedingt, dass neben den Eisen-Ionen auch Phosphat-Ionen einen wesentlichen Bestandteil der im Schritt (i) auf den Zinkoberflächen erzeugten Schichtauflage enthaltend Eisen darstellen. Es hat sich herausgestellt, dass derartige Schichten vorteilhaft für die nachfolgende Zinkphosphatierung sind und im Zusammenwirken mit der Zinkphosphatierung eine gute Haftung zu nachträglich aufgetragenen Lackschichten vermitteln. Dementsprechend ist es im Schritt (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens weiterhin bevorzugt, dass die alkalische, wässrige Zusammensetzung zumindest 200 mg/L, besonders bevorzugt zumindest 500 mg/L an Phosphat-Ionen enthält. Die Eigenschaften der Passivschicht, die sich bei In-Kontakt-bringen der Zinkoberfläche des Bauteils mit Zusammensetzungen (A) im Schritt (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens ausbildet, werden oberhalb eines Anteils an Phosphat-Ionen von 4 g/L nicht weiter positiv beeinflusst, so dass aus Gründen der Wirtschaftlichkeit der Anteil an Phosphat-Ionen in der alkalischen, wässrigen Zusammensetzung im Schritt (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens vorzugsweise unterhalb von 10 g/L liegen sollte.

Das Verhältnis von Eisen(III)-Ionen zu Phosphat-Ionen kann dabei in einem weiten Bereich variiert werden. Vorzugsweise liegt das massenbezogene Verhältnis von Eisen(III)-Ionen zu Phosphat-Ionen in der alkalischen, wässrigen Zusammensetzung im Schritt (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem Bereich von 1 : 20 bis 1 : 2, besonders bevorzugt in einem Bereich von 1 : 10 bis 1 : 3. Alkalische, wässrige Zusammensetzungen, die ein solches Massenverhältnis von Eisen(III)-Ionen zu Phosphat-Ionen aufweisen, liefern nach dem In-Kontakt-bringen mit einer Zinkoberfläche homogene schwarzgraue Schichten enthaltend Phosphat-Ionen mit gut einstellbaren Schichtauflagen im Bereich von 20-150 mg/m² bezogen auf das Element Eisen.

Kondensierte Phosphate (b2) sind in der Lage Eisen(III)-Ionen in einem alkalischen Medium durch Komplexierung in Lösung zu halten. Obwohl für die Art der kondensierten Phosphate keine besonderen Einschränkungen hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit für alkalische, wässrige Zusammensetzungen im Schritt (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens bestehen, sind solche kondensierten Phosphate bevorzugt, die ausgewählt sind aus Pyrophosphaten, Tripolyphosphaten und/oder Polyphosphaten, besonders bevorzugt aus Pyrophosphaten, da diese besonders gut wasserlöslich und sehr leicht zugänglich sind.

Als organische Verbindungen (b1), die ebenfalls oder alternativ zu den kondensierten Phosphaten (b2) als Komplexbildner in der alkalischen, wässrigen Zusammensetzung enthalten sind, werden solche Verbindungen im Schritt (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt, die in ihrer Säureform (X = H-Atom), eine Säurezahl von zumindest 250 aufweisen. Niedrigere Säurezahlen verleihen den organischen Verbindungen oberflächenaktive Eigenschaften, so dass organischen Verbindungen (b1) mit Säurezahlen unterhalb 250 als Aniontenside stark emulgierend wirken können. In diesem Zusammenhang ist es weiterhin bevorzugt, dass die organischen Verbindungen nicht hochmolekular sind und ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von 5.000 u, besonders bevorzugt von 1.000 u, nicht überschreiten. Die emulgierende Wirkung der organischen Verbindungen (b1) kann bei Überschreiten der bevorzugten Säurezahl und ggf. des bevorzugten Molekulargewichtes soweit ausgeprägt sein, dass aus der Reinigungsstufe über das Bauteil eingeschleppte Verschmutzungen in Form von Ölen und Zieh fetten nur über aufwendige Trennverfahren aus der Behandlungsstufe zur Abscheidung der Eisenauflage entfernt werden können, bspw. durch eine Zudosierung von Kationtensiden, so dass weitere Prozessparameter zu kontrollieren sind. Vorteilhafter ist es daher, die alkalische, wässrige Zusammensetzung im Schritt (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens nur leicht emulgierend einzustellen, um eine herkömmliche Abtrennung der aufschwimmenden Öle und Fette zu ermöglichen.

Aniontenside neigen zudem zu einer ausgeprägten Schaumbildung, die beispielsweise bei der Spritzapplikation der alkalischen, wässrigen Zusammensetzung besonders nachteilig ist. Vorzugsweise werden daher im Schritt (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens organische Komplexbildner (b1) mit Säurezahlen von zumindest 250 in der Zusammensetzung eingesetzt. Die Säurezahl gibt dabei die Menge an Kaliumhydroxid in Milligramm an, die benötigt wird, um 1 g der organischen Verbindung (b1) in 100 g Wasser gemäß DIN EN ISO 2114 zu neutralisieren.

Bevorzugte organische Komplexbildner (b1) in der alkalischen, wässrigen Zusammensetzung im Schritt (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens sind ausgewählt sind aus α -, β - und/oder γ -Hydroxycarbonsäuren, Hydroxyethan-1,1-Diphosphonsäure, [(2 hydroxyethyl)(phosphonomethyl)amino]-methylphosphonsäure, Diethylenetriaminpentakis(methylenphosphonsäure) und/oder Amino-tris-(methylenphosphonsäure) sowie deren Salze, besonders bevorzugt Hydroxyethan-1,1-Diphosphonsäure, [(2 hydroxyethyl)(phosphonomethyl)amino]-methylphosphonsäure, Diethylenetriaminpentakis(methylenphosphonsäure) und/oder Amino-tris-(methylenphosphonsäure) sowie deren Salze.

Erfindungsgemäß werden also explizit solche alkalischen, wässrigen Zusammensetzungen im Schritt (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst, die ausschließlich kondensierte Phosphate (b2), ausschließlich organische Komplexbildner (b1) oder eine Mischung von beiden enthalten. Der Anteil an organischem Komplexbildner (b1) in der alkalischen, wässrigen Zusammensetzung kann jedoch in dem Maß reduziert werden, in dem Komplexbildner (b2) ausgewählt aus kondensierten Phosphaten enthalten ist. In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in der alkalischen, wässrigen Zusammensetzung im Schritt (i) sowohl Komplexbildner (b2) ausgewählt aus kondensierten Phosphaten als auch organische Komplexbildner (b1) enthalten, wobei das molare Verhältnis aller Komponenten (b) zu Eisen(III)-Ionen größer als 1 : 1, jedoch das molare Verhältnis von Komponenten (b1) zu Eisen(III)-Ionen kleiner als 1 : 1, besonders bevorzugt kleiner als 3 : 4 ist, aber vorzugsweise zumindest 1 : 5 beträgt. Eine Mischung der beiden Komplexbildner (b1) und (b2) ist insofern vorteilhaft, da die kondensierten Phosphate im alkalischen Medium bei erhöhter Temperatur mit den Phosphat-Ionen der alkalischen, wässrigen Zusammensetzung im Gleichgewicht stehen, so dass durch Schichtbildung auf den Zinkoberflächen verbrauchte Phosphat-Ionen aus den kondensierten Phosphaten langsam nachgebildet werden. Umgekehrt reicht allerdings die Anwesenheit von kondensierten Phosphaten allein nicht aus, um eine Schichtauflage auf Basis von Eisen und

Phosphat auf den Zinkoberflächen herbeizuführen, so dass ein Anteil an Phosphat-Ionen in der alkalischen, wässrigen Zusammensetzung im Schritt (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens stets bevorzugt ist. In Anwesenheit der kondensierten Phosphate wird jedoch speziell die Ausfällung schwerlöslicher Phosphate, bspw. Eisenphosphate, durch das Zusammenwirken mit den organischen Komplexbildnern (b1) auch bei hohen pH-Werten oberhalb von 10,5 unterdrückt, so dass alkalische, wässrige Zusammensetzungen die eine Mischung der Komplexbildner enthalten im Schritt (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt sind, wobei vorzugsweise darauf zu achten ist, dass das molare Verhältnis von Komponenten (b1) zu Eisen(III)-Ionen zumindest 1 : 5 beträgt.

Um das Reinigungsvermögen für die zu behandelnden Bauteile der Serie im erfindungsgemäßen Verfahren zu erhöhen, kann die alkalische, wässrige Zusammensetzung im Schritt (i) zusätzlich nichtionische Tenside enthalten. Die nichtionischen Tenside sind dabei vorzugsweise ausgewählt aus einem oder mehreren ethoxylierten und/oder propoxylierten C10-C18 Fettalkoholen mit insgesamt zumindest zwei aber nicht mehr als 12 Alkoxygruppen, besonders bevorzugt Ethoxy- und/oder Propoxygruppen, die teilweise mit einem Alkylrest, besonders bevorzugt mit einem Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-Rest endgruppenverschlossen vorliegen können.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die alkalische, wässrige Zusammensetzung im Schritt (i)

- a) 0,05 bis 2 g/L an Eisen(III)-Ionen,
- b) zumindest 0,1 g/L an Komplexbildnern ausgewählt aus organischen Verbindungen (b1), die zumindest eine funktionale Gruppe ausgewählt aus COOX, OPO₃X und/oder PO₃X aufweisen, wobei X entweder ein H-Atom oder ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall-Atom darstellt, und/oder kondensierten Phosphaten (b2) berechnet als PO₄,
- c) 0,1 bis 4 g/L an Phosphat-Ionen,
- d) insgesamt 0,01 bis 10 g/L an nichtionischen Tensiden, die vorzugsweise ausgewählt aus einem oder mehreren ethoxylierten und/oder propoxylierten C10-C18 Fettalkoholen mit insgesamt zumindest zwei aber nicht mehr als 12 Alkoxygruppen, besonders bevorzugt Ethoxy- und/oder Propoxygruppen, die teilweise mit einem Alkylrest, besonders bevorzugt mit einem Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-Rest endgruppenverschlossen vorliegen,

- e) insgesamt weniger als 10 mg/L an ionischen Verbindungen der Metalle Kupfer, Nickel, Cobalt, Zinn, Mangan, Molybdän, Chrom und/oder Cer, insbesondere jeweils weniger als 1 mg/L an ionischen Verbindungen der Metalle Nickel und Cobalt jeweils bezogen auf das metallische Element,

wobei nicht mehr als 10 g/L an kondensierten Phosphaten (b2) berechnet als PO₄ enthalten sind und das molare Verhältnis der Summe der Komponenten (b1) und (b2) zu Eisen(III)-Ionen größer als 1 : 1 ist und wobei die freie Alkalität zumindest 1 Punkt, aber weniger als 6 Punkte beträgt, und der pH-Wert zumindest 10,5 ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Bauteil bei der Behandlung in Serie im Schritt (i) für zumindest 30 Sekunden, aber nicht mehr als 4 Minuten bei einer Temperatur von zumindest 30°C, besonders bevorzugt zumindest 40°C, aber nicht mehr als 70°C, besonders bevorzugt nicht mehr als 60°C mit einer wässrigen Zusammensetzung zur Abscheidung von Eisen, insbesondere einer alkalischen, wässrigen Zusammensetzung enthaltend Eisen(II)- und/oder Eisen(III)-Ionen in Kontakt gebracht. Die bevorzugten Behandlungs- bzw. Kontaktzeiten sollten im Schritt (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens so gewählt sein, dass die Schichtauflage an Eisen von mindestens 10 mg/m², vorzugsweise von mindestens 20 mg/m² erzielt wird. Die Behandlungs- und Kontaktzeiten für die Realisierung einer solchen Mindestschichtauflage variieren je nach Applikationsart und hängen insbesondere von der auf die zu behandelnde Metalloberfläche einwirkenden Strömung der wässrigen Fluids ab. So erfolgt die Ausbildung der Mindestschichtauflage an Eisen in Verfahren, bei denen die Zusammensetzung durch Spritzen aufgebracht wird, rascher als in Tauchapplikationen.

Verfahrensschritt (ii) – aktivierte Zinkphosphatierung:

Die im Verfahrensschritt (ii) erfolgende Zinkphosphatierung der Bauteile der Serie wird mittels saurer, wässriger Zusammensetzungen zur Zinkphosphatierung enthaltend als partikulären Bestandteil dispergierte Phosphate polyvalenter Metall-Kationen, wobei die Phosphate zumindest teilweise ausgewählt sind aus Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith, vorgenommen. Die saure, wässrige Zinkphosphatierung ist damit selbstaktivierend – bedarf keiner vorangegangenen separaten Aktivierung - und ist als solche erhältlich durch entsprechende Zugabe einer Menge einer wässrigen Dispersion zu einer sauren, wässrigen Zusammensetzung enthaltend die Komponenten (A) – (C) gemäß Anspruch 1 der vorliegenden Erfindung.

Die wässrige Dispersion enthält dabei einen partikulären Bestandteil (P) in Wasser dispergierter Form, der

- mindestens eine partikuläre anorganische Verbindung (P1), die aus Phosphaten polyvalenter Metall-Kationen zumindest teilweise ausgewählt aus Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith zusammengesetzt ist,
- sowie mindestens eine polymere organische Verbindung (P2) umfasst,

wobei die Zugabe der wässrigen Dispersion für die Bereitstellung der sauren, wässrigen Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung des Verfahrensschrittes (ii) vorzugsweise in einer solchen Menge erfolgt, dass der Gewichtsanteil von Phosphaten aus dem partikulären Bestandteil der wässrigen Dispersion bezogen auf die saure wässrige Zusammensetzung enthaltend die Komponenten (A) - (C) mindestens 0,004 g/kg, vorzugsweise mindestens 0,01 g/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,05 g/kg und ganz besonders bevorzugt mindestens 0,08 g/kg beträgt.

In einer alternativen oder bevorzugten Ausführungsform erfolgt das In-Kontakt-Bringen der Bauteile der Serie im Schritt (ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung, wobei die saure wässrige Zusammensetzung

- (A) 5 – 50 g/kg an in Wasser gelösten Phosphaten berechnet als PO_4 ,
- (B) 0,3 – 3 g/kg an Zink-Ionen, und
- (C) freies Fluorid enthält,

sowie eine Freie Säure in Punkten von größer als Null aufweist,

wobei der sauren wässrigen Zusammensetzung im Verfahrensschritt (ii) zur Zinkphosphatierung kontinuierlich oder diskontinuierlich eine solche Menge eines Aktivierhilfsmittels hinzugegeben wird, die unter den gewählten Bedingungen des Verfahrensschritts (ii) der Zinkphosphatierung ausreicht, die Eigenschaft der sauren wässrigen Zusammensetzung, auf einer schmelztauchverzinkten Stahloberfläche (Z) eine Zinkphosphatschicht mit einem Schichtgewicht von weniger als $5,0 \text{ g/m}^2$, vorzugsweise weniger als $4,5 \text{ g/m}^2$, besonders bevorzugt weniger als $4,0 \text{ g/m}^2$, ganz besonders bevorzugt weniger als $3,5 \text{ g/m}^2$ abzuscheiden, aufrecht zu erhalten,

wobei das Aktivierhilfsmittel einen partikulären Bestandteil (P) in Wasser dispergierter Form enthält, der

- mindestens eine partikuläre anorganische Verbindung (P1), die aus Phosphaten polyvalenter Metall-Kationen zumindest teilweise ausgewählt aus Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith zusammengesetzt ist,
- sowie mindestens eine polymere organische Verbindung (P2) umfasst.

Die erfindungsgemäße Eigenschaft der sauren wässrigen Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung im Verfahrensschritt (ii) auf schmelztauchverzinkten Stahloberflächen (Z) das Aufwachsen einer Zinkphosphatschicht mit einem Schichtgewicht unterhalb von 5,0 g/m², vorzugsweise unterhalb von 4,5 g/m², besonders bevorzugt unterhalb von 4,0 g/m² und ganz besonders bevorzugt von unterhalb von 3,5 g/m² herbeizuführen (im Folgenden „Phosphatiergüte“ genannt) ist auf gereinigten und entfetteten (Z) Substraten zu überprüfen, die vor dem In-Kontakt-Bringen mit der sauren wässrigen Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Verfahrens im Schritt (ii) und nach der Abscheidung von Eisen auf den Zinkoberflächen im Schritt (i) keinem weiteren nasschemischen Vorbehandlungsschritt unterzogen werden. Zur Überprüfung der Phosphatiergüte der sauren wässrigen Zusammensetzung wird schmelztauchverzinkter Stahl (Z) also zunächst mit einem alkalischen Reiniger angesetzt als 2 Gew.-%ige Bonderite® C-AK 1565 A und 0,2 Gew.-%ige Bonderite® C-AD 1270 in entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) bei pH 11,0 und 55 °C für 5 Minuten im Tauchen gereinigt. Die derart gereinigten und entfetteten (Z) Substrate werden bei Raumtemperatur mit entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) gespült und sodann den Behandlungsstufen gemäß der Verfahrensschritte (i) und (ii) entsprechend der jeweils gewählten Verfahrensbedingungen zugeführt. Entsprechend der gewählten Verfahrensbedingungen bedeutet bei jeweils identischer Temperatur, Applikationsdauer und Badumwälzung und unter Anwendung derjenigen nasschemischen Behandlungsstufen, für die die erfindungsgemäß vorgegebene Phosphatiergüte gelten soll, d.h. die resultierenden Zielschichtgewichte auf schmelztauchverzinktem Stahl (Z) unterhalb von 5,0 g/m², vorzugsweise unterhalb von 4,5 g/m², besonders bevorzugt unterhalb von 4,0 g/m² und ganz besonders bevorzugt von unterhalb von 3,5 g/m² liegen sollen. Die Phosphatiergüte kann demnach im laufenden erfindungsgemäßen Verfahren dadurch bestimmt werden, dass mit den Bauteilen der Serie auch gereinigte und entfettete Bleche von schmelztauchverzinktem Stahl (Z) für die Verfahrensschritte (i) und (ii) eingeschleust werden, und im Anschluss das Schichtgewicht an Zinkphosphat auf den Blechen und damit die Phosphatiergüte der sauren wässrigen Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung im Verfahrensschritt (ii) bestimmt wird. Vorzugsweise sind die gereinigten und entfetteten Bleche von schmelztauchverzinktem Stahl (Z) in ihrer Funktion als Probebleche für die Bestimmung der Phosphatiergüte starr mit dem Bauteil oder dem Fördergestell verbunden, um die Strömungsverhältnisse beim

Transport des Bauteils samt Fördergestell durch das Phosphatierbad möglichst ebenso für das Probeblech zu reproduzieren. Die Probebleche sollten hierfür idealerweise derart mit dem Bauteil oder dem Fördergestell verbunden sein, dass der Transport eines Probebleches zusammen mit dem Bauteil und dem Fördergestell im Vergleich zu dem Transport des Bauteils und dem Fördergestell ohne ein solches Probeblech keinen in Betracht zu ziehenden Einfluss auf die Strömungsverhältnisse hat und dass die Strömungsverhältnisse in beiden Fällen im Wesentlichen identisch sind und somit im Wesentlichen mit den Strömungsverhältnissen zumindest eines Teilbereiches der Bauteile der Serie übereinstimmen. Dies kann beispielsweise dadurch erreicht werden, dass die Größe und/oder die Form des Probebleches an die Größe und die Form des Bauteils und/oder des Fördergestells angepasst werden, welches jeweils benachbart zu dem Probeblech angeordnet ist. Denkbar ist hierbei insbesondere bei einer Anordnung eines Probebleches an einem außenliegenden Flächenabschnitt des Bauteils oder des Fördergestells, das Probebauteil entsprechend kleiner zu dimensionieren, als besagten Flächenabschnitt, beispielsweise um einen Überstand des Probebauteils über den Flächenabschnitt zu vermeiden. Alternativ oder zusätzlich kann das Probebauteil einer Krümmung oder einer anderen Ebenenabweichung des Flächenabschnittes oder des Fördergestells folgen. Als besonders zweckmäßig hat es sich herausgestellt, eine im Vergleich zur Größe einer geeigneten Außenfläche des Bauteils ausreichend kleinen Blechabschnitt zu wählen, wobei eine Außenfläche dann besonders geeignet ist, wenn sie an einem Ort besonders geringer oder am Ort geringster Krümmung des Bauteils liegt und das Probeblech dann im Wesentlichen parallel entlang der Flächennormalen einer solchen Außenfläche beabstandet angebracht ist. Die Phosphatiergüte ergibt sich unmittelbar bei der Serienbehandlung solcher Bauteile, die als Oberflächen von Zink auch eine Oberfläche von schmelztauchverzinktem Stahl (Z) aufweisen. Derartige Bauteile sind in einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens bevorzugt.

Bevorzugt gilt für die Phosphatiergüte zusätzlich, dass bei Verlängerung des In-Kontakt-Bringens um eine Minute das Schichtgewicht auf schmelztauchverzinkten Stahl (Z) um nicht mehr als $0,2 \text{ g/m}^2$ zunimmt und damit die Schichtbildung unter den gewählten Bedingungen bereits im Bereich der Selbstlimitierung liegt, so dass die Eigenschaft der sauren, wässrigen Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung gewährleistet ist, im Schritt (ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens kompakte, kristalline Zinkphosphatschichten zu erzeugen. Dementsprechend ist bevorzugt, dass im Verfahrensschritt zur Zinkphosphatierung eine solche Menge eines Aktivierhilfsmittels hinzugegeben wird, die unter den gewählten Bedingungen des Verfahrensschritts der Zinkphosphatierung im erfindungsgemäßen

Verfahren ausreicht, die Eigenschaft der sauren wässrigen Zusammensetzung, auf einer schmelztauchverzinkten Stahloberfläche (Z) eine Zinkphosphatschicht mit einem Schichtgewicht von weniger als $5,0 \text{ g/m}^2$, vorzugsweise weniger als $4,5 \text{ g/m}^2$, besonders bevorzugt weniger als $4,0 \text{ g/m}^2$ und ganz besonders bevorzugt von weniger als $3,5 \text{ g/m}^2$ abzuscheiden, aufrecht zu erhalten, wobei das unter den gewählten Bedingungen des Verfahrensschritts (ii) der Zinkphosphatierung im erfindungsgemäßen Verfahren erzielte Schichtgewicht bei Verlängerung der Kontaktzeit mit der sauren, wässrigen Zusammensetzung um 60 Sekunden um nicht mehr als $0,2 \text{ g/m}^2$ ansteigt.

Üblicherweise wird im erfindungsgemäßen Verfahren die Phosphatiergüte festgestellt und überwacht, indem während der Serienbehandlung in regelmäßigen Abständen auch schmelztauchverzinkter Stahl (Z), der wie zuvor beschrieben gereinigt und entfettet wurde den Verfahrensschritt der Zinkphosphatierung durchläuft und anschließend einer Schichtgewichtsbestimmung unterzogen wird. Wie bereits erwähnt ergibt sich die Phosphatiergüte unmittelbar bei der Serienbehandlung solcher Bauteile, die als Oberflächen von Zink auch zumindest eine Oberfläche von schmelztauchverzinktem Stahl (Z) aufweisen. Insoweit die Phosphatiergüte der sauren, wässrigen Zusammensetzung durch Zudosierung des Aktivierhilfsmittels gewährleistet ist, wird auf den Bauteilen die Oberflächen der Metalle Zink, Eisen und Aluminium aufweisen in üblichen Behandlungszeiten von 20 Sekunden bis 5 Minuten homogene, geschlossene und kompakt kristalline Zinkphosphatüberzüge abgeschieden.

Das Schichtgewicht an Zinkphosphat wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung bestimmt durch Ablösen der Zinkphosphatschicht mit wässriger 5 Gew.-% CrO_3 als Beizlösung, die unmittelbar nach der Zinkphosphatierung und dem Spülen mit entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) bei 25°C für 5 min mit einer definierten Fläche des phosphatierten Materials bzw. Bauteils in Kontakt gebracht wird und anschließender Bestimmung des Phosphorgehaltes in derselben Beizlösung mit ICP-OES. Das Schichtgewicht an Zinkphosphat ergibt sich aus der Multiplikation der flächenbezogenen Menge an Phosphor mit dem Faktor 6,23.

Die Zugabe des Aktivierhilfsmittels zur sauren wässrigen Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung erfolgt im erfindungsgemäßen Verfahren zum Zwecke der Aufrechterhaltung der Phosphatiergüte im Verfahrensschritt (ii) zur Zinkphosphatierung. Die Zugabe kann für die Aufrechterhaltung der Phosphatiergüte im Prozess der

Serienbehandlung durch kontinuierliche oder diskontinuierliche Zudosierung in den Systemtank erfolgen. Die kontinuierliche Zudosierung ist dann bevorzugt, wenn die Vorbehandlung der Bauteile in Serie unmittelbar aufeinander folgt und die Abnahme der Phosphatiergüte pro Zeit bestimmbar ist, so dass wiederum eine kontinuierliche Zudosierung einer Menge des Aktivierungsmittel pro Zeit vorgenommen werden kann. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass die Phosphatiergüte nach dem Anfahren der Vorbehandlungslinie und der Bestimmung der Stoffströme für die Zudosierung des Aktivierungsmittels und anderer Aktivkomponenten nicht weiter kontrolliert werden muss, solange die Serienbehandlung hinsichtlich Taktung und Beschaffenheit der zu behandelnden Bauteile und die Behandlungsparameter im Verfahrensschritt (ii) der Zinkphosphatierung unverändert bleibt. Ist eine konstante Fahrweise in der Serienbehandlung jedoch anlagenbedingt nicht gewährleistet oder nicht erwünscht, so ist eine diskontinuierliche Zudosierung des Aktivierungsmittels vorteilhaft und ggf. sogar angezeigt. In diesem Fall wird die Phosphatiergüte der sauren wässrigen Zusammensetzung im Schritt (ii) vorzugsweise kontinuierlich oder in definierten Zeitabständen überwacht und dann eine vorgegebene Menge des Aktivierungsmittels hinzudosiert, wenn das Schichtgewicht auf schmelztauchverzinkten Stahl (Z) einen bestimmten Wert unterhalb von $5,0 \text{ g/m}^2$, vorzugsweise unterhalb von $4,5 \text{ g/m}^2$, besonders bevorzugt unterhalb von $4,0 \text{ g/m}^2$ und ganz besonders bevorzugt unterhalb von $3,5 \text{ g/m}^2$ erreicht. Die kontinuierliche oder quasikontinuierliche, in definierten Zeitabständen erfolgende Bestimmung der Phosphatiergüte kann dabei auch anhand von Proxy-Daten erfolgen, die mit dem tatsächlichen Zinkphosphatschichtgewicht korrelieren. So liefert die zerstörungsfreie Bestimmung der Schichtdicke beispielsweise im Wirbelstrom-Verfahren oder gar kontaktfreie optische Bestimmungsmethoden wie die Ellipsometrie oder die spektrale Reflektivitätsmessung geeignete Proxy-Daten für das Schichtgewicht an Zinkphosphat, die in einer Vorbehandlungslinie auf den Oberflächen von Zink der Bauteile zuverlässig gemessen und mit dem tatsächlichen Schichtgewicht auf schmelztauchverzinkten Stahl (Z) korreliert werden können. Ebenfalls kann die Kristallitgröße und damit die Bestimmung der Rauigkeit mittels optischer Profilometrie Proxy-Daten für das Schichtgewicht liefern, da ein höheres Schichtgewicht auf schmelztauchverzinkten Stahl (Z) mit einer geringen Anzahldichte an Kristalliten einhergeht, die jedoch verhältnismäßig größer sind, so dass die Rauigkeit mit dem Schichtgewicht zunimmt.

Es hat sich herausgestellt, dass die Phosphatiergüte in den meisten Fällen bereits dann ausreichend eingestellt ist, wenn das Aktivierungsmittel in einer solchen Menge kontinuierlich oder diskontinuierlich hinzudosiert wird, die geeignet ist eine stationäre Menge von

vorzugsweise mindestens 0,001 g/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,005g/kg, insbesondere bevorzugt mindestens 0,01 g/kg an partikulären Bestandteil (P) in der sauren wässrigen Zusammensetzung während der Vorbehandlung der Bauteile in Serie aufrecht zu erhalten. Dies gilt insbesondere für das In-Kontakt-Bringen der sauren wässrigen Zusammensetzung im Spritzen, wohingegen bei der Tauchapplikation eine stationäre Menge von vorzugsweise mindestens 0,002 g/kg, besonders bevorzugt von 0,01 g/kg und insbesondere bevorzugt von 0,02 g/kg an partikulären Bestandteil (P) in der sauren wässrigen Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung enthalten sein sollte.

Die vorliegende Erfindung zeigt also auf überraschende Weise, dass über die Zudosierung eines Aktivierhilfsmittels, wie es im Stand der Technik bekannt und beispielsweise in der WO 98/39498 A1 beschrieben ist, unmittelbar zur sauren, wässrigen Behandlungslösung der Zinkphosphatierung im Schritt (ii) eine Aktivierung der Metalloberflächen erfolgen kann, so dass auf den Metalloberflächen homogene, geschlossene und kompakt kristalline Zinkphosphatüberzüge mit hohem elektrischen Durchtrittswiderstand aufwachsen, wobei aufgrund der im Verfahrensschritt (i) herbeigeführten Abscheidung von Eisen auch auf den Oberflächen von Zink derartige für den Korrosionsschutz und die Lackhaftung hochqualitative Phosphatüberzüge erzielt werden. Von diesem Effekt macht die vorliegende Erfindung Gebrauch, indem bei der Serienbehandlung von Bauteilen auf die Zinkphosphatierung mittels saurer, wässriger Zusammensetzung, die neben Zink-Ionen, Phosphat-Ionen und freiem Fluorid auch einen in Wasser dispergierten, partikulären Bestandteil (P) enthalten und/oder auf die Aufrechterhaltung der Phosphatiergüte mittels Zudosierung des Aktivierhilfsmittels zur sauren, wässrigen Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung abgestellt wird. Für die gewünschte Phosphatiergüte kann dabei allein auf die Zugabe der wässrigen Dispersion bzw. die Zudosierung des Aktivierhilfsmittels jeweils enthaltend den partikulären Bestandteil (P) umgestellt werden, ohne dass die Bauteile der Serie vor dem Verfahrensschritt der Zinkphosphatierung eine nasschemische Aktivierungsstufe, bspw. auf Basis der wässrigen Dispersion bzw. des Aktivierhilfsmittels, durchlaufen müssen. Damit kann ein kompletter Verfahrensschritt, inklusive der notwendigen Badpflege, Umwälzung, des Temperaturmanagements und der chemischen Additivierung, bspw. mit wasserlöslichen kondensierten Phosphaten, eingespart werden, so dass ein überaus ressourcenschonender und ökonomischer Betrieb einer Vorbehandlungslinie zur Zinkphosphatierung erstmals möglich wird.

Für den dispergierten partikulären Bestandteil (P) sowie die mindestens eine partikuläre anorganische Verbindung (P1) bzw. polymere organische Verbindung (P2) gelten die im

Folgenden getroffenen Definitionen und bevorzugten Spezifikationen unabhängig davon, ob der dispergierte partikuläre Bestandteil (P) ein Teil der wässrigen Dispersion zur Bereitstellung der selbstaktivierenden sauren, wässrigen Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung oder des Aktivierhilfsmittels zur Aufrechterhaltung der Aktivierleistung der sauren, wässrigen Zusammensetzung im Verfahrensschritt (ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist. Im Folgenden wird der Einfachheit halber lediglich Bezug genommen auf das Aktivierhilfsmittel. Die Ausführungen zum Aktivierhilfsmittel gelten demnach entsprechend auch für die wässrige Dispersion zur Bereitstellung der selbstaktivierenden sauren, wässrigen Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung.

Aktivierhilfsmittel, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, also bei Zudosierung zur sauren, wässrigen Zusammensetzung der Zinkphosphatierung die Phosphatiergüte aufrecht erhalten – oder die saure, wässrige Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung im Schritt (ii) überhaupt erstmalig bereitstellen – sind wässrige Dispersionen und enthalten somit einen partikulären Bestandteil (P) in Wasser dispergierter Form, der mindestens eine partikuläre anorganische Verbindung (P1), die aus Phosphaten polyvalenter Metall-Kationen zumindest teilweise ausgewählt aus Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith zusammengesetzt ist, sowie mindestens eine polymere organische Verbindung (P2) umfasst.

Für die gute Aktivierungsleistung bzw. Eignung des Aktivierhilfsmittels, die Phosphatiergüte der sauren wässrigen Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung aufrecht zu erhalten, ist die Verwendung polyvalenter Metall-Kationen in Form von Phosphaten verantwortlich, die daher im Aktivierhilfsmittel mit einem genügend hohen Anteil im dispergierten partikulären Bestandteil (P) enthalten sein sollten. Demgemäß ist der Anteil an Phosphaten enthalten in der mindestens einen partikulären anorganischen Verbindung (P1) bezogen auf den dispergierten partikulären Bestandteils (P) im Aktivierhilfsmittel vorzugsweise mindestens 25 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 35 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mindestens 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 45 Gew.-%. Der dispergierte partikuläre Bestandteil (P) des Aktivierhilfsmittels ist derjenige Feststoffanteil, der nach Trocknung des Retentats einer Ultrafiltration eines definierten Teilvolumens des Aktivierhilfsmittels mit einer nominalen Ausschlussgrenze von 10 kD (NMWC, Nominal Molecular Weight Cut Off) verbleibt. Die Ultrafiltration wird unter Zuspiesung von entionisiertem Wasser ($\kappa < 1\mu\text{Scm}^{-1}$) solange durchgeführt, bis im Filtrat eine Leitfähigkeit unterhalb von $10\mu\text{Scm}^{-1}$ gemessen wird. Der anorganische partikuläre Bestandteil im Aktivierhilfsmittel ist wiederum derjenige, der verbleibt, wenn der aus der Trocknung des Retentats der Ultrafiltration gewonnene

partikuläre Bestandteil (P) in einem Reaktionsofen unter Zuführung eines CO₂-freien Sauerstoffstromes bei 900 °C ohne Beimischung von Katalysatoren oder anderen Zuschlagsstoffen solange pyrolysiert wird, bis ein Infrarot-Sensor im Auslass des Reaktionsofens ein mit dem CO₂-freien Trägergas (Blindwert) identisches Signal liefert. Die im anorganischen partikulären Bestandteil enthaltenen Phosphate werden nach Säureaufschluss desselben mit wässriger 10 Gew.-% HNO₃ Lösung bei 25 °C für 15 min als Phosphorgehalt mittels Atomemissionsspektrometrie (ICP-OES) unmittelbar aus dem Säureaufschluss bestimmt.

Die Aktivkomponenten des Aktivierungshilfsmittels, die - sobald sie der sauren wässrigen Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung in ausreichender Menge hinzudosiert sind - die Bildung eines homogenen, geschlossenen und kompakt kristallinen Phosphatüberzuges auf den Metalloberflächen und insbesondere den Oberflächen von Zink fördern und in diesem Sinne die Metalloberflächen aktivieren, sind wie bereits erwähnt vornehmlich aus Phosphaten zusammengesetzt, die wiederum zumindest teilweise ausgewählt aus Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith, vorzugsweise zumindest teilweise ausgewählt aus Hopeit, Phosphophyllit und/oder Scholzit, besonders bevorzugt zumindest teilweise ausgewählt aus Hopeit und/oder Phosphophyllit und ganz besonders bevorzugt zumindest teilweise ausgewählt aus Hopeit sind. Die Aufrechterhaltung der Phosphatiergüte in der sauren wässrigen Zusammensetzung beruht also im Wesentlichen auf die zudosierten, im Aktivierungshilfsmittel enthaltenen Phosphate in partikulärer Form. Hopeite umfassen ohne Berücksichtigung von Kristallwasser stöchiometrisch Zn₃(PO₄)₂ sowie die Nickel- und Manganhaltigen Varianten Zn₂Mn(PO₄)₃, Zn₂Ni(PO₄)₃, wohingegen Phosphophyllit aus Zn₂Fe(PO₄)₃, Scholzit aus Zn₂Ca(PO₄)₃ und Hureaulith aus Mn₃(PO₄)₂ besteht. Die Existenz der kristallinen Phasen Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith im Aktivierungshilfsmittel kann nach Abtrennung des partikulären Bestandteils (P) mittels Ultrafiltration mit einer nominalen Ausschlussgrenze von 10 kD (NMWC, Nominal Molecular Weight Cut Off) wie oben beschrieben und Trocknung des Retentats bis zur Massenkonzanz bei 105°C mittels röntgendiffraktometrischer Methoden (XRD) nachgewiesen werden.

Aufgrund der Präferenz für die Anwesenheit von Phosphaten, die Zink-Ionen umfassen und eine bestimmte Kristallinität aufweisen, ist es für die Bildung fest anhaftender kristalliner Zinkphosphatüberzüge bevorzugt, wenn im erfindungsgemäßen Verfahren im Aktivierungshilfsmittel mindestens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 30 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mindestens 40 Gew.-% an Zink im anorganischen partikulären

Bestandteil bezogen auf den Phosphatanteil des anorganischen partikulären Bestanteils, berechnet als PO_4 , enthalten sind.

Das Aktivierhilfsmittel soll jedoch vorzugsweise zusätzlich keine Titanphosphate enthalten, da diese bei Zudosierung keinen positiven Einfluss auf die Phosphatiergüte ausüben. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist daher der Anteil an Titan im anorganischen partikulären Bestandteil des Aktivierhilfsmittels kleiner als 0,01 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner als 0,001 Gew.-% bezogen auf das Aktivierhilfsmittel. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das Aktivierhilfsmittel insgesamt weniger als 10 mg/kg, besonders bevorzugt weniger als 1 mg/kg an Titan.

Einen großen Einfluss auf die Effektivität des über das Aktivierhilfsmittel hinzudosierten partikulären Bestandteils (P) übt die den partikulären Bestandteil stabilisierende polymere organische Verbindung (P2) aus. Es zeigt sich, dass die Auswahl der polymeren organischen Verbindung entscheidend für das Ausmaß der Aktivierung der Metalloberflächen in der sauren, wässrigen Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung im Schritt (ii) ist, die bekanntlich durch die dispergierten polyvalenten Phosphate herbeigeführt wird und die, wie die vorliegende Erfindung zeigt, überraschend auch zeitgleich mit der Schichtbildung erfolgen kann.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist eine organische Verbindung dann polymer, wenn ihre gewichtsmittlere Molmasse größer als 500 g/mol ist. Die Molmasse wird dabei über die mit Größenausschlusschromatographie mit konzentrationsabhängigem Brechungsindex-Detektor bei 30 °C experimentell festgestellte und gegen Polyethylenglykol-Standards kalibrierte Molmassenverteilungskurve einer Probe der jeweiligen Bezugsgröße bestimmt. Die Auswertung der Molmassenmittelwerte erfolgt rechnergestützt nach der Streifenmethode mit einer Kalibrierkurve der 3. Ordnung. Als Säulenmaterial eignet sich hydroxyliertes Polymethacrylat sowie als Eluent eine wässrige Lösung aus 0,2 mol/L Natriumchlorid, 0,02 mol/L Natriumhydroxid, 6,5 mmol/L Ammoniumhydroxyd.

Es zeigt sich, dass die Aufrechterhaltung der Phosphatiergüte und damit eine Aktivierung der Metalloberflächen im Verfahrensschritt der Zinkphosphatierung beim In-Kontakt-Bringen mit der sauren, wässrigen Zusammensetzung dann besonders gut, d.h. unter Einsatz

verhältnismäßig geringer Mengen an Aktivkomponenten des Aktivierhilfsmittels, gelingt, wenn die zur Dispergierung der partikulären anorganischen Verbindung (P1) eingesetzte polymere organische Verbindung (P2), zumindest zum Teil zusammengesetzt ist aus Styrol und/oder einem α -Olefin mit nicht mehr als 5 Kohlenstoffatomen, wobei die polymere organische Verbindung (P2) zusätzlich Einheiten von Maleinsäure, deren Anhydrid und/oder deren Imid und vorzugsweise zusätzlich Polyoxyalkylen-Einheiten, besonders bevorzugt Polyoxyalkylen-Einheiten in ihren Seitenketten aufweist. Derartige polymere organische Verbindungen (P2) sind daher im partikulären Bestandteil (P) des Aktivierhilfsmittels erfindungsgemäß bevorzugt.

Das α -Olefin ist dabei vorzugsweise ausgewählt aus Ethen, 1-Propen, 1-Buten, Isobutylen, 1-Penten, 2-Methyl-but-1-en und/oder 3-Methyl-but-1-en und besonders bevorzugt ausgewählt aus Isobutylen. Dem Fachmann ist hierbei klar, dass die polymeren organischen Verbindungen (P2) diese Monomere als Struktureinheiten in ungesättigter Form untereinander oder mit anderen Struktureinheiten kovalent verknüpft enthalten.

Geeignete kommerziell erhältliche Vertreter polymerer organischer Verbindungen (P2) sind beispielsweise Dispex® CX 4320 (BASF SE) ein Maleinsäure-Isobutylen-Copolymer mit Polypropylenglykol modifiziert, Tego® Dispers 752 W (Evonik Industries AG) ein Maleinsäure-Styrol-Copolymer mit Polyethylenglykol modifiziert oder Edaplan® 490 (Münzing Chemie GmbH) ein Maleinsäure-Styrol-Copolymer mit EO/PO- und Imidazol-Einheiten modifiziert.

Im Kontext der vorliegenden Erfindung bevorzugt sind solche polymeren organischen Verbindungen (P2), die zumindest zum Teil aus Styrol zusammengesetzt sind.

Die zur kolloidalen Stabilisierung des partikulären Bestandteils (P) des Aktivierhilfsmittels eingesetzten polymeren organischen Verbindungen (P2) weisen bevorzugt Polyoxyalkylen-Einheiten auf, die wiederum vorzugsweise aufgebaut sind aus 1,2-Ethandiol und/oder 1,2-Propandiol, besonders bevorzugt sowohl aus 1,2-Ethandiol als auch aus 1,2-Propandiol, wobei der Anteil von 1,2-Propandiolen an der Gesamtheit der Polyoxyalkylen-Einheiten vorzugsweise mindestens 15 Gew.-% beträgt, jedoch besonders bevorzugt 40 Gew.-% bezogen auf die Gesamtheit der Polyoxyalkylen-Einheiten nicht übersteigt. Weiterhin sind die Polyoxyalkylen-Einheiten vorzugsweise in den Seitenketten der polymeren organischen

Verbindungen (P2) enthalten. Ein Anteil der Polyoxyalkylen-Einheiten an der Gesamtheit der polymeren organischen Verbindungen (P2) von vorzugsweise mindestens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt von mindestens 50 Gew.-%, jedoch von vorzugsweise nicht mehr als 70 Gew.-% ist vorteilhaft für deren Dispergiervermögen.

Für die Verankerung der polymeren organischen Verbindung (P2) mit dem anorganischen partikulären Bestandteil (P1) des Aktivierhilfsmittels, der zumindest teilweise von polyvalenter Metall-Kationen in Form von Phosphaten ausgewählt aus Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hurealith gebildet wird, und eine erhöhte Stabilität und Fähigkeit des partikulären Bestandteils (P) zur Aktivierung in der sauren, wässrigen Zusammensetzung der Zinkphosphatierung besitzen die organischen polymeren Verbindungen (P2) zusätzlich auch Imidazol-Einheiten, vorzugsweise in den Seitenketten, besonders bevorzugt als Bestandteil der Polyoxyalkylen-Einheiten der polymeren organischen Verbindungen (P2).

In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Aminzahl der organischen polymeren Verbindungen (P2) mindestens 25 mg KOH/g, besonders bevorzugt von mindestens 40 mg KOH/g, jedoch vorzugsweise von weniger als 125 mg KOH/g, besonders bevorzugt von weniger als 80 mg KOH/g, so dass in einer bevorzugten Ausführungsform auch die Gesamtheit der polymeren organischen Verbindungen im partikulären Bestandteil (P) des Aktivierhilfsmittels diese bevorzugten Aminzahlen aufweist. Die Aminzahl wird jeweils bestimmt anhand einer Einwaage von in etwa 1 g der jeweiligen Bezugsgröße - organische polymere Verbindungen (P2) oder Gesamtheit der polymeren organischen Verbindungen im partikulären Bestandteil (P) - in 100 ml Ethanol, wobei mit 0,1 N HCl-Maßlösung gegen den Indikator Bromphenol-Blau bis zum Farbumschlag nach gelb bei einer Temperatur der ethanolischen Lösung von 20 °C titriert wird. Die verbrauchte Menge Maßlösung HCl in Millilitern multipliziert mit dem Faktor 5,61 dividiert durch die exakte Masse der Einwaage in Gramm entspricht der Aminzahl in Milligramm KOH pro Gramm der jeweiligen Bezugsgröße.

Auch hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, wenn die polymeren organischen Verbindungen (P2), vorzugsweise auch die Gesamtheit der polymeren organischen Verbindungen im partikulären Bestandteil (P), eine Säurezahl nach DGF C-V 2 (06) (Stand April 2018) von mindestens 25 mg KOH/g aufweisen, jedoch vorzugsweise von weniger als 100 mg KOH/g, besonders bevorzugt von weniger als 70 mg KOH/g, um eine ausreichende Anzahl an Polyoxyalkylen-Einheiten zu gewährleisten. Weiterhin ist bevorzugt, wenn die

polymeren organischen Verbindungen (P2), vorzugsweise auch die Gesamtheit der polymeren organischen Verbindungen im partikulären Bestandteil (P), eine Hydroxylzahl von weniger als 15 mg KOH/g, besonders bevorzugt von weniger als 12 mg KOH/g, insbesondere bevorzugt von weniger als 10 mg KOH/g aufweisen, jeweils bestimmt nach Methode A der 01/2008:20503 aus European Pharmacopoeia 9.0.

Für eine stabile Dispergierung der anorganischen partikulären Bestandteile im Aktivierhilfsmittel ist es ausreichend, wenn der Anteil der polymeren, organischen Verbindungen (P2), vorzugsweise die Gesamtheit der polymeren, organischen Verbindungen im partikulären Bestandteil (P), bezogen auf den partikulären Bestandteil (P) mindestens 3 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 6 Gew.-% beträgt, jedoch vorzugsweise 15 Gew.-% nicht übersteigt. Der dispergierte partikuläre Bestandteil (P) des Aktivierhilfsmittels ist derjenige Feststoffanteil, der nach Trocknung des Retentats einer Ultrafiltration eines definierten Teilvolumens des Aktivierhilfsmittels mit einer nominalen Ausschlussgrenze von 10 kD (NMWC, Nominal Molecular Weight Cut Off) verbleibt. Die Ultrafiltration wird unter Zusp eisung von entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) solange durchgeführt, bis im Filtrat eine Leitfähigkeit unterhalb von $10 \mu\text{Scm}^{-1}$ gemessen wird.

Das Aktivierhilfsmittel enthält vorzugsweise nicht mehr 40 Gew.-% an partikulären Bestandteil (P) bezogen auf das Mittel, da anderenfalls die Stabilität der Dispersion und die verfahrenstechnische Handhabbarkeit für eine kontinuierliche oder diskontinuierliche Zudosierung des Mittels zur sauren, wässrigen Zusammensetzung der Zinkphosphatierung mittels Dosierpumpen nicht mehr gewährleistet oder zumindest aufwändig ist. Insbesondere gilt dies im Hinblick auf die insgesamt niedrigen Mengen an partikulären Bestandteilen (P), die zur Aufrechterhaltung der Phosphatiergüte einer Bezugsmenge der sauren, wässrigen Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung benötigt werden. Andererseits ist es vorteilhaft, wenn das Aktivierhilfsmittel als möglichst stabile und zugleich möglichst hochkonzentrierte Dispersion bereitgestellt wird. Dies kann insbesondere bei Verwendung der bevorzugten polymeren organischen Verbindungen (P2) zur Dispergierung der partikulären anorganischen Verbindung (P1) geleistet werden, so dass bevorzugt Aktivierhilfsmittel eingesetzt werden, die mindestens 5 Gew.-%, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 30 Gew.-% an partikulären Bestandteil (P) bezogen auf das Mittel enthalten.

In derart konzentrierten wässrigen Dispersionen des Aktivierhilfsmittels, also solchen mit einen Anteil von 5 Gew.-% an partikulären Bestandteil (P) bezogen auf das Mittel, kann das

Aktivierhilfsmittel kann im erfindungsgemäßen Verfahren zusätzlich über ihren D50-Wert von mehr als 10 µm charakterisiert werden, der entsprechend bevorzugt ist. Die in der Dispersion enthaltenden Agglomerate der dispergierten Partikel bedingen die für ihre Handhabbarkeit des Aktivierhilfsmittels günstigen thixotropen Fließeigenschaften. Die Tendenz der Agglomerate bei geringer Scherung hochviskos zu sein, begünstigt ihre hohe Lagerfähigkeit, während der Verlust an Viskosität bei Scherung ihre Pumpbarkeit bedingt. Günstige Fließeigenschaften erhält man auch noch, wenn die Dispersion einen D90-Wert von 150 µm nicht wesentlich überschreitet, so dass erfindungsgemäß ein D90-Wert der wässrigen Dispersion von weniger als 150 µm, vorzugsweise weniger als 100 µm, insbesondere von weniger als 80 µm bevorzugt ist. Der D50-Wert bzw. der D90-Wert bezeichnet im Rahmen der vorliegenden Erfindung den Teilchendurchmesser den 50 Vol.-% bzw. 90 Vol.-% der in der wässrigen Dispersion enthaltenden partikulären Bestandteile nicht überschreiten. Der D50-Wert bzw. D90-Wert kann gemäß ISO 13320:2009 mittels Streulichtanalyse nach der Mie-Theorie aus volumengewichteten kumulativen Partikelgrößenverteilungen unmittelbar nach Verdünnung des Aktivierhilfsmittels in Gestalt der konzentrierten wässrigen Dispersion auf einen dispergierten partikulären Bestandteil von 0,05 Gew.-% mit einer entsprechenden Menge an entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) bei 20 °C bestimmt werden, wobei sphärische Partikel und ein Brechungsindex der streuenden Partikel von $n_D = 1,52 - i0,1$ zugrunde gelegt werden. Die Verdünnung wird derart vorgenommen, dass eine entsprechende Menge der konzentrierten Dispersion zu einem Volumen von 200 ml entionisiertem Wasser in das Probengefäß des Partikelgrößenanalysators LA-950 V2 des Herstellers Horiba Ltd. hinzugegeben und dort mechanisch in die Messkammer umgewälzt wird (Einstellung der Umwälzpumpe am LA-950 V2: Stufe 5 = 1167 rpm für einen Volumenstrom von 3,3 Litern/Minute). Die Messung der Partikelgrößenverteilung erfolgt innerhalb von 120 Sekunden nach der Zugabe der Dispersion in das Verdünnungsvolumen.

Die Anwesenheit eines Verdickers kann vorteilhaft zur Verhinderung der irreversiblen Agglomeration von Primärpartikeln des partikulären Bestandteils (P) sein, insbesondere dann, wenn das Aktivierhilfsmittel als zuvor beschriebene konzentrierte Dispersion vorliegt. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält das Aktivierhilfsmittel demnach einen Verdicker, vorzugsweise in einer Menge, die dem Aktivierhilfsmittel im Scherratenbereich von 0,001 bis 0,25 reziproken Sekunden eine maximale dynamische Viskosität bei einer Temperatur von 25 °C von mindestens 1000 Pa·s, jedoch vorzugsweise unterhalb von 5000 Pa·s, verleiht und vorzugsweise dazu führt, dass bei Scherraten oberhalb derjenigen, die bei der maximalen dynamischen Viskosität vorliegt, bei 25 °C scherverdünnendes Verhalten, also eine Abnahme der Viskosität mit steigender

Scherrate, resultiert, so dass das Aktivierhilfsmittel insgesamt ein thixotropes Fließverhalten aufweist. Die Viskosität über den angegebenen Scherratenbereich kann dabei mittels Platte/Kegel-Viskosimeter mit einem Kegeldurchmesser von 35 mm und einer Spaltbreite von 0,047 mm bestimmt werden.

Ein Verdicker im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine polymere chemische Verbindung oder eine definierte Mischung chemischer Verbindungen, die als 0,5 Gew.-%iger Bestandteil in entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) bei einer Temperatur von 25 °C eine Brookfield-Viskosität von mindestens 100 mPa·s bei einer Scherung von 60 rpm (= rounds per minute) unter Verwendung einer Spindel der Größe 2 aufweist. Bei der Bestimmung dieser Verdickereigenschaft ist die Mischung mit Wasser derart anzusetzen, dass die entsprechende Menge der polymeren chemischen Verbindung unter Rührung bei 25 °C in die Wasserphase gegeben und die homogenisierte Mischung anschließend im Ultraschallbad von Luftblasen befreit und während 24 Stunden ruhend stehen gelassen wird. Der Messwert der Viskosität wird dann nach Aufbringen einer Scherung von 60 rpm durch die Spindel Nummer 2 unmittelbar innerhalb von 5 Sekunden abgelesen.

Vorzugsweise enthält das Aktivierhilfsmittel insgesamt mindestens 0,5 Gew.-%, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 4 Gew.-%, besonders bevorzugt nicht mehr als 3 Gew.-% eines oder mehrerer Verdicker, wobei weiterhin bevorzugt der Gesamtanteil an polymeren organischen Verbindungen im nicht-partikulären Bestandteil der wässrigen Dispersion 4 Gew.-% (bezogen auf die Dispersion) nicht überschreitet. Der nicht-partikuläre Bestandteil ist der Feststoffanteil der wässrigen Dispersion im Permeat der bereits beschriebenen Ultrafiltration nach dessen Trocknung bis zur Massenkonstanz bei 105°C – also der Feststoffanteil nach Abtrennung des partikulären Bestandteils mittels Ultrafiltration.

Bestimmte polymere Verbindungsklassen sind besonders geeignete Verdicker und zudem kommerziell gut zugänglich. So ist der Verdicker vorzugsweise ausgewählt aus polymeren organischen Verbindungen, die wiederum vorzugsweise ausgewählt sind aus Polysacchariden, Cellulosederivaten, Aminoplasten, Polyvinylalkoholen, Polyvinylpyrrolidon, Polyurethanen und/oder Harnstoffurethanharzen, und besonders bevorzugt aus Harnstoffurethanharzen, insbesondere solchen Harnstoffurethanharzen, die eine Mischung polymerer Verbindungen darstellen, die aus der Reaktion eines mehrwertigen Isocyanats mit einem Polyol und einem Mono- und/oder Diamin hervorgehen. In einer bevorzugten Ausführungsform geht das Harnstoffurethanharz aus einem mehrwertigen

Isocyanat, vorzugsweise ausgewählt aus 1,4-Tetramethylen-diisocyanat, 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 2,2(4),4-Trimethyl-1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 1,10-Decamethylen-diisocyanat, 1,4,-Cyclohexylen-diisocyanat, p-Phenylen-diisocyanat, m-Phenylen-diisocyanat, 2,6-Toluendiisocyanat, 2,4-Toluendiisocyanat und deren Mischungen, p- und m-Xylylen-diisocyanat, und 4-4',-Diisocyanatodicyclohexylmethan, besonders bevorzugt ausgewählt aus 2,4-Toluoldiisocyanat und/oder m-Xylylen-diisocyanat, hervor. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform geht das Harnstoffurethanharz aus einem Polyol ausgewählt aus Polyoxyalkylen-diolen, insbesondere bevorzugt aus Polyoxyethylenglykolen, hervor, die wiederum vorzugsweise zusammengesetzt sind aus mindestens 6, besonders bevorzugt mindestens 8, insbesondere bevorzugt mindestens 10, jedoch vorzugsweise weniger als 26, besonders bevorzugt weniger als 23 Oxyalkylen-Einheiten.

Erfindungsgemäß besonders geeignete und daher bevorzugte Harnstoffurethanharze sind erhältlich durch eine erste Umsetzung eines Diisocyanates, beispielsweise Toluol-2,4-diisocyanat, mit einem Polyol, beispielsweise einem Polyethylenglykol, unter Bildung NCO-terminierter Urethanpräpolymere, wonach mit einem primären Monoamin und/oder mit einem primären Diamin, beispielsweise m-Xylylendiamin, weiter umgesetzt wird.

Harnstoffurethanharze, die weder freie noch blockierte Isocyanat-Gruppen aufweisen sind dabei in besonderem Maße bevorzugt. Derartige Harnstoffurethanharze fördern als Bestandteil des Aktivierungsmittels die Bildung loser Agglomerate von Primärpartikeln, die gegen weitergehende Agglomeration geschützt sind und hinzudosiert zur sauren, wässrigen Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung in Primärpartikel dissoziieren. Um dieses Eigenschaftsprofil weiter zu fördern, werden als Verdicker vorzugsweise Harnstoffurethanharze eingesetzt, die weder freie oder blockierte Isocyanat-Gruppen noch terminale Amin-Gruppen aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform weist der Verdicker, der ein Harnstoffurethanharz darstellt, daher eine Aminzahl von weniger als 8 mg KOH/g, besonders bevorzugt von weniger als 5 mg KOH/g, insbesondere bevorzugt von weniger als 2 mg KOH/g auf, jeweils bestimmt nach der Methode wie zuvor für die organische polymere Verbindung (P2) beschrieben. Da der Verdicker im Wesentlichen in der wässrigen Phase des Aktivierhilfsmittels gelöst vorliegt und damit dem nicht-partikulären Bestandteil zugeordnet werden kann, während die Komponente (P2) im Wesentlichen im partikulären Bestandteil (P) gebunden ist, ist dementsprechend ein Aktivierhilfsmittel bevorzugt, bei dem die Gesamtheit der polymeren organischen Verbindungen im nicht-partikulären Bestandteil vorzugsweise eine Aminzahl von weniger als 16 mg KOH/g, besonders bevorzugt von weniger als 10 mg KOH/g, insbesondere bevorzugt von weniger als 4 mg KOH/g aufweist. Weiterhin ist bevorzugt, dass das Harnstoffurethanharz eine

Hydroxylzahl im Bereich von 10 bis 100 mg KOH/g, besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 60 mg KOH/g, bestimmt nach Methode A der 01/2008:20503 aus European Pharmacopoeia 9.0.aufweist. Hinsichtlich des Molekulargewichts ist eine gewichtsmittlere Molmasse des Harnstoffurethanharzes im Bereich von 1000 bis 10000 g/mol, vorzugsweise im Bereich von 2000 bis 6000 g/mol, erfindungsgemäß vorteilhaft und daher bevorzugt, jeweils experimentell bestimmt wie zuvor im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Definition einer polymeren organischen Verbindung beschrieben.

Das Aktivierhilfsmittel ist eine wässrige Dispersion, die vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von 6,5-8,0 aufweist und besonders bevorzugt keine pH-regulierenden, wasserlöslichen Verbindungen mit einem pK_S -Wert weniger als 6 oder pK_B -Wert von weniger als 5 enthält.

Das Aktivierhilfsmittel kann zudem weitere Hilfsstoffe, beispielsweise ausgewählt aus Konservierungsmitteln, Benetzungsmitteln und Entschäumern, enthalten, die in der für die jeweilige Funktion notwendigen Menge enthalten sind. Vorzugsweise ist der Anteil an Hilfsstoffen, besonders bevorzugt an anderen Verbindungen im nicht-partikulären Bestandteil, die keine Verdicker darstellen, geringer als 1 Gew.-%.

Das Aktivierhilfsmittel ist vorzugsweise als konzentrierte wässrige Dispersion erhältlich durch

- i) Bereitstellen einer Pigmentpaste durch Verreiben von 10 Massenteilen einer anorganischen partikulären Verbindung (P1) mit 0,5 bis 2 Massenteilen der polymeren organischen Verbindung (P2) in Gegenwart von 4 bis 7 Massenteilen Wasser und Vermahlen bis zum Erreichen eines D50-Wert von weniger als 1 μm bestimmt mittels dynamischer Lichtstreuung nach Verdünnung mit Wasser um den Faktor 1000, bspw. mittels Zetasizer® Nano ZS, Fa. Malvern Panalytical GmbH;
- ii) Verdünnen der Pigmentpaste mit einer solchen Menge an Wasser, vorzugsweise entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{S cm}^{-1}$) oder Brauchwasser, und eines Verdickers, dass ein dispergierter partikulärer Bestandteil (P) von mindestens 5 Gew.-% und eine maximale dynamische Viskosität von mindestens 1000 Pa·s bei einer Temperatur von 25 °C im Scherratenbereich von 0,001 bis 0,25 reziproken Sekunden eingestellt ist,

wobei bevorzugte Ausführungsformen des Aktivierhilfsmittels durch Auswahl entsprechender Komponenten (P1), (P2) und des Verdickers in der jeweils ggf. vorgesehenen bzw.

erforderlichen Menge auf analoge Weise erhalten werden. Eine solche konzentrierte wässrige Dispersion weist eine hervorragende Stabilität und aufgrund ihres thixotropen Fließverhaltens auch eine gute Pumpbarkeit auf, so dass eine kontrollierte Zudosierung der konzentrierten Dispersion unmittelbar in den Systemtank der Zinkphosphatierung gut erfolgen kann.

Hinsichtlich der sauren, wässrigen Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung ist es zwingend erforderlich für die Ausbildung homogener, geschlossener Zinkphosphatschichten, dass diese im Schritt (ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens zumindest

- (A) 5 – 50 g/kg an in Wasser gelösten Phosphaten berechnet als PO_4 ,
- (B) 0,3 – 3 g/kg an Zink-Ionen, und
- (C) freies Fluorid enthält,

sowie eine Freie Säure in Punkten von größer als Null aufweist.

Die Menge an Phosphat-Ionen umfasst in diesem Zusammenhang die Orthophosphorsäure sowie die in Wasser gelösten Anionen der Salze der Orthophosphorsäure berechnet als PO_4 .

Der Anteil der freien Säure in Punkten beträgt in der sauren, wässrigen Zusammensetzung der Zinkphosphatierung im Schritt (ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens vorzugsweise mindestens 0,4, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 3,0, besonders bevorzugt nicht mehr als 2,0. Der Anteil der freien Säure in Punkten wird bestimmt, indem 10 ml Probevolumen der sauren, wässrigen Zusammensetzung auf 60 ml verdünnt und mit 0,1 N Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 3,6 titriert werden. Der Verbrauch an ml Natronlauge gibt die Punktzahl freier Säure an.

Der bevorzugte pH-Wert der sauren, wässrigen Zusammensetzung liegt üblicherweise oberhalb von 2,5, besonders bevorzugt oberhalb von 2,7, jedoch vorzugsweise unterhalb von 3,5, besonders bevorzugt unterhalb von 3,3. Der „pH-Wert“, wie im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet, entspricht dem negativen dekadischen Logarithmus der Hydronium-Ionen Aktivität bei 20 °C und kann mittels pH-sensitiver Glaselektroden bestimmt werden.

Eine Menge an freiem Fluorid bzw. eine Quelle für freie Fluorid-Ionen ist essenziell für den Prozess der schichtbildenden Zinkphosphatierung. Insoweit Bauteile umfassend neben Oberflächen von Zink auch Oberflächen von Eisen oder Aluminium schichtbildend zinkphosphatiert werden sollen, wie es beispielsweise bei der Zinkphosphatierung von Automobilkarossen, die zumindest teilweise auch aus Aluminium gefertigt sind, erforderlich ist, ist es vorteilhaft, wenn die Menge an freiem Fluorid in der sauren wässrigen Zusammensetzung im Schritt (ii) mindestens 0,5 mmol/kg, besonders bevorzugt mindestens 2 mmol/kg beträgt. Die Konzentration an freiem Fluorid sollte keine Werte überschreiten, oberhalb derer die Phosphatüberzüge lose Anhaftungen aufweisen, die leicht abwaschbar sind, da dieser Defekt auch durch eine erhöhte Zudosierung an Aktivierungsmittel bzw. durch eine erhöhte stationäre Menge an partikulären Bestandteilen (P) in der sauren, wässrigen Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung häufig nicht kompensiert werden kann. Daher ist vorteilhaft und daher bevorzugt, wenn im Schritt (ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens die Konzentration an freiem Fluorid in der sauren wässrigen Zusammensetzung der Zinkphosphatierung unterhalb von 15 mmol/kg, besonders bevorzugt unterhalb von 10 mmol/kg und insbesondere bevorzugt unterhalb von 8 mmol/kg liegt.

Die Menge an freiem Fluorid ist nach Kalibrierung mit Fluorid-haltigen Pufferlösungen ohne pH-Pufferung mittels einer fluoridsensitiven Messelektrode potentiometrisch bei 20 °C in der jeweiligen sauren, wässrigen Zusammensetzung zu bestimmen. Geeignete Quellen für freie Fluorid-Ionen sind Flusssäure sowie deren wasserlöslichen Salze, wie Ammoniumbifluorid und Natriumfluorid, sowie komplexe Fluoride der Elemente Zr, Ti und/oder Si, insbesondere komplexe Fluoride des Elements Si. Vorzugsweise ist die Quelle für freies Fluorid in einer Phosphatierung gemäß der vorliegenden Erfindung daher ausgewählt aus Flusssäure sowie deren wasserlöslichen Salzen und/oder komplexen Fluoriden der Elemente Zr, Ti und/oder Si. Salze der Flusssäure sind dann wasserlöslich im Sinne der vorliegenden Erfindung, wenn ihre Löslichkeit in entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{S cm}^{-1}$) bei 60°C mindestens 1 g/L berechnet als F beträgt.

Zur Unterdrückung der sogenannten Stippenbildung auf den Oberflächen der metallischen Materialien, die aus Zink gefertigt sind, ist es bevorzugt, wenn in solchen erfindungsgemäßen Verfahren die Quelle für freies Fluorid im Schritt (ii) zumindest teilweise ausgewählt ist aus komplexen Fluoriden des Elements Si, insbesondere aus Hexafluorokieselsäure und ihren Salzen. Unter Stippenbildung versteht der Fachmann in der Phosphatierung das Phänomen der lokalen Abscheidung von amorphem, weißem Zinkphosphat in einer ansonsten kristallinen Phosphatschicht auf den behandelten

Zinkoberflächen bzw. auf den behandelten verzinkten oder legierungsverzinkten Stahloberflächen.

Der sauren, wässrigen Zusammensetzung können im erfindungsgemäßen Verfahren zur schnelleren Schichtausbildung die im Stand der Technik bekannten Beschleuniger hinzugesetzt werden. Diese sind vorzugsweise ausgewählt aus 2-Hydroxymethyl-2-nitro-1,3-propandiol, Nitroguanidin, N-Methylmorpholin-N-Oxid, Nitrit, Hydroxylamin und/oder Wasserstoffperoxid. Es zeigt sich, dass eine im Vergleich geringere Zudosierung an Aktivierhilfsmittel notwendig ist bzw. eine geringere stationäre Menge an partikulären Bestandteilen (P) in der sauren, wässrigen Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung im Schritt (ii) aufrechterhalten werden muss, wenn Nitroguanidin oder Hydroxylamin als Beschleuniger eingesetzt wird, so dass Nitroguanidin oder Hydroxylamin, insbesondere Nitroguanidin hinsichtlich eines besonders niedrigen Stoffeinsatzes des Aktivierhilfsmittels zur Aufrechterhaltung der Phosphatiergüte, als Beschleuniger in der sauren wässrigen Zusammensetzung im Schritt (ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders bevorzugt sind.

Aus ökologischen Gesichtspunkten besonders bevorzugt ist eine Ausführungsform, bei der insgesamt weniger als 10 ppm an Nickel- und/oder Kobalt-Ionen in der sauren, wässrigen Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung im Schritt (ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens enthalten sind.

Des Weiteren kann im erfindungsgemäßen Verfahren auch auf die in Verfahren der Zinkphosphatierung fachnotorisch bekannte Additivierung zurückgegriffen werden.

Optionale Verfahrensschritte:

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Bauteile der Serie vor dem In-Kontakt-Bringen mit der sauren, wässrigen Zusammensetzung im Verfahrensschritt (ii) der Zinkphosphatierung daher nicht mit einer kolloidalen, wässrigen Lösung zur Aktivierung enthaltend im partikulären Bestandteil Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith, vorzugsweise Phosphate polyvalenter Metall-Kationen, oder schwerlösliche Salze des Elements Ti in Kontakt gebracht. Besonders bevorzugt werden die Bauteile der Serie vor dem In-Kontakt-Bringen mit der sauren wässrigen Zusammensetzung

im Verfahrensschritt (ii) der Zinkphosphatierung mit keiner kolloidalen, wässrigen Lösung zur Aktivierung der Oberflächen der Bauteile für eine Zinkphosphatierung in Kontakt gebracht und ganz besonders bevorzugt durchlaufen die Bauteile der Serie vor dem In-Kontakt-Bringen im Verfahrensschritt (ii) keine Aktivierungsstufe zur Aktivierung der Oberflächen der Bauteile für eine Zinkphosphatierung.

Allerdings kann als der Zinkphosphatierung im Schritt (ii) und der Abscheidung von Eisen im Schritt (i) vorgelagerter Verfahrensschritt im Regelfall nicht auf eine Reinigungs- und Entfettungsstufe verzichtet werden. Zur Erzielung reproduzierbarer, möglichst gleichwertiger Schichtüberzüge werden daher in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zumindest die metallischen Oberflächen der Bauteile vor dem Verfahrensschritt (i) in einer separaten Reinigungsstufe oder zusammen mit dem Verfahrensschritt (i) gereinigt und ggf. entfettet. Bevorzugt erfolgt die Reinigung durch In-Kontakt-Bringen mit einem wässrigen, vorzugsweise neutralen oder alkalischen Reiniger, wobei der Verfahrensschritt (i) der Reinigungsstufe mit oder ohne dazwischenliegendem Spülschritt, vorzugsweise ohne dazwischenliegendem Spülschritt unmittelbar nachfolgt.

Die alkalische Reinigung zeichnet sich im Zusammenhang mit der Reinigung und ggf. Entfettung der Bauteile dadurch aus, dass die Metalloberflächen, insbesondere die Oberflächen, die metallisches Aluminium, sei es als Werkstoff oder als Legierungsbestandteil von schmelztauchverzinktem Stahl, enthalten, gebeizt werden, was zu einer zusätzlichen Vereinheitlichung der Metalloberflächen führt und daher vorteilhaft für das Aufwachsen homogener Zinkphosphatüberzüge ist.

Die Reinigungsstufe – oder kombinierte Reinigungs- und Vereisenungsstufe – erfolgt vorzugsweise nicht durch In-Kontakt-Bringen mit einem wässrigen, vorzugsweise neutralen oder alkalischen Reiniger enthaltend einen partikulären Bestandteil umfassend Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith oder schwerlösliche Salze des Elements Ti, da wie zuvor erläutert auf jegliche Aktivierung der Metalloberflächen vor der Zinkphosphatierung im Schritt (ii) erfindungsgemäß verzichtet werden kann. Ein Spülschritt nach der Reinigung ist wie bereits erwähnt optional und dient im Rahmen der vorliegenden Erfindung ausschließlich der vollständigen oder teilweisen Entfernung löslicher Rückstände, Partikel und Wirkkomponenten, die aus einem vorausgegangenem nasschemischen Behandlungsschritt - hier der Reinigungs- und Entfettungsstufe - auf dem Bauteil anhaftend verschleppt werden, vom zu behandelnden Bauteil, ohne dass in der Spülflüssigkeit selbst

Wirkkomponenten auf Basis metallischer oder halbm metallischer Elemente enthalten sind, die sich bereits durch das bloße In-Kontakt-Bringen der metallischen Oberflächen des Bauteils mit der Spülflüssigkeit verbrauchen. So kann die Spülflüssigkeit lediglich Stadtwasser oder entionisiertes Wasser sein oder aber auch im Bedarfsfall eine Spülflüssigkeit darstellen, die zur Verbesserung der Benetzbarkeit mit der Spülflüssigkeit oberflächenaktive Verbindungen enthält.

Bauteile:

Da die Phosphatiergüte im erfindungsgemäßen Verfahren auf schmelztauchverzinktem Stahl verfahrenstechnisch optimiert ist, sind naturgemäß auch Verfahren erfindungsgemäß bevorzugt, bei dem die Bauteile der Serie, die zumindest teilweise Oberflächen von Zink aufweisen, auch Oberflächen von schmelztauchverzinktem Stahl umfassen. Grundsätzlich ist die Phosphatiergüte der sauren, wässrigen Zusammensetzung, die im Schritt (ii) durch Zugabe des Aktivierhilfsmittels aufrechterhalten wird, derart, dass auch Bauteile, die in Multimetallbauweise gefertigt sind, wie beispielsweise Automobilkarosserien, mit sehr guten Eigenschaften zinkphosphatiert werden können und auch auf den Oberflächen von Eisen und Aluminium sehr homogene, geschlossene und kompakte Zinkphosphatüberzüge zugänglich sind. Im erfindungsgemäßen Verfahren ist es daher bevorzugt, wenn die Bauteile der Serie zusätzlich Oberflächen des Metalls Eisen oder speziell für die Leichtbauweise in der Karosseriefertigung zusätzlich Aluminium aufweisen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform speziell in der Karosseriefertigung weisen die Bauteile Oberflächen der Metalle Zink, Eisen und Aluminium nebeneinander auf.

Im erfindungsgemäßen Verfahren ist es bevorzugt, dass das In-Kontakt-Bringen der Bauteile der Serie mit der sauren, wässrigen Zusammensetzung im Schritt (ii) mindestens für eine solche Dauer erfolgt, die ausreicht, um auf den Oberflächen von Zink ein Schichtgewicht von mindestens $1,0 \text{ g/m}^2$ abzuscheiden, da dann gewährleistet ist, dass ein hinreichend homogener, geschlossener Zinkphosphatüberzug auf allen Metalloberflächen der Bauteile ausgewählt aus Zink, Eisen und Aluminium ausgebildet ist. Demgemäß bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren, bei dem auf den Oberflächen von Zink eine Zinkphosphatschicht mit einem Schichtgewicht von mindestens $1,0 \text{ g/m}^2$, vorzugsweise mindestens $1,5 \text{ g/m}^2$ abgeschieden wird. Da im erfindungsgemäßen Verfahren die Phosphatiergüte der sauren, wässrigen Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung im Schritt (ii) vorzugsweise als Regelgröße aufrechterhalten wird bzw. der sauren, wässrigen Zusammensetzung eine hinreichende Aktivierleistung immanent ist, ist auch stets

gewährleistet, dass die Zinkoberflächen des Bauteils eine homogene, geschlossene und kompakte kristalline Zinkphosphatschicht aufweisen, deren Schichtdicke im Bereich der Selbstlimitierung liegt, so dass erfindungsgemäß bevorzugt auch das Schichtgewicht der Zinkphosphatschicht auf den Zinkoberflächen des Bauteils wie vom Aufgabenspektrum gefordert unterhalb von $5,0 \text{ g/m}^2$, vorzugsweise unterhalb von $4,5 \text{ g/m}^2$, besonders bevorzugt unterhalb von $4,0 \text{ g/m}^2$ und ganz besonders bevorzugt unterhalb von $3,5 \text{ g/m}^2$ liegt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird ein guter Lackhaftgrund für eine nachfolgende Tauchlackierung oder Pulverlackierung, in deren Verlauf eine im Wesentlichen organische Deckschicht aufgebracht wird, realisiert. Dementsprechend folgt in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens der Zinkphosphatierung im Schritt (ii) mit oder ohne dazwischenliegendem Spül- und/oder Trocknungsschritt, jedoch vorzugsweise mit Spülschritt, aber ohne Trocknungsschritt, eine Tauchlackierung oder Pulverlackierung, besonders bevorzugt eine Elektrotauchlackierung, insbesondere bevorzugt eine kathodische Elektrotauchlackierung, die vorzugsweise neben dem dispergierten Harz, das vorzugsweise ein Amin-modifiziertes Polyepoxid umfasst, wasserlösliche oder wasserdispergierbare Salze von Yttrium und/oder Bismut enthält.

Ausführungsbeispiele:

Zur Darlegung der Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens wurde die im Folgenden detailliert ausgeführte Verfahrensfolge zur schichtbildenden Phosphatierung unterschiedlicher metallischer Substrate angewandt und dessen Eignung zur Behandlung von aus diesen metallischen Substraten zusammengesetzten Bauteilen in Serie veranschaulicht.

- a) Alkalische Reinigung mittels 3,5 % Bonderite® C-AK 2020-1, versetzt mit 0,8 % Bonderite® M-FE 2020 MU, 1,2 % Bonderite® M-AD ZN-2, 0,5 % Bonderite® M-AD FE-1 und 0,5 % Bonderite® C-AD 1561, die jeweils Prozesschemikalien der Fa. Henkel AG & Co. KGaA sind und mit vollentsalztem Wasser ($\kappa < 1\mu\text{Scm}^{-1}$) auf den Mengenanteil wie angegeben angesetzt wurden. Nach Einstellen eines pH-Werts von 11,8-11,9 und einer Temperatur von 55 °C wurden die Bleche zunächst für 1 Minute mit einem Druck von 1 bar spritzentfettet, danach
 - a1) Variante ohne Abscheidung von Eisen: für 3 Minuten mit der gleichen Reinigungslösung unter Rührung tauchentfettet, oder
 - a2) Variante mit Abscheidung von Eisen: für 2 Minuten unter Rührung tauchentfettet durch Eintauchen der Bleche in 3,6 Gew.-% Bonderite® C-AK 2020-1, versetzt mit 0,8 Gew.-% Bonderite® M-FE 2020 MU, 0,7 Gew.-% Bonderite® M-AD ZN-2, 0,5 Gew.-% Bonderite® M-AD FE-1 und 0,5 Gew.-% Bonderite® C-AD 1561, die jeweils Prozesschemikalien der Fa. Henkel AG & Co. KGaA sind und mit vollentsalztem Wasser ($\kappa < 1\mu\text{Scm}^{-1}$) auf den Mengenanteil wie angegeben angesetzt wurden. Die Behandlung erfolgte nach Einstellen eines pH-Werts von 12,0 und einer Temperatur von 60 °C.
- b) Danach wurden die Substrate einer gründlichen Spüle unter vollentsalztem Wasser ($\kappa < 1\mu\text{Scm}^{-1}$) für etwa 1 Minute unterzogen. Unter diesen Bedingungen verblieb danach für mindestens 30 s eine geschlossene Wasserschicht auf den Substraten, was die Fett- und Ölfreiheit auf den Substraten bewies.

- c) Anschließend wurden die Substratoberflächen wasserbenetzt und ohne Behandlung in einem separaten Aktivierbad direkt in ein Hydroxylamin-beschleunigtes Phosphatierbad auf Basis von vollentsalztem Wasser ($\kappa < 1\mu\text{Scm}^{-1}$) und 4,6 Gew.-% Bonderite® M-Zn 1994 MU-1, sowie 1 Gew.-% Bonderite® M-AD 565, die jeweils Prozesschemikalien der Fa. Henkel AG & Co.KGaA sind und mit vollentsalztem Wasser ($\kappa < 1\mu\text{Scm}^{-1}$) auf den Mengenanteil wie angegeben angesetzt wurden, für 3 min bei 52 °C unter Rührung getaucht (Freie Säure: 1,1 Punkte, Gesamtsäure: 26,5 Punkte, Zinkgehalt: 0,13 Gew.-%, Beschleunigergehalt: 0,1 Gew.-%), welchem
- c1) 1 g/L Bonderite® M-AC 3000 (Fa. Henkel AG & Co.KGaA) einer wässrige Dispersion von Zinkphosphaten, die wie im Beispielteil der WO 2021/104973 A1 dargelegt hergestellt ist, zugesetzt wurde (dies entspricht einem Anteil an partikulären Zinkphosphat von 0,2 g/kg bezogen auf das Phosphatierbad), oder
- c2) 3 g/L Bonderite® M-AC 3000 (Fa. Henkel AG & Co.KGaA) einer wässrige Dispersion von Zinkphosphaten, die wie im Beispielteil der WO 2021/104973 A1 dargelegt hergestellt ist, zugesetzt wurde (dies entspricht einem Anteil an partikulären Zinkphosphat von 0,6 g/kg bezogen auf das Phosphatierbad).
- d) anschließend wurden die Substrate einer gründlichen Spüle unter vollentsalztem Wasser ($\kappa < 1\mu\text{Scm}^{-1}$) für etwa 1 Minute unterzogen, danach
- e) unter Druckluft bei Raumtemperatur abgeblasen und danach bei 50 °C im Ofen getrocknet.

Die metallischen Substrate, die gemäß dieser Verfahrensfolge beschichtet wurden, waren Bleche von kaltgewalztem Stahl (CRS), elektrolytisch verzinktem Stahl (EG), schmelztauchverzinktem Stahl (HDG), Zink-Magnesium schmelztauchbeschichteter Stahl (ZM) und Aluminium (AA6014), die entweder nach Verfahrensschritt a1) oder a2) gereinigt und anschließend nach den aufeinanderfolgenden Verfahrensschritten b)-e) vorbehandelt wurden.

Es wurden in allen Fällen stets geschlossene, homogene Zinkphosphatschichten erzeugt.

Auf den Blechen von HDG, EG und ZM wurden in den Verfahrensfolgen mit Vereisungsstufe (a2-b-c1-d-e / a2-b-c2-d-e) Schichtauflagen im Bereich von 82 bis 105 mg/m² an Eisen erzeugt. Die Eisenauflage wurde nach Substratbeize mit 5 Gew.-%iger HNO₃ und anschließender photometrischer Konzentrationsbestimmung auf Basis der Bildung eines gefärbten Thiocyanatkomplexes quantitativ bestimmt.

Auf allen verzinkten Blechen konnte in erfindungsgemäßen Verfahren, die eine der aktivierten Zinkphosphatierung vorgelagerte Stufe zur Vereisung aufweisen, eine weitergehende Reduktion des Phosphatschichtgewichtes erzielt werden (siehe Tabelle 1), was sowohl hinsichtlich der Prozessökonomie als auch hinsichtlich einer nachgelagerten Elektrotauchlackierung und den dort dann erreichbaren verbesserten Lackumgriff vorteilhaft ist. Gleichzeitig bleibt das auf den Blechen von Aluminium und kaltgewalztem Stahl erzeugte Schichtgewicht nahezu konstant bis leicht erhöht, so dass die Eignung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Zinkphosphatierung von Bauteilen, die aus dem genannten Materialmix zusammengesetzt sind, gegeben ist.

Tab. 1

Verfahrensfolge	Schichtgewicht [#] / gm ⁻²				
	HDG	ZM	EG	CRS	AA6014
a1-b-c1-d-e	4,2	4,1	4,3	2,9	2,1
a1-b-c2-d-e	4,2	3,8	4,1	2,7	2,3
a2-b-c1-d-e	3,2	3,5	3,3	2,8	2,2
a2-b-c2-d-e	3,2	3,2	3,1	2,8	2,5

bestimmt differenzgravimetrisch nach Ablösen der Zinkphosphatschicht in 5 Gew.-%iger Chromsäure

Ansprüche

1. Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen in Serie, bei dem jedes Bauteil der Serie zumindest teilweise Oberflächen von Zink aufweist und zunächst einen nasschemischen Verfahrensschritt (i) zur Abscheidung von Eisen auf den Zinkoberflächen und anschließend einen Verfahrensschritt (ii) zur Zinkphosphatierung durchläuft,

wobei im Verfahrensschritt (i) eine Schichtauflage von mindestens 10 Milligramm des Elements Eisen pro Quadratmeter der Zinkoberflächen des Bauteils herbeigeführt wird, und

wobei jedes Bauteil im Verfahrensschritt (ii) mit einer sauren, wässrigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht wird, die eine Freie Säure in Punkten von größer als Null aufweist, und
 - (A) 5 – 50 g/kg an in Wasser gelösten Phosphaten berechnet als PO_4 ,
 - (B) 0,3 – 3 g/kg an Zink-Ionen,
 - (C) freies Fluorid, und
 - (D) einen wasserdispergierten, partikulären Bestandteil umfassend Phosphate polyvalenter Metall-Kationen enthält, wobei die Phosphate zumindest teilweise ausgewählt sind aus Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith,wobei die saure, wässrige Zusammensetzung erhältlich ist durch Zugabe einer Menge einer wässrigen Dispersion zu einer sauren, wässrigen Zusammensetzung enthaltend die Komponenten (A) – (C),

wobei die wässrige Dispersion einen wasserdispergierten, partikulären Bestandteil (P) enthält, der
 - mindestens eine partikuläre anorganische Verbindung (P1), die aus Phosphaten polyvalenter Metall-Kationen zumindest teilweise ausgewählt aus Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith zusammengesetzt ist,
 - sowie mindestens eine polymere organische Verbindung (P2) umfasst.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe der wässrigen Dispersion zur Bereitstellung der sauren, wässrigen Zusammensetzung für den Verfahrensschritt (ii) in einer solchen Menge erfolgt, dass der Gewichtsanteil von Phosphaten aus dem partikulären Bestandteil (P) der wässrigen Dispersion bezogen

auf die saure, wässrige Zusammensetzung mindestens 0,004 g/kg, vorzugsweise mindestens 0,01 g/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,05 g/kg und ganz besonders bevorzugt mindestens 0,08 g/kg beträgt.

3. Verfahren nach einem oder beiden der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der sauren, wässrigen Zusammensetzung im Verfahrensschritt (ii) der Zinkphosphatierung kontinuierlich oder diskontinuierlich eine solche Menge eines Aktivierhilfsmittels enthaltend einen partikulären Bestandteil (P) in Wasser dispergierter Form, der
 - mindestens eine partikuläre anorganische Verbindung (P1), die aus Phosphaten polyvalenter Metall-Kationen zumindest teilweise ausgewählt aus Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith zusammengesetzt ist,
 - sowie mindestens eine polymere organische Verbindung (P2) umfasst,hinzugegeben wird, die unter den gewählten Bedingungen des Verfahrensschritts (ii) ausreicht, die Eigenschaft der sauren, wässrigen Zusammensetzung, auf einer schmelztauchverzinkten Stahloberfläche (Z) eine Zinkphosphatschicht mit einem Schichtgewicht von weniger als 5,0 g/m², vorzugsweise weniger als 4,5 g/m², besonders bevorzugt weniger als 4,0 g/m², ganz besonders bevorzugt weniger als 3,5 g/m² abzuscheiden, aufrecht zu erhalten.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Verfahrensschritt (ii) die polymere organische Verbindung (P2) im partikulären Bestandteil (P) der wässrigen Dispersion bzw. des Aktivierhilfsmittels zumindest zum Teil zusammengesetzt ist aus Styrol und/oder einem α -Olefin mit nicht mehr als 5 Kohlenstoffatomen, wobei die polymere organische Verbindung (P2) zusätzlich Einheiten von Maleinsäure, deren Anhydrid und/oder deren Imid und vorzugsweise zusätzlich Polyoxyalkylen-Einheiten besonders bevorzugt Polyoxyalkylen-Einheiten in ihren Seitenketten aufweist, wobei die polymere organische Verbindung (P2) zusätzlich auch Imidazol-Einheiten, vorzugsweise in den Seitenketten, aufweist.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die saure, wässrige Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung im Verfahrensschritt (ii) einen pH-Wert unterhalb von 3,6,

vorzugsweise unterhalb von 3,4, besonders bevorzugt unterhalb von 3,2 aufweist, wobei die Freie Säure vorzugsweise größer als 0,5 Punkte, besonders bevorzugt größer als 0,8 Punkte und insbesondere bevorzugt größer als 1,0 Punkte ist.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die saure, wässrige Zusammensetzung zur Zinkphosphatierung im Verfahrensschritt (ii) eine Quelle für freies Fluorid enthält und vorzugsweise mindestens 10 mg/kg, besonders bevorzugt mindestens 40 mg/kg, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 200 mg/kg an freiem Fluorid enthalten sind.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im nasschemischen Verfahrensschritt (i) auf den Oberflächen der Bauteile, die von Zink gebildet werden, eine Schichtauflage bezogen auf das Element Eisen von mindestens 20 Milligramm, bevorzugt mindestens 40 Milligramm, ganz besonders bevorzugt mindestens 60 Milligramm, jedoch vorzugsweise weniger als 150 Milligramm, besonders bevorzugt weniger als 120 Milligramm jeweils pro Quadratmeter der Zinkoberflächen des Bauteils herbeigeführt wird.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der nasschemische Verfahrensschritt (i) vorzugsweise durch In-Kontakt-Bringen von zumindest der Oberflächen von Zink der Bauteile der Serie mit einer wässrigen Zusammensetzung enthaltend Eisen(II)- und/oder Eisen(III)-Ionen erfolgt, wobei der Anteil an in Wasser gelösten Eisen-Ionen mindestens 50 mg/L, vorzugsweise mindestens 100 mg/L beträgt, jedoch vorzugsweise insgesamt weniger als 10 mg/L an ionischen Verbindungen der Metalle Kupfer, Nickel, Cobalt, Zinn, Mangan, Molybdän, Chrom und/oder Cer, insbesondere jeweils weniger als 1 mg/L an ionischen Verbindungen der Metalle Nickel und Cobalt jeweils bezogen auf das metallische Element in der wässrigen Zusammensetzung enthalten sind.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der nasschemische Verfahrensschritt (i) durch In-Kontakt-Bringen mit einer alkalischen, wässrigen Zusammensetzung erfolgt, deren pH-Wert vorzugsweise nicht unterhalb von 8,5, besonders bevorzugt nicht unterhalb von 9,5, ganz besonders bevorzugt nicht unterhalb von 10,5, aber vorzugsweise nicht oberhalb von 13,5, besonders bevorzugt

nicht oberhalb von 12,5 und ganz besonders bevorzugt nicht oberhalb von 11,5 liegt, und die

- (a) mindestens 50 mg/L, vorzugsweise mindestens 100 mg/L, besonders bevorzugt mindestens 200 mg/L an Eisen(III)-Ionen, und
- (b) mindestens 100 mg/L an Komplexbildnern ausgewählt aus organischen Verbindungen (b1), die zumindest eine funktionale Gruppe ausgewählt aus COOX, OPO₃X und/oder PO₃X aufweisen, wobei X entweder ein H Atom oder ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall-Atom darstellt, und/oder kondensierten Phosphaten (b2) berechnet als PO₄ enthält,

wobei die Zusammensetzung vorzugsweise eine freie Alkalität von zumindest 1 Punkt, aber vorzugsweise weniger als 6 Punkten aufweist.

- 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die alkalische, wässrige Zusammensetzung zusätzlich zumindest 100 mg/L, vorzugsweise zumindest 200 mg/L, besonders bevorzugt zumindest 500 mg/L, jedoch nicht mehr als 10 g/L an Phosphat-Ionen enthält, wobei das massenbezogene Verhältnis von Eisen(III)-Ionen zu Phosphat-Ionen in der alkalischen, wässrigen Zusammensetzung in einem Bereich von 1 : 20 bis 1 : 2 liegt.
- 11. Verfahren nach einem oder beiden der vorherigen Ansprüche 9 - 10, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis aller Komponenten (b) zu Eisen(III)-Ionen in der alkalischen, wässrigen Zusammensetzung größer als 1 : 1 ist und vorzugsweise mindestens 2 : 1, besonders bevorzugt mindestens 5 beträgt.
- 12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Bauteile der Serie vor dem In-Kontakt-Bringen mit der sauren, wässrigen Zusammensetzung im Verfahrensschritt (ii) der Zinkphosphatierung nicht mit einer kolloidalen, wässrigen Lösung enthaltend im partikulären Bestandteil Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith, vorzugsweise Phosphate polyvalenter Metall-Kationen, oder schwerlösliche Salze des Elements Ti in Kontakt gebracht werden, und vorzugsweise vor dem In-Kontakt-Bringen mit der sauren wässrigen Zusammensetzung im Verfahrensschritt (ii) der Zinkphosphatierung mit keiner kolloidalen, wässrigen Lösung zur Aktivierung der Oberflächen der Bauteile für eine Zinkphosphatierung in Kontakt gebracht werden und besonders bevorzugt keine

Aktivierungsstufe zur Aktivierung der Oberflächen der Bauteile für eine Zinkphosphatierung durchlaufen.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Bauteile der Serie vor oder zusammen mit dem Verfahrensschritt (i) in einer Reinigungsstufe gereinigt und ggf. entfettet werden, insbesondere durch In-Kontakt-Bringen mit einem wässrigen, vorzugsweise alkalischen Reiniger, wobei der Verfahrensschritt (i) der Reinigungsstufe mit oder ohne dazwischenliegendem Spülschritt, vorzugsweise ohne dazwischenliegendem Spülschritt unmittelbar nachfolgt.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Bauteile der Serie zusätzlich Oberflächen des Metalls Aluminium, besonders bevorzugt zusätzlich Oberflächen der Metalle Aluminium und Eisen aufweisen.
15. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass auf den Oberflächen von Zink eine Zinkphosphatschicht mit einem Schichtgewicht von mindestens $1,0 \text{ g/m}^2$, vorzugsweise mindestens $1,5 \text{ g/m}^2$ abgeschieden wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2022/080169

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C23C 22/36**(2006.01)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.
Y A	US 10227686 B2 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 12 March 2019 (2019-03-12) example B2; table 2 table 1 column 10, line 49 - column 11, line 43	1-9,13-15 10-12
Y A	EP 3828307 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 02 June 2021 (2021-06-02) paragraph [0021] - paragraph [0023] paragraph [0026] - paragraph [0029] paragraph [0049] - paragraph [0050]	1-9,13-15 10-12
A	US 8293334 B2 (HACKBARTH KARSTEN [DE]; LORENZ WOLFGANG [DE] ET AL.) 23 October 2012 (2012-10-23) examples B1-B3	1-15
A	US 9534301 B2 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 03 January 2017 (2017-01-03) Claim 15	1-15



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

25 January 2023

Date of mailing of the international search report

03 February 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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2022/080169

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
US	10227686	B2	12 March 2019	AU	2013224115	A1	11 September 2014
				CA	2864467	A1	29 August 2013
				CN	104185693	A	03 December 2014
				EP	2631333	A1	28 August 2013
				EP	2817434	A1	31 December 2014
				EP	3093370	A1	16 November 2016
				ES	2624195	T3	13 July 2017
				ES	2658337	T3	09 March 2018
				HU	E033958	T2	29 January 2018
				HU	E038740	T2	28 November 2018
				JP	6526968	B2	12 June 2019
				JP	2015510550	A	09 April 2015
				KR	20140129238	A	06 November 2014
				PL	2817434	T3	31 July 2017
				PL	3093370	T3	31 July 2018
				US	2014360630	A1	11 December 2014
				WO	2013124400	A1	29 August 2013
EP	3828307	A1	02 June 2021	CN	114729457	A	08 July 2022
				EP	3828307	A1	02 June 2021
				EP	4065749	A1	05 October 2022
				KR	20220106125	A	28 July 2022
				US	2022282381	A1	08 September 2022
				WO	2021104976	A1	03 June 2021
US	8293334	B2	23 October 2012	AU	2008248694	A1	13 November 2008
				BR	PI0811537	A2	18 November 2014
				CA	2686380	A1	13 November 2008
				CN	101675181	A	17 March 2010
				DE	102007021364	A1	06 November 2008
				EP	2145031	A2	20 January 2010
				EP	2292808	A1	09 March 2011
				ES	2575993	T3	04 July 2016
				ES	2589380	T3	14 November 2016
				HU	E028450	T2	28 December 2016
				HU	E030515	T2	29 May 2017
				JP	5917802	B2	18 May 2016
				JP	2010526206	A	29 July 2010
				JP	2016074985	A	12 May 2016
				KR	20100028542	A	12 March 2010
				PL	2145031	T3	30 September 2016
				PL	2292808	T3	30 December 2016
				PT	2145031	E	16 June 2016
				PT	2292808	T	08 September 2016
				RU	2009144881	A	10 June 2011
				US	2010209732	A1	19 August 2010
				WO	2008135478	A2	13 November 2008
				ZA	200907724	B	28 April 2011
US	9534301	B2	03 January 2017	BR	112013024075	A2	06 December 2016
				CA	2830676	A1	27 September 2012
				CN	103492611	A	01 January 2014
				EP	2503025	A1	26 September 2012

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2022/080169

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		ES 2428290 T3	06 November 2013
		JP 5956555 B2	27 July 2016
		JP 2014510197 A	24 April 2014
		KR 20140018942 A	13 February 2014
		MX 351392 B	13 October 2017
		PL 2503025 T3	31 December 2013
		TW 201241235 A	16 October 2012
		US 2014023882 A1	23 January 2014
		WO 2012126734 A1	27 September 2012

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**INV. C23C22/36****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.
Y	US 10 227 686 B2 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 12. März 2019 (2019-03-12)	1-9, 13-15
A	Beispiel B2; Tabelle 2	10-12
	Tabelle 1	
	Spalte 10, Zeile 49 - Spalte 11, Zeile 43	

Y	EP 3 828 307 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 2. Juni 2021 (2021-06-02)	1-9, 13-15
A	Absatz [0021] - Absatz [0023]	10-12
	Absatz [0026] - Absatz [0029]	
	Absatz [0049] - Absatz [0050]	

A	US 8 293 334 B2 (HACKBARTH KARSTEN [DE]; LORENZ WOLFGANG [DE] ET AL.) 23. Oktober 2012 (2012-10-23)	1-15
	Beispiele B1-B3	

	-/--	



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

25. Januar 2023

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/02/2023

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

Fodor, Anna

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 9 534 301 B2 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 3. Januar 2017 (2017-01-03) Anspruch 15 -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2022/080169

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung				
US 10227686	B2	12-03-2019	AU 2013224115 A1	11-09-2014			
			CA 2864467 A1	29-08-2013			
			CN 104185693 A	03-12-2014			
			EP 2631333 A1	28-08-2013			
			EP 2817434 A1	31-12-2014			
			EP 3093370 A1	16-11-2016			
			ES 2624195 T3	13-07-2017			
			ES 2658337 T3	09-03-2018			
			HU E033958 T2	29-01-2018			
			HU E038740 T2	28-11-2018			
			JP 6526968 B2	12-06-2019			
			JP 2015510550 A	09-04-2015			
			KR 20140129238 A	06-11-2014			
			PL 2817434 T3	31-07-2017			
			PL 3093370 T3	31-07-2018			
			US 2014360630 A1	11-12-2014			
			WO 2013124400 A1	29-08-2013			

EP 3828307	A1	02-06-2021	CN 114729457 A	08-07-2022			
			EP 3828307 A1	02-06-2021			
			EP 4065749 A1	05-10-2022			
			KR 20220106125 A	28-07-2022			
			US 2022282381 A1	08-09-2022			
			WO 2021104976 A1	03-06-2021			

US 8293334	B2	23-10-2012	AU 2008248694 A1	13-11-2008			
			BR PI0811537 A2	18-11-2014			
			CA 2686380 A1	13-11-2008			
			CN 101675181 A	17-03-2010			
			DE 102007021364 A1	06-11-2008			
			EP 2145031 A2	20-01-2010			
			EP 2292808 A1	09-03-2011			
			ES 2575993 T3	04-07-2016			
			ES 2589380 T3	14-11-2016			
			HU E028450 T2	28-12-2016			
			HU E030515 T2	29-05-2017			
			JP 5917802 B2	18-05-2016			
			JP 2010526206 A	29-07-2010			
			JP 2016074985 A	12-05-2016			
			KR 20100028542 A	12-03-2010			
			PL 2145031 T3	30-09-2016			
			PL 2292808 T3	30-12-2016			
			PT 2145031 E	16-06-2016			
			PT 2292808 T	08-09-2016			
			RU 2009144881 A	10-06-2011			
			US 2010209732 A1	19-08-2010			
			WO 2008135478 A2	13-11-2008			
			ZA 200907724 B	28-04-2011			

			US 9534301	B2	03-01-2017	BR 112013024075 A2	06-12-2016
						CA 2830676 A1	27-09-2012
CN 103492611 A	01-01-2014						
EP 2503025 A1	26-09-2012						
ES 2428290 T3	06-11-2013						
JP 5956555 B2	27-07-2016						
JP 2014510197 A	24-04-2014						
KR 20140018942 A	13-02-2014						
MX 351392 B	13-10-2017						

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2022/080169

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		PL 2503025 T3	31-12-2013
		TW 201241235 A	16-10-2012
		US 2014023882 A1	23-01-2014
		WO 2012126734 A1	27-09-2012
