

(19)



(11)

**EP 2 588 646 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**23.09.2015 Patentblatt 2015/39**

(51) Int Cl.:  
**C23C 22/00** (2006.01) **C23C 22/36** (2006.01)  
**C23C 22/73** (2006.01) **C23C 22/83** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **11730611.8**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2011/060590**

(22) Anmeldetag: **24.06.2011**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2012/000894 (05.01.2012 Gazette 2012/01)**

(54) **VERFAHREN ZUR SELEKTIVEN PHOSPHATIERUNG EINER  
VERBUNDMETALLKONSTRUKTION**

METHOD FOR SELECTIVELY PHOSPHATING A COMPOSITE METAL CONSTRUCTION  
PROCÉDÉ DE PHOSPHATATION SÉLECTIVE D'UNE CONSTRUCTION MÉTALLIQUE  
COMPOSITE

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB  
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO  
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorität: **30.06.2010 DE 102010030697**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**08.05.2013 Patentblatt 2013/19**

(73) Patentinhaber: **Henkel AG & Co. KGaA  
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:  
• **BROUWER, Jan-Willem  
47877 Willich (DE)**

- **PILAREK, Frank-Oliver  
50931 Köln (DE)**
- **HAMACHER, Matthias  
50354 Hürth (DE)**
- **BALZER, Marc  
40789 Monheim (DE)**
- **POPP, Roland  
85077 Manching (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A1- 0 381 190 EP-A1- 0 659 906**  
**EP-A1- 1 550 740 EP-A2- 0 434 358**  
**EP-A2- 0 454 361 WO-A1-92/07974**  
**WO-A2-01/92597 DE-A1- 19 735 314**

**EP 2 588 646 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft die korrosionsschützende Behandlung von Verbundmetallkonstruktionen enthaltend metallische Oberflächen von Aluminium, Zink und ggf. Eisen in einem mehrstufigen Verfahren. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die selektive Zinkphosphatierung der Zink- und Eisenoberflächen der Verbundmetallkonstruktion, ohne dass signifikante Mengen an Zinkphosphat auf den Aluminiumoberflächen abgeschieden werden. Auf diese Weise steht die Aluminiumoberfläche in einem nachfolgenden Verfahrensschritt für die Passivierung mit konventionellen sauren Behandlungslösungen zur Verfügung, die eine homogene, vor Korrosion schützende dünne Umwandlungsschicht generieren. Im erfindungsgemäßen Verfahren wird zum einen die Ausbildung von Phosphatkristallnestern auf den Aluminiumoberflächen und zum anderen die Stippenbildung auf Zinkoberflächen unterbunden. Dementsprechend betrifft die vorliegende Erfindung auch eine Zinkphosphatierungslösung enthaltend wasserlösliche anorganische Verbindungen von Silizium in einer Menge hinreichend zur Unterdrückung der Stippenbildung, die jedoch keine Werte überschreitet, für die die Zinkphosphatierung ihre Selektivität für die Zink- und Eisenoberflächen der Verbundmetallkonstruktion verliert.

**[0002]** 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. Um dieser Entwicklung Rechnung zu tragen, gilt es, neue Konzepte für den Karosserieschutz zu entwickeln oder bestehende Verfahren und Zusammensetzungen zur korrosionsschützenden Behandlung der Rohkarosserie weiter zu entwickeln. Daher besteht ein Bedarf nach verbesserten Vorbehandlungsverfahren komplexer Bauteile wie beispielsweise Automobilkarosserien, die neben Teilen aus Aluminium solche aus Stahl und gegebenenfalls verzinktem Stahl enthalten. Als Ergebnis der gesamten Vorbehandlung soll auf allen auftretenden Metalloberflächen eine Konversionsschicht oder eine Passivierungsschicht erzeugt werden, die sich als korrosionsschützende Lackgrundlage, insbesondere vor einer kathodischen Elektrotauchlackierung, eignet.

**[0003]** Die deutsche Offenlegungsschrift DE 19735314 schlägt ein zweistufiges Verfahren vor, in dem zunächst eine selektive Phosphatierung der Stahl- und verzinkten Stahloberflächen einer ebenfalls Aluminiumoberflächen aufweisen den Karosserie erfolgt und anschließend eine Behandlung der Karosserie mit einer Passivierungslösung zur korrosionsschützenden Behandlung der Aluminiumteile der Karosserie. Gemäß der dort offenbarten Lehre wird die selektive Phosphatierung dadurch erreicht, dass die Beizwirkung der Phosphatierungslösung herabgesetzt wird. Hierfür lehrt die DE 19735314 Phosphatierungslösungen mit einem Gehalt an freiem Fluorid von weniger als 100 ppm, wobei die Quelle des freien Fluorids ausschließlich von wasserlöslichen komplexen Fluoriden, insbesondere von Hexafluorosilikaten in einer Konzentration von 1-6 g/l gebildet wird.

**[0004]** Im Stand der Technik sind andere zweistufige Vorbehandlungsverfahren bekannt, die ebenfalls als Konzept die Abscheidung einer kristallinen Phosphatschicht auf den Stahl- und gegebenenfalls verzinkten und legierungsverzinkten Stahloberflächen im ersten Schritt und die Passivierung der Aluminiumoberflächen in einem weiteren nachfolgenden Schritt verfolgen. Diese Verfahren sind in den Schriften WO 99/12661 und WO 02/066702 offenbart. Grundsätzlich werden die dort offenbarten Verfahren so durchgeführt, dass in einem ersten Schritt eine selektive Phosphatierung der Stahl- oder verzinkten Stahloberflächen erfolgt, die auch bei der Nachpassivierung in einem zweiten Verfahrensschritt erhalten bleibt, während auf den Aluminiumoberflächen keine Phosphatkristalle gebildet werden. Die selektive Phosphatierung der Stahl- und verzinkten Stahloberflächen gelingt durch eine temperaturabhängige Begrenzung des Anteils an freien Fluorid-Ionen in den Phosphatierungslösungen, deren freie Säuregehalte in einem Bereich von 0 bis 2,5 Punkten eingestellt sind.

**[0005]** In der internationalen Anmeldung WO 2008/055726 ist ein zumindest einstufiges Verfahren zur selektiven Phosphatierung von Stahl- und verzinkten Stahloberflächen einer Verbundkonstruktion, die Aluminiumteile umfasst, offenbart. Diese Veröffentlichungsschrift lehrt Phosphatierungslösungen enthaltend wasserlösliche anorganische Verbindungen der Elemente Zirkonium und Titan, deren Anwesenheit die Phosphatierung der Aluminiumoberflächen erfolgreich unterbindet.

**[0006]** Ausgehend von diesem Stand der Technik gilt es die selektive Phosphatierung von Stahl und verzinktem Stahl bei der korrosionsschützenden Behandlung von in Mischbauweise zusammengesetzten metallischen Bauteilen, die Aluminiumoberflächen aufweisen, dahingehend weiterzuentwickeln, dass eine Verbesserung der Verfahrensökonomie während der Phosphatierung durch eine gezielte Kontrolle der die Selektivität steuernden Badparameter erzielt wird. Hierzu gehört hinsichtlich der Qualität des korrosionsschützenden Behandlung von Verbundmetallkonstruktionen insbesondere die Vermeidung der Entstehung von Phosphatkristallnestern auf den Aluminiumoberflächen und die Vermeidung der Entstehung von Stippen auf den verzinkten Stahloberflächen.

**[0007]** Unter Phosphatkristallnestern versteht der Fachmann die vereinzelte und lokal begrenzte Abscheidung von Phosphatkristallen auf Metalloberflächen (hier: Aluminiumoberflächen). Derartige "Kristallnester" werden von einer nachfolgenden Lackgrundierung eingeschlossen und stellen Inhomogenitäten in der Beschichtung dar, die sowohl den gleich-

mäßigen optischen Eindruck der lackierten Oberflächen stören als auch punktuelle Lackschädigungen hervorrufen können.

**[0008]** 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. Die Stippenbildung wird dabei hervorgerufen durch eine lokal erhöhte Beizrate des Substrats. Derartige Punktdefekte in der Phosphatierung können Ausgangspunkt für die korrosive Enthftung nachträglich aufgebracht organischer Lacksysteme sein, so dass das Auftreten von Stippen in der Praxis weitgehend zu vermeiden ist.

**[0009]** Diese zuvor beschriebene Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur chemischen Vorbehandlung einer Verbundmetallkonstruktion gelöst, die mindestens ein Teil aus Aluminium sowie mindestens ein Teil aus Zink sowie ggf. ein weiteres Teil aus Eisen enthält, das

(I) in einem ersten Schritt die Behandlung der Verbundmetallkonstruktion mit einer Zinkphosphatierungslösung, die auf den Teilen aus Zink und Eisen die Bildung einer oberflächendeckenden kristallinen Zinkphosphatschicht mit einem Beschichtungsgewicht im Bereich 0,5 bis 5 g/m<sup>2</sup> bewirkt, jedoch keine Zinkphosphatschicht mit einem Beschichtungsgewicht von zumindest 0,5 g/m<sup>2</sup> auf den Aluminiumteilen erzeugt, und anschließend - mit oder ohne dazwischenliegendem Wasserspülgang -

(II) in einem zweiten Schritt die Aufbringung einer sauren Behandlungslösung, die einen pH-Wert im Bereich von 3,5 bis 5,5 aufweist, auf die Verbundmetallkonstruktion umfasst, wobei die saure Behandlungslösung auf den Teilen aus Zink und Eisen nicht mehr als 50% des kristallinen Zinkphosphats ablöst, jedoch eine passivierende Umwandlungsschicht auf den Aluminiumteilen bildet, die keine oberflächendeckende kristalline Phosphatschicht mit einem Schichtgewicht von zumindest 0,5 g/m<sup>2</sup> darstellt,

wobei die Zinkphosphatierungslösung im Schritt (I) eine Temperatur im Bereich von 20 bis 65 °C aufweist und eine Menge freier Fluoride (gemessen in g/l) enthält, die zumindest 0,005 g/l beträgt, aber nicht größer als der Quotient aus der Zahl 8 und der Lösungstemperatur in °C (8/T) ist,

wobei in der Zinkphosphatierungslösung zumindest 0,025 g/l, aber weniger als 1 g/l an Silizium in Form wasserlöslicher anorganischer Verbindungen berechnet als SiF<sub>6</sub> enthalten sind und das Produkt (Si/mM) · (F/mM) aus der Konzentration an Silizium [Si in mM] in Form wasserlöslicher anorganischer Verbindungen und der Konzentration an freiem Fluorid [F in mM] dividiert durch die Punktzahl der freien Säure nicht größer als 4,5 ist,

wobei die Punktzahl der freien Säure in der Zinkphosphatierungslösung zumindest 0,4 Punkte beträgt, aber einen Wert von 3,0 Punkten nicht überschreitet.

**[0010]** Erfindungsgemäß werden unter dem Material Aluminium auch seine Legierungen verstanden. Gleichzeitig umfasst das Material Zink erfindungsgemäß auch verzinkten Stahl und legierungsverzinkten Stahl, während durch die Nennung von Eisen auch Eisenlegierungen, insbesondere Stahl, mit eingeschlossen sind. Legierungen der vorgenannten Materialien weisen einen Fremdatomanteil von weniger als 50 Atom-% auf.

**[0011]** Die Forderung, dass sich auf den Aluminiumteilen im Behandlungsschritt (I) keine Zinkphosphatschicht bilden darf, ist so zu verstehen, dass dort keine geschlossene und versiegelte kristalline Schicht entsteht. Diese Bedingung ist zumindest dann erfüllt, wenn die flächenbezogene Masse von auf den Aluminiumteilen abgeschiedenem Zinkphosphat weniger als 0,5 g/m<sup>2</sup> beträgt. Unter Aluminiumteilen werden im Kontext der vorliegenden Erfindung Bleche und Bauteile aus Aluminium und/oder Legierungen von Aluminium verstanden.

**[0012]** Die Ausbildung einer geschlossenen und kristallinen Zinkphosphatschicht auf den Stahl-, verzinkten und/oder legierungsverzinkten Stahloberflächen ist hingegen unbedingt erforderlich und kennzeichnend für das erfindungsgemäße Verfahren. Hierfür werden auf diesen Oberflächen der Verbundmetallkonstruktion im Schritt (I) des erfindungsgemäßen Verfahrens Zinkphosphatschichten mit einem flächenbezogenen Beschichtungsgewicht von vorzugsweise zumindest 1,0 g/m<sup>2</sup>, besonders bevorzugt von zumindest 2,0 g/m<sup>2</sup>, aber vorzugsweise nicht mehr als 4,0 g/m<sup>2</sup> abgeschieden.

**[0013]** Die Schichtauflage an Zinkphosphat wird für alle Oberflächen der Verbundmetallkonstruktion mit Hilfe gravimetrischer Differenzwägung auf Testblechen der einzelnen metallischen Materialien der jeweiligen Verbundmetallkonstruktion bestimmt. Dabei werden Stahlbleche unmittelbar nach einem Schritt (I) für 15 Minuten mit einer wässrigen 5 Gew.-%igen CrO<sub>3</sub> Lösung bei einer Temperatur von 70 °C in Kontakt gebracht und auf diese Weise von der Zinkphosphatschicht befreit. Analog wird zur Bestimmung der Zinkphosphatschichtauflage auf verzinkten oder legierungsverzinkten Stahlblechen ein entsprechendes Testblech unmittelbar nach einem Schritt (I) für 5 Minuten mit einer wässrigen 5 Gew.-%igen CrO<sub>3</sub> Lösung bei einer Temperatur von 25 °C in Kontakt gebracht und auf diese Weise von der Zinkphosphatschicht befreit. Aluminiumbleche hingegen werden unmittelbar nach einem Schritt (I) für 15 Minuten mit einer wässrigen 65 Gew.-%igen HNO<sub>3</sub> Lösung bei einer Temperatur von 25 °C in Kontakt gebracht und entsprechend von Zinkphosphat-Anteilen befreit. Die Differenz des Gewichtes der trockenen Metallbleche nach dieser jeweiligen Behandlung zum Gewicht desselben trockenen unbehandelten Metallbleches unmittelbar vor dem Schritt (I) entspricht der

Schichtauflage an Zinkphosphat gemäß dieser Erfindung.

**[0014]** Das erfindungsgemäße Erfordernis, dass im Schritt (II) nicht mehr als 50 % der kristallinen Zinkphosphatschicht auf den Stahl- und verzinkten und/oder legierungsverzinkten Stahloberflächen aufgelöst wird, kann ebenfalls anhand von Testblechen der einzelnen metallischen Materialien der jeweiligen Verbundmetallkonstruktion nachvollzogen werden. Hierzu werden die gemäß Schritt (I) des erfindungsgemäßen Verfahrens phosphatierten Testbleche von Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl nach einem Spülschritt mit entionisiertem Wasser mit Pressluft trocken geblasen und anschließend gewogen. Dasselbe Testblech wird nun gemäß Schritt (II) des erfindungsgemäßen Verfahrens mit der sauren Behandlungslösung in Kontakt gebracht, danach mit entionisiertem Wasser gespült, mit Pressluft trocken geblasen und anschließend wiederum gewogen. Die Zinkphosphatierung desselben Testbleches wird sodann mit 5 Gew.-%iger  $\text{CrO}_3$  Lösung wie zuvor beschrieben vollständig entfernt und das getrocknete Testblech ein weiteres Mal gewogen. Aus den Wägungsdifferenzen des Testbleches wird nun der prozentuale Verlust an Phosphatschicht im Schritt (II) des erfindungsgemäßen Verfahrens bestimmt.

**[0015]** Die freie Säure der Zinkphosphatierungslösung in Punkten wird im Schritt (I) des erfindungsgemäßen Verfahrens bestimmt, indem 10 ml Probevolumen der Phosphatierlösung auf 50 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.

**[0016]** Die Konzentration an freiem Fluorid in der Zinkphosphatierungslösung wird im erfindungsgemäßen Verfahren mittels eines potentiometrischen Verfahrens bestimmt. Dabei wird ein Probevolumen der Zinkphosphatierungslösung entnommen und die Aktivität der freien Fluorid-Ionen mit einer beliebigen kommerziellen fluoridselektiven potentiometrischen Einstabmesskette nach Kalibrierung der Einstabmesskette mittels Fluorid-haltiger Pufferlösungen ohne pH-Pufferung bestimmt. Sowohl die Kalibrierung der Einstabmesskette als auch die Messung des freien Fluorids werden bei einer Temperatur von 20 °C vorgenommen.

**[0017]** Das Überschreiten der durch den Quotienten  $8/T$  vorgegebenen erfindungsgemäßen freien Fluoridkonzentration in g/l verursacht die Abscheidung einer flächendeckenden kristallinen Zinkphosphatschicht auf den Aluminiumoberflächen. Eine solche Schichtbildung ist aber aufgrund der substratspezifischen Beschichtungseigenschaften einer Zinkphosphatierung nicht gewünscht und daher nicht erfindungsgemäß. Eine bestimmte Mindestmenge an freiem Fluorid ist jedoch notwendig, um eine hinreichende Abscheidungskinetik für die Zinkphosphatschicht auf den Oberflächen von Eisen und Zink der Verbundmetallkonstruktion zu gewährleisten, da insbesondere durch die simultane Behandlung der Aluminiumoberflächen der Verbundmetallkonstruktion Aluminium-Kationen in die Zinkphosphatierungslösung gelangen, die wiederum in unkomplexierter Form die Zinkphosphatierung inhibieren.

**[0018]** Der erfindungsgemäße Zusatz wasserlöslicher anorganischer Verbindungen enthaltend Silizium bewirkt die Unterbindung der Stippenbildung auf den Zinkoberflächen, wobei hierfür zumindest 0,025 g/l dieser Verbindungen berechnet als  $\text{SiF}_6$  im Phosphatierbad enthalten sein müssen, jedoch nur weniger als 1 g/l, vorzugsweise nur weniger als 0,9 g/l enthalten sein dürfen. Die Obergrenze ist einerseits durch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens bedingt und andererseits dadurch, dass die Prozesskontrolle durch derart hohe Konzentrationen der wasserlöslichen anorganischen Verbindungen enthaltend Silizium deutlich erschwert wird, da die Ausbildung von Phosphatkristallnestern auf den Aluminiumoberflächen über eine Erhöhung des freien Säuregehaltes nur noch unzureichend zurückgedrängt werden kann. Die Kristallnester wiederum können lokale Oberflächendefekte darstellen, die Ausgangspunkte für die korrosive Enthaftung des nachträglich aufgetragenen Tauchlackes sind. Zudem bedingen derartige Kristallnester nach abgeschlossenem Lackaufbau punktuelle Erhebungen, die für eine vom Kunden gewünschte optisch einheitliche Lackierung der Verbundmetallkonstruktion, bspw. einer Automobilkarosserie, stets zurück geschliffen werden müssen.

**[0019]** Überraschend wurde festgestellt, dass für eine wirkungsvolle Unterbindung der Ausbildung einer kristallinen Zinkphosphatschicht und von Zinkphosphatkristallnestern auf den Aluminiumoberflächen das Verhältnis des Ionenproduktes aus der Konzentration an Silizium in Form wasserlöslicher anorganischer Verbindungen und freiem Fluorid zur Punktzahl der freien Säure in der Phosphatierlösung als kritischer Parameter entscheidend für den Erfolg des erfindungsgemäßen Verfahrens ist. Wird dieser Quotient überschritten erfolgt bereits die Ausbildung zumindest einzelner Zinkphosphatkristallnester auf den Aluminiumoberflächen. Bei weiterer Überschreitung dieses kritischen Parameters werden die Aluminiumoberflächen im erfindungsgemäßen Verfahren mit einer flächendeckenden kristallinen Zinkphosphatschicht überzogen. Beide Szenarien sind für eine erfolgreiche korrosionsschützende Vorbehandlung unbedingt zu vermeiden. Daher werden im Schritt (I) des erfindungsgemäßen Verfahrens Zinkphosphatierungslösungen verwendet, deren Produkt  $(\text{Si/mM}) \cdot (\text{F/mM})$  aus der Konzentration an Silizium  $[\text{Si in mM}]$  in Form wasserlöslicher anorganischer Verbindungen und der Konzentration an freiem Fluorid  $[\text{F in mM}]$  dividiert durch die Punktzahl der freien Säure den Wert 4,5, besonders bevorzugt den Wert 4,0 nicht überschreitet. Im jeden Fall aber genügt der erfindungsgemäße Anteil Silizium in Form wasserlöslicher anorganischer Verbindungen zur Verhinderung der Stippenbildung auf den erfindungsgemäß behandelten Teilen aus Zink. Im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugte wasserlösliche anorganische Verbindungen enthaltend Silizium sind Fluorosilikate, besonders bevorzugt  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  und/oder  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ . Die wasserlöslichen Fluorosilikate eignen sich zudem als Quelle für freies Fluorid und dienen daher der Komplexierung von in die Badlösung eingetragenen dreiwertigen Aluminium-Kationen, so dass die Phosphatierung auf den Oberflächen von Stahl sowie verzinktem und/oder legierungsverzinktem Stahl gewährleistet bleibt. Bei der Verwendung

von Fluorosilikaten in Phosphatierungslösungen im Schritt (I) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist selbstverständlich stets darauf zu achten, dass das Ionenprodukt aus Silizium in Form wasserlöslicher anorganischer Verbindungen und freiem Fluorid im Verhältnis zur Punktzahl der freien Säure gemäß Anspruch 1 der vorliegenden Erfindung nicht überschritten wird.

**[0020]** Im erfindungsgemäßen Verfahren sind im Schritt (I) Zinkphosphatierungslösungen mit einem freien Säuregehalt von mehr als 0,6 Punkten bevorzugt, besonders bevorzugt von mindestens 1,0 Punkten, aber vorzugsweise nicht mehr als 2,5 Punkten, besonders bevorzugt nicht mehr als 2,0 Punkten. Das Einhalten der bevorzugten Bereiche für die freie Säure gewährleistet zum einen eine hinreichende Abscheidungskinetik der Phosphatschicht auf den ausgewählten Metalloberflächen und verhindert zum anderen einen unnötigen Beizabtrag von Metall-Ionen, der wiederum eine intensive Überwachung oder Aufarbeitung des Phosphatierungsbades zur Vermeidung der Ausfällung von Schlämmen oder zur Entsorgung derselben im kontinuierlichen Betrieb des erfindungsgemäßen Verfahrens erfordert.

**[0021]** Des Weiteren sollte der Gesamtsäuregehalt in der Phosphatierlösung im Schritt (I) des erfindungsgemäßen Verfahrens zumindest 10 Punkte, bevorzugt mindestens 15 Punkte, aber nicht mehr als 50 Punkte, bevorzugt nicht mehr als 25 Punkte betragen.

**[0022]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die Zinkphosphatierungslösung im Schritt (I) insgesamt nicht mehr als 5 ppm, besonders bevorzugt insgesamt nicht mehr als 1 ppm an wasserlöslichen Verbindungen von Zirkon und/oder Titan bezogen auf die Elemente Zirkon- und/oder Titan.

**[0023]** Es ist aus der WO 2008/055726 bekannt, dass die Anwesenheit wasserlöslicher Verbindungen dieser Elemente in einer Phosphatierstufe die Ausbildung von kristallinen Phosphatschichten auf Aluminiumoberflächen ebenfalls effektiv zu unterdrücken vermag. Allerdings hat sich gezeigt, dass in Anwesenheit wasserlöslicher Verbindungen von Zirkon und/oder Titan insbesondere bei Applikation der Phosphatierlösung im Spritzverfahren häufiger eine inhomogene amorphe Zirkon- und/oder Titan-basierte Konversionsbeschichtung auf den Aluminiumteilen resultiert, die bei einer nachträglichen organischen Lackierung zum Auftreten von "Mapping" führt. Unter "Mapping" versteht der Fachmann in der Tauchlackierung metallischer Bauteile einen fleckigen optischen Eindruck der Lackbeschichtung aufgrund einer inhomogenen Lackschichtdicke nach dem Einbrennen des Tauchlackes. Konsequenterweise wird daher insbesondere auf den Zusatz wasserlöslicher Verbindungen von Zirkon und/oder Titan in Phosphatierungslösungen im erfindungsgemäßen Verfahren gänzlich verzichtet. Zusätzlich ist es notwendig bei der Applikation von Phosphatierungslösungen, die wasserlösliche Verbindungen von Zirkon und/oder Titan enthalten, den freien Fluorid-Anteil im Phosphatierbad entsprechend zu erhöhen, um die Inhibierung der Ausbildung einer Phosphatschicht auf Eisen- bzw. Stahloberflächen des metallischen Bauteils zu vermeiden. Eine solche Erhöhung des freien Fluorid-Anteils begünstigt jedoch die Ausbildung von Phosphatkristallnestern auf den Aluminiumteilen und erhöht gleichzeitig die Beizrate, so dass sich die erhöhte Schlamm- und Schmutzbildung nachteilig auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens auswirkt. Die Anwesenheit der wasserlöslichen Zirkon- und/oder Titan-Verbindungen in einem erfindungsgemäßen Verfahren produziert daher entweder vergleichsweise geringere Schichtgewichte an Zinkphosphat auf Stahloberflächen oder aber Aluminiumoberflächen, auf denen lokale Defekte in Form von Phosphatkristallnestern einen homogenen Lackaufbau verhindern und die korrosive Lackenthaftung potentiell fördern. Für ein optimales Phosphatierungsergebnis von metallischen Bauteilen, die neben Aluminiumoberflächen auch Oberflächen von Stahl und verzinktem und/oder legierungsverzinktem Stahl aufweisen, sind daher Zinkphosphatierungslösungen im Schritt (I) des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt, die nicht mehr als 5 ppm, besonders bevorzugt insgesamt nicht mehr als 1 ppm an wasserlöslichen Verbindungen von Zirkon und/oder Titan bezogen auf die Elemente Zirkon- und/oder Titan und insbesondere bevorzugt keine wasserlöslichen Verbindungen von Zirkon und/oder Titan enthalten.

**[0024]** Die Zinkphosphatierungslösung enthält im Schritt (I) des erfindungsgemäßen Verfahrens vorzugsweise zumindest 0,3 g/l, besonders bevorzugt zumindest 0,8 g/l, jedoch bevorzugt nicht mehr als 3 g/l, besonders bevorzugt nicht mehr als 2 g/l an Zink-Ionen. Der Anteil an Phosphat-Ionen in der Phosphatierungslösung beträgt dabei vorzugsweise zumindest 5 g/l, ist aber bevorzugt nicht größer als 50 g/l, besonders bevorzugt nicht größer als 25 g/l.

**[0025]** Die Zinkphosphatierungslösung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann neben den zuvor genannten Zink-Ionen und Phosphat-Ionen zusätzlich mindestens einen der folgenden Beschleuniger enthalten:

0,3 bis 4 g/l	Chlorationen,
0,01 bis 0,2 g/l	Nitritionen,
0,05 bis 4 g/l	Nitroguanidin,
0,05 bis 4 g/l	N-Methylmorpholin-N-oxid,
0,2 bis 2 g/l	m-Nitrobenzolsulfonat-Ionen,
0,05 bis 2 g/l	m-Nitrobenzoat-Ionen,
0,05 bis 2 g/l	p-Nitrophenol,
1 bis 150 mg/l	Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,
0,1 bis 10 g/l	Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,

(fortgesetzt)

0,1 bis 10 g/l      reduzierende Zucker.

5 **[0026]** Derartige Beschleuniger sind im Stand der Technik als Komponenten von Phosphatierbädern geläufig und erfüllen die Aufgabe von "Wasserstofffängern", indem diese den durch den Säureangriff auf die metallische Oberfläche entstehenden Wasserstoff unmittelbar oxidieren und dabei selbst reduziert werden. Das Ausbilden einer homogenen kristallinen Zinkphosphatschicht auf den Stahloberflächen sowie auf den verzinkten und/oder legierungsverzinkten Stahloberflächen wird durch den Beschleuniger, der die Entstehung von gasförmigem Wasserstoff an der Metalloberfläche vermindert, wesentlich erleichtert.

10 **[0027]** Korrosionsschutz und Lackhaftung der mit einer erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzung erzeugten kristallinen Zinkphosphatschichten werden erfahrungsgemäß verbessert, wenn zusätzlich eines oder mehrere der folgenden Kationen enthalten ist:

15	0,001 bis 4 g/l	Mangan(II),
	0,001 bis 4 g/l	Nickel(II),
	0,001 bis 4 g/l	Cobalt(II)
	0,002 bis 0,2 g/l	Kupfer(II),
20	0,2 bis 2,5 g/l	Magnesium(II),
	0,2 bis 2,5 g/l	Calcium(II),
	0,01 bis 0,5 g/l	Eisen(II),
	0,2 bis 1,5 g/l	Lithium(I),
	0,02 bis 0,8 g/l	Wolfram(VI).

25 **[0028]** Wässrige Zusammensetzungen zur Konversionsbehandlung, die neben Zink-Ionen sowohl Mangan als auch Nickel-Ionen enthalten, sind als Triktion-Phosphatierungslösungen dem Fachmann auf dem Gebiet der Phosphatierung bekannt und auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung gut geeignet. Auch ein wie bei der Phosphatierung üblicher Anteil von bis zu 5 g/l, vorzugsweise bis zu 3 g/l Nitrat erleichtert die Bildung einer kristallinen homogenen und geschlossenen Phosphatschicht auf den Stahl-, verzinkten und legierungsverzinkten Stahloberflächen.

30 **[0029]** Neben den vorgenannten Kationen, die in die Phosphatschicht eingebunden werden bzw. sich zumindest positiv auf das Kristallwachstum der Phosphatschicht auswirken, enthalten die Phosphatierungslösungen im Schritt (I) des erfindungsgemäßen Verfahrens in der Regel auch Natrium-, Kalium- und/oder Ammonium-Ionen, die über die Hinzugabe der entsprechenden Alkalien zur Einstellung des freien Säuregehalts in die Phosphatierungslösung gelangen.

35 **[0030]** Im Schritt (II) des Verfahrens erfolgt durch das In-Kontakt-bringen der Verbundmetallkonstruktion mit der sauren Behandlungslösung erfindungsgemäß die Ausbildung einer Umwandlungsschicht auf den Aluminiumoberflächen, wobei die Zinkphosphatschicht auf den Stahloberflächen, verzinkten und/oder legierungsverzinkten Stahloberflächen während des In-Kontakt-bringens mit der Behandlungslösung zu nicht mehr als 50 %, vorzugsweise zu nicht mehr als 20 %, besonders bevorzugt zu nicht mehr als 10 % aufgelöst wird. Als Umwandlungsschicht auf Aluminium gelten im Rahmen der vorliegenden Erfindung passivierende anorganische oder gemischt anorganischorganische Dünnschichten, die keine geschlossenen kristallinen Phosphatschichten sind und daher eine flächenbezogene Masse von weniger 0,5 g/m<sup>2</sup> an Phosphatschicht bestimmt durch Differenzwägung nach In-Kontakt-bringen der Aluminiumoberflächen mit 65 Gew.-%iger Salpetersäure für 15 Minuten bei 25 °C aufweisen.

45 Während der pH-Wert der sauren Behandlungslösung im Bereich von 3,5 bis 5,5 im Wesentlichen bereits gewährleistet, dass nicht mehr als 50 % der Zinkphosphatschicht auf den Stahloberflächen, verzinkten und/oder legierungsverzinkten Stahloberflächen aufgelöst wird, werden die entsprechenden Umwandlungsschichten auf den Aluminiumoberflächen der Verbundmetallkonstruktion typischerweise durch chromfreie saure Behandlungslösungen erzeugt, die wasserlösliche Verbindungen der Elemente Zr, Ti, Hf, Si, V und Ce enthalten, vorzugsweise in einer Menge von insgesamt zumindest 10 ppm bezogen auf die jeweiligen Elemente. Insbesondere bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren, bei dem die saure Behandlungslösung im Schritt (II) insgesamt 10 bis 1500 ppm Fluorokomplexe von Zirkon und/oder Titan bezogen auf die Elemente Zirkon und/oder Titan und ggf. bis zu 100 ppm, ggf. vorzugsweise mindestens 1 ppm Kupfer(II)-Ionen enthält.

50 **[0031]** Das erfindungsgemäße Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung von aus metallischen Werkstoffen zusammengefügte Verbundmetallkonstruktionen, die zumindest teilweise auch Aluminiumoberflächen aufweisen, erfolgt nach Reinigung und Aktivierung der metallischen Oberflächen zunächst durch in Kontakt bringen der Oberflächen mit der Zinkphosphatierungslösung des Schritts (I), z.B. im Spritz- oder Tauchverfahren, bei Temperaturen im Bereich von 20-65°C und für ein auf die Applikationsart abgestimmtes Zeitintervall. Erfahrungsgemäß ist die Stippenbildung auf

den verzinkten und/oder legierungsverzinkten Stahloberflächen in konventionellen Tauchphosphatierverfahren besonders ausgeprägt, so dass die Phosphatierung im Schritt (I) des erfindungsgemäßen Verfahrens insbesondere auch für solche Phosphatieranlagen geeignet ist, die nach dem Prinzip des Tauchverfahrens arbeiten, da die Stippenbildung im erfindungsgemäßen Verfahren unterdrückt wird.

**[0032]** Unmittelbar nach der Applikation der Phosphatierungslösung im Schritt (I) schließt sich üblicherweise ein Spülvorgang mit Stadtwasser oder vollentsalztem Wasser an, wobei nach Aufarbeitung des mit Komponenten der Behandlungslösung angereicherten Spülwassers eine selektive Rückführung von Komponenten der Phosphatierungslösung in das Phosphatierbad gemäß Schritt (I) des erfindungsgemäßen Verfahrens vorgenommen werden kann. Mit oder ohne diesen Spülschritt wird die gemäß Schritt (I) behandelte Verbundmetallkonstruktion im Schritt (II) mit der sauren Behandlungslösung durch Eintauchen oder durch Aufspritzen der Lösung in Kontakt gebracht. In einem weiteren nachfolgenden Schritt kann die Verbundmetallkonstruktion mit einer Grundlackierung versehen werden, vorzugsweise mit einem organischen Tauchlack vorzugsweise ohne vorherige Trocknung des erfindungsgemäß behandelten Bauteils.

**[0033]** Die entsprechend des erfindungsgemäßen Verfahrens vor Korrosion geschützte Verbundmetallkonstruktion findet bei der automobilen Fertigung im Karosseriebau, im Schiffsbau, im Baugewerbe sowie für die Herstellung von Weißer Ware Verwendung.

**[0034]** Eine Zinkphosphatierungslösung (A) zur selektiven Phosphatierung von Stahl-, verzinkten und/oder legierungsverzinkten Stahloberflächen in einer metallischen Verbundkonstruktion umfassend ein Teil aus Aluminium, wobei die Zinkphosphatierungslösung (A) einen freien Säuregehalt von zumindest 0,4 Punkten, aber nicht mehr als 3 Punkten und einem pH-Wert im Bereich von 2,2 bis 3,6 aufweist, enthält

- (a) 5-50 g/l Phosphat-Ionen,
- (b) 0,3-3 g/l Zink(II)-Ionen,
- (c) zumindest 10 ppm, aber nicht mehr als 100 ppm freie Fluorid Ionen, und
- (d) zumindest 0,025 g/l, aber weniger als 1,0 g/l an Silizium in Form wasserlöslicher

anorganischer Verbindungen berechnet als  $\text{SiF}_6$ ,

wobei das Produkt  $(\text{Si}/\text{mM}) \cdot (\text{F}/\text{mM})$  aus der Konzentration an Silizium [Si in mM] in Form wasserlöslicher anorganischer Verbindungen und der Konzentration an freiem Fluorid [F in mM] dividiert durch die Punktzahl der freien Säure nicht größer als 4,5, besonders bevorzugt nicht größer als 4,0 ist.

**[0035]** In einer bevorzugten Variante enthält die erfindungsgemäß Zinkphosphatierungslösung (A) insgesamt nicht mehr als 5 ppm, besonders bevorzugt insgesamt nicht mehr als 1 ppm an wasserlöslichen Verbindungen von Zirkon und/oder Titan bezogen auf die Elemente Zirkon- und/oder Titan und insbesondere keine wasserlöslichen Verbindungen von Zirkon und/oder Titan.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur chemischen Vorbehandlung - vor der organischen Beschichtung - einer Verbundmetallkonstruktion, die mindestens ein Teil aus Aluminium sowie mindestens ein Teil aus Zink und ggf. ein Teil aus Eisen enthält, wobei dieses Verfahren

(I) in einem ersten Schritt die Behandlung der Verbundmetallkonstruktion mit einer Zinkphosphatierungslösung, die auf den Teilen aus Zink und Eisen die Bildung einer oberflächendeckenden kristallinen Zinkphosphatschicht mit einem Beschichtungsgewicht im Bereich 0,5 bis 5 g/m<sup>2</sup> bewirkt, jedoch keine Zinkphosphatschicht mit einem Beschichtungsgewicht von zumindest 0,5 g/m<sup>2</sup> auf den Aluminiumteilen erzeugt, und anschließend mit oder ohne dazwischenliegendem Wasserspülgang -

(II) in einem zweiten Schritt die Aufbringung einer Behandlungslösung, die einen pH-Wert im Bereich von 3,5 bis 5,5 aufweist, auf die Verbundmetallkonstruktion umfasst, die auf den Teilen aus Zink und Eisen nicht mehr als 50% des im Schritt (I) abgeschiedenen kristallinen Zinkphosphats ablöst, jedoch eine Umwandlungsschicht auf den Aluminiumteilen bildet, die keine oberflächendeckende kristalline Phosphatschicht mit einem Schichtgewicht von zumindest 0,5 g/m<sup>2</sup> darstellt,

wobei die Zinkphosphatierungslösung im Schritt (I) eine Temperatur im Bereich von 20 bis 65 °C aufweist und eine Menge freier Fluoride (gemessen in g/l) enthält, die zumindest 0,005 g/l beträgt, aber nicht größer als der Quotient aus der Zahl 8 und der Lösungstemperatur in °C (8/T) ist,

wobei in der Zinkphosphatierungslösung zumindest 0,025 g/l, aber weniger als 1 g/l an Silizium in Form wasserlöslicher anorganischer Verbindungen berechnet als  $\text{SiF}_6$  enthalten sind und das Produkt  $(\text{Si}/\text{mM}) \cdot (\text{F}/\text{mM})$  aus der Konzentration an Silizium [Si in mM] in Form wasserlöslicher anorganischer Verbindungen und der Konzentration an freiem Fluorid [F in mM] dividiert durch die Punktzahl der freien Säure nicht größer als 4,5 ist,

wobei die Punktzahl der freien Säure in der Zinkphosphatierungslösung zumindest 0,4 Punkte beträgt, aber einen Wert von 3,0 Punkten nicht überschreitet.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zinkphosphatierungslösung im Schritt (I)

(a) 5-50 g/l Phosphat-Ionen,  
(b) 0,3-3 g/l Zink(II)-Ionen  
enthält.

3. Verfahren gemäß einem oder beiden der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zinkphosphatierungslösung im Schritt (I) insgesamt nicht mehr als 5 ppm, vorzugsweise insgesamt nicht mehr als 1 ppm an wasserlöslichen Verbindungen von Zirkon und/oder Titan bezogen auf die Elemente Zirkon- und/oder Titan enthält.

4. Verfahren gemäß einem oder beiden der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zinkphosphatierungslösung im Schritt (I) einen freien Säuregehalt von zumindest 0,6 Punkten, bevorzugt mindestens 1,0 Punkten, aber nicht mehr als 2,5 Punkten, bevorzugt nicht mehr als 2,0 Punkten aufweist,

5. Verfahren gemäß einem oder beiden der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gesamtsäuregehalt mindestens 10 Punkte, bevorzugt mindestens 15 Punkte, aber nicht mehr als 50 Punkte, bevorzugt nicht mehr als 25 Punkte beträgt.

6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Behandlungslösung im Schritt (II) insgesamt 10 bis 1500 ppm Fluorokomplexe von Zirkon und/oder Titan bezogen auf die Elemente Zirkon und/oder Titan enthält.

7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Behandlung der Verbundmetallkonstruktion mit einer Zinkphosphatierungslösung in einem ersten Schritt (I) zur Ausbildung einer oberflächendeckenden kristallinen Zinkphosphatschicht mit einem Beschichtungsgewicht im Bereich 0,5 bis 5 g/m<sup>2</sup> auf Stahl und verzinktem und/oder legierungsverzinktem Stahl eine Tauchapplikation der Zinkphosphatierungslösung umfasst.

## Claims

1. A method for chemically pretreating - prior to organically coating - a composite metal structure, which includes at least one part made of aluminum and at least one part made of zinc, and optionally a part made of iron, wherein this method:

(I) in a first step comprises treating the composite metal structure with a zinc phosphating solution, which on the parts made of zinc and iron results in the formation of a surface-covering crystalline zinc phosphate layer having a coating weight in the range of 0.5 to 5 g/m<sup>2</sup>, but creates no zinc phosphate layer having a coating weight of at least 0.5 g/m<sup>2</sup> on the aluminum parts,

and subsequently - with or without a water rinsing step in between -

(II) in a second step comprises applying a treatment solution having a pH value in the range from 3.5 to 5.5 to the composite metal structure, which on the parts made of zinc and iron removes no more than 50% of the crystalline zinc phosphate deposited in step (I), but forms a conversion coating on the aluminum parts, which does not represent a surface-covering crystalline phosphate layer having a coating weight of at least 0.5 g/m<sup>2</sup>, the zinc phosphating solution in step (I) having a temperature in the range from 20 to 65 °C and containing a quantity of free fluorides (measured in g/l) that is at least 0.005 g/l, but no greater than the quotient from the number 8 and the solution temperature in °C (8/T),

the zinc phosphating solution containing at least 0.025 g/l, but less than 1 g/l of silicon in the form of water-soluble inorganic compounds calculated as SiF<sub>6</sub>, and the product (Si/mM)x(F/mM) from the concentration of silicon [Si in mM] in the form of water-soluble inorganic compounds and the concentration of free fluoride [F in mM] divided by the point figure of the free acid being no greater than 4.5,

wherein the point figure of the free acid in the zinc phosphating solution is at least 0.4 points, but not exceeding a value of 3.0 points.

2. The method according to claim 1, **characterized in that** the zinc phosphating solution in step (I) contains

- (a) 5 to 50 g/l phosphate ions, and
- (b) 0.3 to 3 g/l zinc(II) ions.

3. The method according to one or both of the preceding claims, **characterized in that** the zinc phosphating solution in step (I) in total contains no more than 5 ppm, preferably in total no more than 1 ppm of water-soluble compounds of zirconium and/or titanium, based on the elements zirconium and/or titanium.
4. The method according to one or both of the preceding claims, **characterized in that** the zinc phosphating solution in step (I) has a free acid content of at least 0.6 points, preferably at least 1.0 points, but no more than 2.5 points, preferably no more than 2.0 points.
5. The method according to one or both of the preceding claims, **characterized in that** the total acid content is at least 10 points, preferably at least 15 points, but no more than 50 points, preferably no more than 25 points.
6. The method according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** the treatment solution in step (II) in total contains 10 to 1500 ppm fluoro complexes of zirconium and/or titanium, based on the elements zirconium and/or titanium.
7. The method according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** the treatment of the composite metal structure with a zinc phosphating solution in a first step (I) for forming a surface-covering crystalline zinc phosphate layer having a coating weight in the range of 0.5 to 5 g/m<sup>2</sup> on steel and galvanized and/or alloy-galvanized steel comprises a dip application of the zinc phosphating solution.

## Revendications

1. Procédé de prétraitement chimique, avant le revêtement organique, d'une structure métallique composite qui contient au moins une partie en aluminium et au moins une partie en zinc et éventuellement une partie en fer, ledit procédé consistant à effectuer

(I) dans une première étape le traitement de la structure métallique composite avec une solution de phosphatation au zinc qui forme sur les parties en zinc et en fer une couche de phosphate de zinc cristalline couvrant la surface et d'un poids de revêtement dans la gamme de 0,5 à 5 g/m<sup>2</sup>, sans former cependant de couche de phosphate de zinc d'un poids de revêtement d'au moins 0,5 g/m<sup>2</sup> sur les parties en aluminium,

puis, avec ou sans opération intermédiaire de rinçage à l'eau,

(II) dans une seconde étape l'application sur la structure métallique composite d'une solution de traitement qui a un pH dans la gamme de 3,5 à 5,5 et qui ne dissout pas plus de 50% des phosphates de zinc cristallins, déposés à l'étape (I), sur les parties en zinc et en fer, mais qui forme sur les pièces en aluminium une couche de conversion qui n'est pas une couche de phosphate cristallin couvrant la surface et d'un poids de revêtement d'au moins 0,5 g/m<sup>2</sup>,

la solution de phosphatation au zinc de l'étape (I) ayant une température dans la gamme de 20 à 65°C et contenant une quantité de fluorure libre (mesurée en g/l) qui est d'au moins 0,005 g/l, mais non supérieure au quotient du chiffre 8 et de la température de la solution en °C (8/T),

la solution de phosphatation au zinc contenant au moins 0,025 g/l, mais moins à 1 g/l de silicium calculé sous la forme de composés minéraux hydrosolubles tels que du SiF<sub>6</sub> et le produit (Si/mM):(F/mM), formé par la concentration de silicium [Si en mM] sous la forme de composés minéraux hydrosolubles et la concentration de fluorure libre [F en mM] divisé par l'indice de l'acide libre, n'étant supérieur pas à 4,5,

l'indice de l'acide libre dans la solution de phosphatation au zinc étant de 0,4 point, mais ne dépassant pas une valeur de 3,0 points.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la solution de phosphatation au zinc de l'étape (I) contient

- (a) 5 à 50 g/l d'ions phosphate,
- (b) 0,3 à 3 g/l d'ions zinc (II).

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes ou les deux, **caractérisé en ce que** la solution de phosphatation au zinc de l'étape (I) contient au total pas plus de 5 ppm, de préférence pas plus de 1 ppm, de composés hydrosolubles de zirconium et/ou de titane sur la base des éléments zirconium et/ou titane.

## EP 2 588 646 B1

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes ou les deux, **caractérisé en ce que** la solution de phosphatation au zinc de l'étape (I) a une teneur en acide libre d'au moins 0,6 point, de préférence d'au moins 1,0 point, mais de pas plus de 2,5 points, de préférence de pas plus de 2,0 points.

5 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes ou les deux, **caractérisé en ce que** la teneur totale en acide est d'au moins 10 points, de préférence d'au moins 15 points, mais de pas plus de 50 points, de préférence de pas plus de 25 points.

10 6. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la solution de traitement de l'étape (II) contient de 10 à 1500 ppm de complexes fluorés du zirconium et/ou du titane sur la base des éléments zirconium et/ou titane.

15 7. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le traitement de la structure métallique composite avec une solution de phosphatation au zinc dans une première étape (I) destiné à former une couche de phosphate de zinc cristallin couvrant la surface et d'un poids de revêtement dans la gamme de 0,5 à 5 g/m<sup>2</sup> sur de l'acier et de l'acier galvanisé et/ou de l'acier galvanisé allié comprend une application de la solution de phosphatage au zinc.

20

25

30

35

40

45

50

55

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- DE 19735314 [0003]
- WO 9912661 A [0004]
- WO 02066702 A [0004]
- WO 2008055726 A [0005] [0023]