

(19)



(11)

**EP 2 503 025 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**03.07.2013 Patentblatt 2013/27**

(51) Int Cl.:  
**C23C 22/00** (2006.01)      **C23C 22/60** (2006.01)  
**C23C 22/83** (2006.01)      **C23C 22/34** (2006.01)  
**C23C 22/36** (2006.01)      **B05D 7/14** (2006.01)  
**C23C 22/12** (2006.01)      **C23C 22/73** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **11159220.0**

(22) Anmeldetag: **22.03.2011**

(54) **Mehrstufige korrosionsschützende Behandlung metallischer Bauteile, die zumindest teilweise Oberflächen von Zink oder Zinklegierungen aufweisen**

Multi-step corrosion-resistant treatment of metallic workpieces having at least partially zinc or zinc alloy surfaces

Traitement en plusieurs étapes de protection contre la corrosion des pièces métalliques ayant au moins partiellement une surface en zinc ou en alliages de zinc

(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**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**26.09.2012 Patentblatt 2012/39**

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

(72) Erfinder:  
 • **Brouwer, Jan-Willem 47877 Willich (DE)**  
 • **Pilarek, Frank-Oliver 50931 Köln (DE)**  
 • **Scheffel, Rainer 40470 Düsseldorf (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A2- 0 240 943 DE-A1- 2 017 327**  
**DE-A1- 2 317 896 DE-A1- 19 733 972**  
**DE-B1- 1 521 854 US-A- 3 515 600**

**EP 2 503 025 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 das Gebiet der Phosphatierung zur korrosionsschützenden Vorbehandlung von Zinkoberflächen, wobei auf die Verwendung weitgehend Nickel- und Cobalt-freier Zinkphosphatierlösungen abgezielt wird. Mit der vorliegenden Erfindung wird eine Alternative zur Triktion-Zinkphosphatierung bereitgestellt, bei der die Zinkoberflächen eines Bauteils vor der Zinkphosphatierung zunächst mit einer alkalischen Zusammensetzung enthaltend Eisen(III)-Ionen passiviert und damit für eine weitgehend Nickel- und Cobalt-freie Zinkphosphatierung vorkonditioniert werden. Die Erfindung betrifft in einem weiteren Aspekt ein Bauteil, insbesondere eine Automobilkarosserie, das zumindest teilweise Oberflächen von Zink aufweist, wobei die Zinkoberflächen von einem Zweischichtsystem bestehend aus einer ersten inneren, auf der Zinkoberfläche aufliegenden Passivschicht enthaltend Eisen und einer zweiten äußeren, auf der inneren Schicht aufliegenden kristallinen Zinkphosphatschicht bedeckt sind.

**[0002]** Die Phosphatierung von Metallen mit einer zinkhaltigen Phosphatierlösung verfolgt das Ziel, auf der Metalloberfläche festverwachsene Metallphosphatschichten zu erzeugen, die für sich bereits die Korrosionsbeständigkeit verbessern und in Verbindung mit Lacken und anderen organischen Beschichtungen zu einer wesentlichen Erhöhung der Lackhaftung und der Resistenz gegen Unterwanderung bei Korrosionsbeanspruchung beitragen. Solche Phosphatierverfahren sind seit langem bekannt. Für die Vorbehandlung vor der Lackierung eignen sich insbesondere die Niedrig-Zink-Phosphatierverfahren, bei denen die Phosphatierlösungen vergleichsweise geringe Gehalte an Zinkionen von z. B. 0,5 bis 2 g/L aufweisen. Ein wesentlicher Parameter in diesen Niedrig-Zink-Phosphatierbädern ist das Gewichtsverhältnis Phosphat-Ionen zu Zink-Ionen, das üblicherweise im Bereich  $> 8$  liegt und Werte bis zu 30 annehmen kann.

**[0003]** Es hat sich gezeigt, dass durch die Mitverwendung anderer mehrwertiger Kationen in den Zink-Phosphatierbädern Phosphatschichten mit deutlich verbesserten Korrosionsschutz- und Lackhaftungseigenschaften ausgebildet werden können. Beispielsweise finden Niedrig-Zink-Verfahren mit Zusatz von z. B. 0,5 bis 1,5 g/L Mangan-Ionen und z. B. 0,3 bis 2,0 g/L Nickel-Ionen als sogenannte Triktion-Verfahren oder Triktion-Zinkphosphatierung zur Vorbereitung von Metalloberflächen für die Lackierung, beispielsweise für die kathodische Elektrotauchlackierung von Autokarosserien, weite Anwendung. Die Triktion-Zinkphosphatierung erbringt den Vorteil, dass sowohl Zink als auch Eisen bzw. Stahl und Aluminium mit einem hervorragenden Lackhaftgrund mit einer kristallinen Zinkphosphatschicht vergleichbarer Qualität versehen werden können, die einen hervorragenden Lackhaftgrund für nachträglich aufgebrauchte Tauchlacke bilden. In der schichtbildenden Phosphatierung, also der Bereitstellung homogener kristalliner Schichtüberzüge aus Zinkphosphat auf Stahl, verzinktem Stahl und Aluminium, ist die Triktion-Zinkphosphatierung in Hinblick auf die erzielte Güte der Beschichtungen bisher konkurrenzlos.

**[0004]** Der hohe Gehalt an Nickel-Ionen in den Zusammensetzungen zur Triktion-Zinkphosphatierung und damit von Nickel und Nickelverbindungen in den gebildeten Phosphatschichten bringt jedoch insofern Nachteile, als Nickel und Nickelverbindungen aus der Sicht des Umweltschutzes und der Arbeitsplatzhygiene als kritisch eingestuft werden. In letzter Zeit wurden daher zunehmend Niedrig-Zink-Phosphatierverfahren beschrieben, die ohne eine Mitverwendung von Nickel zu qualitativ ähnlich hochwertigen Phosphatschichten wie die nickelhaltigen Verfahren führen. Jedoch hat sich gezeigt, dass die Phosphatierung von verzinktem Stahl oder Zink im Allgemeinen mit nickelfreien Phosphatierbädern zu unzureichendem Korrosionsschutz und unzureichender Lackhaftung führt.

**[0005]** 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 das Problem, dass die Oberflächen von Zink durch die im Stand der Technik bekannten Nickel-freien Zinkphosphatierverfahren im Vergleich zu Stahloberflächen hinsichtlich Schutz vor korrosiver Unterwanderung der Lackschicht und Lackhaftung deutlich abfallen und jüngere Technologien wie die Konversionsbehandlung unter Ausbildung extrem dünner und röntgenamorpher Passivschichten noch nicht an die Performance der Zinkphosphatierung auf Stahl heranreichen.

**[0006]** Die DE 19834796 und DE 19705701 offenbaren ein Verfahren unter Verwendung einer nickelarmen Zinkphosphatierung, das zur Erzielung eines guten Korrosionsschutzes auf einem Metall-Mix von Stahl, verzinktem Stahl und Aluminium einer gezielten Nachpassivierung mit Lithium-, Kupfer- oder Silber-Ionen bedarf.

**[0007]** Die DE 4341041 offenbart ein Nickel-freies Niedrig-Zink-Phosphatierverfahren, das auf die Verwendung von m-Nitrobenzolsulfonat als Beschleuniger und einen verhältnismäßig niedrigen Nitrat-Gehalt von weniger als 0,5 g/L abstellt, um gute Korrosionsschutzegebnisse auch auf Zinkoberflächen zu erhalten.

**[0008]** Die DE 19606017 offenbart ebenfalls ein Niedrig-Zink-Phosphatierverfahren frei von Nickel, bei dem die Phosphatierlösung Kupfer-Ionen zur Verbesserung des Korrosionsschutzes enthält.

**[0009]** Weiterhin sind im Stand der Technik mehrstufige Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung von Oberflächen von Zink bekannt, bei denen in einem ersten Schritt die Behandlung mit einer alkalischen Zusammensetzung und in einem nachfolgenden Schritt eine Zinkphosphatierung erfolgen kann. So offenbart die DE 2317896 eine alkalische Vorbehandlung von Zinkoberflächen mit Schwermetall-haltigen Zusammensetzungen enthaltend einen Komplexbildner

und bspw. Eisen(III)-Ionen. Ähnliche alkalische Vorbehandlungen vor einer möglichen Zinkphosphatierung werden in der DE 1521854, DE 2017327, US 3,515,600, EP 0240943 und der DE 19733972 beschrieben.

**[0010]** Ausgehend von diesem Stand der Technik stellt sich weiterhin die Aufgabe, ein alternatives mehrstufiges Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung zu etablieren, das weitgehend unabhängig vom metallischen Substrat einen Korrosionsschutz und eine Lackhaftung vermittelt wie sie bisher nur auf Eisen oder Stahloberflächen unter Einsatz der Triktion-Zinkphosphatierung erzielt werden kann, wobei auf den Einsatz von Schwermetallen, insbesondere Nickel, weitgehend bis vollständig verzichtet werden kann.

**[0011]** Diese Aufgabe wird gelöst mittels eines mehrstufigen Behandlungsverfahrens für ein Bauteil, das zumindest teilweise Oberflächen von Zink oder Zinklegierungen aufweist, wobei das Bauteil im Schritt i) mit einer alkalischen wässrigen Zusammensetzung (A) in Kontakt gebracht wird, die

a) zumindest 50 mg/L an Eisen(III)-Ionen,  
 b) zumindest 100 mg/L an Komplexbildnern ausgewählt aus organischen Verbindungen c1 die zumindest eine funktionale Gruppe ausgewählt aus -COOX, -OPO<sub>3</sub>X und/oder -PO<sub>3</sub>X aufweisen, wobei X entweder ein H-Atom oder ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall-Atom darstellt, und/oder kondensierte Phosphate c2) berechnet als PO<sub>4</sub> enthält, wobei die Zusammensetzung eine freie Alkalität von zumindest 1 Punkt, aber weniger als 6 Punkten, und einen pH-Wert im Bereich von 10,5-14 aufweist,  
 und anschließend im Schritt ii), mit oder ohne dazwischenliegendem Spülschritt und mit oder ohne vorausgehender Aktivierung, mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung (B) zur Zinkphosphatierung in Kontakt gebracht wird, die einen pH-Wert im Bereich von 2,5-3,6 aufweist und

a) 0,2 bis 3,0 g/L Zink(II)-Ionen,  
 b) 5,0 bis 30 g/L Phosphat-Ionen berechnet als P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, und  
 c) jeweils weniger als 0,1 g/L, vorzugsweise jeweils weniger als 0,01 g/L, besonders bevorzugt jeweils weniger als 0,001 g/L an ionischen Verbindungen der Metalle Nickel und Cobalt jeweils bezogen auf das metallische Element enthält.

**[0012]** Ein Bauteil, das zumindest teilweise Oberflächen von Zink oder Zinklegierungen aufweist, umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung sowohl ein aus Zink oder verzinktem Stahl hergestelltes Halbprodukt, beispielsweise verzinktes Stahlband, als auch aus gleichen oder verschiedenen Materialien zusammengefügte Fabrikate, beispielsweise eine Automobilkarosserie bestehend aus verzinktem Stahl, Stahl und Aluminium.

**[0013]** Unter Zinklegierung werden erfindungsgemäß Legierungen mit einem Fremdatom-Anteil von unter 50 At.-% verstanden. Im Folgenden umfasst der Begriff "Zink" sowohl reines Zink als auch Zinklegierungen.

**[0014]** Unter Spülschritt wird erfindungsgemäß die Spülung mit Stadtwasser oder entionisiertem Wasser ( $\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$ ) zur Entfernung wasserlöslicher Rückstände und Partikel vom zu behandelnden Bauteil verstanden, die aus einem vorausgegangenem Behandlungsschritt als auf dem Bauteil anhaftend verschleppt werden.

**[0015]** Unter Aktivierung wird erfindungsgemäß eine Aktivierung zumindest der Zinkoberflächen des Bauteils für die nachfolgende Phosphatierung verstanden, die die Ausbildung einheitlicher feinkristalliner Zinkphosphatschichten unterstützt. Die Aktivierung, die erfindungsgemäß unmittelbar vor dem Schritt ii), jedoch nach dem Schritt i) durchgeführt wird, wird mit einer wässrigen Zusammensetzung durchgeführt, die einen pH-Wert im Bereich von 3,5-13 aufweist. Das Vorhandensein einer Aktivierung zwischen Schritt i) und Schritt ii) ist erfindungsgemäß bevorzugt. Derartige Aktivierungen und die dazugehörigen Aktivierungsbäder sind dem Fachmann der Phosphatierung allgemein bekannt und beispielsweise in der EP 1368508 offenbart.

**[0016]** Ein für die Wirksamkeit der Zusammensetzungen (A) im Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens entscheidender Parameter ist die freie Alkalität. 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.

**[0017]** Unter dem Begriff "kondensierten Phosphate" gemäß der Komponente c1) im Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die bei Raumtemperatur wasserlöslichen Metaphosphate (Me<sub>n</sub> [P<sub>n</sub>O<sub>3n</sub>]), Di- Tri- und Polyphosphate (Me<sub>n+2</sub> [P<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>] oder Me<sub>n</sub> [H<sub>2</sub>P<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>]), 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 Zusammensetzungen (A) eingesetzt werden, vorausgesetzt, dass die freie Alkalität wie angegeben eingestellt ist. Der massenbezogene Anteil der "kondensierten Phosphate" gemäß Komponente c2) im Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist stets berechnet als eine entsprechende Menge an PO<sub>4</sub>. 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<sub>4</sub> bezogen.

**[0018]** Im erfindungsgemäßen Verfahren gelingt es auf den Zinkoberflächen des Bauteils optimale kristalline Zink-

phosphatschichten mit hohem Bedeckungsgrad und hervorragender Haftung zum Zinksubstrat abzuscheiden, ohne dass eine klassische Triktion-Zinkphosphatierung enthaltend Schwermetall-Ionen auf Basis von Nickel und/oder Cobalt eingesetzt wird. Aufgrund des Zusammenwirkens der im Schritt i) alkalisch vorkonditionierten bzw. passivierten Zinkoberflächen mit der Nickel- und/oder Cobalt-freien Zinkphosphatierung im Schritt ii) werden Zinkphosphatschichten auf

den Zinkoberflächen des Bauteils zur Verfügung gestellt, die einen vor Korrosion schützenden Lackhaftgrund darstellen, der mit dem in einer klassischen Triktion-Zinkphosphatierung erzeugten Lackhaftgrund vollständig gleichwertig ist.

**[0019]** Es hat sich herausgestellt, dass eine wässrige alkalische Zusammensetzung (A) im Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens insbesondere dann eine geeignete Passivierung von Zinkoberflächen herbeiführt, die eine gute Anbindung der nachfolgenden Zinkphosphatierung leistet, wenn die freie Alkalität weniger als 5 Punkte aufweist. Dies gilt speziell auch für die Applikation der Zusammensetzung (A) in Spritzverfahren, die eine geeignete Passivierung insbesondere dann bewirkt, wenn die freie Alkalität weniger als 4 Punkte beträgt. Überraschenderweise hat sich herausgestellt, dass hohe Schichtauflagen an Eisen auf Zinkoberflächen oberhalb von 150 mg/m<sup>2</sup> sich eher als nachteilig für das erfindungsgemäße Verfahren erweisen, da im Zusammenwirken mit der Zinkphosphatierung schlechtere Haftungsergebnisse zu organischen Decklacken erzielt werden, so dass Zusammensetzungen (A) 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 zumindest 20 mg/m<sup>2</sup> bezogen auf das Element Eisen zu erzeugen. Zusammensetzungen (A), 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) aufgetragenen Lackschichten durch hohe Schichtauflagen bezogen auf das Element Eisen deutlich herabgesetzt, so dass auch der Korrosionsschutz weniger effektiv bzw. unzureichend ist.

**[0020]** Die Zusammensetzung (A) im Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens hat einen pH-Wert von zumindest 10,5. Unterhalb von einem pH-Wert von 10,5 werden keine Schichtauflagen an Eisen von zumindest 20 mg/m<sup>2</sup> auf den Zinkoberflächen bei In-Kontakt-bringen derselben mit einer Zusammensetzung (A) ausgebildet, so dass für derart niedrige pH-Werte keine alkalische Passivierung von Zinkoberflächen für die nachfolgende Zinkphosphatierung erfolgt. Um den Beizangriff auf den Zinkoberflächen des Bauteils zu minimieren, ist es weiterhin bevorzugt, dass der pH-Wert in der Zusammensetzung (A) im Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht oberhalb von 13 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 (A) 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.

**[0021]** Der Anteil an Eisen(III)-Ionen in der Zusammensetzung (A) im Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt 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 alkalischen Passivierung der Zinkoberflächen günstigere Eigenschaften erzielt werden. Bevorzugt sind allerdings solche Zusammensetzungen (A) im Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens, in denen der Anteil an Eisen(III)-Ionen zumindest 100 mg/L, besonders bevorzugt zumindest 200 mg/L beträgt, um einerseits auf den Zinkoberflächen im Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens eine alkalische Passivierung innerhalb verfahrenstypischer Behandlungszeiten von weniger als zwei Minuten zu gewährleisten und um andererseits im Schritt ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens Phosphatschichten in hervorragender Schichtqualität zu erhalten.

**[0022]** Die Komplexbildner gemäß Komponente c) der alkalischen Zusammensetzung (A) im Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens sind vorzugsweise in einer solchen Menge enthalten, dass das molare Verhältnis aller Komponenten c) 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 Zusammensetzung (A) 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. Ein Überschuss an Komplexbildner unterdrückt also nicht die Ausfällung und Abscheidung unlöslicher Eisensalze in einer Reaktionszone unmittelbar an der Zinkoberfläche, in der aufgrund des Beizangriffes der Zusammensetzung (A) die Alkalität erhöht ist. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit und für einen ressourcenschonenden Einsatz der Komplexbildner ist es dennoch bevorzugt, dass das molare Verhältnis der Komponenten c) zu Eisen(III)-Ionen in der Zusammensetzung (A) den Wert 10 nicht überschreitet.

**[0023]** Die Zusammensetzung (A) 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 Passivierungsschicht darstellen. Es hat sich herausgestellt, dass derartige Passivschichten vorteilhaft für die nachfolgende Zinkphosphatierung sind und im Zusammenwirken mit der Zinkphosphatierung eine gute Haftung zu nachträglich aufgebrachtene Lackschichten vermitteln. Dementsprechend ist es im Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens weiterhin bevorzugt, dass die Zusammensetzungen (A) zumindest 200 mg/L, besonders bevorzugt zumindest 500 mg/L an Phosphat-Ionen enthalten. 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 Zusammensetzung (A) im Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens vorzugsweise unterhalb von 10 g/L liegen sollte.

**[0024]** 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 einer Zusammensetzung (A) 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. Zusammensetzungen (A), die ein solches Massenverhältnis der Komponenten a) zu b) aufweisen, liefern nach dem In-Kontakt-bringen mit einer Zinkoberfläche homogene schwarzgraue Passivschichten enthaltend Phosphat-Ionen mit Schichtauflagen von 20-150 mg/m<sup>2</sup> bezogen auf das Element Eisen.

**[0025]** Kondensierte Phosphate sind in der Lage Eisen(III)-Ionen in einem alkalischen Medium durch Komplexbildung in Lösung zu halten. Obwohl für die Art der kondensierten Phosphate keine besonderen Einschränkungen hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit für Zusammensetzungen (A) 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.

**[0026]** Als organische Verbindungen c1), die ebenfalls oder alternativ zu den kondensierten Phosphaten als Komplexbildner in der Zusammensetzung (A) 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 c1) 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 zahlengemittelttes Molekulargewicht von 5.000 u, besonders bevorzugt von 1.000 u, nicht überschreiten. Die emulgierende Wirkung der organischen Verbindungen c1) 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 alkalischen Passivierungsstufe entfernt werden können, bspw. durch eine Zudosierung von Kationtensiden, so dass weitere Prozessparameter zu kontrollieren sind. Vorteilhafter ist es daher, die alkalische Passivierungsstufe und damit die Zusammensetzung (A) 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 Zusammensetzung (A) besonders nachteilig ist. Vorzugsweise werden daher im Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens organische Komplexbildner c1) 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 c1) in 100 g Wasser gemäß DIN EN ISO 2114 zu neutralisieren.

**[0027]** Bevorzugte organische Komplexbildner c1) in der Zusammensetzung (A) im Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens sind ausgewählt sind aus  $\alpha$ -,  $\beta$ - und/oder  $\gamma$ -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.

**[0028]** Erfindungsgemäß werden also explizit solche Zusammensetzungen (A) im Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst, die ausschließlich kondensierte Phosphate c2), ausschließlich organische Komplexbildner c1) oder ein Mischung von beiden enthalten. Der Anteil an organischem Komplexbildner c1) in der Zusammensetzung (A) kann jedoch in dem Maß reduziert werden, in dem Komplexbildner c2) ausgewählt aus kondensierten Phosphaten enthalten ist. In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in der Zusammensetzung (A) im Schritt i) sowohl Komplexbildner c2) ausgewählt aus kondensierten Phosphaten als auch organische Komplexbildner c1) enthalten, wobei das molare Verhältnis aller Komponenten c) zu Eisen(III)-Ionen größer als 1 : 1, jedoch das molare Verhältnis von Komponenten c1) 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 c1) und c2) ist insofern vorteilhaft, da die kondensierten Phosphate im alkalischen Medium bei erhöhter Temperatur mit den Phosphat-Ionen der Zusammensetzung (A) 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 alkalische Passivierungsschicht enthaltend Eisen und Phosphat auf den Zinkoberflächen herbeizuführen, so dass der Anteil an Phosphat-Ionen in der Zusammensetzung (A) im Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens obligat ist. In Anwesenheit der kondensierten Phosphate wird jedoch speziell die Ausfällung schwerlöslicher Phosphate, bspw. Eisenphosphate, durch das Zusammenwirken mit den organischen Komplexbildnern c2) auch bei hohen pH-Werten oberhalb von 10,5 unterdrückt, so dass Zusammensetzungen (A) 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 c1) zu Eisen(III)-Ionen zumindest 1 : 5 beträgt.

**[0029]** Um das Reinigungsvermögen für die zu behandelnden Metalloberflächen zu erhöhen, kann die Zusammensetzung (A) im Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens zusätzlich nichtionische Tenside enthalten. Diese zusätzliche Reinigung und Aktivierung der Metalloberflächen mittels Zusammensetzungen (A) enthaltend nichtionische Tenside erbringt den Vorteil, dass die Passivschichtbildung auf den Zinkoberflächen im Vergleich zu Zusammensetzungen (A), die keine nichtionischen Tenside als oberflächenaktive Substanzen enthalten, homogener erfolgt. Eine auf den Zinkoberflächen des Bauteils homogen ausgebildete Passivierung ist eine Grundvoraussetzung für eine ebenfalls homogene Ausbildung der Zinkphosphatschicht im Schritt ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens. 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. Der Anteil an nichtionischen Tensiden in einer Zusammensetzung (A) beträgt für eine hinreichende Reinigung und Aktivierung der Metalloberflächen im Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens vorzugsweise zumindest 10 mg/L, besonders bevorzugt zumindest 100 mg/L, wobei aus wirtschaftlichen Gründen vorzugsweise nicht mehr als 10 g/L an nichtionischen Tensiden enthalten sind. Der Einsatz stark emulgierender anionischer Tensiden sollte in der Zusammensetzung (A) aus den bereits zuvor erläuterten Gründen vermieden werden, so dass ihr Anteil an der Zusammensetzung (A) vorzugsweise nicht oberhalb von 500 mg/L, besonders bevorzugt nicht oberhalb von 100 mg/L liegt.

**[0030]** Ein weiterer Vorteil der alkalischen Passivierung mit Zusammensetzungen (A) im Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass auf Zusätze von Schwermetall-Ionen, die in herkömmlichen alkalischen Zusammensetzungen zur Passivierung von Zinkoberflächen eingesetzt werden, gänzlich verzichtet werden kann, so dass die Zusammensetzung (A) vorzugsweise keine Schwermetalle ausgewählt aus Nickel, Cobalt, Mangan, Molybdän, Chrom und/oder Cer enthält. Allerdings kann die Anwesenheit geringer Mengen dieser Schwermetalle in der Zusammensetzung (A), die in einer Passivierungsstufe beim Betrieb einer Vorbehandlungslinie verwendet wird, nicht ganz vermieden werden. So sind beispielsweise Nickel und Mangan übliche Legierungsbestandteile von Stahl, die bei Behandlung mit der Zusammensetzung (A) im Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens über die partielle Auflösung nativer Oxidschichten in die Passivierungsstufe gelangen können. Vorzugsweise enthält die Zusammensetzung (A) im Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens daher insgesamt weniger als 10 mg/L an ionischen Verbindungen der Metalle Nickel, Cobalt, 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.

**[0031]** Das Anbeizen der Zinkoberflächen des metallischen Bauteils während der alkalischen Passivierung im Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens führt dazu, dass Zink-Ionen in die wässrige Zusammensetzung (A) gelangen. Dies gilt auch für Aluminium-Ionen insofern metallische Bauteile behandelt werden, die neben den Zinkoberflächen auch Oberflächen von Aluminium aufweisen. Metallkationen der Elemente Zink und Aluminium üben jedoch keinen negativen Einfluss auf die Wirksamkeit der Zusammensetzungen (A) aus und sind daher tolerabel.

**[0032]** In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die Zusammensetzung (A) im Schritt i)

a) 0,05 bis 2 g/L an Eisen(III)-Ionen,

b) 0,1 bis 4 g/L an Phosphat-Ionen,

c) zumindest 0,1 g/L an Komplexbildnern ausgewählt aus organischen Verbindungen c1) die zumindest eine funktionale Gruppe ausgewählt aus -COOX, -OPO<sub>3</sub>X und/oder -PO<sub>3</sub>X aufweisen, wobei X entweder ein H-Atom oder ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall-Atom darstellt, und/oder kondensierten Phosphaten c2) berechnet als PO<sub>4</sub>,

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 Nickel, Cobalt, 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 c2) berechnet als  $\text{PO}_4$  enthalten sind und das molare Verhältnis der Summe der Komponenten c1) und c2) 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.

5 **[0033]** Insbesondere werden im Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens solche Zusammensetzungen (A) umfasst, die sich folgendermaßen zusammensetzen:

a) 0,05 bis 2 g/L an Eisen(III)-Ionen,

b) 0,1 bis 4 g/L an Phosphat-Ionen,

10 c) zumindest 0,1 g/L an Komplexbildnern ausgewählt aus organischen Verbindungen c1), die zumindest eine funktionale Gruppe ausgewählt aus  $-\text{COOX}$ ,  $-\text{OPO}_3\text{X}$  und/oder  $-\text{PO}_3\text{X}$  aufweisen, wobei X entweder ein H-Atom oder ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall-Atom darstellt, und/oder kondensierten Phosphaten c2) berechnet als  $\text{PO}_4$ ,

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,

15 e) insgesamt weniger als 10 mg/L an ionischen Verbindungen der Metalle Nickel, Cobalt, 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,

20 f) insgesamt weniger als 0,1 g/L, vorzugsweise weniger als 0,01 g/L, an organischen polymeren Bestandteilen, die keine organischen Verbindungen c1) sind und vorzugsweise ein zahlengemittelt Molekulargewicht von mehr als 1.000 u, besonders bevorzugt mehr als 5.000 u aufweisen,

g) zu den Komponenten a), b) und e) äquivalente Mengen an Gegenionen,

h) ein wasserlösliches Alkali- oder Erdalkalihydroxid oder Ammoniak zur Einstellung der Alkalität,

25 i) Rest Wasser mit einer Härte von nicht mehr als 30 °dH,

wobei nicht mehr als 10 g/L an kondensierten Phosphaten c2) berechnet als  $\text{PO}_4$  enthalten sind und das molare Verhältnis der Summe der Komponenten c1) und c2) 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.

30 **[0034]** In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Bauteil 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 der alkalischen wässrigen Zusammensetzung (A) in Kontakt gebracht. Die Zusammensetzungen (A) bewirken, wie bereits geschildert, eine Passivierung der Zinkoberflächen des Bauteils, die das Aufwachsen einer kristallinen, homogenen und gut anhaftenden Zinkphosphatschicht ermöglicht. Die Ausbildung der Passivschicht erfolgt dabei selbst-limitierend, d.h. dass je nach spezifischer Formulierung der Zusammensetzung (A) bestimmte maximale Schichtauflagen realisiert werden können. Die bevorzugten Behandlungs- bzw. Kontaktzeiten sollten im Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens so gewählt sein, dass die Schichtauflage an Eisen zumindest 20 mg/m<sup>2</sup> beträgt. 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 Passivierung in Verfahren, bei denen die Zusammensetzung durch Spritzen aufgebracht wird, rascher als in Tauchapplikationen. Unabhängig von der Applikationsart werden durch die Zusammensetzungen (A) aufgrund des selbst-limitierenden Passivschichtaufbaus keine Schichtauflagen an Eisen deutlich oberhalb von 250 mg/m<sup>2</sup> erzielt.

35 **[0035]** Für eine hinreichende Ausbildung der Passivschicht und eine optimale Vorkonditionierung der Zinkoberflächen für die nachfolgende Zinkphosphatierung im Schritt ii) sollten durch In-Kontakt-bringen der Zusammensetzungen (A) im Schritt i) mit dem Bauteil, das zumindest teilweise Oberflächen von Zink aufweist, unmittelbar nach der alkalischen Passivierung mit oder ohne nachfolgendem Spülschritt Schichtauflagen an Eisen von zumindest 20 mg/m<sup>2</sup>, aber vorzugsweise nicht mehr als 150 mg/m<sup>2</sup> realisiert vorliegen. Oberhalb einer Schichtauflage von 150 mg/m<sup>2</sup> bezogen auf das Element Eisen auf den Zinkoberflächen des Bauteils, die im Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens aufgebracht wird, kann bereits eine Verschlechterung der haftvermittelnden Eigenschaften der im Schritt ii) auf den Zinkoberflächen abgeschiedenen Phosphatschichten eintreten.

40 **[0036]** Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere in der Vorbehandlung von Automobilkarosserien von technischer Bedeutung, da die alkalische Passivierung im Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens der alkalischen Reinigung der Karosserie unmittelbar, d.h. ohne dazwischenliegendem Spülschritt, nachfolgen kann. Enthält die Zusammensetzung (A) im Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens in einer bevorzugten Ausführungsform zusätzlich nicht-ionische Tenside, so kann die alkalische Reinigung des Bauteils bzw. der Karosserie und die alkalische Passivierung der Zinkoberflächen des Bauteils in einem Schritt erfolgen. Eine Trennung von alkalischer Reinigungs- und alkalischer Passivierungsstufe durch eine Spülstufe ist also genauso wenig erforderlich wie die Durchführung von Reinigung

und alkalischer Passivierung in zwei Verfahrensschritten und unterschiedlichen Bädern.

**[0037]** Dementsprechend zeichnet sich ein erfindungsgemäßes Verfahren insbesondere zumindest dadurch aus, dass das Bauteil, das zumindest teilweise Oberflächen von Zink aufweist, zunächst in einem Reinigungs- und Entfettungsbad mit einem alkalischen Reiniger in Kontakt gebracht wird, wobei der alkalische Reiniger vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von 9-14 aufweist, ohne dass vor dem nachfolgenden In-Kontakt-bringen mit der alkalischen wässrigen Zusammensetzung (A) im Schritt i) ein Spülschritt erfolgt.

**[0038]** Im erfindungsgemäßen Verfahren wird, wie bereits erörtert wurde, im Schritt i) eine anorganische Passivierungsschicht enthaltend Eisen auf den Zinkoberflächen erzeugt, während auf den übrigen metallischen Oberflächen des Bauteils, die bspw. Oberflächen von Eisen, Stahl und/oder Aluminium sein können, keine Abscheidung einer solchen anorganischen Schicht nachgewiesen werden konnte. Die spezifische Abscheidung der Passivschicht auf den Zinkoberflächen führt überraschenderweise zu einer deutlichen Verbesserung der Abscheidung einer kristallinen Zinkphosphatschicht, die im Schritt ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt, wobei der Zusammensetzung (B) zur Zinkphosphatierung hierfür keine wasserlöslichen Nickel- und/oder Kobaltsalze hinzugefügt werden müssen. Das erfindungsgemäße Verfahren ersetzt demnach die in der Automobilindustrie übliche Triaktionen-Zinkphosphatierung enthaltend signifikante Mengen der Schwermetalle Nickel und/oder Cobalt.

**[0039]** Der Zusammensetzung (B) zur Zinkphosphatierung im Schritt ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden vorzugsweise gar keine ionischen Verbindungen vom Nickel und Cobalt hinzugegeben. Es ist jedoch in der Praxis nicht auszuschließen, dass solche Bestandteile über das zu behandelnde Material, das Ansatzwasser oder die Umgebungsluft in Spuren in die Phosphatierbäder eingetragen werden. Insbesondere ist es nicht auszuschließen, dass bei der Phosphatierung von Bauteilen, die Oberflächen von mit Zink-Nickel-Legierungen beschichtetem Stahl aufweisen, Nickel-Ionen in die Phosphatierlösung eingetragen werden. Jedoch kann an das erfindungsgemäße Verfahren die Erwartung gestellt, dass unter technischen Bedingungen die Menge an ionischen Verbindungen der Metalle Nickel und Cobalt in den Zusammensetzungen (B) zur Zinkphosphatierung vorzugsweise jeweils unter 10 mg/L, besonders bevorzugt jeweils unter 1mg/L jeweils bezogen auf das metallische Element liegt.

**[0040]** Für die Phosphatierung der Zinkoberflächen des Bauteils im Schritt ii) ist es nicht zwingend erforderlich, dass die Zusammensetzung (B) sogenannte Beschleuniger enthält. Werden jedoch Bauteile behandelt, die zusätzlich Stahl- oder Eisenoberflächen aufweisen, so ist es für deren hinreichende Zinkphosphatierung im Schritt ii) jedoch erforderlich, dass die Zusammensetzung (B) einen oder mehrere Beschleuniger enthält. Solche Beschleuniger sind im Stand der Technik als Komponenten von Zinkphosphatierbädern geläufig. Hierunter werden Substanzen verstanden, die den durch den Beizangriff der Säure an der Metalloberfläche entstehenden Wasserstoff dadurch chemisch binden, dass sie selbst reduziert werden.

**[0041]** Als Beschleuniger kann die Zusammensetzung (B) im Schritt ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens beispielsweise mindestens eine der folgenden Mengen nachstehend genannter Beschleuniger enthalten:

- 0,1 bis 15 g/L Nitrationen,
- 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,
- 0,1 bis 10 g/L eines reduzierenden Zuckers.

**[0042]** Vorzugsweise sind in der Zusammensetzung (B) zumindest Nitrat-Ionen als Beschleuniger in einer Menge von nicht mehr als 2 g/L enthalten.

**[0043]** Die Zusammensetzung (B) im Schritt ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält vorzugsweise eines oder mehrere weitere Metall-Ionen, deren positive Wirkung auf den Korrosionsschutz von Zinkphosphatschichten im Stand der Technik bekannt ist. Hierbei kann die Zusammensetzung (B) eines oder mehrere der folgenden Kationen in den angegebenen Mengen enthalten:

- 0,001 bis 4 g/L Mangan(II),
- 0,2 bis 2,5 g/L Magnesium(II),
- 0,2 bis 2,5 g/L Kalzium(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).

**[0044]** Dabei ist die Anwesenheit von Mangan besonders bevorzugt. Die Möglichkeit der Anwesenheit von zweiwertigem Eisen hängt von dem vorstehend beschriebenen Beschleunigersystem ab. Die Gegenwart von Eisen(II) im genannten Konzentrationsbereich setzt einen Beschleuniger voraus, der gegenüber diesen Ionen nicht oxidierend wirkt. Hierfür ist insbesondere Hydroxylamin als Beispiel zu nennen.

**[0045]** Besonders gute Zinkphosphatschichten werden mit Zusammensetzungen (B) erhalten, die zusätzlich Mangan (II) enthalten. Der Mangangehalt der Zusammensetzung (B) liegt dabei vorzugsweise zwischen 0,2 und 4 g/L liegen, da bei geringeren Mangangehalten der positive Einfluss auf das Korrosionsverhalten der Phosphatschichten nicht mehr gegeben ist und bei höheren Mangangehalten kein weiterer positiver Effekt eintritt. Gehalte zwischen 0,3 und 2 g/l und insbesondere zwischen 0,5 und 1,5 g/l in der Zusammensetzung (B) im Schritt ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens sind insbesondere bevorzugt. Den Zinkgehalt der Zusammensetzung (B) im Schritt ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens stellt man vorzugsweise auf Werte zwischen 0,45 und 2 g/L ein. Infolge des Beizabtrages während des In-Kontaktbringens des Bauteils mit der Zusammensetzung (B) im Schritt ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es jedoch möglich, dass der aktuelle Zinkgehalt der Zusammensetzung (B) auf bis zu 3 g/L ansteigt. In welcher Form die Zink- und Manganionen in die Zusammensetzung (B) eingebracht werden, ist prinzipiell ohne Belang. Es bietet sich insbesondere an, als Zink- und/oder Manganquelle die Oxide und/oder die Carbonate zu verwenden.

**[0046]** Die Zusammensetzungen (B) im Schritt ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform zusätzlich Kupfer(II)-Ionen im Bereich von 1 bis 30 mg/L, wenn das erfindungsgemäße zu behandelnde Bauteil neben den Oberflächen von Zink auch Oberflächen von Eisen bzw. Stahl aufweist, um im Schritt ii) die Ausbildung besonders vorteilhafter Zinkphosphatschichten auf den Oberflächen von Eisen bzw. Stahl zu fördern. Ist das erfindungsgemäß zu behandelnde Bauteil jedoch nicht auch aus Oberflächen von Eisen bzw. Stahl zusammengesetzt, so kann im Schritt ii) auf die Zugabe von Kupfer(II)-Ionen verzichtet werden, da ein solcher Zusatz die Eigenschaften der Zinkphosphatschicht auf den übrigen Metalloberflächen nicht positiv beeinflusst. In diesem Fall ist es umgekehrt bevorzugt, dass die Zusammensetzung (B) im Schritt ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens weniger als 0,01 g/L, besonders bevorzugt weniger als 0,001 g/L an Kupfer(II)-Ionen enthält. Insbesondere ist es bevorzugt der Zusammensetzung (B) keine Kupfer(II)-Ionen bewusst hinzuzugeben, jedoch können geringe Mengen an Kupfer(II)-Ionen aufgrund der Beizwirkung der Zusammensetzung (B) bei der Behandlung von Bauteilen, die neben den Zinkoberflächen auch Oberflächen von Kupferlegiertem Aluminium aufweisen, in die Zusammensetzung (B) gelangen.

**[0047]** Das Gewichtsverhältnis Phosphationen zu Zinkionen in der Zusammensetzung (B) im Schritt ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann in weiten Grenzen schwanken und liegt vorzugsweise im Bereich zwischen 3,7 und 30, besonders bevorzugt im Bereich zwischen 8 und 20. Für diese Berechnung wird der gesamte Phosphorgehalt der Zusammensetzung (B) als in Form von Phosphationen  $\text{PO}_4^{3-}$  vorliegend angesehen. Demnach wird bei der Berechnung des Mengenverhältnisses die bekannte Tatsache außer Acht gelassen, dass bei den pH-Werten der Zusammensetzung (B) zur Zinkphosphatierung nur ein sehr geringer Teil des Phosphats tatsächlich in Form der dreifach negativ geladenen Anionen vorliegt. Bei diesen pH-Werten ist vielmehr zu erwarten, dass das Phosphat vornehmlich als einfach negativ geladenes Dihydrogenphosphat-Anion vorliegt, zusammen mit geringeren Mengen an undissoziierter Phosphorsäure und an zweifach negativ geladenen Hydrogenphosphat-Anionen.

**[0048]** Ein weiterer für die Zusammensetzung (B) wichtiger Parameter ist deren Gehalt an freier Säure und Gesamtsäure. Freie Säure und Gesamtsäure stellen einen wichtigen Regelungsparameter für Phosphatierbäder dar, da sie ein Maß für den Beizangriff der Säure und die Pufferkapazität der Behandlungslösung darstellen und einen entsprechend großen Einfluss auf das erreichbare Schichtgewicht haben. Der Begriff der freien Säure ist dem Fachmann auf dem Gebiet der Phosphatierung geläufig. Die für diese Erfindung spezifische Bestimmungsmethode zur Feststellung des freien Säure- bzw. des Gesamtsäuregehaltes in einer Zusammensetzung (B) wird im Beispielteil angegeben.

**[0049]** Für die zugrunde liegende Erfindung besitzt die Zusammensetzung (B) im Schritt ii) einen freien Säuregehalt, jeweils gestaffelt entsprechend einer steigenden Präferenz, von mindestens 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1 Punkten, aber nicht mehr als 3; 2,5; 2; 1,5 Punkten.

**[0050]** Der Gesamtsäuregehalt der Zusammensetzung (B) im Schritt ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt jeweils gestaffelt entsprechend einer steigenden Präferenz mindestens 20; 21; 22 Punkte jedoch nicht mehr als 30; 28; 26; 25; 24 Punkte.

**[0051]** Der pH-Wert der wässrigen Behandlungslösung ist dabei mit jeweils steigender Präferenz vorzugsweise nicht kleiner als 2,2; 2,4; 2,6; 2,8 jedoch auch nicht größer als 3,6; 3,5; 3,4; 3,3; 3,2.

**[0052]** Handelt es sich bei dem zu behandelnden Bauteil um eine Verbundmetallkonstruktion, die neben den Oberflächen von Zink auch Oberflächen von Eisen, Stahl und/oder Aluminium aufweist, und soll im Schritt ii) auf allen Metalloberflächen eine Zinkphosphatschicht ausgebildet werden, so ist es vorteilhaft, der Zusammensetzung (B) wasserlösliche anorganische Verbindungen hinzuzugeben, die eine Quelle für Fluorid-Ionen darstellen. Die Zugabe von freiem und/oder komplexgebundenem Fluorid zu einer Zusammensetzung (B) erfolgt bevorzugt in Mengen bis zu 2,5 g/l Gesamtfluorid, davon bis zu 300 mg/L freies Fluorid. Aufgrund der Anwesenheit der Fluorid-Ionen wird die Beizrate auf

den Metalloberflächen erhöht, die dabei bei der Behandlung von Bauteilen mit Aluminiumoberflächen entstehenden Aluminium-Ionen werden jedoch unmittelbar komplexiert, so dass eine Inhibition der Zinkphosphatierung auf den Metalloberflächen des Bauteils verhindert werden kann.

**[0053]** Bei Abwesenheit von Fluorid soll der Aluminiumgehalt in der Zusammensetzung (B) 3 mg/L nicht überschreiten. Bei Gegenwart von Fluorid werden infolge der Komplexbildung höhere Al-Gehalte toleriert, sofern die Konzentration der nicht komplexierten Aluminium-Ionen nicht 3 mg/L nicht übersteigt. Die Verwendung fluoridhaltiger Zusammensetzungen (B) im Schritt ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist daher vorteilhaft, wenn die zu phosphatierenden Metalloberflächen des Bauteils zumindest teilweise aus Aluminium bestehen oder Aluminium enthalten. In diesen Fällen ist es günstig, kein komplexgebundenes, sondern nur freies Fluorid, vorzugsweise in Konzentrationen im Bereich 0,1 bis 0,3 g/L, einzusetzen. Der Begriff des freien Fluorids ist dem Fachmann auf dem Gebiet der Phosphatierung geläufig. Die für diese Erfindung spezifische Bestimmungsmethode zur Feststellung des freien Fluoridgehaltes in einer Zusammensetzung (B) wird im Beispielteil angegeben.

**[0054]** Um im Schritt ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens die sogenannte Stippenbildung auf den zu phosphatierenden Zinkoberflächen des Bauteils zu unterdrücken, kann die Zusammensetzung (B) zur Zinkphosphatierung zusätzlich Silizium in Form wasserlöslicher anorganischer Verbindungen, vorzugsweise in Form von Fluorokomplexen von Silizium, besonders bevorzugt in Form von Hexafluorokieselsäure und/oder deren Salze enthalten. 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. Der optionale Zusatz von wasserlöslichen anorganischen Verbindungen von Silizium zu einer Zusammensetzung (B) im Schritt ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens bewirkt die Unterbindung der Stippenbildung bei einer nachträglichen Lackierung der Metalloberflächen, wobei hierfür vorzugsweise zumindest 0,025 g/L dieser Verbindungen berechnet als  $\text{SiF}_6$  in der Zusammensetzung (B) enthalten sein sollten und aus Gründen der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens vorzugsweise nicht mehr als 1,5 g/L, besonders bevorzugt nicht mehr als 1,0 g/L enthalten sind.

**[0055]** In der Praxis der korrosionsschützenden Behandlung ist es zur Verringerung von Phosphatschlämmen üblich geworden, Bauteile, die Verbundmetallkonstruktionen darstellen und als solche neben den Oberflächen von Zink und ggf. Eisen bzw. Stahl zumindest teilweise auch Oberflächen von Aluminium aufweisen, selektiv zu phosphatieren. Unter einer selektiven Phosphatierung wird erfindungsgemäß verstanden, dass auf den Oberflächen von Zink und ggf. Eisen bzw. Stahl kristalline Zinkphosphatschichten mit einem Schichtgewicht von zumindest 0,5 g/m<sup>2</sup>, vorzugsweise von zumindest 1 g/m<sup>2</sup>, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 3,5 g/m<sup>2</sup> abgeschieden werden, während auf den Oberflächen von Aluminium keine Zinkphosphatschichten ausgebildet werden. Die Forderung, dass sich in dieser bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens auf den Aluminiumoberflächen des Bauteils im Schritt ii) keine Zinkphosphatschicht bilden darf, ist so zu verstehen, dass dort keine geschlossene und versiegelte kristalline Schicht entsteht, dadurch gekennzeichnet, dass die flächenbezogene Masse von auf den Aluminiumteilen abgeschiedenem Zinkphosphat nicht mehr als 0,5 g/m<sup>2</sup> betragen darf.

**[0056]** Die Schichtauflage an Zinkphosphat wird gemäß vorliegender Erfindung für alle Metalloberflächen des Bauteils auf Testblechen oder Teilstücken der einzelnen metallischen Materialien des Bauteils in Verbundkonstruktion bestimmt. Dabei werden Stahlteile, verzinkte oder legierungsverzinkte Stahlteile des Bauteils unmittelbar nach dem Schritt ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens für 15 Minuten mit einer wässrigen 5 Gew.-%igen  $\text{CrO}_3$  Lösung bei einer Temperatur von 70°C in Kontakt gebracht und auf diese Weise von der Zinkphosphatschicht befreit. Aluminiumbleche hingegen werden unmittelbar nach einem Schritt ii) für 15 Minuten mit einer wässrigen 65 Gew.-%igen  $\text{HNO}_3$  Lösung bei einer Temperatur von 25°C in Kontakt gebracht und entsprechend von Zinkphosphat-Anteilen befreit.

**[0057]** Die mittels Atomemissionsspektroskopie (ICP-OES) Messungen in den jeweiligen Beizlösungen bestimmten Mengen an Phosphor pro gebeizter Fläche multipliziert mit dem Faktor 6,23 ergeben das jeweilige Schichtgewicht an Zinkphosphat gemäß vorliegender Erfindung.

**[0058]** Für eine selektive Phosphatierung eines Bauteils, dass sowohl Oberflächen von Zink als auch von Aluminium umfasst, ist das Bauteil im Schritt ii) gemäß der zuvor genannter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einer Zusammensetzung (B) zur Zinkphosphatierung in Kontakt zu bringen, die eine Temperatur im Bereich von 20 - 65°C aufweist und eine Menge an freiem Fluorid (gemessen in g/L) enthält, die nicht größer als der Quotient aus der Zahl 8 und der Lösungstemperatur in °C (8/T) ist. Oberhalb der angegebenen freien Fluorid-Konzentration werden im Schritt ii) kristalline Zinkphosphatschichten auch auf den Aluminiumoberflächen des Bauteils erzeugt.

**[0059]** Enthält die Zusammensetzung (B) im Schritt ii) zur Vermeidung der Stippenbildung auf den Zinkoberflächen des Bauteils zusätzlich Silizium in Form wasserlöslicher anorganischer Verbindungen, so ist für eine selektive Zinkphosphatierung des Bauteils bestehend aus Zink und Aluminium bevorzugt, dass die Zusammensetzung (B) zumindest 0,025 g/L, aber weniger als 1 g/L an Silizium in Form wasserlöslicher anorganischer Verbindungen berechnet als  $\text{SiF}_6$  enthält 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 5 ist, wobei die Punktzahl der freien Säure in der Zusammensetzung (B) im Schritt ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens zumindest 0,4 Punkte, vorzugsweise zumindest 0,6 Punkte, besonders bevorzugt zumindest 1,0 Punkte, beträgt, aber einen Wert von 3,0 Punkten, vorzugsweise von 2,0 Punkten, nicht überschreitet. In diesem Fall wird die Ausbildung von Zinkphosphat-Kristallnestern auf den Aluminiumoberflächen des Bauteils im Schritt ii) nahezu vollständig unterdrückt, so dass nach dem Schritt ii) metallisch glänzende Aluminiumoberflächen resultieren, die sich in einer dem erfindungsgemäßen Verfahren anschließender Konversionsbehandlung des Bauteils, bspw. mit sauren wässrigen Zusammensetzungen enthaltend wasserlösliche Verbindungen von Zirkonium und/oder Titan, sehr gut passivieren lassen und dabei eine guten Lackhaftungsgrund ausbilden.

**[0060]** Die gemäß dieser bevorzugten Ausführungsform bestehende Obergrenze für den Gehalt an wasserlöslichen anorganischen Verbindungen von Silizium in der Zusammensetzung (B) im Schritt ii) 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 Zinkphosphat-Kristallnestern auf den Aluminiumoberflächen über eine Erhöhung des freien Säuregehaltes nur noch unzureichend zurückgedrängt werden kann. Die Kristallnester wiederum stellen typischerweise lokale Oberflächeneffekte dar, die Ausgangspunkte für die korrosive Enthaftung eines nachträglich aufgetragenen Tauchlackes sein können.

**[0061]** Die Phosphatierung im Schritt ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann im Spritzen, im Tauchen oder im Spritztauchen erfolgen. Die Einwirkungszeit bzw. die Dauer des In-Kontakt-bringens mit der Zusammensetzung (B) liegt im üblichen Bereich zwischen etwa 30 Sekunden und etwa 4 Minuten.

**[0062]** Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch als Bandverfahren auf laufendem verzinktem Stahlband ausgeführt werden. Hierfür sind Kontaktzeiten mit den jeweiligen Zusammensetzungen in den Schritten i) und ii) im Bereich von etwa 2 bis etwa 20 Sekunden üblich, wobei der Schritt ii) auch in sogenannter "no-rinse"-Applikation ausgeführt werden kann.

**[0063]** Im erfindungsgemäßen Verfahren können dem Schritt ii) jeweils mit dazwischenliegendem Spülschritt unmittelbar weitere Behandlungsschritte folgen, die insbesondere ausgewählt sind aus einer Nachpassivierung und/oder einer kathodischen Tauchlackierung.

**[0064]** Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die alkalische Passivierungsschicht, die im Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens auf den Zinkoberflächen des Bauteils aufgebracht wird, trotz der nachträglichen Zinkphosphatierung im Schritt ii) durch In-Kontakt-bringens mit der Zusammensetzung (B) als solche erhalten bleibt.

**[0065]** Die vorliegende Erfindung betrifft daher des Weiteren ein Bauteil, das zumindest teilweise Oberflächen von Zink aufweist, bei dem die Oberflächen von Zink ein Schichtsystem umfassend eine erste innere, auf der Zinkoberfläche aufliegende Passivschicht enthaltend Eisen und eine zweite äußere, auf der inneren Schicht aufliegende kristalline Zinkphosphatschicht aufweisen, wobei die Auflage der inneren Schicht 20 bis 150 mg/m<sup>2</sup> bezogen auf das Element Eisen und die Auflage der äußeren Zinkphosphatschicht 0,5 bis 3,5 g/m<sup>2</sup> beträgt, erhältlich in einem zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren.

**[0066]** Die erste innere Schicht des erfindungsgemäßen Bauteils, die im Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens erzeugt wird, enthält dabei das Element Eisen in oxidiert Form. Bevorzugt ist zudem ein Bauteil, das auf seiner Zinkoberfläche eine erste innere Schicht aufweist, die neben Eisen in oxidiert Form zusätzlich Phosphat-Ionen enthält. Die erste innere Schicht auf den Zinkoberflächen des Bauteils enthält dann Phosphat-Ionen, wenn das Bauteil zuvor in einem bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren im Schritt i) mit einer Zusammensetzung (A) in Kontakt gebracht wurde, die zusätzlich zumindest 100 mg/L an Phosphat-Ionen enthält.

**[0067]** Zusätzlich bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Bauteil bei dem die zweite äußere Schicht auf den Zinkoberflächen des Bauteils, die eine Zinkphosphatschicht ist, jeweils weniger als 10 mg/m<sup>2</sup> an Nickel und Cobalt enthält.

**[0068]** Der Nachweis der ersten inneren Schicht auf den Zinkoberflächen des erfindungsgemäßen Bauteils gelingt nach Ablösen der zweiten äußeren Schicht, die eine Zinkphosphatschicht ist, mit Chromsäure, wobei die Schichtauflage an Eisen in der ersten inneren Schicht auf den Zinkoberflächen des erfindungsgemäßen Bauteils mit Hilfe eines im Beispieltel beschriebenen UV-spektroskopischen Analyseverfahrens bestimmt wird (siehe Tab. 1), während der chemische Zustand des Elements Eisen in der Schicht mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) vorzunehmen ist. Der Nachweis von Phosphat-Ionen in der ersten inneren Schicht auf den Zinkoberflächen des erfindungsgemäß bevorzugten Bauteils kann ebenfalls mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) geführt werden.

**[0069]** Der Anteil an Nickel oder Cobalt in der zweiten äußeren Schicht des bevorzugten erfindungsgemäßen Bauteils wird mittels ICP-OES in der Beizlösung nach Ablösen der Zinkphosphatschicht von den Zinkoberflächen des Bauteils mengenmäßig erfasst und auf die gebeizte Fläche bezogen, so dass eine formale Schichtauflage bezogen auf diese Elemente angegeben werden kann.

**[0070]** Das erfindungsgemäße Bauteil kann auf seinen Zinkoberflächen weitere äußere Schichten aufweisen, die vorzugsweise ausgewählt sind aus organischen Lacken.

**[0071]** Besonders bevorzugt stellt das erfindungsgemäße Bauteil eine Automobilkarosserie dar.

**[0072]** Ausführungsbeispiele:

## EP 2 503 025 B1

Einzelne Verfahrensschritte in einer Tauchanlage zur korrosionsschützenden Behandlung von verzinkten Stahlblechen (HDG: Gardobond® EA; Fa. Chemetall):

### A. Alkalische Reinigung (pH 11):

5  
3 Gew.-% Ridoline® 1574A (Fa. Henkel); 0,4 Gew.-% Ridosol® 1270 (Fa. Henkel)  
enthaltend  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , Natriumglukonat, Natriumsalz der Hydroxyethan-1,1-Diphosphonsäure, KOH  
Behandlungsdauer bei 60 °C: 180 Sekunden

### B. Spülen mit vollentsalztem Wasser ( $\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$ )

#### C1. Alkalische Passivierung gemäß Zusammensetzung (A):

15  
2,80 Gew.-% KOH  
0,19 Gew.-%  $\text{H}_3\text{PO}_4$   
0,22 Gew.-%  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$   
0,06 Gew.-% Natriumglukonat  
0,10 Gew.-% Natriumsalz der Hydroxyethan-1,1-Diphosphonsäure  
0,23 Gew.-%  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$   
20  
Rest vollentsalztes Wasser ( $\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$ )  
Freie Alkalität: 3  
pH-Wert 11  
Behandlungsdauer bei 60 °C: 120 Sekunden

#### C2. Alkalische Passivierung gemäß Zusammensetzung (A):

25  
1,09 Gew.-% KOH  
0,19 Gew.-%  $\text{H}_3\text{PO}_4$   
0,22 Gew.-%  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$   
30  
0,06 Gew.-% Natriumglukonat  
0,10 Gew.-% Natriumsalz der Hydroxyethan-1,1-Diphosphonsäure  
0,23 Gew.-%  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$   
1,30 Gew.-%  $\text{NaHCO}_3$   
Rest vollentsalztes Wasser ( $\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$ )  
35  
Freie Alkalität: 10  
pH-Wert 13  
Behandlungsdauer bei 60 °C: 120 Sekunden

### D. Aktivierung:

40  
0,1 Gew.-% Fixodine® 50CF (Fa. Henkel)  
Rest vollentsalztes Wasser ( $\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$ )  
Behandlungsdauer bei 20 °C: 60 Sekunden

#### E1. Nickelfreie Phosphatierung gemäß Zusammensetzung (B):

45  
0,13 Gew.-% Zink  
0,09 Gew.-% Mangan  
0,12 Gew.-% Nitrat  
50  
1,63 Gew.-% Phosphat  
0,05 Gew.-% N-Methylmorpholin-N-oxid  
0,02 Gew.-% Ammoniumbifluorid  
0,03 Gew.-%  $\text{H}_2\text{SiF}_6$   
Rest vollentsalztes Wasser ( $\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$ )  
55  
Freies Fluorid: 40 mg/L  
Freie Säure: 1,3 Punkte (pH 3,6)  
Gesamtsäure : 24 Punkte (pH 8,5)  
Wasserstoffperoxid : 30 mg/L

## EP 2 503 025 B1

Behandlungsdauer bei 51°C: 180 Sekunden

E2. Nickelfreie, kupferhaltige Phosphatierung gemäß Zusammensetzung (B):

5 0,13 Gew.-% Zink  
0,09 Gew.-% Mangan  
0,001 Gew.-% Kupfer  
0,12 Gew.-% Nitrat  
10 1,63 Gew.-% Phosphat  
0,05 Gew.-% N-Methylmorpholin-N-oxid  
0,02 Gew.-% Ammoniumbifluorid  
0,03 Gew.-%  $\text{H}_2\text{SiF}_6$   
Rest vollentsalztes Wasser ( $\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$ )  
Freies Fluorid: 40 mg/L  
15 Freie Säure: 1,3 Punkte (pH 3,6)  
Gesamtsäure : 24 Punkte (pH 8,5)  
Wasserstoffperoxid : 30 mg/L  
Behandlungsdauer bei 51 °C : 180 Sekunden

20 E3. Nickelhaltige Phosphatierung (Triaktionen-Phosphatierung)

0,13 Gew.-% Zink  
0,09 Gew.-% Mangan  
0,09 Gew.-% Nickel  
25 0,12 Gew.-% Nitrat  
1,63 Gew.-% Phosphat  
0,05 Gew.-% N-Methylmorpholin-N-oxid  
0,02 Gew.-% Ammoniumbifluorid  
0,03 Gew.-%  $\text{H}_2\text{SiF}_6$   
30 Rest vollentsalztes Wasser ( $\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$ )  
Freies Fluorid: 40 mg/L  
Freie Säure: 1,3 Punkte (pH 3,6)  
Gesamtsäure : 25 Punkte (pH 8,5)  
Wasserstoffperoxid : 30 mg/L  
35 Behandlungsdauer bei 51 °C : 180 Sekunden

E4. Nickelhaltige Phosphatierung (Triaktionen-Phosphatierung) wie E.3, jedoch 0,01 Gew.-% Nickel

E5. Nickelhaltige Phosphatierung (Triaktionen-Phosphatierung) wie E.3, jedoch 0,005 Gew.-% Nickel

40

E6. Saure Passivierung:

0,34 g/L  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$   
0,12 g/L Ammoniumbifluorid  
45 39 mg/L  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   
Rest vollentsalztes Wasser ( $\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$ )  
pH-Wert 4  
Behandlungsdauer bei 30 °C: 120 Sekunden

50 F. Lackaufbau: Cathoguard® 500 (Fa. BASF): Schichtdicke 20 - 22  $\mu\text{m}$

**[0073]** Die Punktzahl der freien Säure in den beispielhaften Bäder E1-E5 gemäß einer Zusammensetzung (B) wird bestimmt, indem man 10 ml Badprobe auf 50 ml verdünnt und mit 0,1 N Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 3,6 titriert. Der Verbrauch an ml Natronlauge gibt die Punktzahl an. Entsprechend wird der Gehalt an Gesamtsäure bestimmt,  
55 indem man bis zu einem pH-Wert von 8,5 titriert.

**[0074]** Der Gehalt an freiem Fluorid in den beispielhaften Bäder E1-E3 gemäß einer Zusammensetzung (B) wird mit Hilfe einer potentiometrischen Messkette (Fa. WTW, inoLab®, pH/IonLevel 3) erfasst. Die Messkette enthält eine Fluorid-sensitive Glaselektrode (Fa. WTW, F501) und eine Referenzelektrode (Fa. WTW, R503). Zur Zwei-Punkt-Kalibrierung

werden beide Elektroden zusammen nacheinander in Kalibrierlösungen mit einem Gehalt von 100 mg/L und 1000 mg/L an freiem Fluorid, hergestellt aus dem Titrisol® Fluorid-Standard der Fa. Merck ohne Pufferzusatz, eingetaucht. Die resultierenden Messwerte werden mit dem jeweiligen Fluorid-Gehalt "100" bzw. "1000" korretiert und in das Messgerät eingelesen. Die Steilheit der Glaselektrode wird sodann in mV pro Dekade des Gehaltes an Fluorid-Ionen in mg/L am Messgerät angezeigt und liegt typischerweise zwischen -55 und -60 mV. Der Fluoridgehalt in mg/L wird sodann direkt durch Eintauchen der beiden Elektroden in die beispielhaften Bäder E1-E5 bei einer Temperatur von 25 °C bestimmt.

**[0075]** Tab. 1 zeigt den Einfluss der alkalischen Passivierung nachgefolgt von einer nickelfreien bzw. nickelarmen Zinkphosphatierung (Beispiele 1-4 und 5) auf die Haftung des kathodischen Tauchlacks zum Zinksubstrat nach Wasseraustagerung und anschließendem Gitterschnitt-Test. Im Vergleich hierzu ergibt die nickelfreie Zinkphosphatierung, die aus einer Zusammensetzung (B) mit oder ohne Zusatz von Kupfer-Ionen, jedoch ohne alkalische Passivierung mit einer Zusammensetzung (A) erfolgt, auf dem verzinkten Substrat eine ungenügende Lackhaftung (Beispiele 6, 7). Die nickelarme Phosphatierung (Beispiele 9, 10), die ohne alkalische Passivierung vorgenommen wird, liefert bereits schlechtere Ergebnisse im Gitterschnitt-Test im Vergleich zur nickelhaltigen Triktion-Phosphatierung (Beispiel 8), während zusammen mit der alkalischen Passivierung (Beispiele 5) wiederum eine hervorragende Lackhaftung erzielt werden kann.

**[0076]** Der Tabelle kann zudem entnommen werden, dass die nickelhaltige Triktion-Phosphatierung (Beispiel 8) - wie im Stand der Technik bekannt - eine hervorragende Haftung des Lackaufbaus zum Substrat liefert. Im erfindungsgemäßen Verfahren wird eine zur nickelhaltigen Triktion-Phosphatierung völlig gleichwertige Haftung erzielt, wenn die Schichtauflage an Eisen nach der alkalischen Passivierung moderat ausfällt, also beispielsweise ca. 100 mg/m<sup>2</sup> bezogen auf das Element Eisen beträgt (Beispiele 1, 3). Höhere Schichtauflagen an Eisen im Bereich von ca. 260 mg/m<sup>2</sup>, die in einem nicht erfindungsgemäßen Verfahren gemäß der Beispiele 2 und 4 abgeschieden werden, bedingen im Zusammenwirken mit der nickelfreien Zinkphosphatierung im Vergleich zur Triktion-Phosphatierung (Beispiel 8) eine schlechtere Lackhaftung.

Das erfindungsgemäße Verfahren (siehe Beispiele 1, 3 und 5) bewirkt auf den Zinkoberflächen ebenfalls eine deutliche Verbesserung der Lackhaftung im Vergleich zu alternativen Behandlungsverfahren, die anstelle der Phosphatierung eine Konversionsbehandlung basierend auf Flucrokomplexen von Zirkonium vorsehen (Beispiele 11, 12).

Tab.1

Verschiedene Verfahrensabfolgen zur korrosionsschützenden Behandlung von verzinktem Bandstahl und die Ergebnisse nach Gitterschnittprüfung

Beispiel	Verfahrensfolge	Gitterschnitt* (0-5)	Schichtauflage** ZnPO <sub>4</sub> in g/m <sup>2</sup>	Schichtauflage*** Eisen in mg/m <sup>2</sup>
1	A-C1-B-D-E1-B-E-F	0	2,5	102
2	A-C2-B-D-E1-B-E-F	1-2	2,6	252
3	A-C1-B-D-E2-B-E-F	0	2,5	113
4	A-C2-B-D-E2-B-E-F	1-2	2,4	245
5	A-C1-B-D-E5-B-E-F	0	2,5	110
6	A-B-D-E1-B-E-F	5	1,7	-
7	A-B-D-E2-B-E-F	5	1,7	-
8	A-B-D-E3-B-E-F	0	3,5	-
9	A-B-D-E4-B-E-F	1	2,2	-
10	A-B-D-E5-B-E-F	2	2,1	-
11	A-C1-B-E6-B-E-F	3	-	114

(fortgesetzt)

Tab.1

Verschiedene Verfahrensabfolgen zur korrosionsschützenden Behandlung von verzinktem Bandstahl und die Ergebnisse nach Gitterschnittprüfung

Beispiel	Verfahrensfolge	Gitterschnitt* (0-5)	Schichauflage** ZnPO <sub>4</sub> in g/m <sup>2</sup>	Schichtauflage*** Eisen in mg/m <sup>2</sup>
12	A-C2-B-E6-B-E-F	4	-	260

\* Auslagerung der Bleche in voltensalztem Wasser ( $\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$ ) bei 80 °C für 30 Minuten; Auskühlen der Bleche für 30 min bei 20°C; Gitterschnitt nach DIN EN ISO 2009 und anschließende 180°-Biegung der Bleche im Gitterschnitt; Bewertung der Lackhaftung nach DIN EN ISO 2009 (0: keine Lackenthaftung, 6: vollständige Lackenthaftung)

\*\* bestimmt durch Ablösen der Zinkphosphatschicht mit wässriger 5 Gew.-% CrO<sub>3</sub>, die unmittelbar nach Verfahrensschritt "E" bei 25 °C für 5 min mit einer definierten Fläche des verzinkten Bleches in Kontakt gebracht wurde, und 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.

\*\*\* quantitative Bestimmung der Menge an Eisen(III)-Ionen mittels UV-Fotometer (Fa. WTW, PhotoFlex®) in 300 µl Probevolumen einer 5 Gew.-%igen Salpetersäurelösung, die unmittelbar nach dem Verfahrensschritt "C" unter Verwendung eines Messzellenringes (Fa. Helmut-Fischer) auf einer definierten Fläche des verzinkten Bleches von 1,33 cm<sup>2</sup> aufpipettiert wurde und nach 30 Sekunden Einwirkzeit bei einer Temperatur von 26 °C von derselben Pipette aufgenommen und in die UV-Messküvette, in der 5 ml einer 1,0 %igen Natrium-Thiocyanat-Lösung vorgelegt wurden, zur Bestimmung der Absorption bei einer Wellenlänge von 517 nm und Temperatur von 25 °C überführt wurde. Die Kalibrierung erfolgte im Zweipunkt-Verfahren durch Bestimmung der Absorptionen identischer Volumina (300 µl) zweier Standardlösungen von Eisen(III)-nitrat in 5 Gew.-%iger Salpetersäure, die zur Bestimmung der Absorptionen bei 25°C in die Messküvette enthaltend 5 ml einer 1,0 %igen Natrium-Thiocyanat-Lösung überführt wurden.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung der Metalloberflächen eines Bauteils, das zumindest teilweise Oberflächen von Zink oder Zinklegierungen aufweist, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bauteil im Schritt i) zunächst mit einer alkalischen wässrigen Zusammensetzung (A) in Kontakt gebracht wird, die

- a) zumindest 50 mg/L an Eisen(III)-Ionen, und
- b) zumindest 100 mg/L an Komplexbildnern ausgewählt aus organischen Verbindungen c1), die zumindest eine funktionale Gruppe ausgewählt aus -COOX, -OPO<sub>3</sub>X und/oder -PO<sub>3</sub>X aufweisen, wobei X entweder ein H-Atom oder ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall-Atom darstellt, und/oder kondensierte Phosphate c2) berechnet als PO<sub>4</sub> enthält, wobei die Zusammensetzung eine freie Alkalität von zumindest 1 Punkt, aber weniger als 6 Punkten, und einen pH-Wert im Bereich von 10,5 - 14 aufweist,

und anschließend im Schritt ii), mit oder ohne dazwischenliegendem Spülschritt und mit oder ohne vorausgehender Aktivierung, mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung (B) zur Zinkphosphatierung in Kontakt gebracht wird, die einen pH-Wert im Bereich von 2,5-3,6 aufweist und

- a) 0,2 bis 3,0 g/L Zink(II)-Ionen,
- b) 5,0 bis 30 g/L Phosphat-Ionen berechnet als P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, und
- c) jeweils weniger als 0,1 g/L an ionischen Verbindungen der Metalle Nickel und Cobalt jeweils bezogen auf das metallische Element enthält.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung (A) einen pH-Wert von nicht mehr als 13, vorzugsweise von nicht mehr als 11,5 aufweist.

3. Verfahren gemäß einem oder beiden der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung (A) 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.

## EP 2 503 025 B1

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das massenbezogene Verhältnis von Eisen(III)-Ionen zu Phosphat-Ionen in der Zusammensetzung (A) in einem Bereich von 1 : 20 bis 1 : 2 liegt.
5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das molare Verhältnis aller Komponenten c) zu Eisen(III)-Ionen in der Zusammensetzung (A) größer als 1 : 1 ist und vorzugsweise zumindest 2 : 1, besonders bevorzugt zumindest 5 beträgt.
6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Komponenten c)-kondensierte Phosphate c2) in der Zusammensetzung (A) enthalten sind, die vorzugsweise ausgewählt sind aus Pyrophosphaten, Tripolyphosphaten und/oder Polyphosphaten.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** neben der Komponente c2) organische Verbindungen c1) in der Zusammensetzung (A) enthalten sind, die im protonierten Zustand vorzugsweise eine Säurezahl von zumindest 250 aufweisen.
8. Verfahren gemäß den Ansprüchen 5, 6 und 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die organischen Verbindungen c1) in der Zusammensetzung (A) ausgewählt sind  $\alpha$ -,  $\beta$ - und/oder  $\gamma$ -Hydroxycarbonsäuren, Hydroxyethan-1,1-Diphosphonsäure, [(2-hydroxyethyl)(phosphonomethyl)amino]-methylphosphonsäure, Diethylenetriaminpentakis(methylenphosphonsäure) und/oder Amino-tris-(methylenphosphonsäure) sowie deren Salze, wobei das molare Verhältnis von Komponenten c1) zu Eisen(III)-Ionen kleiner als 1 : 1, vorzugsweise kleiner als 3 : 4 ist, aber vorzugsweise zumindest 1 : 5 beträgt.
9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung (A) weniger als insgesamt 10 mg/L an ionischen Verbindungen der Metalle Nickel, Cobalt, 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 enthalten ist.
10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung (B) zur Zinkphosphatierung zusätzlich eine oder mehrere der nachstehend genannten Kationen-Mengen enthält:
- |                  |               |
|------------------|---------------|
| 0,001 bis 4 g/L  | Mangan(II)    |
| 0,2 bis 2,5 g/L  | Magnesium(II) |
| 0,2 bis 2,5 g/L  | Kalzium(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).  |
11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung (B) zur Zinkphosphatierung jeweils weniger als 0,01 g/L, vorzugsweise jeweils weniger als 0,001 g/L, an ionischen Verbindungen der Metalle Nickel und Cobalt jeweils bezogen auf das metallische Element enthält.
12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung (B) zur Zinkphosphatierung weniger als 0,01 g/L, bevorzugt weniger als 0,001 g/L an Kupfer(II)-Ionen enthält.
13. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung (B) zur Zinkphosphatierung wasserlösliche anorganische Verbindungen enthält, die eine Quelle für Fluorid-Ionen darstellen.
14. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung (B) zur Zinkphosphatierung Silizium in Form wasserlöslicher anorganische Verbindungen, vorzugsweise in Form von Fluorokomplexen von Silizium, besonders bevorzugt in Form von Hexafluorokieselsäure und/oder deren Salze enthält.
15. Verfahren gemäß einem oder beiden der vorherigen Ansprüche 13 und 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** das



## EP 2 503 025 B1

Bauteil neben den Oberflächen von Zink auch Oberflächen von Aluminium aufweist, wobei die Zusammensetzung (B) eine Temperatur im Bereich von 20 - 65°C aufweist und eine Menge an freiem Fluorid (gemessen in g/L) enthält, die nicht größer als der Quotient aus der Zahl 8 und der Lösungstemperatur in °C (8/T) ist.

- 5 16. Verfahren gemäß Anspruch 14 oder gemäß beiden der Ansprüche 14 und 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung (B) 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 5 ist, wobei die Punktzahl der freien Säure in der Zusammensetzung (B) zumindest 0,4 Punkte beträgt, aber einen Wert von 3,0 Punkten nicht überschreitet.
- 10
17. Verfahren gemäß einem oder beiden der vorherigen Ansprüche 15 und 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aluminiumoberflächen des Bauteils nach dem Verfahrensschritt ii) eine Zinkphosphatschicht mit einem Schichtgewicht von weniger als 0,5 g/m<sup>2</sup> aufweisen.
- 15
18. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zinkoberflächen des metallischen Bauteils nach dem Verfahrensschritt ii) eine kristalline Zinkphosphatschicht mit einem Schichtgewicht im Bereich von 0,5-3,5 g/m<sup>2</sup> aufweisen.
- 20
19. Bauteil, das zumindest teilweise Oberflächen von Zink aufweist, bei dem die Oberflächen von Zink ein Schichtsystem umfassend eine erste innere, auf der Zinkoberfläche aufliegende Passivschicht enthaltend Eisen und eine zweite äußere, auf der inneren Schicht aufliegende kristalline Zinkphosphatschicht aufweisen, wobei die Auflage der inneren Schicht 20-150 mg/m<sup>2</sup> bezogen auf das Element Eisen und die Auflage der äußeren Zinkphosphatschicht 0,5-3,5 g/m<sup>2</sup> beträgt, erhältlich in einem Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche 1 bis 18.
- 25

### Claims

- 30 1. A method for corrosion-protective treatment of metal surfaces of a component that comprises at least in part surfaces made of zinc or zinc alloys, wherein the component is firstly, in step i), brought into contact with an alkaline aqueous composition (A) that contains
- 35 a) at least 50 mg/L iron(III) ions, and  
b) at least 100 mg/L complexing agents selected from organic compounds c1) that comprise at least one functional group selected from -COOX, -OPO<sub>3</sub>X, and/or -PO<sub>3</sub>X, where X represents either a hydrogen atom or an alkali and or alkaline-earth atom, and/or condensed phosphates c2) calculated as PO<sub>4</sub>, the composition having a free alkalinity of at least 1 point but less than 6 points, and a pH in the range from 10.5 to 14,
- 40 and then in step ii), with or without an interposed rinsing step and with or without previous activation, is brought into contact with an acid aqueous composition (B) for zinc phosphating that has a pH in the range from 2.5 to 3.6 and contains
- 45 a) 0.2 to 3.0 g/L zinc(II) ions,  
b) 5.0 to 30 g/L phosphate ions, calculated as P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and  
c) less than 0.1 g/L each of ionic compounds of the metals nickel and cobalt, based in each case on the metallic element.
- 50 2. The method according to Claim 1, **characterized in that** composition (A) has a pH of no more than 13, by preference no more than 11.5.
- 55 3. The method according to one or both of the preceding claims, **characterized in that** composition (A) additionally contains at least 100 mg/L, by preference at least 200 mg/L, particularly preferably at least 500 mg/L, but no more than 10 g/L, phosphate ions.
4. The method according to Claim 3, **characterized in that** the mass-based ratio of iron(III) ions to phosphate ions in composition (A) is in a range from 1 : 20 to 1 : 2.
5. The method according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** the molar ratio of all components

c) to iron(III) ions in composition (A) is greater than 1 : 1 and by preference is equal to at least 2 : 1, particularly preferably at least 5.

5 6. The method according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** condensed phosphates c2) that are by preference selected from pyrophosphates, tripolyphosphates, and/or polyphosphates are contained as components c) in composition (A).

10 7. The method according to Claim 6, **characterized in that** in addition to component c2), organic compounds c1) that in the protonated state preferably have an acid number of at least 250 are contained in composition (A).

15 8. The method according to Claims 5, 6, and 7, **characterized in that** the organic compounds c1) in composition (A) are selected from  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and/or  $\gamma$ -hydroxycarboxylic acids, hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid, [(2-hydroxyethyl) (phosphonomethyl)amino]methylphosphonic acid, diethylenetriaminepentakis(methylenephosphonic acid), and/or amino-tris(methylenephosphonic acid), and salts thereof, the molar ratio of components c1) to iron(III) ions being less than 1 : 1, by preference less than 3 : 4, but by preference at least 1 : 5.

20 9. A composition (A) according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** composition (A) contains less than a total of 10 mg/L ionic compounds of the metals nickel, cobalt, manganese, molybdenum, chromium, and/or cerium, in particular respectively less than 1 mg/L ionic compounds of the metals nickel and cobalt, based in each case on the metallic element.

25 10. The method according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** composition (B) for zinc phosphating additionally contains one or more of the cation quantities recited below:

25	0.001 to 4 g/L	manganese(II)
	0.2 to 2.5 g/L	magnesium(II)
	0.2 to 2.5 g/L	calcium(II)
30	0.01 to 0.5 g/L	iron(II)
	0.2 to 1.5 g/L	lithium(I)
	0.02 to 0.8 g/L	tungsten(VI).

35 11. The method according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** composition (B) for zinc phosphating contains respectively less than 0.01 g/L, by preference respectively less than 0.001 g/L, ionic compounds of the metals nickel and cobalt, based in each case on the metallic element.

40 12. The method according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** composition (B) for zinc phosphating contains less than 0.01 g/L, preferably less than 0.001 g/L, copper(II) ions.

45 13. The method according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** composition (B) for zinc phosphating contains water-soluble inorganic compounds that represent a source for fluoride ions.

50 14. The method according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** composition (B) for zinc phosphating contains silicon in the form of water-soluble inorganic compounds, by preference in the form of fluorine complexes of silicon, particularly preferably in the form of hexafluorosilicic acid and/or salts thereof.

55 15. The method according to one or both of the preceding Claims 13 and 14, **characterized in that** the component also comprises surfaces made of aluminum in addition to the surfaces made of zinc, composition (B) having a temperature in the range from 20 to 65°C and containing a quantity of free fluoride (measured in g/L) that is no greater than the quotient of the number 8 and the solution temperature in °C (8/T).

60 16. The method according to Claim 14 or according to both of Claims 14 and 15, **characterized in that** composition (B) contains at least 0.025 g/L, but less than 1 g/L, silicon in the form of water-soluble inorganic compounds calculated as SiF<sub>6</sub>, and the product (Si/mM) • (F/mM) of 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 free acid point score is no greater than 5, the free acid point score in composition (B) being at least 0.4 points but not exceeding a value of 3.0 points.

17. The method according to one or both of the preceding Claims 15 and 16, **characterized in that** the aluminum surfaces of the component comprise, after method step ii), a zinc phosphate layer having a layer weight of less than 0.5 g/m<sup>2</sup>.

18. The method according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** the zinc surfaces of the metallic component comprise, after method step ii), a crystalline zinc phosphate layer having a layer weight in the range from 0.5 to 3.5 g/m<sup>2</sup>.

19. A component that comprises at least in part surfaces made of zinc, in which component the surfaces made of zinc comprise a layer system encompassing a first inner passive layer containing iron and resting on the zinc surface, and a second outer crystalline zinc phosphate layer resting on the inner layer, the coverage rate of the inner layer being 20 to 150 mg/m<sup>2</sup> based on the element iron, and the coverage rate of the outer zinc phosphate layer being 0.5 to 3.5 g/m<sup>2</sup>, obtainable in a method according to one or more of the preceding Claims 1 to 18.

## Revendications

1. Procédé pour le traitement de protection contre la corrosion des surfaces métalliques d'un composant qui présente au moins en partie des surfaces de zinc ou d'alliage de zinc, **caractérisé en ce que** le composant, à l'étape i), est d'abord mis en contact avec une composition aqueuse alcaline (A) qui contient

a) au moins 50 mg/L d'ions de fer(III) ; et

b) au moins 100 mg/L de formateurs de complexes choisis parmi des composés organiques c1) qui présentent au moins un groupe fonctionnel choisi parmi un groupe -COOX, un groupe -OPO<sub>3</sub>X et/ou un groupe -PO<sub>3</sub>X, où X représente soit un atome d'hydrogène, soit un atome de métal alcalin et/ou de métal alcalino-terreux, et/ou des phosphates condensés c2) calculés comme PO<sub>4</sub>, la composition présentant une alcalinité libre d'au moins 1 point, mais inférieure à 6 points, et une valeur de pH dans la plage de 10,5 à 14 ;

et ensuite, à l'étape ii), est mis en contact, en présence ou en l'absence d'une étape de rinçage intermédiaire et en présence ou en l'absence d'une activation préalable, avec une composition aqueuse acide (B) à des fins de phosphatation au zinc, qui présente une valeur de pH dans la plage de 2,5 à 3,6 et contient

a) de 0,2 à 3,0 g/L d'ions de zinc(II) ;

b) de 5,0 à 30 g/L d'ions de phosphate calculé comme P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ; et

c) chaque fois moins de 0,1 g/L de composés ioniques des métaux nickel et cobalt, chaque fois rapportés à l'élément métallique.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la composition (A) présente une valeur de pH qui n'est pas supérieure à 13, de préférence qui n'est pas supérieure à 11,5.

3. Procédé selon une des revendications précédentes ou les deux, **caractérisé en ce que** la composition (A) contient en outre au moins 100 mg/L, de préférence au moins 200 mg/L, de manière particulièrement préférée au moins 500 mg/L, mais pas plus de 10 g/L d'ions de phosphate.

4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** le rapport, rapporté à la masse, des ions de fer(III) aux ions de phosphate dans la composition (A) se situe dans la plage de 1 : 20 à 1 : 2.

5. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le rapport molaire de tous les composants c) aux ions de fer(III) dans la composition (A) est supérieur à 1 : 1 et de préférence s'élève à au moins 2 : 1, de manière particulièrement préférée s'élève à au moins 5.

6. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la composition (A) contient, à titre de composant c), des phosphates condensés c2) qui sont choisis de préférence parmi des pyrophosphates, des tripolyphosphates et/ou des polyphosphates.

7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** la composition (A) contient, à côté du composant c2), des composés organiques c1) qui présentent, à l'état protoné, de préférence un indice d'acide d'au moins 250.

## EP 2 503 025 B1

- 5 8. Procédé selon les revendications 5, 6 et 7, **caractérisé en ce que** les composés organiques c1) dans la composition (A) sont choisis parmi des acides  $\alpha$ -,  $\beta$ - et/ou  $\gamma$ -hydroxycarboxyliques, l'acide hydroxyéthane-1,1-diphosphonique, l'acide [(2-hydroxyéthyl)(phosphonométhyl)amino]-méthylphosphonique, l'acide diéthylènetriaminepentakis(méthylène-phosphonique) et/ou l'acide amino-tris-(méthylène-phosphonique), et parmi leurs sels, le rapport molaire du composant c1) aux ions de fer(III) étant inférieur à 1 : 1, de préférence inférieur à 3 : 4, mais s'élevant de préférence à au moins 1 : 5.
- 10 9. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la composition (A) contient au total moins de 10 mg/L de composés ioniques des métaux nickel, cobalt, manganèse, molybdène, chrome et/ou cérium, en particulier chaque fois moins de 1 mg/L de composés ioniques des métaux nickel et cobalt, chaque fois rapporté à l'élément métallique.
- 15 10. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la composition (B) pour la phosphatation au zinc contient, en outre, une ou plusieurs des quantités de cations mentionnées ci-après :
- 20 de 0,001 à 4 g/L de manganèse(II) ;  
de 0,2 à 2,5 g/L de magnésium(II) ;  
de 0,2 à 2,5 g/L de calcium(II) ;  
de 0,01 à 0,5 g/L de fer(III) ;  
de 0,2 à 1,5 g/L de lithium(I) ;  
de 0,02 à 0,8 g/L de tungstène(VI).
- 25 11. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la composition (B) pour la phosphatation au zinc contient chaque fois moins de 0,01 g/L, de préférence chaque fois moins de 0,001 g/L de composés ioniques des métaux nickel et cobalt, chaque fois rapporté à l'élément métallique.
- 30 12. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la composition (B) pour la phosphatation au zinc contient moins de 0,01 g/L, de préférence moins de 0,001 g/L d'ions de cuivre(II).
- 35 13. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la composition (B) pour la phosphatation au zinc contient des composés inorganiques solubles dans l'eau qui représentent une source pour des ions de fluorure.
- 40 14. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la composition (B) pour la phosphatation au zinc contient du silicium sous la forme de composés inorganiques solubles dans l'eau, de préférence sous la forme de fluorocomplexes de silicium, de manière particulièrement préférée sous la forme de l'acide hexafluorosilicique et/ou de ses sels.
- 45 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes 13 et 14 ou selon les deux, **caractérisé en ce que** le composant présente, à côté des surfaces de zinc, également des surfaces d'aluminium, la composition (B) présentant une température dans la plage de 20 à 65 °C et contenant une quantité de fluorure libre (mesurée en g/L) qui n'est pas supérieure au quotient du nombre 8 et de la température de dissolution en degrés Celsius (8/T).
- 50 16. Procédé selon la revendication 14 ou selon les deux revendications 14 et 15, **caractérisé en ce que** la composition (B) contient au moins 0,025 g/L, mais moins de 1 g/L de silicium sous la forme de composés inorganiques solubles dans l'eau, calculé comme  $\text{SiF}_6$ , et le produit  $(\text{Si}/\text{mM}) \cdot (\text{F}/\text{mM})$  de la concentration du silicium [Si en mM] sous la forme de composés inorganiques solubles dans l'eau et de la concentration de fluorure libre [F en mM] divisé par le score de l'acide libre n'est pas supérieur à 5, le score de l'acide libre dans la composition (B) s'élevant à au moins 0,4 point, mais ne dépassant pas vers le haut une valeur de 3,0 points.
- 55 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes 15 et 16 ou selon les deux, **caractérisé en ce que** les surfaces d'aluminium du composant après l'étape opératoire ii) présentent une couche de phosphate de zinc avec un poids de la couche inférieur à 0,5 g/m<sup>2</sup>.
18. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les surfaces de zinc du composant métallique après l'étape opératoire ii) présentent une couche de phosphate de zinc cristallin avec un poids de la couche dans la plage de 0,5 à 3,5 g/m<sup>2</sup>.

## EP 2 503 025 B1

19. Composant qui présente au moins en partie des surfaces de zinc, dans lequel les surfaces de zinc présentent un système de couches comprenant une première couche interne, passive, contenant du fer, qui vient se disposer sur la surface de zinc, et une deuxième couche externe, de phosphate de zinc cristallin qui vient se disposer sur la couche interne, l'application de la couche interne s'élevant de 20 à 150 mg/m<sup>2</sup>, rapportés à l'élément fer, et l'application de la couche externe de phosphate de zinc s'élevant de 0,5 à 3,5 g/m<sup>2</sup>, que l'on obtient dans un procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes 1 à 18.

5

10

15

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 19834796 [0006]
- DE 19705701 [0006]
- DE 4341041 [0007]
- DE 19606017 [0008]
- DE 2317896 [0009]
- DE 1521854 [0009]
- DE 2017327 [0009]
- US 3515600 A [0009]
- EP 0240943 A [0009]
- DE 19733972 [0009]
- EP 1368508 A [0015]