(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2015 203 507 A1** 2015.08.27

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2015 203 507.7**
(22) Anmeldetag: **27.02.2015**
(43) Offenlegungstag: **27.08.2015**

(51) Int Cl.: ***C23C 22/48*** (2006.01)
C23C 22/84 (2006.01)
B05D 7/14 (2006.01)

(66) Innere Priorität:
10 2014 203 515.5 27.02.2014

(71) Anmelder:
CHEMETALL GMBH, 60487 Frankfurt, DE

(74) Vertreter:
Dr. Uppena und Kollegen, 60487 Frankfurt, DE

(72) Erfinder:
Schachtsiek, Lars, 33100 Paderborn, DE; Bremser, Wolfgang, Prof. Dr., 33100 Paderborn, DE; Droll, Martin, Dr., 33189 Schlangen, DE; Seewald, Oliver, Dr., 34431 Marsberg, DE; Niesen-Warkentin, Evgenija, 59494 Soest, DE; Traut, Manuel, 59069 Hamm, DE; Schwamb, Michael, 60325 Frankfurt, DE; Wasserfallen, Daniel, Dr., 55128 Mainz, DE; Sotke, Vera, 65824 Schwalbach, DE; Frenkel, Aliaksandr, 63067 Offenbach, DE; Eilinghoff, Ron, 60487 Frankfurt, DE; Gerold, Stephanie, 33102 Paderborn, DE; Khelfallah, Nawel, Dr., 60489 Frankfurt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Beschichten von metallischen Oberflächen von Substraten und nach diesem Verfahren beschichteten Gegenstände**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten von metallischen Oberflächen von Substraten mit wässerigen Zusammensetzungen, im weiteren auch Beschichtungszusammensetzungen genannt, in Form einer Dispersion und/oder Suspension, die mindestens ein stabilisiertes Bindemittel und einen Gelbildner enthalten und mit den in einer Vorbehandlungsstufe und/oder während der Kontaktierung aus der metallischen Oberfläche herausgelöste Kationen eine Beschichtung auf Basis eines ionogenen Gels bildet, bei dem die Beschichtung erfolgt durch:
I. Bereitstellen eines Substrats mit einer gereinigten, metallischen Oberfläche,
II. Kontaktieren und Beschichten metallischen Oberflächen mit einer ersten wässerigen Zusammensetzung in Form Dispersion und/oder Suspension,
III. gegebenenfalls Spülen der organischen Beschichtung,
IV. gegebenenfalls Trocknen der organischen Beschichtung und
V. Beschichten mit mindestens einer weiteren Beschichtungszusammensetzung vor dem Trocknen und Vernetzen aller aufgebrachten Schichten, wobei die stabilisierten Bindemittel die Bedingung erfüllen müssen, dass
a) ein wässriges Gemisch aus vollentsalztem Wasser, 0, 2 bis 2 Gew.-% des Gelbildners und 5 bis 20 Gew.-% des stabilisierten Bindemittels;
b) auf einen pH-Wert von 1 bis 7 eingestellt;
c) ein gereinigtes Substrat in das Gemisch gemäß b) für mindestens 1 Minuten bei Raumtemperatur getaucht und
d) geprüft wird, ob eine Abscheidung einer organischen Beschichtung von mindestens 1 µm erfolgt ist, wobei
e) eine zusätzlich eine Prüfung ohne Gelbildner durchgeführt wird, in dem man ein Gemisch aus vollentsalztem Wasser und 5 bis 20 Gew.-% der zu untersuchenden Dispersion herstellt;
f) das unter e) hergestellte Gemisch gleichfalls auf einen pH-Wert von 1 bis 7 eingestellt und
g) die unter c) und d) beschriebene Prüfung wiederholt.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von Oberflächen, eine entsprechende Beschichtung sowie die Verwendung der nach diesem Verfahren beschichteten Gegenstände. Es existieren zahlreiche Methoden, um auf insbesondere metallischen Oberflächen mittels Tauchverfahren homogene Beschichtungen zu erzeugen. Hierbei benutzt man für die Erzeugung von insbesondere Korrosionschutzbeschichtungen vorwiegend bestehend aus einer organischen Matrix sowie organischen und/oder anorganischen Zusatzkomponenten vorzugsweise folgende Techniken.

[0002] Die klassischen Verfahren beruhen auf der Nutzung der rheologischen Eigenschaften der verwendeten Formulierungen, um eine vollständige Beschichtung eines gefügten Werkstückes zu erzielen. Obwohl durch kontinuierliches Rotieren des betreffenden Werkstückes nach dem Tauchvorgang eine Ansammlung von Beschichtungsmaterial an kritischen Stellen reduziert werden kann, ist es mit dieser Methode nicht möglich eine vollständig homogene Beschichtung zu erzielen. Zusätzlich können bei Stellen mit höheren Beschichtungsanteilen während des Trocknungs- und/oder Vernetzungsvorgangs Fehlstellen wie Blasenbildung und Kocher entstehen, die die Qualität der gesamten Beschichtung beeinträchtigen.

[0003] Die elektrophoretischen Verfahren vermeiden diese Problematik, indem elektrischer Strom eingesetzt wird, um eine gleichmäßige Beschichtung im Tauchen abzuscheiden. Mit dieser Methode gelingt die Erzeugung von weitgehend homogenen Beschichtungen auf metallischen Werkstücken. Die abgeschiedenen Beschichtungen zeigen eine ausgesprochen gute Haftung im nassen Zustand zum metallischen Untergrund, wodurch ohne Ablösung der Beschichtung das Werkstück in einem nachfolgenden Spülschritt behandelt werden kann. Dies führt dazu, dass die vorab genannten schwer zugänglichen Stellen am Werkstück von überstehender Lackierlösung befreit werden und somit keine Fehlstellen während des Trocknungsvorgangs entstehen können. Diese Technik hat den Nachteil, dass neben der notwendigen Menge an elektrischer Energie und neben geeigneten Tauchbecken, die zu einer Erhöhung der Kosten führen, auch sogenannte Kantenfluchten auftreten, da elektrostatische Felder an makroskopischen Kanten inhomogen aufgebaut werden und die Kanten ungleichmäßig und eventuell auch unvollständig beschichtet werden. Bei dem Aufbau der Werkstücke müssen zudem Hohlräume vermieden werden, da an diesen Stellen ein Effekt vergleichbar mit dem Phänomen des Faraday'schen Käfigs auftritt. Aufgrund der Reduktion der zum Abscheiden notwendigen elektrischen Feldstärken kann an solchen Bereichen am Werkstück keine oder nur eine stark verringerte Beschichtung durch das Verfahren aufgebracht werden (Umgriffsproblematik), was zu einer Beeinträchtigung der Beschichtungsqualität führt. Zusätzlich weist diese Technik bei einer elektrischen Tauchlackierung (ETL) wie z.B. bei der kathodischen Tauchlackierung (KTL) die folgenden Nachteile auf: Ein entsprechendes Tauchbad ist zusammen mit allen elektrischen und mechanischen Einrichtungen von der Temperaturführung, Stromversorgung und elektrischen Isolierung, Umwälzeinrichtung und Zugabeeinrichtung bis zur Entsorgung der Anolyt-Säure, die bei der elektrolytischen Beschichtung entsteht, und mit einer Ultrafiltration zur Lackrezyklierung sowie Steuereinrichtungen sehr aufwendig aufgebaut. Die Prozessführung erfordert einen sehr hohen technischen Aufwand auch aufgrund der großen Stromstärken und Energiemengen sowie bei der Vergleichmäßigung der elektrischen Parameter über das Badvolumen und bei der präzisen Einstellung aller Prozessparameter sowie bei der Wartung und Säuberung der Anlage.

[0004] Die bekannten autophoretischen Verfahren beruhen auf einem stromlosen Konzept bestehend aus einem Beizangriff auf die eingesetzte Substratoberfläche, bei der Metallionen aus der Oberfläche herausgelöst werden und aufgrund der Konzentration an metallischen Ionen an der entstehenden Grenzfläche eine Emulsion koaguliert. Obwohl diese Verfahren nicht oben genannter Einschränkung der elektrolytischen Verfahren bezüglich dem Faraday'schen Käfigeffektes aufweisen, müssen die bei dem Prozess entstandenen Beschichtungen nach dem ersten Aktivierungsschritt in einem aufwendigen mehrstufigen Tauchverfahren fixiert werden. Desweiteren führt der Beizangriff zu einer unvermeidbaren Verunreinigung der aktiven Zone durch Metallionen, die aus den Zonen entfernt werden müssen. Zudem beruht die Methode auf einem chemischen Abscheidungsprozess, der nicht selbstregulierend ist und bei Bedarf nicht abgebrochen werden kann, wie z. B. durch das Ausschalten des elektrischen Stromes bei den elektrolytischen Verfahren. Somit ist bei einer längeren Verweildauer der metallischen Substrate in den aktiven Zonen die Ausbildung einer zu hohen Schichtstärke unvermeidbar.

[0005] Es ist ein lange verfolgter Wunsch, homogene Beschichtungen in einem Tauchprozess effizient und kostengünstig auszubilden, um hieraus möglichst geschlossene und im Wesentlichen ebene Beschichtungen in größerer Dicke herzustellen.

[0006] Aus dem Dokument DE 10 2014 213 873 A1 ist ein Verfahren zum Beschichten von Substraten und nach diesem Verfahren beschichteten Gegenstände bekannt, bei dem gereinigte Oberflächen von Substraten mit einer wässerigen Zusammensetzung in Form Dispersion oder/und Suspension kontaktiert und beschichtet werden und nach dem Trocknen der organischen Beschichtung ein Beschichten mit einer gleichartigen oder weiteren Beschichtungszusammensetzung vor einem Trocknen oder/und Einbrennen erfolgen kann. Das wesentliche Merkmal dieses Verfahrens besteht darin, dass vor der Beschichtung mit einer wässerigen Zusammensetzung in Form einer Dispersion oder/und Suspension das Substrat mit einem mehrwertige Metallkationen einlagendernden, kolloidalen silikatischen Sol oder einem silan- oder silikatmodifizierten Polymer überzogen wird.

[0007] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten von metallischen Oberflächen von Substraten mit wässerigen Zusammensetzungen, im weiteren auch Beschichtungszusammensetzungen genannt, in Form einer Dispersion und/oder Suspension, die mindestens ein stabilisiertes Bindemittel und einen Gelbildner enthalten und mit den in einer Vorbehandlungsstufe und/oder während der Kontaktierung aus der metallischen Oberfläche herausgelöste Kationen eine Beschichtung auf Basis eines ionogenen Gels bildet, bei dem die Beschichtung erfolgt durch:

I. Bereitstellen eines Substrats mit einer gereinigten, metallischen Oberfläche,
II. Kontaktieren und Beschichten der metallischen Oberfläche mit einer ersten wässerigen Zusammensetzung in Form Dispersion und/oder Suspension,
III. gegebenenfalls Spülen der organischen Beschichtung,
IV. gegebenenfalls Trocknen der organischen Beschichtung und
V. Beschichten mit mindestens einer weiteren Beschichtungszusammensetzung vor dem Trocknen und Vernetzen aller aufgebrachten Schichten, wobei die stabilisierten Bindemittel die Bedingung erfüllen müssen, dass
a) ein wässriges Gemisch aus vollentsalztem Wasser, 0,2 bis 2 Gew.-% des Gelbildners und 5 bis 20 Gew.-% des stabilisierten Bindemittels;
b) auf einen pH-Wert von 1 bis 7 eingestellt;
c) ein gereinigtes Substrat in das Gemisch gemäß b) für mindestens 1 Minuten bei Raumtemperatur getaucht und
d) geprüft wird, ob eine Abscheidung einer organischen Beschichtung von mindestens 1 µm erfolgt ist, wobei
e) eine zusätzlich eine Prüfung ohne Gelbildner durchgeführt wird, in dem man ein Gemisch aus vollentsalztem Wasser und 5 bis 20 Gew.-% der zu untersuchenden Dispersion herstellt;
f) das unter e) hergestellte Gemisch gleichfalls auf einen pH-Wert von 1 bis 7 eingestellt und
g) die unter c) und d) beschriebene Prüfung wiederholt.

[0008] Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Substrate mit metallischen Oberflächen bei der Behandlung mit der wässerigen Zusammensetzung eines erfindungsgemäß ausgewählten stabilisierten Bindemittels und Gelbildners mit den während der Kontaktierung aus der metallischen Oberfläche herausgelösten Kationen eine Beschichtung auf Basis eines ionogenen Gels bilden und dass die auf dem Substrat abgeschiedene ionogene Gelschicht das Hindurchdiffundieren weiterer aus der metallischen Oberfläche herausgelöster Kationen gestattet, so dass die Beschichtung mit weiteren erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen in weiteren Beschichtungsbädern/stufen erfolgen kann.

[0009] Vorzugsweise werden stabilisierte Bindemittel ausgewählt, die die Bedingung erfüllen, dass
a) ein wässriges Gemisch aus vollentsalztem Wasser, 0,3 bis 1 Gew.-% des Gelbildners und 7 bis 15 Gew.-% des stabilisierten Bindemittels;
b) mit Hilfe einer Mineralsäure auf einen pH-Wert von 1,5 bis 5 eingestellt;
c) ein gereinigtes Substrat für 2 bis 15 Minuten bei Raumtemperatur in das Gemisch gemäß b) getaucht und
d) geprüft wird, ob eine Abscheidung einer organischen Beschichtung von mindestens 2 µm erfolgt ist, wobei
e) eine zusätzlich eine Prüfung ohne Gelbildner durchgeführt wird, in dem man ein Gemisch aus vollentsalztem Wasser und 7 bis 15 Gew.-% der zu untersuchenden Dispersion herstellt;
f) das unter e) hergestellte Gemisch gleichfalls mittels Mineralsäure auf einen pH-Wert von 1,5 bis 5 eingestellt und
g) die unter c) und d) beschriebene Prüfung wiederholt.

[0010] Die stabilisierten Bindemittel sind besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: nichtionisch stabilisierten Polyepoxy-Dispersionen, nichtionisch stabilisierten Polyurethan-Dispersionen und ionisch stabilisierte Polyacrylat-Dispersionen.

[0011] Vorzugsweise enthalten die wässerigen Zusammensetzungen stabilisierte Dispersionen mit einen Feststoffgehalt von 20 bis 90 Gew.-%, eine Viskosität von 100 bis 5000 mPas, eine Dichte von 1,0 bis 1,2 g/cm^3 und einen pH-Wert im Bereich von 0,5 bis 10 in einer Menge von 0,01 bis 80,0 Gew.-% bezogen auf die gesamte Masse des resultierenden Gemisches und mindestens einen Gelbildner in einer Menge von 0,001 bis 20,0 Gew.-% bezogen auf die gesamte Masse des resultierenden Gemisches.

[0012] Besonders bevorzugt enthalten die wässerigen Zusammensetzungen weiterhin einen oder mehrere Vertreter ausgewählt aus den nachfolgenden Gruppen:

a) einen Vernetzer ausgewählt aus der Gruppe besteht aus Silanen, Siloxanen, Phenolharztypen oder Aminen in einer Menge von 0,01 g/L bis 50 g/L,

b) komplexe Titan- und /oder Zirkonfluoride in einer Menge von 0,01 g/L bis 50 g/L,

c) einen Gehalt an mindestens einem Entschäumer und

d) mindestens ein Additiv ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pigmenten, Bioziden, Dispergierhilfsmitteln, Filmbildungshilfmitteln, Hilfsmittel zum Einstellen des pH-Werts, Verdicker und Verlaufsmittel.

[0013] Vorzugsweise enthält oder besteht der Gelbildner ausgewählt aus: a) mindestens ein Polysaccharid auf Basis von Glykogenen, Amylosen, Amylopektinen, Callosen, Agar, Alginen, Alginaten, Pektinen, Carrageenen, Cellulosen, Chitinen, Chitosanen, Curdlanen, Dextranen, Fruktanen, Kollagenen, Gellan Gum, Gummi Arabicum, Stärken, Xanthanen, Traganth, Karayanen, Tarakernmehlen und Glucomannanen; b) mindestens ein anionischen Polyelektrolyten natürlichen Ursprungs auf Basis von Polyaminosäuren, Kollagenen, Polypeptiden, Ligninen oder c) mindestens einen synthetischen anionischen Polyelektrolyten auf Basis von Polyaminosäuren, Polyacrylsäuren, Polyacrylsäuren-Copolymere, Acrylamid-Copolymere, Ligninen, Polyvinylsulfonsäure, Polycarbonsäuren, Polyphosphorsäuren oder Polystyrolen.

[0014] Besonders bevorzugt enthalten die wässerigen Zusammensetzungen und die hieraus hergestellten organische Beschichtungen mindestens ein anionisches Polysaccharid ausgewählt aus solchen mit einem Veresterungsgrad der Carboxyfunktion im Bereich von 5 bis 75 % bezogen auf die Gesamtzahl der Alkohol- und Carboxygruppen.

[0015] Ganz besonders bevorzugt enthalten die wässerigen Zusammensetzungen und die hieraus hergestellten organischen Beschichtungen mindestens ein anionisches Polysaccharid oder mindestens einen anionischen Polyelektrolyten ausgewählt aus solchen mit einem Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 1000000 g/mol^{-1}.

[0016] Die wässerigen Zusammensetzungen und die hieraus hergestellten organischen Beschichtungen enthalten mindestens ein anionisches Polysaccharid oder mindestens einen anionischen Polyelektrolyten ausgewählt aus solchen mit einem Amidierungsgrad der Carboxyfunktionen im Bereich von 1 bis 50 % oder einem Epoxidierungsgrad der Carboxyfunktionen von bis zu 80 %.

[0017] Vorzugsweise sind die anionischen Polyelektrolyte modifiziert mit Haftgruppen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus chemischen Gruppen von multifunktionalen Epoxiden, Isocyanaten, primären Aminen, sekundären Aminen, tertiären Aminen, quartären Aminen, Amiden, Imiden, Imidazolen, Formamiden, Michael-Reaktionsprodukten, Carbodiimiden, Carbenen, cyclischen Carbenen, Cyclocarbonaten, multifunktionalen Carbonsäuren, Aminosäuren, Nukleinsäuren, Methacrylamiden, Polyacrylsäuren, Polyacrylsäurederivaten, Polyvinylalkoholen, Polyphenolen, Polyolen mit mindestens einem Alkyl- und/oder Arylrest, Caprolactam, Phosphorsäuren, Phosphorsäureestern, Epoxidestern, Sulfonsäuren, Sulfonsäureestern, Vinylsulfonsäuren, Vinylphosphonsäuren, Katechol, Silanen sowie den hieraus gebildeten Silanolen und/oder Siloxanen, Triazinen, Thiazolen, Thiazinen, Dithiazinen, Acetalen, Halbacetalen, Chinonen, gesättigten Fettsäuren, ungesättigten Fettsäuren, Alkyden, Estern, Polyestern, Ethern, Glykolen, cyclischen Ethern, Kronenethern, Anhydriden, sowie von Acetylacetonen und von beta-Diketo-Gruppen, Carbonylgruppen und Hydroxy-Gruppen.

[0018] Besonders bevorzugt weisen die wässerigen Zusammensetzungen und die hieraus hergestellten organischen Beschichtungen einen Gehalt an mindestens einem Komplexbildner für Metallkationen oder einem Polymer, welches Metallkationen komplexierend modifiziert ist, auf.

[0019] Ganz besonders bevorzugt weisen die wässerigen Zusammensetzungen und die hieraus hergestellten organischen Beschichtungen einen Gehalt an mindestens einem Komplexbildner ausgewählt aus solchen auf Basis von Maleinsäure, Alendronsäure, Itaconsäure, Citraconsäure oder Mesaconsäure oder die Anhydride oder Halbester dieser Carbonsäuren auf.

[0020] Die wässerigen Zusammensetzungen und die hieraus hergestellten organischen Beschichtungen enthalten mindestens eine Art von Kationen, ausgewählt aus solchen auf Basis von kationisch wirkenden Salzen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Melaminsalzen, Nitrososalzen, Oxoniumsalzen, Ammoniumsalzen, Salzen mit quaternären Stickstoffkationen, Salzen von Ammoniumderivaten und Metallsalzen von Ag, Al, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, In, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Ta, Ti, V, W, Zn und/oder Zr.

[0021] Vorzugsweise enthalten die wässerigen Zusammensetzungen ein Vernetzer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Silanen, Siloxanen, Phenolharztypen oder Aminen in einer Menge von 0,01 g/L bis 50 g/L.

[0022] Besonders bevorzugt enthalten die wässerigen Zusammensetzungen komplexe Titan- und/oder Zirkonfluoride in einer Menge von 0,01 g/L bis 50 g/L.

[0023] Besonders bevorzugt enthalten die wässerigen Zusammensetzungen komplexe Titan- und/oder Zirkonfluoride in einer Menge von 0,1 g/L bis 30 g/L.

[0024] Die wässerigen Zusammensetzungen weisen einen Gehalt an mindestens einem Entschäumer auf.

[0025] Die wässerigen Zusammensetzungen können weiterhin mindestens ein Additiv ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Pigmenten, Bioziden, Dispergierhilfsmitteln, Filmbildungshilfmitteln, Hilfsmittel zum Einstellen des pH-Werts, Verdicker und Verlaufsmittel enthalten.

[0026] Vorzugsweise werden vor dem Kontaktieren und Beschichten der metallischen Oberflächen mit einer wässerigen Zusammensetzung in Verfahrensstufe II. die metallischen Oberflächen gereinigt, gebeizt oder vorbehandelt.

[0027] Vorzugsweise bildet im erfindungsgemäßen Verfahren jede der wässerigen Zusammensetzungen eine Beschichtung auf Basis eines ionogenen Gels aus, wobei die Schichtstärke aller abgeschiedenen Beschichtungen nach dem Trocknen und Vernetzen aller aufgebrachten Schichten im Bereich von 3 bis 500 µm, vorzugsweise von 5 bis 300 µm und besonders bevorzugt 8 bis 100 µm liegt und 2 bis 10, vorzugweise 3 bis 5 Schichten abgeschieden werden.

[0028] Die einzelnen organischen Beschichtungen werden in 0,05 bis 20 Minuten im Tauchbad ausgebildet und weisen nach dem Trocknen jeweils eine Trockenfilmdicke im Bereich von 1 bis 100 µm, vorzugsweise von 3 bis 60 µm und besonders bevorzugt 5 bis 30 µm auf.

[0029] Die Erfindung betrifft auch wässerige Zusammensetzungen zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren bestehend jeweils aus einem Gemisch mindestens einer stabilisierten Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 30 bis 90 Gew.-%, einer Viskosität von 100 bis 5000 mPas und einer Dichte von 1,0 bis 1,2 g/cm^3 in einer Menge von 0,01 bis 80,0 Gew.-% bezogen auf die gesamte Masse des resultierenden Gemisches mit einem Gelbildner in einer Menge von 0,001 bis 20,0 Gew.-% bezogen auf die gesamte Masse des resultierenden Gemisches, wobei die wässerigen Zusammensetzungen einen pH-Wert im Bereich von 1 bis 7 aufweisen.

[0030] Vorzugsweise enthalten die wässerigen Zusammensetzungen weiterhin einen oder mehrere Vertreter ausgewählt aus den nachfolgenden Gruppen:

a) einen Vernetzer ausgewählt aus der Gruppe besteht aus Silanen, Siloxanen, Phenolharztypen oder Aminen in einer Menge von 0,01 g/L bis 50 g/L,
b) komplexe Titan- und /oder Zirkonfluoride in einer Menge von 0,01 g/L bis 50 g/L,
c) einen Gehalt an mindestens einem Entschäumer und
d) mindestens ein Additiv ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pigmenten, Bioziden, Dispergierhilfsmitteln, Filmbildungshilfmitteln, Hilfsmittel zum Einstellen des pH-Werts, Verdicker und Verlaufsmittel.

[0031] Die erfindungsgemäße Beschichtung kann vorzugsweise eingesetzt werden für beschichteten Substrate als Draht, Drahtgeflecht, Band, Blech, Profil, Verkleidung, Teil eines Fahrzeugs oder Flugkörpers, Element für ein Haushaltsgerät, Element im Bauwesen, Gestell, Leitplanken-, Heizkörper- oder Zaunelement, Formteil komplizierter Geometrie oder Kleinteil wie z.B. Schraube, Mutter, Flansch oder Feder. Besonders bevorzugt wird sie im Automobilbau, im Bauwesen, für den Gerätebau, für Haushaltsgeräte oder im Heizungsbau eingesetzt. Die Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist besonders bevorzugt zur Beschichtung von Substraten, die Probleme bei der Beschichtung mit einem Elektrotauchlack bereiten.

[0032] Nachfolgend wird die Erfindung an Hand von Beispielen näher beschrieben, ohne dass dadurch die allgemeine Lehre gemäß Anspruch 1 der Erfindung eingeschränkt werden soll.

Beispiele

[0033] Vorangestellt ist eine allgemeine Beschreibung der eingesetzten Materialien und der Durchführung des Verfahrens.

A. Substrate:

1: Elektrolytisch verzinktes Stahlblech mit einer Zink-Schichtauflage von 5µm, Blechdicke 0,81 mm,
2: Kaltgewalzter Stahl, Blechdicke ca. 0,8 mm,
3: Aluminiumlegierung der Güteklasse AC 170, Blechdicke ca. 1,0 mm

B. Alkalische Reinigung:

1: 30 g/L Gardoclean® S 5176 und 4 g/L Gardobond® Additiv H 7406 der Chemetall GmbH in Stadtwasser angesetzt. Die Bleche wurden 180 s im Spritzebad bei 60 °C gereinigt und anschließend 120 s mit Stadtwasser und 120 s mit deionisiertem Wasser im Tauchbad gespült.

C. Vorbehandlung:

1: Vorbehandlung auf Zinkphosphat-Basis (Gardobond 26S der Firma Chemetall GmbH)
2: Vorbehandlung auf Silanbasis (Oxsilan 9810/2 der Firma Chemetall GmbH)

[0034] Beschichtung der Oberflächen mit erfindungsgemäßen Formulierungen für die Ausbildung der organischen Beschichtung:
Alle Mischungen wurden mittels Tauchbad bei Raumtemperatur innerhalb von 5 Minuten auf das jeweilige Substrat appliziert.

D. Bestandteile der Formulierungen

[0035] Alle Angaben in der untenstehenden Tabelle bezeichnen den prozentualen Gewichtsanteil in Lieferform der jeweiligen Komponenten. Der prozentuale Anteil des enthaltenen vollentsalzten Wasser entspricht der Differenz aus der Summe der in der Tabelle angegebenen Gehalte zu 100 Gewichtsprozenten.

a) eingesetzte Bindemittel (Polymer-Dispersionen/Suspensionen)

1: Dispersion A

Nichtionisch stabilisierte Polyepoxy-Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 45–49%, einem pH-Wert von 5,0–6,0, einer Viskosität von 1000–2000 mPas, einem Epoxy-Equivalent von 2300–2800 und einer Dichte von 1,1 g/cm^3.

2: Dispersion B

Nichtionisch stabilisierte Polyurethan-Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 30%, einem pH-wert von 3,0–6,0, einer Viskosität von 300–2000 mPas und einer Dichte von 1,1 g/cm^3.

3: Dispersion C

Ionisch stabilisierte Polyacrylat-Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 50 %, einem pH-Wert von 7,5–8,5, einer Viskosität von 200 mPas, einer Dichte von 1,05 g/cm^3.

b) eingesetzte Gelbildner

1: Gelbildner A

[0036] Als Gelbildner wurde ein 1:1-Gemisch von einem Polysaccharid mit einem Molekulargewicht von ungefähr 70‘000 g/mol, einem Amidierungsgrad von 11%, einem Veresterungsgrad von 10%, einem Epoxydie-

rungsgrad von 0%, einem Galakturonsäuregehalt von 88% und einem Polysaccharid mit einem Molekulargewicht von ungefähr 70‘000 g/mol, einem Amidierungsgrad von 0%, einem Veresterungsgrad von 38%, einem Epoxydierungsgrad von 0%, einem Galakturonsäuregehalt von 85% verwendet. Zur Erstellung der Formulierung verwendete man eine 2 %ige wässrige Lösung des Polysaccharids.

2: Gelbildner B

[0037] Als Gelbildner wurde ein Polysaccharid mit einem Molekulargewicht von von ungefähr 70‘000 g/mol, einem Amidierungsgrad von 0%, einem Veresterungsgrad von 15%, einem Epoxydierungsgrad von 0%, einem Galakturonsäuregehalt von 85% verwendet. Zur Erstellung der Formulierung verwendete man eine 2 %ige wässrige Lösung des Polysaccharids.

c) Pigmente

1: Gasruss-RCC-Pigmentpaste auf Basis eines Dispergierharzes für Anwendungen in wässrigen Beschichtungssystemen mit pH-Werten im sauren Bereich mit einem Pigment-Gehalt von 4%, einem Füllstoffgehalt von 50 %, einem Gehalt an 10 % an Dispergieradditiven mit einem resultierenden Festkörpergehalt von ca. 60%
2: Mikronisiertes Weißpigment auf Basis eines Titandioxid-Rutils, anorganisch und organisch beschichtet
3: Eisenoxidrot, deckend, in wässriger Dispersion mit Colour Index Pigment Red 101 / 77491 mit einem pH Wert von 7–10 und einer Dichte von 1,7 bis 1,9 g / cm^3
4: Cu-Phthalocyanin, alpha, in wässriger Dispersion, einem Colour Index von Pigment Blue 15:2 / 74160 mit einem pH Wert von 7–10 und einer Dichte von 1,1 bis 1,3
5: Chinophthalongelb, gut fließende Paste mit einem Colour Index von Pigment Yellow 138 / 56300 einem pH Wert von 7–10 und einer Dichte von 1,3–1,4

d) Additive

1: Fluoridhaltige wässrige Vorbehandlungslösungen – kamen nicht zum Einsatz, wenn Substrate mit Vorbehandlungen (s. Punkt II) zum Einsatz kamen. Diente vorzugsweise zum Abscheiden auf Aluminiumsubsstraten
2: Phosphorsäure als wässrige Lösung (20%)
3: Entschäumer auf Basis von Naturölen, Emulgatoren und einem Gehalt von 1 Gew.-% der Lieferform in Wasser. Die Tabellenangaben beziehen sich auf die Menge der Lösung pro Liter Formulierung.

[0038] Additive kamen vorzugsweise zur Anwendung, wenn die Formulierungen im pH-Wert angepasst werden mussten oder sich Schaum bildete.

Übersicht der beispielhaft verwendeten Formulierungen

Nr	Bindemittel			Gelbildner		Pigment					pH
	1	2	3	1	2	1	2	3	4	5	
1	43,0			25,0		7,0					5,0
2		67,0		25,0		7,0					5,5
3			40,0	25,0		7,0					6,5
4	43,0				25,0	7,0					4,0
5		67,0			25,0	7,0					4,5
6			40,0		25,0	7,0					5,5
7	14,3	22,3	13,3	25,0		7,0					5,5
8	14,3	22,3	13,3		25,0	7,0					4,5
9	43,0			25,0			5,0				5,5
10		67,0		25,0			5,0				6,0
11		40,0	25,0				5,0				6,5

12	43,0				25,0		5,0				5,0
13		67,0			25,0		5,0				5,5
14		40,0			25,0		5,0				6,0
15	14,3	22,3	13,3	25,0			5,0				6,0
16	14,3	22,3	13,3		25,0		5,0				6,0
17	43,0			25,0				1,0			5,2
18		67,0		25,0				1,0			5,7
19			40,0	25,0				1,0			6,7
20	43,0				25,0			1,0			4,2
21		67,0			25,0			1,0			4,7
22			40,0		25,0			1,0			5,7
23	14,3	22,3	13,3	25,0				1,0			5,7
24	14,3	22,3	13,3		25,0			1,0			4,7
25	43,0			25,0					2,0		5,2
26		67,0		25,0					2,0		5,7
27			40,0	25,0					2,0		6,7
28	43,0				25,0				2,0		4,2
29		67,0			25,0				2,0		4,7
30			40,0		25,0				2,0		5,7
31	14,3	22,3	13,3	25,0					2,0		5,7
32	14,3	22,3	13,3		25,0				2,0		4,7
33	43,0			25,0						3,0	5,2
34		67,0		25,0						3,0	5,7
35			40,0	25,0						3,0	6,7
36	43,0				25,0					3,0	4,2
37		67,0			25,0					3,0	4,7
38			40,0		25,0					3,0	5,7
39	14,3	22,3	13,3	25,0						3,0	5,7
40	14,3	22,3	13,3		25,0					3,0	4,7

Tabelle 1: Formulierungsbeispiele zur erfindungsgemässen Beschichtung und Beschichtungsabfolge

E: Spülen der organischen Beschichtung:

[0039] Das Spülen nach der organischen Beschichtung dient dazu, um nicht haftende Bestandteile der Formulierung und Anhäufungen der Formulierung zu entfernen und den Verfahrensgang, wie für industrielle Anwendungen üblich, so realitätsnah wie möglich zu gestalten.

F: Trocknen und Vernetzen der Beschichtung:

[0040] Trocknung oder Trocknung unter Verfilmung, wobei unter Verfilmung im Sinne der vorliegenden Erfindung auch Einbrennen oder Vernetzen der Beschichtung verstanden wird, insbesondere der organischen polymeren Bestandteile:

1: 200 °C für 20 Minuten

Beispiele zur Beschichtungsabfolge

[0041] Exemplarisch sollen hier ohne Beschränkung auf diese Beispiele folgende Beschichtungsabfolgen auf dem Substrat 2 angeführt werden:

Beispiel 1

Stufe I
Stufe II für 120 s mit Formulierung Nr. 9 (15 µm Trockenfilmstärke)
Stufe III für 15 s
Stufe II für 60 s mit Formulierung Nr. 1 (5 µm Trockenfilmstärke)
Stufe III für 15 s
Stufe II für 80 s mit Formulierung Nr. 10 (10 µm Trockenfilmstärke)
Stufe III für 15 s
Stufe II für 60 s mit Formulierung Nr. 4 (5 µm Trockenfilmstärke)
Stufe III für 15 s
Stufe II für 60 s mit Formulierung Nr. 11 (5 µm Trockenfilmstärke)
Stufe III für 15 s

[0042] Trocknen und Verfilmen der Beschichtung bei 170 °C für 10 Minuten. Es wird eine durch die Pigmentzusätze optisch klar unterscheidbare, fünfschichtige Beschichtung unter Verwendung der drei beispielhaft eingesetzen Bindemittel in den unterschiedlichen Schichten erhalten.

Beispiel 2

Stufe I
Stufe II für 180 s mit Formulierung Nr. 15 (20 µm Trockenfilmstärke)
Stufe III für 15 s
Stufe II für 60 s mit Formulierung Nr. 7 (20 µm Trockenfilmstärke)
Stufe III für 15 s
Stufe II für 80 s mit Formulierung Nr. 16 (20 µm Trockenfilmstärke)
Stufe III für 15 s

[0043] Trocknen und Verfilmen der Beschichtung bei 170 °C für 10 Minuten. Es wird eine durch die Pigmentzusätze optisch klar unterscheidbare, dreischichtige Beschichtung erhalten.

Beispiel 3

Stufe I
Stufe II für 180 s mit Formulierung Nr. 3 (20 µm Trockenfilmstärke)
Stufe III für 15 s
Stufe II für 60 s mit Formulierung Nr. 11 (20 µm Trockenfilmstärke)
Stufe III für 15 s
Stufe II für 80 s mit Formulierung Nr. 3 (20 µm Trockenfilmstärke)
Stufe III für 15 s

[0044] Trocknen und Verfilmen der Beschichtung bei 170 °C für 10 Minuten. Es wird eine durch die Pigmentzusätze optisch klar unterscheidbare, dreischichtige Beschichtung von etwa 60 µm erhalten.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 102014213873 A1 [0006]

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten von metallischen Oberflächen von Substraten mit wässerigen Zusammensetzungen in Form einer Dispersion und/oder Suspension, die mindestens ein stabilisiertes Bindemittel und einen Gelbildner enthalten und mit den in einer Vorbehandlungsstufe und/oder während der Kontaktierung aus der metallischen Oberfläche herausgelöste Kationen eine Beschichtung auf Basis eines ionogenen Gels bildet, bei dem die Beschichtung erfolgt durch:
I. Bereitstellen eines Substrats mit einer gereinigten, metallischen Oberfläche,
II. Kontaktieren und Beschichten metallischen Oberflächen mit einer ersten wässerigen Zusammensetzung in Form Dispersion und/oder Suspension,
III. gegebenenfalls Spülen der organischen Beschichtung,
IV. gegebenenfalls Trocknen der organischen Beschichtung und
V. Beschichten mit mindestens einer weiteren Beschichtungszusammensetzung vor dem Trocknen und Vernetzen aller aufgebrachten Schichten, wobei die stabilisierten Bindemittel die Bedingung erfüllen müssen, dass
a) ein wässriges Gemisch aus vollentsalztem Wasser, 0,2 bis 2 Gew.-% des Gelbildners und 5 bis 20 Gew.-% des stabilisierten Bindemittels;
b) auf einen pH-Wert von 1 bis 7 eingestellt;
c) ein gereinigtes Substrat in das Gemisch gemäß b) für mindestens 1 Minuten bei Raumtemperatur getaucht und
d) geprüft wird, ob eine Abscheidung einer organischen Beschichtung von mindestens 1 µm erfolgt ist, wobei
e) eine zusätzlich eine Prüfung ohne Gelbildner durchgeführt wird, in dem man ein Gemisch aus vollentsalztem Wasser und 5 bis 20 Gew.-% der zu untersuchenden Dispersion herstellt;
f) das unter e) hergestellte Gemisch gleichfalls auf einen pH-Wert von 1 bis 7 eingestellt und
g) die unter c) und d) beschriebene Prüfung wiederholt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** dass wobei die stabilisierten Bindemittel die Bedingung erfüllen müssen, dass
a) ein wässriges Gemisch aus vollentsalztem Wasser, 0,3 bis 1 Gew.-% des Gelbildners und 7 bis 15 Gew.-% des stabilisierten Bindemittels;
b) mit Hilfe einer Mineralsäure auf einen pH-Wert von 1,5 bis 5 eingestellt;
c) ein gereinigtes Substrat für 2 bis 15 Minuten bei Raumtemperatur in das Gemisch gemäß b) getaucht und
d) geprüft wird, ob eine Abscheidung einer organischen Beschichtung von mindestens 2 µm erfolgt ist, wobei
e) eine zusätzlich eine Prüfung ohne Gelbildner durchgeführt wird, in dem man ein Gemisch aus vollentsalztem Wasser und 7 bis 15 Gew.-% der zu untersuchenden Dispersion herstellt;
f) das unter e) hergestellte Gemisch gleichfalls mittels Mineralsäure auf einen pH-Wert von 1,5 bis 5 eingestellt und
g) die unter c) und d) beschriebene Prüfung wiederholt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet,** dass die stabilisierten Bindemittel ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus:
nichtionisch stabilisierten Polyepoxy-Dispersionen, nichtionisch stabilisierten Polyurethan-Dispersionen und ionisch stabilisierte Polyacrylat-Dispersionen.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet,** dass die wässerigen Zusammensetzungen eine stabilisierte Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 20 bis 90 Gew.-%, einer Viskosität von 100 bis 5000 mPas, eine Dichte von 1,0 bis 1,2 g/cm^3 und einen pH-Wert im Bereich von 0,5 bis 10 in einer Menge von 0,01 bis 80,0 Gew.-% bezogen auf die gesamte Masse des resultierenden Gemisches sowie mindestens einem Gelbildner in einer Menge von 0,001 bis 20,0 Gew.-% bezogen auf die gesamte Masse des resultierenden Gemisches enthalten.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet,** dass die wässerigen Zusammensetzungen weiterhin einen oder mehrere Vertreter ausgewählt aus den nachfolgenden Gruppen:
a) einen Vernetzer ausgewählt aus der Gruppe besteht aus Silanen, Siloxanen, Phenolharztypen oder Aminen in einer Menge von 0,01 g/L bis 50 g/L,
b) komplexe Titan- und /oder Zirkonfluoride in einer Menge von 0,01 g/L bis 50 g/L,
c) einen Gehalt an mindestens einem Entschäumer und
d) mindestens ein Additiv ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pigmenten, Bioziden, Dispergierhilfsmitteln, Filmbildungshilfmitteln, saure oder/und basische Hilfsmittel zum Einstellen des pH-Werts und Verdicker und Verlaufsmittel enthalten.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet,** dass der Gelbildner ausgewählt ist aus der Gruppe bestend aus: a) mindestens ein Polysaccharid auf Basis von Glykogenen, Amylosen, Amylopektinen, Callosen, Agar, Alginen, Alginaten, Pektinen, Carrageenen, Cellulosen, Chitinen, Chitosanen, Curdlanen, Dextranen, Fruktanen, Kollagenen, Gellan Gum, Gummi Arabicum, Stärken, Xanthanen, Traganth, Karayanen, Tarakernmehlen und Glucomannanen; b) mindestens ein anionischen Polyelektrolyten natürlichen Ursprungs auf Basis von Polyaminosäuren, Kollagenen, Polypeptiden, Ligninen oder c) mindestens einen synthetischen anionischen Polyelektrolyten auf Basis von Polyaminosäuren, Polyacrylsäuren, Polyacrylsäuren-Copolymere, Acrylamid-Copolymere, Ligninen, Polyvinylsulfonsäure, Polycarbonsäuren, Polyphosphorsäuren oder Polystyrolen.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,** dass die wässerigen Zusammensetzungen und die hieraus hergestellten organischen Beschichtungen mindestens ein anionisches Polysaccharid ausgewählt aus solchen mit einem Veresterungsgrad der Carboxyfunktion im Bereich von 5 bis 75 % bezogen auf die Gesamtzahl der Alkohol- und Carboxygruppen enthalten.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,** dass die wässerigen Zusammensetzungen und die hieraus hergestellten organischen Beschichtungen mindestens ein anionisches Polysaccharid und/oder mindestens einen anionischen Polyelektrolyten ausgewählt aus solchen mit einem Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 1000000 g/mol^{-1} enthalten.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,** dass die wässerigen Zusammensetzungen und die hieraus hergestellten organischen Beschichtungen mindestens ein anionisches Polysaccharid oder mindestens einen anionischen Polyelektrolyten ausgewählt aus solchen mit einem Amidierungsgrad der Carboxyfunktionen im Bereich von 1 bis 50 % oder einem Epoxidierungsgrad der Carboxyfunktionen von bis zu 80 % enthalten.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dadurch gekennzeichnet,** dass die anionischen Polyelektrolyte modifiziert sind mit Haftgruppen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus chemischen Gruppen von multifunktionalen Epoxiden, Isocyanaten, primären Aminen, sekundären Aminen, tertiären Aminen, quartären Aminen, Amiden, Imiden, Imidazolen, Formamiden, Michael-Reaktionsprodukten, Carbodiimiden, Carbenen, cyclischen Carbenen, Cyclocarbonaten, multifunktionalen Carbonsäuren, Aminosäuren, Nukleinsäuren, Methacrylamiden, Polyacrylsäuren, Polyacrylsäurederivaten, Polyvinylalkoholen, Polyphenolen, Polyolen mit mindestens einem Alkyl- und/oder Arylrest, Caprolactam, Phosphorsäuren, Phosphorsäureestern, Epoxidestern, Sulfonsäuren, Sulfonsäureestern, Vinylsulfonsäuren, Vinylphosphonsäuren, Katechol, Silanen sowie den hieraus gebildeten Silanolen und/oder Siloxanen, Triazinen, Thiazolen, Thiazinen, Dithiazinen, Acetalen, Halbacetalen, Chinonen, gesättigten Fettsäuren, ungesättigten Fettsäuren, Alkyden, Estern, Polyestern, Ethern, Glykolen, cyclischen Ethern, Kronenethern, Anhydriden, sowie von Acetylacetonen und von beta-Diketo-Gruppen, Carbonylgruppen und Hydroxy-Gruppen.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,** dass die wässerigen Zusammensetzungen und die hieraus hergestellten organischen Beschichtungen einen Gehalt an mindestens einem Komplexbildner für Metallkationen oder einem Polymer, welches Metallkationen komplexierend modifiziert ist, aufweisen.

12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet,** dass die wässerigen Zusammensetzungen und die hieraus hergestellten organischen Beschichtungen einen Gehalt an mindestens einem Komplexbildner ausgewählt aus solchen auf Basis von Maleinsäure, Alendronsäure, Itaconsäure, Citraconsäure oder Mesaconsäure oder die Anhydride oder Halbester dieser Carbonsäuren aufweisen.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,** dass die wässerigen Zusammensetzungen und die hieraus hergestellten organischen Beschichtungen mindestens eine Art von Kationen enthalten, ausgewählt aus solchen auf Basis von kationisch wirkenden Salzen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Melaminsalzen, Nitrososalzen, Oxoniumsalzen, Ammoniumsalzen, Salzen mit quaternären Stickstoffkationen, Salzen von Ammoniumderivaten und Metallsalzen von Ag, Al, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, In, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Ta, Ti, V, W, Zn oder/und Zr.

14. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** dass die wässerigen Zusammensetzungen komplexe Titan- und /oder Zirkonfluoride in einer Menge von 0,1 g/L bis 30 g/L enthalten.

15. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,** dass vor dem Kontaktieren und Beschichten der metallischen Oberflächen mit einer wässerigen Zusammensetzung in Verfahrensstufe II. die metallischen Oberflächen gereinigt, gebeizt oder vorbehandelt werden.

16. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,** dass jede der wässerigen Zusammensetzungen eine Beschichtung auf Basis eines ionogenen Gels ausbildet, wobei die Schichtstärke aller abgeschiedenen Beschichtungen nach dem Trocknen und Vernetzen aller aufgebrachten Schichten im Bereich von 3 bis 500 µm, vorzugsweise von 5 bis 300 µm und besonders bevorzugt 8 bis 100 µm liegt und 2 bis 10, vorzugweise 3 bis 5 Schichten abgeschieden werden.

17. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,** dass die einzelnen organischen Beschichtungen in 0,05 bis 20 Minuten im Tauchbad ausgebildet werden und nach dem Trocknen jeweils eine Trockenfilmdicke im Bereich von 1 bis 100 µm, vorzugsweise von 3 bis 60 µm und besonders bevorzugt 5 bis 30 µm aufweisen.

18. Wässerige Zusammensetzungen zur Verwendung in dem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, bestehend jeweils aus einem Gemisch mindestens einer stabilisierten Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 30 bis 90 Gew.-%, einer Viskosität von 100 bis 5000 mPas und einer Dichte von 1, 0 bis 1,2 g/cm^3 in einer Menge von 0,01 bis 80,0 Gew.-% bezogen auf die gesamte Masse des resultierenden Gemisches mit einem Gelbildner in einer Menge von 0,001 bis 20,0 Gew.-% bezogen auf die gesamte Masse des resultierenden Gemisches, wobei die wässerige Zusammensetzung einen pH-Wert im Bereich von 1 bis 7 aufweist.

19. Wässerige Zusammensetzung nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet,** dass sie weiterhin einen oder mehrere Vertreter ausgewählt aus den nachfolgenden Gruppen:
a) einen Vernetzer ausgewählt aus der Gruppe besteht aus Silanen, Siloxanen, Phenolharztypen oder Aminen in einer Menge von 0,01 g/L bis 50 g/L,
b) komplexe Titan- und /oder Zirkonfluoride in einer Menge von 0,01 g/L bis 50 g/L,
c) einen Gehalt an mindestens einem Entschäumer und
d) mindestens ein Additiv ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pigmenten, Bioziden, Dispergierhilfsmitteln, Filmbildungshilfmitteln, saure oder/und basische Hilfsmittel zum Einstellen des pH-Werts und Verdicker und Verlaufsmittel enthält.

Es folgen keine Zeichnungen