PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
C23C 22/02, C09D 4/00

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/25897

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. Mai 1999 (27.05.99)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/07161

(22) Internationales Anmeldedatum: 10. November 1998 (10.11.98)

(30) Prioritätsdaten:
197 51 153.8 19. November 1997 (19.11.97) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D–40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: SCHIEFERSTEIN, Ludwig [DE/DE]; Damschkestrasse 8a, D–40882 Ratingen (DE). GORZINSKI, Manfred [DE/DE]; Bogenstrasse 6, D–40227 Düsseldorf (DE). KÜPPER, Stefan [DE/DE]; Klotzstrasse 23, D–40721 Hilden (DE). FISCHER, Herbert [DE/DE]; Neustädter Weg 29, D–40229 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LT, LV, MD, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, UA, US, UZ, VN, YU, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: POLYMERISABLE, CHROMIUM–FREE, ORGANIC COIL COATING MEDIA

(54) Bezeichnung: POLYMERISIERBARE CHROMFREIE ORGANISCHE COILBESCHICHTUNGEN

(57) Abstract

Polymerisable compositions containing titanium, manganese and/or zirconium salts of olefinically unsaturated polymerisable carboxylic acids and other olefinically unsaturated comonomers, as well as a radical polymerisation initiator, are suitable for the organic coil coating of metallic materials. These non–aqueous metal coatings allow a chromium–free preliminary treatment of steel materials with outstanding anticorrosive properties.

(57) Zusammenfassung

Polymerisierbare Zusammensetzungen enthaltend Titan–, Mangan– und/oder Zirkoniumsalze von olefinisch ungesättigten polymerisierbaren Carbonsäuren und weiteren olefinische ungesättigten Comonomeren sowie einem Initiator zur radikalischen Polymerisation eignen sich zur organischen Coilbeschichtung von metallischen Werkstoffen. Diese nicht wässrigen Metallbeschichtungen erlauben eine chromfreie Vorbehandlung von Stahlwerkstoffen mit ausgezeichnetem Korrosionsschutz.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

"Polymerisierbare chromfreie organische Coilbeschichtungen"

Die vorliegende Erfindung betrifft polymerisierbare Zusammensetzungen zur organischen Beschichtung von metallischen Werkstoffen sowie Verfahren zu deren Herstellung und ein Verfahren zur Coilbeschichtung von Stahl.

In der metallverarbeitenden Industrie, insbesondere beim Bau von Kraftfahrzeugen und im Apparate- oder Gerätebau müssen die metallischen Bestandteile der Erzeugnisse vor Korrosion geschützt werden. Nach herkömmlichen Stand der Technik werden dabei die Bleche im Walzwerk zunächst mit Korrosionsschutzölen beschichtet und vor der Verformung und dem Stanzen ggf. mit Ziehfetten beschichtet. Anschließend werden dann im Fahrzeugbau bzw. im Gerätebau die für die Karosserie, Karosserieteile oder Geräte entsprechend geformten Blechteile ausgestanzt und unter Verwendung von besagten Ziehfetten oder –ölen im Tiefziehverfahren verformt. Daran schließt sich im allgemeinen ein Fügen durch Schweißen und/oder Bördeln und/oder Kleben an, gefolgt von aufwendigen Reinigungsschritten, woran sich eine korrosionsschützende Oberflächenvorbehandlung anschließt. Diese korrosionsschützende Oberflächenvorbehandlung besteht dabei aus einer Phosphatierung und in der Regel Chromatierung, worauf die erste Lack-

schicht, häufig mittels Elektrotauchlackierung auf die Bauteile aufgebracht wird. In der Regel folgt dieser ersten Elektrotauchlackierung, insbesondere im Falle von Automobilkarosserien, die Aufbringung mehrerer weiterer Lackschichten.

In neuerer Zeit setzen sich verstärkt sogenannte Coil-Coating-Verfahren für die Vorbehandlung von Stahlblechen durch, weil das Coil-Coating-Verfahren viele Arbeitsabläufe vereinfacht. Hierbei wird in einem kontinuierlichen Verfahren die Vorbehandlung und ggf. auch eine organische Beschichtung bereits auf dem bandförmigen Stahl im Walzwerk vorgenommen. Bei dieser Bandbeschichtung kann erheblich Energie eingespart werden. Es sind außerdem weniger Chemikalien und Frischwasser nötig und der Abwasseranfall wird verringert. Für den verbesserten Korrosionsschutz der Stahlbleche stehen heute eine Vielzahl von Stahlbandoberflächen zur Verfügung wie z.B. schmelztauchverzinkt, elektrolytisch verzinkt, galvannealed, aluminiert. Die derart metallisch veredelten Bänder erhalten direkt nach der Herstellung einen Korrosionsschutz. Wesentliche Maßstäbe für die Qualität der aus diesen Stahlbändern erzeugten Fahrzeuge oder Geräte sind gute Lackhaftung und guter Korrosionsschutz. Bei den konventionellen Vorbehandlungsverfahren im Coil-Coating ist der Einsatz von Chrom-haltigen Produkten zur Erhöhung von Korrosionsschutz und Lackhaftung bislang unverzichtbar. So sind auch bei der Verwendung von Verfahren wie der alkalischen Passivierung, der Zink- oder Eisenphosphatierung von Stahl oder verzinktem Stahlband Chromsäure-haltige Produkte zur Nachpassivierung notwendig, um den gewünschten Korrosionsschutz zu erzielen. Die beim Einsatz dieser Verfahren anfallenden Abwässer müssen aufwendig aufgearbeitet und entsorgt werden. Der Umgang mit Chrom(VI)-haltigen Chemikalien bei der Produktion der Vorbehandlungsprodukte, ihrem

Transport und ihrer Anwendung erfordert außerdem besondere Vorsichtsmaßnahmen.

Ein erster Schritt zur Abwasserentlastung war die Entwicklung von Produkten auf Chromsäurebasis, die sich in einem neuen Applikationsverfahren anwenden lassen, bei dem Spülbäder entfallen, dieses Verfahren ist unter der Bezeichnung „no-rinse" bekannt geworden.

In jüngerer Zeit wurden chromfreie no-rinse-Vorbehandlungsverfahren entwickelt, diese basieren auf wässrig sauren Lösungen von fluoridhaltigen Titansalzen sowie organischen Polymeren als Hauptbestandteile. Darüberhinaus können Metallionen wie Mangan, Kobalt, Nickel oder Zink sowie Phosphat und Silikate darin enthalten sein. Als organische Bestandteile werden chelatisierende Polymere wie Polyacrylate oder Polyvinylphenolderivate verwendet. Eine wesentliche Aufgabe dieser chelatisierenden Polymeren besteht darin, mit den Metallionen Komplexe zu bilden, die in der wässrigen Phase stabil sind. Diese chromfreien Systeme werden beispielsweise in der EP 178020, EP 469034 oder EP 555383 beschrieben. Die letztgenannten Verfahren ermöglichen zwar die Verwendung chromfreier Systeme bei gutem Korrosionsschutz, nachteilig ist jedoch, daß sie nur aus stark saurer Lösung angewendet werden können und eine sehr hohe Fluoridionen-Konzentration erfordern.

Es besteht also Bedarf Vorbehandlungsmittel und Vorbehandlungsverfahren zu entwickeln, die die chromfreie Vorbehandlung bei gutem Korrosionsschutz unter Vermeidung starker Säuren und hoher Fluoridkonzentration ermöglichen. Dabei sollen die Bestandteile vorzugsweise homogen in der Zusammensetzung verteilt sein um Entmischungen

während Herstellung, Transport, Lagerung und Anwendung zu vermeiden.

Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie beinhaltet im wesentlichen die Bereitstellung polymerisierbarer Zusammensetzungen zur organischen Beschichtung von metallischen Werkstoffen, die mindestens ein Titan-, Mangan- und/oder Zirkoniumsalz einer olefinisch ungesättigten polymerisierbaren Carbonsäure, mindestens ein weiteres olefinisch ungesättigtes Comonomer sowie mindestens einen Initiator zur radikalischen Polymerisation in einem nicht wässrigen System enthalten.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der vorgenannten Zusammensetzungen zur organischen Beschichtung sowie ein Verfahren zur Coilbeschichtung von Bandstählen.

Als olefinisch ungesättigte polymerisierbare Carbonsäure zur Generierung der entsprechenden Titan-, Mangan- oder Zirkoniumsalze eignen sich dabei alle an sich bekannten olefinisch ungesättigten Carbonsäuren die homo- und/oder copolymerisierbar sind: nämlich Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäurehalbester, d.h. Ester der Maleinsäure bei denen eine Carboxylgruppe mit einem Alkylrest verestert ist, Fumarsäure oder Fumarsäurehalbester, reaktive carboxylgruppenhaltige Makromonomere oder Mischungen der vorgenannten Säuren. Unter „Makromonomer" werden im Sinne dieser Erfindung Oligomere oder Polymere mit funktionellen Endgruppen verstanden, über die Polymerisationsreaktionen ablaufen können. Sie sind also prinzipiell makromolekulare Monomere. In der Regel

enthalten diese Makromonomere als Endgruppen ungesättigte C, C-Bindungen, d.h. Vinyl-, Acryl-, Methacryl- oder Styrylgruppen.

Zusätzlich kann die Zusammensetzung weitere copolymerisierbare Comonomere enthalten wie Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxbutylacrylat, Hydroxybutylmethacrylat, C_1-C_8-Alkylacrylate oder -methacrylate sowie eine oder mehrere der vorgenannten olefinisch ungesättigten Carbonsäuren in freier Form, d.h. nicht in Salzform. Ein Teil der vorgenannten hydroxyfunktionellen Comonomeren kann auch durch Polyethylenglykol-Halbester der olefinisch ungesättigten polymerisierbaren Carbonsäuren ersetzt werden.

Weiterhin enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mindestens einen Initiator zur Auslösung der radikalischen Polymerisation. Die Aushärtung der Beschichtung erfolgt dabei durch thermische, Photo- und/oder Elektronenstrahlpolymerisation. Besonders bevorzugt ist die Photopolymerisation, so daß die für die Photopolymerisation geeigneten Beschichtungszusammensetzungen einen Photoinitiator enthalten. Hierfür eignen sich eine Vielzahl kommerziell erhältlicher Photoinitiatoren. Die Zusammensetzungen enthalten Photoinitiatoren in Mengen zwischen 0,1 und 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 12 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 8 Gew.-%.

Beispiele für geeignete Photoinitiatoren sind Benzoine, Benzoinalkylether, Benzilketale wie z.B. Benzildimethylketal, Acetophenonderivate wie z.B. Dialkylacetophenone oder auch Dichlor- und Trichloracetophenone, Beispiele für kommerziell erhältliche Photoinitiatoren der vorgenannten Art sind Irgacure 651 bzw. 907 der Firma Ciba Geigy.

Neben den vorgenannten Photoinitiatoren oder anstelle dieser können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auch frei radikalische Initiatoren vom Typ der Peroxide, z.B. Benzylperoxid oder Azoverbindungen z.B. 2,2'-Azobisisobutylnitril enthalten. Im Falle der ausschließlich thermisch durchgeführten Polymerisation enthalten die Zusammensetzungen selbstverständlich keinen Photoinitiator.

Die erfindungsgemäßen polymerisierbaren Zusammensetzungen enthalten solche Mengen des Titan-, Mangan- und/oder Zirkoniumsalzes der olefinisch ungesättigten Carbonsäure, daß in der Beschichtung ein Metallgehalt von 0,5 bis 15, bevorzugt von 1 bis 8 % resultiert, sowie bis zu 90 Gew.-% eines oder mehrerer der Comonomeren und zwischen 2 und 10 % des Initiators.

Wenn Alkylacrylate und/oder Alkylmethacrylate als Comonomere verwendet werden, so sollten insbesondere die längerkettigen Alkylverbindungen in untergeordneter Menge zugegen sein, da sonst die Zusammensetzungen langfristig nicht homogen bleiben. Außerdem wird ein geringerer Korrosionsschutz derartiger Zusammensetzungen beobachtet. In der Regel sollte der Anteil Alkylacrylaten insbesondere beispielsweise das 2-Ethylhexylacrylat deutlich weniger als 50 % der carboxy- und/oder hydroxyfunktionellen Comonomeren betragen.

Polymerisierbare Zusammensetzungen von Titan-, Mangan- oder Zirkoniumsalzen der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure mit anderen Acrylat- bzw. Methacrylatcomonomeren sind im Prinzip bereits bekannt. So beschreibt die DE-A-2943566 ein Verfahren zur Herstellung eines ionisch vernetzten Acrylkunststoffes, bei denen das Monomerengemisch

0,1 bis 50 Gew.-% mindestens eines Metallsalzes einer ungesättigten polymerisierbaren Carbonsäure enthält. Diese Zusammensetzungen werden in Substanz thermisch polymerisiert. Es wird offenbart, daß derartige Polymere eine erhöhte Erweichungstemperatur und eine verbesserte Beständigkeit gegen thermische Zersetzung im Vergleich zu unvernetzten Polymeren haben.

Die WO 89/01952 beschreibt ein farbloses transparentes Polymermaterial, vorzugsweise für optische Zwecke, hergestellt durch radikalische Polymerisation eines Monomerengemisches, das einen Mengenanteil von 20 bis Gew.-% einer Zirkonium(IV)-Acrylverbindung enthält.

Die EP-A-518609 beschreibt einen oberflächenstrukturierten Film, der auf einem polymeren Substrat aufgebracht wird und aus einer gehärteten Beschichtung besteht. Für diese lösungsmittelhaltigen Beschichtungen werden Comonomerzusammensetzungen vorgeschlagen, die unter anderem Metallacrylate, speziell genannt wird Zinkdiacrylat, enthalten und die photopolymerisiert werden.

Keine der vorgenannten Schriften offenbart polymerisierbare Zusammensetzungen zur organischen Coilbeschichtung von metallischen Werkstoffen der erfindungsgemäßen Art.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können weiterhin zusätzliche Additive wie z.B. Gleitmittel enthalten um das spätere Verformen der so beschichteten Stahlmaterialien zu erleichtern. Wesentlich dabei ist jedoch, daß derartige Additive den Vernetzungsprozeß der Monomeren nicht beeinträchtigen.

Das polymerisationsfähige organische Medium ist so polar, daß die Reaktionen der salzförmigen Metallkomponenten an der Stahloberfläche möglich sind. Es wird angenommen, daß diese Reaktion der Titan-, Mangan- und/oder Zirkoniumsalze an der Stahloberfläche bzw. an der verzinkten Stahloberfläche den Korrosionschutz bewirken. Daher ist es umso wichtiger, daß die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen das Einbringen von sehr viel korrosionsschützendem Metall mit wenig „Ballast", d.h. nicht zum Korrosionsschutz beitragende Bestandteile, ermöglicht. Gleichzeitig wird das Komplexierungsmittel für das Metall samt dem Metall zum Bindemittelbestandteil der Beschichtung der Stahloberfläche.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann man auf zwei verschiedene Arten vorgehen. Entweder werden die Titan-, Mangan- und/oder Zirkoniumsalze der olefinisch ungesättigten polymerisierbaren Carbonsäure in einem separaten Schritt hergestellt und in den restlichen Comonomeren anschließend aufgelöst. Daran schließt sich die Zugabe des oder der Initiatoren an.

In einem besonders bevorzugten Verfahren werden die Titan-, Mangan- und/oder Zirkoniumsalze der ungesättigten Carbonsäure in situ erzeugt, d.h. es werden die entsprechenden Carbonsäuren vorgelegt und die entsprechenden Metalloxide, Metallhydroxide, Metallalkoholate, Metallcarbonate und/oder β-Dicarbonylverbindungen der Metalle in der oder den Carbonsäuren gelöst, wobei diese ggf. erwärmt werden. Gegebenenfalls können die dabei frei werdenden Alkohole bzw. β-Dicarbonylverbindungen destillativ, ggf. im Vakuum aus der Zusammenset-

zung entfernt werden. Sie können jedoch auch in der Zusammensetzung verbleiben.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind zwar im wesentlichen frei von organischen Lösungsmitteln. Dies bedeutet jedoch nicht, daß nicht ggf. geringe Mengen an Alkoholen, β-Dicarbonylverbindungen oder anderen flüchtigen organischen Bestandteilen aus dem Herstellungsprozess in geringen Mengen in der Zusammensetzung anwesend sein können.

Üblicherweise werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auf das Stahlblech in einer ausreichenden Menge aufgebracht um Schichtstärken zwischen 0,5 und 10 µm, vorzugsweise zwischen 1 und 3 µm zu erzielen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern. Bei den Zusammensetzungen sind dabei alle Mengenangaben Gewichtsprozent, wenn nicht anders angegeben.

A) Herstellung der polymerisierbaren Beschichtungsmischungen

Beispiel 1

14,3 g Titanisopropylorthotitanat in Isopropanol, 14,5 g Acrylsäure und 66,9 g Hydroxiethylacrylat werden bei Raumtemperatur zu einer homogenen Beschichtungszusammensetzung gemischt.

Beispiel 2:

40,9 g Maleinsäureanhydrid suspendiert in 48,5 g Hydroxiethylacrylat werden auf 90°C erhitzt und eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Dann wer-

den innerhalb von 10 Minuten 16,3 g Titanisopropylorthotitanat zugetropft. Anschließend wird im Vakuum bei ca. 50 mbar 5,7 g freigesetztes Isopropanol abdestilliert.

Beispiel 3:

37,6 g Maleinsäureanhydrid suspendiert in 44,7 g Hydroxiethylacrylat werden auf 90°C erhitzt und eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Dann werden innerhalb von 10 Minuten 27,3 g Titanisopropylorthotitanat zugetropft. Anschließend wird im Vakuum bei ca. 50 mbar 9,6 g freigesetztes Isopropanol abdestilliert.

Beispiel 4:

23,6 g Maleinsäureanhydrid suspendiert in 70,1 g Hydroxiethylacrylat werden auf 60°C erhitzt und eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Dann werden innerhalb von 10 Minuten 17,1 g Titanisopropylorthotitanat zugetropft. Anschließend wird im Vakuum bei ca. 100 mbar 10,8 g freigesetztes Isopropanol abdestilliert.

Beispiel 5:

19,6 g Maleinsäureanhydrid suspendiert in 46,8 g Hydroxipropylmethacrylat werden auf 60°C erhitzt und eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Zu der Mischung werden 12,0 g Pentaerythittriacrylat gegeben.

Nach Abkühlen auf unter 35 °C werden innerhalb von 10 Minuten 23,4 g einer 70 %igen Lösung von Zirkonisopropylorthotitanat in Isopropanol zugetropft.

Die Mischung durch Rühren homogenisiert und umgehend appliziert.

B) Applikation und Aushärtung

Vor der Beschichtung werden zu den polymerisierbaren Mischungen jeweils 5 Gew. % Benzyldimethylketal bezogen auf Bindemittelgehalt als Photoinitiator hinzugegeben und durch Rühren homogenisiert.
Die Beschichtungszusammensetzungen werden mittels Lackschleuder je nach Viskosität 10 Sekunden bei 500 - 1000 UpM in einer Schichtdicke von 1 - 2 µm auf das zu beschichtende Blech aufgebracht und mit einer UV-Lampe, Typ Ultra Jet 100 mit einer Leistung von 100 Watt pro Zentimeter Leuchtlänge drei Minuten lang bestrahlt.
Anschließend wird das beschichtete Blech für 24 Stunden einem Salzsprühtest nach DIN 5002155 unterworfen.

Ergebnis:
Sowohl auf elektrolytisch wie im Schmelztauchverfahren („Galvalume", Galfan") verzinktem Stahlblech wird keinerlei Korrosion beobachtet.
Formulierungen ohne Metallzusatz zeigen nach dieser Zeit großflächige Weißrostbildung bzw. Scharzfärbung.

Damit ist diese antikorrosiv wirkende Beschichtung in ihrem Leistungsniveau chromhaltigen Systemen ebenbürtig.

Patentansprüche

1.) Polymerisierbare Zusammensetzung zur organischen Beschichtung von metallischen Werkstoffen enthaltend

- mindestens ein Titan-, Mangan- und/oder Zirconiumsalz einer olefinisch ungesättigten polymerisierbaren Carbonsäure

- gegebenenfalls ein weiteres oder mehrere weitere olefinisch ungesättigte Comonomere

- mindestens einen Initiator zur radikalischen Polymerisation.

2.) Zusammensetzung nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die olefinisch ungesättigte Carbonsäure ausgewählt wird aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäurehalbester, Fumarsäure, Fumarsäurehalbester, reaktive carboxylgruppenhaltige Makromonomere oder deren Mischungen.

3.) Zusammensetzung nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß das oder die Comonomeren ausgewählt werden aus Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Hydroxybutyl(meth)acrylat, C_1 bis C_8-Alkyl(meth)acrylate und/oder den olefinisch ungesättigten Carbonsäuren gemäß Anspruch 2 oder deren Mischungen.

4.) Zusammensetzung nach einem der vorgehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Initiator durch Strahlung aktivierbar ist.

5.) Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzungen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß die Monomeren ggf. unter Zusatz von Stabilisatoren unter Rühren miteinander bis zur Homogenität gemischt werden und anschließend der/die Initiatoren zugefügt werden.

6.) Verfahren gemäß Anspruch 5 dadurch gekennzeichnet, daß das/die Titan-, Mangan- und/oder Zirkoniumsalz(e) der olefinisch ungesättigten Carbonsäure in situ erzeugt wird (werden), wobei die entsprechenden Metalloxide, -Hydroxide, -Alkoholate, -Carbonate und/oder -β-Dicarbonylverbindungen in der/den Carbonsäure(n) ggf. unter Erwärmen gelöst werden.

7.) Verfahren zur Beschichtung von metallischen Werkstoffen, gekennzeichnet durch die folgenden wesentlichen Schritte

- Reinigen und Entfetten des Bandstahls
- Spülen der Oberfläche
- Beschichten der Oberfläche mit einer Zusammensetzung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche mit einer Schichtdicke von 0,1 bis 10 µm, vorzugsweise 0,5 bis 5 µm besonders bevorzugt 1 bis 3 µm,

- Aushärtung der Beschichtung durch thermische, Photo- und/oder Elektronenstrahl-Polymerisation.

8.) Verfahren zur Beschichtung von elektrolytisch oder im Schmelztauchverfahren verzinktem Bandstahl, gekennzeichnet durch die folgenden wesentlichen Schritte

- Reinigen und Entfetten des Bandstahls

- Spülen der Oberfläche
- Beschichten der Oberfläche mit einer Zusammensetzung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche mit einer Schichtdicke von 0,1 bis 10 µm, vorzugsweise 0,5 bis 5 µm besonders bevorzugt 1 bis 3 µm,

- Aushärtung der Beschichtung durch thermische, Photo- und/oder Elektronenstrahl-Polymerisation.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No
PCT/EP 98/07161

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C23C22/02 C09D4/00

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C23C C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 648 822 A (SARTOMER CO INC) 19 April 1995 see claims 1-3,5,6	1-4,7,8
X	WO 89 01952 A (ZEISS STIFTUNG ;ZEISS STIFTUNG (DE); SCHOTT GLASWERKE (DE)) 9 March 1989 cited in the application see page 14; example 3 see page 15; examples 5,6	1-3,5
X	DE 29 43 566 A (ROEHM GMBH) 7 May 1981 cited in the application see page 8, line 19-20; claims 1,3	1-3
A	US 3 671 295 A (RAVVE ABRAHAM ET AL) 20 June 1972	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 April 1999	12/05/1999

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Joffreau, P-O

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No
PCT/EP 98/07161

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0648822 A	19-04-1995	CA 2118104 A	15-04-1995
		DE 648822 T	14-03-1996
		ES 2076135 T	01-11-1995
		JP 7247444 A	26-09-1995
WO 8901952 A	09-03-1989	DE 3728720 A	09-03-1989
		EP 0332670 A	20-09-1989
		JP 2501147 T	19-04-1990
DE 2943566 A	07-05-1981	EP 0027857 A	06-05-1981
		JP 1060491 B	22-12-1989
		JP 1715933 C	27-11-1992
		JP 56074110 A	19-06-1981
US 3671295 A	20-06-1972	DE 2120271 A	10-02-1972
		FR 2101421 A	31-03-1972
		ZA 7008677 A	30-08-1972
		FR 2023759 A	21-08-1970

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat les Aktenzeichen
PCT/EP 98/07161

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C23C22/02 C09D4/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C23C C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 648 822 A (SARTOMER CO INC) 19. April 1995 siehe Ansprüche 1-3,5,6	1-4,7,8
X	WO 89 01952 A (ZEISS STIFTUNG ;ZEISS STIFTUNG (DE); SCHOTT GLASWERKE (DE)) 9. März 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 14; Beispiel 3 siehe Seite 15; Beispiele 5,6	1-3,5
X	DE 29 43 566 A (ROEHM GMBH) 7. Mai 1981 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 8, Zeile 19-20; Ansprüche 1,3	1-3
A	US 3 671 295 A (RAVVE ABRAHAM ET AL) 20. Juni 1972	1-4

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
28. April 1999	12/05/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Joffreau, P-O

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internati es Aktenzeichen
PCT/EP 98/07161

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0648822 A	19-04-1995	CA 2118104 A	15-04-1995
		DE 648822 T	14-03-1996
		ES 2076135 T	01-11-1995
		JP 7247444 A	26-09-1995
WO 8901952 A	09-03-1989	DE 3728720 A	09-03-1989
		EP 0332670 A	20-09-1989
		JP 2501147 T	19-04-1990
DE 2943566 A	07-05-1981	EP 0027857 A	06-05-1981
		JP 1060491 B	22-12-1989
		JP 1715933 C	27-11-1992
		JP 56074110 A	19-06-1981
US 3671295 A	20-06-1972	DE 2120271 A	10-02-1972
		FR 2101421 A	31-03-1972
		ZA 7008677 A	30-08-1972
		FR 2023759 A	21-08-1970