

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. September 2004 (10.09.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/076568 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09D 5/08**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/001829

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. Februar 2004 (25.02.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 08 237.9 25. Februar 2003 (25.02.2003) DE
103 32 744.4 17. Juli 2003 (17.07.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **CHEMETALL GMBH** [DE/DE]; Trakehner Strasse
3, 60487 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DOMES, Heribert**
[DE/DE]; Sudetenstrasse 27, 35789 Weilmünster (DE).
SCHNEIDER, Julia [DE/DE]; Bernardstrasse 39, 63067
Offenbach (DE).

(74) Anwalt: **UPPENA, Franz**; c/o Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Patente, Marken & Lizenzen, 53839 Troisdorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, IT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR COATING METALLIC SURFACES WITH A COMPOSITION THAT IS RICH IN POLYMERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG VON METALLISCHEN OBERFLÄCHEN MIT EINER ZUSAMMENSETZUNG REICH AN POLYMER

(57) Abstract: The invention relates to a method for coating a metallic surface with an aqueous composition for pretreating before applying another coating or for treating said metallic surface. In addition to water, the composition contains: a) at least one hydrolyzable or at least partially hydrolyzed silane; b) at least one metal chelate; c) at least one organic film former, and; d) at least one long-chain alcohol that serves as a film forming aid. The unsoiled, scoured, cleaned and/or pretreated metallic surface is brought into contact with the aqueous composition and a film is formed on the metallic surface, is subsequently dried, compacted in part or completely by film formation and, if necessary, additionally hardened. The dried and, if necessary, additionally hardened film has a layer thickness ranging from 0.01 to 10 µm. The invention also relates to corresponding aqueous compositions.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung einer metallischen Oberfläche mit einer wässrigen Zusammensetzung zur Vorbehandlung vor einer weiteren Beschichtung oder zur Behandlung, bei der die Zusammensetzung neben Wasser a) mindestens ein hydrolisierbares oder zumindest teilweise hydrolysiertes Silan, b) mindestens ein Metallchelate, c) mindestens einen organischen Filmbildner und d) mindestens einem langkettigen Alkohol als Filmbildungshilfsmittel enthält, wobei die saubere, gebeizte, gereinigte oder/und vorbehandelte metallische Oberfläche mit der wässrigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht und ein Film auf der metallischen Oberfläche ausgebildet wird, der anschließend getrocknet wird, teilweise oder gänzlich durch Verfilmen verdichtet wird, und ggf. zusätzlich ausgehärtet wird, wobei der getrocknete und ggf. auch ausgehärtete Film eine Schichtdicke im Bereich von 0,01 bis 10 µm aufweist. Ferner betrifft die Erfindung entsprechende wässrige Zusammensetzungen.

WO 2004/076568 A1

Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen mit einer Zusammensetzung reich an Polymer

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen mit einer Silan sowie Metallchelate und gegebenenfalls organischen Filmbildner enthaltenden wässrigen Zusammensetzung. Ferner be-
5 trifft die Erfindung entsprechende wässrige Zusammensetzungen sowie die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichteten Substrate.

Die bislang am häufigsten eingesetzten Verfahren zur Oberflächenbehandlung bzw. Vorbehandlung vor der Lackierung von Metallen, insbesondere
10 von Metallband, basieren auf dem Einsatz von Chrom(III)- oder/und Chrom(VI)-Verbindungen zusammen mit diversen Zusatzstoffen. Aufgrund der toxikologischen und ökologischen Risiken, die derartige Verfahren mit sich bringen und darüber hinaus aufgrund der absehbaren gesetzlichen Ein-
15 schränkungen bezüglich der Anwendung von Chromat-haltigen Verfahren wird schon seit längerer Zeit nach Alternativen zu diesen Verfahren auf allen Gebieten der Metalloberflächenbehandlung gesucht.

Der Einsatz von Silanen in wässrigen Zusammensetzungen zur Herstellung von Siloxan-reichen korrosionsschützenden Beschichtungen ist grundsätz-
20 lich bekannt. Diese Beschichtungen haben sich bewährt, jedoch sind die Verfahren zur Beschichtung mit einer vorwiegend Silan enthaltenden wässrigen Zusammensetzung teilweise schwierig anzuwenden. Nicht immer wird diese Beschichtung mit optimalen Eigenschaften ausgebildet. Außerdem kann es Probleme geben, die sehr dünnen transparenten Silanbeschichtun-
25 gen auf dem metallischen Untergrund sowie deren Fehlstellen mit bloßem Auge oder mit optischen Hilfsmitteln ausreichend charakterisieren zu können. Der Korrosionsschutz und die Lackhaftung der gebildeten Siloxan-reichen Beschichtungen sind oft, aber nicht immer hoch, aber teilweise auch

bei geeigneter Applikation für bestimmte Anwendungen nicht ausreichend hoch.

- Bei der Gestaltung Silan-haltiger wässriger Zusammensetzungen hat sich außerdem eine kleine bzw. große Zugabemenge an mindestens einer Komponente ausgewählt aus der Gruppe von Monomeren, Oligomeren und Polymeren bewährt. Bei derartigen Zusammensetzungen ist die Art und Menge der Silan-Zugabe teilweise von entscheidender Bedeutung für den Erfolg. Üblicherweise sind jedoch die Zugabemengen an Silan hierzu vergleichsweise gering - meistens nur bis zu 5 Gew.-% - und wirken dann als „coupling agent“, wobei die haftvermittelnde Wirkung insbesondere zwischen metallischem Substrat und Lack und ggf. zwischen Pigment und organischen Lackbestandteilen vorherrschen sollte, aber untergeordnet teilweise auch eine geringe vernetzende Wirkung auftreten kann. Vorwiegend werden Silan-Zusätze zu thermisch härtbaren Harzsystemen zugegeben.
- 15 Darüber hinaus sind auch Harzgemische bekannt, bei denen Harze mit anorganischen Säuren abgemischt werden, um auf diese Weise auch einen Beizangriff und somit einen besseren Kontakt der Harzschicht direkt mit der metallischen Oberfläche zu erzielen. Diese Zusammensetzungen haben den Nachteil, dass aufgrund des Beizangriffes während des Kontaktierens der
- 20 Behandlungsflüssigkeit (Dispersion) zum Substrat eine Kontamination eintritt. Dies führt zur Anreicherung von Metallen in der Behandlungsflüssigkeit und dadurch bedingt zur permanenten Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Behandlungsflüssigkeit, wodurch der Korrosionsschutz signifikant beeinträchtigt wird. Diese Metalle werden durch den Beizangriff
- 25 aus der metallischen Oberfläche der zu behandelnden Substrate herausgelöst.

Ein weiterer Nachteil besteht darin, dass sich speziell bei Aluminium bzw. bei Aluminium-enthaltenden Legierungen die Oberflächen dunkel, u.U. dunkelgrau bis anthrazitfarben verfärben können. Die dunkel verfärbten Metall-

oberflächen sind für dekorative Anwendungen nicht einsetzbar, da die Verfärbung selbst aus ästhetischen Gründen unerwünscht ist. Die Dunkelfärbung ist je nach der Dicke der Schichtauflage mit unterschiedlicher Intensität sichtbar. Dieser Darkening genannte Effekt sollte möglichst vermieden werden.

DE-A-198 14 605 beschreibt ein Versiegelungsmittel für metallische Oberflächen, das neben mindestens einem Lösemittel mindestens ein Silanderivat und kolloidale Kieselsäure oder/und kolloidales Silicat enthält. Bei den Beispielen liegt der Gehalt an Silan(en) bei 20 Gew.-% (etwa 200 g/L) und an Kieselsol bzw. Silicat im Bereich von 10 bis 40 Gew.-%. Ein angedeuteter Zusatz an Wachs zur Verminderung der Reibungszahl oder an organischem Bindemittel als Netzmittel wie z.B. Polypropylen, Polyethylen, Polyethylenoxid oder modifiziertem Polysiloxan oder aus anderen, nicht angeführten Gründen mit nicht weiter genannten Bindemitteln wurde bei den Beispielen nicht eingesetzt. Die Beispiele führen über die Silane hinaus keine polymeren Substanzen auf.

DE-A1-41 38 218 lehrt eine organofunktionelles Polysiloxan sowie Titansäureester oder/und Titanchelat enthaltende Lösung zur Verwendung als Nachtauchmittel von chromatierten oder passivierten Zink-haltigen Schichten auf Stahlteilen.

US 5,053,081 bezieht sich auf ein Verfahren zur Beschichtung einer bereits z.B. mit einer Phosphatschicht vorbehandelten metallischen Oberfläche mit einer Nachspüllösung auf Basis eines Gehalts an 3-Aminopropyltriethoxysilan und einem im Vergleich hierzu deutlich geringeren Gehalt an Titanchelat hergestellt mit Tetraalkyltitanat, beta-Diketon und Alkanolamin.

DE-A1-101 49 148 beschreibt wässrige Beschichtungszusammensetzungen auf Basis von organischem Filmbildner, feinen anorganischen Partikeln sowie Gleitmittel oder/und organischem Korrosionsinhibitor, die trotz Abwe-

senheit von Chromverbindungen hervorragende Ergebnisse der Korrosionsbeständigkeit, Haftfestigkeit und Umformbarkeit unter anderem auf Galvalume®-Stahlblechen erbrachten, aber trotzdem noch eine unzureichende Korrosionsbeständigkeit eines organischen Films von etwa 1 µm Schichtdicke

5 auf feuerverzinkten, elektrolytisch verzinkten, Galvalume®-beschichteten oder Galfan®-beschichteten metallischen Bändern zeigten, also auf metallischen Oberflächen, die schwierig vor Korrosion zu schützen sind. Die Zusammensetzungen, ihre Bestandteile sowie die Eigenschaften der Rohstoffe und Beschichtungen dieser Publikation werden ausdrücklich in diese An-

10 meldung einbezogen.

Aufgabe der Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und insbesondere ein Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen vorzuschlagen, das auch für hohe Beschichtungsgeschwindigkeiten, wie sie für metallische Bänder genutzt werden, geeignet ist,

15 das weitgehend oder gänzlich frei von Chrom(VI)-Verbindungen anwendbar ist, das möglichst auch frei von anorganischen und organischen Säuren ist und das möglichst einfach großtechnisch einsetzbar ist. Insbesondere ist es die Aufgabe, die Korrosionsbeständigkeit von chromatfreien organischen Beschichtungen von weniger als 10 µm und insbesondere von weniger als 3

20 µm Trockenfilmdicke so zu steigern, dass auch Beschichtungen auf feuerverzinkten, elektrolytisch verzinkten oder Galfan®-beschichteten metallischen Bändern eine den chromathaltigen organischen Beschichtungen gleichwertigen Korrosionsschutz erfahren.

Es wurde überraschend gefunden, dass der Zusatz von mindestens einem

25 Chelat, insbesondere von einem Titan- oder/und Zirkoniumchelate, zu einer Silan-enthaltenden wässrigen Zusammensetzung die Korrosionsbeständigkeit, aber auch die Lackhaftung des daraus gebildeten Films signifikant verbessert. Hierbei kann üblicherweise auch der Zusatz eines organischen Korrosionsinhibitors - außer bei der Beschichtung von blankem Stahl - entfallen.

Es wurde außerdem überraschend gefunden, dass die Korrosionsbeständigkeit des aus der wässrigen, mindestens ein Silan, aber kein organisches Polymer enthaltenden Zusammensetzung gebildeten Films noch sehr deutlich verbessert werden konnte, wenn noch mindestens ein Chelat, insbesondere ein Titan- oder/und Zirkoniumchelate, zugesetzt wird.

- Die Aufgabe wird gelöst mit einem Verfahren zur Beschichtung einer metallischen Oberfläche, insbesondere von Aluminium, Eisen, Kupfer, Magnesium, Nickel, Titan, Zinn, Zink oder Aluminium, Eisen, Kupfer, Magnesium, Nickel, Titan, Zinn oder/und Zink enthaltenden Legierungen, mit einer wässrigen Zusammensetzung, die weitgehend oder gänzlich von Chrom(VI)-Verbindungen frei sein kann, zur Vorbehandlung vor einer weiteren Beschichtung oder zur Behandlung, bei der der zu beschichtende Körper ggf. - insbesondere ein Band oder Bandabschnitt - nach der Beschichtung umgeformt wird, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Zusammensetzung neben Wasser
- a) mindestens ein hydrolisierbares oder zumindest teilweise hydrolysiertes Silan,
 - b) mindestens ein Metallchelate,
 - c) mindestens einen organischen Filmbildner, der mindestens ein wasserlösliches oder wasserdispergiertes organisches Polymer oder/und Copolymer mit einer Säurezahl im Bereich von 3 bis 250 aufweist und wobei der Gehalt an organischem Filmbildner bezogen auf den Feststoffgehalt der Zusammensetzung bei > 45 Gew.-% liegt, und
 - d) mindestens einen langkettigen Alkohol als Filmbildungshilfsmittel enthält,

wobei die saubere, gebeizte, gereinigte oder/und vorbehandelte metallische Oberfläche mit der wässrigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht und ein Film auf der metallischen Oberfläche ausgebildet wird, der anschließend getrocknet wird, teilweise oder gänzlich durch Verfilmen verdichtet wird –
5 wobei er härtet, und ggf. zusätzlich ausgehärtet wird,

wobei der getrocknete und ggf. auch ausgehärtete Film eine Schichtdicke im Bereich von 0,01 bis 10 µm aufweist, bestimmt durch Ablösen einer definierten Fläche des gehärteten Films und Auswiegen oder durch Bestimmung des Siliciumgehalts der Beschichtung z.B. mit Röntgenfluoreszenzanalyse
10 und entsprechende Umrechnung.

Die Aufgabe wird außerdem gelöst mit einer wässrigen Zusammensetzung zur Vorbehandlung einer metallischen Oberfläche vor einer weiteren Beschichtung oder zur Behandlung jener Oberfläche, die dadurch gekennzeichnet ist, dass die Zusammensetzung neben Wasser

- 15 a) mindestens ein hydrolisierbares oder zumindest teilweise hydrolisiertes Silan,
- b) mindestens ein Metallchelate,
- c) mindestens einen organischen Filmbildner, der mindestens ein wasserlösliches oder wasserdispergiertes organisches Polymer oder/und
20 Copolymer mit einer Säurezahl im Bereich von 3 bis 250 und
- d) mindestens einen langkettigen Alkohol als Filmbildungshilfsmittel enthält.

Vorzugsweise liegt das Mengenverhältnis von a) zu b) jeweils einschließlich der hieraus entstehenden Reaktionsprodukte im Bereich von 0,1 : 1 bis 10 :
25 1, besonders bevorzugt im Mengenverhältnis von 0,2 : 1 bis 8 : 1, ganz besonders bevorzugt im Mengenverhältnis von 0,3 : 1 bis 7 : 1, insbesondere

etwa bei 0,4 : 1, 0,6 : 1, 0,8 : 1, 1 : 1, 1,2 : 1, 1,6 : 1, 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1, 5 : 1 oder 6 : 1.

Besonders bevorzugt sind jeweils Mengen an Silan(en) und Chelat(en) jeweils einschließlich der hieraus entstehenden Reaktionsprodukte unabhängig voneinander von 0,05 bis 5 Gew.-% bezogen auf den Naßfilm, ganz besonders bevorzugt jeweils unabhängig voneinander Mengen von 0,08 bis 4 Gew.-%, insbesondere etwa jeweils unabhängig voneinander Mengen von 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 0,8, 1, 1,5, 2, 2,5, 3 oder 3,5 Gew.-%.

Besonders bevorzugt sind jeweils Mengen an Silan(en) und Chelat(en) jeweils einschließlich der hieraus entstehenden Reaktionsprodukte unabhängig voneinander von 0,2 bis 15 Gew.-% bezogen auf den Feststoffgehalt, ganz besonders bevorzugt jeweils unabhängig voneinander Mengen von 0,3 bis 11 Gew.-%, insbesondere etwa jeweils unabhängig voneinander Mengen von 0,5, 0,8, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5, 5,5, 6, 6,5, 7, 7,5, 8, 8,5, 9, 9,5, 10 oder 10,5 Gew.-%.

Vorzugsweise wird mindestens ein Silan ausgewählt, das mit Wasser kompatibel ist, d.h. dass das mindestens eine Silan bzw. ggf. seine Hydrolyse- und Kondensationsprodukte störungsfrei mit den Komponenten der wässrigen Zusammensetzung mischbar sind und über mehrere Wochen haltbar sind und dass es einen fehlerfreien Naßfilm und Trockenfilm auszubilden gestattet, der insbesondere geschlossen, gleichmäßig und frei von Kratern ist. Insbesondere wird mindestens ein Silan ausgewählt, das eine hohe Korrosionsbeständigkeit insbesondere in Kombination mit dem ausgewählten mindestens einen Chelat ermöglicht.

Vorzugsweise wird mindestens ein Chelat ausgewählt, das sich über mehrere Wochen Dauer stabil in wässrigen Dispersionen in Gegenwart der übrigen Komponenten der wässrigen Zusammensetzung verhält und das eine hohe Korrosionsbeständigkeit ermöglicht. Außerdem ist es vorteilhaft, wenn

sowohl das mindestens eine Silan, als auch das mindestens eine Chelat einerseits mit der vorgesehenen metallischen Oberfläche, die hiermit kontaktiert werden soll, chemisch anbinden kann und ggf. ebenfalls zu dem nachträglich aufzubringenden Lack chemisch anbinden kann. Das mindestens
5 eine Metallchelate ist insbesondere eines von Al, B, Ca, Fe, Hf, La, Mg, Mn, Si, Ti, Y, Zn, Zr oder/und mindestens einem Lanthanid wie Ce oder wie einem Ce-haltigen Lanthanidengemisch, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe von Al, Hf, Mn, Si, Ti, Y und Zr.

Vorzugsweise weisen die Konzentrate der vorwiegend Silan und Chelat enthaltenden wässrigen Zusammensetzungen sowie der Teilkomponenten als
10 Ausgangsprodukt für Polymer-haltige Zusammensetzungen einen Wassergehalt im Bereich von 20 bis 85 Gew.-% auf, insbesondere von 30 bis 80 Gew.-%. Vorzugsweise weisen die Konzentrate das mindestens eine Silan einschließlich der hieraus entstehenden Reaktionsprodukte in einem Gehalt
15 im Bereich von 1 bis 60 Gew.-% auf, besonders bevorzugt im Bereich von 3 bis 45 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 6 bis 35 Gew.-%, vor allem im Bereich von 8 bis 32 Gew.-%, insbesondere von etwa 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30 oder 32,5 Gew.-%, und das mindestens eine Chelat ggf. einschließlich der hieraus entstehenden Reaktionsprodukte
20 im Bereich von 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 3 bis 30 Gew.-%, vor allem im Bereich von 5 bis 25 Gew.-%, insbesondere von etwa 7,5, 10, 12, 14, 16, 18, 20 oder 22,5 Gew.-%.

Vorzugsweise weisen die Badzusammensetzungen der vorwiegend Silan und Chelat enthaltenden wässrigen Zusammensetzungen einen Wassergehalt im Bereich von 80 bis 99,9 Gew.-% auf, vorzugsweise im Bereich von
25 90 bis 99,8 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 94 bis 99,7 Gew.-%, vor allem im Bereich von 96 bis 99,6 Gew.-%, insbesondere von etwa 95, 95,5, 96, 96,5, 97, 97,5, 97,9, 98,2, 98,5, 98,8, 99,1 oder 99,4 Gew.-%.

Vorzugsweise weisen die Badzusammensetzungen das mindestens eine Silan einschließlich der hieraus entstehenden Reaktionsprodukte in einem Gehalt im Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-% auf, besonders bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 7 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%, vor allem im Bereich von 0,2 bis 4 Gew.-%, insbesondere von etwa 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, 2,0, 2,1, 2,2, 2,4, 2,6, 2,8, 3,0, 3,2, 3,4, 3,6 oder 3,8 Gew.-%, und das mindestens eine Chelat einschließlich der ggf. hieraus entstehenden Reaktionsprodukte im Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-% auf, besonders bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 7 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%, vor allem im Bereich von 0,2 bis 4 Gew.-%, insbesondere von etwa 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,6, 1,8, 2,0, 2,2, 2,4, 2,6, 2,8, 3,0, 3,2, 3,4, 3,6 oder 3,8 Gew.-%.

Vorzugsweise machen die Gehalte des mindestens einen Silans und des mindestens einen Chelats jeweils einschließlich der hieraus entstehenden Reaktionsprodukte, insbesondere solchen von Titan, Hafnium oder/und Zirkonium, mindestens 20 Gew.-%, insbesondere mindestens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, vor allem jeweils mindestens 60, 70, 80, 90, 94, 95, 96, 97, 98 oder 99 Gew.-% der Feststoffgehalte dieser Zusammensetzung aus. Besonders bevorzugt besteht diese Zusammensetzung im wesentlichen aus Wasser, jeweils mindestens einem Silan oder/und deren Reaktionsprodukten, mindestens einem Chelat ggf. einschließlich der hieraus entstehenden Reaktionsprodukte sowie gegebenenfalls Gehalten von Substanzen ausgewählt aus der Gruppe von Alkoholen, Säuren wie Carbon- und Fettsäuren wie Essigsäure oder/und Mineralsäuren und anderen pH-Wert beeinflussenden Substanzen wie Ammoniak bzw. Additiven und Verunreinigungen. Der Gesamtgehalt an weiteren Verbindungen einschließlich Additiven neben Silan und Chelat beträgt üblicherweise bis zu 20 Gew.-% des Feststoffgehalts an Silan und Chelat, vorzugsweise bis zu 15 Gew.-%, besonders bevorzugt

bis zu 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt bis zu 5 Gew.-%, vor allem bis zu 1 oder 2 Gew.-%.

- Obwohl das Verhältnis des mindestens einen Silans einschließlich der hieraus entstehenden Reaktionsprodukte zum mindestens einen Chelat ggf. einschließlich der hieraus entstehenden Reaktionsprodukte vorzugsweise im Bereich von 0,8 : 1 bis 1,2 : 1 liegen kann, ist es überraschend deutlich geworden, dass dieses Verhältnis auch insbesondere im Bereich von 0,2 : 1 bis 0,5 : 1 oder bei 2 : 1 bis 5 : 1 liegen kann, da es in bestimmten Situationen dort ein Optimum geben kann.
- 10 Der pH-Wert dieser Badzusammensetzung kann insbesondere im Bereich von 3 bis 9,5 liegen, vorzugsweise im Bereich von 3,5 bis 9, insbesondere im Bereich von 4 bis 8,8. Zur Einstellung des pH-Werts kann u.a. ein Zusatz einer schwachen Säure oder einer verdünnten starken Säure bzw. ein Säuregemisch zugesetzt werden. Insbesondere kann mindestens eine Säure wie
- 15 Carbon- oder Fettsäuren wie Essigsäure oder/und Mineralsäuren und anderen pH-Wert beeinflussenden Substanzen wie Ammoniak verwendet werden. Die Badzusammensetzung kann teilweise bis zu pH-Werten um etwa 3,5 hinunter durch Säurezusatz eingestellt werden, wenn das chemische System den gewählten pH-Wert verträgt und stabil bleibt. Wenn jedoch die Säure
- 20 nur zur Neutralisierung zugesetzt wird, wird kein oder nahezu kein Beizangriff erfolgen. Vorzugsweise kann auch ein Lösemittel wie ein Alkohol zur Stabilisierung des Silans zugesetzt werden.

- Die mit diesen Badzusammensetzungen ausgebildeten Beschichtungen weisen typischerweise eine Schichtdicke im Bereich von 0,01 bis 1 µm oder bis
- 25 0,6 µm, meistens von 0,015 bis 0,25 µm auf.

- Der Zusatz des mindestens einen Silans a) bietet den Vorteil, dass Haftbrücken zwischen dem Substrat und dem getrockneten Schutzfilm sowie zu möglicherweise nachträglich aufgetragenen Lackschichten oder/und Kunststoffbeschichtungen entstehen, wodurch auch eine verbesserte Lackhaftung erzielt wird. Ein weiterer Vorteil ist, dass geeignete Silane/Siloxane haftbrückenähnliche Vernetzungen innerhalb des getrockneten Schutzfilmes erzeugen, die die Festigkeit oder/und die Flexibilität des Beschichtungsverbundes sowie die Haftung zum Substrat wesentlich verbessern, wodurch bei vielen Lacksystemen eine verbesserte Haftung erzielt wird.
- 10 Vorzugsweise enthält die wässrige Zusammensetzung, die vorwiegend Chelat und Silan oder vorwiegend Kunstharz und daneben Chelat und Silan enthalten, jeweils mindestens ein Acyloxysilan, ein Alkoxysilan, ein Silan mit mindestens einer Aminogruppe wie ein Aminoalkylsilan, ein Silan mit mindestens einer Bernsteinsäuregruppe oder/und Bernsteinsäureanhydridgruppe,
- 15 ein Bis-Silyl-Silan, ein Silan mit mindestens einer Epoxygruppe wie ein Glycidoxysilan, ein (Meth)acrylato-Silan, ein Multi-Silyl-Silan, ein Ureidosilan, ein Vinylsilan oder/und mindestens ein Silanol oder/und mindestens ein Siloxan von chemisch entsprechender Zusammensetzung wie die zuvor genannten Silane enthalten ist. Die Reaktionsprodukte der Silane sind grundsätzlich in solchen Systemen bekannt und werden deswegen nicht im einzelnen genannt. Sie werden deswegen im folgenden auch nicht weiter angesprochen, sondern sind unter dem Begriff „Silan(e)“ umfaßt.
- 20

Es kann z.B. mindestens ein Silan im Gemisch mit einem Gehalt an mindestens einem Alkohol wie Äthanol, Methanol oder/und Propanol von oft bis zu

25 8 Gew.-% bezogen auf den Silan-Gehalt enthalten sein, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 1 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt bis zu 0,5 Gew.-%. Insbesondere kann z.B. mindestens ein Silan in dem Gemisch enthalten sein ausgewählt aus mindestens einem Amino-Silan wie z.B. Bis-Amino-Silan ohne oder mit mindestens einem Alkoxy-Silan wie

z.B. Trialkoxy-Silyl-Propyl-Tetrasulfan oder mindestens ein Vinylsilan und mindestens ein Bis-Silyl-Aminosilan oder mindestens ein Bis-Silyl-Polyschwefelsilan und/oder mindestens ein Bis-Silyl-Aminosilan oder mindestens ein Aminosilan und mindestens ein Multi-Silyl-funktionelles Silan. Bevorzugt sind insbesondere solche Silane/Siloxane, die eine Kettenlänge im Bereich von 2 bis 5 C-Atomen aufweisen und eine funktionelle Gruppe aufweisen, die zur Reaktion mit Polymeren geeignet ist.

Vorzugsweise enthält die wässrige Zusammensetzung mindestens ein Silan ausgewählt aus der Gruppe von

- | | |
|----|--|
| 10 | Glycidoxyalkyltrialkoxysilan,
Methacryloxyalkyltrialkoxysilan,
(Trialkoxysilyl)alkylbernsteinsäuresilan,
Aminoalkylaminoalkylalkyldialkoxysilan,
(Epoxy cycloalkyl)alkyltrialkoxysilan, |
| 15 | Bis-(trialkoxysilylalkyl)amin,
Bis-(trialkoxysilyl)ethan,
(Epoxyalkyl)trialkoxysilan,
Aminoalkyltrialkoxysilan,
Ureidoalkyltrialkoxysilan, |
| 20 | N-(trialkoxysilylalkyl)alkylendiamin,
N-(aminoalkyl)aminoalkyltrialkoxysilan,
N-(trialkoxysilylalkyl)dialkylentriamin,
Poly(aminoalkyl)alkyldialkoxysilan,
Tris(trialkoxysilyl)alkylisocyanurat, |
| 25 | Ureidoalkyltrialkoxysilan und
Acetoxysilan. |

Vorzugsweise enthält die wässrige Zusammensetzung mindestens ein Silan ausgewählt aus der Gruppe von

- 3-Glycidoxypropyltriethoxysilan,
3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan,
3-Methacryloxypropyltriethoxysilan,
3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan,
5 3-(Triethoxysilyl)propylbernsteinsäuresilan,
Aminoethylaminopropylmethyldiethoxysilan,
Aminoethylaminopropylmethyldimethoxysilan,
Beta-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyltriethoxysilan,
Beta-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilan,
10 Beta-(3,4-Epoxycyclohexyl)methyltriethoxysilan,
Beta-(3,4-Epoxycyclohexyl)methyltrimethoxysilan,
Gamma-(3,4-Epoxycyclohexyl)propyltriethoxysilan,
Gamma-(3,4-Epoxycyclohexyl)propyltrimethoxysilan,
Bis(triethoxysilylpropyl)amin,
15 Bis(trimethoxysilylpropyl)amin,
(3,4-Epoxybutyl)triethoxysilan,
(3,4-Epoxybutyl)trimethoxysilan,
Gamma-Aminopropyltriethoxysilan,
Gamma-Aminopropyltrimethoxysilan,
20 Gamma-Ureidopropyltrialkoxysilan,
N-(3-(trimethoxysilyl)propyl)ethylendiamin,
N-beta-(aminoethyl)-gamma-aminopropyltriethoxysilan,
N-beta-(aminoethyl)-gamma-aminopropyltrimethoxysilan,
N-(gamma-triethoxysilylpropyl)diethylentriamin,
25 N-(gamma-trimethoxysilylpropyl)diethylentriamin,
N-(gamma-triethoxysilylpropyl)dimethylentriamin,
N-(gamma-trimethoxysilylpropyl)dimethylentriamin,
Poly(aminoalkyl)ethyldialkoxysilan,
Poly(aminoalkyl)methyldialkoxysilan,
30 Tris(3-(triethoxysilyl)propyl)isocyanurat

Tris(3-(trimethoxysilyl)propyl)isocyanurat und
Vinyltriacetoxysilan.

Die in der wässrigen Zusammensetzung (Konzentrat bzw. Bad) enthaltenen Silane sind Monomere, Oligomere, Polymere, Copolymere oder/und Reaktionsprodukte mit weiteren Komponenten aufgrund Hydrolysereaktionen, Kondensationsreaktionen oder/und weiteren Reaktionen. Die Reaktionen erfolgen vor allem in der Lösung, beim Trocknen bzw. gegebenenfalls Härten der Beschichtung. Der Begriff „Silan“ im Sinne dieser Anmeldung wird hierbei für Silane, Silanole, Siloxane, Polysiloxane und deren Reaktionsprodukte bzw. Derivate benutzt, die oft „Silan“-Gemische sind. Aufgrund der oft sehr komplexen chemischen Reaktionen, die hierbei auftreten, und sehr aufwendiger Analysen und Arbeiten können die jeweiligen weiteren Silane bzw. sonstigen Reaktionsprodukte nicht angegeben werden.

Anstelle eines Gehalts an mindestens einem Fluor-freien Silan in dem Gehalt an Silanen kann jedoch dieser Gehalt nur Fluor-haltige Silane aufweisen, zumindest mindestens ein Fluor-haltiges Silan anstelle von Fluor-freien Silanen.

Vorzugsweise ist dann in der wässrigen Zusammensetzung mindestens ein Silan enthalten ausgewählt aus den Fluor-haltigen Silanen: Aus jeweils mindestens einem Acyloxysilan, einem Alkoxysilan, einem Silan mit mindestens einer Aminogruppe wie einem Aminoalkylsilan, einem Silan mit mindestens einer Bernsteinsäuregruppe oder/und Bernsteinsäureanhydridgruppe, einem Bis-Silyl-Silan, einem Silan mit mindestens einer Epoxygruppe wie einem Glycidoxysilan, einem (Meth)acrylato-Silan, einem Multi-Silyl-Silan, einem Ureidosilan, einem Vinylsilan oder/und mindestens einem Silanol oder/und mindestens einem Siloxan bzw. Polysiloxan von chemisch entsprechender Zusammensetzung wie die zuvor genannten Silane, das jeweils mindestens eine Gruppe mit einem oder mit mindestens einem Fluoratom enthält.

Insbesondere enthält die wässrige Zusammensetzung dann mindestens ein Fluoralkoxyalkylsilan, mindestens ein Silan mit 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 oder 13 Fluor-Atome je Silan, mindestens ein perfluoriertes Silan, mindestens ein Mono-Fluorsilan, mindestens ein Fluorsilan auf Basis Ethoxysilan
5 oder/und auf Basis Methoxysilan oder/und mindestens ein Fluorsilan mit mindestens einer funktionellen Gruppe wie z.B. einer Aminogruppe insbesondere als Cokondensat, wie z.B. ein Fluoralkyldialkoxysilan, ein Fluoraminoalkylpropyltrialkoxysilan, ein Fluormethansulfonat, ein Fluorpropylalkyldialkoxysilan, ein Triphenylfluorsilan, ein Trialkoxyluorsilan, ein Trialkylfluorsilan oder/und ein Tridecafluorooctyltrialkoxysilan.
10

Besonders bevorzugt enthält die Zusammensetzung dann mindestens ein Fluor-haltiges Silan, das mindestens zwei Aminogruppen sowie mindestens eine ggf. fluorierte Ethyl- oder/und mindestens eine ggf. fluorierte Methylgruppe enthält.

- 15 Vorzugsweise beträgt der Gehalt an mindestens einem Silan einschließlich der hieraus entstehenden Reaktionsprodukte in der wässrigen Zusammensetzung 0,1 bis 80 g/L, insbesondere 0,2 bis 50 g/L, besonders bevorzugt 0,3 bis 35 g/L, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 20 g/L, vor allem 1 bis 10 g/L.
- 20 Vorzugsweise weisen die Filmbildner-ärmeren oder -reicheren Badzusammensetzungen die Silane einschließlich der hieraus mit anderen Komponenten gegebenenfalls entstehenden Reaktionsprodukte in einem Gehalt im Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-% auf, besonders bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 7 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 5
25 Gew.-%, vor allem im Bereich von 0,2 bis 4 Gew.-%, insbesondere von etwa 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, 2,0, 2,1, 2,2, 2,4, 2,6, 2,8, 3,0, 3,2, 3,4, 3,6 oder 3,8 Gew.-%, und das mindestens eine Chelat einschließlich der gegebenenfalls hieraus entstehenden Reaktionsprodukte im Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-% auf, besonders bevorzugt im Bereich von

0,05 bis 7 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%, vor allem im Bereich von 0,2 bis 4 Gew.-%, insbesondere von etwa 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,6, 1,8, 2,0, 2,2, 2,4, 2,6, 2,8, 3,0, 3,2, 3,4, 3,6 oder 3,8 Gew.-%.

5

Vorzugsweise beträgt der Gehalt an mindestens einem Metallchelat b) ggf. einschließlich der hieraus entstehenden Reaktionsprodukte in der wässrigen Zusammensetzung 0,05 bis 80 g/L, insbesondere 0,1 bis 50 g/L.

Vorzugsweise ist der mindestens eine Metallchelat ausgewählt aus Chelatkomplexen auf Basis von Acetylacetonaten, Acetessigestern, Acetonaten, Alkylendiaminen, Aminen, Lactaten, Carbonsäuren, Citraten oder/und Glykolen.

Vorzugsweise ist der mindestens eine Metallchelat auf Basis von

- | | |
|----|-------------------------------------|
| | Acetylacetonat, |
| 15 | Alkalilactat, |
| | Alkanolamin, |
| | Alkylacetoacetat, |
| | Alkylendiamintetraacetat, |
| | Ammoniumlactat, |
| 20 | Citrat, |
| | Dialkylcitrat, |
| | Dialkylestercitrat, |
| | Dialkylentriamin, |
| | Diisoalkoxybisalkylacetessigester, |
| 25 | Diisopropoxybisalkylacetessigester, |
| | Di-n-alkoxy-bisalkylacetessigester, |
| | Hydroxyalkylendiamintriacetat, |

Trialkanolamin oder/und

Trialkylentetramin.

Diese Metallchelate dienen insbesondere zur Stabilisierung der metallorganischen Verbindung in Wasser sowie der Anbindung an die metallische Oberfläche bzw. zum Lack oder zu einer entsprechenden auflagernden Beschichtung. Sie sind dann besonders geeignet, wenn sie in der wässrigen Zusammensetzung nur eine geringe Reaktivität aufweisen und wenn sie innerhalb der angewendeten Prozeßbedingungen zumindest teilweise zersetzt werden und die Metallionen zur Anbindung oder/und chemischen Reaktion freigegeben werden. Denn wenn sie zu reaktiv sind, dann reagieren die metallorganischen Verbindungen vorzeitig mit anderen chemischen Verbindungen wie Silanen. Vorzugsweise sind die Chelate hydrophil, hydrolysestabil, wasserstabil oder/und stabile Hydrolysate ausbildend. Vorzugsweise wird ein Silan bzw. ein Chelat ausgewählt, das mit Wasser sowie darüber hinaus mit dem gewählten organischen Filmbildner kompatibel ist und das die gleichen Eigenschaften wie zuvor zu dem Silan bzw. Chelat genannt aufweist.

Vorzugsweise liegt das Mengenverhältnis von a) zu b) jeweils einschließlich der hieraus entstehenden Reaktionsprodukte im Bereich von 0,1 : 1 bis 10 : 1, besonders bevorzugt im Mengenverhältnis von 0,2 : 1 bis 8 : 1, ganz besonders bevorzugt im Mengenverhältnis von 0,3 : 1 bis 7 : 1, insbesondere etwa bei 0,4 : 1, 0,6 : 1, 0,8 : 1, 1 : 1, 1,2 : 1, 1,6 : 1, 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1, 5 : 1 oder 6 : 1.

Besonders bevorzugt sind jeweils Mengen an Silan(en) und Chelat(en) jeweils einschließlich der hieraus entstehenden Reaktionsprodukte enthalten Silan(e) und Chelat(e) unabhängig voneinander im Bereich von 0,05 bis 5 Gew.-% bezogen auf den Naßfilm, ganz besonders bevorzugt jeweils unab-

hängig voneinander Mengen von 0,08 bis 4 Gew.-%, insbesondere etwa jeweils unabhängig voneinander Mengen von 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 0,8, 1, 1,5, 2, 2,5, 3 oder 3,5 Gew.-%.

Besonders bevorzugt sind jeweils Mengen an Silan(en) und Chelat(en) jeweils einschließlich der hieraus entstehenden Reaktionsprodukte enthalten
5 Silan(e) und Chelat(e) unabhängig voneinander im Bereich von 0,2 bis 15 Gew.-% bezogen auf Trockensubstanzgehalt, ganz besonders bevorzugt jeweils unabhängig voneinander Mengen von 0,3 bis 11 Gew.-%, insbesondere etwa jeweils unabhängig voneinander Mengen von 0,5, 0,8, 1, 1,5, 2,
10 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5, 5,5, 6, 6,5, 7, 7,5, 8, 8,5, 9, 9,5, 10 oder 10,5 Gew.-%.

Insbesondere bei den Zusammensetzungen mit einem vergleichsweise hohen Filmbildner-Anteil ist ein Mengenverhältnis der Komponenten [a) + b)] : c) jeweils einschließlich der hieraus entstehenden Reaktionsprodukte und bezogen auf den Naßfilm besonders bevorzugt von 1 : 70 oder von 2 : 70 bis
15 20 : 70, ganz besonders bevorzugt im Mengenverhältnis von 3,5 : 70 bis 17 : 70, insbesondere etwa bei 5 : 70, 6 : 70, 7 : 70, 8 : 70, 9 : 70, 10 : 70, 11 : 70, 12 : 70 und 14 : 70. Hierbei kann es bevorzugt sein, dass entweder die Komponente a) zur Komponente b) oder umgekehrt etwa um den Faktor 1,2 bis 4 höhere Werte des Gehalts gegenüber der anderen Komponente ein-
20 nimmt. Besonders bevorzugt ist ein Mengenverhältnis der Komponenten [a) + b)] : c) jeweils einschließlich der hieraus entstehenden Reaktionsprodukte und bezogen auf den Feststoffgehalt von 2 : 70 bis 20 : 70, ganz besonders bevorzugt im Mengenverhältnis von 3,5 : 70 bis 17 : 70, insbesondere etwa bei 5 : 70, 6 : 70, 7 : 70, 8 : 70, 9 : 70, 10 : 70, 11 : 70, 12 : 70 und 14 : 70.

25 Insbesondere bei den Filmbildner-ärmeren Zusammensetzungen kann jedoch das Mengenverhältnis der Komponenten [a) + b)] : c) jeweils einschließlich der hieraus entstehenden Reaktionsprodukte und bezogen auf den Naßfilm besonders bevorzugt liegen im Bereich von $\geq 0,2 : 7$ bzw. bis zu $20 : 7$, ganz besonders bevorzugt im Mengenverhältnis von $\geq 0,5 : 7$ bzw. bis

zu 12 : 7 oder von $\geq 1 : 7$ bzw. bis zu 8 : 7, insbesondere etwa bei 0,4 : 7, 0,6 : 7, 0,8 : 7, 1,2 : 7, 1,5 : 7, 2 : 7, 3 : 7, 4 : 7, 5 : 7, 6 : 7, 7 : 7, 9 : 7, 10 : 7, 11 : 7, 13 : 7, 14 : 7 und 16 : 7. Hierbei kann es bevorzugt sein, dass entweder die Komponente a) zur Komponente b) oder umgekehrt etwa um den

5 Faktor 1,2 bis 4 höhere Werte des Gehalts gegenüber der anderen Komponente einnimmt.

Besonders bevorzugt liegen die Gehalte an Komponente a) einschließlich der hieraus entstehenden Reaktionsprodukte und bezogen auf den Feststoffgehalt im Bereich von 0,4 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im

10 Bereich von 0,8 bis 8 Gew.-%, insbesondere etwa bei 1,2, 1,5, 1,8, 2,1, 2,4, 2,7, 3, 3,3, 3,6, 3,9, 4,2 4,5, 4,8, 5,1, 5,5, 6, 6,5, 7 oder 7,5 Gew.-%.

Besonders bevorzugt liegen die Gehalte an Komponente b) einschließlich der hieraus entstehenden Reaktionsprodukte und bezogen auf den Feststoffgehalt im Bereich von 0,3 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im

15 Bereich von 0,8 bis 8 Gew.-%, insbesondere etwa bei 1,2, 1,5, 1,8, 2,1, 2,4, 2,7, 3, 3,3, 3,6, 3,9, 4,2 4,5, 4,8, 5,1, 5,5, 6, 6,5, 7 oder 7,5 Gew.-%.

Insbesondere bei den Zusammensetzungen mit einem vergleichsweise hohen Filmbildner-Anteil liegen die Gehalte an Komponente c) bezogen auf den Feststoffgehalt besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 95 Gew.-%

20 ganz besonders bevorzugt im Bereich von 30 bis 90 Gew.-%, insbesondere etwa bei 35, 40, 45, 50, 55, 60, 63, 66, 69, 72, 75, 78, 81, 84 oder 87 Gew.-%.

Insbesondere bei den Zusammensetzungen mit einem vergleichsweise hohen Filmbildner-Anteil liegen die Gehalte an Komponente d) – mindestens

25 einem langkettigen Alkohol – bezogen auf den Feststoffgehalt besonders bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 2 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 1 Gew.-%, insbesondere etwa bei 0,12, 0,15, 0,18, 0,21,

0,24, 0,27, 0,30, 0,33, 0,36, 0,39, 0,42 0,45, 0,48, 0,51, 0,55, 0,60, 0,65, 0,7, 0,75, 0,8, 0,9 oder 0,95 Gew.-%.

Der organische Filmbildner c) ist in der wässrigen Zusammensetzung, die
5 als Badzusammensetzung oder/und als Konzentrat dienen kann, vorzugsweise in einem Gehalt von 0,1 bis 980 g/L enthalten, besonders bevorzugt in einem Bereich von 2 bis 600 g/L, ganz besonders bevorzugt von 50 bis 550 g/L, insbesondere von 150 bis 450 g/L. Vorzugsweise werden auf 100 Gewichtsteile Wasser 2 bis 100 Teile des organischen Filmbildners zugegeben,
10 besonders bevorzugt 10 bis 60 Teile, ganz besonders bevorzugt 15 bis 45 Teile. Insbesondere bei den Filmbildner-ärmeren Zusammensetzungen kann jedoch der organische Filmbildner c) in der wässrigen Zusammensetzung, die als Badzusammensetzung oder/und als Konzentrat dienen kann, vorzugsweise in einem Gehalt von $\geq 0,01$ bzw. bis zu 98 g/L enthalten sein, be-
15 sonders bevorzugt in einem Bereich von $\geq 0,1$ bzw. bis zu 60 g/L, ganz besonders bevorzugt von $\geq 0,5$ bzw. bis zu 50 g/L, insbesondere von ≥ 2 bzw. bis zu 45 g/L.

Die höchsten Gehalte an organischem Filmbildner können u.U. insbesondere bei UV-härtenden Systemen ohne oder bei Systemen nur mit geringen
20 flüchtigen Anteilen wie organischen Lösemitteln oder/und Restmonomeren auftreten. Für das erfindungsgemäße Verfahren besonders bevorzugt sind vorwiegend oder allein beim Trocknen verfilmte bzw. ggf. anteilig thermisch-physikalisch gehärtete Beschichtungen. Vorzugsweise umfasst der Begriff Copolymere im Sinne dieser Anmeldung auch Blockcopolymere und Pfropf-
25 copolymere.

Der organische Filmbildner enthält vorzugsweise mindestens einen Anteil an mindestens einem Polymer oder/und mindestens einem Copolymerisat mit

einer Säurezahl im Bereich von 3 bis 120, besonders bevorzugt im Bereich von 3 bis 80, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 4 bis 60.

Der organische Filmbildner enthält vorzugsweise mindestens einen Anteil an mindestens einem Polymer oder/und mindestens einem Copolymerisat mit einer Mindestfilmbildungstemperatur MFT im Bereich von - 10 bis + 99 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 0 bis 90 °C, insbesondere ab 5 °C; ganz besonders vorteilhaft ist es, wenn der organische Filmbildner mindestens zwei insbesondere thermoplastische Polymere oder/und Copolymere zumindest im Anfangsstadium - denn die thermoplastischen Bestandteile können bei der weiteren Behandlung und Reaktion zumindest teilweise ihre thermoplastischen Eigenschaften verlieren oder verringern - enthält, die – soweit eine Mindestfilmbildungstemperatur angegeben werden kann – eine Mindestfilmbildungstemperatur im Bereich von 5 bis 95 °C aufweisen, insbesondere von mindestens 10 °C, wobei mindestens eines dieser Polymere oder/und Copolymere im Vergleich zu mindestens einem zweiten dieser Polymere oder/und Copolymere A) eine Mindestfilmbildungstemperatur aufweist, die um mindestens 20 °C unterschiedlich von der der anderen Komponente ist, B) eine Glasübergangstemperatur aufweist, die um mindestens 20 °C unterschiedlich von der der anderen Komponente ist, oder/und C) einen Schmelzpunkt aufweist, der um mindestens 20 °C unterschiedlich von der der anderen Komponente ist. Vorzugsweise weist die eine dieser mindestens zwei Komponenten eine Filmbildungstemperatur im Bereich von 10 bis 40 °C und die andere eine Filmbildungstemperatur im Bereich von 45 bis 85 °C auf. Langkettige Alkohole können dabei helfen, die Glasübergangstemperaturen zeitweilig abzusenken und ggf. auch etwas aneinander anzugleichen. Nach der Applikation können die langkettigen Alkohole entweichen und hinterlassen dann einen Film mit höherer Glasübergangstemperatur als während der Applikation. Diese getrockneten Filme sind dann nicht zu weich und zu klebrig. Oft liegen die Glasübergangstemperaturen bzw. die

Schmelzpunkte dieser Kunstharze in etwa im Bereich der Filmbildungstemperatur, also meistens im Bereich von 0 bis 110 °C.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform kann ein Gemisch von organischen Filmbildnern eingesetzt werden, bei denen zumindest ein Teil der
5 Filmbildner eine Glasübergangstemperatur T_g von im wesentlichen gleichen oder/und ähnlichem T_g aufweist. Besonders bevorzugt ist es dabei, dass mindestens ein Teil der organischen Filmbildner eine Glasübergangstemperatur T_g im Bereich von 10 bis 70 °C, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 15 bis 65 °C, insbesondere im Bereich von 20 bis 60 °C aufweist. Der
10 organische Filmbildner enthält dann vorzugsweise mindestens einen Anteil an mindestens einem Polymer oder/und mindestens einem Copolymerisat mit einer Mindestfilmbildungstemperatur MFT im Bereich von - 10 bis + 99 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 0 bis 90 °C, insbesondere ab 5 °C oder ab 10 °C. Hierbei ist es besonders bevorzugt, dass mindestens zwei,
15 wenn nicht sogar alle organischen Filmbildner eine Mindestfilmbildungstemperatur in einem dieser Temperaturbereiche aufweisen – soweit eine Mindestfilmbildungstemperatur angegeben werden kann.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn alle organischen Filmbildner bei der Trocknung verfilmen. Besonders bevorzugt ist es, wenn der wässrigen Zusammensetzung Kunstharze zugesetzt werden, die zu mindestens 80 Gew.-% thermoplastische Eigenschaften aufweisen, insbesondere zu mindestens
20 90 Gew.-%.

Vorzugsweise wird der organische Filmbildner gebildet aus mindestens einer Komponente in der Form von jeweils mindestens einer Lösung, Dispersion,
25 Emulsion, Mikroemulsion oder/und Suspension, die der wässrigen Zusammensetzung zugesetzt wird. Der Begriff Dispersion umfaßt hierbei auch die Unterbegriffe Emulsion, Lösung, Mikroemulsion und Suspension.

Die Säurezahl der Kunstharze beträgt bevorzugt 3 bis 100, besonders bevorzugt 3 bis 60 oder 4 bis 50. Insbesondere werden der wässrigen Zusammensetzung Copolymerisate mit einer Säurezahl im Bereich von 3 bis 50 zugesetzt. Gegebenenfalls sind die zuzusetzenden Komponenten des organischen Filmbildners bereits teilweise neutralisiert. Der organische Filmbildner kann vorzugsweise einen Anteil an mindestens einem Copolymerisat mit einer Säurezahl im Bereich von 3 bis 80 enthalten, insbesondere zu mindestens 50 Gew.-% der zugesetzten Kunstharze. In einem hohen Bereich der Säurezahl ist es üblicherweise nicht notwendig, einen Filmbildner kationisch, anionisch oder/und sterisch zu stabilisieren. Bei einer geringen Säurezahl ist jedoch eine solche Stabilisierung oft notwendig. Dann ist es vorteilhaft, bereits (teil-)stabilisierte Kunstharze bzw. deren Gemische einzusetzen.

Die wässrige Zusammensetzung enthält vorzugsweise mindestens ein Kunstharz wie organisches Polymer, Copolymer oder/und deren Mischung, insbesondere ein Kunstharz auf Basis Acrylat, Ethylen, Polyester, Polyurethan, Siliconpolyester, Epoxid, Phenol, Styrol, Melamin-Formaldehyd, Harnstoff-Formaldehyd oder/und Vinyl. Der organische Filmbildner kann vorzugsweise ein Kunstharzgemisch aus mindestens einem Polymer oder/und mindestens einem Copolymerisat sein, das jeweils unabhängig voneinander einen Gehalt an Kunstharz auf Basis Acrylat, Epoxid, Ethylen, Harnstoff-Formaldehyd, Phenol, Polyester, Polyurethan, Styrol, Styrolbutadien oder/und Vinyl enthält. Hierbei kann es sich auch um ein kationisch, anionisch oder/und sterisch stabilisiertes Kunstharz bzw. Polymer oder/und deren Dispersion oder sogar deren Lösung handeln. Der Begriff Acrylat im Sinne dieser Anmeldung schließt Acrylsäureester, Polyacrylsäure, Methacrylsäureester und Methacrylat ein.

Der organische Filmbildner kann vorzugsweise mindestens eine Komponente auf der Basis von

Acryl-Polyester-Polyurethan-Copolymerisat,

- Acryl-Polyester-Polyurethan-Styrol-Copolymerisat,
Acrylsäureester,
Acrylsäureester-Methacrylsäureester, ggf. mit freien Säuren
oder/und Acrylnitril,
5 Ethylen-Acryl-Gemisch,
Ethylen-Acryl-Copolymerisat,
Ethylen-Acryl-Polyester-Copolymerisat,
Ethylen-Acryl-Polyurethan-Copolymerisat,
Ethylen-Acryl-Polyester-Polyurethan-Copolymerisat,
10 Ethylen-Acryl-Polyester-Polyurethan-Styrol-Copolymerisat,
Ethylen-Acryl-Styrol-Copolymerisat,
Polyesterharzen mit freien Carboxylgruppen kombiniert mit
Melamin-Formaldehydharzen,
einem Kunstharzgemisch oder/und Copolymerisat auf der Basis
15 von Acrylat und Styrol,
einem Kunstharzgemisch oder/und Copolymerisat auf der Basis
von Styrolbutadien,
einem Kunstharzgemisch oder/und Copolymerisat von Acrylat
und Epoxid,
20 auf der Basis von einem Acryl-modifizierten Carboxylgruppen-
haltigen Polyester zusammen mit Melamin-Formaldehyd und
Ethylen-Acryl-Copolymerisat,
Polycarbonat-Polyurethan,
Polyester-Polyurethan,
25 Styrol,
Styrol-Vinylacetat,
Vinylacetat,
Vinylester oder/und
Vinylether enthalten.

Der organische Filmbildner kann aber auch vorzugsweise als Kunstharz einen Gehalt an organischem Polymer, Copolymer oder/und deren Mischungen auf der Basis von Polyethylenimin, Polyvinylalkohol, Polyvinylphenol, Polyvinylpyrrolidon oder/und Polyasparaginsäure, insbesondere Copolymere mit einer Phosphor enthaltenden Vinylverbindung, enthalten. Vorzugsweise wird der wässrigen Zusammensetzung auch ein leitfähiges Polymer zugesetzt.

Ganz besonders bevorzugt ist ein Kunstharz auf Basis Acrylat oder auf Basis Ethylen-Acrylsäure mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 60 bis 95 °C oder ein Kunstharz mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 20 bis 160 °C, insbesondere im Bereich von 60 bis 120 °C.

Vorzugsweise kann mindestens 30 Gew.-% des zugesetzten organischen Filmbildners aus verfilmbaren thermoplastischen Harzen bestehen, besonders bevorzugt zu mindestens 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 70 Gew.-%, vor allem zu mindestens 90 oder zu mindestens 95 Gew.-%. Daneben kann der organische Filmbildner auch Gehalte, unter Umständen Restgehalte, an jeweils mindestens einem Monomer, Oligomer, Emulgator, weiteren Additiv für Dispersionen, einen Härter, Photoinitiator oder/und einer kationisch polymerisierbaren Substanz enthalten. Der Gehalt an Monomer, Oligomer, Emulgator und weiterem Additiv für Dispersionen beträgt meistens weniger als 5 Gew.-%, oft weniger als 2 Gew.-%, evtl. weniger als 1 Gew.-%. Die Zusammensetzung von Härtern und entsprechend dann ggf. auch zugesetzten vernetzbaren Stoffen sowie die entsprechenden Maßnahmen hierzu sind grundsätzlich bekannt.

Vorzugsweise können die Molekulargewichte der zugesetzten Kunstharze im Bereich von mindestens 1000 u, besonders bevorzugt von mindestens 5000 u, ganz besonders bevorzugt von 20.000 bis 200.000 u liegen. Vorzugsweise weisen die einzelnen thermoplastischen Komponenten des organischen

Filmbildners, die der wässrigen Zusammensetzung zugesetzt werden, Molekulargewichte im Bereich von 20.000 bis 200.000 u auf, insbesondere im Bereich von 50.000 bis 150.000 u.

Vorzugsweise kann der organische Filmbildner aus mindestens 40 Gew.-%
5 hochmolekularen Polymeren bestehen, besonders bevorzugt aus mindestens 55 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt aus mindestens 70 Gew.-%, vor allem aus mindestens 85 Gew.-%, insbesondere aus mindestens 95 Gew.-%. Insbesondere wenn mindestens 85 Gew.-% des organischen Filmbildners aus hochmolekularen Polymeren besteht, ist es meistens nicht erforderlich,
10 Härter wie Isocyanate oder Photoinitiatoren wie Benzophenone zur thermischen oder radikalischen Vernetzung sowie entsprechend vernetzbare Kunstharze zuzusetzen, um die hervorragenden Eigenschaften der erfindungsgemäßen Beschichtung zu erzielen. Denn es gelingt dann, durch das Verfilmen einen geschlossenen, festen, hochwertigen Film auszubilden,
15 ohne eine Vernetzung auszuführen.

Beim Verfilmen, das insbesondere beim Trocknen erfolgt, lagern sich die organischen Mikropartikel aneinander und verdichten sich zu einem geschlossenen porenfreien Film, wenn die Auswahl der Polymere und Filmbildungshilfsmittel geeignet ist und unter geeigneten Bedingungen gearbeitet
20 wird. Der Fachmann ist mit diesen Substanzklassen und Arbeitsbedingungen grundsätzlich vertraut. Dass dieser Film trotz einer so geringen Schichtdicke vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 3 μm außerordentlich hochwertige Eigenschaften aufweisen kann, beweisen die Ausführungsbeispiele. Nach Kenntnis der Anmelderin ist bisher keine im wesentlichen organische,
25 chromatfreie Beschichtung mit einer Schichtdicke von weniger als 4 μm Trockenfilmdicke für die Beschichtung von metallischen Bändern von derart hoher Lackhaftung und Korrosionsbeständigkeit beschrieben worden, die vorwiegend verfilmte Polymere enthält. Die erfindungsgemäße Beschichtung

ist einer chromathaltigen organischen Beschichtung mindestens gleichwertig.

Das Endtrocknen kann bei derartigen Filmen viele Tage andauern, während die wesentliche Trocknung bereits in wenigen Sekunden vollzogen werden kann. Das Härten kann dabei u.U. über mehrere Wochen dauern, bis der Endtrocknungs- und Härtungszustand erreicht ist, wenn hierbei keine thermische oder radikalische Vernetzung auftritt. Bei Bedarf kann das Härten zusätzlich durch Bestrahlung z.B. mit UV-Strahlung oder durch Erwärmen infolge Vernetzung beschleunigt bzw. verstärkt werden oder/und auch ein wenig durch Zusatz von und Reaktion mit z.B. freie NCO-Gruppen-haltigen Verbindungen mit den Hydroxylgruppen der Hydroxylgruppen-haltigen Polymere.

Vorzugsweise wird die Beschichtung weitgehend oder gänzlich durch Trocknen und Verfilmen zum Härten gebracht. Alternativ kann jedoch die Beschichtung teilweise durch Trocknen und Verfilmen sowie teilweise durch aktinische Strahlung, kationische Polymerisation oder/und thermisches Vernetzen zum Härten bzw. Aushärten gebracht werden. In diesem Fall werden der wässrigen Zusammensetzung gegebenenfalls mindestens ein Photoinitiator oder/und mindestens ein Härter sowie entsprechend vernetzbare Harze zugesetzt.

Der pH-Wert des organischen Filmbildners in einer wässrigen Zubereitung liegt ohne Zugabe weiterer Verbindungen üblicherweise im Bereich von 0,5 bis 12. Der pH-Wert der wässrigen Zusammensetzung, die als Feststoffgehalte vorwiegend Kunstharze und auch Silan und Chelat enthält, liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 6 bzw. 6 bis 10,5 - je nachdem, ob im sauren oder eher basischen Bereich gearbeitet wird, besonders bevorzugt im Bereich von 6,5 bis 9,5, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 7 bis 9,2.

Der organische Filmbildner enthält in einer Ausführungsvariante vorzugsweise nur wasserlösliche Kunstharze, insbesondere solche, die in Lösungen mit pH-Werten ≤ 9 stabil sind, oder/und enthält der organische Filmbildner mindestens ein Kunstharz, das Hydroxyl-Gruppen aufweist. Falls jedoch der

5 pH-Wert aufgrund der Lagerung der Kunstharze bzw. der Gemische abgefallen sein sollte, kann es hilfreich sein, den pH-Wert insbesondere der ansonsten einsatzbereiten Dispersion z.B. durch Zugabe von Natronlauge wieder in einen alkalischeren Bereich zu bringen. Der organische Filmbildner kann auch so zusammengesetzt sein, dass er - ggf. nur - wasserlösliches

10 Kunstharz enthält, insbesondere solches, das in Lösungen mit pH-Werten ≤ 5 stabil ist.

Vorzugsweise sind oder/und werden die Säuregruppen der Kunstharze mit Ammoniak, mit Aminen bzw. Alkanolaminen wie z.B. Morpholin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin oder Triethanolamin oder/und mit Alkali-

15 metallverbindungen wie z.B. Natriumhydroxid neutralisiert. Diese Zusatzstoffe wirken dann als Stabilisator.

Unter Verfilmen wird eine Filmbildung aus einem Material mit hohem organischen Anteil wie einer Polymerdispersion verstanden, bei der vor allem Polymerteilchen vorzugsweise bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur in einen einheitlichen Film übergehen. Dabei wird oft von Verschmelzen der vergleichsweise großen Polymerteilchen gesprochen. Hierbei erfolgt die Verfilmung aus einem wässrigen Medium bei der Trocknung und ggf. unter Plastifizierung der Polymerteilchen durch die verbleibenden Filmbildungshilfsmittel. Die Filmbildung lässt sich durch den Einsatz thermoplastischer Polymere bzw. Copolymere oder/und durch Zusatz von Substanzen,

20

25 die als temporäre Weichmacher dienen, verbessern. Filmbildungshilfsmittel wirken als spezifische Lösemittel, die die Oberfläche der Polymerteilchen erweichen und so deren Verschmelzung ermöglichen. Hierbei ist vorteilhaft, wenn diese Weichmacher einerseits ausreichend lange in der wässrigen

Zusammensetzung bleiben, um sich auf die Polymerteilchen lange auswirken zu können, und danach verdampfen und somit aus dem Film entweichen. Ferner ist es vorteilhaft, wenn auch ausreichend lange während des Trockenprozesses ein Restwassergehalt vorhanden ist. Bei einer geeigneten Filmbildung wird ein transparenter Film ausgebildet, jedoch kein milchig-weißer oder gar pulveriger Film, was ein Anzeichen für eine gestörte Filmbildung ist. Für die möglichst perfekte Filmbildung hat die Temperatur des auf einer Oberfläche applizierten Naßfilms über der Mindestfilmtemperatur (MFT) zu liegen. Denn nur dann sind die Polymerteilchen weich genug, um zu koaleszieren. Hierbei ist es besonders vorteilhaft, wenn diese Weichmacher den pH-Wert der wässrigen Zusammensetzung nicht oder nahezu nicht verändern. Die Auswahl der geeigneten Filmbildungshilfsmittel ist dabei nicht einfach, wobei oft ein Gemisch aus mindestens zwei Filmbildungshilfsmitteln erforderlich ist. Insbesondere vorteilhaft als Filmbildungshilfsmittel sind sogenannte langkettige Alkohole, insbesondere solche mit 4 bis 20 C-Atomen, wie ein Butandiol, ein Butylglykol, ein Butyldiglykol, ein Ethylenglykoether wie Ethylenglykolmonobutylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylglykolpropylether, Ethylenglykolhexylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykoethylether, Diethylenglykolbutylether, Diethylenglykolhexylether oder ein Polypropylenglykoether wie Propylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Tripropylenglykolmonomethylether, Propylenglykolmonobutylether, Dipropylenglykolmonobutylether, Tripropylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonopropylether, Dipropylenglykolmonopropylether, Tripropylenglykolmonopropylether, Propylenglykolphenylether, Trimethylpentandiol-diisobutyrat, ein Polytetrahydrofuran, ein Polyetherpolyol oder/und ein Polyesterpolyol. Im Unterschied zum Verfilmen werden für thermisch härtende organische Beschichtungen üblicherweise Temperaturen von mindestens 120 °C zur Vernetzung benötigt.

Bei den erfindungsgemäßen Verfahren, die Zusammensetzungen betreffen, die vorwiegend Chelat und Silan oder vorwiegend Kunstharz und daneben Chelat und Silan enthalten, kann in der wässrigen Zusammensetzung mindestens eine Komponente e) enthalten sein ausgewählt aus der Gruppe von

- 5 e₁) mindestens einer anorganischen Verbindung in Partikelform mit einem mittleren Partikeldurchmesser gemessen an einem Rasterelektronenmikroskop im Bereich von 0,005 bis zu 0,3 µm Durchmesser,
- e₂) mindestens einem Gleitmittel,
- e₃) mindestens einem organischen Korrosionsinhibitor,
- 10 e₄) mindestens einem Korrosionsschutzpigment,
- e₅) mindestens einem Mittel zur Neutralisation oder/und zur sterischen Stabilisation der Kunstharze,
- e₆) mindestens ein organisches Lösemittel,
- e₇) mindestens ein Siloxan und
- 15 e₈) mindestens eine Chrom(VI)-Verbindung.

Vorzugsweise wird als anorganische Verbindung in Partikelform e₁) ein feinverteiltes Pulver, eine Dispersion oder eine Suspension wie z.B. ein Carbonat, Oxid, Silicat oder Sulfat zugesetzt, insbesondere kolloidale oder/und

20 amorphe Partikel. Vorzugsweise werden als anorganische Verbindung in Partikelform Partikel auf Basis von mindestens einer Verbindung des Aluminiums, Bariums, Cers, Kalziums, Lanthans, Siliciums, Titans, Yttriums, Zinks oder/und Zirkoniums zugesetzt. Vorzugsweise werden als anorganische Verbindung in Partikelform Partikel auf Basis von Aluminiumoxid, Bariumsulfat, Cerdioxid, Siliciumdioxid, Silicat, Titanoxid, Yttriumoxid, Zinkoxid

25 oder/und Zirkonoxid zugesetzt.

Vorzugsweise werden als anorganische Verbindung in Partikelform Partikel mit einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 6 bis 200 nm verwendet, besonders bevorzugt im Bereich von 7 bis 150 nm, ganz besonders bevor-

- zugt im Bereich von 8 bis 90 nm, noch stärker bevorzugt im Bereich von 8 bis 60 nm, vor allem bevorzugt im Bereich von 10 bis 25 nm. Diese Partikel können auch in Form von Gel oder Sol vorliegen. Die Partikel können z.B. alkalisch stabilisiert sein, um eine bessere Dispergierung zu erzielen.
- 5 Zusatz von Bor zur Dispergierung der anorganischen Verbindung in Partikelform war nicht erforderlich und ist auch bei den Beispielen nicht verwendet worden. Es ist bevorzugt, dass größere Partikel eine eher plättchenförmige oder längliche Kornform aufweisen.

- Die mindestens eine anorganische Verbindung in Partikelform ist in der wässrigen Zusammensetzung, die als Badzusammensetzung oder/und als Konzentrat dienen kann, vorzugsweise in einem Gehalt von 0,1 bis 500 g/L enthalten, besonders bevorzugt in einem Bereich von 10 bis 200 g/L, ganz besonders bevorzugt von 30 bis 100 g/L, vor allem im Bereich von 3 bis 60 g/L. Vorzugsweise werden auf 100 Gewichtsteile Wasser 0,1 bis 50 Teile
- 15 der mindestens einen anorganischen Verbindung in Partikelform zugegeben, besonders bevorzugt 0,5 bis 20 Teile, ganz besonders bevorzugt 0,8 bis 10 Teile. Unter den anorganischen Verbindungen in Partikelform sind insbesondere solche bevorzugt, die die Transparenz der erfindungsgemäßen Beschichtung erhalten, also farblos bzw. weiß sind, wie z.B. Aluminiumoxid,
- 20 Bariumsulfat, Silicat, Siliciumdioxid, kolloidalem Siliciumdioxid, Zinkoxid oder/und Zirkoniumoxid, um den visuellen Charakter der metallischen Oberfläche möglichst unverfälscht sichtbar zu erhalten.

- Partikel mit einer höheren oder hohen elektrischen Leitfähigkeit, die ggf. auch zugesetzt werden, wie solche von Eisenoxid, Eisenphosphid, Wolfram,
- 25 Zink und Zinklegierung, können für die Anwendung zum Schweißen auch so ausgewählt werden, dass sie eine solche mittlere Partikelgröße aufweisen, dass sie ggf. aus der erfindungsgemäßen Schicht etwas stärker herausragen.

Das Verhältnis der Gehalte an organischem Filmbildner zu Gehalten an anorganischen Verbindungen in Partikelform in der wässrigen Zusammensetzung kann in weiten Bereichen schwanken; insbesondere kann es bei $\leq 25 : 1$ liegen. Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis in einem Bereich von $\geq 0,05 : 1$ liegen. Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis in einem Bereich von $\geq 0,05 : 1$ bzw. bis zu $15 : 1$, besonders bevorzugt in einem Bereich von $\geq 0,2 : 1$ bzw. bis zu $12 : 1$, ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von $\geq 0,5 : 1$ bzw. bis zu $10 : 1$, insbesondere in einem Bereich von $\geq 1 : 1$ bzw. bis zu $8 : 1$.

Das Verhältnis der Gehalte an dem mindestens einen Silan zu Gehalten an anorganischen Verbindungen in Partikelform in der wässrigen Zusammensetzung kann ebenfalls in weiten Bereichen schwanken; insbesondere kann es bei $\leq 25 : 1$ liegen. Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis in einem Bereich von $\geq 0,01 : 1$ bzw. bis zu $15 : 1$, besonders bevorzugt in einem Bereich von $\geq 0,05 : 1$ bzw. bis zu $8 : 1$, ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von $\geq 0,08 : 1$ bzw. bis zu $4 : 1$, insbesondere in einem Bereich von $\geq 0,1 : 1$ bzw. bis zu $2 : 1$.

Vorzugsweise wird als Gleitmittel e₂) mindestens ein Wachs ausgewählt aus der Gruppe der Paraffine, Polyethylene und Polypropylene verwendet, insbesondere ein oxidiertes Wachs, wobei der Gehalt an Wachsen in der wässrigen Zusammensetzung vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-% liegt, besonders bevorzugt im Bereich von 0,02 bis 3,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 2 Gew.-%. Vorzugsweise liegt der Schmelzpunkt des als Gleitmittel eingesetzten Wachses im Bereich von 40 bis 165 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 50 bis 160 °C, insbesondere im Bereich von 120 bis 150 °C. Besonders vorteilhaft ist es, zusätzlich zu einem Gleitmittel mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 120 bis 165 °C ein Gleitmittel mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 45 bis 95 °C oder mit einer Glasübergangstemperatur im Bereich von - 20 bis + 60 °C zuzuset-

zen, insbesondere in Mengen von 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 20 Gew.-%, des Gesamtfeststoffgehalts. Letzteres kann auch allein vorteilhaft eingesetzt werden.

Es ist besonders vorteilhaft, das Wachs als wässrige bzw. als kationisch,
5 anionisch oder/und sterisch stabilisierte Dispersion einzusetzen, weil es dann in der wässrigen Zusammensetzung leicht homogen verteilt gehalten werden kann. Vorzugsweise ist das mindestens eine Gleitmittel, das ggf. auch gleichzeitig ein Umformmittel sein kann, in einem Gehalt im Bereich von 0,1 bis 25 g/L und besonders bevorzugt in einem Gehalt im Bereich von
10 1 bis 15 g/L in der wässrigen Zusammensetzung enthalten. Ein Wachsgehalt ist jedoch meistens nur vorteilhaft, wenn die erfindungsgemäße Beschichtung eine Behandlungsschicht ist, da der Wachsgehalt in einer Vorbehandlungsschicht bei der Lackierung nachteilig sein kann. Es kann ein Gleit- oder/und Umformmittel zugesetzt werden zur Verringerung des Reibungskoeffizienten der Beschichtung, insbesondere beim Umformen. Hierzu
15 empfehlen sich u.a. Paraffin, Polyethylen bzw. oxidiertes Polyethylen.

Vorzugsweise wird als Gleitmittel mindestens ein Wachs zusammen mit einem Ethylen und Acrylsäure enthaltenden Polymerengemisch oder/und Copolymerisat wie Ethylen-Acrylsäure-Copolymerisat eingesetzt, wobei gege-
20 benenfalls mindestens ein weiteres Kunstharz zugesetzt wird, insbesondere in einem Mengenverhältnis von Wachs zu dem Ethylen und Acrylsäure enthaltenden Copolymerisat von 0,02 : 1 bis 2 : 1, besonders bevorzugt von 0,05 : 1 bis 1 : 1, ganz besonders bevorzugt von 0,1 : 1 bis 0,5 : 1.

Das Verhältnis der Gehalte an organischem Filmbildner zu Gehalten an
25 Gleitmittel in der wässrigen Zusammensetzung (Badzusammensetzung) kann in weiten Bereichen schwanken; insbesondere kann es bei $\geq 2 : 1$ liegen. Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis in einem Bereich von 3 : 1 bis 50 : 1, besonders bevorzugt in einem Bereich von 10 : 1 bis 20 : 1.

Vorzugsweise enthält die wässrige Zusammensetzung mindestens einen organischen Korrosionsinhibitor e₃), insbesondere auf Basis von Amin(en), vorzugsweise mindestens ein Alkanolamin - vorzugsweise ein langkettiges Alkanolamin, mindestens ein TPA-Amin-Komplex wie Säureaddukt-4-oxo-4-p-tolyl-butyrat-4-Ethylmorpholin, mindestens ein Zinksalz von Aminocarboxylat, von 5-Nitro-Isophthalsäure oder von Cyansäure, mindestens ein polymeres Ammoniumsalz mit Fettsäure, mindestens ein Metallsalz einer Sulfonsäure wie Dodecyl-Naphthalinsulfonsäure, mindestens ein Amino- und Übergangsmetallkomplex der Toluolpropionsäure, 2-Mercapto-Benzothiazolyl-Bernsteinsäure bzw. mindestens eines ihrer Aminosalze, mindestens ein leitfähiges Polymer oder/und mindestens ein Thiol, wobei der Gehalt an organischen Korrosionsinhibitoren in der wässrigen Zusammensetzung vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-% liegen kann, besonders bevorzugt im Bereich von 0,02 bis 3 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 1,5 Gew.-%.

Der mindestens eine organische Korrosionsinhibitor ist vorzugsweise bei Raumtemperatur nicht leichtflüchtig. Ferner kann es vorteilhaft sein, wenn er in Wasser gut löslich oder/und in Wasser gut dispergierbar ist, insbesondere mit mehr als 20 g/L. Besonders bevorzugt sind u.a. Alkylaminoethanole wie Dimethylaminoethanol bzw. Komplexe auf Basis von einem TPA-Amin wie N-Ethylmorpholin-Komplex mit 4-Methyl- γ -oxo-benzolbutansäure. Dieser Korrosionsinhibitor kann zugesetzt werden, um eine stärkere Korrosionsinhibition zu bewirken oder noch weiter zu verstärken. Der Zusatz des mindestens einen organischen Korrosionsinhibitors ist aufgrund der sehr hohen Korrosion inhibierenden Wirkung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen meistens nur bei den sehr schwierig zu schützenden metallischen Oberflächen wie blanken Stahloberflächen erforderlich. Er ist vorteilhaft, wenn un-

verzinkte Stahloberflächen, insbesondere kaltgewalzter Stahl (CRS), beschichtet werden sollen.

Das Verhältnis der Gehalte an organischem Filmbildner zu Gehalten an mindestens einem organischen Korrosionsinhibitor in der wässrigen Zusammensetzung (Badzusammensetzung) kann in weiten Bereichen schwanken; insbesondere kann es bei $\leq 500 : 1$ liegen. Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis in einem Bereich von $5 : 1$ bis $400 : 1$, besonders bevorzugt in einem Bereich von $10 : 1$ bis $100 : 1$.

- 10 Vorzugsweise enthält die wässrige Zusammensetzung $0,1$ bis 80 g/L des mindestens einen Korrosionsschutzpigments e_4). Hierzu gehören insbesondere verschiedene Silicate auf Basis von Aluminium-, Alumo-, Alumoerdalkali- und Erdalkalisilicaten. Die Korrosionsschutzpigmente weisen vorzugsweise einen mittleren Partikeldurchmesser gemessen an einem Rasterelektronen-
- 15 mikroskop im Bereich von $0,01$ bis $0,5$ μm Durchmesser auf, insbesondere im Bereich von $0,02$ bis $0,3$ μm . Die verschiedenen Arten Korrosionsschutzpigmente sind grundsätzlich bekannt. Ein Zusatz von mindestens einem dieser Pigmente scheint jedoch nicht grundsätzlich erforderlich zu sein, sondern ermöglicht alternative Ausführungsvarianten.
- 20 Die Mittel zur Neutralisation oder/und zur sterischen Stabilisation der Säuregruppen der Kunstharze mit einer Säurezahl insbesondere im Bereich von 5 bis 50 e_5) können unter anderem langflüchtige Alkanolamine und Hydroxide wie Natronlauge und Kalilauge sein, vorzugsweise jedoch schnellflüchtige Alkanolamine, Ammoniak und Verbindungen auf Basis Morpholin und Alka-
- 25 nolaminen. Sie bewirken, dass die neutralisierten Kunstharze wassermischbar werden bzw. sind bei einer Säurezahl ab etwa 150 auch wasserlöslich.

- Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann gegebenenfalls auch mindestens ein organisches Lösemittel e₆) zugesetzt werden. Als organisches Lösemittel für die organischen Polymere kann mindestens ein wassermischbarer oder/und wasserlöslicher Alkohol, ein Glykolether bzw. n-Methylpyrrolidon oder/und Wasser verwendet werden, im Falle der Verwendung eines Lösemittelgemisches insbesondere eine Mischung aus mindestens einem langkettigen Alkohol, wie z.B. Propylenglykol, ein Esteralkohol, ein Glykolether oder/und Butandiol mit Wasser. Vorzugsweise wird jedoch in vielen Fällen nur Wasser ohne jegliches organisches Lösemittel zugegeben. Bei Verwendung von organischem Lösemittel beträgt deren Gehalt vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,25 bis 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,4 bis 3 Gew.-%. Für die Bandherstellung ist es bevorzugt, eher nur Wasser und fast keine oder keine organischen Lösemittel einzusetzen, evtl. außer geringen Mengen an Alkohol.
- Außerdem ist es vorteilhaft, mindestens ein Netzmittel e₇) zuzusetzen, um den Naßfilm gleichmäßig in der flächigen Ausbreitung und in der Schichtdicke sowie dicht und ohne Fehlstellen aufbringen zu können. Grundsätzlich sind viele Netzmittel hierfür geeignet, vorzugsweise Acrylate, Silane, Polysiloxane, langkettige Alkohole, die die Oberflächenspannung der wässrigen Zusammensetzung herabsetzen.

- Die erfindungsgemäßen Beschichtungen können weitgehend oder gänzlich frei sein nicht nur von Chrom(VI)-Verbindungen, sondern auch von Chrom(III)-Verbindungen, ohne dadurch an Qualität zu verlieren. Auch wenn es im Rahmen der Erfindung normalerweise nicht vorgesehen ist, umweltgefährliche Chromverbindungen e₈) wie insbesondere solchen von Cr⁶⁺ zuzusetzen, kann das in seltenen Einsatzfällen auf Kundenwunsch dennoch vorgesehen werden. Die wässrige Zusammensetzung, die vorzugsweise frei oder weitgehend frei von Chrom(VI)-Verbindungen ist, weist auf Chromfreien metallischen Oberflächen nur einen Chrom-Gehalt von bis zu 0,05

Gew.-%, auf Chrom-haltigen metallischen Oberflächen einen Chrom-Gehalt von bis zu 0,2 Gew.-% auf: Im Bad auftretende Chromgehalte können durch Beizangriff aus der metallischen Oberfläche herausgelöst sein, aus Verunreinigungsgehalten in Spuren stammen bzw. eingeschleppt sein aus vorge-

5 schalteten Bädern bzw. aus Behältern und Rohrleitungen kommen. Vorzugsweise ist der wässrigen Zusammensetzung kein Chrom bewußt zugegeben.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann jedoch auch vorteilhaft mit einem Gehalt an mindestens einer chromhaltigen Verbindung eingesetzt werden,

10 wenn der Korrosionsschutz in großer Breite und mit hoher Sicherheit erhalten bleiben soll, besonders an Beschädigungen der Schutzschicht, die durch mechanische Beanspruchungen während Transport, Lagerung und Montage der mit der erfindungsgemäßen Behandlungsflüssigkeit auf der Substratoberfläche behandelten Substrate verursacht werden können. Dann können

15 beispielsweise Natriumbichromat, Kaliumbichromat oder/und Ammoniumbichromat zugesetzt werden. Der Gehalt an Chrom(VI)-Verbindungen beträgt dann vorzugsweise 0,01 bis 100 g/l, besonders bevorzugt, 0,1 bis 30 g/l.

Vorzugsweise kann die wässrige Zusammensetzung auch mindestens ein

20 basisches Vernetzungsmittel auf Basis von Titan, Hafnium oder/und Zirkonium als Kation oder/und auf Basis von Carbonat oder Ammoniumcarbonat als Anion enthalten, wobei der Gehalt an derartigen Vernetzungsmitteln in der wässrigen Zusammensetzung vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 3 Gew.-% liegt, besonders bevorzugt im Bereich von 0,02 bis 1,8 Gew.-%,

25 ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 1 Gew.-%.

Vorzugsweise enthält die wässrige Zusammensetzung mindestens ein Additiv, insbesondere mindestens eines ausgewählt aus der Gruppe von mindestens einem Biozid, mindestens einem Entschäumer oder/und mindestens einem Netzmittel.

Vorzugsweise werden der wässrigen Zusammensetzung keine Säuren, insbesondere keine anorganischen Säuren oder/und organischen Carbonsäuren zugesetzt – u.U. mit Ausnahme der in den Rohstoffen versteckt enthaltenen Säurespuren. Sie ist insbesondere frei oder weitgehend frei an anorganischen Säuren oder/und organischen Carbonsäuren, vor allem frei an anorganischen Säuren.

Die erfindungsgemäße wässrige Zusammensetzung ist vorzugsweise frei von Zusätzen an freiem Fluorid, an Komplexfluorid wie z.B. Hexafluorotitansäure oder Hexafluorozirkonsäure oder/und an anderweitig gebundenem Fluorid.

Vorzugsweise ist die wässrige Zusammensetzung frei oder weitgehend frei an Schwermetallen. Insbesondere sollten Gehalte an Cadmium, Nickel, Kobalt oder/und Kupfer äußerst gering gehalten und nicht zugegeben werden. Üblicherweise ist jedoch für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen der Beizangriff derart gering, dass kein Stahlveredler wie z.B. Chrom oder Nickel aus einer Stahloberfläche herausgelöst werden kann.

Besonders vorteilhafte erfindungsgemäße Zusammensetzungen bestehen im wesentlichen aus u.a. mindestens einem Copolymerisat z.B. auf Basis von Acryl-Polyester-Polyurethan, Styrol, Styrol-Acrylat oder/und Ethylen-Acryl als Filmbildner, mindestens einem Silan, mindestens einem Chelat, mindestens einem Filmbildungshilfsmittel auf Basis eines langkettigen Alkohols, mindestens einer anorganischen Verbindung in Partikelform insbesondere auf Basis von Aluminiumoxid, Aluminiumphosphid, Eisenoxid, Eisenphosphid, Glimmer, Lanthanidoxid(en) z.B. auf Basis Ceroxid, Molybdänsulfid, Graphit, Ruß, Silicat, Siliciumdioxid, kolloidalem Siliciumdioxid, Zinkoxid oder/und Zirkoniumoxid, ggf. mindestens einem Gleitmittel wie Wachs, ggf. mindestens einem Netzmittel wie Polysiloxanen, ggf. mindestens einem or-

ganischen Korrosionsinhibitor und ggf. weiteren Additiven wie u.a. einem Entschäumer.

5 Vorzugsweise ist die metallische Oberfläche in einem frisch hergestellten, sauberen oder in einem gereinigten Zustand. Der Begriff "saubere metallische Oberfläche" bedeutet hierbei eine ungereinigte metallische, z.B. frisch verzinkte Oberfläche, bei der keine Reinigung notwendig ist, bzw. eine frisch gereinigte Oberfläche.

10 Vorzugsweise wird die wässrige Zusammensetzung direkt auf die metallische Oberfläche aufgebracht wird, ohne vorher eine Vorbehandlungszusammensetzung aufzutragen. Für manche Anwendungen kann es dennoch vorteilhaft sein, zuvor mindestens eine Vorbehandlungsschicht z.B. auf Basis einer Alkaliphosphatierung, einer Zink-haltigen Phosphatierung, einer Seltene Erden wie Cer enthaltenden Vorbehandlung oder/und von mindestens einem Silan aufzutragen.

Zum Ansetzen der Badzusammensetzung aus einem Konzentrat in erster Linie durch Verdünnen mit Wasser bzw. für eine Ergänzungslösung zum Einstellen der Badzusammensetzung beim längeren Betrieb eines Bades werden vorzugsweise wässrige Zusammensetzungen verwendet, die die
20 meisten oder fast alle Bestandteile der Badzusammensetzung enthalten, jedoch in der Regel nicht die mindestens eine anorganische Verbindung in Partikelform, die bevorzugt separat gehalten und separat zugeben wird. Auch Reaktions- und Trocknungsbeschleuniger wie z.B. das Morpholinsalz der Paratoluolsulfosäure können vorteilhaft separat zugegeben werden. Das
25 Konzentrat bzw. die Ergänzungslösung weisen vorzugsweise eine Konzentration auf, die fünfmal bis zehnmal bezüglich der einzelnen Bestandteile so stark angereichert ist wie die Badzusammensetzung. In manchen Fällen

kann jedoch auch mit dem "Konzentrat" direkt als Badzusammensetzung gearbeitet werden, ggf. nach einer geringen Verdünnung um z.B. 5 bis 30 %.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die wässrige Zusammensetzung vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 5 bis 50 °C auf die
5 metallische Oberfläche aufgebracht werden, besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 40 °C, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 18 bis 25 °C, bzw. bei 30 bis 95 °C. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die metallische Oberfläche bei der Applikation der Beschichtung vorzugsweise auf Temperaturen im Bereich von 5 bis 60 °C gehalten werden, besonders
10 bevorzugt im Bereich von 10 bis 55 °C, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 18 bis 25 °C gehalten werden, bzw. u.U. auch bei 50 bis 120 °C. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die beschichtete metallische Oberfläche vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 400 °C Umlufttemperatur getrocknet werden, vorzugsweise im Bereich von 40 bis
15 120 °C bzw. im Bereich von 140 bis 350 °C, ganz besonders bevorzugt bei 60 bis 100 °C bzw. bei 160 bis 300 °C PMT (peak-metal-temperature) - je nach chemischer Zusammensetzung der organischen Filmbildner. Die notwendige Verweilzeit beim Trocknen ist im wesentlichen umgekehrt proportional zur Trockentemperatur: Z.B. bei bandförmigem Material 1 bis 3 s bei
20 100 °C bzw. 1 bis 20 s bei 250 °C je nach der chemischen Zusammensetzung der Kunstharze bzw. Polymere oder 30 min bei 20 °C, während Polyesterharze mit freien Hydroxylgruppen in Kombination mit Melamin-Formaldehydharzen nicht bei Temperaturen unter 120 °C getrocknet werden können. Andererseits müssen beschichtete Formteile u.a. je nach Wanddike
25 ke deutlich länger getrocknet werden. Zum Trocknen eignen sich insbesondere Trockeneinrichtungen auf Basis von Umluft, Induktion, Infrarot oder/und Mikrowellen. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die beschichteten Bänder vorzugsweise zu einem Coil aufgewickelt werden, ggf. nach einer Abkühlung auf eine Temperatur im Bereich von 40 bis 70 °C.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die wässrige Zusammensetzung vorzugsweise durch Aufwalzen, Fluten, Aufrakeln, Spritzen, Sprühen, Streichen oder Tauchen und ggf. durch nachfolgendes Abquetschen mit einer Rolle aufgetragen werden.

- 5 Die Schichtdicke der erfindungsgemäßen Beschichtung liegt bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 6 μm , besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 5 μm , ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,25 bis 4 μm , insbesondere im Bereich von 0,3 bis 2,5 μm .

- Der getrocknete und ggf. auch ausgehärtete Film weist vorzugsweise eine
10 Pendelhärte von 30 bis 190 s, vorzugsweise von 50 bis 180 s, auf, gemessen mit einem Pendelhärteprüfer nach König nach DIN 53157. Die Pendelhärte nach König liegt in manchen Fällen jedoch vorzugsweise im Bereich von 60 bis 150 s, besonders bevorzugt im Bereich von 80 bis 120 s. Bei UV-vernetzba-
ren Beschichtungen treten oft Werte im Bereich von 100 bis 150 s
15 der Pendelhärte auf, während bei den nicht-UV-vernetzba- oder z.B. auf nicht oder kaum chemisch vernetzenden Polymerdispersionen basierenden Beschichtungen können bevorzugt Werte der Pendelhärte im Bereich von 40 bis 80 s auftreten. Die erfindungsgemäß hergestellten Schichten sind nur an Prüfkörpern mit chemisch gleichartigen, aber ausreichend dicken Schichten
20 zu prüfen, jedoch nicht an dünnen Beschichtungen im Bereich bis zu 10 μm Dicke.

- Der getrocknete und ggf. auch ausgehärtete Film weist vorzugsweise eine derartige Flexibilität auf, dass beim Biegen über einen konischen Dorn bei einem Dornbiegetest weitestgehend nach DIN ISO 6860 für einen Dorn von
25 3.2 mm bis 38 mm Durchmesser - jedoch ohne die Testfläche anzureißen - keine Risse länger als 2 mm entstehen, die bei der anschließenden Benetzung mit Kupfersulfat durch Farbumschlag infolge Kupferabscheidung auf der aufgerissenen metallischen Oberfläche erkennbar werden. Der Begriff „weitestgehend“ bedeutet dabei, dass üblicherweise dickere Filme charakte-

risiert werden, weshalb hier noch ein Kupfersulfattest angeschlossen wird, der die sonst u.U. nicht sichtbaren Fehlstellen erkennbar werden läßt. Der Nachweis der Flexibilität durch Anwendung des Dornbiegetests und anschließendem Tauchen der auf diese Weise umgeformten Bereiche in eine Kupfersulfatlösung zum Erkennen von Fehlstellen gewährt ein reproduzierbares Testergebnis und hat den Vorteil, dass hierzu keine aufwendigen, z.B. 240 h andauernden Korrosionsprüfungen erforderlich sind, die teilweise je nach chemischer Zusammensetzung und Rauheit der metallischen Oberfläche zu unterschiedlichen Ergebnissen führen können, die daher nur begrenzt miteinander verglichen werden können. Für diesen Test ist es bei unedleren metallischen Oberflächen wie bei Aluminiumlegierungen erforderlich, vor der Beschichtung die metallische Oberfläche erst einmal beizend zu reinigen, um die Oxidschicht weitestgehend zu entfernen.

Vorzugsweise liegen die Flächenanteile der enthafteten Fläche bei dem T-Bend-Test an erfindungsgemäß und dann mit Coil Coating-Lack beschichteten Formteilen (Blechen) nur bei bis zu 8 %, besonders bevorzugt bei bis zu 5 %, ganz besonders bevorzugt bei bis zu 2 %, wobei jedoch die besten Werte bei näherungsweise 0 % liegen, so dass dann üblicherweise nur Risse auftreten. Hierfür kann vorzugsweise ein Coil-Coating-Lack auf Basis von Silicon-Polyester eingesetzt werden, insbesondere für vergleichende Tests in für beschichtete Coils typischen Prüfungen. Die Rißfreiheit bzw. die Größe der Risse ist hierbei jedoch auch wesentlich von der Beschaffenheit des eingesetzten Lackes abhängig.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann auf den getrockneten und ggf. auch ausgehärteten Film vorzugsweise jeweils mindestens eine Beschichtung aus Druckfarbe, Folie, Lack, lackähnlichem Material, Pulverlack, Klebstoff oder/und Klebstoffträger aufgebracht werden.

Auf den teilweise oder gänzlich getrockneten bzw. ausgehärteten Film kann jeweils mindestens eine Beschichtung aus Lack, Polymer, Lackfarbe, funk-

tionelle Kunststoffbeschichtungen, Klebstoff oder/und Klebstoffträger wie z.B. eine Selbstklebefolie aufgebracht werden, insbesondere ein Naßlack, ein Pulverlack, eine Kunststoffbeschichtung, ein Klebstoff u.a. zur Folienbeschichtung. Die erfindungsgemäß mit der wässrigen Zusammensetzung beschichteten Metallteile, insbesondere Bänder oder Bandabschnitte, können umgeformt, lackiert, mit Polymeren wie z.B. PVC beschichtet, bedruckt, beklebt, heißgelötet, geschweißt oder/und durch Clinchen oder andere Fügetechniken miteinander oder mit anderen Elementen verbunden werden. Diese Verfahren sind für die Beschichtung von metallischem Band für Architekturanwendungen grundsätzlich bekannt. In der Regel wird zuerst lackiert oder anderweitig beschichtet und danach umgeformt. Wenn die erfindungsgemäße Beschichtung lackiert oder mit Kunststoff beschichtet ist können Löt- bzw. Schweißverbindungen meistens nicht hergestellt werden, ohne dass die Beschichtungen wenigstens lokal entfernt werden, es sei denn dass zum elektrischen Schweißen ein hoher Anteil an leitfähigen Partikeln oder/und an leitfähigem Polymer in den erfindungsgemäßen Film eingebaut ist und die darauffolgende Beschichtung außerordentlich dünn ist.

Die erfindungsgemäß beschichteten Substrate können vorzugsweise verwendet werden als Draht, Band, Blech oder Teil für eine Drahtwicklung, ein Drahtgeflecht, ein Stahlband, ein Blech, eine Verkleidung, eine Abschirmung, eine Karosserie oder ein Teil einer Karosserie, ein Teil eines Fahrzeugs, Anhängers, Wohnmobils oder Flugkörpers, eine Abdeckung, ein Gehäuse, eine Lampe, eine Leuchte, ein Ampelelement, ein Möbelstück oder Möbelement, ein Element eines Haushaltsgeräts, ein Gestell, ein Profil, ein Formteil komplizierter Geometrie, ein Leitplanken-, Heizkörper- oder Zauenelement, eine Stoßstange, ein Teil aus oder mit mindestens einem Rohr oder/und einem Profil, ein Fenster-, Tür- oder Fahrradrahmen oder ein Kleinteil wie eine Schraube, Mutter, Flansch, Feder oder ein Brillengestell.

Das erfindungsgemäße Verfahren stellt eine Alternative zu den genannten einerseits Chromat-reichen Säure-freien bzw. andererseits Säure-haltigen Verfahren dar, insbesondere im Bereich der Oberflächenvorbehandlung von Metallband vor der Lackierung, und liefert im Vergleich zu ihnen vergleich-
5 bar gute Ergebnisse hinsichtlich Korrosionsschutz und Lackhaftung.

Darüberhinaus ist es möglich, das erfindungsgemäße Verfahren zur Behandlung der in herkömmlicher Weise gereinigten Metalloberfläche ohne eine darauf folgende Nachbehandlung wie dem Spülen mit Wasser oder einer geeigneten Nachspüllösung einzusetzen. Das erfindungsgemäße Ver-
10 fahren ist insbesondere für die Applikation der Behandlungslösung mittels Abquetschwalzen bzw. mittels eines sog. Rollcoaters geeignet, wobei die Behandlungslösung unmittelbar nach der Applikation ohne weitere, zwischengeschaltete Verfahrensschritte eingetrocknet werden kann (Dry In Place-Technologie). Dadurch wird das Verfahren z.B. gegenüber herkömm-
15 lichen Spritz- bzw. Tauchverfahren, insbesondere solchen mit anschließenden Spülgängen wie z.B. einer Chromatierung oder Zinkphosphatierung, erheblich vereinfacht, und es fallen nur geringste Mengen an Spülwasser zur Anlagenreinigung nach dem Arbeitsende an, weil kein Spülprozeß nach der Applikation notwendig ist, was auch gegenüber den bereits etablierten, im
20 Spritzverfahren mit Nachspüllösungen arbeitenden chromfreien Verfahren einen Vorteil darstellt. Diese Spülwässer können einem neuen Ansatz der Badzusammensetzung wieder zugesetzt werden.

Dabei ist es gut möglich, die erfindungsgemäße polymere, ggf. chromatfreie, Beschichtung ohne vorhergehenden Auftrag einer zusätzlichen Vorbehand-
25 lungsschicht einzusetzen, so dass ein hervorragender dauerhafter Schutz der metallischen Oberflächen und insbesondere auf AlSi-, ZnAl- wie Galfan®, AlZn- wie Galvalume®, ZnFe-, ZnNi- wie Galvanneal® und anderen Zn-Legierungen als metallische Beschichtungen bzw. Al- und Zn-Beschichtungen möglich ist, der durch Auftrag einer Polymer-haltigen Be-

schichtung erzielt werden kann. Darüber hinaus hat sich die erfindungsgemäße Beschichtung auch bei stärker korrosionsanfälligen metallischen Oberflächen wie solchen aus Eisen- und Stahl-Legierungen, insbesondere bei kaltgewalztem Stahl, gut bewährt, wobei es dann vorteilhaft ist, mindestens einen Korrosionsinhibitor der wässrigen Zusammensetzung zuzusetzen. Hierdurch kann die Flash-Rust-Bildung während der Trocknung der Behandlungsflüssigkeit auf kaltgewalztem Stahl (CRS) unterbunden werden.

Somit ist ein kostengünstiger und umweltfreundlicher Korrosionsschutz erzielbar, der auch nicht einer kostspieligen UV-Aushärtung bedarf, sondern allein mit der Trocknung und Verfilmung bzw. ggf. ergänzend mit der "gewöhnlichen chemischen" Aushärtung, die oft als "thermische Vernetzung" bezeichnet wird, ausreichend aushärtbar ist. In manchen Fällen kann es jedoch von Interesse sein, in einem bestimmten Prozeßschritt schnell eine härtere Beschichtung zu erhalten. Dann kann es vorteilhaft sein, dass mindestens ein Photoinitiator zugesetzt und mindestens eine UV-härtbare Polymerkomponente ausgewählt wird, um eine teilweise Vernetzung auf der Basis von aktinischer Strahlung, insbesondere von UV-Strahlung, zu erzielen. Dann kann die erfindungsgemäße Beschichtung teilweise durch aktinische Strahlung und teilweise durch Trocknen und Verfilmen bzw. durch thermische Vernetzung zur Aushärtung gebracht werden. Das kann insbesondere beim Applizieren auf schnell laufenden Bandanlagen bzw. für die erste Vernetzung (= Aushärtung) von Bedeutung sein. Der Anteil der sog. UV-Vernetzung kann dabei 0 bis 50 % der gesamten möglichen Aushärtung betragen, vorzugsweise 10 bis 40 %.

Die erfindungsgemäße polymere und weitgehend oder gänzlich chromatfreie Beschichtung hat weiterhin den Vorteil, dass sie - insbesondere bei einer Schichtdicke im Bereich von 0,5 bis 3 μm - transparent und hell ist, so dass durch die Beschichtung hindurch der metallische Charakter und die typische Struktur z.B. einer verzinkten bzw. einer Galvalume[®]-Oberfläche genau und

unverändert oder nahezu unverändert erkennbar bleibt. Außerdem sind derartig dünne Beschichtungen noch problemlos schweißbar.

Die erfindungsgemäße polymere Beschichtung ist darüber hinaus sehr gut verformbar, da sie so eingestellt werden kann, dass sie sich nach dem Beschichten, Trocknen und ggf. Aushärten sowie ggf. auch auf Dauer in einem
5 relativ plastischen und nicht in einem harten, spröden Zustand befindet.

Die erfindungsgemäße Polymer-haltige Beschichtung läßt sich mit den meisten Lacken bzw. Kunststoffen gut überlackieren. Die erfindungsgemäße Polymer-haltige Beschichtung kann nachlackiert werden oder mit Kunststoff
10 wie PVC beschichtet werden durch Auftragsverfahren wie z.B. Pulverlackieren, Naßlackieren, Fluten, Rollen, Streichen oder Tauchen. Meistens weisen die dadurch erzeugten ausgehärteten Beschichtungen, die auf die erfindungsgemäße Polymer-haltige Beschichtung aufgetragen werden, wobei oft auch zwei oder drei Lack- oder Kunststoffschichten aufgebracht werden
15 können, eine Gesamtschichtdicke im Bereich von 5 bis zu 1500 µm auf.

Die erfindungsgemäße polymere Beschichtung ist auch z.B. mit Polyurethan-Isolierschaum problemlos hinterschäumbar für die Herstellung von 2-Blech-Sandwichelementen oder mit den üblichen Konstruktionsklebstoffen, wie sie z.B. im Fahrzeugbau eingesetzt werden, gut verklebbar.

20 Die erfindungsgemäßen Beschichtungen können vor allem als Primerschichten eingesetzt werden. Sie eignen sich hervorragend ohne, aber auch mit mindestens einer vorher aufgetragenen Vorbehandlungsschicht. Diese Vorbehandlungsschicht kann dann u.a. eine Beschichtung auf Basis von Phosphat, insbesondere ZnMnNi-Phosphat, oder auf Basis von Phosphonat,
25 Silan oder/und einem Gemisch auf Basis von Fluoridkomplex, Korrosionsinhibitor, Phosphat, Polymer oder/und fein verteilten Partikeln sein.

Mit den erfindungsgemäßen Beschichtungen werden Vorbehandlungsschichten bzw. Primerschichten erzielt, die zusammen mit dem nachfolgend aufgetragenen Lack ein Beschichtungssystem ergeben, das den besten chromhaltigen Beschichtungssystemen gleichwertig ist.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren hat gegenüber den bisher beschriebenen oder/und praktizierten Verfahren weiterhin den Vorteil, dass es auf Aluminium-reichen bzw. auf einem mit einer Aluminium-haltigen Legierung beschichteten Substrat - insbesondere bei einem Substrat aus Stahl - keine Dunkelfärbung der Substratoberfläche und auch keine milchig-weiße Mattierung
10 rung der Substratoberfläche verursacht und somit zur dekorativen Gestaltung von Gebäuden oder/und Gebäudeteilen ohne zusätzliche farbgebende Lackierung einsetzbar ist. Die Ästhetik der Metalloberfläche bleibt unverändert.

- Die erfindungsgemäßen Beschichtungen sind außerordentlich preiswert,
15 umweltfreundlich und gut großtechnisch einsetzbar.

Es war überraschend, dass mit einer erfindungsgemäßen Kunstharzbeschichtung trotz einer Schichtdicke von nur ca. 0,5 bis 2 µm ein außerordentlich hochwertiger chromfreier Film hergestellt werden konnte.

- Es war sehr überraschend, dass durch den Zusatz von Metallchelate zur wässrigen Zusammensetzung eine signifikante Steigerung des Korrosionsschutzes, aber auch der Lackhaftung des hieraus gebildeten Films erzielt werden konnte – sowohl bei den wässrigen Zusammensetzungen, die vorwiegend Chelat und Silan enthalten, als auch bei denen, die vorwiegend Kunstharz und daneben Chelat und Silan enthalten.
20

- 25 Die haftvermittelnde Wirkung der Silane bzw. ihrer Reaktionsprodukte insbesondere zwischen metallischem Substrat und Lack und ggf. zwischen Pigment und organischen Lackbestandteilen sollte auch bei den Zusam-

mensetzungen, wie sie hier in den Ausführungsbeispielen beschrieben werden vorherrschen oder sogar alleine auftreten, solange nicht Polymere und Chelat gleichzeitig vorhanden sind. Es war nicht erwartet worden, dass bei hohen Gehalten an hochmolekularen Polymeren und Copolymeren ohne
5 Gegenwart von niedrigmolekularen organischen Anteilen durch den Zusatz von Chelat eine deutliche Verbesserung der Filmeigenschaften erzielt werden würde. Möglicherweise werden die hochmolekularen Polymere und Copolymere durch die Anwesenheit von Chelat vernetzt, was insbesondere für solche verfilmenden Systeme, die keine Anteile an Härter und Photoinitiator
10 aufweisen, besonders vorteilhaft ist. Hierdurch können höhere Temperaturbelastungen, wie sie für die thermische Vernetzung sonst genutzt werden, und eine radikalische Bestrahlung, die einen zusätzlichen kostspieligen Prozessschritt darstellen, vermieden werden.

Beispiele und Vergleichsbeispiele:

15 Die im folgenden beschriebenen Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern.

A) Zusammensetzungen im wesentlichen auf Basis von Chelat und Silan:

Zur Vorbereitung von wässrigen Konzentraten wurde mindestens ein teilweise hydrolysiertes Silan über mindestens zwei Wochen gealtert und ggf.
20 dabei auch hydrolysiert. Danach wurde ein Metallchelate entsprechend Tabelle 1 zugesetzt. Danach wurden die Konzentrate mit Wasser verdünnt und ggf. mit einem den pH-Wert anpassenden Mittel wie Ammoniak versetzt, um einsatzbereite Behandlungsflüssigkeiten zu gewinnen. Dann wurden jeweils mindestens 3 Bleche aus feuerverzinktem Stahl bzw. aus Galvalume®-
25 Stahlblech durch Aufwalzen und Auftrocknen der entsprechenden Behandlungsflüssigkeit bei 25 °C in Kontakt gebracht. Dabei wurden die derart behandelten Bleche bei 90 °C PMT getrocknet und anschließend auf ihren Korrosionsschutz geprüft.

Die Beispiele B 1 bis B 8 einschließlich des Vergleichsbeispiels VB 4 zeigen den Einfluß der Zugabe von Chelat bzw. von Chelat und Polymergemisch auf. Bei den Beispielen B 9 bis B 12 sowie B 13 bis B 17 wurden die Mengen an Silan und Chelat erhöht und gleichzeitig der Zusatz an anorganischen Partikeln verringert, wobei sich diese beiden Serien durch unterschiedliche Zugabemengen an Polymergemisch unterscheiden. Schließlich wurden bei den Beispielen B 9 und B 18 bis B 20 die Schichtdicken variiert.

- 50 -

Tabelle 1: Zusammensetzungen auf Basis Chelat und Silan sowie teilweise auch anorganischen Partikeln, Angaben in Gew.-% für Konzentrate und g/L für die Behandlungsbäder

Beispiele/Vergleichs- beispiel	B 1	B 2	B 3	VB 4	B 5	B 6	B 7	B 8	B 9	B 10	B 11	B 12	B 13	B 14	B 15	B 16	B 17	B 18	B 19	B 20
Konzentrate																				
Organofunkt. Silan A	15	15	15	30	-	15	15	3,3	1,7	5,1	7,5	11,6	2	1,2	3,3	5,1	7,8	1,7	1,7	1,7
Organofunkt. Silan B	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Titan-Chelat D	17,5	17,5	17,5	-	-	-	-	3,9	2	5,9	8,8	13,7	3,1	1,3	3,9	5,9	9,1	2	2	2
Zirkonium-Chelat E	-	-	-	-	17,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zirkonium-Chelat F	-	-	-	-	-	17,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Titan-Chelat G	-	-	-	-	-	-	17,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SiO ₂ -Partikel < 0,2 µm	-	-	-	-	-	-	-	11	13	9	6	-	7	9	6	4	-	13	13	13
Ethanol/Methanol	nicht zugesetzt, wird ggf. gebildet																			
Ammoniak	geringe Mengen zugesetzt für Einstellung pH-Wert auf 8,3																			
Polymergemisch	-	-	-	-	-	-	-	7	7	7	7	7	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	7	7	7
Wasser	67,5	67,5	67,5	70	67,5	67,5	67,5	74,8	76,3	73	70,7	67,7	83,4	84	82,3	80,5	78,6	76,3	76,3	76,3
Summe	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Ansätze für die Behandlungsbäder																				
Konzentrat	10	20	30	20	20	20	20	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	40	27	13
Wasser	90	80	70	80	80	80	80	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	60	73	87

-51 -

Beispiele/Vergleichs- beispiel	B 1	B 2	B 3	VB 4	B 5	B 6	B 7	B 8	B 9	B 10	B 11	B 12	B 13	B 14	B 15	B 16	B 17	B 18	B 19	B 20
Behandlungsbäder																				
Wasser	968	936	904	936	936	936	936	866,6	874,5	857,0	844,8	828,9	912,2	915,3	906,3	896,8	886,7	905,1	936,1	969,3
metallorgan. Verbind.	17	34	51	-	34	34	34	20,7	10,6	31,3	46,6	72,6	16,4	6,9	20,7	31,3	48,2	8,0	5,4	2,6
Silan	15	30	45	64	30	30	30	17,5	9,0	27,0	39,8	61,5	10,6	6,4	17,5	27,0	41,3	6,8	4,6	2,2
Acryl-Polyester-Poly- urethan-Copolymer	-	-	-	-	-	-	-	15	15	15	15	15	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7	11,4	7,7	3,7
Styrolacrylat-Copoly- mer	-	-	-	-	-	-	-	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7	10,7	10,7	10,7	10,7	10,7	12,6	8,4	4,1
kolloidales SiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	58,3	68,9	47,7	31,8	-	37,1	47,7	31,8	21,2	-	52	35,1	16,9
Polysiloxan	-	-	-	-	-	-	-	1	1	1	1	1	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,8	0,5	0,2
Entschäumer	-	-	-	-	-	-	-	1	1	1	1	1	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,8	0,5	0,2
langkettiger Alkohol	-	-	-	-	-	-	-	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,5	1,7	0,8
pH-Wert	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3
Filmeigenschaften																				
Schichtgewicht, g/m ²	0,2	0,4	0,6	0,2	0,4	0,4	0,4	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,4	0,2
Salzprüfetest ASTM B117-	48 h	10	< 2	0	30	< 2	< 2	0	0	0	20	30	0	0	0	30	40	0	0	0
73: Flächen-	96 h	20	< 2	60	10	10	10	0	0	0	30	40	0	0	0	40	60	0	0	< 2
korrosion in %	120 h	40	5	90	20	20	20	< 2	0	< 2	50	60	0	0	0	50	80	0	< 2	5
nach	240 h	60	10	100	40	40	40	10	0	10	70	80	10	< 2	10	70	100	< 2	5	10
	360 h	100	30	100	60	60	60	20	< 2	30	100	100	20	5	30	100	100	5	10	30

Der hierbei entstandene Film war transparent, gleichmäßig und geschlossen. Die Filme zeigten keine Einfärbung und zeigten keine Verdunkelung der darunter liegenden metallischen Oberfläche (Darkening). Das ist besonders vorteilhaft, um Struktur, Glanz und Farbe der metallischen Oberfläche

5 praktisch unverändert durch die Beschichtung sehen zu können. Die Kombination von Chelat und Silan ergab eine sehr deutliche Verbesserung des Korrosionsschutzes schon bei sehr geringen Schichtdicken im Vergleich zu einer Zusammensetzung, die frei von metallorganischen Verbindungen ist. Darüber hinaus zeigten weitere Beispiele, dass insbesondere ein höherer

10 Zusatz an anorganischen Partikeln, in diesem Fall auf Basis von SiO_2 mit einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 10 bis 20 nm, einen weiteren zusätzlichen Beitrag zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit geliefert hat. Hierbei war es überraschend, dass über kleine Zusätze an derartigen Partikeln hinaus eine Erhöhung des Anteils an anorganischen Partikeln noch

15 eine deutliche Anhebung des Korrosionsschutzes ermöglichte. Erstaunlicherweise war trotz des teilweise hohen Anteils an anorganischen Partikeln möglich, nach der Verfilmung der Beschichtung einen geschlossenen und trotzdem flexiblen Film resistent gegen mechanische Beeinflussungen. Das Schichtgewicht etwa geteilt durch 1,1 ergibt die Schichtdicke in μm . Die Flächenanteile der Korrosion wurden visuell geschätzt. Dieser dünne Film hat

20 aufgrund der vergleichsweise geringen Anteile an Kunstharz(en) eher die Eigenschaften einer Passivierung statt einer dünner organischen Beschichtung, die umgeformt werden kann. Der etwa $0,75 \mu\text{m}$ dünne Film des Beispiels 9 ist zwar dicker als eine typische Chromat-reiche anorganische Passivierung, zeigt aber mindestens die gleich gute Korrosionsbeständigkeit

25 und ist zudem, anders als die Chromat-reiche Schicht, gut umformbar.

B) Zusammensetzungen im wesentlichen auf Basis von Chelat, Silan und organischem Polymer: Behandlung bzw. Vorbehandlung von feuerverzinkten, legierungsverzinkten und elektrolytisch verzinkten Stahlblechen:

Die angegebenen Konzentrationen und Zusammensetzungen beziehen sich auf die Behandlungslösung selbst und nicht auf ggf. verwendete Ansatzlösungen höherer Konzentration. Alle Konzentrationsangaben sind als Festkörperanteile zu verstehen, d.h., die Konzentrationen beziehen sich auf die Gewichtsanteile der wirksamen Komponenten unabhängig davon, ob die eingesetzten Rohstoffe in verdünnter Form z.B. als wäßrige Lösungen vorla-

5 gen. Zusätzlich zu den im folgenden aufgeführten Zusammensetzungen kann es in der kommerziellen Praxis erforderlich oder erwünscht sein, weitere Additive zuzusetzen oder die Mengen entsprechend anzupassen, beispielsweise entweder die Gesamtmenge an Zusätzen heraufzusetzen oder z.B. die Menge des Entschäumers oder/und des Verlaufmittels wie z.B. ein

10 Polysiloxan heraufzusetzen.

15

Als Kunstharze wurden eingesetzt: Ein Styrolacrylat-Copolymer mit einer Glasübergangstemperatur im Bereich von 15 bis 25 °C, mit einer Mindestfilmbildungstemperatur (MFT) im Bereich von 15 bis 20 °C und mit einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 120 bis 180 nm, ein Acryl-Polyester-

20 Polyurethan-Copolymerisat mit einem Blockpunkt im Bereich von 140 bis 180 °C, einer MFT im Bereich von 35 bis 40 °C und einer Glasübergangstemperatur im Bereich von 20 bis 60 °C, ein Ethylen-Acryl-Copolymerisat ohne ausgeprägte Mindestfilmtemperatur, aber mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 70 bis 90 °C, und einem Acrylat mit vergleichsweise wenigen

25 Hydroxyl-Gruppen, die mit einem Melaminharz vernetzt werden könnte, mit einer Zahl an OH-Gruppen (Hydroxylzahl) im Bereich von 20 bis 60, berechnet auf das Festharz. Das Styrol-Butadien-Copolymerisat weist eine Glasübergangstemperatur im Bereich von - 20 bis + 20 °C auf und eine Säurezahl im Bereich von 5 bis 30; aufgrund des Gehalts an Carboxylgruppen ist

dieses Copolymerisat z.B. mit Melaminharzen oder mit Isocyanat-haltigen Polymeren zusätzlich vernetzbar. Das Copolymerisat auf der Basis von Epoxid-Acrylat hat eine Säurezahl im Bereich von 10 bis 18 und eine Glas-
übergangstemperatur zwischen 25 und 40 °C. Dieses Copolymerisat für die
5 Beschichtung insbesondere von Stahl gibt dem erfindungsgemäßen Über-
zug eine höhere chemische Beständigkeit, insbesondere im basischen Be-
reich, und verbessert die Hafteigenschaften zum metallischen Untergrund.
Als organofunktionelles Silan A und B wurden zwei verschiedene Trialkoxy-
silane mit jeweils einer Epoxygruppe und als organofunktionelles Silan C
10 wurde ein Ethylendiamin-Silan verwendet.

Die pyrogene Kieselsäure wies einen BET-Wert im Bereich von 90 bis 130
m²/g auf, das kolloidale Siliciumdioxid eine mittlere Partikelgröße im Bereich
von 10 bis 20 nm. Das oxidierte Polyethylen diente als Gleit- und Umform-
mittel (Wachs) und wies einen Schmelzpunkt im Bereich von 60 bis 165 °C
15 auf, vorzugsweise im Bereich von 80 bis 110 oder sogar bis 150 °C, beson-
ders bevorzugt im Bereich von 100 bis 140 °C. Das eingesetzte Polysiloxan
war ein polyethermodifiziertes Dimethylpolysiloxan und diente als Benet-
zungs- und Verlaufsmittel des Naßfilms während der Applikation. Der Ent-
schäumer war ein Gemisch aus Kohlenwasserstoffen, hydrophober Kiesel-
20 säure, oxalierten Verbindungen und nichtionogenen Emulgatoren. Als lang-
kettiger Alkohol wurde ein Butylether auf Basis Propylenglykol oder ein Ge-
misch mit einem ähnlichen, noch schneller flüchtigen Glykolether als diesem
Butylether zur Filmbildung verwendet.

Stahlbleche, die aus handelsüblichem kaltgewalzten und anschließend a)
25 legierungsverzinktem Stahlband mit 55 Gew.-% Al in AlZn (Galvalume®), mit
5 Gew.-% Al in ZA (Galfan®), mit ca. 2 Gew.-% Al in ZnAl (crack-free-steel),
b) feuerverzinktem Stahlband c) feueraluminiertem Stahlband und d) elek-
trolytisch verzinktem Stahlband erhalten wurden, die zum Zwecke des
Schutzes bei der Lagerung beölt waren, wurden zunächst in einem mildalka-

lischen Spritzreiniger entfettet, mit Wasser gespült, bei erhöhter Temperatur getrocknet und anschließend mit der erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzung behandelt. Dabei wurde eine definierte Menge der wässrigen Zusammensetzung (Badzusammensetzung) mit Hilfe eines Rollcoaters
5 so aufgetragen, dass sich eine Naßfilmdicke von ca. 10 ml/m² ergab, wobei die Konzentration für eine Trocknenfilmdicke von 2 g/m² verdoppelt wurde. Die Bestandteile wurden teilweise in der angegebenen Reihenfolge gemischt, und der pH-Wert der Lösung wurde anschließend mit einer Ammoniaklösung oder einer Lösung von schnellflüchtigem Alkanolamin auf 8,0 bis
10 8,5 jeweils eingestellt. Anschließend wurde der Naßfilm bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 100 °C PMT aufgetrocknet, verfilmt und gehärtet. Ausgewählte Zusammensetzungen der Badzusammensetzung werden in Tabelle 2 genannt. Die in dieser Weise behandelten Stahlbleche wurden danach auf ihren Korrosionsschutz und ihre mechanischen Eigenschaften geprüft (Ta-
15 belle 3). In dieser Tabelle werden jedoch nur die Ergebnisse an feuerverzinkten Stahlblechen dargestellt, weil diese zu den am schwierigsten gegen Korrosion zu schützenden Materialien zählen und unter den geprüften Materialien neben elektrolytisch verzinkten Stahlblechen am schlechtesten abschneiden. Da jedoch elektrolytisch verzinkte Stahlbleche normalerweise nie
20 im Außenbereich ohne nachfolgende Lackierung aufgrund ihrer erhöhten Korrosionsanfälligkeit verbaut werden, ist die Prüfung von feuerverzinkten Stahlblechen, die relativ schwierig korrosionsbeständig zu gestalten sind und heute öfter ohne Lackierung eingesetzt werden, am sinnvollsten.

Tabelle 2: Zusammensetzung der wässrigen Behandlungsflüssigkeit der Beispiele und Vergleichsbeispiele, Angaben in g/L

erfindungsgemäße Beispiele	B 21	B 22	B 23	B 24	B 25	B 26	B 27	B 28	B 29	B 30	B 31	B 32	B 33	B 34	B 35	B 36
Wasseranteil an Lösemitteln in Gew.-%	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900
Acryl-Polyester-Polyurethan-Copolymerisat	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0	38,5	35,0	31,5	44,6	-	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0
Styrolacrylat	19,6	18,6	16,6	14,6	12,6	10,6	27,1	23,6	20,1	-	44,6	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6
Ethylen-Acrylsäure-Mischpolymerisat	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0	7,0	14,0	21,0	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0
Kolloidales SiO ₂	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3
Oxidiertes Polyethylen	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8
Titian-Chelat D	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	-	-	3,0	3,0
Zirkonium-Chelat E	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,0	-	-	-	-
Zirkonium-Chelat F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,0	-	-	-
Titian-Chelat G	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,0	-	-
Organofunktionelles Silan A	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	-	-
Organofunktionelles Silan B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,0	-
Organofunktionelles Silan C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,0
Polysiloxan	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Entschäumer	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

Ergebnisse der Prüfungen auf feuerverzinkten Blechen bzw. auf Galvalume®-Stahlblechen:

Die Trockenschichtauflage der getrockneten, verfilmten und gehärteten Polymer-haltigen Beschichtungen auf feuerverzinkten Blechen (HDG) ergab bei
5 allen Versuchen - außer bei Vergleichsbeispiel 4 - jeweils Werte im Bereich von 950 bis 1050 mg/m² bzw. von 1900 bis 2100 mg/m² für die nahezu 1 bzw. nahezu 2 µm dicken Filme. Die getrockneten Filme wiesen eine Schichtdicke im Bereich von 0,8 bis 1 µm bzw. von 1,7 bis 2 µm auf. Alle Beschichtungen waren durchsichtig, farblos und gleichmäßig. Sie zeigten
10 einen leichten Seidenglanz, so dass der optische Charakter der metallischen Oberfläche praktisch unverändert erkennbar blieb.

Zur Beurteilung der Umformbarkeit des Films der applizierten und getrockneten Behandlungsflüssigkeit auf der Galvalume®-Substratoberfläche wurde der Pin-on-disc Test eingesetzt. Es wurde Galvalume® eingesetzt, weil diese
15 Beschichtung auf Stahlblech aufgrund ihres hohen Aluminiumgehalts schwieriger umzuformen ist als die übrigen hier genannten Zink-haltigen Legierungen. Diese Labor-Testmethode gestattet die Durchführung der Untersuchungen unter reproduzierbaren Bedingungen, die in sehr engen Grenzen eingehalten werden können. Die ermittelten Ergebnisse sind dadurch optimal
20 untereinander vergleichbar.

Testmethode beim Pin-on-disc Test:

Eine Stahlkugel mit einem Durchmesser von 7,5 mm zirkuliert kreisförmig auf der mit der wässrigen organischen Zusammensetzung behandelten Stahloberfläche unter einem Druck von 20 N mit einer Geschwindigkeit von
25 10 mm/s bei einer Raumtemperatur von 20 - 22 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 35 bis 40 %. Während der Messung wird der Reibungskoeffizient, der durch die Bewegung der Stahlkugel auf der organischen Be-

schichtung unter den beschriebenen Bedingungen entsteht, gemessen und mit Hilfe eines Rechners aufgezeichnet.

Gewünscht ist ein organischer Film hergestellt mit der wässrigen Behandlungsflüssigkeit, der nach der Trocknung und Verfilmung

- 5 1. einen möglichst niedrigen Reibungskoeffizienten zeigt, wobei
2. der Reibungskoeffizient während einer möglichst langen Umformzeit weitgehend konstant bleiben soll und trotz der Reibung und Auf-
10 rauhung der Oberfläche der organischen Beschichtung mit der Kugel nicht stärker ansteigen soll - beim Pin-on-disc Test gemessen durch
15 die Anzahl der Runden, die die Kugel zurücklegen kann, bis ein Reibungskoeffizient von 0,4 gemessen wird.

Tabelle 3: Testergebnisse der unlackierten, organisch behandelten feuerverzinkten Stahlbleche bezüglich Korrosionsschutz, Reibung und Umformbarkeit, bei B 37 zum Vergleich Galvalume®-Stahlbleche

- 60 -

Beispiele	Trockenschichtauflage 1 g/m ² : Salz- sprühtest ASTM B 117-73 Flächenkorrosion in % nach			Trockenschichtauflage 2 g/m ² : Salz- sprühtest ASTM B 117-73 Flächenkorrosion in % nach			Pin-On-Disc Test: Aus- gangs- reibungs- koeffizient	Pin-On-Disc Test: Anzahl der Kreiselbewegungen, bis der Reibungskoeffizient von 0,40 überschritten wird
	120 h	240 h	360 h	120 h	240 h	360 h		
B 21	5	15	30	0	0	0	0,16	140
B 22	<2	10	15	0	0	0	0,16	140
B 23	0	0	<2	0	0	0	0,16	140
B 24	0	0	<2	0	0	0	0,16	140
B 25	0	0	<2	0	0	0	0,16	140
B 26	0	0	<2	0	0	0	0,16	140
B 27	0	0	<2	0	0	0	0,16	140
B 28	0	0	<2	0	0	0	0,16	10
B 29	0	0	<2	0	0	0	0,16	50
B 30	0	0	<2	0	0	0	0,16	120
B 31	0	0	<2	0	0	0	0,16	140
B 32	0	0	<2	0	0	0	0,16	140
B 33	0	0	<2	0	0	0	0,16	140
B 34	0	0	<2	0	0	0	0,16	140
B 35	0	0	<2	0	0	0	0,16	140
B 36	0	0	<2	0	0	0	0,16	140
B 37	0	0	0 *	0	0	0	0,16	140

- 61 -

Vergleichs- beispiele	Trockenschichtauflage 1 g/m ² : Salz- sprühtest ASTM B 117-73 Flächenkor- rosion in % nach			Trockenschichtauflage 2 g/m ² : Salz- sprühtest ASTM B 117-73 Flächenkor- rosion in % nach			Pin-On-Disc Test: Aus- gangs- reibungs- koeffizient	Pin-On-Disc Test: Anzahl der Kreiselbewegungen, bis der Reibungskoeffizient von 0,40 überschritten wird
	120 h	240 h	360 h	120 h	240 h	360 h		
VB 21	80	100	100	10	20	30	0,16	140
VB 22	80	100	100	5	10	20	0,16	140
VB 23	20	40	60	0	<2	5	0,16	140
VB 24	20	40	60	0	<2	5	0,16	140
VB 25	20	40	60	0	<2	5	0,16	140
VB 26	20	40	60	0	<2	5	0,16	140
VB 27	20	40	60	0	<2	5	0,16	140
VB 28	80	100	100	10	20	40	0,16	140
VB 29	20	40	60	5	10	20	0,16	140
VB 30	20	40	60	0	5	10	0,16	10
VB 31	20	40	60	0	<2	5	0,16	50
VB 32	20	40	60	0	<2	5	0,16	120
VB 33	20	40	60	0	<2	5	0,16	140
VB 34	100	100	100	100	100	100	0,16	140
VB 35	20	40	60	0	<2	5	>0,8	nicht anwendbar

- 62 -

Bei B 37 sind anstelle der feuerverzinkten Stahlbleche zum Vergleich Galvalume®-Stahlbleche verwendet worden, die wie zu B 23 beschrieben beschichtet worden waren. Beim Salzsprühtest ergab sich erst bei 720 h Prüfzeit eine geringe Punktkorrosion, die < 2 Flächenprozent ausmachte.

- 5 Die Kombination von Chelat und Silan ergab eine sehr deutliche Verbesserung des Korrosionsschutzes, wie aus dem Vergleich der Beispiele B 23 und B 37 im Vergleich erkennbar ist, so dass bei den erfindungsgemäßen, organischen Polymer enthaltenden wässrigen Zusammensetzungen der organische Korrosionsinhibitor außer bei Behandlung von unbeschichtetem Stahl
- 10 weggelassen werden konnte, ohne einen Einbuß an Korrosionsbeständigkeit zu erleiden. Außerdem zeigte sich beim Pin-On-Disc Test überraschenderweise, dass eine Kombination von oxidiertem Polyethylen und einem Ethylen-Acrylsäure-Copolymerisat besonders vorteilhaft ist, wenn der Copolymerisatanteil nicht zu gering ist, um eine dauerhafte Erniedrigung des Reibungskoeffizienten während eines lange andauernden Umformprozesses zu
- 15 gewährleisten. Die Versuchsergebnisse zeigten, dass schwierigste Umformprozesse zur Herstellung von Elementen extremer Geometrie sogar ohne Metallabrieb von der Substratoberfläche durchführbar sind, was die Herstellung von Formteilen mit ästhetisch schönen Oberflächen durch Umformprozesse nach der organischen Beschichtung gestattet.
- 20

Darüber hinaus wurden weitere Tests zur Beurteilung der Lackhaftung und Korrosionsbeständigkeit von mit der wässrigen Zusammensetzung organisch vorbehandelten und anschließend mit Weißlack beschichteten Blechen ausgeführt:

- 25 Ein großer Teil der mit den Behandlungsflüssigkeiten behandelten Substratoberflächen auf feuerverzinkten Stahlblechen wurde mit Lacksystemen überlackiert, die in der Allgemeinindustrie zur Herstellung von Gebrauchsgütern wie z. B. Waschmaschinen, Kühlschränken, Regalsystemen oder Büromöbeln aus Stahl im Einsatz sind. Als Lacksysteme wurden hierbei a) ein

weißer thermisch vernetzender Acryllack auf Basis organischer Lösemittel und Acrylharzlösungen von $40 \pm 5 \mu\text{m}$ Trockenschichtdicke nach 20 min bei 180 °C Einbrenntemperatur bzw. b) ein weißer Pulverlack auf Basis Polyester-Epoxid-Mischpulver von $60 \pm 5 \mu\text{m}$ Trockenschichtdicke nach 20 min
5 bei 180 °C Einbrenntemperatur verwendet, die für die Beschichtung von sogenannter Weißer Ware kommerziell eingesetzt werden. Bei VB 36 sind hierbei feuerverzinkte Stahlbleche eingesetzt worden, die ohne organische Vorbehandlung nur mit dem jeweiligen Lack beschichtet wurden. Bei B 37 sind anstelle der feuerverzinkten Stahlbleche zum Vergleich Galvalume®-
10 Stahlbleche verwendet worden, die wie zu B 23 beschrieben beschichtet worden waren.

Tabellen 4/4a: Ergebnisse der Korrosionstests bzw. der Haftungstests bei Beanspruchung wechselweise bei 20 °C in normaler Luftfeuchtigkeit und bei 40 °C in 100 % Luftfeuchtigkeit nach Beschichtung mit dem Acryllack bzw.
15 mit dem Pulverlack auf etwa 1 μm dicken Vorbehandlungsschichten

- 65 -

Beispiele/ Vergleichs- beispiele mit Acryllack	Trockenschichtauflage 1 g/m ² : Salz- sprühtest ASTM B 117-73 Unterwanderung in mm nach 360 h		Schwitzwasser-Wechselklima nach DIN 50017 KFW 20 Cyclen			
	Ritz	Schnittkante	Gitterschnitt in Gt bei 1 mm Gitterab- stand nach DIN EN ISO 2409		Korrosion: Unterwanderung in mm	
			vor KFW-Test	nach KFW-Test	am Ritz	an Schnittkante
B 23	10	8	Gt 1	Gt 1	0	0
B 29	9	8	Gt 1	Gt 1	0	0
B 30	11	8	Gt 1	Gt 1	0	0
B 31	12	7	Gt 1	Gt 1	0	0
B 32	10	9	Gt 1	Gt 1	0	0
B 33	9	8	Gt 1	Gt 1	0	0
B 34	12	8	Gt 1	Gt 1	0	0
B 35	12	7	Gt 1	Gt 1	0	0
B 36	11	8	Gt 1	Gt 1	0	0
B 327	8	5	Gt 1	Gt 1	0	0
VB 24	15	12	Gt 1	Gt 2	1	1
VB 31	17	12	Gt 1	Gt 3	2	1
VB 32	16	13	Gt 1	Gt 2	1	2
VB 33	18	12	Gt 1	Gt 3	2	1
VB 34	30	20	Gt 1	Gt 2	3	5
VB 35	16	11	Gt 1	Gt 3	2	4
VB 36	großflächig abge- löst	großflächig abge- löst	Gt 1	Gt 5	10 Blasenbildung	8 Blasenbildung

- 66 -

Beispiele/ Vergleichs- beispiele mit Pulverlack	Trockenschichtauflage 1 g/m ² : Salz- sprühtest ASTM B 117-73 Unterwanderung in mm nach 360 h		Schwitzwasser-Wechselklima nach DIN 50017 KFW 20 Cycles			
			Gitterschnitt in Gt bei 2 mm Gitterab- stand nach DIN EN ISO 2409		Korrosion: Unterwanderung in mm	
	Ritz	Schnittkante	vor KFW-Test	nach KFW-Test	am Ritz	an Schnittkante
B 23	1	1	Gt 0	Gt 0	0	0
B 29	1	2	Gt 0	Gt 0	0	0
B 30	1	1	Gt 0	Gt 0	0	0
B 31	2	1	Gt 0	Gt 0	0	0
B 32	2	2	Gt 0	Gt 0	0	0
B 33	1	1	Gt 0	Gt 0	0	0
B 34	1	1	Gt 0	Gt 0	0	0
B 35	2	2	Gt 0	Gt 0	0	0
B 36	1	2	Gt 0	Gt 0	0	0
B 37	0	0	Gt 0	Gt 0	0	0
VB 24	5	4	Gt 0	Gt 2	0	1
VB 31	4	4	Gt 0	Gt 1	0	1
VB 32	3	3	Gt 0	Gt 2	0	0
VB 33	4	4	Gt 0	Gt 2	1	0
VB 34	3	3	Gt 0	Gt 2	0	1
VB 35	3	4	Gt 0	Gt 2	0	0
VB 36	großflächig abge- löst	großflächig abge- löst	Gt 2	Gt 5	5	5

Die Ergebnisse der Salzsprühtests an überlackierten Blechen zeigen, dass die Acryllackbeschichtung erwartungsgemäß eine nicht ganz so gute Korrosionsbeständigkeit gewährleisten wie die Pulverlackbeschichtung. Wieviel
5 jedoch die Silan-Chelat-Vorbehandlung ausmacht, ist im Vergleich der erfindungsgemäßen Beispiele zu Vergleichsbeispiel 36 erkennbar. Die Korrosionsdaten des Salzsprühtests können als sehr gut bis exzellent eingestuft werden.

Da kein Unterschied der Lackhaftungsergebnisse vor und nach dem
10 Schweißwasser-Wechseltest auftritt, ist die Benotung Gt 1 primär auf den Lack und nicht auf die Vorbehandlung zurückzuführen, wobei Gt 1 als gut anzusehen ist. Die Ergebnisse der Schweißwasser-Wechselklima-Tests zeigen sehr gute bis exzellente Lackhaftungs-Werte, insbesondere wenn die Lackqualität, die besonders korrosionsempfindliche metallische Oberfläche
15 und die mit etwa 1 µm außerordentlich dünne organische Vorbehandlungsschicht berücksichtigt werden. Der Schweißwasser-Wechselklima-Test bezüglich Unterwanderung ist für diese Art der Korrosionsprüfung bei so guten Systemen zu unempfindlich.

Alle Ergebnisse der Tabellen 4/4a zeigen im Vergleich zu Tests an den besten Chromat-haltigen organischen Beschichtungen gleicher Schichtdicke,
20 die Polymere enthalten von an sich sehr hoher polymerer Qualität, dass die jetzt Chromat-freien organischen Beschichtungen bereits bei einer Schichtdicke von etwa 1 µm Schichtdicke im Korrosionsschutz und in der Lackhaftung durch die Bank den Chromat-haltigen gleichwertig sind. Damit ist sichergestellt, dass eine gleichwertiger Ersatz umweltunfreundlicher Materialien
25 in der Serienfertigung problemlos möglich ist. Ein solches Ergebnis für organische Beschichtungen ist nach Kenntnis der Anmelderin bisher noch nirgendwo erzielt worden!

Außerdem ist zu berücksichtigen, dass die erfindungsgemäßen organischen Filme eine sehr hohe Witterungsbeständigkeit aufweisen und anders als viele andere organische Beschichtungen auf Dauer im Außenbereich und unter UV-Bestrahlung eingesetzt werden können. Viele thermisch und radikalisch vernetzte Lacksysteme wie auf Basis Epoxidharzen sind für den Außenbereich nur begrenzt geeignet.

5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Beschichtung einer metallischen Oberfläche mit einer wässerigen Zusammensetzung, die weitgehend oder gänzlich von Chrom(VI)-Verbindungen frei sein kann, zur Vorbehandlung vor einer weiteren Beschichtung oder zur Behandlung, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung neben Wasser
- 5
- a) mindestens ein hydrolisierbares oder zumindest teilweise hydrolysiertes Silan,
- b) mindestens ein Metallchelat,
- 10 c) mindestens einen organischen Filmbildner, der mindestens ein wasserlösliches oder wasserdispergiertes organisches Polymer oder/und Copolymer mit einer Säurezahl im Bereich von 3 bis 250 aufweist und wobei der Gehalt an organischem Filmbildner bezogen auf den Feststoffgehalt der Zusammensetzung bei > 45 Gew.-% liegt, und
- 15 d) mindestens einen langkettigen Alkohol als Filmbildungshilfsmittel enthält,
- wobei die saubere, gebeizte, gereinigte oder/und vorbehandelte metallische Oberfläche mit der wässerigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht und ein Film auf der metallischen Oberfläche ausgebildet wird, der
- 20 anschließend getrocknet wird, teilweise oder gänzlich durch Verfilmen verdichtet wird, und ggf. zusätzlich ausgehärtet wird,
- wobei der getrocknete und ggf. auch ausgehärtete Film eine Schichtdicke im Bereich von 0,01 bis 10 µm aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der wässerigen Zusammensetzung mindestens eine Komponente e) ausgewählt
- 25

aus der Gruppe von

- 5 e₁) mindestens einer anorganischen Verbindung in Partikelform mit einem mittleren Partikeldurchmesser gemessen an einem Rasterelektronenmikroskop im Bereich von 0,005 bis zu 0,3 µm Durchmesser,
- e₂) mindestens einem Gleitmittel,
- e₃) mindestens einem organischen Korrosionsinhibitor,
- e₄) mindestens ein Korrosionsschutzpigment,
- 10 e₅) mindestens einem Mittel zur Neutralisation oder/und zur sterischen Stabilisation der Kunstharze,
- e₆) mindestens ein organisches Lösemittel,
- e₇) mindestens ein Siloxan und
- e₈) mindestens eine Chrom(VI)-Verbindung enthalten ist.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Filmbildner ein Kunstharzgemisch aus mindestens einem Polymer oder/und mindestens einem Copolymerisat ist, das einen Gehalt an Kunstharz auf Basis Acrylat, Epoxid, Ethylen, Harnstoff-Formaldehyd, Phenol, Polyester, Polyurethan, Styrol, Styrolbutadien oder/und Vinyl
- 20 enthält.
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Filmbildner als Kunstharz auch einen Gehalt an organischem Polymer, Copolymer oder/und deren Mischungen auf der Basis von Polyethylenimin, Polyvinylalkohol, Polyvinylphenol,
- 25 Polyvinylpyrrolidon oder/und Polyasparaginsäure, insbesondere Copolymere mit einer Phosphor enthaltenden Vinylverbindung, enthält.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Filmbildner einen Anteil an mindestens ei-

nem Copolymerisat mit einer Säurezahl im Bereich von 3 bis 80 enthält, insbesondere zu mindestens 50 Gew.-% der zugesetzten Kunstharze.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Filmbildner mindestens eine Komponente
- 5 auf der Basis von

Acryl-Polyester-Polyurethan-Copolymerisat,
Acryl-Polyester-Polyurethan-Styrol-Copolymerisat,
Acrylsäureester,
Acrylsäureester-Methacrylsäureester, ggf. mit freien Säuren
10 oder/und Acrylnitril,
Ethylen-Acryl-Gemisch,
Ethylen-Acryl-Copolymerisat,
Ethylen-Acryl-Polyester-Copolymerisat,
Ethylen-Acryl-Polyurethan-Copolymerisat,
15 Ethylen-Acryl-Polyester-Polyurethan-Copolymerisat,
Ethylen-Acryl-Polyester-Polyurethan-Styrol-Copolymerisat,
Ethylen-Acryl-Styrol-Copolymerisat,
Polyesterharzen mit freien Carboxylgruppen kombiniert mit
Melamin-Formaldehydharzen,
20 einem Kunstharzgemisch oder/und Copolymerisat auf der Basis
von Acrylat und Styrol,
einem Kunstharzgemisch oder/und Copolymerisat auf der Basis
von Styrolbutadien,
einem Kunstharzgemisch oder/und Copolymerisat von Acrylat
25 und Epoxid,
auf der Basis von einem Acryl-modifizierten Carboxylgruppen-
haltigen Polyester zusammen mit Melamin-Formaldehyd und
Ethylen-Acryl-Copolymerisat,
Polycarbonat-Polyurethan,

- 5 Polyester-Polyurethan,
Styrol,
Styrol-Vinylacetat,
Vinylacetat,
Vinylester oder/und
Vinylether enthält.
- 10 7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 30 Gew.-% des zugesetzten organischen Filmbildners aus verfilmbaren thermoplastischen Harzen besteht.
8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Molekulargewichte der zugesetzten Kunstharze im Bereich von mindestens 1000 u liegen.
- 15 9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die zugesetzten organischen Filmbildners aus mindestens 40 Gew.-% hochmolekularen Polymeren bestehen.
- 20 10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Säuregruppen der Kunstharze mit Ammoniak, mit Aminen wie z.B. Morpholin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin oder Triethanolamin oder/und mit Alkalimetallverbindungen wie z.B. Natriumhydroxid stabilisiert sind.
- 25 11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung 0,1 bis 980 g/L des organischen Filmbildners enthält.
12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der wässrigen Zusammensetzung jeweils mindestens ein Acyloxysilan, ein Alkoxysilan, ein Silan mit mindestens einer Amino-

gruppe, ein Silan mit mindestens einer Bernsteinsäuregruppe oder/und Bernsteinsäureanhydridgruppe, ein Bis-Silyl-Silan, ein Silan mit mindestens einer Epoxygruppe, ein (Meth)acrylato-Silan, ein Multi-Silyl-Silan, ein Ureidosilan, ein Vinylsilan oder/und mindestens ein Silanol oder/und
5 mindestens ein Siloxan von chemisch entsprechender Zusammensetzung wie die zuvor genannten Silane enthalten ist.

13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Silan enthalten ist ausgewählt aus der Gruppe von

- 10 Glycidoxyalkyltrialkoxysilan,
Methacryloxyalkyltrialkoxysilan,
(Trialkoxysilyl)alkylbernsteinsäuresilan,
Aminoalkylaminoalkylalkyldialkoxysilan,
(Epoxycycloalkyl)alkyltrialkoxysilan,
15 Bis-(trialkoxysilylalkyl)amin,
Bis-(trialkoxysilyl)ethan,
(Epoxyalkyl)trialkoxysilan,
Aminoalkyltrialkoxysilan,
Ureidoalkyltrialkoxysilan,
20 N-(trialkoxysilylalkyl)alkylendiamin,
N-(aminoalkyl)aminoalkyltrialkoxysilan,
N-(trialkoxysilylalkyl)dialkylentriamin,
Poly(aminoalkyl)alkyldialkoxysilan,
Tris(trialkoxysilyl)alkylisocyanurat,
25 Ureidoalkyltrialkoxysilan und
Acetoxysilan.

14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Silan enthalten ist ausgewählt aus der Gruppe von

- 3-Glycidoxypropyltriethoxysilan,
3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan,
3-Methacryloxypropyltriethoxysilan,
3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan,
5 3-(Triethoxysilyl)propylbernsteinsäuresilan,
Aminoethylaminopropylmethyldiethoxysilan,
Aminoethylaminopropylmethyldimethoxysilan,
Beta-(3,4-Epoxy cyclohexyl)ethyltriethoxysilan,
Beta-(3,4-Epoxy cyclohexyl)ethyltrimethoxysilan,
10 Beta-(3,4-Epoxy cyclohexyl)methyltriethoxysilan,
Beta-(3,4-Epoxy cyclohexyl)methyltrimethoxysilan,
Gamma-(3,4-Epoxy cyclohexyl)propyltriethoxysilan,
Gamma- (3,4-Epoxy cyclohexyl)propyltrimethoxysilan,
Bis(triethoxysilylpropyl)amin,
15 Bis(trimethoxysilylpropyl)amin,
(3,4-Epoxybutyl)triethoxysilan,
(3,4-Epoxybutyl)trimethoxysilan,
Gamma-Aminopropyltriethoxysilan,
Gamma-Aminopropyltrimethoxysilan,
20 Gamma-Ureidopropyltrialkoxysilan,
N-(3-(trimethoxysilyl)propyl)ethylendiamin,
N-beta-(aminoethyl)-gamma-aminopropyltriethoxysilan,
N-beta-(aminoethyl)-gamma-aminopropyltrimethoxysilan,
N-(gamma-triethoxysilylpropyl)diethylentriamin,
25 N-(gamma-trimethoxysilylpropyl)diethylentriamin,
N-(gamma-triethoxysilylpropyl)dimethylentriamin,
N-(gamma-trimethoxysilylpropyl)dimethylentriamin,
Poly(aminoalkyl)ethyldialkoxysilan,
Poly(aminoalkyl)methyldialkoxysilan,
30 Tris(3-(triethoxysilyl)propyl)isocyanurat

Tris(3-(trimethoxysilyl)propyl)isocyanurat und
Vinyltriacetoxysilan.

15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an mindestens einem Silan in der wässrigen Zusammensetzung einschließlich der hieraus entstehenden Reaktionsprodukte vorzugsweise 0,1 bis 50 g/L beträgt.
16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Metallchelate ausgewählt ist aus Chelatkomplexen auf Basis von Acetylacetonaten, Acetessigestern, Acetonaten, Alkylendiaminen, Aminen, Lactaten, Carbonsäuren, Citraten oder/und Glykolen, wobei der Gehalt an mindestens einem Chelat in der wässrigen Zusammensetzung einschließlich der ggf. hieraus entstehenden Reaktionsprodukte vorzugsweise 0,1 bis 80 g/L beträgt.
17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Metallchelate ausgewählt ist auf Basis von
- Acetylacetonat,
 - Alkalilactat,
 - Alkanolamin,
 - Alkylacetoacetat,
 - Alkylendiamintetraacetat,
 - Ammoniumlactat,
 - Citrat,
 - Dialkylcitrat,
 - Dialkylestercitrat,
 - Dialkylentriamin,
 - Diisoalkoxybisalkylacetessigester,
 - Diisopropoxybisalkylacetessigester,
 - Di-n-alkoxy-bisalkylacetessigester,

Hydroxyalkylendiamintriacetat,
Trialkanolamin oder/und
Trialkylentetramin.

18. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als anorganische Verbindung in Partikelform ein feinver-
5 teiltes Pulver, eine Dispersion oder eine Suspension wie z.B. ein Carbonat, Oxid, Silicat oder Sulfat zugesetzt wird, insbesondere kolloidale oder/und amorphe Partikel.
19. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als anorganische Verbindung in Partikelform Partikel auf
10 Basis von mindestens einer Verbindung des Aluminiums, Bariums, Cers, Kalziums, Lanthans, Siliciums, Titans, Yttriums, Zinks oder/und Zirkoniums zugesetzt werden.
20. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als anorganische Verbindung in Partikelform Partikel auf
15 Basis von Aluminiumoxid, Bariumsulfat, Cerdioxid, Siliciumdioxid, Silicat, Titanoxid, Yttriumoxid, Zinkoxid oder/und Zirkonoxid zugesetzt werden.
21. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung 0,1 bis 500 g/L der min-
20 destens einen anorganischen Verbindung in Partikelform enthält.
22. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung mindestens einen organischen Korrosionsinhibitor enthält, insbesondere auf Basis von Amin(en), vorzugsweise mindestens ein Alkanolamin - vorzugsweise ein
25 langkettiges Alkanolamin, mindestens ein TPA-Amin-Komplex wie Säureaddukt-4-oxo-4-p-tolyl-butyrat-4-Ethylmorpholin, mindestens ein Alkylaminoethanol, mindestens ein Zinksalz von Aminocarboxylat, von 5-

- Nitro-Isophthalsäure oder von Cyansäure, mindestens ein polymeres Aminosalz mit Fettsäure, mindestens ein Metallsalz einer Sulfonsäure wie Dodecyl-Naphthalinsulfonsäure, mindestens ein Amino- und Übergangsmetallkomplex der Toluolpropionsäure, 2-Mercapto-Benzothiazolyl-
5 Bernsteinsäure bzw. mindestens eines ihrer Ammoniumsalze, mindestens ein leitfähiges Polymer oder/und mindestens ein Thiol, wobei der Gehalt an organischen Korrosionsinhibitoren in der wässrigen Zusammensetzung vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-% liegt.
23. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung mindestens ein basisches Vernetzungsmittel auf Basis von Titan, Hafnium oder/und Zirkonium als Kation oder/und auf Basis von Carbonat oder Ammoniumcarbonat als Anion enthält, wobei der Gehalt an derartigen Vernetzungsmitteln in der wässrigen Zusammensetzung vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis
10 3 Gew.-% liegt.
24. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der wässrigen Zusammensetzung keine anorganischen Säuren oder/und organischen Carbonsäuren zugesetzt werden.
25. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Filmbildungshilfsmittel mindestens ein langkettiger Alkohol ausgewählt aus der Gruppe von Diolen wie Blockcopolymeren aus Ethylen- und Propylenoxid, Butandiolen, Propandiolen oder/und Decandiolen, Butylglykolen, Butyldiglykolen, Esteralkoholen, Ethylenglykolen, Ethylenglykoethern, Glykoethern wie Di- und Triethylenglykolen mit ihren Mono- und Diethern und Dimethylethern, Polyethern, Polyethylenglykolen, Polyethylenglykoethern, Polyglykolen, Polypropylenglykolen, Propylenglykolen, Propylenglykoethern, Polypropylenglykoethern, Glykoethern, Trimethylpentandioldiisobutyrate und deren Derivaten
20 25 verwendet wird, wobei der Gehalt an langkettigen Alkoholen in der wäs-

serigen Zusammensetzung vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-% liegt.

26. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Gleitmittel mindestens ein Wachs ausgewählt aus der Gruppe der Paraffine, Polyethylene und Polypropylene verwendet wird, insbesondere ein oxidiertes Wachs, wobei der Gehalt an Wachsen in der wässrigen Zusammensetzung vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-% liegt.
27. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Gleitmittel mindestens ein Wachs zusammen mit einem Ethylen und Acrylsäure enthaltenden Polymerengemisch oder/und Copolymerisat eingesetzt wird.
28. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung teilweise durch Trocknen und Verfilmen sowie teilweise durch aktinische Strahlung, kationische Polymerisation oder/und thermisches Vernetzen zum Aushärten gebracht wird.
29. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung mindestens ein Additiv enthält, insbesondere mindestens eines ausgewählt aus der Gruppe von mindestens einem Biozid, mindestens einem Entschäumer oder/und mindestens einem Netzmittel.
30. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung bei einer Temperatur im Bereich von 5 bis 50 °C auf die metallische Oberfläche aufgebracht wird.
31. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die metallische Oberfläche bei der Applikation der Beschichtung auf Temperaturen im Bereich von 5 bis 60 °C gehalten wird.

32. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die beschichtete metallische Oberfläche bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 400 °C Umlufttemperatur getrocknet wird.
- 5 33. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die beschichteten Bänder zu einem Coil aufgewickelt werden, ggf. nach einer Abkühlung auf eine Temperatur im Bereich von 40 bis 70 °C.
- 10 34. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung durch Aufwalzen, Fluten, Aufrakeln, Spritzen, Sprühen, Streichen oder Tauchen und ggf. durch nachfolgendes Abquetschen mit einer Rolle aufgetragen wird.
- 15 35. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der getrocknete und ggf. auch ausgehärtete Film eine Pendelhärte von 30 bis 190 s aufweist, gemessen mit einem Pendelhärteprüfer nach König nach DIN 53157.
- 20 36. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der getrocknete und ggf. auch ausgehärtete Film eine derartige Flexibilität aufweist, dass beim Biegen über einen konischen Dorn bei einem Dornbiegetest weitestgehend nach DIN ISO 6860 für einen Dorn von 3.2 mm bis 38 mm Durchmesser - jedoch ohne die Testfläche anzureißen - keine Risse länger als 2 mm entstehen, die bei der anschließenden Benetzung mit Kupfersulfat durch Farbumschlag infolge Kupferabscheidung auf der aufgerissenen metallischen Oberfläche erkennbar werden.
- 25 37. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass auf den getrockneten und ggf. auch ausgehärteten Film jeweils mindestens eine Beschichtung aus Druckfarbe, Folie, Lack,

lackähnlichem Material, Pulverlack, Klebstoff oder/und Klebstoffträger aufgebracht wird.

38. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die beschichteten Metallteile, Bänder oder Bandabschnitte
5 umgeformt, lackiert, mit Polymeren wie z.B. PVC beschichtet, bedruckt, beklebt, heißgelötet, geschweißt oder/und durch Clinchen oder andere Füge-techniken miteinander oder mit anderen Elementen verbunden werden.

39. Wässrige Zusammensetzung zur Vorbehandlung einer metallischen
10 Oberfläche vor einer weiteren Beschichtung oder zur Behandlung jener Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung neben Wasser

- a) mindestens ein hydrolisierbares oder zumindest teilweise hydrolysiertes Silan,
- 15 b) mindestens ein Metallchelat,
- c) mindestens einen organischen Filmbildner, der mindestens ein wasserlösliches oder wasserdispergiertes organisches Polymer oder/und Copolymer mit einer Säurezahl im Bereich von 3 bis 250 und
- 20 d) mindestens einen langkettigen Alkohol als Filmbildungshilfsmittel enthält.

40. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß mindestens einem der vorstehenden Ansprüche 1 bis 38 beschichteten Substrate als Draht, Band, Blech oder Teil für eine Drahtwicklung, ein Drahtgeflecht, ein Stahlband, ein Blech, eine Verkleidung, eine Abschirmung, eine Karosserie oder ein
25 Teil einer Karosserie, ein Teil eines Fahrzeugs, Anhängers, Wohnmobils oder Flugkörpers, eine Abdeckung, ein Gehäuse, eine Lampe, eine

Leuchte, ein Ampelelement, ein Möbelstück oder Möbelement, ein Element eines Haushaltsgeräts, ein Gestell, ein Profil, ein Formteil komplizierter Geometrie, ein Leitplanken-, Heizkörper- oder Zaunelement, eine Stoßstange, ein Teil aus oder mit mindestens einem Rohr oder/und einem
5 Profil, ein Fenster-, Tür- oder Fahrradrahmen oder ein Kleinteil wie eine Schraube, Mutter, Flansch, Feder oder ein Brillengestell.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/001829

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09D5/08

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 7 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)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 130 132 A (NIPPON PAINT CO LTD) 5 September 2001 (2001-09-05) paragraph '0010! - paragraph '0035!; claims	1-40
Y	DE 31 51 115 A (NIPPON KOKAN KK) 2 September 1982 (1982-09-02) page 14, line 16 -page 18, line 21; claims; examples	1-40
Y	DE 101 49 148 A (CHEMETALL GMBH) 16 May 2002 (2002-05-16) cited in the application paragraph '0012! - paragraph '0042!; claims; examples	1-40
	--- -/--	

☒ 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

26 May 2004

Date of mailing of the international search report

09/06/2004

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Mauger, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/001829

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 5 451 431 A (PURNELL DEBORAH L ET AL) 19 September 1995 (1995-09-19) claims</p> <p>-----</p>	1-40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/001829

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1130132	A	05-09-2001	JP 2001240979 A	04-09-2001
			CN 1332213 A	23-01-2002
			EP 1130132 A2	05-09-2001
			US 2001037748 A1	08-11-2001
DE 3151115	A	02-09-1982	JP 1545443 C	15-02-1990
			JP 57108292 A	06-07-1982
			JP 60033192 B	01-08-1985
			JP 1053110 B	13-11-1989
			JP 1573008 C	20-08-1990
			JP 58098172 A	10-06-1983
			AU 547534 B2	24-10-1985
			AU 7912281 A	01-07-1982
			CA 1211406 A1	16-09-1986
			DE 3151115 A1	02-09-1982
			FR 2512841 A1	18-03-1983
			GB 2096488 A , B	20-10-1982
			US 4411964 A	25-10-1983
DE 10149148	A	16-05-2002	DE 10149148 A1	16-05-2002
			AU 9559301 A	22-04-2002
			AU 9560901 A	22-04-2002
			CA 2425246 A1	08-04-2003
			CA 2426081 A1	18-04-2002
			WO 0231063 A1	18-04-2002
			WO 0231064 A1	18-04-2002
			EP 1328589 A1	23-07-2003
			EP 1328590 A1	23-07-2003
			US 2004062873 A1	01-04-2004
			US 2004022950 A1	05-02-2004
US 5451431	A	19-09-1995	US 5389405 A	14-02-1995
			CA 2130886 A1	17-05-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/001829

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09D5/08

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 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)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 1 130 132 A (NIPPON PAINT CO LTD) 5. September 2001 (2001-09-05) Absatz '0010! - Absatz '0035!; Ansprüche ----	1-40
Y	DE 31 51 115 A (NIPPON KOKAN KK) 2. September 1982 (1982-09-02) Seite 14, Zeile 16 -Seite 18, Zeile 21; Ansprüche; Beispiele ----	1-40
Y	DE 101 49 148 A (CHEMETALL GMBH) 16. Mai 2002 (2002-05-16) in der Anmeldung erwähnt Absatz '0012! - Absatz '0042!; Ansprüche; Beispiele ----	1-40
A	US 5 451 431 A (PURNELL DEBORAH L ET AL) 19. September 1995 (1995-09-19) Ansprüche -----	1-40



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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Mai 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09/06/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Mauger, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/001829

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1130132 A	05-09-2001	JP 2001240979 A	04-09-2001
		CN 1332213 A	23-01-2002
		EP 1130132 A2	05-09-2001
		US 2001037748 A1	08-11-2001
DE 3151115 A	02-09-1982	JP 1545443 C	15-02-1990
		JP 57108292 A	06-07-1982
		JP 60033192 B	01-08-1985
		JP 1053110 B	13-11-1989
		JP 1573008 C	20-08-1990
		JP 58098172 A	10-06-1983
		AU 547534 B2	24-10-1985
		AU 7912281 A	01-07-1982
		CA 1211406 A1	16-09-1986
		DE 3151115 A1	02-09-1982
		FR 2512841 A1	18-03-1983
		GB 2096488 A ,B	20-10-1982
		US 4411964 A	25-10-1983
DE 10149148 A	16-05-2002	DE 10149148 A1	16-05-2002
		AU 9559301 A	22-04-2002
		AU 9560901 A	22-04-2002
		CA 2425246 A1	08-04-2003
		CA 2426081 A1	18-04-2002
		WO 0231063 A1	18-04-2002
		WO 0231064 A1	18-04-2002
		EP 1328589 A1	23-07-2003
		EP 1328590 A1	23-07-2003
		US 2004062873 A1	01-04-2004
		US 2004022950 A1	05-02-2004
US 5451431 A	19-09-1995	US 5389405 A	14-02-1995
		CA 2130886 A1	17-05-1995