

(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
2. Oktober 2008 (02.10.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/116510 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B05D 7/14 (2006.01) **B05D 1/36** (2006.01)

F-92700 Colombes (FR). **FRITZ, Pamela** [DE/DE];
Rheinblick 36, 69226 Nussloch (DE). **CORTELLARO,**
Giorgio [DE/DE]; Haydnstr. 20, 40593 Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/063332

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. Dezember 2007 (05.12.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102007015393.9 28. März 2007 (28.03.2007) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **HENKEL AG & CO. KGAA** [DE/DE]; Henkelstr.
67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HOLZMÜLLER,**
Manfred [DE/DE]; 76356 Weingarten (DE). **CORTELL-**
LARO, Simone [DE/DE]; Haydnstr. 20, 40593 Düsseldorf
(DE). **JÜPTNER, Ulrich** [DE/DE]; Walter-Wieder-
hold-Str. 5a, 40721 Hilden (DE). **ROTH, Marcel**
[DE/DE]; Am Nettesfeld 21, 40589 Düsseldorf (DE).
KUHM, Peter [DE/DE]; Clarenbachweg 3, 40724 Hilden
(DE). **DRONIOU, Patrick** [FR/FR]; 5ter rue Tilly,

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, 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, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MT, NL, PL, 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

(54) Title: MULTI-COATED METAL SUBSTRATE AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: MEHRFACH BESCHICHTETES METALLSUBSTRAT UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a sheet metal, including a metal band, comprising a front and a back, both the front and the back comprising a first coating of a medium thickness within a range of 0.5 to 10 µm, the first coating of the front containing particles that release bivalent or polyvalent metal ions upon the effect of an acid in such an amount that a self-precipitating coating agent forms a second coating thereon upon contact with the front, while this is not the case for the first coating of the back. The first coating of the front may be coated with a self-precipitating coating agent. Any cutting edges comprising no first coating may be covered by the self-precipitating coating agent. The invention further relates to the sheet metals coated accordingly, and a method for the production thereof.

(57) Zusammenfassung: Metallblech inklusive Metallband mit einer Vorderseite und einer Rückseite, wobei sowohl die Vorderseite als auch die Rückseite eine erste Beschichtung mit einer mittleren Dicke im Bereich von 0,5 bis 10 µm aufweist, wobei die erste Beschichtung der Vorderseite Partikel, die bei Einwirkung einer Säure zwei- oder mehrwertige Metallionen freisetzen, in einem solchen Mengenanteil enthält, dass ein selbstabscheidendes Beschichtungsmittel bei Kontakt mit der Vorderseite hierauf eine zweite Beschichtung bildet, während dies für die erste Beschichtung der Rückseite nicht der Fall ist. Die erste Beschichtung der Vorderseite kann mit einem selbstabscheidenden Beschichtungsmittel überbeschichtet sein. Schnittkanten, die keine erste Beschichtung aufweisen, können mit dem selbstabscheidenden Beschichtungsmittel bedeckt sein. Zum Erfindungsumfang gehören weiterhin die entsprechend beschichteten Metallbleche sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.



WO 2008/116510 A1

„Mehrfach beschichtetes Metallsubstrat und Verfahren zu seiner Herstellung“

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Metallsubstrat, das zum Korrosionsschutz mindestens 2 unterschiedliche Beschichtungen aufweist, ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Metallsubstrats sowie die Verwendung eines solchen Metallsubstrats zur Herstellung von Gegenständen.

Unedle Metalle müssen gegen Korrosion geschützt werden. Dies trifft auf alle üblichen Konstruktionsmetalle wie Eisen, Stahl, Zink, Titan, Aluminium, Magnesium oder deren Legierungen zu. Üblicherweise werden diese Metalle mit einer oder mehreren anorganischen und/oder organischen Beschichtungen versehen. Neben dem Korrosionsschutz werden hierbei auch erwünschte ästhetische Effekte erzielt. Hierfür sind unterschiedliche Beschichtungstypen und Beschichtungsverfahren im Stand der Technik bekannt und verbreitet.

Beispielsweise ist es üblich, erforderlichenfalls gereinigte Metalloberflächen einer so genannten Konversionsbehandlung zu unterziehen. Hierbei bildet sich eine Beschichtung aus, in die Ionen der Metalloberfläche eingebaut sind. Beispiele hierfür sind: Chromatierung, schichtbildende oder nichtschichtbildende Phosphatierung oder eine Behandlung mit einer sauren wässrigen Lösung komplexer Fluoride mindestens eines der Elemente B, Si, Ti und/oder Zr. Zusätzlich können solche Konversionslösungen organische Polymere enthalten.

Für eine geringe oder nur temporäre korrosive Beanspruchung kann es ausreichen, sich auf eine solche Konversionsbehandlung zu beschränken. In der Regel werden die konversionsbehandelten Metalloberflächen jedoch mit einer oder mehreren organischen Beschichtungen unterschiedlicher Dicke überzogen. Diese organischen Beschichtungen enthalten in der Regel (vernetzte) organische Polymere. Bei geeigneter Wahl des organischen Beschichtungsmittels kann jedoch auch auf eine Konversionsbehandlung verzichtet werden. Dies heißt, man kann ein organisches Beschichtungsmittel auf Basis (vorzugsweise vernetzter oder vernetzender) Polymere auch unmittelbar auf eine blanke Metalloberfläche aufbringen. Für diesen Zweck sind unterschiedliche Typen organischer Beschichtungsmittel bekannt. Die Vernetzung der organischen Polymere erfolgt in der Regel durch einen oder mehrere der folgenden Reaktionstypen: Polymerisation von

Verbindungen mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen, Ausbildung von Urethan-Bindungen durch Reaktion von Isocyanaten, ringöffnende Reaktion von Epoxiden, Bildung von Polyestern.

Solche Vernetzungsreaktionen können auf dem beschichteten Blech beim beispielsweise thermisch oder strahlenchemisch induzierten Aushärten der Beschichtung eintreten. Man kann jedoch auch Beschichtungsmittel verwenden, die bereits vernetzte organische Polymere enthalten, die in einem flüssigen Medium gelöst oder dispergiert sind. Die fertige Beschichtung entsteht durch so genannte „Trocknung“ beim Verdampfen des flüssigen Mediums.

Die organischen Beschichtungsmittel bzw. hiermit gebildeten Beschichtungen können außer den organischen Polymeren weitere Komponenten enthalten, die die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Beschichtung verbessern. Beispielsweise werden häufig anorganische und/oder organische Pigmente zur Farbgebung, zum Einstellen der tribologischen Eigenschaften und/oder zum verbesserten Korrosionsschutz eingesetzt. Eine besondere Klasse von Pigmenten sind die so genannten „Leitfähigkeitspigmente“. Diese verleihen der Beschichtung eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit, um das beschichtete Metallblech elektroschweißen und/oder mit einem Elektrotauchlack beschichten zu können. Beispiele solcher Leitfähigkeitspigmente sind: pulverförmige elementare Metalle wie beispielsweise Eisen, Zink, Aluminium, Nickel, Mangan, Magnesium oder deren Legierungen, Metallphosphide, Metallsulfide, Metalloxide, Graphit und Ruß. Derartige Beschichtungsmittel, mit denen leitfähige organische Beschichtungen auf Metallsubstraten ausgebildet werden können, werden weiter unten beschrieben.

Weiterhin sind so genannte „selbstabscheidende“ Beschichtungsmittel bekannt. Beispiele hierfür sind in den Dokumenten WO 97/07163, US 6 312 820, WO 03/026888, WO 03/042275 und der dort zitierten Literatur beschrieben. Der Prozess der Selbstabscheidung (auch als autophoretische Abscheidung bezeichnet) beruht darauf, dass durch Einwirkung einer Säure in dem Beschichtungsmittel zwei- oder mehrwertige Metallionen aus der zu beschichtenden Metalloberfläche herausgelöst werden. Die gelösten Metallionen reagieren mit negativ geladenen Gruppen von im Beschichtungsmittel suspendierten organischen Polymeren. Hierdurch wird die Suspension der organischen Polymere destabilisiert, die suspendierten Polymerteilchen koagulieren und schlagen sich als Film auf der Metalloberfläche nieder. Dieser Prozess stoppt automatisch, wenn die Metalloberfläche vollständig mit dem Polymerfilm bedeckt ist, so dass kein weiterer

Säureangriff auf die Metalloberfläche erfolgen kann. Die auf diese Weise entstandene Polymerschicht auf der Metalloberfläche wird in einem nachfolgenden Schritt eingebrannt und ausgehärtet. Hierdurch entstehen Schichten, die in der Regel eine Dicke im Bereich von 5 bis 25 µm aufweisen.

Die Ausbildung einer autophoretisch abgeschiedenen Beschichtung setzt also voraus, dass aus dem Substrat zwei- oder mehrwertige Metallionen herausgelöst werden können, welche die Polymeremulsion destabilisieren. Üblicherweise geschieht dies dadurch, dass man das selbstabscheidende Beschichtungsmittel auf eine blanke Metalloberfläche einwirken lässt. Eine Alternative hierzu, die zu einer zweifachen Beschichtung führt, ist in WO 96/02384 beschrieben. Gemäß diesem Dokument wird eine Metalloberfläche zunächst mit einer ersten Beschichtung überzogen, die ein pulverförmiges Metall enthält. Auf dieser ersten Schicht wird in einem zweiten Schritt eine zweite, selbstabscheidende Beschichtung abgeschieden. Dies ist offenbar dadurch möglich, dass bei der Einwirkung der im zweiten Beschichtungsmittel enthaltenen Säure aus dem pulverförmigen Metall in der ersten Beschichtung eine ausreichende Menge an zwei- oder mehrwertigen Metallionen herausgelöst wird, um das selbstabscheidende Beschichtungsmittel als zweite Beschichtung abzuscheiden. Für konkrete Beispiele an erstem und zweitem Beschichtungsmittel zur Ausbildung dieser doppelten Beschichtung wird auf das genannte Dokument verwiesen.

Die vorliegende Erfindung entwickelt die Lehre der WO 96/02384 weiter. Sie löst die Aufgabe, auf einer ersten Beschichtung nur dort eine zweite Beschichtung abzuscheiden, wo es aufgrund der erhöhten korrosiven Beanspruchung erforderlich ist. Hierdurch soll eine unnötige Beschichtung und damit ein unnötiger Materialverbrauch vermieden werden. In einer Fortbildung des erfindungsgemäßen Gedankens wird auch die weitergehende Aufgabe gelöst, Schnittkanten an vorbeschichteten Metallblechen mit einer ausreichenden korrosionsschützenden Beschichtung zu versehen. Hierdurch wird in gebördelten oder geflanschten Bereichen eines aus einem solchen Blech gefertigten Bauteils ein ausreichender Korrosionsschutz erzielt, ohne dass eine zusätzliche Versiegelung erforderlich ist.

In einem ersten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Metallblech mit einer Vorderseite und einer Rückseite, wobei sowohl die Vorderseite als auch die Rückseite eine erste Beschichtung mit einer mittleren Dicke im Bereich von 0,5 bis 10 µm aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Beschichtung der Vorderseite Partikel, die bei

Einwirkung einer Säure zwei- oder mehrwertige Metallionen freisetzen, in einem solchen Mengenanteil enthält, dass ein selbstabscheidendes Beschichtungsmittel bei Kontakt mit der Vorderseite hierauf eine zweite Beschichtung bildet, während die erste Beschichtung der Rückseite keine Partikel, die bei Einwirkung einer Säure zwei- oder mehrwertige Metallionen freisetzen, in einer solchen Menge enthält, dass ein selbstabscheidendes Beschichtungsmittel bei Kontakt mit der Rückseite hierauf eine zweite Beschichtung bildet. Der Begriff des „selbstabscheidenden Beschichtungsmittels“ und dessen Abscheidungsmechanismus wurde einleitend bereits erläutert.

Die Erfindung umfasst auch ein Metallblech wie vorstehend definiert, das auf der ersten Beschichtung der Vorderseite ein abgeschiedenes selbstabscheidendes Beschichtungsmittel aufweist. Dieses kann frisch abgeschieden und noch nicht ausgehärtet sein oder aber in ausgehärtetem Zustand vorliegen.

Unter „Metallblech“ wird ein Blech mit beliebiger Form oder auch ein Metallband verstanden. Dabei kann, wie einleitend erwähnt, das Metallblech aus den üblichen Konstruktionsmetallen bestehen, wie beispielsweise Eisen bzw. Stahl, der verzinkt oder legierungsverzinkt oder aluminisiert oder legierungsaluminisiert sein kann, Zink, Aluminium, Magnesium, Titan sowie Legierungen, die zu mindestens 50 Gew.-% aus einem der genannten Metalle bestehen. Insbesondere kann das Metallblech aus elektrolytisch verzinktem oder im Schmelztauchverfahren verzinktem Stahl bestehen.

Die Begriffe „Vorderseite“ und „Rückseite“ sind durch die erfindungsgemäße Beschichtungsweise definiert: Als „Vorderseite“ wird diejenige Seite des Metallblechs verstanden, die eine Beschichtung aus einem selbstabscheidenden Beschichtungsmittel erhalten soll oder erhalten hat. Bei der späteren Verwendung des beschichteten Metallblechs zur Herstellung von Gegenständen wie beispielsweise Fahrzeugen, bei denen das Metallblech so umgeformt oder gefügt wird, dass Hohlräume entstehen, liegt die Vorderseite auf der Außenseite dieser Hohlräume. Die Rückseite bildet die Innenseite der Hohlräume und ist dadurch weniger korrosiven Angriffen ausgesetzt und muss geringere ästhetische Bedürfnisse erfüllen. Für diese Zwecke ist die erste Beschichtung der Innenseite ausreichend und es ist keine weitere Überbeschichtung der ersten Beschichtung erforderlich. Zur Ersparnis von Material und Gewicht soll eine solche weitere Beschichtung sogar erfindungsgemäß vermieden werden. Entsprechendes gilt, wenn erfindungsgemäßes Metallblech durch Bördeln oder Flanschen gefügt wird: Hierbei

kommt die Rückseite des Metallblechs auf die Innenseite des Flansches bzw. des Bördelfalzes zu liegen, während die Vorderseite des Metallblechs die Außenseite bildet.

Als „erste Beschichtung“ wird dabei die erste Beschichtung der jeweiligen Seite verstanden, die auf die jeweilige Seite aufgebracht wird. Dies schließt jedoch nicht aus, dass die jeweilige Seite zuvor einer Konversionsbehandlung unterzogen wurde. Hierauf wird weiter unten eingegangen. Diese durch eine potentielle Konversionsbehandlung gebildete Schicht wird bei der Zählung der Beschichtungsreihenfolge außer Acht gelassen, da sie fakultativ und nicht zwingend ist. Erfindungsgemäß unterscheiden sich die ersten Beschichtungen der Vorder- und der Rückseite dadurch, dass sich auf der ersten Beschichtung der Vorderseite ein selbstabscheidendes Beschichtungsmittel (auch als autophoretisches Beschichtungsmittel oder als selbstabscheidendes bzw. autophoretisches Harz bezeichnet) abscheiden kann. Auf der ersten Beschichtung der Rückseite soll dies erfindungsgemäß nicht der Fall sein. Dies macht es erforderlich, dass sich die Zusammensetzung der ersten Beschichtung der Vorderseite von derjenigen der Rückseite unterscheidet.

Die erste Beschichtung der Vorderseite unterscheidet sich von der ersten Beschichtung der Rückseite zumindest dadurch, dass die erste Beschichtung der Vorderseite beim Einwirken der Säure des selbstabscheidenden Beschichtungsmittels zwei- oder mehrwertige Metallionen in einer solchen Menge freisetzen kann, dass durch diese die Harzdispersion des selbstabscheidenden Beschichtungsmittels destabilisiert wird, so dass sich dieses auf der ersten Beschichtung der Vorderseite niederschlägt. Demgegenüber soll die erste Beschichtung der Rückseite keine oder nur so wenige Partikel enthalten, die bei Einwirkung der Säurekomponente des selbstabscheidenden Beschichtungsmittels zwei- oder mehrwertige Metallionen freisetzen können, dass deren Konzentration an der Rückseite nicht ausreicht, die Harzkomponente des selbstabscheidenden Beschichtungsmittels zum Abscheiden zu bringen.

Aufgrund dieses unterschiedlichen Aufbaus der ersten Beschichtung der Vorder- und der Rückseite kann das mit der jeweiligen ersten Beschichtung versehene Metallblech vollständig mit dem selbstabscheidenden Beschichtungsmittel in Kontakt gebracht werden. Dieses schlägt sich hierbei nur auf der Vorderseite, jedoch nicht auf der Rückseite nieder. Dies vereinfacht zum einen das zielgerichtete Aufbringen der zweiten Beschichtung nur auf die Vorderseite. Zum anderen kann es jedoch vorkommen, dass die erste Beschichtung der Rückseite Risse oder Fehlstellen aufweist, an denen im späteren

Gebrauch ein korrosiver Angriff erfolgen kann. Da an solchen Fehlstellen die Säure des selbstabscheidenden Beschichtungsmittels angreifen und aus dem Metallsubstrat Metallionen herauslösen kann, scheidet sich die Harzkomponente des selbstabscheidenden Beschichtungsmittels an solchen Fehlstellen ab und überdeckt diese. Diese punktuelle Abscheidung des selbstabscheidenden Beschichtungsmittels an Fehlstellen in der ersten Beschichtung der Rückseite verbessert dort den Korrosionsschutz und ist daher erwünscht.

Die mittlere Dicke der ersten Beschichtung sowohl der Vorder- als auch der Rückseite soll jeweils mindestens 0,5 μm , vorzugsweise mindestens 1 μm betragen. Eine mittlere Dicke von mehr als 10 μm ist jedoch nicht erforderlich. Vorzugsweise liegt der Maximalwert der mittleren Dicke bei 5 μm und insbesondere bei 3 μm . Dabei berücksichtigt der Begriff „mittlere Dicke“, dass die Oberfläche der ersten Beschichtung insbesondere der Vorderseite durch die Anwesenheit von Partikel uneben sein kann. Die erste Beschichtung soll also im Durchschnitt die genannte Dicke aufweisen, wobei lokale Abweichungen nach oben und nach unten je nach Verteilung der Partikel und deren Dicke möglich sind. Die mittlere Dicke lässt sich beispielsweise mit einer Wirbelstrommethode bestimmen. Alternativ kann sie an einem Querschnitt des beschichteten Blechs mit einem Rasterelektronenmikroskop ausgemessen werden. Weiterhin kann die mittlere Dicke dadurch bestimmt werden, dass man die Beschichtung ablöst und bei bekannter Dichte der Beschichtung aus der Gewichts Differenz die mittlere Dicke der Beschichtung berechnet.

Demnach muss also die erste Beschichtung der Vorderseite eine ausreichende Menge an Partikel enthalten, die bei Einwirkung einer Säure zwei- oder mehrwertige Metallionen freisetzen. Die erste Beschichtung der Rückseite sollte vorzugsweise überhaupt keine derartigen Partikel enthalten. In geringer Menge schaden solche Partikel in der ersten Beschichtung der Rückseite jedoch nicht. Es muss lediglich gewährleistet sein, dass bei der Einwirkung des selbstabscheidenden Beschichtungsmittels auf der Rückseite des Metallblechs nicht aus der ersten Beschichtung zwei- oder mehrwertige Metallionen in einer solchen Menge freigesetzt werden, dass sich dort die Harzkomponente des selbstabscheidenden Beschichtungsmittels niederschlägt. Diese Bedingungen werden beispielsweise erfüllt, wenn die erste Beschichtung der Vorderseite mindestens 10 Vol.-%, vorzugsweise mindestens, mit steigender Präferenz, 20 Vol.-%, 30 Vol.-%, 40 Vol.-% oder 50 Vol.-% an Partikel enthält, die bei Einwirkung einer Säure zwei- oder mehrwertige Metallionen freisetzen. Welchem Gewichtsanteil dies entspricht, hängt vom spezifischen

Gewicht dieser Partikel ab, das sehr unterschiedlich sein kann. Umgekehrt ist es bevorzugt, dass die erste Beschichtung der Rückseite nicht mehr als 5 Vol.-%, vorzugsweise nicht mehr als 3 Vol.-% und insbesondere nicht mehr als 1 Vol.-% an Partikel enthält, die bei Einwirkung einer Säure zwei- oder mehrwertiger Metallionen freisetzen.

Die Größe der Partikel, die bei Einwirkung einer Säure zwei- oder mehrwertige Metallionen freisetzen, muss so begrenzt sein, dass sie im Einklang mit der erwünschten mittleren Dicke der ersten Beschichtung stehen. In Richtung ihrer geringsten Ausdehnung sollen die Partikel die gewünschte mittlere Dicke der Beschichtung um nicht mehr als 100 % übersteigen. Vorzugsweise haben die Partikel an der Stelle ihrer geringsten Ausdehnung eine Dicke von nicht mehr als der erwünschten mittleren Dicke der Beschichtung, vorzugsweise liegt die Dicke der Partikel an der Stelle ihrer geringsten Ausdehnung darunter. Daher ist es bevorzugt, dass die Partikel, die bei Einwirkung einer Säure zwei- oder mehrwertige Metallionen freisetzen, eine kürzeste Achse mit einer Länge im Bereich von 0,01 bis 5 µm, vorzugsweise bis 3 µm aufweisen. Bei angenähert sphärischen Partikeln kann dies mit Lichtstreuungsmethoden oder durch Filtration durch Filter definierter Porenweite festgestellt werden. Bei stark von der Kugelform abweichenden Partikeln wie beispielsweise Plättchen bestimmt man dies vorzugsweise durch Rasterelektronenmikroskopie. Bei exakt kugelförmigen Partikeln entspricht die Länge der kürzesten Achse dem Teilchendurchmesser. Bei plättchenförmigen Partikeln ist die kürzeste Achse diejenige, die auf der Plättchenebene senkrecht steht.

Die Partikel, die bei Einwirkung einer Säure zwei- oder mehrwertige Metallionen freisetzen, können aus unterschiedlichen Materialien bestehen. Beispielsweise können sie metallische Partikel sein, insbesondere Partikel aus Eisen, Zink, Nickel, Mangan, Magnesium oder Aluminium oder Legierungen, die mindestens 50 Gew.-% eines dieser Metalle enthalten. Weiterhin können die Partikel beispielsweise Verbindungen zwei- oder mehrwertiger Metalle wie insbesondere Phosphate, Oxide oder Hydroxide darstellen, aus denen die Metallionen bei Einwirkung einer Säure freigesetzt werden. Beispiele hiervon sind Phosphate, Oxide oder Hydroxide der vorstehend genannten Metalle, aber auch TiO_2 , ZrO_2 und Calcium- oder Magnesiumphosphat.

Vorzugsweise enthält sowohl die erste Beschichtung auf Vorder- und Rückseite als auch die zweite Beschichtung organische Polymere. Dabei können insbesondere in der ersten Beschichtung die Polymere unvernetzt sein. Beispiele hierfür sind: Polyvinylalkohol,

Polymere oder Copolymere von Vinylpyrrolidon, Polymere oder Copolymere von Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure, Polyester, lineare Polyurethane, Polymere oder Copolymere von aminosubstituierten Polyvinylphenolen. Die Polymere können jedoch auch vor der Bildung der Beschichtung bereits vernetzt sein oder nach der Bildung der Beschichtung vernetzen. In ersterem Fall härten sie durch physikalische Trocknung beim Abdampfen des Lösungs- bzw. Suspendiermittels. Im zweiten Fall vernetzen sie durch chemische Reaktion, die beispielsweise durch Erwärmen oder durch Strahlung induziert werden kann.

Hierfür können jeweils vernetzte oder vernetzende organische Polymere verwendet werden, die im Stand der Technik für solche Beschichtungszwecke bekannt sind. Hierauf wurde einleitend bereits eingegangen. Die dort genannten Polymertypen, Vernetzungs- und Härtungs- bzw. Trocknungsmechanismen lassen sich auf die im Rahmen dieser Erfindung einzusetzenden Beschichtungen bzw. Beschichtungsmittel übertragen.

Die erste Beschichtung kann mit Beschichtungsmitteln gebildet werden, die im Stand der Technik bekannt sind. Beispielsweise kann die erste Beschichtung der Vorderseite gemäß Ausführungsbeispielen 1 bis 3 von WO 96/02384 hergestellt werden. Für die erste Beschichtung der Vorderseite können auch Beschichtungsmittel herangezogen werden, die im Stand der Technik als „Schweißprimer“ oder als „schweißbare Beschichtungen“ bekannt sind. Diese enthalten in einer organischen Polymermatrix elektrisch leitfähige Pigmente, die der Beschichtung eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit verleihen, um die hiermit beschichteten Bleche elektroschweißbar zu machen. Sofern die hier verwendeten Leitfähigkeitspigmente Metalle oder Metallverbindungen wie beispielsweise Oxide darstellen, die beim Angriff einer Säure zwei- oder mehrwertige Metallionen freisetzen, sind solche schweißbare Beschichtungen als erste Beschichtung der Vorderseite im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignet. Beispielsweise sind solche bekannte schweißbare Beschichtungen geeignet, die als Leitfähigkeitspigment metallisches Zink, Aluminium, Eisen oder Eisenoxide enthalten.

Ein Beispiel eines solchen Beschichtungsmittels, das für die Bildung der ersten Beschichtung der Vorderseite verwendet werden kann, ist in WO 99/24515 beschrieben. Dieses Dokument offenbart leitfähige und schweißbare Korrosionsschutz-Zusammensetzungen auf Basis von (blockierten) Polyurethanharzen, Epoxidharzen sowie stickstoffhaltigen Härtern und leitfähigen Füllstoffen. Wählt man aus der in diesem Dokument angegebenen Auswahl an leitfähigen Füllstoffen Zink oder Aluminium aus, ist das

entsprechende Beschichtungsmittel für den vorliegenden Zweck geeignet. Zur genaueren Zusammensetzung wird auf das genannte Dokument verwiesen.

WO 01/30923 beschreibt ebenfalls eine elektrisch leitfähige Beschichtung, die bei der Auswahl von Zink oder Aluminium als Leitfähigkeitspigment als erste Beschichtung der Vorderseite in der vorliegenden Erfindung dienen kann. Das hier verwendete organische Bindemittel zeichnet sich dadurch aus, dass es bereits bei einer relativ geringen Objekttemperatur im Bereich von 130 bis 159 °C aushärtet. Dieses Bindemittel kann beispielsweise ausgewählt sein aus Polyurethan/Acrylat-Copolymer-Dispersionen, Polyurethan/Polycarbonat-Dispersionen, Polyurethan/Polyester-Dispersionen und Acrylat/Copolymer-Dispersionen sowie Mischungen hiervon. Näheres zu geeigneten Zusammensetzungen kann den Ausführungsbeispielen dieses Dokuments entnommen werden, wobei das dort als Leitfähigkeitspigment eingesetzte Eisenphosphid durch Zink oder Aluminium zu ersetzen wäre. Man gelangt ebenfalls zu Zusammensetzungen, die als erste Beschichtung der Vorderseite eingesetzt werden können, wenn man in den Ausführungsbeispielen des genannten Dokuments das Eisenphosphid durch andere Komponenten wie beispielsweise metallisches Eisen oder Eisenoxid oder allgemein durch Metalle oder Metallverbindungen ersetzt, die beim Angriff einer Säure zwei- oder mehrwertige Metallionen freisetzen.

Weitere als erste Beschichtung der Vorderseite geeignete Beschichtungsmittel offenbart WO 01/85860, sofern man als Leitfähigkeitspigment Zink oder Aluminium wählt oder anstelle der dort genannten Leitfähigkeitspigmente ein Metall oder eine Metallverbindung einsetzt, die beim Angriff einer Säure zwei- oder mehrwertige Metallionen liefert. Gemäß diesem Dokument enthält das Beschichtungsmittel ein organisches Bindemittel, enthaltend mindestens ein Epoxidharz, mindestens einen Härter ausgewählt aus Cyano Guanidin, Benzoguanamin und plastifiziertem Harnstoffharz sowie mindestens ein Aminaddukt ausgewählt aus Polyoxialkylentriamin und Epoxidharz-Aminaddukten. Näheres zur Zusammensetzung kann dem genannten Dokument und insbesondere seinen Ausführungsbeispielen entnommen werden, wobei Eisenphosphid als Leitpigment durch die bereits beispielhaft genannten Metalle oder Verbindungen zu ersetzen wäre, die bei Einwirken einer Säure zwei- oder mehrwertige Metallionen freisetzen.

Die erste Beschichtung der Rückseite kann analog der vorstehend beschriebenen ersten Beschichtung der Vorderseite ausgebildet sein, wobei man jedoch im Gegensatz zu dort keine Pigmente einsetzt, die beim Einwirken einer Säure zwei- oder mehrwertige

Metallionen freisetzen. Dies heißt, man verzichtet auf die in den vorstehend zitierten Dokumenten genannten Leitfähigkeitspigmente, oder man wählt diese aus Ruß oder Grafit aus. Dieses Vorgehen reduziert die Vielfalt der einzusetzenden Produkte, da man für die erste Beschichtung der Vorder- und der Rückseite das selbe Basisprodukt verwenden kann, wobei man dem Produkt zur Beschichtung der Vorderseite zusätzlich eines der genannten Pigmente zusetzt, die beim Einwirken einer Säure zwei- oder mehrwertige Metallionen liefern.

Die Zusammensetzung des Mittels zum Abscheiden der ersten Beschichtung der Rückseite kann jedoch auch unabhängig von dem Mittel zum Abscheiden der ersten Beschichtung der Vorderseite gewählt werden. Generell kommen hierfür Beschichtungsmittel in Betracht, die im Stand der Technik als so genannte "Primer" bekannt sind. An diese ist lediglich die vorstehend genannte Bedingung über den maximalen Anteil an Partikel zu stellen, die bei Kontakt mit Säure zwei- oder mehrwertige Metallionen freisetzen. Beispielsweise kann ein Beschichtungsmittel eingesetzt werden, wie es in der deutschen Patentanmeldung DE 10 2006 039 633 beschrieben ist. Dieses enthält: Fluorokomplexionen von Titan und/oder Zirkon (die in die fertige Schicht so eingebaut werden, dass sie sich unter Einfluss einer Säure nicht in einem solchen Maße auflösen, dass sich ein selbstabscheidendes Beschichtungsmittel auf dieser Beschichtung abscheidet), mindestens ein Korrosionsschutzpigment sowie mindestens ein im pH-Bereich von 1 bis 3 wasserlösliches oder wasserdispergierbares organisches Polymer, das als solches in wässriger Lösung bei einer Konzentration von 50 Gew.-% einen pH-Wert im Bereich von 1 bis 3 aufweist. Nähere Informationen über den Aufbau dieses Polymers können dem genannten Dokument entnommen werden, ebenso konkrete Beispiele solcher Zusammensetzungen. Auf die dort als weitere fakultative Komponenten des Beschichtungsmittels genannten Kationen sollte jedoch verzichtet werden.

Als Mittel zum Abscheiden der ersten Beschichtung der Rückseite können weiterhin solche Zusammensetzungen ausgewählt werden, die in der deutschen Patentanmeldung 10 2007 001 653 beschrieben sind. Dabei muss man jedoch das dort jeweils mit verwendete Leitfähigkeitspigment entweder ganz weg lassen oder Ruß oder Grafit als Leitfähigkeitspigment auswählen. Weiterhin muss man auf die dort als fakultative Komponenten angeführten Pigmente verzichten, die unter Einwirkung einer Säure zwei- oder mehrwertige Metallionen freisetzen können.

Die zweite Beschichtung kann beispielsweise durch Einwirkung eines selbstabscheidenden Beschichtungsmittels aufgebracht werden, wie es in Beispiel 4 von WO 96/02384 beschrieben ist. Dieses stellt eine wässrige Lösung bzw. Suspension von Acrylharzlatex, Ruß, Eisenfluorid und Flusssäure dar und hat einen pH-Wert im Bereich von 1 bis 4. Zusätzlich enthält es Wasserstoffperoxid. Der Feststoffgehalt (Summe aus Harz und Ruß) liegt bei 4 bis 10 Gew.-%. Weitere geeignete Mittel zum Erzeugen der zweiten Beschichtung sind in den zitierten Dokumenten WO 97/07163, US 6 312 820, WO 03/026888, WO 03/042275 und in den dort zitierten weiteren Dokumenten genannt. Beispielsweise können die selbstabscheidenden Beschichtungsmittel aus anionisch funktionalisierten Epoxidharzen bestehen, wie sie in WO 03/042275 näher beschrieben sind. Die anionische Funktionalisierung der Epoxidharze kann beispielsweise durch Einbau von Sulfonat-, Sulfat-, Phosphat-, Phosphonat- oder Carboxylat-Gruppen erfolgen. Vorzugsweise enthält diese Epoxidharz-Dispersion zusätzliche Härter, wie sie in dem genannten Dokument auf Seite 12, Zeile 25 bis Seite 14, Zeile 22 beschrieben sind. Zusätzlich enthält das selbstabscheidende Beschichtungsmittel einen dort so genannten „Selbstabscheidungsbeschleuniger“, der die Metalloberfläche anlösen kann und hierdurch die Metallionen freisetzt, welche die Abscheidung des Harzes bewirken. Hierfür vorzugsweise auszuwählende Verbindungen sind in WO 03/042275 auf Seite 15, Zeile 19 bis Seite 16, Zeile 17 beschrieben. Insbesondere kommen für diesen Zweck Säuren in Frage, beispielsweise Fluorwasserstoffsäure, Hexafluorokieselsäure, Hexafluorotitansäure, Essigsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Peroxisäuren, Citronensäure oder Weinsäure. Weiterhin können diese Funktion Wasserstoffperoxid oder Eisen(II)-Ionen übernehmen. Derartige Substanzen sind allgemein als „Abscheidungsbeschleuniger“ in selbstabscheidenden Beschichtungsmitteln bekannt und können auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden, unabhängig davon, welche organische Polymerkomponente das selbstabscheidende Beschichtungsmittel enthält.

Ein ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbares selbstabscheidendes Beschichtungsmittel enthält eine Mischung aus dispergiertem Epoxidharz und dispergiertem Acrylharz, wie sie in WO 03/026888 näher erläutert ist. Auch hierbei sind vorzugsweise zusätzlich Härter anwesend, wie sie in dem genannten Dokument auf Seite 7, Zeile 15 bis Seite 9, Zeile 23 näher beschrieben sind. Zusätzlich sind vorzugsweise wiederum „Selbstabscheidungsbeschleuniger“ vorhanden, wie sie vorstehend beispielsweise aufgezählt wurden.

Selbstabscheidende Beschichtungsmittel können auch auf anderen anionisch funktionalisierten Harzen basieren. Beispielsweise können Polymere oder Copolymere von Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure eingesetzt werden. Eine weitere Gruppe selbstabscheidender Beschichtungsmittel enthält als Harzkomponente Poly(alkylenchlorid), beispielsweise das in US 6 312 820 näher beschriebene stabilisierte Vinylidenchloridharz. Dieses kann als Copolymer mit Vinylchlorid vorliegen. Anionisch funktionalisiertes Polyvinylchlorid kann seinerseits als Basis eines selbstabscheidenden Beschichtungsmittels dienen.

Vorzugsweise enthält die zweite Beschichtung schwarze oder farbige Pigmente, insbesondere Ruß. Dies dient zum einen ästhetischen Zwecken und erlaubt zum anderen eine einfache optische Kontrolle der Gleichmäßigkeit und Geschlossenheit der zweiten Beschichtung. Zusätzlich zu diesen oder anstelle dieser schwarzen oder farbigen Pigmente kann die zweite Beschichtung weitere Pigmente enthalten. Beispiele sind lamellare oder nicht lamellare Pigmente, die insbesondere den Korrosionsschutz verbessern. Ein spezielles Beispiel hierfür sind calciumhaltige Silicate, die beispielsweise unter der Bezeichnung „Shieldex^R“ bekannt sind. Weiterhin kann die zweite Beschichtung Komponenten enthalten, die die Reibung herabsetzen und hierdurch die Umformbarkeit verbessern. Beispiele hierfür sind Wachse oder anorganische Pigmente mit Schichtstruktur wie beispielsweise Grafit oder Molybdänsulfid. Auch Schichtsilikate wie beispielsweise Talkum sind für diesen Zweck geeignet.

Die zweite Beschichtung der Vorderseite weist vorzugsweise eine mittlere Dicke mit einer Untergrenze von mindestens 5, vorzugsweise mindestens 10 µm und einer Obergrenze von 25, vorzugsweise von 20 µm auf. Beispielsweise kann die mittlere Dicke im Bereich von 11 bis 14 µm liegen. Zum Begriff der „mittleren Dicke“ gelten die vorstehenden Ausführungen im Zusammenhang mit der mittleren Dicke der ersten Beschichtung entsprechend. Dies gilt auch für die Verfahren, die mittlere Dicke zu bestimmen.

Die erste Beschichtung kann unmittelbar auf eine blanke Metalloberfläche aufgebracht werden. Zur Verbesserung des Korrosionsschutzes und/oder der Haftfestigkeit der ersten Beschichtung auf der Metalloberfläche kann das Metallblech jedoch auf mindestens einer Seite unterhalb der ersten Beschichtung eine Konversionsschicht aufweisen. Hierdurch wird eine Schicht verstanden, die durch eine im Stand der Technik bekannte Konversionsbehandlung entsteht, wobei Metallionen aus dem Metallblech in die Beschichtung eingebaut werden. Bekannteste Beispiele solcher Konversionsbehandlungen sind:

Chromatierung, schichtbildende oder nicht schichtbildende Phosphatierung sowie Einwirken einer sauren Lösung komplexer Fluoride insbesondere der Elemente B, Si, Ti und/oder Zr. Dabei können insbesondere letztere auch organische Polymere enthalten. Gebräuchliche Beispiele hierfür sind Polymere oder Copolymere von Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure, Polyvinylalkohol, Polyamine, Polyimine sowie amino-substituierte Polyvinylphenole. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass das Metallblech vor der Abscheidung der ersten Beschichtung einer Konversionsbehandlung durch Einwirkung einer solchen Lösung komplexer Fluoride unterzogen wurde.

Bei dem Metallblech kann es sich um bereits geschnittene Stücke handeln, auf die nach dem Schneiden die entsprechenden Beschichtungen aufgebracht werden. Die Schnittkanten werden dann mit beschichtet. Vorzugsweise entsteht das erfindungsgemäße Metallblech jedoch dadurch, dass man auf Metallblech im Bandverfahren, erwünschtenfalls nach einer Konversionsbehandlung, auf Vorder- und Rückseite des Bandes die jeweils erste Beschichtung aufbringt. Zusätzlich kann auf die hierdurch zur Vorderseite werdende Seite des Bandes die zweite Beschichtung aufgebracht werden. In diesem Zustand kann das Band zum Anwender transportiert und dort verarbeitet, insbesondere geschnitten, durch Pressen umgeformt und zu Bauteilen gefügt werden. Aufgrund der erfindungsgemäßen Beschichtung ist zum Umformen durch Pressen eine verringerte Menge an Umformöl erforderlich. Auf Umformöl kann sogar vollständig verzichtet werden, was die nach dem Pressen erforderliche Reinigung vereinfacht und Material einspart.

Das erfindungsgemäß beschichtete Metallblech kann jedoch auch dadurch erhalten werden, dass man im Stahlwerk auf Metallband im Bandverfahren die erste Beschichtung der Vorder- und der Rückseite aufbringt und das Band in diesem Zustand zum Weiterverarbeiter transportiert. Dort wird das Metallband zu Blechen der erforderlichen Größe geschnitten, wobei Schnittkanten entstehen, die sich von der Vorder- zur Rückseite erstrecken. Dies geschieht auch, wenn Löcher in ein solches Metallblech gestanzt werden. Diese Schnittkanten sind dann frei von erster Beschichtung. Kommen solche Schnittkanten in das Innere eines Bördelfalzes oder eines Flansches zu liegen, sind sie wegen ihres ungeschützten Zustandes besonders empfindlich gegen Korrosion. Bringt man jedoch Metallblech, das auf Vorder- und Rückseite lediglich die erste Beschichtung aufweist, nach dem Schneiden oder Stanzen zum Abscheiden der zweiten Beschichtung mit dem selbstabscheidenden Beschichtungsmittel in Kontakt, scheidet sich dieses nicht

nur auf der Vorderseite des Blechs, sondern auch auf den Schnittkanten ab, da auch dort zwei- oder mehrwertige Metallionen in ausreichender Menge in Lösung gehen. Hierdurch werden nicht nur die Vorderseite, sondern auch die Schnittkanten mit der zweiten Beschichtung überzogen (wobei die „zweite Beschichtung“ auf der Schnittkante die einzige Beschichtung darstellt). Hierdurch erhalten die Schnittkanten einen ausreichenden Korrosionsschutz, so dass nach Bördeln oder Falzen keine weiteren Korrosionsschutzmaßnahmen erforderlich sind. In dieser speziellen Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Metallblech also dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine Kante aufweist, welche sich von der Vorderseite zur Rückseite erstreckt und welche keine Beschichtung entsprechend der ersten Beschichtung der Vorder- oder Rückseite, jedoch eine Beschichtung entsprechend der zweiten Beschichtung der Vorderseite aufweist.

Im weiteren Verarbeitungsprozess der aus dem erfindungsgemäßen Metallblech gefertigten Teile wie beispielsweise Teile von Fahrzeugkarosserien kann die zweite Beschichtung weiter überlackiert werden. Auf der ersten Beschichtung der Rückseite kann dies unterbleiben, wenn diese in das Innere von beim Zusammenfügen entstandenen Hohlräumen zu liegen kommt.

In einem zweiten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung einen Gegenstand, der zumindest teilweise aus dem erfindungsgemäßen Metallblech besteht. Dieser kann oberhalb der zweiten Beschichtung weitere Lackschichten aufweisen. Derartige Gegenstände können beispielsweise Fahrzeuge, Architekturelemente, Metallmöbel oder Haushaltsgeräte („weiße Ware“) oder jeweils Teile hiervon darstellen. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Gegenstände Bauteile von Flugzeugen oder Schiffen darstellen.

Zusätzlich betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines erfindungsgemäßen Metallblechs zur Herstellung der genannten Gegenstände. Wie bereits beschrieben, wird zur Herstellung dieser Gegenstände das erfindungsgemäße Metallblech umgeformt und gefügt und ggf. überlackiert.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung liegt in einem Verfahren zur Herstellung eines vorstehend beschriebenen Metallblechs, wobei man ein unbeschichtetes Metallblech oder Metallband

- a) erforderlichenfalls reinigt
- b) erwünschtenfalls einer Konversionsbehandlung unterzieht,
- c1) die Vorderseite mit einem ersten Beschichtungsmittel in Kontakt bringt, das nach

Trocknen und/oder Einbrennen die erste Beschichtung der Vorderseite erzeugt,
c2) die Rückseite mit einem ersten Beschichtungsmittel in Kontakt bringt, das nach Trocknen und/oder Einbrennen die erste Beschichtung der Rückseite erzeugt, wobei die Schritte c1) und c2) gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge ausgeführt werden können, und
d) das auf Vorder- und Rückseite mit der ersten Beschichtung versehene Metallblech mit einem selbstabscheidenden Beschichtungsmittel in Kontakt bringt, wodurch auf der Vorderseite die zweite Beschichtung ausgebildet wird,
e) die zweite Beschichtung trocknet und/oder einbrennt. Dabei wird unter „Trocknen“ ein physikalisches Härten des Polymersystems durch Abdampfen des Lösungs- oder Suspensionsmittels verstanden. „Einbrennen“ bezeichnet ein Aushärten des Polymersystems durch chemische Reaktionen, wie sie einleitend beispielsweise genannt wurden. Dieses Aushärten durch chemische Reaktion kann durch Erwärmen oder durch energiereiche Strahlung (so genannte „aktinische Strahlung“ wie beispielsweise UV- oder Elektronenstrahlung) ausgelöst werden.

Für die Zusammensetzung des Metallblechs und der zu verwendenden Konversionslösungen und Beschichtungsmittel gelten die vorstehenden Ausführungen entsprechend.

Sofern die erste Beschichtung unmittelbar auf ein frisch hergestelltes Metallband, beispielsweise auf verzinktes Stahlband nach dem Verzinken aufgebracht wird, ist eine Reinigung nicht erforderlich. Wurde das Metallblech bzw. Metallband vor dem Aufbringen des ersten Beschichtungsmittels jedoch gelagert, transportiert oder eingeölt und hierdurch verschmutzt, kann es empfehlenswert sein, es vor dem Aufbringen des ersten Beschichtungsmittels zu reinigen. Solche Reinigungsprozesse sind im Stand der Technik vor einer Beschichtung üblich und bekannt. Insbesondere setzt man hierfür wässrige alkalische Reiniger ein. Erwünschtenfalls kann, wie vorstehend bereits erläutert, vor dem Auftrag des ersten Beschichtungsmittels eine Konversionsbehandlung vorgenommen werden.

Verfahren, insbesondere Bandverfahren, mit denen auf der Vorder- und der Rückseite des Metallblechs bzw. Metallbands das erste Beschichtungsmittel aufgebracht werden kann, sind im Stand der Technik ebenfalls bekannt und üblich. Da Vorder- und Rückseite unterschiedlich behandelt werden sollen, sind Tauchverfahren weniger geeignet. Vorzuziehen ist es, die Vorder- und die Rückseite getrennt (gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge) mit dem ersten Beschichtungsmittel der Vorder- bzw. der Rückseite in

Kontakt zu bringen. Dies kann beispielsweise durch Besprühen und anschließendes Abquetschen oder durch Walzenauftrag geschehen. Durch Einstellen des Walzspaltes der Abquetsch- bzw. Auftragswalzen kann die Nassfilmdicke eingestellt werden, die nach dem Trocknen und/oder Einbrennen zur erwünschten Trockenfilmdicke führt. Wie in der Einleitung bereits beschrieben, sind unterschiedliche Verfahren zum Eintrocknen bzw. Einbrennen insbesondere organischer Beschichtungen im Stand der Technik bekannt. Diese können für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet werden.

Wie ebenfalls bereits erläutert kann der Auftrag der zweiten Beschichtung unmittelbar nach dem Eintrocknen bzw. Einbrennen der ersten Beschichtung im Teile- oder Bandverfahren erfolgen. Hierfür sind insbesondere Sprüh- oder Tauchverfahren geeignet. Dabei ist es bevorzugt, sowohl Vorder- als auch Rückseite mit dem selbstabscheidenden Beschichtungsmittel in Kontakt zu bringen, da hierdurch Fehler in der Beschichtung der Rückseite durch lokale Abscheidung des selbstabscheidenden Beschichtungsmittels ausgeglichen werden können.

Zwischen dem Aufbringen der jeweils ersten Beschichtung und der zweiten Beschichtung kann das Metallblech bzw. Metallband jedoch auch gelagert und/oder transportiert werden. Eine besondere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass man das Metallblech oder Metallband nach Aufbringen der jeweils ersten Beschichtung und vor dem Aufbringen der zweiten Beschichtung zerschneidet, so dass mindestens eine Kante entsteht, welche sich von der Vorderseite zur Rückseite erstreckt und welche keine Beschichtung entsprechend der ersten Beschichtung der Vorder- oder Rückseite aufweist. Bringt man das so zerschnittene Metallblech mit dem selbstabscheidenden Beschichtungsmittel in Berührung, scheidet sich nicht nur auf der Vorderseite, sondern auch auf der Schnittkante das zweite Beschichtungsmittel ab, so dass diese gegen Korrosion geschützt wird.

Sofern das Metallblech zwischen dem Aufbringen der ersten und der zweiten Beschichtung gelagert und/oder transportiert oder sogar beölt wird, wobei die erste Beschichtung verschmutzen kann, ist es empfehlenswert, das mit der ersten Beschichtung versehene Metallblech vor dem Aufbringen der zweiten Beschichtung zu reinigen, beispielsweise unter Verwendung handelsüblicher alkalischer Reiniger. Dies entspricht beispielsweise dem Vorgehen in Ausführungsbeispiel 4 von WO 96/02384.

Die vorliegende Erfindung vereinfacht also die Herstellung korrosionsgeschützter Bauteile durch Reduktion von Materialaufwand und Arbeitsschritten. Innenseiten von Hohlräumen, von Bördelfalzen und von Flanschen sind durch die erste Beschichtung der Rückseite ausreichend vor Korrosion geschützt. Zusätzliche Korrosionsschutzmaßnahmen wie bisher im Stand der Technik üblich sind an diesen Stellen nicht mehr nötig. In der besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Schnittkanten mit einer Schicht des selbstabscheidenden Beschichtungsmittels überdeckt und hierdurch vor Korrosion geschützt. Das Fluten von Hohlräumen mit Wachs oder eine elektrolytische Tauchbeschichtung sind nicht mehr erforderlich.

Bei geringen Korrosionsbeanspruchungen und ästhetischen Anforderungen wie beispielsweise im Maschinen- oder Anlagenbau kann die zweite Beschichtung der Vorderseite die endgültige Beschichtung darstellen. Zur Verbesserung von Korrosionsschutz und für höhere ästhetische Anforderungen wie beispielsweise im Fahrzeugbau kann die zweite Beschichtung überlackiert werden, beispielsweise wie im Automobilbau üblich mit Füller und Decklack. Die bisher übliche kathodische Elektrotauchlackierung als erster Lackierungsschritt kann jedoch eingespart werden. Vielmehr übernimmt die zweite Beschichtung die Funktion der elektrolytischen Tauchlackschicht.

Patentansprüche

1. Metallblech mit einer Vorderseite und einer Rückseite, wobei sowohl die Vorderseite als auch die Rückseite eine erste Beschichtung mit einer mittleren Dicke im Bereich von 0,5 bis 10 µm aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Beschichtung der Vorderseite Partikel, die bei Einwirkung einer Säure zwei- oder mehrwertige Metallionen freisetzen, in einem solchen Mengenanteil enthält, dass ein selbstabscheidendes Beschichtungsmittel bei Kontakt mit der Vorderseite hierauf eine zweite Beschichtung bildet, während die erste Beschichtung der Rückseite keine Partikel, die bei Einwirkung einer Säure zwei- oder mehrwertige Metallionen freisetzen, in einer solchen Menge enthält, dass ein selbstabscheidendes Beschichtungsmittel bei Kontakt mit der Rückseite hierauf eine zweite Beschichtung bildet.
2. Metallblech nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Beschichtung der Vorderseite mindestens 10 Volumen-% Partikel, die bei Einwirkung einer Säure zwei- oder mehrwertige Metallionen freisetzen, und die erste Beschichtung der Rückseite nicht mehr als 5 Volumen-% Partikel, die bei Einwirkung einer Säure zwei- oder mehrwertige Metallionen freisetzen, enthält.
3. Metallblech nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel, die bei Einwirkung einer Säure zwei- oder mehrwertige Metallionen freisetzen, eine kürzeste Achse mit einer Länge im Bereich von 0,01 bis 5 µm aufweisen.
4. Metallblech nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel, die bei Einwirkung einer Säure zwei- oder mehrwertige Metallionen freisetzen, ausgewählt sind aus Partikel von Eisen, Zink, Nickel, Mangan, Magnesium oder Aluminium, aus Partikel von Legierungen, die mindestens 50 Gew.-% eines dieser Metalle enthalten und aus Partikel von Verbindungen zwei- oder mehrwertiger Metalle.
5. Metallblech nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Beschichtung der Vorderseite und/oder der Rückseite organische Polymere enthält.

6. Metallblech nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es auf der Vorder- und/oder Rückseite unterhalb der ersten Beschichtung eine Konversionsschicht aufweist.
7. Metallblech nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es auf der ersten Beschichtung der Vorderseite als zweite Beschichtung ein abgeschiedenes selbstabscheidendes Beschichtungsmittel aufweist.
8. Metallblech nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Beschichtung organische Polymere enthält.
9. Metallblech nach einem oder beiden der Ansprüche 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Beschichtung schwarze oder farbige Pigmente enthält.
10. Metallblech nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Beschichtung eine mittlere Dicke im Bereich von 5 bis 25 μm , insbesondere im Bereich von 10 bis 20 μm aufweist.
11. Metallblech nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine Kante aufweist, welche sich von der Vorderseite zur Rückseite erstreckt und welche keine Beschichtung entsprechend der ersten Beschichtung der Vorder- oder Rückseite, jedoch eine Beschichtung entsprechend der zweiten Beschichtung der Vorderseite aufweist.
12. Gegenstand, der zumindest teilweise aus Metallblech nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 besteht.
13. Verwendung eines Metallblechs nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung eines Gegenstandes nach Anspruch 12.
14. Verfahren zur Herstellung eines Metallblechs nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man ein unbeschichtetes Metallblech oder Metallband
 - a) erforderlichenfalls reinigt

- b) erwünschtenfalls einer Konversionsbehandlung unterzieht,
 - c1) die Vorderseite mit einem ersten Beschichtungsmittel in Kontakt bringt, das nach Trocknen und/oder Einbrennen die erste Beschichtung der Vorderseite erzeugt,
 - c2) die Rückseite mit einem ersten Beschichtungsmittel in Kontakt bringt, das nach Trocknen und/oder Einbrennen die erste Beschichtung der Rückseite erzeugt, wobei die Schritte c1) und c2) gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge ausgeführt werden können, und
 - d) das auf Vorder- und Rückseite mit der ersten Beschichtung versehene Metallblech mit einem selbstabscheidenden Beschichtungsmittel in Kontakt bringt, wodurch auf der Vorderseite die zweite Beschichtung ausgebildet wird,
 - e) die zweite Beschichtung trocknet und/oder einbrennt.
15. Verfahren zur Herstellung eines Metallblechs nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man gemäß Anspruch 14 verfährt und dabei das Metallblech oder Metallband zwischen den Schritten c) und d) zerschneidet, so dass mindestens eine Kante entsteht, welche sich von der Vorderseite zur Rückseite erstreckt und welche keine Beschichtung entsprechend der ersten Beschichtung der Vorder- oder Rückseite aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/063332

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B05D7/14 B05D1/36

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)
B05D

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96/02384 A (HENKEL CORP [US]) 1 February 1996 (1996-02-01) cited in the application the whole document	1, 13, 14

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

☒ See patent family 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.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 Juni 2008

Date of mailing of the international search report

13/06/2008

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

Brothier, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/063332

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9602384 A	01-02-1996	AU 688083 B2	05-03-1998
		AU 3092695 A	16-02-1996
		BR 9508316 A	06-01-1998
		CA 2195439 A1	01-02-1996
		CN 1152891 A	25-06-1997
		CZ 9700130 A3	16-07-1997
		EP 0773870 A1	21-05-1997
		HU 76685 A2	28-10-1997
		JP 10502884 T	17-03-1998
		PL 318325 A1	09-06-1997
		TR 960068 A2	21-06-1996
		US 5486414 A	23-01-1996
		US 5691048 A	25-11-1997
		ZA 9505842 A	21-02-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/063332

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B05D7/14 B05D1/36

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B05D

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)

EP0-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96/02384 A (HENKEL CORP [US]) 1. Februar 1996 (1996-02-01) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1, 13, 14

☐ 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

4. Juni 2008

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/06/2008

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

Brothier, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/063332

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9602384 A	01-02-1996	AU 688083 B2	05-03-1998
		AU 3092695 A	16-02-1996
		BR 9508316 A	06-01-1998
		CA 2195439 A1	01-02-1996
		CN 1152891 A	25-06-1997
		CZ 9700130 A3	16-07-1997
		EP 0773870 A1	21-05-1997
		HU 76685 A2	28-10-1997
		JP 10502884 T	17-03-1998
		PL 318325 A1	09-06-1997
		TR 960068 A2	21-06-1996
		US 5486414 A	23-01-1996
		US 5691048 A	25-11-1997
		ZA 9505842 A	21-02-1996