

(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
1. Juli 2004 (01.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/055238 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C23C 22/36**,
C09D 5/08, C23C 22/44, B05D 7/00, C23C 22/83

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013616

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. Dezember 2003 (03.12.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 58 291.2 13. Dezember 2002 (13.12.2002) DE

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **KOCH, Matthias**
[DE/DE]; Steinkribbenstr. 7, 40597 Düsseldorf (DE).
MOTZKAT, Kerstin [DE/DE]; Wilhelm-Haumann-Weg
32, 46049 Oberhausen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, BY, CA, CN,
CO, HR, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PH, PL, RU, SG,
UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (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).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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

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

(54) Title: METHOD FOR COATING METAL SUBSTRATES WITH A RADICALLY POLYMERIZABLE COATING AGENT,
AND COATED SUBSTRATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG VON METALLSUBSTRATEN MIT EINEM RADIKALISCH POLY-
MERISIERBAREN ÜBERZUGSMITTEL UND BESCHICHTETE SUBSTRATE

(57) Abstract: The invention relates to a method and suitable coating agents therefor in order to ensure a good adherence and good corrosion protection of coating agents to/on metal substrates, said coating agents being able to be cross-linked by radical polymerization. Adhesion improving compounds are contained in the conversion layer in a quantity of 0.01 40 % by weight and contain, on average, one reactive unsaturated group and at least one H-active group per molecule.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren und geeignete Beschichtungsmittel dafür, um eine gute Haftung und guten Korrosionsschutz von durch radikalische Polymerisation vernetzbare Überzugsmittel auf Metallsubstraten sicherzustellen, wobei in der Konversionsschicht 0,01 - 40 Gew. % haftverbessernder Verbindungen enthalten sind, die mindestens im Mittel eine reaktive ungesättigte Gruppe und mindestens eine H-aktive Gruppe pro Molekül enthalten.

WO 2004/055238 A1

„Verfahren zur Beschichtung von Metallsubstraten mit einem radikalisch polymerisierbaren Überzugsmittel und beschichtete Substrate“

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Korrosionsschutzbehandlung von Metalloberflächen, die mit einer korrosionsschützenden Konversionsschicht, sowie anschließend mit einem radikalisch polymerisierbaren Beschichtungsmittel beschichtet werden, wobei die Konversionsschicht als Haftgrund für die nachfolgende Beschichtungsmittelschicht dient.

In der Bau-, Hausgeräte- und Automobilindustrie werden im steigenden Umfang metallische Substrate eingesetzt, an die verstärkte Anforderungen an den Korrosionsschutz gestellt werden. Neben den bekannten feuerverzinkten oder elektrolytisch verzinkten Stahlblechen werden auch beschichtete Oberflächen mit Zink-, Aluminiumlegierungen eingesetzt. Weiterhin können auch andere Metalle verwendet werden, insbesondere Aluminiumsubstrate oder Aluminiumlegierungen. Für die Abscheidung korrosionsschützender Schichten auf Metalloberflächen besteht ein umfangreicher Stand der Technik. Dabei werden im wesentlichen wässrige Lösungen auf die Oberfläche aufgetragen, die ggf. auch organische Polymere enthalten können. Die Bezeichnung Konversionsbehandlung sagt aus, dass während dieser Behandlung die Konversionslösung mit der Metalloberfläche chemisch reagiert, wobei eine Korrosionsschutzschicht entsteht, die Metallatome des Substrats sowie ggf. auch Polymere enthalten kann.

Es ist bekannt, dass die Verwendung von Chrom-Verbindungen oder Chromat Zugabe zu der Behandlungslösung zu einer wesentlich besseren Korrosionsschutzschicht sowie besserer Haftung führt. Grundsätzlich ist es jedoch bevorzugt, auf Grund der physiologisch bedenklichen Wirkung von Chrom, dieses Schwermetall in derartigen Prozessen zu vermeiden. Weiterhin versucht man auch andere Schwermetalle, z.B. Kobalt, Kupfer, Nickel möglichst zu verringern. Die chromfreie Konversionsbehandlung von Metalloberflächen mit Fluoriden von Bor, Silizium, Hafnium, Titan oder Zirkonium in Verbindung mit organischen

Polymeren zur Erzeugung einer Konversionsschicht ist bekannt. Die Vorbehandlungslösungen werden entweder im Rinse- oder im No-Rinse-Verfahren aufgebracht. Beim Rinse-Verfahren wird nach dem Ausbilden der Konversionsschicht diese gespült, beim No-Rinse-Verfahren wird die Lösung aufgetragen und ohne Spülen getrocknet.

So werden beispielsweise in der DE-C- 24 33 704 Behandlungsbäder beschrieben, die Polyacrylsäure oder deren Salze sowie Ammoniumfluorozirkonat enthalten können. Dabei sollen die entstehenden Konversionsschichten eine verbesserte Lackhaftung zu Folgeschichten aufweisen. Aus der DE-A- 197 51 153 ist eine chromatfreie Beschichtung von Coil-Coating - Stahlblechen bekannt, in der Titan, Mangan und / oder Zirkoniumsalze von olefinisch ungesättigten polymerisierbaren Carbonsäuren, weiteren olefinischen Monomeren zusammen mit Initiatoren aufgetragen und diese danach durch UV-Strahlung vernetzt werden. In beiden Fällen können anschließend weitere Lackschichten aufgetragen werden.

In der WO 01/85853 wird ein Verfahren zur Beschichtung von Blechen beschrieben mit einem chromatfreien UV-härtenden Überzugsmittel, das Polyesteracrylate und Polyurethanacrylate enthält, und nach Vernetzung eine Korrosionsschutzschicht auf dem Substrat bildet.

In der WO 01/32321 wird ein Verfahren zur Beschichtung von Metallsubstraten beschrieben, wobei auf ein erstes Überzugsmittel nach der Härtung ein zweites Überzugsmittel aufgetragen wird, wobei dieses zweite Überzugsmittel durch Strahlung gehärtet werden kann. Das Metallsubstrat wird dabei vor der Beschichtung mit den Überzugsmitteln mit einer üblichen anorganischen Vorbehandlungslösung zur Erzeugung einer Konversionsschicht behandelt.

Die WO 02/24344 beschreibt ein Verfahren zu einer Mehrschichtlackierung von metallischen Oberflächen, bei der mindestens eine lackähnliche Schicht auf das Substrat aufgetragen wird, wobei das Substrat entweder vorher mit einer Korrosionsschutzschicht versehen wird, oder auch keine Korrosionsschutzschicht eingesetzt wird. Diese Korrosionsschutzschicht und die lackähnliche Schicht

werden jeweils vernetzt, wobei für die lackähnliche Schicht UV-vernetzende Bindemittel zusammen mit Photoinitiatoren verwendet werden. Die lackähnliche Schicht kann ggf. auch zusätzlich Korrosionsinhibitoren und/oder leitfähige Partikel enthalten.

Ein Problem bei der Verwendung von Konversionsschutzschichten und UV-härtenden Überzugsmitteln liegt in der Haftung des Überzugsmittels zu dem metallischen Substrat. Besonders bei Chromatfreien Vorbehandlungen ist die Haftung häufig schlecht. Zudem führen schon geringe Störungen in der Haftung oder Risse im Überzug zu einem verstärkten Korrosionsangriff auf das darunter liegende metallische Substrat. Solche Risse und Enthaltungen, können beispielsweise direkt beim Aushärtprozess mit aktinischer Strahlung durch Schrumpf entstehen oder wenn die metallischen Substrate mechanisch verformt werden. Insbesondere bereitet es Schwierigkeiten bei der Haftung, wenn die entsprechenden Substrate als Tafeln oder Bänder vorliegen und in dieser Form gegen Korrosionen geschützt und beschichtet werden sollen, weil diese Bänder oder Tafeln danach geschnitten und in die entsprechende spätere Form gebracht werden müssen. Ein weiteres Problem liegt in der Beschichtung von Coil-Coating Materialien selbst, da bei dieser Applikation verfahrensbedingt nur sehr kurze Reaktionszeiten zur Verfügung stehen. Es ist ferner wünschenswert, die Anzahl der nacheinander folgenden Verfahrensschritte möglichst gering zu halten. Die Vorbehandlungslösungen sind im Regelfall saure Lösungen, so dass die Haftungsprobleme nicht ohne weiteres durch Zugabe von bekannten Haftungsmitteln, z.B. Silanverbindungen zu lösen sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deswegen, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, um bei der Beschichtung von metallischen Substraten, insbesondere von tafel- oder bandförmigen metallischen Substraten, einen schnell härtenden Überzug aufzubringen, der die guten Korrosionsschutzeigenschaften von bekannten Konversionsschichten aufweist und chromatfrei arbeitet, sowie eine verbesserte Haftung und eine hohe Verformbarkeit, insbesondere bei der mechanischen Bearbeitung der Metallsubstrate, zeigt.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zum Beschichten von metallischen Substraten gelöst, bei dem auf eine gereinigte Metalloberfläche ein wässriges chromatfreies Konversionsmittel aufgetragen wird, eine Konversionsschicht erzeugt wird, die 0,1 bis 500 mg/m² von durch radikalische Polymerisation vernetzbare niedermolekulare Verbindungen aufweist, die zusätzlich eine H-funktionelle Gruppe aufweisen. Auf diese Konversionsschicht wird ein durch radikalische Polymerisation härtpbares Überzugsmittel aufgetragen und danach die Konversionsschicht und das Überzugsmittel radikalisch vernetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Beschichtungsmittel zur Erzeugung von chromatfreien Konversionsschichten auf metallischen Substraten, dass in wässriger saurer Form vorliegt und zusätzlich 0,01 bis 40 Gew. % von niedermolekularen Verbindungen enthält, die durch radikalische Polymerisation vernetzt werden können und weitere H-funktionelle Gruppe aufweisen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Zwei-Schicht-Beschichtung auf metallischen Substraten, die aus einer erfindungsgemäßen Konversionsschicht und einer weiteren Überzugsschicht besteht. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Beschichten von tafel- oder bandförmigen Substraten mit einer erfindungsgemäßen Konversionsschicht und einem Überzugsmittel, das durch aktinische Strahlung vernetzt werden kann.

Als Substrate für das erfindungsgemäße Verfahren sind metallische Substrate geeignet. Dabei kann es sich um homogene Substrate einer Zusammensetzung handeln, es ist jedoch auch möglich, dass verschiedene Substrattypen nebeneinander vorliegen. Die metallischen Oberflächen bestehen im allgemeinen aus Aluminium, Eisen, Kupfer, Magnesium, Nickel, Titan, Zink oder aus Legierungen von diesen Metallen. Weiterhin ist es möglich, dass übliche Eisensubstrate eingesetzt werden, die beispielsweise mit Zink, Aluminium, Magnesium oder Legierungen davon beschichtet wurden.

Die Substrate können eben sein, oder eine Raumform aufweisen. Insbesondere ist das erfindungsgemäße Verfahren jedoch geeignet, um tafelförmige oder

bandförmige metallische Substrate mit einer Oberflächenbeschichtung zu versehen, z.B. in einem Coil-Coating Verfahren. Die Substrate können später dann in andere Formen gebracht werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird als erster Schritt auf der vorbereiteten Oberfläche, d.h. eine im allgemeinen staub- und fettfreie gereinigte Oberfläche, eine chromatfreie Konversionsschicht erzeugt. Diese Konventionsschicht soll 0,1 bis 500 mg/m² beschichteter Oberflächen durch radikalische Polymerisation vernetzbare, niedermolekulare Verbindungen aufweisen, die zusätzlich H-funktionelle Gruppen enthalten, bevorzugt bis 250 mg/m², insbesondere zwischen 0,5 bis 100 mg/m². Insbesondere sollen keine Polymerisationsinitiatoren in der Konversionsschicht enthalten sein.

Eine bevorzugte Möglichkeit zur Erzeugung der Konventionsschicht ist die Verwendung einer wässrigen chromatfreien Konversionslösung, die 0,01 bis 40 Gew. % von durch radikalische Polymerisation vernetzbare niedermolekulare Verbindungen mit H-funktionelle Gruppen enthält. Unter wässriger Konversionslösung sollen die bekannten wässrigen Systeme verstanden werden, die echte Lösungen, Dispersionen und / oder Emulsionen einschließen sollen. Diese wird vorzugsweise bei einer Temperatur von ca. 10 bis 75 °C aufgetragen. Insbesondere soll der Temperaturbereich von 15 bis 50 °C betragen. Auf die Metalloberfläche kann die wässrige Konversionslösung durch Spritzen, Quetschen, Tauchen, unter Verwendung einer Walze, mit einem Rollcoater oder einer Spritzdüse aufgetragen werden. Insbesondere ist für ebene Substrate das Beschichten mit einem Rollcoater bevorzugt. Verfahren zum Auftragen solcher Beschichtungsmittel sind in der Literatur beschrieben und können je nach Anwendungszweck angepasst werden. Die wässrige Lösung lässt man im allgemeinen für eine Zeitdauer von 0,1 sec. bis 5 min. auf der Metalloberfläche einwirken, insbesondere zwischen 0,5 sec. bis 30 sec. Dabei ist es bevorzugt, dass im No-Rinse-Verfahren gearbeitet wird, d.h. eine Nachspülung der Konversionsoberfläche ist nicht erforderlich.

Die entstehende Konversionsschicht wird zunächst nicht weiter vernetzt. Sie ist nur sehr dünn, und die Schichtdicke im Nassfilm soll unter 5 μm , insbesondere unter 1 μm liegen. Der Nassfilm wird anschließend ggf. auch bei erhöhter Temperatur getrocknet. Die erfindungsgemäß erzeugte Konversionsschicht soll Anteile von radikalisch polymerisierbaren Verbindungen enthalten. Das mit dieser erfindungsgemäßen Konversionsschicht beschichtete Material kann direkt weiterverarbeitet oder aber auch zwischengelagert werden.

Weiterhin ist es möglich, um die radikalisch polymerisierbare Verbindungen enthaltende Konversionsschicht zu erzeugen, auf der Substratoberfläche eine übliche chromatfreie Konversionsschicht zu erzeugen. Diese wird danach getrocknet oder nass-in-nass mit einer wässrigen Lösung beschichtet, die 0,1 bis 40 Gew.%, bevorzugt 0,5 bis 25 Gew.%, mindestens einer reaktive polymerisierbare Doppelbindung und mindestens eine reaktive H-Gruppe aufweisenden niedermolekularen Verbindung enthält, sowie ionische oder nicht ionische handelsübliche Emulgatoren, ggf. Anteile von hydrophilen Lösemitteln und weitere Hilfsstoffe. Dabei sollen echte Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen eingeschlossen sein. Das Auftragen der Beschichtungsmittel kann nach den erwähnten Verfahren erfolgen, es ist aber auch möglich, die wässrige Lösung nur in Form eines Spülbades mit der Konversionsschicht in Kontakt zu bringen.

Eine weitere Verfahrensweise besteht in einer Umkehr der Reihenfolge der Schritte. Dabei wird auf das ggf. gereinigte Substrat die oben erwähnte wässrige Lösung aufgetragen, ggf. angetrocknet, und dann ein im Prinzip bekanntes Konversionsmittel aufgetragen. Auch die so erhaltene Konversionsschicht enthält eine ausreichende Menge der niedermolekularen polymerisierbaren Verbindungen.

Als zweite Schicht des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Überzugsmittel aufgetragen, die durch radikalische Polymerisation gehärtet werden können. Solche Überzugsmittel sind in der Literatur weit bekannt und für verschiedene Anwendungszwecke beschrieben. Es kann sich um Klarlackschichten handeln

oder um pigmentierte Systeme. Es können flüssige oder pulverförmige Überzugsmittel aufgetragen werden. Es ist möglich, die entsprechende Schicht als Grundierung mit besonderen Eigenschaften zu versehen, z.B. Leitfähigkeit, Schweißbarkeit, Korrosionsschutz, oder es können dekorative Decklackschichten erzeugt werden. Solche Systeme bestehen beispielsweise aus mindestens einem radikalisch polymerisierbare ungesättigte Gruppen aufweisenden Polymer, Prepolymer oder Oligomeren, Reaktivverdünner oder monomeren Komponenten, sowie aus lacküblichen Hilfsstoffen. Dabei kann es sich um Verlaufsmittel, Lösemittel, Haftvermittler, Thixotropierungs- und Anti-Absetzmittel, Pigmente oder Farbstoffe handeln, sowie insbesondere Polymerisationsinitiatoren. Insbesondere haben sich Prepolymere auf Basis von (Meth)acrylatharzen ggf. mit weiteren Comonomeren als geeignet gezeigt. Die Initiatoren können thermisch aktiviert werden oder es handelt sich um Photoinitiatoren. Beispiele für geeignete durch Polymerisation härtender Lacksysteme sind in der DE-A 199 56 659, DE-A-199 25 631, US 59 87 727, WO 2001091926 oder EP 0783534 beschrieben.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren aufzutragenden Überzugsmittel können im Hinblick auf die spätere Verwendung ausgewählt werden. Wenn die Substrate verformt werden, sind bevorzugt nicht zu stark vernetzende, flexible Überzugsschichten günstig. Die Schichten können farblos sein, um das Substrat sichtbar zu halten, sie können jedoch auch durch Farbstoffe oder Pigmente gefärbt werden. Außerdem können für bestimmte Anwendungszwecke besondere Zusatzstoffe verwendet werden, z.B. leitfähige und/oder korrosionsschützende Pigmente. Die Überzugsmittel enthalten Initiatoren, dabei handelt es sich um handelsübliche, dem Fachmann hinlänglich bekannten Produkte. Diese Überzugsmittel werden durch radikalische Polymerisation vernetzt. Dabei kann eine thermische Polymerisation bei Verwendung geeigneter Initiatoren durchgeführt werden. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden jedoch Überzugsmittel bevorzugt, die Photoinitiatoren enthalten und durch aktinische Strahlung vernetzt werden können.

Die vorbehandelte Substratoberfläche wird mit einem Überzugsmittel als zweite Schicht durch bekannte Verfahren beschichtet. Es ist darauf zu achten, dass die

im ersten Verfahrensschritt gebildete Konversionsschicht noch nicht vernetzt ist. Sie soll trocken sein, ggf. kann sie auch nur angetrocknet und so im nass-in-nass Verfahren mit dem Überzugsmittel beschichtet werden.

Die Applikation des Überzugsmittels gemäß der Erfindung geschieht im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 10 und 90°C, bevorzugt 15 und 75°C. Die Überzugsschicht kann thermisch vernetzt werden, bevorzugt wird der Überzug durch aktinische Strahlung, wie zum Beispiel UV-Strahlung, Elektronenstrahlung oder γ -Strahlung vernetzt. Die Elektronenstrahlung soll Energiewerte zwischen 50 und 500 keV aufweisen. Bevorzugt ist eine Vernetzung durch UV-Strahlung, insbesondere mit einer Wellenlänge von 150 bis zu 800 nm, besonders bevorzugt zwischen 200 und 450 nm. Entsprechende Strahlungsquellen sind dem Fachmann bekannt. Die Strahlungsintensität und die Dauer der Bestrahlung hängen von den Verfahrensbedingungen ab, z.B. Abstand der Strahlungsquelle oder relative Bewegung zwischen Quelle und Substrat. Die Dauer liegt jedoch im allgemeinen unter 60 sec, bevorzugt zwischen 0,001 und 30 sec. Die jeweiligen Anlagenparameter können vom Fachmann durch Anpassung bestimmt werden.

Die Schichtdicke der zu härtenden Beschichtung aus Konversionsschicht und Überzugsmittel beträgt 0,1 bis 100 μm , bevorzugt bis zu 20 μm , besonders bevorzugt zwischen 0,5 bis 10 μm .

Im bevorzugten Fall der Coil-Coating Beschichtung werden diese z.B. durch Spritzen, Quetschen, Tauchen, unter Verwendung einer Walze, mit einem Rollcoater oder einer Spritzdüse aufgetragen. Insbesondere ist das Beschichten mit einem Rollcoater bevorzugt. Die Verfahren sind bekannt und können je nach vorgegebener Anlage angepasst werden. In dieser Ausführungsform können die einzelnen Verfahrensschritte unmittelbar aufeinander folgen. Es wird eine Vernetzung der beiden Schichten durch aktinische Strahlung insbesondere UV-Strahlung erzeugt. Nachdem die Beschichtung vernetzt wurde, kann das Substrat entweder direkt weiterverarbeitet werden, oder es wird gelagert, z.B. als gewickelter Coil.

Die Konversionsschicht kann auch durch ein erfindungsgemäßes Beschichtungsmittel erzeugt werden. Wässrige Lösungen zum Erzeugen einer Konversionsschicht sind allgemein bekannt und in der Literatur beschrieben. Beispielsweise werden in der EP-A 694 593, EP-A 792 922, der US-A 5 344 504, US 5 427 632 der WO 95/14117 oder der WO 95/04169 solche Lösungen und Anwendungsverfahren beschrieben. Dabei handelt es sich um wässrige Lösungen, die im allgemeinen einen pH unterhalb von 6 aufweisen. Sie enthalten beispielsweise Komplexfluoride von Hf, B, Ti, Zr, Si, z.B. als Hexafluorozirkonsäure, Fluorwasserstoffsäure, Hexafluorotitansäure, Hexafluorosilikate. Die entsprechenden Fluoride der genannten Elemente können in Form von Fluorosäuren oder Alkalimetall und / oder Ammoniumsalzen in der wässrigen Lösung enthalten sein. Weiterhin können auch Phosphat-, Manganat-, Vanadat-, Wolframat- oder Molybdat- und ähnliche Ionen in der Konversionslösung enthalten sein.

Die wässrigen Lösungen sind im allgemeinen bei saurem pH stabil, insbesondere liegt der pH unter 5. Die wässrigen Lösungen können weitere Hilfsmittel enthalten z.B. reaktive Silane, Entschäumer oder Netzmittel. Weiterhin können geringe Anteile von organischen Polymeren enthalten sein, z.B. Poly(meth)acrylate, Polyurethane, Epoxidharze, Aminoplastharze, Phenolformaldehydharze, Polycarbonsäuren, Polymere Alkohole und / oder deren Veresterungsprodukte. Polyvinylphenole, aminogruppenhaltige Homo- oder Copolymere, oder Copolymere von Vinylpyrrolidon. Solche Polymere sind bekannt und beispielsweise in der DE-A-100 10 758 beschrieben.

Als Hauptbestandteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels können die üblichen bekannten Konversionslösungen ausgewählt werden. Es soll sich jedoch um chrom- oder chromatfreie Lösungen handeln

Erfindungsgemäß sind in dem Beschichtungsmittel zur Erzeugung der Konversionsschicht niedermolekulare Verbindungen enthalten, die mindestens eine zur Vernetzung durch radikalische Polymerisation fähige Gruppe enthalten. Unter niedermolekularen Verbindungen sind flüssige oder feste, monomere oder oligomere Verbindungen oder Gemische davon zu verstehen, die im Mittel eine

oder mehrere bei der Polymerisation reaktive Doppelbindung enthalten sowie eine weitere H-aktive funktionelle Gruppe. Dabei sind polare und / oder ionische Anteile im Molekül enthalten und unpolare hydrophobe Anteile. Verbindungen mit solchen Doppelbindungen sind beispielsweise Ester oder Amide von niedermolekularen ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, usw. oder Polyester- oder Polyetheroligomere mit seitenständigen oder endständigen (Meth)acrylgruppen, oder andere Monomere, die aktivierte Doppelbindungen enthalten, wie funktionalisierte Vinylether. Bevorzugt sind Verbindungen mit Acrylatgruppen und/oder Methacrylatgruppen. Diese Verbindungen können mehrere reaktive, polymerisierbare Doppelbindungen aufweisen, bevorzugt haben sie jedoch mindestens eine reaktive Doppelbindung. Sie haben im allgemeinen ein Molekulargewicht kleiner als 1000. Diese Verbindungen enthalten weiterhin mindestens eine H-aktive funktionelle Gruppe, d.h. Gruppen, die Protonen abspalten können. Im Fall von Estern oder Amiden ungesättigter Säuren können die COOH-Gruppen der Säure mit Alkoholen oder Aminen umgesetzt sein, die als weitere Funktionalität diese H-aktive Gruppen enthalten. Solche H-aktiven Gruppen sind beispielsweise OH-, SH-, NH₂-, NRH-, HOOC-, HSO₃-, HSO₄-, (OH)₂PO-, (HO)₂PO₂-, (OH)(OR)-PO- oder (OH)(OR)-PO₂-Gruppen. Insbesondere sind saure H-funktionelle Gruppen bevorzugt, insbesondere Carbonsäure, Sulfonsäuren, Phosphonsäuren und Phosphorsäuregruppen bevorzugt. Sie sind kommerziell erhältlich beispielsweise Fa. Cray Valley: SR 9050, SR 9051; Fa. UCB: Ebecryl 168, Ebecryl 170, Fa. Akros: Actilane 820, Fa. Rhodia: Sipomer PAM 100 bzw. 200, Fa. Cognis; Photomer 4073, Photomer 2073; Fa. Rahn: Additiv 97-070, wobei es sich häufig bei diesen Produkten um Gemische handelt.

Die Menge der niedermolekularen reaktiven Verbindungen soll zwischen 0,01 bis 40 Gew. % liegen, bevorzugt unter 25 Gew. % insbesondere 0,1 bis 15 Gew. %, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew. %. Es kann eine ausgewählte Verbindung in der Konversionslösung vorhanden sein, oder es können mehrere verschiedene Verbindungen in gleicher oder unterschiedlicher Konzentration vorhanden sein.

Im allgemeinen handelt es sich um Gemische von monomeren oder oligomeren Substanzen. Die Verbindungen werden so ausgewählt, dass sie bei dem pH-Wert

der wässrigen Konversionslösung stabil in der Lösung dispergiert werden können. Die Stabilität gegen Phasenseparation oder gegen Ausflocken von Bestandteilen soll mehr als 3 Stunden betragen, insbesondere über 24 Stunden. Das kann durch die Auswahl der niedermolekulare Verbindungen sowie durch den pH-Wert der Lösung beeinflusst werden. Zweckmäßig kann es jedoch sein, einen handelsüblichen Emulgator oder Emulgatormischungen zuzusetzen, wobei diese auch in saurer Lösung aktiv sein sollen.

Die ungesättigten Doppelbindungen sollen durch radikalische Polymerisation vernetzt werden können. Das kann durch einen Zusatz von thermischen oder strahlungsempfindlichen Radikalinitiatoren geschehen. Besonders bevorzugt sind allerdings in den Beschichtungsmitteln zur Ausbildung der Konversionsschicht keine Radikalinitiatoren vorhanden. Bevorzugt sollen die ungesättigten Doppelbindungen durch eine Vernetzung mit aktinischer Strahlung reagieren.

Es ist möglich, wenn stabile Lösungen erhalten werden, dass die wässrige Lösung zur Erzeugung der Konversionsschicht als 1-Komponenten-Mittel hergestellt wird. Dieses wird üblicherweise in konzentrierter Form hergestellt und dann kurz vor der Anwendung mit Wasser auf eine geeignete Viskosität und Festkörper herabgesetzt. Dabei ist dann die erfindungsgemäß eingesetzte ungesättigte Verbindung in dem Konzentrat enthalten. Es ist jedoch möglich, wenn die Stabilität der Monomeren in der wässrigen Phase nicht ausreichend gegeben ist, dass eine 2-Komponenten-Mischung hergestellt wird. Dabei soll die eine Komponente insbesondere aus den wässrigen konzentrierten Lösungen eines im wesentlichen bekannten Konversionsmittels bestehen, die zweite Komponente besteht aus den ungesättigten reaktiven Verbindungen wobei ggf. Hilfsmittel, wie beispielsweise, bevorzugt polare, organische Lösemittel, Dispergierhilfsmittel, Entschäumungsmittel, anteilig oder ausschließlich in der zweiten Komponente vorhanden sein können. Unmittelbar vor der Applikation werden die beiden Komponenten gemischt und ggf. mit Wasser auf eine geeignete Applikationsviskosität und einen geeigneten Applikationsfestkörpergehalt eingestellt, und das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel ist dann für einen

längeren Zeitraum anwendungsfertig. Das Mischen wird mit bekannten Mischaggregaten durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren gibt eine sehr gut haftende Beschichtung auf dem Metallsubstrat, die hervorragende Korrosionsschutzeigenschaften zeigt. Bei passender Auswahl eines Bindemittels ist eine hohe Flexibilität bei der Weiterverarbeitung gegeben und es bilden sich keine Enthaltungen von dem Substrat. Dabei wird auch an diesen verformten Stellen ein guter Korrosionsschutz beobachtet. Durch die Verwendung von durch aktinische Strahlung vernetzenden Systemen mit einem Vernetzungsschritt wird ein guter Verbund zum Substrat sichergestellt, sowie kurze Aushärtungszeiten können erzielt werden und eine entsprechend schnelle Verarbeitung kann erfolgen. Es zeigt sich, dass auch der Energieverbrauch geringer ist als bei thermisch härtenden Systemen.

Werden die Beschichtungen in Coil-Coating-Verfahren verarbeitet, ist es zweckmäßig, die Beschichtungsmittel im Rollcoater aufzutragen. Ggf. können einzelne Lösungen auch im Rahmen eines Spülbad auf das Substrat gebracht werden. Dabei kann die mehrfache Beschichtung mit geringer Baulänge der Coating-Anlage erzielt werden.

Die erfindungsgemäße Konversionslösung zeigt gute Anwendungseigenschaften und kann den Applikationsbedingungen angepasst werden. Es wird eine geringe Schaumbildung beobachtet. Die Haftung zwischen Substrat und Überzugsschicht wird verbessert und auch nach einer möglichen Verformung sichergestellt.

Die erfindungsgemäß beschichteten Substrate sind für eine Vielfalt von verschiedenen Anwendungszwecken geeignet, beispielsweise in der Fahrzeugindustrie, in der Haushaltswarenindustrie oder auch in der Bauindustrie. Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern.

Beispiel 1:

Ein Vorbehandlungskonzentrat wird durch Mischen der angegebenen Komponenten (s. nachfolgende Tabelle, Angaben in Gew. %) hergestellt.

Nach intensiven Homogenisieren ist die Lösung gebrauchsfertig und kann zur Applikation bei Bedarf mit vollentsalztem Wasser verdünnt werden.

	Beispiel 1a	Beispiel 1b
Voll entsalztes Wasser	64,6	46,8
ZnO		4,8
H ₃ PO ₄ (75 %)	4,6	26,7
H ₂ TiF ₆ (50 %)		15,0
H ₂ TiF ₆ (60 %)	8,0	
Aminomethyl-substituiertes Polyvinylphenol	20,4	
Stärke		0,3
Mangan(II)oxid	2,4	5,2
Molybdän-Komplex *		1,2

*nach US 5,683,816

Beispiel 2:

Ein UV-vernetzbares Überzugsmittel wird durch Mischen der Komponenten bei Raumtemperatur hergestellt (vgl. Tabelle, Angaben in Gew. %). Das Überzugsmittel ist danach applikationsfertig.

	Beispiel 2a	Beispiel 2b
Urethanacrylat	34,9	35,5
Dipropylenglycoldiacrylat	19,5	8
Trimethylolpropan-formalacrylat	34,3	34,9

Phosphorsäureester	4,4	4,7
Bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid	3,9	4,0
1-Hydroxycyclohexylphenyl-keton	1,0	1,0
Leitfähigkeitspigment	2,0	0

Beispiel 3:

Zu 100 g der Lösung aus Beispiel 1a oder 1b werden 12 g einer Mischung aus Mono-, Di- und Triestern der Phosphorsäure von 2-Hydroxyethylacrylat gegeben und 5 min. intensiv gerührt. Diese Mischung wird 1:1 mit destilliertem Wasser versetzt. Das Vorbehandlungslösung (Beispiel 3a, 3b) ist danach anwendungsfertig. Die Vorbehandlungslösung zeigt beim Verarbeiten eine geringere Schaumbildung als die Lösung des Beispiels 1.

Auf ein mit alkalischen Reinigern entfettetes, trockenes HDG-Blechsubstrat wird die Lösung der Beispiele 3a oder 3b aufgetragen und mit einem Rollcoater appliziert. Es erfolgt eine Trocknung für 5 min. bei 70 °C. Danach wird mittels eines Rollcoaters ein Überzugsmittel entsprechend Beispiel 2 in einer Schichtdicke von ca. 5 µm aufgetragen. Die Beschichtungen werden danach unmittelbar durch Bestrahlung mit UV-Lampen (Typ Fusion VPS/I600, H- + D-Strahler, je 240 W/cm, 100 % Leistung) bei einer Bandgeschwindigkeit von 20 m/min gehärtet.

Vorbehandlung	Überzugsmittel	T-Bend	Reverse Impact
3a	2a	3	1
3a	2b	3-4	1-2
3b	2a	3	1-2
3b	2b	3-4	1-2

Analoge Versuche werden auch mit kaltgewalzten Blechen und mit Aluminium als Substrat durchgeführt. Die Versuchsergebnisse zeigen ebenfalls ein verbessertes Haftungsverhalten der erfindungsgemäßen Vorbehandlungslösungen aus Beispiel 3.

Beispiel 4:

Ein entfettetes, trockenes HDG-Substrat wird mit einer Lösung aus 12 g einer homogenen Mischung aus Mono-, Di- und Triestern der Phosphorsäure mit 2-Hydroxyethylacrylat, 87 g Wasser und 1 g eines handelsüblichen Emulgators gespült. Nach kurzem Abdunsten des Wassers wird auf die Oberfläche eine Konversionsschicht aus einer Lösung nach Beispiel 1a erzeugt. Diese Konversionsschicht wird kurz getrocknet und dann mit einem Überzugsmittel nach Beispiel 2a beschichtet. Der Überzug wird wie in Beispiel 3 gehärtet. Der Überzug haftet gut auf dem Substrat und der Korrosionsschutz ist gut.

Beispiel 5 - Vergleichsversuche:

Es wird nach dem Verfahren des Beispiels 3 gearbeitet, jedoch die Vorbehandlungslösung nach Beispiel 1 verwendet.

Vorbehandlung	Überzugsmittel	T-Bend	Reverse Impact
1a	2a	5	5
1a	2b	5	5

Die Vergleichsversuche mit der Vorbehandlungslösung ohne UV-härtende Komponente zeigen deutlich schlechteres Haftungsverhalten.

Beispiel 6 - Vergleichsversuche:

Die erfindungsgemäße Vorbehandlungslösung 3a wird mit 0.12 % einer wässrigen Dispersion von Bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid versetzt und wie in Beispiel 3 beschrieben auf ein gereinigtes HDG-Blech appliziert, getrocknet und anschließend unter den ebenfalls in Beispiel 3 angegebenen Bedingungen mit UV-

Strahlung gehärtet. Auf diese Oberfläche wurde dann ein Überzugsmittel nach Beispiel 2a aufgetragen und noch einmal mit UV-Strahlung (analoge Bedingungen wie zuvor) gehärtet.

Vorbehandlung	Überzugsmittel	T-Bend	Reverse Impact
3a	2a	3-4	5

Die Beschichtung zeigte ein schlechteres Haftungsverhalten.

T-Bend test: gem. ECCA-Prüfverfahren T7 [1996]: „Resistance to Cracking on Bending“

Reverse Impact test: gem. ECCA-Prüfverfahren T5 [1985]: „Widerstand gegen Rissbildung bei schneller Umformung“

Ansprüche

- 1.) Verfahren zum Beschichten einer Metalloberfläche mit einem Überzugsmittel, wobei,
 - a) die Oberfläche gegebenenfalls gereinigt und entfettet wird,
 - b) ein wässriges chromatfreies Beschichtungsmittel zur Erzeugung einer korrosionsschützende Konversionsschicht aufgetragen und eine chromatfreie Konversionsschicht erzeugt wird,
 - c) auf die nicht vernetzte Konversionsschicht ein Überzugsmittel auf Basis von durch radikalische Polymerisation vernetzbaren Bindemitteln aufgetragen wird und
 - d) dieser Überzug durch radikalische Polymerisation vernetzt wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Konversionsschicht niedermolekulare Verbindungen enthält, mit einer Menge von 0,1 bis 500 mg/m² Oberfläche, die durch radikalische Polymerisation vernetzbare Gruppen und H-aktive Gruppen enthalten.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Überzug durch aktinische Strahlung vernetzt wird.
- 3.) Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Überzug durch UV- Strahlung vernetzt wird.
- 4.) Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Überzug durch Elektronenstrahlung vernetzt wird.
- 5.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das wässrige chromatfreie Beschichtungsmittel 0,01 bis 40 Gew. % von niedermolekularen Verbindungen enthält, die durch radikalische Polymerisation vernetzbare Gruppen und H-aktive Gruppen enthält.
- 6.) Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel niedermolekulare Verbindungen enthält, die im Mittel

mindestens eine reaktive Doppelbindung und mindestens eine H-aktive Gruppe aufweisen.

- 7.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 4 , dadurch gekennzeichnet, dass auf eine Konversionsschicht eine wässrige initiatorfreie Lösung aufgetragen wird, die mindestens einen Emulgator sowie 0,1 bis 40 Gew. % niedermolekularer Verbindungen enthält, die durch radikalische Polymerisation vernetzt werden können und mindestens eine H-aktive Gruppe aufweisen.
- 8.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 4 , dadurch gekennzeichnet, dass auf das Substrat eine wässrige initiatorfreie Lösung aufgetragen wird, die mindestens einen Emulgator sowie 0,1 bis 40 Gew. % niedermolekularer Verbindungen enthält, die durch radikalische Polymerisation vernetzt werden können und eine H-aktive-Gruppe aufweisen, und nach Antrocknen ein Beschichtungsmittel zur Erzeugung der Konversionsschicht aufgetragen wird.
- 9.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als metallische Oberfläche ein Material auf Basis von Eisenwerkstoffen, Stahl und legiertem Stahl, Aluminium, Magnesium, Zink oder Legierungen davon oder entsprechend oberflächenbeschichtete Materialien ausgewählt werden.
- 10.) Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass band- oder tafelförmige Substrate beschichtet werden.
- 11.) Wässriges Beschichtungsmittel zum Erzeugen einer Konversionsschicht auf metallischen Substraten, das chromatfrei ist und 0,01 bis 40 Gew. %, vorzugsweise 0,1 bis 25 Gew. % mindestens einer niedermolekularen Verbindung enthält, die mindestens eine H-aktive Gruppe aufweist und mindestens eine funktionelle Gruppe aufweist, die durch radikalische Polymerisation vernetzt werden kann.
- 12.) Wässriges Beschichtungsmittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die radikalisch vernetzbare funktionelle Gruppe eine ungesättigte Carbon-

säure- oder Carbonamidgruppe ist, insbesondere eine Acryl- oder eine Methacrylgruppe.

- 13.) Wässriges Beschichtungsmittel nach Anspruch 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, dass die H-aktive Gruppe eine saure Gruppe ist, insbesondere eine Carbonsäure, Sulfonsäure, sowie Phosphorsäure und Phosphonsäure oder deren Derivate.
- 14.) Wässriges Beschichtungsmittel nach Anspruch 13, enthaltend als niedermolekulare Verbindung 0,1 bis 15 Gew. % phosphorsaure oder phosphonsaure (Meth)acrylatverbindungen.
- 15.) Wässriges Beschichtungsmittel nach Anspruch 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass keine Polymerisationsinitiatoren enthalten sind.
- 16.) Verwendung eines Beschichtungsmittels nach Anspruch 11 in einem Verfahren nach Anspruch 1 bis 4.
- 17.) Zwei-Schicht Lackierung, die durch aktinische Strahlung vernetzt werden kann, dadurch gekennzeichnet, dass eine Metalloberfläche mit einer chromatfreien Konversionsschicht beschichtet wird, die niedermolekulare Verbindungen enthält, die durch radikalische Polymerisation vernetzbare Doppelbindungen und H-aktive Gruppen aufweisen, und eine zweite Überzugsschicht aufgetragen wird, und beide Schichten gemeinsam durch radikalische Polymerisation vernetzt werden, wobei die chromatfreie Konversionsschicht frei von Polymerisationsinitiatoren ist.
- 18.) Zwei-Schicht Lackierung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Überzugsschicht mit einem pulverförmigen oder einem flüssigen Überzugsmittel hergestellt wurde.

- 19.) Zwei-Schicht Lackierung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat anschließend verformt wird und vor oder nach der Verformung weitere Lackschichten aufgetragen werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/13616

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C23C22/36 C09D5/08 C23C22/44 B05D7/00 C23C22/83

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 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, 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.
X	US 4 945 017 A (DESLAURIERS PAUL J ET AL) 31 July 1990 (1990-07-31) claims; examples ---	11-13
X	US 6 475 299 B1 (AN KYU HONG ET AL) 5 November 2002 (2002-11-05) claim 1 ---	11-13,15
A	WO 02 24344 A (BITTNER KLAUS ;CHEMETALL GMBH (DE); DOMES HERIBERT (DE); JUNG CHRI) 28 March 2002 (2002-03-28) cited in the application page 5, line 6 -page 10, line 12; claims; examples ---	1-19
A	US 5 868 872 A (KARMASCHEK UWE ET AL) 9 February 1999 (1999-02-09) claims; examples ---	1-19
	-/--	



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

6 April 2004

Date of mailing of the international search report

16/04/2004

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/EP 03/13616

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 09, 13 October 2000 (2000-10-13) & JP 2000 154336 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK), 6 June 2000 (2000-06-06) abstract -----	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/13616

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4945017	A	31-07-1990	US 5015507 A	14-05-1991
US 6475299	B1	05-11-2002	KR 2001009430 A	05-02-2001
			KR 2001009431 A	05-02-2001
			JP 3421304 B2	30-06-2003
			JP 2001064780 A	13-03-2001
WO 0224344	A	28-03-2002	DE 10146446 A1	06-02-2003
			AU 2056402 A	02-04-2002
			AU 2056602 A	02-04-2002
			CA 2423036 A1	24-03-2003
			CA 2423137 A1	21-03-2003
			WO 0224820 A2	28-03-2002
			WO 0224344 A2	28-03-2002
			EP 1325089 A2	09-07-2003
			EP 1325090 A2	09-07-2003
			US 2003185990 A1	02-10-2003
			US 2004022951 A1	05-02-2004
			AU 1500902 A	22-04-2002
			AU 1594002 A	22-04-2002
			CA 2425403 A1	08-04-2003
			CA 2426442 A1	08-04-2003
			DE 10161383 A1	22-08-2002
			WO 0231222 A2	18-04-2002
			WO 0231065 A2	18-04-2002
			EP 1330498 A2	30-07-2003
			EP 1330499 A2	30-07-2003
			US 2004054044 A1	18-03-2004
			AU 9560901 A	22-04-2002
			CA 2426081 A1	18-04-2002
			WO 0231064 A1	18-04-2002
			EP 1328590 A1	23-07-2003
			US 2004009300 A1	15-01-2004
US 5868872	A	09-02-1999	DE 4412138 A1	12-10-1995
			CA 2187463 A1	19-10-1995
			DE 59502263 D1	25-06-1998
			WO 9527807 A1	19-10-1995
			EP 0754251 A1	22-01-1997
			ES 2117863 T3	16-08-1998
			JP 9511548 T	18-11-1997
JP 2000154336	A	06-06-2000	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13616

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C23C22/36 C09D5/08 C23C22/44 B05D7/00 C23C22/83		
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 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) 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.
X	US 4 945 017 A (DESLAURIERS PAUL J ET AL) 31. Juli 1990 (1990-07-31) Ansprüche; Beispiele	11-13
X	US 6 475 299 B1 (AN KYU HONG ET AL) 5. November 2002 (2002-11-05) Anspruch 1	11-13,15
A	WO 02 24344 A (BITTNER KLAUS ;CHEMETALL GMBH (DE); DOMES HERIBERT (DE); JUNG CHRI) 28. März 2002 (2002-03-28) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 6 -Seite 10, Zeile 12; Ansprüche; Beispiele	1-19
A	US 5 868 872 A (KARMASCHEK UWE ET AL) 9. Februar 1999 (1999-02-09) Ansprüche; Beispiele	1-19
-/-		
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		☒ Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 6. April 2004		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 16/04/2004
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

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 09, 13. Oktober 2000 (2000-10-13) & JP 2000 154336 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK), 6. Juni 2000 (2000-06-06) Zusammenfassung -----	1-19

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13616

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4945017 A	31-07-1990	US 5015507 A	14-05-1991
US 6475299 B1	05-11-2002	KR 2001009430 A	05-02-2001
		KR 2001009431 A	05-02-2001
		JP 3421304 B2	30-06-2003
		JP 2001064780 A	13-03-2001
WO 0224344 A	28-03-2002	DE 10146446 A1	06-02-2003
		AU 2056402 A	02-04-2002
		AU 2056602 A	02-04-2002
		CA 2423036 A1	24-03-2003
		CA 2423137 A1	21-03-2003
		WO 0224820 A2	28-03-2002
		WO 0224344 A2	28-03-2002
		EP 1325089 A2	09-07-2003
		EP 1325090 A2	09-07-2003
		US 2003185990 A1	02-10-2003
		US 2004022951 A1	05-02-2004
		AU 1500902 A	22-04-2002
		AU 1594002 A	22-04-2002
		CA 2425403 A1	08-04-2003
		CA 2426442 A1	08-04-2003
		DE 10161383 A1	22-08-2002
		WO 0231222 A2	18-04-2002
		WO 0231065 A2	18-04-2002
		EP 1330498 A2	30-07-2003
		EP 1330499 A2	30-07-2003
		US 2004054044 A1	18-03-2004
		AU 9560901 A	22-04-2002
		CA 2426081 A1	18-04-2002
		WO 0231064 A1	18-04-2002
		EP 1328590 A1	23-07-2003
		US 2004009300 A1	15-01-2004
US 5868872 A	09-02-1999	DE 4412138 A1	12-10-1995
		CA 2187463 A1	19-10-1995
		DE 59502263 D1	25-06-1998
		WO 9527807 A1	19-10-1995
		EP 0754251 A1	22-01-1997
		ES 2117863 T3	16-08-1998
		JP 9511548 T	18-11-1997
JP 2000154336 A	06-06-2000	KEINE	