

(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
3. August 2006 (03.08.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/079628 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09D 5/08 (2006.01) *C09D 133/06* (2006.01)
C08F 222/06 (2006.01) *C09D 133/02* (2006.01)
C08F 8/34 (2006.01) *C09D 135/02* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/050415

(22) Internationales Anmeldedatum:

24. Januar 2006 (24.01.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102005004292.9 28. Januar 2005 (28.01.2005) DE
102005061317.9

20. Dezember 2005 (20.12.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF Aktiengesellschaft** [DE/DE]; 67056
Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GÖTHLICH, Alexan-
der** [DE/DE]; Kalmitstr. 10, 68163 Mannheim (DE). **VAN-
DERMEULEN, Guido** [NL/DE]; Königsbacher Strasse
18, 68549 Ilvesheim (DE). **HICKL, Markus** [DE/DE];
Innsbruck Weg 14, 48145 Münster (DE). **DORNBUSCH,
Michael** [DE/DE]; Gustav-Tweer-Weg 24, 48167 Münster
(DE). **WITTELER, Helmut** [DE/DE]; Im Höhnhausen
16, 67157 Wachenheim (DE). **FERNANDEZ GONZA-
LEZ, Monica** [ES/DE]; Kreuzstrasse 1, 67227 Frankenthal
(DE).

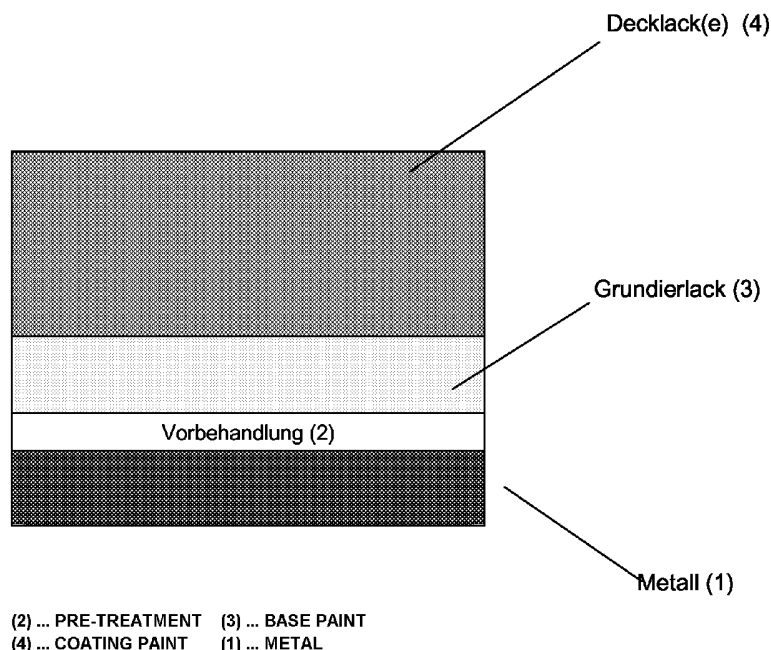
(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF Aktiengesellschaft**;
67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR APPLYING INTEGRATED PRE-TREATMENT LAYERS CONTAINING DICARBOXYLIC ACID
OLEFIN COPOLYMERS TO METALLIC SURFACES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM AUFBRINGEN VON DICARBONSÄURE-OLEFIN-COPOLYMERE ENTHALTEN-
DEN, INTEGRIERTEN VORBEHANDLUNGSSCHICHTEN AUF METALLISCHE OBERFLÄCHEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for applying integrated pre-treatment layers with a thickness of between 1 and 25 µm to metallic surfaces, especially the surfaces of strip metals, by treatment with a composition containing at least one binding agent, a cross-linking agent, a fine-particle inorganic filler, and a dicarboxylic acid olefin copolymer. The invention also relates to metallic moulded bodies provided with one such integrated pre-treatment layer, and a formulation for carrying out the method.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2006/079628 A2



KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, 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,

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:

- ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

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

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zum Aufbringen integrierter Vorbehandlungsschichten mit einer Dicke von 1 bis 25 µm auf metallische Oberflächen, insbesondere die Oberflächen von Bandmetallen, durch Behandeln mit einer Zusammensetzung, welche mindestens ein Bindemittel, Vernetzer, einen feinteiligen anorganischen Füllstoff sowie ein Dicarbonsäure- Olefin-Copolymeres umfasst. Metallische Formkörper, welche mit einer derartigen integrierten Vorbehandlungsschicht versehen sind und Formulierung zur Ausführung des Verfahrens.

Verfahren zum Aufbringen von Dicarbonsäure-Olefin-Copolymere enthaltenden, integrierten Vorbehandlungsschichten auf metallische Oberflächen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen integrierter Vorbehandlungsschichten mit einer Dicke von 1 bis 25 μm auf metallische Oberflächen, insbesondere die Oberflächen von Bandmetallen, durch Behandeln mit einer Zusammensetzung, welche mindestens ein Bindemittel, Vernetzer, einen feinteiligen anorganischen Füllstoff sowie ein Dicarbonsäure-Olefin-Copolymeres umfasst. Sie betrifft weiterhin metallische Formkörper, welche mit einer derartigen integrierten Vorbehandlungsschicht versehen sind, sowie eine Formulierung zur Ausführung des Verfahrens.

10

Zur Herstellung von dünnwandigen metallischen Werkstücken wie beispielsweise Automobilteilen, Karosserieteilen, Geräteverkleidungen, Fassadenverkleidungen, Deckenverkleidungen oder Fensterprofilen werden geeignete Metallbleche mittels geeigneter Techniken wie Stanzen, Bohren, Falzen, Profilieren und/oder Tiefziehen ausgeformt. Größere Bauteile, wie beispielsweise Automobilkarosserien werden gegebenenfalls durch Verschweißen mehrerer Einzelteile zusammengefügt. Das Rohmaterial hierzu sind üblicherweise lange Metallbänder, die durch Walzen des Metalls hergestellt und zum Lagern und Transportieren zu Rollen (sogenannten „Coils“) aufgewickelt werden.

15

20

Die genannten metallischen Bauteile müssen im Regelfalle gegen Korrosion geschützt werden. Insbesondere im Automobilbereich sind die Anforderungen an den Korrosionsschutz sehr hoch. Bei neueren Autotypen werden heutzutage bis zu 30 Jahre Garantie gegen Durchrostung gewährt. Moderne Automobil-Karosserien werden in vielstufigen Prozessen hergestellt und weisen eine Vielzahl unterschiedlicher Lackschichten auf.

25

Während die Korrosionsschutzbehandlung in der Vergangenheit im Wesentlichen am fertigen metallischen Werkstück, beispielsweise einer zusammengeschweißten Automobilkarosserie vorgenommen wurde, wird in neuerer Zeit die Korrosionsschutzbehandlung in zunehmendem Maße am Bandmetall selbst mittels „Coil-Coating“ vorgenommen.

30

Unter „Coil-Coating“ versteht man das kontinuierliche Beschichten von Metallbändern mit meist flüssigen Beschichtungsstoffen. Dabei werden 0,2 bis 2 mm dicke und bis zu 2 m breite Metallbänder mit einer Geschwindigkeit von bis zu 200 m/min durch eine Coil-Coating-Anlage transportiert und dabei beschichtet. Hierzu können beispielsweise kaltgewalzte Bänder aus weichen Stählen oder Baustählen, elektrolytisch verzinktes Feinblech, feuerverzinktes Stahlband oder Bänder aus Aluminium bzw. Aluminiumlegierungen eingesetzt werden. Typische Anlagen umfassen eine Aufgabestation, einen

40

Bandspeicher, eine Reinigungs- und Vorbehandlungszone, eine erste Lackierstation nebst Einbrennofen und folgender Kühlzone, eine zweite Lackierstation mit Ofen, Kaschierstation und Kühlung sowie einen Bandspeicher und Aufwickler.

5 Der Coil-Coating-Prozess umfasst üblicherweise die folgenden Verfahrensschritte:

1. Falls erforderlich: Reinigung des Metallbandes von Verschmutzungen, die sich während der Lagerung des Metallbandes angelagert haben sowie von temporären Korrosionsschutzölen mit Hilfe von Reinigungsbädern.
- 10 2. Auftragen einer dünnen Vorbehandlungsschicht ($< 1\mu\text{m}$) im Tauch- oder Spritzverfahren oder im Rollenauftrag. Diese Schicht soll die Korrosionsbeständigkeit steigern und dient der Verbesserung der Haftung nachfolgender Lackschichten an der Metalloberfläche. Hierzu sind Cr(VI)-haltige, Cr(III)-haltige sowie auch chromatfreie Vorbehandlungsbäder bekannt.
- 15 3. Aufbringen einer Grundierung („Primer“) im Rollenauftragsverfahren. Die Trockenschichtdicke liegt üblicherweise bei etwa $5 - 8\mu\text{m}$. Hier werden in der Regel Lösungsmittel-basierte Lacksysteme eingesetzt.
- 20 4. Aufbringen einer oder mehrerer Decklackschichten („Topcoat“) im Rollenauftragsverfahren. Die Trockenschichtdicke liegt hier bei etwa $15 - 25\mu\text{m}$. Hier werden ebenfalls in der Regel Lösungsmittel-basierte Lacksysteme eingesetzt.
- 25 Der Schichtaufbau eines in dieser Weise beschichteten Metallbandes, beispielsweise eines beschichteten Stahlbandes, ist schematisch in Abbildung 1 dargestellt. Auf das Metall (1) sind eine konventionelle Vorbehandlungsschicht (2), eine Grundierung (3) sowie eine oder auch mehrere verschiedene Decklackschichten (4) aufgebracht.
- 30 Solchermaßen beschichtete Metallbänder werden beispielsweise zur Herstellung von Gehäusen für die sogenannte weiße Ware (Kühlschränke etc.), als Fassadenplatten für Gebäude oder im Automobilbau eingesetzt.
- Die Beschichtung der Metallbänder mit der Vorbehandlungsschicht (2) und einer Grundierung (3) ist sehr aufwändig. Weiterhin steigt im Markt zunehmend die Nachfrage nach Cr(VI)-freien Systemen zum Korrosionsschutz. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, anstelle der separaten Aufbringung einer Vorbehandlungsschicht (2) und des organischen Grundlackes (3) eine einzige integrierte Vorbehandlungsschicht (2') aufzubringen, die die Funktionen beider Schichten übernimmt. Ein solcher Schichtaufbau ist beispielhaft und schematisch in Abbildung 2 gezeigt. Die Herstellung eines beschichteten Metallbandes wird durch einen solchen Einstufenprozess deutlich vereinfacht.
- 35 40

Müller et al. offenbaren in „Corrosion Science, 2000, 42, 577-584“ sowie „Die Angewandte Makromolekulare Chemie 1994, 221, 177-185“ die Verwendung von Styrol-Maleinsäure-Copolymeren als Korrosionsschutzmittel für Zink- bzw. Aluminiumpigmente.

5

EP-A 122 229, CA 990 060, JP 60-24384 sowie JP-A 2004-68065 offenbaren die Verwendung von Copolymeren aus Maleinsäure sowie verschiedenen anderen Monomeren wie Styrol, anderen Olefinen und/oder anderen Vinylmonomeren als Korrosionsschutzmittel in wässrigen Systemen.

10

EP-A 244 584 offenbaren die Verwendung von Copolymeren aus modifizierten Maleinsäureeinheiten und Styrol, sulfoniertem Styrol, Alkylvinylether, C₂- bis C₆-Olefinen sowie (Meth)acrylamid als Zusatz zu Kühlwasser. Die modifizierten Maleinsäureeinheiten weisen über Spacer angebrachte funktionelle Gruppen wie beispielsweise -OH, -OR, -PO₃H₂, -OPO₃H₂, -COOH oder bevorzugt -SO₃H auf.

15

EP-A 1 288 232 und EP-A 1 288 228 offenbaren Copolymeren aus modifizierten Maleinsäureeinheiten und anderen Monomeren wie beispielsweise Acrylaten, Vinylethern oder Olefinen, wobei die modifizierten Maleinsäureeinheiten über Spacer angebrachte heterocyclische Verbindungen aufweisen. Die Schriften offenbaren die Verwendung derartiger Polymere als Korrosionsschutzmittel in wässrigen Systemen, wie beispielsweise Kühlwasserkreisläufen sowie als Bestandteil von Beschichtungen.

20

JP-A 2004-204243 und JP-A 2004-204244 offenbaren Stahlbleche mit verbesserter Lötbarkeit, welche zunächst mit Zinn, dann mit Zink und danach mit einer wässrigen Formulierung zur Verbesserung der Lötbarkeit nachbehandelt werden. Die wässrige Formulierung umfasst 100 bis 800 g/l wasserbasierten Acrylatharzes, 50 bis 600 g/l wasserlösliche Kolophonharze, 10 bis 100 g/l eines Korrosionsschutzmittels sowie 1 bis 100 g/l Antioxidation. In einer alternativen Ausführungsform der Erfindung enthält die Formulierung 100 – 900 g/l eines wasserbasierten Polyurethanharzes, 10 bis 100 g/l eines Korrosionsschutzmittels sowie 1 bis 100 g/l Antioxidation. Als Korrosionsschutzmittel können Amine eingesetzt werden, sowie Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren. Bevorzugt wird ein Polymer eingesetzt, welches ein Maleinsäure-Halb-ester-Ammoniumsalz als Polymereinheit umfasst. Die Formulierungen enthalten keine Vernetzer sowie keine Füllstoffe bzw. Pigmente. Die Schichten werden bei 90°C getrocknet. Die Dicke der Beschichtung beträgt jeweils 0,05 bis 10 µm.

25

30

35

JP-A 2004-218050 sowie JP-2004-218051 offenbaren entsprechende Formulierung sowie damit beschichtete Stahlbleche, wobei die Formulierungen hierbei zusätzlich noch wasserdispergierbares SiO₂ umfassen.

40

JP-A 60-219 267 offenbart eine strahlungshärtbare Lackformulierung, welche 5 bis 40 % eines Copolymers aus Styrol sowie ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. deren Halbestern, 5 bis 30 % Phenolharze sowie 30 bis 90 % monomere Acrylate umfasst. Mittels des Lackes sind alkalisch entfernbare Rostschutzfilme mit einer Dicke von 5 bis 50 µm erhältlich.

WO 99/29790 offenbart Verbindungen welche Heterocyclen mit mindestens zwei sekundären Stickstoffatomen umfassen. Bei den Verbindungen kann es sich auch um Copolymere aus modifizierten Maleinsäureeinheiten und Styrol oder 1-Octen handeln, wobei die modifizierten Maleinsäureeinheiten über Spacer angebrachte Piperazineinheiten aufweisen. Diese werden zum Aushärten von Epoxy-Lacken bei Temperaturen unterhalb von 40°C eingesetzt. Die Schrift erwähnt Korrosionsschutzbeschichtungen für Baustahl mit einer Schichtdicke von 112 bis 284 µm.

US 6,090,894 offenbart Copolymere aus Maleinsäuremono- oder Diestern und α -Olefin-Carbonsäuren sowie gegebenenfalls weiteren Monomeren sowie deren weitere Funktionalisierung durch Umsetzung von COOH-Gruppen am Copolymer mit Epoxyverbindungen. Die Verbindungen können zur Herstellung von Lacken verwendet werden.

Keine der zitierten Schriften offenbart aber ein Verfahren zum Aufbringen integrierter Korrosionsschutzschichten, insbesondere keine kontinuierlichen Verfahren zum Aufbringen integrierter Korrosionsschutzschichten auf Bandmetalle.

DE-A 199 23 084 offenbart ein chromfreies wässriges Beschichtungsmittel zur einstufigen Beschichtung, welches mindestens Hexafluoroanionen von Ti(IV), Si(IV) und/oder Zr(IV), ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares filmbildendes Bindemittel sowie eine Organophosphorsäure enthält. Die Zusammensetzung kann optional auch noch ein Pigment sowie Vernetzungsmittel umfassen.

WO 2005/078025 offenbart integrierte Vorbehandlungsschichten sowie ein Verfahren zum Aufbringen integrierter Vorbehandlungsschichten, welche als Korrosionsschutzmittel Dithiophosphorsäureester enthalten. Unsere noch unveröffentlichte Anmeldung DE 102005006233.4 offenbart ein Verfahren zum Aufbringen integrierter Vorbehandlungsschichten, welche als Korrosionsschutzmittel Dithiophosphinsäuren enthalten. Die Verwendung polymerer Korrosionsschutzmittel wird nicht offenbart.

Aufgabe der Erfindung war es, ein verbessertes Verfahren zur Erzeugung integrierter Vorbehandlungsschichten sowie verbesserte integrierte Vorbehandlungsschichten bereitzustellen.

Dementsprechend wurde ein Verfahren zum Aufbringen integrierter Vorbehandlungsschichten auf metallische Oberflächen gefunden, welches mindestens die folgenden Schritte umfasst

- 5 (1) Aufbringen einer vernetzbaren Zubereitung auf die metallische Oberfläche, wobei die Zubereitung mindestens
 - (A) 20 bis 70 Gew. % mindestens eines thermisch und/oder photochemisch vernetzbaren Bindemittelsystems (A),
 - 10 (B) 20 bis 70 Gew. % mindestens eines anorganischen feinteiligen Füllstoffes mit einer mittleren Partikelgröße von weniger als 10 μm ,
 - (C) 0,25 bis 40 Gew. % mindestens eines Korrosionsschutzmittels, sowie
 - (D) optional ein Lösemittel,
- 15 umfasst, mit der Maßgabe, dass sich die Gew. %-Angaben auf die Summe aller Komponenten mit Ausnahme des Lösemittels beziehen, sowie
- (2) thermisches und/oder photochemisches Vernetzen der aufgetragenen Schicht,
- 20 wobei es sich bei dem Korrosionsschutzmittel um mindestens ein Copolymer (C) handelt, welches aus den folgenden monomeren Baueinheiten aufgebaut ist:
 - (c1) 70 bis 30 mol % mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffs (c1a) und/oder mindestens eines Monomers (c1b) ausgewählt
 - 25 aus der Gruppe von mit funktionellen Gruppen X^1 modifizierten monoethylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen (c1b') und Vinylethern (c1b''),
 - (c2) 30 bis 70 mol % mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen und/oder ihres Anhydrids (c2a) und/oder
 - 30 Derivaten (c2b) davon,
- wobei es sich bei den Derivaten (c2b) um Ester der Dicarbonsäuren mit Alkoholen der allgemeinen Formel $\text{HO-R}^1\text{-X}^2_n$ (I) und/oder Amide bzw. Imide mit Ammoniak und/oder Aminen der allgemeinen Formel $\text{HR}^2\text{N-R}^1\text{-X}^2_n$ (II)
 - 35 handelt, und die Abkürzungen die folgende Bedeutung haben:
- R¹: (n+1)-wertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, bei der nicht benachbarte C-Atome auch durch O und/oder N substituiert sein können,
 - 40 R²: H, C₁- bis C₁₀-Kohlenwasserstoffgruppe oder $-(\text{R}^1\text{-X}^2_n)$
 - n: 1,2 oder 3
 - X²: eine funktionelle Gruppe, sowie

(c3) 0 bis 10 mol % anderer ethylenisch ungesättigter Monomere, die von (c1) und (c2) verschiedenen, aber mit (c1) und (c2) copolymerisierbar sind,

5 und wobei die Mengen jeweils auf die Gesamtmenge aller Monomereinheiten im Copolymer bezogen sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens handelt es sich um ein kontinuierliches Verfahren zum Beschichten von Metallbändern.

10 Weiterhin wurde eine zur Ausführung des Verfahrens geeignete Formulierung gefunden.

Verzeichnis der Abbildungen

15 Abbildung 1: Schnitt durch ein beschichtetes Metallband bei zweistufiger Vorbehandlung gemäß Stand der Technik.

Abbildung 2: Schnitt durch beschichtetes Metallband mit erfindungsgemäßer, integrierter Vorbehandlung.

20

Zu der Erfindung ist im Einzelnen das Folgende auszuführen:

25 Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich metallische Oberflächen mit einer integrierten Vorbehandlungsschicht versehen. Die erfindungsgemäßen integrierten Vorbehandlungsschichten weisen eine Dicke von 1 bis 25 µm auf.

30 Es kann sich hierbei prinzipiell um die Oberflächen beliebig geformter metallischer Körper handeln. Es kann sich hierbei um vollständig aus Metallen bestehende Körper handeln, die Körper können aber auch nur mit Metallen beschichtet sein und selbst aus andersartigen Materialien bestehen, beispielsweise aus Polymeren oder Verbundwerkstoffen.

35 Besonders vorteilhaft kann es sich aber um flächenförmige Formkörper mit metallischer Oberfläche handeln, d.h. Formkörper deren Dicke erheblich geringer ist als die Ausdehnung in den anderen Dimensionen. Beispiele umfassen Bleche, Folien, Platten und insbesondere Metallbänder, sowie daraus -beispielsweise durch Trennen, Umformen und Fügen- gefertigte Bauteile mit metallischer Oberfläche, wie beispielsweise Automobilkarosserien oder Teile davon. Die Dicke bzw. die Wandstärke derartiger metallischer Materialien beträgt bevorzugt weniger als 4 mm und beispielsweise 0,25 bis 40 2 mm.

Mithilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können im Prinzip alle Arten von Metallen beschichtet werden. Bevorzugt handelt es sich aber um unedle Metalle oder Legierungen, welche üblicherweise als metallische Konstruktionswerkstoffe eingesetzt werden, und die vor Korrosion geschützt werden müssen.

5

Bevorzugt kann das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden, um integrierte Vorbehandlungsschichten auf die Oberflächen von Eisen, Stahl, Zink, Zinklegierungen, Aluminium oder Aluminiumlegierungen aufzubringen. Insbesondere kann es sich um die Oberfläche von verzinktem Eisen oder Stahl handeln. In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens handelt es sich um die Oberfläche eines Bandmetalls, insbesondere um elektrolytisch verzinkten oder heißverzinkten Stahl. Es kann sich dabei sowohl um einseitig wie um zweiseitig verzinktes Stahlband handeln.

10

Zink- oder Aluminiumlegierungen sowie deren Verwendung zum Beschichten von Stahl sind dem Fachmann bekannt. Je nach dem gewünschten Anwendungszweck wählt der Fachmann Art und Menge von Legierungsbestandteilen aus. Typische Bestandteile von Zink-Legierungen umfassen insbesondere Al, Pb, Si, Mg, Sn, Cu oder Cd. Typische Bestandteile von Aluminium-Legierungen umfassen insbesondere Mg, Mn, Si, Zn, Cr, Zr, Cu oder Ti. Der Begriff „Zinklegierung“ soll auch Al/Zn-Legierungen einschließen, bei denen Al- und Zn in annähernd gleicher Menge vorhanden sind. Mit derartigen Legierungen beschichteter Stahl ist kommerziell erhältlich. Der Stahl selbst kann die üblichen, dem Fachmann bekannten Legierungskomponenten enthalten.

15

20

Der Begriff „integrierte Vorbehandlungsschicht“ im Sinne dieser Erfindung bedeutet, dass die erfindungsgemäße Beschichtung direkt auf die Metalloberfläche aufgebracht wird, ohne dass vorher eine korrosionshemmende Vorbehandlung wie Passivierung, Aufbringen einer Konversionsschicht oder Phosphatierung, insbesondere keine Behandlung mit Cr(VI)-Verbindungen vorgenommen wird. Die integrierte Vorbehandlungsschicht kombiniert die Passivierungsschicht mit der organischen Grundierung sowie ggf. noch weiteren Schichten in einer einzigen Schicht. Der Begriff „Metalloberfläche“ ist hierbei selbstverständlich nicht mit absolut blankem Metall gleichzusetzen, sondern bedeutet diejenige Oberfläche, die sich beim üblichen Umgang mit dem Metall in atmosphärischer Umgebung oder auch beim Reinigen des Metalls vor dem Aufbringen der integrierten Vorbehandlungsschicht unvermeidlicherweise ausbildet. Das eigentliche Metall kann beispielsweise noch einen Feuchtfilmsfilm oder eine dünne Oxid- oder Oxidhydrathaut aufweisen.

25

30

35

Auf die integrierte Vorbehandlungsschicht können weitere Lackschichten vorteilhaft unmittelbar aufgebracht werden, ohne dass vorher noch eine zusätzliche organische Grundierung aufgebracht werden muss. Selbstverständlich ist eine zusätzliche organische Grundierung aber in Spezialfällen möglich, obwohl bevorzugt darauf verzichtet

40

wird. Die Art weiterer Lackschichten richtet sich nach der vorgesehenen Verwendung des Metalls.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Zubereitungen zum Aufbringen integrierter Vorbehandlungsschichten kann es sich sowohl um Zubereitungen auf Basis organischer Lösemittel, wässrige oder überwiegend wässrige Zubereitungen oder um lösemittelfreie Zubereitungen handeln. Die Zubereitungen umfassen mindestens ein thermisch und/oder photochemisch vernetzbares Bindemittelsystem (A), mindestens einen feinteiligen anorganischen Füllstoff (B) sowie mindestens ein Korrosionsschutzmittel (C).

Der Begriff „Vernetzbares Bindemittelsystem“ bezeichnet im Folgenden in prinzipiell bekannter Art und Weise diejenigen Anteile der Formulierung, die für die Filmbildung verantwortlich sind. Sie bilden beim thermischen und/oder photochemischen Aushärten ein polymeres Netzwerk. Sie umfassen thermisch und/oder photochemisch vernetzbare Komponenten. Die vernetzbaren Komponenten können niedermolekular, oligomer oder polymer sein. Sie weisen in der Regel mindestens zwei vernetzbare Gruppen auf. Bei vernetzbaren Gruppen kann es sich sowohl um reaktive funktionelle Gruppen handeln, die mit Gruppen ihrer Art ("mit sich selbst") oder mit komplementären, reaktiven funktionellen Gruppen reagieren können. Hierbei sind in prinzipiell bekannter Art und Weise verschiedene Kombinationsmöglichkeiten denkbar. Das Bindemittelsystem kann beispielsweise ein selbst nicht vernetzbares polymeres Bindemittel sowie einen oder mehrere niedermolekulare oder oligomere Vernetzer (V) umfassen. Alternativ kann auch das polymere Bindemittel selbst vernetzbare Gruppen aufweisen, die mit anderen vernetzbaren Gruppen am Polymer und/oder an einem zusätzlich eingesetzten Vernetzer reagieren können. Besonders vorteilhaft können auch vernetzbare Gruppen aufweisende Oligomere oder Präpolymere eingesetzt werden, die unter Verwendung von Vernetzern miteinander vernetzt werden.

Thermisch vernetzbare bzw. härtende Bindemittelsysteme vernetzen beim Erwärmen der aufgetragenen Schicht auf Temperaturen oberhalb Raumtemperatur. Derartige Lacksysteme werden vom Fachmann auch als „Einbrennlacke“ bezeichnet. Sie weisen vernetzbare Gruppen auf, die bei Raumtemperatur nicht oder zumindest nicht mit wesentlicher Geschwindigkeit, sondern erst bei höheren Temperaturen reagieren. Zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eignen sich insbesondere solche vernetzbaren Bindemittelsysteme, die erst bei Temperaturen oberhalb von 60°C, bevorzugt 80°C, besonders bevorzugt 100°C und besonders bevorzugt 120°C vernetzen. Vorteilhaft können solche Bindemittelsysteme eingesetzt werden, die bei 100 bis 250°C, bevorzugt 120 bis 220°C und besonders bevorzugt bei 150 bis 200°C vernetzen.

40

Bei den Bindemittelsystemen (A) kann es sich um die auf dem Gebiet der Coil-Coating-Lacke üblichen Bindemittelsysteme handeln. Die mit Hilfe von Coil-Coating-Lacken aufgetragenen Schichten müssen eine ausreichende Flexibilität aufweisen. Bindemittelsysteme für Coil-Coating-Lacke weisen daher bevorzugt Weichsegmente auf. Geeignete Bindemittel bzw. Bindemittelsysteme sind dem Fachmann prinzipiell bekannt. Selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener Polymerer eingesetzt werden, vorausgesetzt es treten durch die Mischung keine unerwünschten Effekte auf. Beispiele geeigneter Bindemittel umfassen (Meth)acrylat(co)polymerisate, partiell verseifte Polyvinylester, Polyester, Alkydharze, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyharnstoffe, Polyamide, Polyimide oder Polyurethane. Der Fachmann trifft je nach dem gewünschten Verwendungszweck des beschichteten Metalls eine geeignete Auswahl.

Für thermisch aushärtende Systeme können zur Ausführung der Erfindung bevorzugt Bindemittelsysteme auf Basis von Polyestern, Epoxidharzen, Polyurethanen oder Acrylaten eingesetzt werden.

Bindemittel auf Basis von Polyestern können in prinzipiell bekannter Art und Weise aus niedermolekularen Dicarbonsäuren und Dialkoholen sowie gegebenenfalls weiteren Monomeren aufgebaut werden. Weitere Monomere umfassen insbesondere verzweigend wirkende Monomere, beispielsweise Tricarbonsäuren oder Trialkohole. Für den Einsatz zum Coil-Coating werden im Allgemeinen Polyester mit vergleichsweise niedrigem Molekulargewicht eingesetzt, bevorzugt solche mit M_n von 500 bis 10000 g/mol, bevorzugt 1000 bis 5000 g/mol und besonders bevorzugt 2000 bis 4000 g/mol.

Die Härte und Flexibilität der Schichten auf Basis von Polyestern können in prinzipiell bekannter Art und Weise durch die Auswahl von „harten“ oder „weichen“ Monomeren beeinflusst werden. Beispiele „harter“ Dicarbonsäuren umfassen aromatische Dicarbonsäuren oder deren hydrierte Derivate wie beispielsweise Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, Hexahydrophthalsäure bzw. Derivate davon, insbesondere deren Anhydride oder Ester. Beispiele „weicher“ Dicarbonsäuren umfassen insbesondere aliphatische $1,\omega$ -Dicarbonsäuren mit mindestens 4 C-Atomen wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure oder Dodecandisäure. Beispiele „harter“ Dialkohole umfassen Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, Neopentylglykol oder 1,4-Cyclohexandimethanol. Beispiele „weicher“ Dialkohole umfassen Diethylenglykol, Triethylenglykol, aliphatische $1,\omega$ -Dialkohole mit mindestens 4 C-Atomen wie 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Oktandiol oder 1,12-Dodecandiol. Bevorzugte Polyester zur Ausführung der Erfindung umfassen mindestens ein „weiches“ Monomer.

Polyester für Beschichtungen sind kommerziell erhältlich. Einzelheiten zu Polyestern sind beispielsweise dargestellt in „Paints and Coatings - Saturated Polyester Coatings“ in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Ed., 2000, Electronic Release.

- Bindemittelsysteme auf Basis von Epoxiden können für Formulierungen auf organischer oder auch wässriger Basis eingesetzt werden. Epoxyfunktionelle Polymere können in prinzipiell bekannter Art und Weise durch die Reaktion von epoxyfunktionellen Monomeren wie Bisphenol-A-Diglycidylether, Bisphenol-F-Diglycidylether oder Hexandioldiglycidylether mit Alkoholen wie beispielsweise Bisphenol A oder Bisphenol F hergestellt werden. Als Weichsegmente eignen sich insbesondere Polyoxyethylen und/oder Polyoxypropylensegmente. Diese können vorteilhaft durch die Verwendung von ethoxyliertem und/oder propoxyliertem Bisphenol A eingebaut werden. Die Bindemittel sollten bevorzugt chloridfrei sein. Epoxifunktionelle Polymere sind kommerziell erhältlich, beispielsweise unter den Namen Epon® oder Epikote®. Einzelheiten zu epoxyfunktionellen Polymeren sind beispielsweise dargestellt in dargestellt in „Epoxy Resins“ in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edt., 2000, Electronic Release
- 15 Die epoxyfunktionellen Bindemittel können auch noch weiter funktionalisiert werden. Epoxidharz-Amin-Addukte können beispielsweise durch Reaktion der besagten epoxyfunktionellen Polymeren mit Aminen, insbesondere sekundären Aminen wie beispielsweise Diethanolamin oder N-Methylbutanolamin erhalten werden.
- 20 Bindemittel auf Basis von Polyacrylaten eignen sich insbesondere für wasserbasierende Formulierungen. Beispiele geeigneter Acrylate umfassen Emulsionspolymerisate oder –copolymerisate, insbesondere anionisch stabilisierte Acrylatdispersionen, erhältlich in üblicher Art und Weise aus Acrylsäure und/oder Acrylsäurederivaten, beispielsweise Acrylsäureestern wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat oder 2-Ethylhexyl(meth)acrylat und/oder vinylaromatischen Monomeren wie Styrol sowie gegebenenfalls vernetzenden Monomeren. Die Härte der Bindemittel kann vom Fachmann in prinzipiell bekannter Art und Weise durch das Verhältnis von „harten“ Monomeren wie Styrol oder Methmethacrylat und „weichen“ Monomeren wie Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat eingestellt werden. Besonders bevorzugt zur Herstellung von Acrylatdispersionen werden weiterhin Monomere eingesetzt, welche funktionelle Gruppen aufweisen, die mit Vernetzern reagieren können. Hierbei kann es sich insbesondere um OH-Gruppen handeln. OH-Gruppen können durch die Verwendung von Monomeren wie Hydroxyethylacrylat, Hydroxyproylacrylat, Hydroxybutylacrylat oder N-Methylolacrylamid oder auch von Epoxyacrylaten gefolgt von Hydrolyse in die Polyacrylate eingebaut werden. Geeignete Polyacrylat-Dispersionen sind kommerziell erhältlich.
- 35 Bindemittel auf Basis von Polyurethan-Dispersionen eignen sich insbesondere für wasserbasierende Formulierungen. Dispersionen von Polyurethanen lassen sich in prinzipiell bekannter Art und Weise erhalten, indem man zur Stabilisierung der Dispersion in die PU-Kette ionische und/oder hydrophile Segmente einbaut. Als Weichsegmente können bevorzugt 20 bis 100 mol %, bezogen auf die Menge aller Diole, an höhermo-
- 40

lekularen Diolen, bevorzugt Polyesterdiolen, mit einem M_n von ca. 500 bis 5000 g/mol, bevorzugt 1000 bis 3000 g/mol eingesetzt werden. Besonders vorteilhaft können zur Ausführung der vorliegenden Erfindung Polyurethan-Dispersion eingesetzt werden, welche Bis(4-Isocyanatocyclohexyl)methan als Isocyanat-Komponente enthalten. Derartige Polyurethan-Dispersionen sind beispielsweise in DE-A 199 14 896 offenbart. Geeignete Polyurethan-Dispersionen sind kommerziell erhältlich.

Geeignete Vernetzer zur thermischen Vernetzung sind dem Fachmann prinzipiell bekannt.

Geeignet sind beispielsweise Vernetzer auf Basis von Epoxiden, bei denen zwei oder mehrere Epoxygruppen mittels einer verknüpfenden Gruppe miteinander verbunden sind. Beispiele umfassen niedermolekulare Verbindungen mit zwei Epoxygruppen wie Hexandiol diglycidylether, Phthalsäure diglycidylether oder cycloaliphatische Verbindungen wie 3,4-Epoxycyclohexancarbonsäure-3',4'-epoxycyclohexylmethylester.

Weiterhin geeignet als Vernetzer sind hochreaktive Melaminderivate, wie beispielsweise Hexamethylolmelamin oder entsprechende veretherte Produkte wie Hexamethoxymethylmelamin, Hexabutoxymethylmelamin oder auch ggf. modifizierte Aminoplastharze. Derartige Vernetzer sind kommerziell erhältlich, beispielsweise als Luwipal® (Fa. BASF AG).

Besonders bevorzugt zur Ausführung der Erfindung werden blockierte Polyisocyanate als Vernetzer eingesetzt. Bei der Blockierung wird die Isocyanatgruppe reversibel mit einem Blockierungsmittel umgesetzt. Das Blockierungsmittel wird beim Erhitzen auf höhere Temperaturen wieder abgespalten. Beispiele geeigneter Blockierungsmittel sind in DE-A 199 14 896, Spalte 12, Zeile 13 bis Spalte 13, Zeile 2 offenbart. Besonders bevorzugt können mit ϵ -Caprolactam blockierte Polyisocyanate eingesetzt werden.

Zur Beschleunigung der Vernetzung können den Zubereitungen in prinzipiell bekannter Art und Weise geeignete Katalysatoren zugesetzt werden.

Der Fachmann trifft je nach dem eingesetzten Bindemittel und dem gewünschten Ergebnis eine geeignete Auswahl unter den Vernetzern. Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener Vernetzer eingesetzt werden, vorausgesetzt, die Eigenschaften der Schicht werden dadurch nicht negativ beeinflusst. Die Menge an Vernetzer kann vorteilhaft 10 bis 35 Gew. % bezüglich der Gesamtmenge des Bindemittels betragen.

40

Die Vernetzung der epoxyfunktionellen Polymere kann beispielsweise mit Vernetzern auf Basis von Polyaminen, wie beispielsweise Diethylentriamin, Aminaddukten oder Polyaminoamiden erfolgen. Vorteilhaft sind beispielsweise Vernetzer auf Basis von Carbonsäureanhydriden oder die bereits erwähnten Vernetzer auf Basis von Melamin.

5 Bevorzugt sind insbesondere auch die bereits erwähnten blockierten Polyisocyanate.

Zur thermischen Vernetzung der Acrylatdispersionen können beispielsweise die bereits erwähnten Vernetzer auf Basis von Melamin oder blockierte Isocyanate eingesetzt werden. Weiterhin eignen sich auch epoxyfunktionelle Vernetzer.

10

Zur thermischen Vernetzung von Polyurethandispersionen oder Polyestern können beispielsweise die bereits erwähnten Vernetzer auf Basis von Melamin, blockierte Isocyanate oder epoxyfunktionelle Vernetzer eingesetzt werden.

15 Die Bindemittelsysteme (A) umfassen bei photochemisch vernetzbaren Zubereitungen photochemisch vernetzbare Gruppen. Der Begriff „photochemische Vernetzung“ soll die Vernetzung mit allen Arten energiereicher Strahlung, wie beispielsweise UV-, VIS-, NIR- oder Elektronenstrahlung umfassen. Es kann sich prinzipiell um alle Arten photochemisch vernetzbarer Gruppen handeln, bevorzugt handelt es sich hierbei aber um
20 ethylenisch ungesättigte Gruppen.

Photochemisch vernetzbare Bindemittelsysteme umfassen in der Regel oligomere oder polymere Verbindungen mit photochemisch vernetzbaren Gruppen sowie gegebenenfalls daneben noch Reaktivverdünner, in der Regel Monomere. Reaktivverdünner weisen eine niedrigere Viskosität als die oligo- oder polymeren Vernetzer, und nehmen
25 daher in einem strahlenhärtbaren Systeme die Rolle eines Verdünners ein. Zur photochemischen Vernetzung umfassen derartige Bindemittelssysteme weiterhin in der Regel einen oder mehrere Photoinitiatoren.

30 Beispiele photochemisch vernetzbarer Bindemittelsysteme umfassen beispielsweise multifunktionelle (Meth)acrylate, Urethan(meth)acrylate, Polyester(meth)acrylate, Epoxy(meth)acrylate, Carbonat(meth)acrylate, Polyether(meth)acrylate, gegebenenfalls in Kombination mit Reaktivverdünnern wie Methyl(meth)acrylat, Butandioldiacrylat, Hexandioldiacrylat oder Trimethylolpropantriacylat. Genauere Einzelheiten zu geeigneten
35 strahlenhärtbaren Bindemitteln sind in WO 2005/080484 Seite 3, Zeile 10 bis Seite 16, Zeile 35 dargestellt. Geeignete Photoinitiatoren finden sich in der besagten Schrift Seite 18, Zeile 8 bis Seite 19, Zeile 10.

Selbstverständlich können zur Ausführung der vorliegenden Erfindung auch Bindemittelsysteme eingesetzt werden, die kombiniert thermisch und photochemisch ausgehärtet werden können (auch als dual-cure-Systeme bekannt).
40

Die erfindungsgemäß eingesetzte Zubereitung umfasst 20 bis 70 Gew. % des Bindemittelsystems (A). Die Mengenangaben beziehen sich auf die Summe aller Komponenten der Zubereitung mit Ausnahme des Lösemittels oder des Lösemittelgemisches. Bevorzugt beträgt die Menge 30 bis 60 Gew. % und besonders bevorzugt 40 bis 50 Gew. %.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzte Zubereitung umfasst weiterhin mindestens einen feinteiligen anorganischen Füllstoff (B). Der Füllstoff kann auch eine zusätzliche organische Beschichtung, beispielsweise zur Hydrophobierung oder Hydrophilierung umfassen. Der Füllstoff weist eine durchschnittliche Partikelgröße von weniger als 10 µm auf. Bevorzugt beträgt die durchschnittliche Partikelgröße 10 nm bis 9 µm und besonders bevorzugt 100 nm bis 5 µm. Bei runden oder annähernd runden Partikeln bezieht sich diese Angabe auf den Durchmesser, bei unregelmäßig geformten, wie bspw. bei nadelförmigen Partikeln auf die längste Achse. Mit der Partikelgröße ist die Primärpartikelgröße gemeint. Dem Fachmann ist selbstverständlich bekannt, dass sich feinteilige Feststoffe häufig zu größeren Partikeln agglomerieren, die zur Verwendung intensiv in der Formulierung dispergiert werden müssen. Die Partikelgröße wird vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften der Schicht gewählt. Sie richtet sich beispielsweise auch nach der gewünschten Schichtdicke. Im Regelfalle wird der Fachmann bei einer geringen Schichtdicke kleinere Partikel wählen.

Als Füllstoffe kommen einerseits elektrisch leitfähige Pigmente bzw. Füllstoffe in Frage. Derartige Zusätze dienen der Verbesserung der Schweißbarkeit und der Verbesserung einer nachfolgenden Beschichtung mit Elektrotauchlacken. Beispiele geeigneter elektrisch leitender Füllstoffe bzw. Pigmente umfassen Phosphide, Vanadiumcarbid, Titanitrid, Molybdänsulfid, Graphit, Ruß oder dotiertes Bariumsulfat. Bevorzugt werden Metallphosphide von Zn, Al, Si, Mn, Cr, Fe oder Ni eingesetzt, insbesondere Eisenphosphide eingesetzt. Beispiele bevorzugter Metallphosphide umfassen CrP, MnP, Fe₃P, Fe₂P, Ni₂P, NiP₂ oder NiP₃.

Es können auch nicht leitende Pigmente oder Füllstoffe eingesetzt werden, wie beispielsweise feinteilige amorphe Silicium-, Aluminium- oder Titanoxide, die auch noch mit weiteren Elementen dotiert sein können. Beispielsweise kann mit Calciumionen modifiziertes amorphes Siliziumdioxid eingesetzt werden.

Weitere Beispiele von Pigmenten umfassen Korrosionsschutzpigmente wie Zinkphosphat, Zinkmetaborat oder Bariummetaborat-Monohydrat.

Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener Pigmente eingesetzt werden. Die Pigmente werden in einer Menge von 20 bis 70 Gew. % eingesetzt. Die genaue Menge wird vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften der Schicht festgelegt. Bei Verwendung von Leitfähigkeitspigmenten sind die eingesetzten Mengen

üblicherweise größer als bei Verwendung nicht leitender Füllstoffe. Bevorzugte Mengen bei leitfähigen Pigmenten und Füllstoffen betragen 40 bis 70 Gew. %, bevorzugte Mengen bei nicht leitfähigen Pigmenten 20 bis 50 Gew. %.

5 Copolymer (C)

Erfindungsgemäß umfasst die Zusammensetzung als Korrosionsschutzmittel weiterhin mindestens ein Copolymer (C). Das Copolymer ist aus den Monomeren (c1) und (c2) sowie optional (c3) aufgebaut, wobei selbstverständlich jeweils mehrere verschiedene
10 Monomere (c1), (c2) bzw. optional (c3) eingesetzt werden können. Außer (c1), (c2) und gegebenenfalls (c3) sind keine weiteren Monomere vorhanden.

Monomere (c1)

15 Als Monomer (c1) werden 70 bis 30 mol % mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffs (c1a) und/oder mindestens eines Monomers (c1b) ausgewählt aus der Gruppe von mit funktionellen Gruppen X¹ modifizierten monoethylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen (c1b') sowie monoethylenisch ungesättigten Ethern (c1b'') eingesetzt. Die Mengenangabe bezieht sich auf die Gesamtmenge aller
20 Monomereinheiten im Copolymer.

(c1a)

Bei den Monomeren (c1a) kann es sich prinzipiell um alle Kohlenwasserstoffe handeln, die eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisen. Es kann sich um geradkettige
25 oder verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe (Alkene) und/oder alicyclische Kohlenwasserstoffe (Cycloalkene) handeln. Es kann sich auch um Kohlenwasserstoffe handeln, die neben der ethylenisch ungesättigten Gruppe aromatische Reste aufweisen, insbesondere um vinylaromatische Verbindungen. Bevorzugt handelt es sich um ethylenisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe, bei denen die Doppelbindung in
30 α -Stellung angeordnet ist. Im Regelfalle sollten zumindest 80% der eingesetzten Monomere (c1a) die Doppelbindung in α -Stellung aufweisen.

Der Begriff „Kohlenwasserstoffe“ soll auch Oligomere des Propens oder unverzweigter oder bevorzugt verzweigter C₄- bis C₁₀-Olefine umfassen, welche eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisen. In der Regel weisen eingesetzte Oligomere ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von nicht mehr als 2300 g/mol auf. Bevorzugt beträgt M_n
35 300 bis 1300 g/mol und besonders bevorzugt 400 bis 1200 g/mol. Bevorzugt sind Oligomere aus Isobuten, welche optional noch mit weitere C₃- bis C₁₀-Olefine als Comonomer umfassen können. Derartige Oligomere auf Basis von Isobuten sollen im Folgenden dem allgemeinen Brauch folgend als „Polyisobuten“ bezeichnet werden. Eingesetzte Polyisobutene sollten bevorzugt einen Gehalt an Doppelbindungen in
40 α -Stellung von mindestens 70 %, besonders bevorzugt mindestens 80 % aufweisen.

Derartige Polyisobutene –auch als reaktive Polyisobutene bezeichnet- sind dem Fachmann bekannt und kommerziell erhältlich.

5 Abgesehen von den genannten Oligomeren eignen sich zur Ausführung der vorliegenden Erfindung als (c1a) insbesondere monoethylenisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 30 C-Atomen. Beispiele derartiger Kohlenwasserstoffe umfassen Hexen, Hepten, Octen, Nonen, Decen, Undecen, Dodecen, Tetradecen, Hexadecen, Octadecen, Eicosan, Docosan, Diisobuten, Triisobuten oder Styrol.

10 Bevorzugt werden monoethylenisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit 9 bis 27, besonders bevorzugt 12 bis 24 C-Atomen und beispielsweise 18 bis 24 C-Atomen eingesetzt. Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden. Hierbei kann es sich auch um technische Gemische verschiedener Kohlenwasserstoffe handeln, beispielsweise technische C₂₀₋₂₄-Gemische.

15 Als Monomer (c1a) werden besonders bevorzugt Alkene, bevorzugt 1-Alkene mit den bereits genannten Anzahlen von C-Atomen eingesetzt. Die Alkene sind bevorzugt linear oder zumindest im Wesentlichen linear. „Im Wesentlichen linear“ soll bedeuten, dass es sich bei eventuellen Seitengruppen nur um Methyl- oder Ethylgruppen, bevorzugt
20 nur um Methylgruppen handelt.

Weiterhin besonders geeignet sind die genannten Oligomere, bevorzugt Polyisobutene. Überraschenderweise kann hierdurch gerade die Verarbeitbarkeit in wässrigen Systemen verbessert werden. Die Oligomere werden aber bevorzugt nicht als einziges
25 Monomer eingesetzt, sondern im Gemisch mit anderen Monomeren (c1a). Es hat sich bewährt, einen Oligomerengehalt von 60 mol % bezüglich der Summe aller Monomere (c1) nicht zu überschreiten. Falls vorhanden, beträgt der Gehalt an Oligomeren in der Regel 1 bis 60 mol %, bevorzugt 10 bis 55 und besonders bevorzugt 20 bis 50 mol % und beispielsweise ca. 20 mol %. Zur Kombination mit Polyisobutenen eignen sich insbesondere Olefine mit 12 bis 24 C-Atomen.
30

(c1b')

Bei den mit funktionellen Gruppen X¹ modifizierten monoethylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen (c1b') kann es sich prinzipiell um alle Kohlenwasserstoffe handeln, die eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisen, und bei denen eines oder mehrere H-Atome des Kohlenwasserstoffes durch funktionelle Gruppen X¹ substituiert sind.
35

40 Es kann sich um Alkene, Cycloalkene oder aromatische Reste aufweisende Alkene handeln. Bevorzugt handelt es sich um ethylenisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe, bei denen die Doppelbindung in α -Stellung angeordnet ist. In der Regel weisen die

Monomere (c1b') 3 bis 30 C-Atome, bevorzugt 6 bis 24 C-Atome und besonders bevorzugt 8 bis 18 C-Atome auf. Sie weisen bevorzugt eine funktionelle Gruppe X¹ auf. Bevorzugt handelt es sich bei den Monomeren (c1b') um lineare oder im Wesentlichen lineare α -ungesättigte- ω -funktionalisierte Alkene mit 3 bis 30, bevorzugt 6 bis 24 und besonders bevorzugt 8 bis 18 C-Atomen und/oder um 4-substituiertes Styrol.

Mit den funktionellen Gruppen X¹ kann vorteilhaft die Löslichkeit des Copolymers (C) in der Formulierung sowie die Verankerung an der Metalloberfläche bzw. in der Bindemittelmatrix beeinflusst werden. Der Fachmann trifft je nach der Natur des Bindemittelsystems und der metallischen Oberfläche eine geeignete Auswahl an funktionellen Gruppen. Bei den funktionellen Gruppen handelt es sich bevorzugt um mindestens eine ausgewählt aus der Gruppe von -Si(OR³)₃ (mit R³ = C₁- bis C₆-Alkyl), -OR⁴, -SR⁴, -NR⁴₂, -NH(C=O)R⁴, COOR⁴, -(C=O)R⁴, -COCH₂COOR⁴, -(C=NR⁴)R⁴, -(C=N-NR⁴₂)R⁴, -(C=N-NR⁴-(C=O)-NR⁴₂)R⁴, -(C=N-OR⁴)R⁴, -O-(C=O)NR⁴, -NR⁴(C=O)NR⁴₂, -NR⁴(C=NR⁴)NR⁴, -CSNR⁴₂, -CN, -PO₂R⁴₂, -PO₃R⁴₂, -OPO₃R⁴₂, (mit R⁴ = unabhängig voneinander H, C₁ bis C₆-Alkyl, Aryl, (Erd)Alkalisalz) oder -SO₃H handeln.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Gruppen X¹ um Si(OR³)₃ (mit R³ = C₁- bis C₆-Alkyl), -OR⁴, -NR⁴₂, -NH(C=O)R⁴, COOR⁴, -CSNR⁴₂, -CN, -PO₂R⁴₂, -PO₃R⁴₂, -OPO₃R⁴₂, (mit R⁴ = unabhängig voneinander H, C₁ bis C₆-Alkyl, Aryl, (Erd)Alkalisalz) oder -SO₃H. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich um -COOH.

Beispiele von geeigneten Monomeren (c1b') umfassen C₄- bis C₂₀-(α,ω)-Ethenylcarbonsäuren, wie beispielsweise Vinyllessigsäure oder 10-Undecencarbonsäure, C₂- bis C₂₀-(α,ω)-Ethenylphosphonsäuren wie beispielsweise Vinylphosphonsäure, ihre Mono- oder Diester oder Salze, C₃- bis C₂₀-Ethenylcarbonsäurenitrile wie Acrylnitril, Allylnitril, 1-Butennitril, 2-Methyl-3-butennitril, 2-Methyl-2-butennitril, 1-, 2-, 3- oder 4-Pentennitril oder 1-Hexennitril, 4-substituierte Styrole wie 4-Hydroxystyrol oder 4-Carboxystyrol. Selbstverständlich können auch Gemische mehrerer verschiedener Monomere (c1b') eingesetzt werden. Bevorzugt handelt es sich bei (c1b') um 10-Undecencarbonsäure.

(c1b'')

Bei den Vinylethern (c1b'') handelt es sich in prinzipiell bekannter Art und Weise um Ether der allgemeinen Formel H₂C=CH-O-R⁶, wobei R⁶ für eine geradkettige, verzweigte oder cyclische, bevorzugt aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 30 C-Atomen, bevorzugt mit 2 bis 20 C-Atomen und besonders bevorzugt 6 bis 18 C-Atomen steht. Es kann sich auch um modifizierte Vinylether handeln, bei denen denen eines oder mehrere H-Atome in der Gruppe R⁶ durch funktionelle Gruppen X¹ substituiert sind, wobei X¹ wie oben definiert ist. Bevorzugt handelt es sich bei R⁶ um eine lineare oder im Wesentlichen lineare Gruppe, wobei optional vorhandene funktionelle

nelle Gruppen X^1 bevorzugt terminal angeordnet ist. Selbstverständlich können auch mehrere verschiedene Vinylether (c1b'') eingesetzt werden.

- 5 Beispiele geeigneter Monomere (c1b'') umfassen 1,4-Dimethylolcyclohexanmonovinylether, Ethylenglycolmonovinylether, Diethylenglycolmonovinylether, Hydroxybutylvinylether, Methylvinylether, Ethylvinylether, Butylvinylether, Cyclohexylvinylether, Dodecylvinylether, Octadecylvinylether oder t-Butylvinylether.

- 10 Zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Copolymere (C) können nur die Monomere (c1a) oder nur die Monomere (c1b) oder auch ein Gemisch von Monomeren (c1a) und (c1b) eingesetzt werden. Bevorzugt handelt es sich nur um Monomere (c1a) oder um ein Gemisch aus (c1a) und (c1b). Falls es sich um ein Gemisch aus (c1a) und (c1b) handelt, ist ein Gemisch aus (c1a) und (c1b') bevorzugt. Falls ein Gemisch vorliegt beträgt die Menge der Monomere (c1b) in der Regel 0,1 bis 60 mol % bezüglich
15 der Summe aller Monomere (c1), bevorzugt 1 bis 50 mol % und besonders bevorzugt 5 bis 30 mol%.

Monomere (c2)

- 20 Als Monomere (c2) werden erfindungsgemäß 30 bis 70 mol % mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen bzw. deren Anhydride (c2a) und/oder Derivaten (c2b) davon eingesetzt. Die Mengenangabe bezieht sich auf die Gesamtmenge aller Monomereinheiten im Copolymer (C).

25 (c2a)

- Beispiele monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren (c2a) umfassen Maleinsäure, Fumarsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Itaconsäure, Methylenmalonsäure oder 4-cyclohexen-1,2-dicarbonsäure. Bei den Monomeren kann es sich auch um Salze der
30 Dicarbonsäuren sowie –sofern möglich– um cyclische Anhydride davon handeln. Bevorzugt als Monomer (c1a) sind Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid.

(c2b)

- 35 Bei den Derivaten (c2b) der monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren handelt es sich um Ester der Dicarbonsäuren mit Alkoholen der allgemeinen Formel $HO-R^1-X_n^2$ (I) und/oder Amiden bzw. Imiden mit Ammoniak und/oder Aminen der allgemeinen Formel $HR^2N-R^1-X_n^2$ (II). Bevorzugt handelt es sich jeweils um 1,ω-funktionelle Alkohole bzw. Amine.

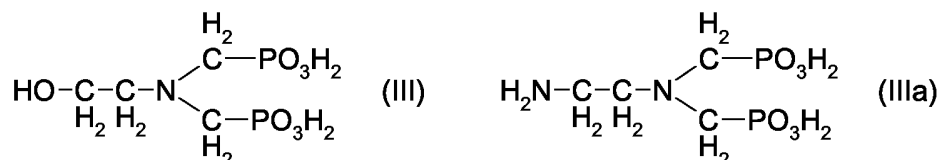
Hierbei handelt es sich bei X^2 um eine beliebige funktionelle Gruppe. Auch mit den funktionellen Gruppen X^2 kann vorteilhaft die Löslichkeit des Copolymers (C) in der Formulierung sowie die Verankerung an der Metalloberfläche bzw. in der Bindemittelmatrix beeinflusst werden. Der Fachmann trifft je nach der Natur des Bindemittelsystems und der metallischen Oberfläche eine geeignete Auswahl an funktionellen Gruppen. Es kann sich beispielsweise um saure Gruppen oder von sauren Gruppen abgeleitete Gruppen handeln. Insbesondere kann es sich bei der funktionellen Gruppe um eine ausgewählt aus der Gruppe von $-\text{Si}(\text{OR}^3)_3$ (mit $\text{R}^3 = \text{C}_1$ - bis C_6 -Alkyl), OR^4 , $-\text{SR}^4$, $-\text{NR}^4_2$, $-\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{R}^4$, COOR^4 , $-(\text{C}=\text{O})\text{R}^4$, $-\text{COCH}_2\text{COOR}^4$, $-(\text{C}=\text{NR}^4)\text{R}^4$, $-(\text{C}=\text{N}-\text{NR}^4_2)\text{R}^4$, $-(\text{C}=\text{N}-\text{NR}^4_2)(\text{C}=\text{O})-\text{NR}^4_2$, $-(\text{C}=\text{N}-\text{OR}^4)\text{R}^4$, $-\text{O}-(\text{C}=\text{O})\text{NR}^4$, $-\text{NR}^4(\text{C}=\text{O})\text{NR}^4_2$, $-\text{NR}^4(\text{C}=\text{NR}^4)\text{NR}^4$, $-\text{CSNR}^4_2$, $-\text{CN}$, $-\text{PO}_2\text{R}^4_2$, $-\text{PO}_3\text{R}^4_2$, $-\text{OPO}_3\text{R}^4_2$, (mit $\text{R}^4 =$ unabhängig voneinander H, C_1 bis C_6 -Alkyl, -Aryl, (Erd)Alkalisalz) oder $-\text{SO}_3\text{H}$ handeln. Bevorzugt handelt es sich um $-\text{SH}$, $-\text{CSNH}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$ oder $-\text{Si}(\text{OR}^3)_3$ beziehungsweise deren Salze und ganz besonders bevorzugt sind $-\text{CN}$ oder $-\text{CSNH}_2$.

Die Zahl n der funktionellen Gruppen X^2 in (I) bzw. (II) beträgt in der Regel 1, 2 oder 3, bevorzugt 1 oder 2 und besonders bevorzugt (I).

In den Formeln (I) und (II) handelt es sich bei R^1 um eine $(n+1)$ -wertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, welche die OH-Gruppe bzw. die NHR^2 -Gruppe mit der oder den funktionellen Gruppen X^2 verbinden. In der Gruppe können nicht benachbarte C-Atome auch durch O und/oder N substituiert sein. Bevorzugt handelt es sich hierbei um eine $1,\omega$ -funktionelle Gruppe.

Bei zweiwertigen verknüpfenden Gruppen R^1 kann es sich um bevorzugt lineare $1,\omega$ -Alkylreste mit 1 bis 20, bevorzugt 2 bis 6 C-Atomen handeln. Besonders bevorzugt handelt es sich um 1,2-Ethylen-, 1,3-Propylen-, 1,4-Butylen-, 1,5-Pentylen- oder 1,6-Hexylenreste. Weiterhin bevorzugt kann es sich um O-Atome aufweisende Gruppen handeln, beispielsweise um $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ oder Polyalkoxygruppen der allgemeinen Formel $-\text{CH}_2-\text{CHR}^7-[-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHR}^7-]_m-$, wobei m für eine natürliche Zahl von 2 bis 13 und R^7 für H oder Methyl steht. Beispiele für Verbindungen (I) bzw. (II) mit derartigen verknüpfenden Gruppen R^1 umfassen $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CSNH}_2$, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}$, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{N}-(-\text{CH}_2-)_6-\text{CN}$, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ oder $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$.

Falls der Rest mehrere funktionelle Gruppen binden soll, können prinzipiell mehrere funktionelle Gruppen an das terminale C-Atom gebunden werden. Bevorzugt weist aber R^1 in diesem Falle eine oder mehrere Verzweigungen auf. Bei der Verzweigung kann es sich um ein C-Atom oder bevorzugt um ein N-Atom handeln. Beispiele für Verbindungen (II) mit einem derartigen Rest sind (Hydroxyethyl)aminobismethylenphosphonsäure (III) oder (Aminoethyl)aminobismethylenphosphonsäure (IIIa).



- 5 In den obigen Formeln (I) und (II) steht R^2 für H, eine C_1 - bis C_{10} -Kohlenwasserstoffgruppe, bevorzugt eine C_1 - bis C_6 -Alkylgruppe oder für eine Gruppe $-R^1-X^2_n$, wobei R^1 und X^2_n wie oben definiert sind. Bevorzugt steht R^2 für H oder Methyl und besonders bevorzugt für H.

- 10 Bei den Derivaten (c2b) der Dicarbonsäuren können jeweils beide COOH -Gruppen der Dicarbonsäure mit den Verbindungen (I) und/oder (II) verestert bzw. amidiert sein. Bevorzugt ist aber jeweils nur eine der beiden COOH -Gruppen verestert bzw. amidiert. Ein Imid kann sich naturgemäß nur mit 2 COOH -Gruppen gemeinsam bilden. Hierbei handelt es sich bevorzugt um zwei benachbarte COOH -Gruppen; selbstverständlich kann es sich aber auch um nicht benachbarte COOH -Gruppen handeln.

15 Monomere (c3)

- 20 Die erfindungsgemäß verwendeten Copolymere (C) können darüber hinaus noch 0 bis 10 mol %, bevorzugt 0 bis 5 mol %, besonders bevorzugt 0 bis 3 mol % anderer ethylenisch ungesättigter Monomere, die von (c1) und (c2) verschieden, aber mit (c1) und (c2) copolymerisierbar sind, als Baueinheiten enthalten. Derartige Monomere können –falls erforderlich– zu Feinjustierung der Eigenschaften des Copolymers eingesetzt werden. Ganz besonders bevorzugt sind keine Monomere (c3) enthalten.

- 25 Beispiele für Monomere (c3) umfassen insbesondere (Meth)acrylverbindungen wie (Meth)acrylsäure oder (Meth)acrylester oder Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen wie Butadien oder Isopren. Die (Meth)acrylester können auch noch weitere funktionelle Gruppen, wie beispielsweise OH - oder COOH -Gruppen aufweisen. Weiterhin kann es sich auch um vernetzende wirkende Monomere mit zwei oder mehreren isolierten ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen handeln. Die Copolymere
30 sollten aber nicht zu stark vernetzt werden. Falls vernetzende Monomere anwesend sind, sollte deren Menge in der Regel 5 mol % bezüglich der Summe aller Monomere, bevorzugt 3 mol % und besonders bevorzugt 2 mol % nicht überschreiten.

- 35 Die Mengen der erfindungsgemäß einzusetzenden Monomere (c1), (c2) und (c3) wurden bereits genannt. Bevorzugt betragen die Mengen von (c1) 35 bis 65 mol % und die Mengen von (c2) 65 bis 35 mol %, besonders bevorzugt beträgt (c1) 40 bis 60 mol % und (c2) 60 bis 40 mol % und ganz besonders bevorzugt beträgt (c1) 45 bis 55 mol % und (c2) 55 bis 45 mol %. Beispielsweise kann die Menge von (c1) und (c2) jeweils ca. 50 mol % betragen.

Herstellung der Copolymere (C)

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Copolymere (C) wird bevorzugt mittels radikalischer Polymerisation vorgenommen. Die Durchführung einer radikalischen Polymerisation einschließlich dazu notwendiger Apparaturen ist dem Fachmann prinzipiell bekannt. Die Polymerisation wird bevorzugt unter Verwendung thermisch zerfallender Polymerisationsinitiatoren durchgeführt werden. Bevorzugt können Peroxide als thermische Initiatoren verwendet werden. Die Polymerisation kann aber selbstverständlich auch photochemisch vorgenommen werden.

10

Als Monomere (c2a) werden bevorzugt –sofern chemisch möglich– die cyclischen Anhydride der Dicarbonsäuren eingesetzt. Besonders bevorzugt wird Maleinsäureanhydrid eingesetzt.

15 Als Lösemittel können bevorzugt aprotische Lösemittel wie Toluol, Xylol, Aliphaten, Alkane, Benzin oder Ketone eingesetzt werden. Sofern als Monomere langkettige monoethylenisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden, welche einen höheren Siedepunkt aufweisen, insbesondere solche mit einem Siedepunkt von mehr als ca. 150°C, kann auch ohne Lösemittel gearbeitet werden. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe fungieren dann selbst als Lösemittel.

20

Die radikalische Polymerisation mit thermischen Initiatoren kann bei 60 – 250°C, bevorzugt 80 – 200°C, besonders bevorzugt bei 100– 180 °C und insbesondere bei 130 bis 170°C vorgenommen werden. Die Menge an Initiator beträgt 0,1 bis 10 Gew. % bzgl. der Menge der Monomeren, bevorzugt 0,2 bis 5 Gew. % und besonders bevorzugt 0,5 bis 2 Gew. %. In der Regel ist eine Menge von etwa 1 Gew. % empfehlenswert. Die Polymerisationsdauer beträgt üblicherweise 1 – 12 h, bevorzugt 2 – 10 h und besonders bevorzugt 4 – 8 h. Die Copolymere können nach dem Fachmann bekannten Methoden aus dem Lösemittel isoliert werden oder fallen alternativ direkt lösemittelfrei an.

30

Sofern die Copolymere nicht weiter zu den Derivaten (c2b) umgesetzt werden, werden vorhandene Anhydridgruppen in der Regel zu den entsprechenden Dicarbonsäureeinheiten hydrolysiert. Die Vorgehensweise richtet sich dabei zweckmäßigerweise nach der vorgesehenen Verwendung des Copolymers.

35

Sofern das Copolymer in einem wässrigen Bindemittelsystem eingesetzt werden soll, empfiehlt es sich, die Hydrolyse in Wasser vorzunehmen. Hierzu kann das Anhydridgruppen aufweisende Copolymer in Wasser eingebracht und zweckmäßigerweise unter gelindem Erwärmen sowie unter Zusatz einer Base hydrolysiert werden. Bewährt haben sich Temperaturen von bis zu 100°C. Als Basen geeignet sind insbesondere tertiäre Amine wie beispielsweise Dimethylethanolamin. Die Menge an Base beträgt in

40

der Regel 0,1 – 2 Äquivalente (bezogen auf Dicarbonsäureanhydrideinheiten im Polymer), bevorzugt 0,5 bis 1,5 Äquivalente und besonders bevorzugt 0,7 – 1,2 Äquivalente. Üblicherweise wird etwa ein Äquivalent Base pro Anhydridgruppe eingesetzt. Die erhaltene wässrige Lösung bzw. Dispersion des Copolymers kann direkt zur Herstellung der vernetzbaren Zubereitung für das Verfahren eingesetzt werden. Selbstverständlich können die Copolymere aber auch nach dem Fachmann prinzipiell bekannten Methoden isoliert werden.

Sofern das Copolymer in einem Bindemittelsystem auf Basis organischer Lösemittel eingesetzt werden soll, kann das Copolymer in einem organischen Lösemittel wie beispielsweise THF, Dioxan oder Toluol gelöst bzw. dispergiert werden und Wasser in stöchiometrisch notwendigen Mengen sowie die Base zugegeben werden. Die Hydrolyse kann wie oben beschrieben unter leichtem Erwärmen erfolgen. Alternativ kann nach der Hydrolyse in Wasser aber auch ein Lösemittelaustausch vorgenommen werden.

Copolymere, welche Derivate monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren (c2b) umfassen, können prinzipiell auf zwei verschiedenen Synthesewegen hergestellt werden. Zum einen können bereits zur Polymerisation die Derivate (c2b) als Monomere eingesetzt werden. Diese können vorher in einem separaten Syntheseschritt aus den funktionellen Alkoholen (I) bzw. den funktionellen Aminen (II) sowie den Dicarbonsäuren oder bevorzugt deren Anhydriden hergestellt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindungen werden wie oben beschrieben zunächst Copolymere aus den Monomeren (c1) sowie den nicht derivatisierten ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren (c2a) hergestellt. Bevorzugt werden die Dicarbonsäuren hierzu –sofern möglich- in Form ihrer inneren Anhydride eingesetzt, insbesondere bevorzugt wird Maleinsäureanhydrid eingesetzt. Nach Bildung des Copolymers können bei dieser Synthesevariante die einpolymerisierten Dicarbonsäureeinheiten, bevorzugt die entsprechenden Dicarbonsäureanhydrideinheiten und besonders bevorzugt die Maleinsäureanhydrideinheiten in einer polymeranalogen Reaktion mit den funktionellen Alkoholen $\text{HO-R}^1\text{-X}_n^2$ (I) und/oder Ammoniak bzw. den funktionellen Aminen $\text{HR}^2\text{N-R}^1\text{-X}_n^2$ (II) umgesetzt werden.

Die Umsetzung kann in Substanz oder bevorzugt in einem geeigneten aprotischen Lösungsmittel vorgenommen werden. Beispiele geeigneter aprotischer Lösungsmittel umfassen insbesondere polare aprotische Lösungsmittel wie Aceton, Methylethylketon (MEK), Dioxan oder THF sowie gegebenenfalls auch unpolare Kohlenwasserstoffe wie Toluol oder aliphatische Kohlenwasserstoffe.

40

Zur Umsetzung kann das nicht modifizierte Copolymer beispielsweise im Lösemittel vorgelegt und anschließend der gewünschte funktionelle Alkohol $\text{HO-R}^1\text{-X}_n^2$ (I), Ammoniak oder das gewünschte funktionelle Amin $\text{HR}^2\text{N-R}^1\text{-X}_n^2$ (II) in der gewünschten Menge zugegeben werden. Die Reagenzien zur Funktionalisierung können zweckmäßigerweise zuvor in einem geeigneten Lösmittel gelöst werden. Die Derivatisierung wird bevorzugt unter Erwärmen durchgeführt. Als Umsetzungszeiten haben sich 2 bis 25 h bewährt. Beim Einsatz von primären Aminen bzw. von Ammoniak werden bei Temperaturen von bis zu 100°C bevorzugt die entsprechenden Amide erhalten, während bei höheren Temperaturen zunehmend auch Imide gebildet werden. Bei 130 bis 140°C werden bereits überwiegend Imide erhalten. Bevorzugt sollte die Bildung vom Imidstrukturen vermieden werden.

Die Mengen der eingesetzten Reagenzien zur Funktionalisierung richtet sich je nach dem gewünschten Funktalisierungsgrad. Bewährt hat sich eine Menge von 0,5 bis 1,5 Äquivalenten pro Dicarbonsäureeinheit, bevorzugt 0,6 bis 1,2, besonders bevorzugt 0,8 bis 1,1 und ganz besonders bevorzugt etwa 1 Äquivalent. Sofern man weniger als 1 Äquivalent einsetzt, können verbliebene Anhydridgruppen in einem zweiten Schritt hydrolytisch geöffnet werden.

Natürlich können auch Mischungen aus mehreren funktionellen Alkoholen $\text{HO-R}^1\text{-X}_n^2$ (I) und/oder Ammoniak bzw. den funktionellen Aminen $\text{HR}^2\text{N-R}^1\text{-X}_n^2$ (II) eingesetzt werden. Ebenso sind Reaktionsabfolgen möglich bei denen zunächst mit einem Alkohol/Ammoniak/Amin umgesetzt wird und nach erfolgter Reaktion eine weitere Alkohol/Ammoniak/Amin-Komponente zur Umsetzung verwendet wird.

Die erhaltenen organischen Lösungen der modifizierten Copolymere können direkt zur Formulierung organischer vernetzbarer Zubereitungen eingesetzt werden. Selbstverständlich kann das Polymer hieraus aber auch nach dem Fachmann bekannten Methoden isoliert werden.

Zur Einarbeitung in wässrige Formulierungen kann der Lösung zweckmäßigerweise Wasser zugesetzt und das organische Lösungsmittel mittels dem Fachmann bekannter Methoden abgetrennt werden.

Die sauren Gruppen des Polymers können auch ganz oder teilweise neutralisiert werden. Der pH-Wert der Copolymerlösung sollte in der Regel mindestens 6, bevorzugt mindestens 7 betragen, um eine ausreichende Wasserlöslichkeit bzw. -dispergierbarkeit zu gewährleisten. Bei nicht funktionalisierten Copolymeren entspricht dieser Wert etwa einem Äquivalent Base pro Dicarbonsäureeinheit. Bei funktionalisierten Copolymeren beeinflussen die funktionellen Gruppen X^1 bzw. X^2 naturgemäß die Löslichkeitseigenschaften des Copolymers mit. Beispiele geeigneter Basen zum Neutralisieren umfassen Ammoniak, Alkali- und Erdalkalihydroxide, Zinkoxid, lineare, cyclische

und/oder verzweigte C₁ – C₈-Mono-, Di- und Trialkylamine, lineare oder verzweigte C₁ – C₈-Mono-, Di- oder Trialkanolamine, insbesondere Mono-, Di- oder Trialkanolamine, lineare oder verzweigte C₁ – C₈-Alkylether linearer oder verzweigter C₁ – C₈-Mono-, Di- oder Trialkanolamine, Oligo- und Polyamine wie beispielsweise Diethylentriamin.

- 5 Die Base kann nachträglich oder vorteilhaft schon bei der Hydrolyse von Anhydridgruppen eingesetzt werden.

- Das Molekulargewicht M_w des Copolymers wird vom Fachmann je nach dem gewünschten Verwendungszweck gewählt. Bewährt hat sich ein M_w von 1000 bis
10 100000 g/mol, bevorzugt 1500 bis 50000 g/mol, besonders bevorzugt 2000 bis 20000 g/mol, ganz besonders bevorzugt 3000 bis 15000 g/mol und beispielsweise 8000 bis 14000 g/mol.

- Zur Herstellung der integrierten Vorbehandlungsschichten können ein einziges Copolymer (C) oder auch mehrere unterschiedliche Copolymere (C) eingesetzt werden. Der
15 Fachmann trifft unter den prinzipiell möglichen Copolymeren (C) je nach den gewünschten Eigenschaften der integrierten Vorbehandlungsschicht eine bestimmte Auswahl. Für den Fachmann ist selbstverständlich, dass nicht alle Arten von Copolymeren (C) für alle Arten von Bindemittelsystemen, Lösungsmittel oder metallische
20 Oberflächen gleichermaßen gut geeignet sind.

- Die erfindungsgemäß verwendeten Copolymere (C) werden üblicherweise in einer Menge von 0,25 bis 40 Gew. %, bevorzugt 0,5 bis 30 Gew. %, besonders bevorzugt 0,7 bis 20 Gew. % und ganz besonders bevorzugt 1,0 bis 10 Gew. % eingesetzt, bezogen auf die Menge aller Komponenten der Formulierung mit Ausnahme des Lösemittels.
25

- Als Komponente (D) umfasst die Zubereitung im Regelfalle ein geeignetes Lösemittel, in dem die Komponenten gelöst und/oder dispergiert sind, um einen gleichmäßigen
30 Auftrag der Zubereitung auf die Oberfläche zu ermöglichen. Die Lösemittel werden vor dem Härten der Beschichtung im Regelfalle entfernt. Es ist aber auch prinzipiell möglich, die Zubereitung lösemittelfrei oder im Wesentlichen lösemittelfrei formulieren. Hierbei kann es sich beispielsweise um Pulverlacke oder um photochemisch härtbare Zubereitungen handeln.

- 35 Geeignete Lösemittel sind solche, welche in der Lage sind, die erfindungsgemäßen Verbindungen zu lösen, zu dispergieren, zu suspendieren oder zu emulgieren. Es kann sich dabei um organische Lösemittel oder um Wasser handeln. Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener organischer Lösemittel oder Gemische organischer
40 Lösemittel mit Wasser eingesetzt werden. Der Fachmann trifft unter den prinzipiell möglichen Lösemitteln je nach dem gewünschten Verwendungszweck und nach der Art der eingesetzten erfindungsgemäßen Verbindung eine geeignete Auswahl.

Beispiele organischer Lösemittel umfassen Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol oder Gemische, wie sie bei der Raffination von Rohöl erhalten werden, wie beispielsweise Kohlenwasserfraktionen bestimmter Siedebereiche, Ether wie THF oder Polyether wie Polyethylenglykol, Etheralkohole wie Butylglykol, Etherglykolacetate wie Butylglykolacetat, Ketone wie Aceton, Alkohole wie Methanol, Ethanol oder Propanol.

Weiterhin können auch Zubereitungen eingesetzt werden, die Wasser oder ein überwiegend wässriges Lösungsmittelgemisch umfassen. Darunter sollen solche Gemische verstanden werden, die zumindest 50 Gew. %, bevorzugt mindestens 65 Gew. % und besonders bevorzugt mindestens 80 Gew. % Wasser umfassen. Weitere Komponenten sind mit Wasser mischbare Lösungsmittel. Beispiele umfassen Monoalkohole wie Methanol, Ethanol oder Propanol, höhere Alkohole wie Ethylenglykol oder Polyetherpolyole und Etheralkohole wie Butylglykol oder Methoxypropanol.

Die Menge der Lösemittel wird vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften der Zubereitung und der gewünschten Applikationsmethode gewählt. Im Regelfalle beträgt das Gewichtsverhältnis der Schichtkomponenten zu dem Lösemittel 10:1 bis 1:10, bevorzugt ca. 2:1 ohne dass die Erfindung hierauf beschränkt sein soll. Es ist selbstverständlich auch möglich, zunächst ein Konzentrat herzustellen und erst vor Ort auf die gewünschte Konzentration zu verdünnen.

Die Zubereitung wird durch intensives Mischen der Komponenten der Zubereitung mit den Lösemitteln –sofern eingesetzt– hergestellt. Dem Fachmann sind geeignete Misch- oder Dispergieraggregate bekannt. Die Copolymere werden bevorzugt in Form der Lösungen bzw. Emulsionen eingesetzt, die bei der hydrolytischen Öffnung der Anhydridgruppen bzw. der Derivatisierung sowie ggf. Lösungsmitteltausch anfallen. Lösemittel in diesen Synthesestufen sollten so gewählt werden, dass sie mit dem Bindemittelsystem, welches verwendet werden soll, zumindest verträglich sind, besonders vorteilhaft wird das gleiche Lösemittel verwendet.

Über die Komponenten (A) bis (C) sowie optional (D) kann die Zubereitung darüber hinaus noch einen oder mehrere Hilfsstoffe und/oder Additive (E) umfassen. Derartige Hilfsstoffe und/oder Additive dienen zur Feinsteuerung der Eigenschaften der Schicht. Ihre Menge übersteigt im Regelfalle nicht 20 Gew. % bzgl. der Summe aller Komponenten mit Ausnahme der Lösemittel, bevorzugt nicht 10 %.

Beispiele geeigneter Zusatzstoffe sind farb- und/oder effektgebende Pigmente, Rheologiehilfsmittel, UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Radikalfänger, Initiatoren für die radikalische Polymerisation, Katalysatoren für die thermische Vernetzung, Photoinitiatoren und -coinitiatoren, Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren, Entschäumer, Emulgatoren, Entgasungsmittel, Netz- und Dispergiemittel, Haftvermittler, Verlaufsmittel, filmbildende Hilfsmittel, rheologiesteuernde Additive (Verdicker), Flammenschutzmittel, Sikkative,

Hautverhinderungsmittel, sonstige Korrosionsinhibitoren, Wachse und Mattierungsmittel, wie sie aus dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, oder der deutschen Patentanmeldung DE 199 14 896 A 1, Spalte 13, Zeile 56, bis Spalte 15, Zeile 54, bekannt sind.

5

Zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Zubereitung auf die metallische Oberfläche aufgebracht.

Optional kann die Oberfläche vor der Behandlung gereinigt werden. Erfolgt die erfindungsgemäße Behandlung unmittelbar nach einer metallischen Oberflächenbehandlung, beispielsweise einer elektrolytischen Verzinkung oder einer Schmelztauchverzinkung von Stahlbändern, so können die Bänder im Regelfalle ohne vorherige Reinigung mit der erfindungsgemäßen Behandlungslösung in Kontakt gebracht werden. Wurden die zu behandelnden Metallbänder vor der erfindungsgemäßen Beschichtung jedoch
15 gelagert und/oder transportiert, so sind in der Regel mit Korrosionsschutzölen versehen oder verschmutzt, so dass eine Reinigung vor der erfindungsgemäßen Beschichtung erforderlich ist. Die Reinigung kann nach dem Fachmann bekannten Methoden mit üblichen Reinigungsmitteln erfolgen.

20 Das Aufbringen der Zubereitung kann beispielsweise durch Sprühen, Tauchen, Gießen oder Aufwalzen erfolgen. Nach einem Tauchprozess kann man zum Entfernen überschüssiger Zubereitung das Werkstück abtropfen lassen; bei Blechen, Metallfolien oder dergleichen lässt sich überschüssige Zubereitung auch abquetschen oder abrakeln. Das Aufbringen mit der Zubereitung erfolgt im Regelfalle bei Raumtemperatur ohne
25 dass damit höhere Temperaturen prinzipiell ausgeschlossen werden sein sollen.

Bevorzugt werden mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens Metallbänder beschichtet (häufig als „Coil-Coating“ bezeichnet). Hierbei kann die Beschichtung sowohl einseitig wie beidseitig vorgenommen werden. Es ist auch möglich, die Ober- und Unterseite
30 mittels verschiedener Formulierungen zu beschichten.

Ganz besonders bevorzugt erfolgt die Bandbeschichtung mittels eines kontinuierlichen Verfahrens. Kontinuierlich arbeitende Bandbeschichtungsanlagen sind prinzipiell bekannt. Sie umfassen in der Regel mindestens eine Beschichtungsstation, eine Trocken- bzw. Einbrennstation und/oder UV-Station sowie ggf. weitere Stationen zur Vor- oder Nachbehandlung, wie beispielsweise Spül- oder Nachspülstationen. Beispiele für Bandbeschichtungsanlagen finden sich in in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 55, „Bandbeschichtung“, oder in der deutschen Patentanmeldung DE 196 32 426 A 1. Selbstverständlich können
40 auch anders konstruierte Anlagen eingesetzt werden.

Die Geschwindigkeit des Metallbandes wird vom Fachmann entsprechend den Applikations- und Härteigenschaften der eingesetzten Zubereitung gewählt. In der Regel bewährt haben sich Geschwindigkeiten von 10 bis 200 m/min, bevorzugt 12 bis 120 m/min, besonders bevorzugt 14 bis 100 m/min, ganz besonders bevorzugt 16 bis 80 und insbesondere 20 bis 70 m/min.

Zum Aufbringen auf das Metallband kann die erfindungsgemäß eingesetzte, vernetzbare Zubereitung aufgesprüht, aufgegossen oder bevorzugt aufgewalzt werden. Beim bevorzugten Walzlackieren taucht die sich drehende Aufnahmewalze (Pick-up-Walze) in einen Vorrat der erfindungsgemäß eingesetzten Zubereitung ein und übernimmt so die zu applizierende Zubereitung. Diese wird von der Aufnahmewalze direkt oder über mindestens eine Übertragungswalze auf die sich drehende Applikationswalze übertragen. Von dieser aus wird der Lack durch gleichgerichtetes oder gegenläufiges Abstreifen auf das Band übertragen. Erfindungsgemäß ist das gegenläufige Abstreifen oder das Reverse-Roller-Coating-Verfahren von Vorteil und wird deshalb bevorzugt angewandt. Vorzugsweise hat die Applikationswalze eine Umlaufgeschwindigkeit, die 110 bis 125% der Bandgeschwindigkeit beträgt, und die Aufnahmewalze eine Umlaufgeschwindigkeit, die 20 bis 40% der Bandgeschwindigkeit beträgt. Die erfindungsgemäß eingesetzte Zubereitung kann aber auch direkt in einen Spalt zwischen zwei Walzen gepumpt werden, was von der Fachwelt auch als Nip-Feed bezeichnet wird.

Im Anschluss an das Aufbringen der erfindungsgemäß eingesetzten Zubereitung wird eventuell in der Schicht vorhandenes Lösemittel entfernt und die Schicht vernetzt. Dies kann in zwei separaten Schritten oder auch gleichzeitig erfolgen. Zum Entfernen des Lösemittels wird die Schicht vorzugsweise mittels einer geeigneten Vorrichtung erwärmt. Das Trocknen kann auch durch Kontaktieren mit einem Gasstrom erfolgen. Beide Methoden können kombiniert werden.

Die Aushärtmethode richtet sich nach der Natur des eingesetzten Bindemittelsystems. Sie kann thermisch und/oder photochemisch erfolgen.

Bei thermischen Vernetzen wird die aufgebrachte Beschichtung erwärmt. Dies kann vorzugsweise durch Konvektionswärmeübertragung, Bestrahlen mit nahem oder fernem Infrarot und/oder bei Bändern auf der Basis von Eisen durch elektrische Induktion erfolgen.

Die zum Aushärten erforderliche Temperatur richtet sich insbesondere nach dem eingesetzten vernetzbaren Bindemittelsystem. Sehr reaktive Bindemittelsysteme können bei niedrigeren Temperaturen ausgehärtet werden als weniger reaktive Bindemittelsysteme. In aller Regel wird die Vernetzung bei Temperaturen von mindestens 60°C, bevorzugt mindestens 80°C, besonders bevorzugt mindestens 100°C und besonders bevorzugt mindestens 120°C vorgenommen. Insbesondere kann die Vernetzung bei

100 bis 250°C, bevorzugt 120 bis 220°C und besonders bevorzugt bei 150 bis 200°C vorgenommen werden. Gemeint ist jeweils die auf dem Metall gefundene Spitztemperatur (Peak metal temperature (PMT)), die durch dem Fachmann geläufige Verfahren (beispielsweise berührungslose Infrarotmessung oder Bestimmung der Temperatur mit aufgeklebten Teststreifen) gemessen werden kann.

Die Aufheizzeit, d.h. die Zeitdauer der thermischen Härtung variiert in Abhängigkeit von dem erfindungsgemäß eingesetzten Lack. Vorzugsweise liegt sie bei 10 s bis 2 min. Wird im wesentlichen die Konvektionswärmeübertragung angewandt, werden bei den bevorzugten Bandlaufgeschwindigkeiten Umluftöfen einer Länge von 30 bis 50, insbesondere 35 bis 45 m, benötigt. Die Umlufttemperatur liegt naturgemäß höher als die Temperatur der Schicht und kann bis zu bei 350 °C betragen.

Das photochemische Aushärten erfolgt mittels aktinischer Strahlung. Unter aktinischer Strahlung wird hier und im Folgenden elektromagnetische Strahlung, wie nahes Infrarot, sichtbares Licht, UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung oder Korpuskularstrahlung, wie Elektronenstrahlung verstanden. Bevorzugt wird zum photochemischen Aushärten UV/VIS-Strahlung eingesetzt. Die Bestrahlung kann gegebenenfalls auch unter Ausschluß von Sauerstoff, z. B. unter Inertgas-Atmosphäre, durchgeführt werden. Das photochemische Aushärten kann unter normalen Temperaturbedingungen, d.h. ohne Erhitzung der Beschichtung erfolgen, es kann jedoch auch bei erhöhten Temperaturen z.B. bei 40 bis 150°C vorzugsweise 40 bis 130°C und insbesondere bei 40 bis 100°C photochemisch vernetzt werden.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist eine integrierte Vorbehandlungsschicht auf einer metallischen Oberfläche, insbesondere der Oberfläche von Eisen, Stahl, Zink oder Zinklegierungen, Aluminium oder Aluminiumlegierungen erhältlich. Die exakte Struktur und Zusammensetzung der integrierten Vorbehandlungsschicht ist uns nicht bekannt. Sie umfasst neben dem vernetzten Bindemittelsystem (A) die Füllstoffe, die Copolymere (C) sowie optional weitere Komponenten. Daneben können auch noch aus der Metalloberfläche herausgelöste und wieder abgeschiedenen Komponenten, wie übliche amorphe Oxide des Aluminiums oder Zinks sowie ggf. weiterer Metalle vorhanden sein.

Die Dicke der integrierten Vorbehandlungsschicht beträgt 1 bis 25 µm und wird vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften und dem Einsatzzweck der Schicht festgelegt. Im Regelfalle hat sich für integrierte Vorbehandlungsschichten eine Dicke von 3 bis 15 µm bewährt. Bevorzugt ist eine Dicke von 4 bis 10 µm und besonders bevorzugt sind 5 bis 8 µm. Die Dicke ergibt sich aus der Menge der jeweils aufgetragenen Zusammensetzung.

Bei Anwendungen im Automobilbereich kann nach dem Aufbringen der erfindungsgemäßen integrierten Vorbehandlungsschicht unter Umständen sogar auf eine kathodische Tauchlackierung (KTL) verzichtet werden. Falls die integrierte Vorbehandlungsschicht auch noch den KTL ersetzen soll, empfehlen sich etwas dickere integrierte Vorbehandlungsschichten, beispielsweise mit einer Dicke von 10 bis 25 μm , bevorzugt 12 bis 25 μm .

Auf die mit einer integrierten Vorbehandlungsschicht versehene metallische Oberfläche können noch weitere Lackschichten aufgebracht werden. Art und Anzahl der erforderlichen Lackschichten werden vom Fachmann je nach der gewünschten Verwendung des beschichteten Metalls bzw. metallischen Formteils bestimmt. Die erfindungsgemäßen integrierten Vorbehandlungsschichten lassen sich gut überlackieren und haben eine gute Haftung mit den nachfolgenden Lackschichten. Bei weiteren Lackschichten kann es sich beispielsweise um Schichten aus Farblacken, Klarlacken oder Funktionslacken handeln. Ein Beispiel für einen Funktionslack ist ein weicher Lack mit einem relativ hohen Füllstoffanteil. Dieser kann vorteilhaft vor dem Farb- und/oder Decklack aufgebracht werden, um das Metall und die integrierte Vorbehandlungsschicht vor mechanischen Beschädigungen, beispielsweise durch Steinschlag oder Kratzen zu schützen.

Das Aufbringen weiterer Lackschichten kann in der beschriebenen Bandbeschichtungsanlage vorgenommen werden. Es werden dann mehrere Applikations- sowie optional Härtingsstationen hintereinander geschaltet. Alternativ kann aber nach der Applikation und der Härtung der Korrosionsschutzschicht das beschichtete Band wieder aufgerollt und weitere Schichten erst zu einem späteren Zeitpunkt in anderen Anlagen aufgebracht werden. Die Weiterverarbeitung der beschichteten Metallbänder kann vor Ort erfolgen, oder sie können zur Weiterverarbeitung an einen anderen Ort transportiert werden. Hierzu können sie beispielsweise mit abziehbaren Schutzfolien versehen werden.

Mit einer integrierten Vorbehandlungsschicht versehene Bänder können aber auch zunächst –beispielsweise mittels Trennen, Umformen und Fügen- zu metallischen Formteilen verarbeitet werden. Das Fügen kann auch mittels Schweißen erfolgen. Der erhaltene Formkörper kann danach wie oben beschrieben mit weiteren Lackschichten versehen werden.

Gegenstand der Erfindung sind daher auch Formkörper mit einer metallischen Oberfläche, welche mit einer integrierten Vorbehandlungsschicht mit einer Dicke von 1 bis 25 μm beschichtet sind, sowie Formkörper, die darüber hinaus noch weitere Lackschichten aufweisen. Der Begriff „Formkörper“ soll hier sowohl beschichtete Bleche, Folien oder Bänder sowie auch die daraus erhaltenen metallische Bauteile umfassen.

Bei derartigen Bauteilen handelt es sich insbesondere um solche, die zur Verkleidung, Verblendung oder Auskleidung verwendet werden können. Beispiele umfassen Automobilkarosserien oder Teile davon, LKW-Aufbauten, Rahmen für Zweiräder wie Motorräder oder Fahrräder oder Teile für derartige Fahrzeuge wie beispielsweise Schutzbleche oder Verkleidungen, Verkleidungen für Haushaltgeräte wie beispielsweise Waschmaschinen, Geschirrspülmaschinen, Wäschetrockner, Gas- und Elektroherde, Mikrowellengeräte, Tiefkühltruhen oder Kühlschränke, Verkleidungen für technische Geräte oder Einrichtungen wie beispielsweise Maschinen, Schaltschränke, Computergehäuse oder dergleichen, Bauelemente im Architekturbereich wie Wandteile, Fassadenelemente, Deckenelemente, Fenster- oder Türprofile oder Trennwände, Möbel aus metallischen Materialien wie Metallschränke, Metallregale, Teile von Möbeln oder auch Beschläge. Weiterhin kann es sich auch um Hohlkörper zu Lagerung von Flüssigkeiten oder andern Stoffen handeln, wie beispielsweise um Dosen, Büchsen oder auch Tanks.

15

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Teil A - Synthese der eingesetzten Copolymere

20 Teil I – Synthese von Copolymeren mit Anhydridgruppen

Copolymer A

Copolymer aus MSA/C₁₂-Olefin (molares Verhältnis 1/1)

25

In einem 2l-Pilotrührwerk werden 176,4 g (1,05 mol) n-Dodecen-1 vorgelegt, mit Stickstoff begast und auf 150°C aufgeheizt. Innerhalb von 6h werden ein Zulauf 1 aus 147,1 g geschmolzenen Maleinsäureanhydrids (80°C, 1,50 mol) und ein Zulauf 2 aus 4,1g Di-tert-Butylperoxid (1 % bez. auf Monomere) in 75,6 g (0,45 mol) n-Dodecen-1 zugetropft. Die Reaktionsmischung wird weitere 2h bei 150°C gerührt. Man erhält ein leicht gelbliches, festes Harz.

30

Copolymer B

35 Copolymer aus MSA/C₁₂-Olefin/Styrol (molares Verhältnis 1/0,9/0,1)

Es wurde wie in Beispiel 1 vorgegangen, nur wurde anstelle von reinem n-Dodecen-1 ein Gemisch aus 1,35 mol n-Dodecen-1 sowie 0,15 mol Styrol verwendet.

40

Copolymer C

Copolymer aus MSA/C₁₂-Olefin/C₂₀₋₂₄-Olefin (molares Verhältnis 1/0,6/0,4)

- 5 In einem 1500L Druckreaktor mit Ankerrührer, Temperaturkontrolle und Stickstoffeinleitung werden bei 60 °C 36,96 kg C₂₀₋₂₄-Olefin eingepumpt und 31,48 kg n-Dodecen-1 eingesaugt. Die Vorlage wird auf 150 °C aufgeheizt. Dann werden innerhalb 6 h Zulauf 1, bestehend aus 1,03 kg Di-tert-Butylperoxid, sowie Zulauf 2, bestehend aus 30,57 kg geschmolzen Maleinsäureanhydrid zudosiert. Nach dem Ende von Zulauf 1 und 2 wird
10 2 h bei 150 °C gerührt. Bei 150-200 mbar wird anschließend Aceton und t-Butanol abdestilliert.

Copolymer D

- 15 Copolymer aus MSA/C₁₂-Olefin/Polyisobuten 550 (molares Verhältnis 1/0,8/0,2)

- In einem 2L Pilotrührwerk mit Ankerrührer und Innenthermometer werden 363 g (0,66 mol) hochreaktives Polyisobuten (α -Olefingehalt > 80%) mit einem M_n von 550 g/mol (Glissopal® 550, Fa. BASF) und 323,4 g (2,11 mol) C₁₂-Olefin unter Rühren
20 und Stickstoffbegasung auf 150 °C aufgeheizt. Anschließend werden innerhalb 6 h ein Zulauf 1, bestehend aus 323,4 g Maleinsäureanhydrid (80°C, 3,3 mol), sowie Zulauf 2, bestehend aus 13,56 g Di-t-Butylperoxid (1% bez. auf Monomere) und 88,8 g (0,53 mol) C₁₂-Olefin zudosiert. Nach Ende von Zulauf 1 und 2 werden weitere 2 h bei 150 °C gerührt. Man erhält ein festes gelbliches Polymer.

25

Copolymer E

Copolymer aus MSA/C₁₂-Olefin/Polyisobuten 1000 (molares Verhältnis 1/0,8/0,2)

- 30 In einem 2L Pilotrührwerk mit Ankerrührer und Innenthermometer werden 600,0 g (0,6 mol) hochreaktives Polyisobuten (α -Olefingehalt > 80%) mit einem M_n von 1000 g/mol (Glissopal® 1000, Fa. BASF) und 322,5 g (1,92 mol) C₁₂-Olefin unter Rühren und Stickstoffbegasung auf 150 °C aufgeheizt. Anschließend werden innerhalb 6 h ein Zulauf 1, bestehend aus 294,0 g Maleinsäureanhydrid (80°C, 3,0 mol), sowie Zu-
35 lauf 2, bestehend aus 13,0 g Di-t-Butylperoxid (1% bez. auf Monomere) und 80,6 g (0,48 mol) C₁₂-Olefin zudosiert. Nach Ende von Zulauf 1 und 2 werden weitere 2 h bei 150 °C gerührt. Man erhält ein festes gelbliches Polymer.

Copolymer F

Copolymer aus MSA/C₁₂-Olefin/10-Undecensäure (molares Verhältnis 1/0,9/0,1)

- 5 In einem 2l-Pilotrührwerk werden 554,4 g (3,3 mol) n-Dodecen-1 und 8,293 g (0,45 mol) 10-Undecensäure vorgelegt, mit Stickstoff begast und auf 150°C aufgeheizt. Innerhalb von 6h werden ein Zulauf 1 aus 441 g geschmolzenen Maleinsäureanhydrids (80°C, 4,5 mol) und ein Zulauf 2 aus 12 g Di-tert-Butylperoxid (1 % bez. auf Monomere) in 126 g (0,75 mol) n-Dodecen-1 zugetropft. Die Reaktionsmischung wird weitere 2h bei 150°C gerührt. Man erhält ein leicht gelbliches, festes Harz.

10

Copolymer G

Copolymer aus MSA/C₈-Olefin (molares Verhältnis 1/1)

- 15 Es wurde wie in Beispiel 1 vorgegangen, nur wurde anstelle n-Dodecen-1 n-Octen-1 eingesetzt.

Teil II Hydrolytische Ringöffnung der Harze / Lösungsmittelaustausch20 Allgemeine Versuchsvorschrift II-1

- 400 g der jeweils eingesetzten Copolymer-Harze A bis G mit Anhydridgruppen werden zerkleinert, in einem 2l Pilotrührwerk in 1000g Wasser suspendiert und auf 100°C erhitzt. Innerhalb einer Stunde wird 1 Äquivalent Base (bezogen auf die Maleinsäureanhydridgruppen im Harz) zugetropft und die Mischung weitere 6h bei 100°C gerührt bis
25 eine Lösung oder eine stabile Emulsion erhalten wurde.

Lösungsmittelaustausch II-2

- 30 350 g der wässrigen Lösung aus Vorschrift 1 werden in einem Reaktionsgefäß mit 400g Butylglykol versetzt. Anschließend wird das Wasser bei 50 bis 60°C bei reduziertem Druck abdestilliert.

- 35 Nähere Einzelheiten zu den jeweils eingesetzten Polymeren, den Basen sowie den Eigenschaften der erhaltenen Polymere sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Teil III Funktionalisierung der Copolymere

Allgemeine Versuchsvorschrift III-1

- 5 In einem 2l Pilotrührwerk mit Ankerrührer und Innenthermometer wird das jeweils gewünschte Maleinsäureanhydrid-Olefin-Copolymere A bis G in einem organischen Lösungsmittel vorgelegt und mit Stickstoff begast. Dann werden 1 Äquivalent der jeweils gewünschten hydroxy- oder aminofunktionellen Verbindung (I) bzw. (II) innerhalb x Stunden bei y °C zugetropft.

10

Lösungsmittelaustausch:

- Im Anschluss an die Derivatisierung kann ein Austausch des organischen Lösemittels gegen Wasser vorgenommen werden. Hierzu wird das Produkt mit Wasser und Base
15 bis zum gewünschten pH versetzt. Anschließend wird das organische Lösungsmittel bei reduziertem Druck abdestilliert.

Allgemeine Versuchsvorschrift III-2:

- 20 In einem 2l Pilotrührwerk mit Ankerrührer und Innenthermometer wird das jeweils gewünschte Maleinsäureanhydrid-Olefin-Copolymere A bis G und 1 Äquivalent der jeweils gewünschten hydroxy- oder aminofunktionellen Verbindung (I) bzw. (II) vorgelegt, mit Stickstoff begast, und für x Stunden bei y °C gerührt. Anschließend wird das Produkt in einem geeigneten organischen Lösungsmittel aufgenommen.

25

Im Anschluss an die Derivatisierung kann ein Austausch des organischen Lösemittels gegen Wasser wie beschrieben vorgenommen werden.

- Nähere Einzelheiten zu den jeweils eingesetzten Polymeren, den eingesetzten hydroxy- oder aminofunktionellen Verbindung (I) bzw. (II) sowie den Eigenschaften der erhaltenen derivatisierten Copolymere sind in Tabelle 2 zusammengestellt.
30

Copolymer Nr.	Eingesetztes Ausgangsmaterial	Beschreibung	Molares Verhältnis	Base	Lösungsmittel	K-Wert	Feststoff-gehalt [Gew. %]	pH
Copolymer 1	A	MSA/C ₁₂ -Olefin	1/1	Dimethylethanolamin	Wasser	-	28,7	8,3
Copolymer 1a	A	MSA/C ₁₂ -Olefin	1/1	Dimethylethanolamin	Butylglykol*	14,4	22	-
Copolymer 2	B	MSA/C ₁₂ -Olefin/Styrol	1/0,9/0,1	Dimethylethanolamin	Wasser	24,8	27,0	8,4
Copolymer 3	C	MSA/C ₁₂ -Olefin/C ₂₀₋₂₄ -Olefin	1/0,6/0,4	Ethanolamin	Wasser	-	17,4	8,3
Copolymer 4	D	MSA/C ₁₂ -Olefin/PIB550	1/0,8/0,2	Dimethylethanolamin	Wasser	33,5	22,0	8,5
Copolymer 5	E	MSA/C ₁₂ -Olefin/PIB1000	1/0,8/0,2	Dimethylethanolamin	Wasser	22,6	26,8	8,3
Copolymer 5a	E	MSA/C ₁₂ -Olefin/PIB1000	1/0,8/0,2	Dimethylethanolamin	Butylglykol*	14,1	18,5	-
Copolymer 6	F	MSA/C ₁₂ -Olefin/Undecensäure	1/0,9/0,1	Dimethylethanolamin	Wasser	-	25,2	-
Copolymer 6a	F	MSA/C ₁₂ -Olefin/Undecensäure	1/0,9/0,1	Dimethylethanolamin	Butylglykol*	-	41,2	-
Copolymer 7a	G	MSA/C ₈ -Olefin	1/1	Dimethylethanolamin	Butylglykol*	-	19,4	-

Tabelle 1: Wässrige Emulsionen von Copolymeren mit unmodifizierten Dicarbonsäureeinheiten durch hydrolytische Ringöffnung gemäß allgemeiner Vorschrift II-1

Anm.: Die K-Werte wurden jeweils bestimmt nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Bd. 13, S. 58-64 und 71-74 (1932) in 1 Gew.-%iger Lösung (wässrige Lösung oder Butylglykol) bei 25°C bei unkorrigiertem pH-Wert. Je größer der K-Wert, desto größer das Molekulargewicht des Polymers.

*Lösungsmitteltausch nach Hydrolyse in Wasser - Daten nicht bestimmt

Copolymer Nr.	Eingesetztes Ausgangsmaterial	Vor-schrift	Lösemittel	Base	funktioneller Alkohol (I) bzw. funktionelles Amin (II)	Molares Verhältnis	Zeit [h]	Temp [°C]	Feststoffgehalt [Gew. %]	pH
Copolymer 8	C	2	Dioxan/MEK LM-Austausch mit H ₂ O	DMEA auf pH 8,7	Hydroxypropionsäurethioamid	1:1	4	100	25,1	8,7
Copolymer 9	C	2	MEK LM-Austausch mit H ₂ O	DMEA auf pH 8,7	Mercaptoethanol	1:0,8	16	90	23,3	8,4
Copolymer 10	C	1	MEK	-	2-(2-Aminoethoxy)ethanol	1:1	3	78	43,0	-
Copolymer 11	E	1	MEK	-	Aminocapronitril	1:1	3	66	48,2	-
Copolymer 12	E	2	MEK	-	Hydroxypropionsäurethioamid	1:1	3	105	47,7	-
Copolymer 13	E	2	MEK LM-Austausch mit H ₂ O	DMEA auf pH 8,2	Hydroxypropionsäurethioamid	1:1	3	105	19,5	8,2
Copolymer 14	E	2	Dioxan/MEK	-	Mercaptoethanol	1:0,8	25	95-99	54,4	-
Copolymer 15	E	2	Ohne, Zugabe H ₂ O/DMEA LM-Austausch mit BG	DMEA	(Hydroxyethyl) aminobismethylenphosphon-säuretetra(triethylammonium) salz	1:1	4,5	103	20,5	n.b.

Tabelle 2: Mit funktionalisierten Alkoholen (I) oder Aminen (II) derivatisierte Copolymere

DMEA: Dimethylethanolamin, MEK: Methyläthylketon, BG: Butylglykol

Teil B - Anwendungstechnische Prüfungen

Mit den erhaltenen nicht-derivatisierten und derivatisierten Maleinsäure-Olefin-Copolymeren wurden anwendungstechnische Versuche durchgeführt.

- 5 Es wurden Tests in 3 verschiedenen Coil-Coating-Lacken auf Basis von Epoxiden, Acrylaten sowie Polyurethanen durchgeführt.

Basisrezeptur für Coil-Coating-Lack (organisch) auf Basis Epoxybindemitteln

- 10 Für die Formulierung zur Herstellung einer integrierten Vorbehandlungsschicht wurden die folgenden Komponenten eingesetzt:

Komponente	Beschreibung	Menge [Gewichtsteile]
Bindemittel mit vernetzenden Gruppen	Epoxybindemittel auf Basis Bisphenol A (Molekulargewicht 1000 g/mol, Viskosität 13dPas/s und 50% Festkörpergehalt)	26,9
Füllstoffe	Hydrophile pyrogene Kieselsäure (Aerosil® 200V, Firma Degussa)	0,16
	Talkum Finntalk M5	2,9
	Weißpigment Titan Rutil 2310	10,8
	mit Calciumionen modifiziertes Siliziumdioxid (Shieldex®, Grace Division)	3,0
	Zinkphosphat (Sicor® ZP-BS-M, Waardals Kjemiske Fabriken)	4,1
	Schwarzpigment (Sicomix® Schwarz, BASF AG)	1,0
Lösemittel	Butylglykol	5,0

- 15 Die Komponenten wurden in einem geeigneten Rührgefäß in der angegebenen Reihenfolge vermischt und mit einem Dissolver während zehn Minuten vordispersiert. Die resultierende Mischung wurde in einer Perlmühle mit Kühlmantel überführt und mit 1,8-2,2 mm-SAZ-Glasperlen vermischt. Das Mahlgut wurde während 1h 30' Minuten gemahlen. Anschließend wurde das Mahlgut von den Glasperlen abgetrennt.

- 20 Dem Mahlgut wurden unter Rühren in der angegebenen Reihenfolge mit 5,9 Gewichtsteilen eines blockierten Hexamethylendiisocyanates (Desmodur® VP LS 2253, Fa. Bayer AG) und 0,4 Gewichtsteilen eines handelsüblichen zinnfreien Vernetzungskatalysators (Borchi® VP 0245, Fa. Borchers GmbH) zugegeben.

Basisrezeptur für Coil-Coating-Lack (wässrig) auf Basis Acrylatbindemitteln

25

Als vernetzbares Bindemittel wurde eine anionisch mit Aminen stabilisierte, wässrige Acrylatdispersion (Feststoffgehalt 30 Gew. %) aus den Hauptmonomeren n-Butylacrylat, Styrol, Acrylsäure und Hydroxypropylmethacrylat eingesetzt.

In einem geeigneten Rührgefäß wurden in der angegebenen Reihenfolge 18,8 Gewichtsteile der Acrylatdispersion, 4,5 Gewichtsteile eines Dispergieradditives, 1,5 Gewichtsteile eines Verlaufsmittels mit Entschäumerwirkung, 5,5 Gewichtsteile eines Melaminharzes als Vernetzer (Luwipal® 072, BASF AG), 0,2 Gewichtsteile einer hydrophilen pyrogenen Kieselsäure (Aerosil® 200V der Firma Degussa), 3,5 Gewichtsteile Talkum Finntalk M5, 12,9 Gewichtsteile Weißpigment Titan Rutil 2310, 8,0 Gewichtsteile der Acrylatdispersion, 3,5 Gewichtsteile mit Calciumionen modifiziertes Siliziumdioxid (Shieldex® der Firma Grace Division), 4,9 Gewichtsteile Zinkphosphat (Sicor® ZP-BS-M der Firma Waardals Kjemiske Fabriken), 1,2 Gewichtsteile Schwarzpigment (Sicomix® Schwarz der Firma BASF AG) vermischt und mit einem Dissolver während zehn Minuten vordispersiert. Die resultierende Mischung wurde in einer Perlmühle mit Kühlmantel überführt und mit 1,8-2,2 mm-SAZ-Glasperlen vermischt. Das Mahlgut wurde während 45 Minuten gemahlen. Anschließend wurde das Mahlgut von den Glasperlen abgetrennt.

Das Mahlgut wurde unter Rühren in der angegebenen Reihenfolge mit 27 Gewichtsteilen der Acrylatdispersion, 1,0 Gewichtsteilen eines Entschäumers, 3,2 Prozent einer blockierten Sulfonsäure, 1,5 Gewichtsteilen eines Entschäumers und 1,0 Gewichtsteilen eines Verlaufshilfsmittels versetzt.

Basisrezeptur für Coil-Coating-Lack (wässrig) auf Basis Polyurethanbindemittel:

Als vernetzbares Bindemittel wurde eine wässrige Polyurethandispersion (Feststoffgehalt 44 Gew. %, Säurezahl 25, M_n ca. 8000 g/mol, M_w ca. 21000 g/mol) auf Basis von Polyesterdiolen als Weichsegment (M_n ca. 2000 g/mol), 4,4'-Bis(isocyanatocyclohexyl)-methan sowie Monomeren mit sauren Gruppen und Kettenverlängerern eingesetzt.

In einem geeigneten Rührgefäß wurden in der angegebenen Reihenfolge 18,8 Gewichtsteile der Polyurethandispersion, 4,5 Gewichtsteile eines Dispergieradditives, 1,5 Gewichtsteile eines Verlaufsmittels mit Entschäumerwirkung, 5,5 Gewichtsteile eines Melaminharzes als Vernetzer (Luwipal® 072, BASF AG), 0,2 Gewichtsteile einer hydrophilen pyrogenen Kieselsäure (Aerosil® 200V der Firma Degussa), 3,5 Gewichtsteile Talkum Finntalk M5, 12,9 Gewichtsteile Weißpigment Titan Rutil 2310, 8,0 Gewichtsteile der Polyurethandispersion, 3,5 Gewichtsteile mit Calciumionen modifiziertes Siliziumdioxid (Shieldex® der Firma Grace Division), 4,9 Gewichtsteile Zinkphosphat (Sicor® ZP-BS-M der Firma Waardals Kjemiske Fabriken), 1,2 Gewichtsteile Schwarzpigment (Sicomix® Schwarz der Firma BASF AG) vermischt und mit einem Dissolver während zehn Minuten vordispersiert. Die resultierende Mischung wurde in einer Perlmühle mit Kühlmantel überführt und mit 1,8-2,2 mm-SAZ-Glasperlen vermischt. Das Mahlgut wurde während 45 Minuten gemahlen. Anschließend wurde das Mahlgut von den Glasperlen abgetrennt.

Das Mahlgut wurde unter Rühren in der angegebenen Reihenfolge mit 27 Gewichtsteilen der Polyurethandispersion, 1,0 Gewichtsteilen eines Entschäumers, 3,2 Prozent eines sauren Katalysators (blockierte p-Toluolsulfonsäure, Nacure® 2500), 1,5 Gewichtsteilen eines Entschäumers und 1,0 Gewichtsteilen eines Verlaufshilfsmittels versetzt.

Zusatz der erfindungsgemäß verwendeten Copolymere

Den beschriebenen Coil-Coating-Lacken wurden jeweils 5 Gew. % der oben beschriebenen derivatisierten oder nicht derivatisierten Copolymere (gerechnet als festes Copolymer bzgl. der festen Komponenten der Formulierung) zugesetzt. Für den organischen Lack auf Basis von Epoxiden wurden hierzu die oben beschriebenen Lösungen der Copolymere in Butylglykol eingesetzt, für die wässrigen Lacke auf Basis von Acrylaten oder Epoxiden die beschriebenen wässrigen Lösungen bzw. Emulsionen eingesetzt.

Beschichtung von Stahl und Aluminiumblechen

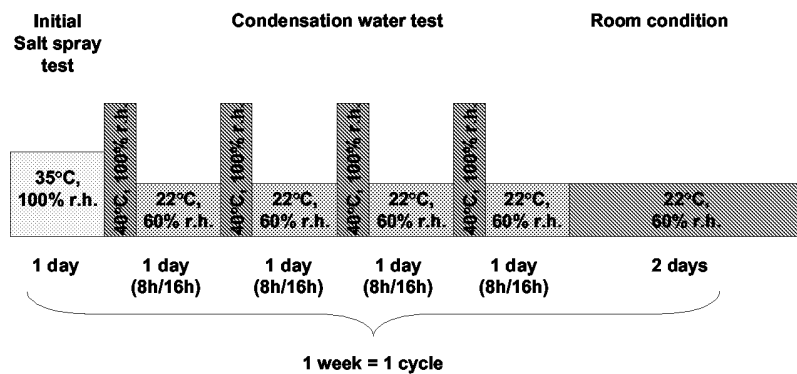
Für die Beschichtungsversuche wurden verzinkte Stahlplatten der Sorte Z (OEHDG 2, Firma Chemetall) und Aluminiumplatten AlMgSi (AA6016, Firma Chemetall) eingesetzt. Diese wurden vorher nach bekannten Methoden gereinigt.

Die beschriebenen Coil-Coating-Lacke mit Hilfe von Stabrakeln auf in einer solchen Nassschichtdicke appliziert, dass nach der Härtung in einem Durchlauftrockner bei einer Umlufttemperatur von 185 °C und einer Objekttemperatur von 171 °C Beschichtungen einer Trockenschichtdicke von 6 µm resultierten.

Zu Vergleichszwecken wurden auch Beschichtungen ohne den Zusatz der Copolymere hergestellt.

Um die korrosionsinhibierende Wirkung der erfindungsgemäßen Beschichtungen zu testen, wurden die verzinkten Stahlplatten 10 Wochen dem VDA Klimawechseltest (VDA Prüfblatt 621 - 415 Feb 82) unterzogen.

Bei diesem Test (siehe graphische Darstellung unten) werden die Proben zunächst für einen Tag einem Salzsprühtest ausgesetzt (5 % NaCl-Lösung, 35°C) und anschließend 3 x wechselweise Feuchtklima (40°C, 100% rel. Feuchte) und Trockenklima (22°C, 60% rel. Feuchte) ausgesetzt. Ein Zyklus wird durch eine 2-tägige Trockenklimaphase beendet. Ein Zyklus ist im folgenden schematisch dargestellt.



Es werden insgesamt 10 solcher Belastungs-Zyklen nacheinander durchgeführt.

- 5 Nach Beendigung der Korrosionsbelastung wurden Stahlplatten visuell durch Vergleich mit vorgegebenen Standards ausgewertet. Es wurde sowohl die Bildung von Korrosionsprodukten auf der unbeschädigten Lackfläche als auch die Unterwanderungsneigung an Kante und Ritz beurteilt.
- 10 Die Bewertung der Proben erfolgt aufgrund eines Vergleichs mit der Vergleichsprobe ohne Zusatz der korrosionsinhibierenden Copolymere.

Die korrosionsinhibierende Wirkung der Stahlplatten wurde weiterhin durch einen Salzsprühtest nach DIN 50021 vorgenommen.

- 15 An Aluminiumplatten wurde der essigsaurer Salzsprühtest ESS (DIN 50021, Jun 88) durchgeführt. Nach Beendigung der Korrosionsbelastung die Tafeln visuell ausgewertet. Dabei wurden die kreisförmigen Enthaltungen auf der gesamten Lackfläche bewertet.

- 20 Für alle Tests wurden die Lackschichten eingeritzt; im Falle der Stahlplatten durch die Zinkschicht hindurch bis auf die Stahlschicht.

Zur Bewertung der Proben wurden die folgenden Noten vergeben:

- 25
 - 0 Korrosionsschäden wie bei der Nullprobe
 - + weniger Korrosionsschäden als bei der Nullprobe
 - ++ wesentlich weniger Korrosionsschäden als bei der Nullprobe
 - mehr Korrosionsschäden als bei der Nullprobe

- 30 Die Ergebnisse des Tests sind in den Tabellen 3 bis 5 schematisch dargestellt.

Beispiel Nr.	Eingesetztes Copolymer	Monomere	molares Verhältnis	Lacksystem	Stahlblech, verzinkt		Aluminiumblech
					Klimawechsel- test	Salzsprühtest	Essigsaurer Salzsprühtest
Beispiel 1	Copolymer 1	MSA/C ₁₂ -Olefin	1/1	Acrylat / H ₂ O	0	+	+
Beispiel 2	Copolymer 1	MSA/C ₁₂ -Olefin	1/1	Polyurethan/ H ₂ O	nicht getestet	0	+
Beispiel 3	Copolymer 1a	MSA/ C ₁₂ -Olefin	1/1	Epoxy / Butylglykol	++	+	0
Beispiel 4	Copolymer 2	MSA/C ₁₂ -Olefin/ Styrol	1/0,9/0,1	Acrylat / H ₂ O	0	+	+
Beispiel 5	Copolymer 3	MSA/C ₁₂ -Olefin/ C ₂₀₋₂₄ -Olefin	1/0,6/0,4	Polyurethan / H ₂ O	0	nicht getestet	++
Beispiel 6	Copolymer 4	MSA/C ₁₂ -Olefin/ PIB 550	1/0,8/0,2	Acrylat / H ₂ O	0	+	+
Beispiel 7	Copolymer 5	MSA/C ₁₂ -Olefin/ PIB 1000	1/0,8/0,2	Acrylat / H ₂ O	0	+	+
Beispiel 8	Copolymer 5	MSA/C ₁₂ -Olefin/ PIB 1000	1/0,8/0,2	Polyurethan / H ₂ O	+	nicht getestet	+
Beispiel 9	Copolymer 6	MSA/C ₁₂ -Olefin/Undecensäure	1/0,9/0,1	Acrylat / H ₂ O	+	+	+
Beispiel 10	Copolymer 6	MSA/C ₁₂ -Olefin/Undecensäure	1/0,9/0,1	Polyurethan / H ₂ O	++	+	++
Beispiel 11	Copolymer 6a	MSA/C ₁₂ -Olefin/Undecensäure	1/0,9/0,1	Epoxy / Butylglykol	++	0	++
Beispiel 12	Copolymer 7a	MSA/C ₈ -Olefin	1/1	Epoxy / Butylglykol	+	0	-

Tabelle 3: Korrosionsversuche mit Copolymeren mit nicht derivatisierten Dicarbonsäureeinheiten

Beispiel Nr.	Eingesetztes Copolymer	Monomere	molares Verhältnis	Dicarbon- säureein- heit funktiona- lisiert mit	Lacksystem	Stahlblech, verzinkt	Aluminiumblech
						Klimawechseltest	Essigsaurer Salzprüftest
Beispiel 13	Copolymer 8	MSA/C ₁₂ -Olefin/ C ₂₀₋₂₄ -Olefin	1/0,6/0,4	-CSNH ₂	Acrylat / Dioxan / Wasser	0	+
Beispiel 14	Copolymer 8	MSA/C ₁₂ -Olefin/ C ₂₀₋₂₄ -Olefin	1/0,6/0,4	-CSNH ₂	PU / Dioxan / Wasser	0	+
Beispiel 15	Copolymer 9	MSA/C ₁₂ -Olefin/ C ₂₀₋₂₄ -Olefin	1/0,6/0,4	-SH	Epoxy / MEK	+	+
Beispiel 16	Copolymer 10	MSA/C ₁₂ -Olefin/ C ₂₀₋₂₄ -Olefin	1/0,6/0,4	-OH	Epoxy / MEK	+	+
Beispiel 17	Copolymer 11	MSA/C ₁₂ -Olefin/ PIB 1000	1/0,8/0,2	-CN	Epoxy / MEK	+	+
Beispiel 18	Copolymer 12	MSA/C ₁₂ -Olefin/ PIB 1000	1/0,8/0,2	-CSNH ₂	Epoxy / MEK	+	+
Beispiel 19	Copolymer 13	MSA/C ₁₂ -Olefin/ PIB 1000	1/0,8/0,2	-CSNH ₂	Acrylat / Dioxan / Wasser	Kein Test	+
Beispiel 20	Copolymer 13	MSA/C ₁₂ -Olefin/ PIB 1000	1/0,8/0,2	-CSNH ₂	PU / Dioxan / Wasser	0	+
Beispiel 21	Copolymer 14	MSA/C ₁₂ -Olefin/ PIB 1000	1/0,8/0,2	-SH	Epoxy / Dioxan / Wasser	+	+
Beispiel 22	Copolymer 15	MSA/C ₁₂ -Olefin/ PIB 1000	1/0,8/0,2	-PO ₃ H	Epoxy / MEK	+	-

Tabelle 4: Korrosionsversuche mit Copolymeren mit derivatisierten Dicarbonsäureeinheiten

Die Beispiele zeigen, dass unter erfindungsgemäßer Verwendung von nicht derivatisierten und derivatisierten MSA-Olefin-Copolymeren eine Verbesserung der Korrosionsschutzeigenschaften der Coil-Coating-Lacke erzielt werden kann. Die Verbesserung tritt zumindest auf einem der beiden Substrate Aluminium oder Stahl auf, in aller

5 Regel wird Sie auf beiden Substraten beobachtet.

Besonders gute Ergebnisse werden unter Verwendung von längerkettigen Olefinen sowie unter Verwendung von Olefinen erzielt, welche zusätzlich funktionelle Gruppen aufweisen.

10

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufbringen integrierter Vorbehandlungsschichten mit einer Dicke von 1 bis 25 μm auf metallische Oberflächen mindestens umfassend die Schritte
- (1) Aufbringen einer vernetzbaren Zubereitung auf die metallische Oberfläche, wobei die Zubereitung mindestens
- (A) 20 bis 70 Gew. % mindestens eines thermisch und/oder photochemisch vernetzbaren Bindemittelsystems (A),
- (B) 20 bis 70 Gew. % mindestens eines anorganischen feinteiligen Füllstoffes mit einer mittleren Partikelgröße von weniger als 10 μm ,
- (C) 0,25 bis 40 Gew. % mindestens eines Korrosionsschutzmittels, sowie
- (D) optional ein Lösemittel,
- umfasst, mit der Maßgabe, dass sich die Gew. %-Angaben auf die Summe aller Komponenten mit Ausnahme des Lösemittels beziehen, sowie
- (2) thermisches und/oder photochemisches Vernetzen der aufgetragenen Schicht,
- dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Korrosionsschutzmittel um mindestens ein Copolymer (C) handelt, welches aus den folgenden monomeren Baueinheiten aufgebaut ist:
- (c1) 70 bis 30 mol % mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffs (c1a) und/oder mindestens eines Monomers (c1b) ausgewählt aus der Gruppe von mit funktionellen Gruppen X^1 modifizierten monoethylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen (c1b') und Vinylethern (c1b''),
- (c2) 30 bis 70 mol % mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen und/oder ihres Anhydrids (c2a) und/oder Derivaten (c2b) davon,
- wobei es sich bei den Derivaten (c2b) um Ester der Dicarbonsäuren mit Alkoholen der allgemeinen Formel $\text{HO-R}^1\text{-X}^2_n$ (I) und/oder Amide bzw. Imide mit Ammoniak und/oder Aminen der allgemeinen Formel $\text{HR}^2\text{N-R}^1\text{-X}^2_n$ (II) handelt, und die Abkürzungen die folgende Bedeutung haben:

- 5 R¹: (n+1)-wertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, bei
der nicht benachbarte C-Atome auch durch O und/oder N substituiert
sein können,
R²: H, C₁- bis C₁₀-Kohlenwasserstoffgruppe oder – (R¹-X²_n)
n: 1,2 oder 3
X²: eine funktionelle Gruppe, sowie
- 10 (c3) 0 bis 10 mol % anderer ethylenisch ungesättigter Monomere, die von (c1)
und (c2) verschieden, aber mit (c1) und (c2) copolymerisierbar sind,
- wobei die Mengen jeweils auf die Gesamtmenge aller Monomereinheiten im Co-
polymer bezogen sind.
- 15 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der
metallischen Oberfläche um die Oberfläche von Stahl, Zink oder Zinklegierungen,
Aluminium oder Aluminiumlegierungen handelt.
- 20 3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der
metallischen Oberfläche um die Oberfläche von elektrolytisch verzinktem oder
heiß verzinktem Stahl handelt.
- 25 4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass
es sich bei der Metalloberfläche um die Oberfläche eines Bandmetalls handelt,
und man das Aufbringen der integrierten Vorbehandlungsschicht mittels eines
kontinuierlichen Verfahrens vornimmt
- 30 5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Beschich-
tung mittels eines Walz-, Sprüh- oder Tauchverfahrens vornimmt.
- 35 6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass
die metallische Oberfläche vor dem Beschichten mit der Zubereitung in einem
zusätzlichen Reinigungsschritt (0) gereinigt wird.
- 40 7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass
man die Vernetzung thermisch vornimmt und Bindemittelsysteme ausgewählt
aus der Gruppen von Polyestern, Epoxidharzen, Polyurethanen oder Polyacry-
laten sowie mindestens einen zusätzlichen Vernetzer einsetzt.
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem
Vernetzer um ein blockiertes Isocyanat oder um ein reaktives Melaminharz han-
delt.

9. Verfahren gemäß Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Vernetzung bei einer Temperatur von 100°C bis 250°C vornimmt.
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der integrierten Vorbehandlungsschicht 3 bis 15 µm beträgt.
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Monomer (c2a) um Maleinsäure und/oder Maleinsäureanhydrid handelt.
12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer (C) mindestens ein Monomer des Typs (c1a) umfasst.
13. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Monomeren (c1a) um monoethylenisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 30 C-Atomen handelt.
14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer weiterhin 1 bis 60 mol %, bezogen auf die Menge aller Monomere (c1), mindestens eines reaktiven Polyisobutens umfasst.
15. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer weiterhin 1 bis 60 mol %, bezogen auf die Menge aller Monomere (c1), mindestens eines mit funktionellen Gruppen X¹ modifizierten, monoethylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffes (c1b') umfasst.
16. Verfahren gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Monomer (c1b') um 10-Undecencarbonsäure handelt.
17. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die monoethylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffe 9 bis 27 C-Atome aufweisen.
18. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der funktionellen Gruppe X² um eine ausgewählt aus der Gruppe von -Si(OR³)₃ (mit R³ = C₁- bis C₆-Alkyl), -OR⁴, -SR⁴, -NR⁴₂, COOR⁴, -(C=O)R⁴, -COCH₂COOR⁴, -CSNR⁴₂, -CN, -PO₂R⁴₂, -PO₃R⁴₂, -OPO₃R⁴₂, (mit R⁴ = H, C₁ bis C₆-Alkyl oder Aryl) oder -SO₃H handelt.
19. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass es sich der funktionellen Gruppe X² um eine ausgewählt aus der Gruppe von -OH, -SH, -COOH, -CSNH₂, -CN, -PO₃H₂, -SO₃H oder Salzen davon handelt.

20. Formkörper mit einer metallischen Oberfläche, welche mit einer integrierten Vorbehandlungsschicht mit einer Dicke von 1 bis 25 μm beschichtet ist, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 19.
- 5
21. Formkörper gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der metallischen Oberfläche um Stahl, Zink- oder Zinklegierungen, Aluminium oder Aluminiumlegierungen handelt.
- 10
22. Formkörper gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die integrierte Vorbehandlungsschicht noch mit einer oder mehreren Lackschichten überlackiert ist.
- 15
23. Formkörper gemäß Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Formkörper um eine Automobilkarosserie oder Karosserieteile handelt.
24. Formkörper gemäß Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Formkörper um Bauelemente zur Verkleidung handelt.
- 20
25. Zubereitung zum Aufbringen integrierter Vorbehandlungsschichten auf metallische Oberflächen umfassend mindestens die folgenden Komponenten:
- 25
- (A) 20 bis 70 Gew. % mindestens eines thermisch und/oder photochemisch vernetzbaren Bindemittelsystems (A),
- (B) 20 bis 70 Gew. % mindestens eines anorganischen feinteiligen Füllstoffes mit einer mittleren Partikelgröße von weniger als 10 μm ,
- (C) 0,25 bis 40 Gew. % mindestens eines Korrosionsschutzmittels, sowie
- (D) optional ein Lösemittel,
- 30
- mit der Maßgabe, dass sich die Gew. %-Angaben auf die Summe aller Komponenten mit Ausnahme des Lösemittels beziehen, sowie
- dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Korrosionsschutzmittel um mindestens ein Copolymer (C) handelt, welches aus den folgenden monomeren Baueinheiten aufgebaut ist:
- 35
- (c1) 70 bis 30 mol % mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffs (c1a) und/oder mindestens eines Monomers (c1b) ausgewählt aus der Gruppe von mit funktionellen Gruppen X^1 modifizierten monoethylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen (c1b') sowie Vinylethern (c1b''),
- 40

- (c2) 30 bis 70 mol % mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen und/oder ihres Anhydrids (c2a) und/oder Derivaten (c2b) davon,
- 5 wobei es sich bei den Derivaten (c2b) um Ester der Dicarbonsäuren mit Alkoholen der allgemeinen Formel $\text{HO-R}^1\text{-X}^2_n$ (I) und/oder Amide bzw. Imide mit Ammoniak und/oder Aminen der allgemeinen Formel $\text{HR}^2\text{N-R}^1\text{-X}^2_n$ (II) handelt, und die Abkürzungen die folgende Bedeutung haben:
- 10 R^1 : (n+1)-wertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, bei der nicht benachbarte C-Atome auch durch O und/oder N substituiert sein können,
 R^2 : H, C_1 - bis C_{10} -Kohlenwasserstoffgruppe oder $-(\text{R}^1\text{-X}^2_n)$
n: 1,2 oder 3
- 15 X^2 : eine funktionelle Gruppe, sowie
- (c3) 0 bis 10 mol % anderer ethylenisch ungesättigter Monomere, die von (c1) und (c2) verschiedenen, aber mit (c1) und (c2) copolymerisierbar sind,
- 20 wobei die Mengen jeweils auf die Gesamtmenge aller Monomereinheiten im Copolymer bezogen sind.

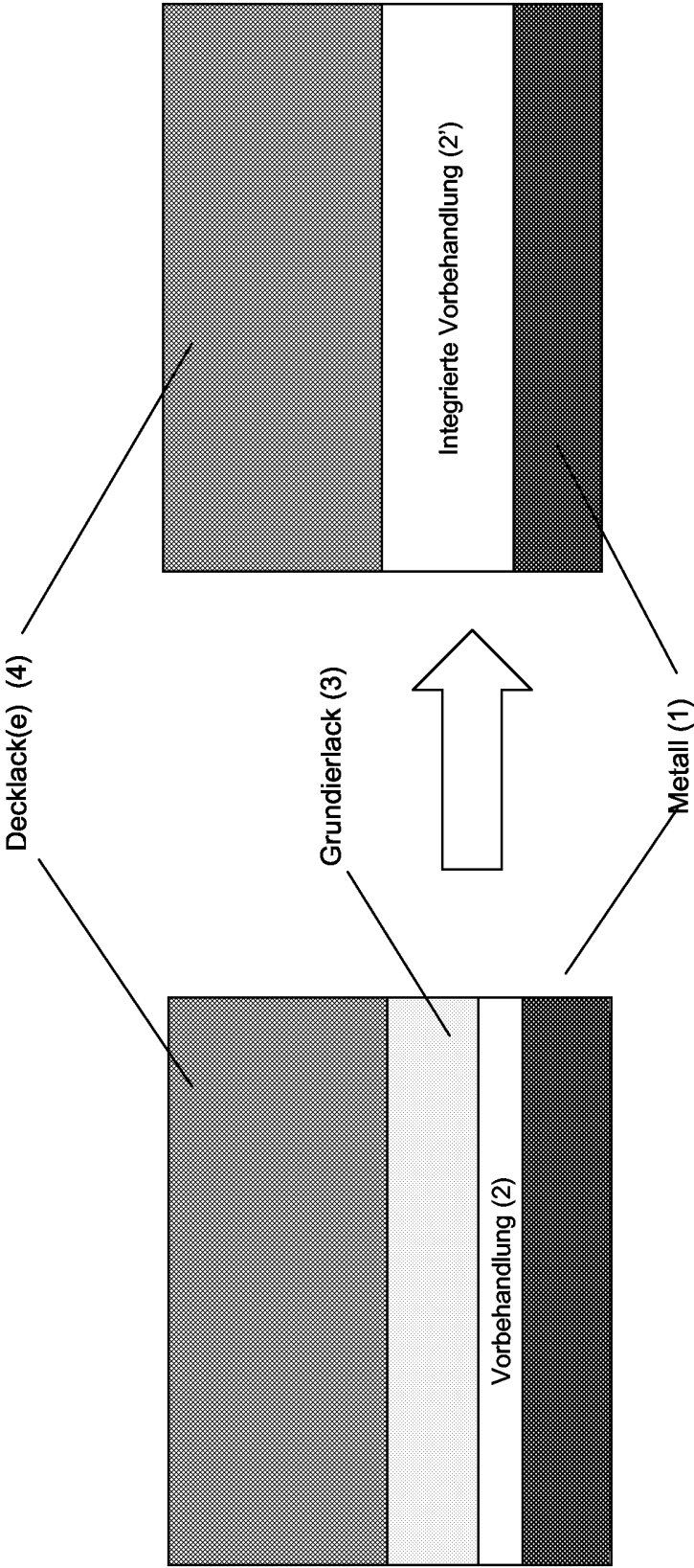


Abb. 1 Stand der Technik

Abb. 2 Erfindungsgemäße integrierte Vorbehandlung