(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
01. März 2018 (01.03.2018)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/036806 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C23C 22/36 (2006.01) *C23C 22/50* (2006.01)
C23C 22/44 (2006.01) *C23C 22/56* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/070018

(22) Internationales Anmeldedatum:
08. August 2017 (08.08.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
62/378,465 23. August 2016 (23.08.2016) US

(71) Anmelder: **HENKEL AG & CO. KGAA** [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: **MÖLLER, Thomas**; Göppinger Str. 4, 40593 Düsseldorf (DE). **WAPNER, Kristof**; Am Nettchesfeld 46, 40589 Düsseldorf (DE). **STODT, Jürgen**; Ittenbachstr. 49, 41466 Neuss (DE). **HENZE, Natascha**; Leibnizstr.7, 51379 Leverkusen (DE). **MURNAGHAN, Kevin D.**; Friedrichstraße 87, 40217 Düsseldorf (DE). **POSNER, Ralf**; Paul-Ehrlich-Str. 19, 41540 Dormagen (DE). **BROUWER, Jan-Willem**; Krefelder Str. 221, 47877 Willich (DE). **SMITH, Thomas S. II**; Novi, MI 48375 (US).

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

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)*

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

(54) Title: USE OF AN ADHESION PROMOTER OBTAINABLE AS THE REACTION PRODUCT OF A DI- OR POLYAMINE WITH α,β-UNSATURATED CARBOXYLIC ACID DERIVATIVES FOR METAL SURFACE TREATMENT

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG EINES HAFTVERMITTLERS ERHÄLTLICH ALS REAKTIONSPRODUKT EINES DI- ODER POLYAMINS MIT α,β-UNGESÄTTIGTEN CARBONSÄUREDERIVATEN ZUR METALLOBERFLÄCHENBEHANDLUNG

(57) Abstract: The present invention relates to the use of an adhesion promoting organic compound comprising at least one tertiary amine group which in turn is bonded via a bridge-constituting divalent radical with the carbonyl carbon atom of an amide group, wherein the bridge-constituting divalent radical comprises two carbon atoms as bridge atoms, for anticorrosion pretreatment of metallic materials before painting. Aqueous compositions which generate conversion layers based on the elements Zr, Ti and/or Si are in accordance with the invention. The present invention further comprises a process for anticorrosion coating of components at least partly manufactured from metallic materials comprising a pretreatment using acidic aqueous compositions according to the invention and subsequent painting. In a further aspect the invention relates to a metallic substrate having a mixed organic/inorganic coating consisting of oxides, hydroxides and/or oxyfluorides of the elements Zr, Ti und/or Si and of the adhesion promoting organic compounds.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung einer haftvermittelnden organischen Verbindungen, die mindestens eine tertiäre Amin-Gruppe aufweist, die wiederum über einen brückenkonstituierenden divalenten Rest mit dem Carbonyl-Kohlenstoffatom einer Amid-Gruppe verbunden ist, wobei der brückenkonstituierende divalente Rest zwei Kohlenstoffatome als Brückenatome aufweist, zur korrosionsschützenden Vorbehandlung metallischer Werkstoffe vor einer Lackierung. Erfindungsgemäß sind dabei solche wässrigen Zusammensetzungen, die Konversionsschichten auf Basis der Elemente Zr, Ti und/oder Si erzeugen. Des Weiteren umfasst die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur korrosionsschützenden Beschichtung von zumindest teilweise aus metallischen Werkstoffen gefertigten Bauteilen umfassend eine Vorbehandlung unter Verwendung erfindungsgemäßer saurer wässriger Zusammensetzungen und eine nachfolgende Lackierung. In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung ein metallisches Substrat mit einer gemischt organischanorganischen Beschichtung bestehend aus Oxiden, Hydroxiden und/oder Oxyfluoriden der Elemente Zr, Ti und/oder Si und der haftvermittelnden organischen Verbindungen.

WO 2018/036806 A1

Verwendung eines Haftvermittlers erhältlich als Reaktionsprodukt eines Di- oder Polyamins mit α,β-ungesättigten Carbonsäurederivaten zur Metalloberflächenbehandlung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung einer haftvermittelnden organischen Verbindungen, die mindestens eine tertiäre Amin-Gruppe aufweist, die wiederum über einen brückenkonstituierenden divalenten Rest mit dem Carbonyl-Kohlenstoffatom einer Amid-Gruppe verbunden ist, wobei der brückenkonstituierende divalente Rest zwei Kohlenstoffatome als Brückenatome aufweist, zur korrosionsschützenden Vorbehandlung metallischer Werkstoffe vor einer Lackierung. Erfindungsgemäß sind dabei solche wässrigen Zusammensetzungen, die Konversionsschichten auf Basis der Elemente Zr, Ti und/oder Si erzeugen. Des Weiteren umfasst die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur korrosionsschützenden Beschichtung von zumindest teilweise aus metallischen Werkstoffen gefertigten Bauteilen umfassend eine Vorbehandlung unter Verwendung erfindungsgemäßer saurer wässriger Zusammensetzungen und eine nachfolgende Lackierung. In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung ein metallisches Substrat mit einer gemischt organisch-anorganischen Beschichtung bestehend aus Oxiden, Hydroxiden und/oder Oxyfluoriden der Elemente Zr, Ti und/oder Si und der haftvermittelnden organischen Verbindungen.

Die Konversionsbehandlung metallischer Oberflächen zur Bereitstellung eines vor Korrosion schützenden Überzuges auf Basis wässriger Zusammensetzungen enthaltend wasserlösliche Verbindungen der Elemente Zr, Ti und/oder Si ist ein in der Patentliteratur extensiv beschriebenes technisches Gebiet. Zur Verbesserung der Eigenschaftsprofils derartiger Konversionsbehandlungen hinsichtlich Korrosionsschutz und Vermittlung einer hinreichenden Lackhaftung sind vielfältige Varianten einer solchen Metallvorbehandlung bekannt, die entweder auf eine Additivierung der die Konversion der Metalloberflächen durch einen Beizangriff bewirkenden Agentien oder auf einen mehrstufige Konditionierung der Metalloberfläche abzielen. Insbesondere werden häufig organische Verbindungen additiviert oder in einem der Konversionsbehandlung nachfolgenden Verfahrensschritt aufgebracht, die die Funktion eines Haftvermittlers übernehmen sollen und zu diesem Zweck bestimmte chemische Funktionalitäten aufweisen, die eine chemische Wechselwirkung mit den organischen Bestandteilen der Lackbeschichtung in Aussicht stellen.

Diesbezüglich lehrt die EP 1 433 877 A1 die Additivierung einer chromfreien sauren wässrigen Zusammensetzung auf Basis der Elemente Zr, Ti und/oder Hf zur Konversionsschichtausbildung mit Aminosilanen, während die EP 1 433 878 B1 eine Additivierung mit Isocyanat-modifizierten Epoxid-Verbindungen vorschlägt und die EP 1 455 002 A1 wiederum in einem Aspekt die positive Wirkung von Polymeren auf Basis von Vinyl-und Allylaminen für die Korrosionsschutzwirkung herausstellt.

Ganz allgemein beschreibt die DE 100 05 113 A1 die positive Wirkung von Homo- und/oder Copolymere von Vinylpyrrolidon, insbesondere von Copolymeren von Vinylpyrrolidon mit zusätzlichen Caprolactam-Gruppen, in der Behandlung von blanken Metalloberflächen für eine nachfolgende Lackierung.

Gegenüber diesem Stand der Technik bestand die Aufgabe, die korrosionsschützenden Eigenschaften von Konversionsschichten auf verschiedenen Metallsubstraten erhältlich durch Vorbehandeln mit Zusammensetzungen wasserlöslicher Verbindungen der Elemente Zr, Ti und/oder Si weiter zu vereinheitlichen und insbesondere auf den Stahloberflächen zu verbessern. Hierbei sollen insbesondere die durchschnittlichen Unterwanderungswerte in der korrosiven Delamination nach Lackschichtaufbau verbessert werden. Weiterhin soll bei identischen Verfahrensbedingungen eine geringe Varianz in der Konversionsschicht resultieren, also verfahrenstechnisch eine reproduzierbare Umwandlung der Metalloberfläche erzielt werden können. Des Weiteren ist eine höhere Toleranz gegenüber erhöhten Behandlungszeiten, wie sie beispielsweise beim zeitweisen Anlagenstillstand einer Vorbehandlungslinie trotz Automatisierung zu Wartungszwecken oder fertigungsbedingt regelmäßig auftritt, wünschenswert. In üblichen Vorbehandlungsbädern, die eine Konversion der Metalloberflächen auf Basis der Elemente Zr, Ti und/oder Si bewirken, tritt bei längerer Exposition im Vorbehandlungsbad trotz erhöhter Schichtauflage eine Verschlechterung der Korrosionsschutzeigenschaften ein. Hinsichtlich der Anwendung auf verschiedenen Metallsubstraten ist insbesondere eine optimale Korrosionsschutzwirkung von solchen Verbundkonstruktionen mittels einer entsprechenden nasschemischen Vorbehandlung erwünscht, die neben Oberflächen des Werkstoffes Eisen und/oder Stahl auch Oberflächen zumindest eines der Werkstoffe Zink, verzinkter Stahl und/oder Aluminium aufweisen.

Diese Aufgabe wird in einem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung gelöst durch eine saure wässrige Zusammensetzung zur korrosionsschützenden Vorbehandlung von Metalloberflächen enthaltend

(A) mindestens eine wasserlösliche Verbindung der Elemente Zr, Ti und/oder Si;

(B) mindestens eine Quelle für Fluorid-Ionen; und

(C) mindestens einen Haftvermittler, der eine organische Verbindung mit mindestens einer tertiären Amin-Gruppe darstellt, die über einen brückenkonstituierenden divalenten Rest mit dem Carbonyl-Kohlenstoffatom einer Amid-Gruppe verbunden ist, wobei der brückenkonstituierende divalente Rest zwei Kohlenstoffatome als Brückenatome aufweist.

Eine Verbindung der Elemente Zr, Ti und/oder Si gemäß Komponente (A) ist wasserlöslich, wenn ihre Löslichkeit in entionisiertem Wasser (κ<1µScm^{-1}) bei 20 °C mindestens 0,001 Gew.-% beträgt.

Sämtliche im Folgenden aufgeführten relativen Gewichtsanteile in „g/kg“ beziehen sich wenn nicht ausdrücklich eine andere Bezugsgröße angegeben ist, auf die erfindungsgemäße saure wässrige Zusammensetzung.

Im ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung ist eine zur Ausbildung einer Konversionsschicht ausreichende Menge an Wirkkomponenten in der sauren wässrigen Zusammensetzung sicherlich dann enthalten, wenn zumindest eines der Elemente Zr, Ti oder Si in Form von Verbindungen gemäß Komponente (A) mit zumindest 0,005 g/kg berechnet als Zr enthalten ist, so dass ein solcher Mindestanteil bevorzugt ist. In diesem Zusammenhang bevorzugt ist weiterhin ein Gesamtanteil an Verbindungen gemäß Komponente (A) von mindestens 0,01 g/kg, bevorzugt von mindestens 0,03 g/kg, insbesondere bevorzugt von mindestens 0,05 g/kg berechnet als Zr.

Aus wirtschaftlichen Überlegungen heraus ist es weiterhin vorteilhaft, wenn der Gesamtanteil von Verbindungen gemäß Komponente (A) bezogen auf die Elemente Zr, Ti und Si vorzugsweise nicht größer als 1 g/kg ist, besonders bevorzugt nicht größer als 0,5 g/kg, insbesondere bevorzugt nicht größer als 0,3 g/kg ist, da höhere Gehalte üblicherweise die

korrosionsschützenden Eigenschaften der Konversionsschicht nicht weiter verbessern, aber aufgrund der höheren Abscheidekinetik die Kontrolle des Schichtauflage bezüglich dieser Elemente erschweren.

Geeignete Vertreter der wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr, Ti oder Si gemäß Komponente (A) sind Verbindungen, die in wässriger Lösung in Anionen von Fluorokomplexen dissozieren. Solche bevorzugten Verbindungen sind beispielsweise H_2ZrF_6, K_2ZrF_6, Na_2ZrF_6 und $(NH_4)_2ZrF_6$ und die analogen Titan- und Silizium-Verbindungen. Auch fluorfreie Verbindungen der Elemente Zr, Ti oder Si, insbesondere der Elemente Zr oder Ti, können als wasserlösliche Verbindungen erfindungsgemäß eingesetzt werden, beispielsweise $(NH_4)_2Zr(OH)_2(CO_3)_2$ oder $TiO(SO_4)$ oder Silane mit zumindest einer kovalenten Si-O Bindung.

Weiterhin enthält eine erfindungsgemäße saure Zusammensetzung eine Quelle für Fluorid-Ionen, die erforderlich ist für eine homogene und reproduzierbare Umwandlung der Metalloberflächen in eine korrosionsschützende Beschichtung. Als Quelle für Fluorid-Ionen ist jede anorganische Verbindung geeignet, die in Wasser gelöst oder dispergiert Fluorid-Ionen freizusetzen vermag. Eine bevorzugte Quelle für Fluorid-Ionen sind komplexe oder einfache Fluoriden. Unter einfachen Fluoriden versteht der Fachmann Fluorwasserstoffsäure sowie deren Salze wie Alkalifluoride, Ammoniumfluorid oder Ammoniumbifluorid, während komplexe Fluoride erfindungsgemäß Koordinationsverbindungen darstellen, in denen Fluoride als Liganden eines oder mehrerer Zentralatome koordiniert vorliegen. Demgemäß sind bevorzugte Vertreter der komplexen Fluoride, die zuvor genannten Fluor-haltigen Komplexverbindungen der Elemente Zr, Ti oder Si.

Der Anteil an Komponenten (B), die eine Quelle für Fluorid-Ionen darstellen, ist in der sauren wässrigen Zusammensetzung bevorzugt mindestens so groß, dass eine Menge an freiem Fluorid von zumindest 0,005 g/kg, vorzugsweise von mindestens 0,01 g/kg, jedoch vorzugsweise von nicht mehr als 0,4 g/kg, besonders bevorzugt von nicht mehr 0,1 g/kg in der sauren wässrigen Zusammensetzung resultiert. Der freie Fluorid-Gehalt wird mittels kalibrierter Fluorid-sensitiver Elektrode direkt in der sauren wässrigen Zusammensetzung bei 20 °C bestimmt.

Weiterhin ist für eine optimale Umwandlung einer Metalloberfläche, insbesondere solcher des Werkstoffes Eisen, durch In-Kontakt-Bringen mit einer erfindungsgemäßen sauren wässrigen Zusammensetzung bevorzugt, dass die Komponente (B) in einer solchen Menge enthalten ist, dass das molare Verhältnis von Gesamtfluorid-Gehalt zur Gesamtmenge der Komponenten (A) bezogen auf die Elemente Zr, Ti und Si größer als 4,5, vorzugsweise größer als 5,0, besonders bevorzugt größer als 5,5 ist. Der Gesamtfluorid-Anteil wird mit einer Fluorid-sensitiven Elektrode in einem TISAB gepufferten aliquoten Teil der sauren wässrigen Zusammensetzung bei 20 °C bestimmt (TISAB: „Total Ionic Strength Adjustment Buffer"), wobei das volumenbezogene Mischungsverhältnis von Puffer zum aliquoten Teil der sauren wässrigen Zusammensetzung 1 : 1 ist. Der TISAB Puffer wird hergestellt durch Auflösung von 58 g NaCl, 1 g Natriumcitrat und 50 ml Eisessig in 500 ml entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu Scm^{-1}$) und Einstellen eines pH-Wertes von 5,3 mittels 5 N NaOH sowie Auffüllen auf ein Gesamtvolumen von 1000 ml wiederum mit entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu Scm^{-1}$).

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die saure wässrige Zusammensetzung zur Beschleunigung der Umwandlung der Metalloberflächen, die mit der Zusammensetzung in Kontakt gebracht werden, zusätzlich mindestens eine wasserlösliche Verbindung (D), die eine Quelle für Kupfer-Ionen darstellt, vorzugsweise in Form eines wasserlöslichen Salzes, beispielsweise Kupfersulfat, Kupfernitrat und Kupferacetat. Die Anwesenheit von Kupfer-Ionen ist auch vorteilhaft für die korrosionsschützenden Eigenschaften der im Zuge der Umwandlung auf den Oberflächen der Metallwerkstoffe entstehenden Konversionsbeschichtung. Der Gehalt an Kupfer-Ionen aus wasserlöslichen Verbindungen (D) beträgt in der sauren wässrigen Zusammensetzung hierfür vorzugsweise mindestens 0,001 g/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,005 g/kg. Jedoch liegt der Gehalt an Kupfer-Ionen vorzugsweise nicht oberhalb von 0,1 g/kg, besonders bevorzugt nicht oberhalb von 0,05 g/kg, da anderenfalls die Abscheidung elementaren Kupfers gegenüber der Konversionsschichtbildung zu dominieren beginnt.

Weiterhin ist erfindungsgemäß für eine schnelle und reproduzierbare Umwandung der Metalloberflächen bevorzugt, wenn die saure wässrige Zusammensetzung zusätzlich mindestens eine wasserlösliche Verbindung (E) enthält, die ein Standardreduktionspotential bei pH 0 oberhalb von +0,6 V (SHE) aufweist, und vorzugsweise ausgewählt ist aus anorganischen Stickstoffverbindungen, besonders bevorzugt aus Salpetersäure und/oder Salpetriger Säure sowie deren Salze. Der Anteil an wasserlöslichen Verbindungen (E) liegt

zur Beschleunigung der Konversionsschichtbildung vorzugsweise bei zumindest 0,001 mol/L, vorzugsweise bei zumindest 0,01 mol/L, jedoch aus Gründen der Wirtschaftlichkeit vorzugsweise bei weniger als 0,2 mol/L.

Im Übrigen zeichnet sich das Verfahren durch seine hohe Toleranz gegenüber Zink-Ionen aus, die bei der Behandlung von verzinktem Stahl zwangsläufig im Vorbehandlungsbad anreichern. Es hat sich zudem gezeigt, dass die Anwesenheit von Zink-Ionen sich vorteilhaft auf den Konversionsschichtaufbau auswirkt, so dass in erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vorzugsweise als Komponente (F) zusätzlich Zink-Ionen enthalten sind, vorzugsweise zumindest 0,1 g/kg an Zink-Ionen, besonders bevorzugt zumindest 0,3 g/kg an Zink-Ionen, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 3 g/kg an Zink-Ionen.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen sauren wässrigen Zusammensetzung liegt vorzugsweise oberhalb von 3,0, besonders bevorzugt oberhalb von 3,5, insbesondere bevorzugt oberhalb von 4,0, jedoch vorzugsweise unterhalb von 5,5, besonders bevorzugt unterhalb von 5,0.

Für den in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthaltenen mindestens einen Haftvermittler gemäß Komponente (C) gilt, dass der brückenkonstituierende divalente Rest eine tertiäre Amin-Gruppe mit dem Carbonyl-Kohlenstoffatom einer Amid-Gruppe kovalent verbindet, wobei der brückenkonstituierende divalente Rest aus zwei Kohlenstoffatomen als Brückenatomen aufgebaut ist. Ein Brückenatom ist im Zusammenhang mit Verbindungen gemäß der Komponente (C) stets ein Atom, das Bestandteil der kürzesten Kette von kovalent gebundenen Atomen ist, die die tertiäre Amin-Gruppe mit dem Carbonyl-Kohlenstoffatom der Amid-Gruppe verbindet. Die Substitution der Brückenatome ist nicht auf bestimmte Reste eingeschränkt, jedoch sind die Brückenatome vorzugsweise unabhängig voneinander substituiert mit Resten ausgewählt aus Wasserstoff, verzweigten oder unverzweigten Aliphaten mit nicht mehr als 6 Kohlenstoffatomen, Alkylcarbonsäuren mit nicht mehr als 5 Kohlenstoffatomen oder mit solchen divalenten aliphatischen Resten mit zumindest 3, aber nicht mehr als 5 Kohlenstoffatomen substituiert vorliegen, die die beiden Brückenatome miteinander verbinden.

Die Anwesenheit der Haftvermittler nach Komponente (C) der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bewirkt neben der Verbesserung der Unterwanderungswerte insbesondere eine weitere Vereinheitlichung der Konversionsschichtausbildung auf verschiedenen metallischen Werkstoffen dahingehend, dass die korrosionsschützende Performanz über eine breite Applikationsdauer stabil bleibt und Defekte in der aufwachsenden Konversionsschicht durch lokale korrosive Auflösung derselben im beizenden Medium weitgehend kontrolliert werden können. Diese Eigenschaft, weniger anfällig für das „Überbeizen“ zu sein und damit eine höhere Toleranz hinsichtlich der Applikationsdauer aufzuweisen, ist zunächst verfahrenstechnisch interessant, da ein Anlagenstillstand in der Vorbehandlungslinie nicht dazu führt, dass die Karosserien, die einer deutlich längeren Behandlungszeit ausgesetzt waren, ausgeschleust werden müssen. Weiterhin ist die zuvor herausgestellte Eigenschaft der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, nicht zu überbeizen, auch bedeutend für Eröffnung eines geeigneten Zeitfensters in der Vorbehandlung von Bauteilen zusammengesetzt aus verschiedenen Werkstoffen in Verbundkonstruktion, da unterschiedliche Werkstoffe üblicherweise eine voneinander abweichende Mindestbehandlungszeit zur Einstellung eines optimalen Schichtgewichts aufweisen. Mit Hilfe der vorliegenden Zusammensetzungen kann nunmehr die Mindestbehandlungszeit jedes gängigen metallischen Werkstoffes erreicht werden, ohne dass ein anderer metallischer Werkstoff bereits „überbeizt“ wird und die Konversionsbeschichtung auf selbigen geschädigt wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthält der Haftvermittler gemäß Komponente (C) zusätzlich mindestens eine sekundäre Amin-Gruppe, die über zumindest einen brückenkonstituierenden divalenten Rest mit dem Carbonyl-Kohlenstoffatom einer Amid-Gruppe verbunden ist, wobei der brückenkonstituierende divalente Rest zwei Kohlenstoffatome als Brückenatome aufweist, die wiederum beliebig substituiert sein können, jedoch sind die Brückenatome vorzugsweise unabhängig voneinander substituiert mit Resten ausgewählt aus Wasserstoff, verzweigten oder unverzweigten Aliphaten mit nicht mehr als 6 Kohlenstoffatomen, Alkylcarbonsäuren mit nicht mehr als 5 Kohlenstoffatomen oder mit solchen divalenten aliphatischen Resten mit zumindest 3, aber nicht mehr als 5 Kohlenstoffatomen substituiert vorliegen, die die beiden Brückenatome miteinander verbinden.

Schließlich ist es für die Haftvermittlung zu nachträglich aufgebrachten Lacken vorteilhaft, wenn der Haftvermittler gemäß Komponente (C) in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zusätzlich mindestens eine primäre Amin-Gruppe aufweist.

Insgesamt hat sich als besonders vorteilhaft insbesondere für die Unterbindung der korrosiven Unterwanderung nach Lackschichtaufbau auf Eisenwerkstoffen wie Stahl erwiesen, wenn bezüglich der Gesamtheit der Haftvermittler gemäß Komponente (C) gilt, dass das molare Verhältnis der Gesamtanzahl an primären und sekundären Amin-Gruppen zur Anzahl an tertiären Amin-Gruppen kleiner als 5, vorzugsweise kleiner als 4, jedoch vorzugsweise größer als 0,75, insbesondere bevorzugt größer als 1 ist. Entsprechende Zusammensetzungen sind erfindungsgemäß bevorzugt, wobei die vorgenannte Bedingung vorzugsweise für solche erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erfüllt sein soll, für die zumindest ein Haftvermittler nach Komponente (C) enthalten ist, der sowohl zumindest eine primäre Amin-Gruppe als auch zumindest eine sekundäre Amin-Gruppe enthält, bei der die sekundäre Amin-Gruppe über zumindest einen brückenkonstituierenden divalenten Rest mit dem Carbonyl-Kohlenstoffatom einer Amid-Gruppe verbunden ist, wobei der brückenkonstituierende divalente Rest zwei Kohlenstoffatome als Brückenatome aufweist, und insbesondere für solche erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bevorzugt, für die der Anteil des zuvor beschriebenen Haftvermittlers bezogen auf die Komponente (C) mindestens 20 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 50 Gew.-%, beträgt.

Das molare Verhältnis der Gesamtzahl an primären und sekundären Amin-Gruppen zur Gesamtzahl der tertiären Amin-Gruppen ist erfindungsgemäß experimentell erhältlich aus der Differenz der Gesamtbasenzahl bestimmt in potentiometrischer Titration mittels Trifluormethansulfonsäure in Eisessig entsprechend der Einheitsmethode H-III 20a (98) der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft e.V. (DGF) und der Tertiär-Aminzahl gemessen mittels Essigsäureanhydrid-Methode entsprechend der DGF-Einheitsmethode H-III 20b (98) wiederum dividiert durch zuvor genannte Tertiär-Aminzahl, wobei alle Zahlenwerte bezogen sind auf Stickstoff in g pro 100g dergleichen Probe. Die Probe des Haftvermittlers (C) gemäß vorliegender Erfindung ist idealerweise der Substanz bzw. einer konzentrierten Darreichungsform des Haftvermittlers, die jedoch keine Wasser basierte Darreichungsform sein sollte, oder unmittelbar der Reaktionsmischung zur Herstellung desselben zu entnehmen.

Weiterhin hat sich herausgestellt, dass erfindungsgemäß solche Zusammensetzungen bevorzugt sind, in denen das Molekulargewicht des Haftvermittlers nach Komponente (C) oberhalb von 200 g/mol, vorzugsweise oberhalb von 400 g/mol, besonders bevorzugt oberhalb von 500 g/mol, liegt. Die hierüber verliehene Eigenschaft der Haftvermittler in hinreichender Menge auf der konversionsbehandelten Metalloberfläche immobilisiert zu sein, kann ebenfalls dadurch begünstigt werden, wenn die Gesamtheit aller in der sauren wässrigen Zusammensetzung enthaltenden Haftvermittler nach Komponente (C) eine gewichtsmittlere Molmasse oberhalb von 500 g/mol, vorzugsweise oberhalb von 1.000 g/mol, aufweist. Eine solche Gesamtheit ist daher erfindungsgemäß bevorzugt.

Die gewichtsmittlere Molmasse wird dabei über die mit Größenausschlusschromatographie mit konzentrationsabhängigem Brechungsindex-Detektor bei 30 °C experimentell festgestellte und gegen Polyethylenglykol-Standards kalibrierte Molmassenverteilungskurve einer Probe des Haftvermittlers (C) gemäß vorliegender Erfindung bestimmt. Die Probe ist idealerweise der Substanz bzw. einer konzentrierten Darreichungsform des Haftvermittlers, beispielsweise einem wässrigen Konzentrat desselben, oder unmittelbar der Reaktionsmischung zur Herstellung des Haftvermittlers (C) zu entnehmen. Die Auswertung der Molmassenmittelwerte erfolgt nach der Streifenmethode mit einer Kalibrierkurve der 3. Ordnung. Als Säulenmaterial eignet sich hydroxyliertes Polymethacrylat sowie als Eluent eine wässrige Lösung aus 0,2 mol/L Natriumchlorid, 0,02 mol/L Natriumhydroxid, 6,5 mmol/L Ammoniumhydroxyd.

Der in der sauren wässrigen Zusammensetzung einzusetzende Haftvermittler gemäß Komponente (C) kann aus der Reaktion eines Di- oder Polyamins mit einer α,β-ungesättigte Carbonsäure sowie dessen Ester und Amid hervorgehen. Die spontane und exotherme Reaktion verläuft dabei über mindestens eine Aza-Michael-Addition des Di- oder Polyamins an die α,β-ungesättigte Carbonsäure oder den α,β-ungesättigte Carbonsäureester oder das α,β-ungesättigte Carbonsäureamid. Höhermolekulare Haftvermittler gemäß Komponente (C) entstehen nach Amidierung der Carbonsäure, des Esters oder des Amids mit weiteren Di- oder Polyaminen über sich anschließende Aza-Michael-Additionen.

Demgemäß ist der Haftvermittler gemäß Komponente (C) der erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorzugsweise erhältlich durch Ein-Topf-Reaktion einer Menge eines oder mehrerer Di- und/oder Polyamine, vorzugsweise eines oder mehrerer Alkylendiamine mit

nicht mehr als 12 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt nicht mehr als 6 Kohlenstoffatomen, und/oder eines oder mehrerer Polyalkylenamine mit nicht mehr als 12 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt nicht mehr als 6 Kohlenstoffatomen zwischen benachbarten Amin-Gruppen, mit einer Menge einer oder mehrerer α,β-ungesättigter Carbonsäuren sowie deren Ester und Amide, vorzugsweise (Meth)acrylsäurealkylester, besonders bevorzugt (Meth)acrylsäuremethylester und/oder (Meth)acrylsäureethylester, insbesondere bevorzugt die jeweiligen Acrylsäurealkylester.

Bevorzugte Diamine für die zuvor beschriebene Ein-Topf-Reaktion sind 1,2-Xylylendiamin, 1,3-Xylylendiamin, 1,4- Xylylendiamin, 1,2-Diaminocyclohexan, 1,3-Diaminocyclohexan, 1,4-Diaminocyclohexan, Ethylendiamin, 1,3-Diaminopropan, 1,2-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,3-Diaminobutan, 1,2-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan, 1,4-Diaminopentan, 1,3-Diaminopentan, 1,2-Diaminopentan, 1,6-Diaminohexan, 1,5-Diaminohexan, 1,4-Diaminohexan, 1,3-Diaminohexan, 1,2-Diaminohexan, Isophorondiamin, Tetracyclodecandiamin, einschließlich ihrer sekundären Amine, die jeweils unabhängig voneinander mit nicht mehr als 6 Kohlenstoffatomen Alkyl-substituiert sind, Piperazin.

Weitere erfindungsgemäße Diamine sind amin-terminierte Polyethylen- bzw. Polypropylenoxide sowie amin-terminierte Copolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid jeweils kommerziell erhältlich in den Produktserien Jeffamine® D, Jeffamine® ED und Jeffamine® DER und Jeffamine® THF der Fa. Huntsmen.

Bevorzugte Polyamine für die zuvor beschriebene Ein-Topf-Reaktion sind Spermidin, Spermin, Dipropylentriamin, Diethylentriamin, Tripropylentetramin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Hexaethylenheptamin, 1-(2-Aminoethyl)piperazin, 1-Aminoethylpiperazyldiethylentriaramin, 1-Aminoethylpiperazyltriethylentetramin, Aminoethylpropylendiamin, 1,4-Bis(2-aminoethyl)piperazine, 1,4-Bis(3-aminopropyl)piperazin und die Polyethylen- und Polypropylenimine einschließlich der vorgenannten Polyamine, bei denen zumindest eine endständigen Amino-Gruppen mit nicht mehr als 6 Kohlenstoffatomen einfach Alkyl-substituiert vorliegt.

Weitere erfindungsgemäße Polyamine sind amin-terminierte Polyethylen- bzw. Polypropylenoxide sowie amin-terminierte Copolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid

jeweils kommerziell erhältlich in den Produktserien Jeffamine® T und Jeffamine® THF der Fa. Huntsmen.

Die aus einer solchen Ein-Topf-Reaktion hervorgehende Reaktionsmischung kann unmittelbar einer sauren wässrigen Zusammensetzung enthaltend die Komponenten (A) und (B) zur Bereitstellung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung hinzugegeben werden. Die Ein-Topf-Reaktion wird vorzugsweise „in Substanz“ durchgeführt, so dass der Anteil anderer Komponenten als Di- und Polyaminen sowie α,β-ungesättigten Carbonsäuren sowie deren Ester und Amide vorzugsweise unterhalb von 10 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb von 1 Gew.-% liegt. Weiterhin ist für die Bereitstellung besonders effektiver Haftvermittler gemäß Komponente (C) der erfindungsgemäßen Zusammensetzung bevorzugt, dass die Menge der Di- und/oder Polyamine vorgelegt ist und die Menge von α,β-ungesättigten Carbonsäuren, α,β-ungesättigten Carbonsäureestern und/oder α,β-ungesättigten Carbonsäureamiden portionsweise hinzugegeben wird, während die Reaktionstemperatur vorzugsweise 120 °C, besonders bevorzugt 100 °C, insbesondere bevorzugt 80 °C nicht überschreitet.

Nach der portionsweisen Zugabe des Eduktes ist zum weiteren Polymeraufbau der Reaktionsprodukte eine sich anschließende Kondensationsphase vorteilhaft, in der die Reaktionsmischung für eine vorgegebene Dauer zunächst erhöhter Temperatur im massedichten System, beispielsweise unter Rückfluss, ausgesetzt wird und unmittelbar anschließend flüchtige Kondensationsprodukte durch Destillation aus der Reaktionsmischung zumindest teilweise entfernt werden, insoweit α,β-ungesättigte Carbonsäureester als Edukt portionsweise hinzugeben sind, vorzugsweise in einer solchen Menge, die mindestens 80% der in der Reaktionsmischung verfügbaren Esteralkohole entspricht. Der Destillation kann sich wiederum eine Phase erhöhter Temperatur im massedichten System anschließen, mit deren Beendigung die Kondensationsphase abgeschlossen ist.

Der portionsweisen Zugabe des Eduktes zur Menge des vorgelegten Di- und/oder Polyamins zur Bereitstellung eines Haftvermittlers (C) schließt sich demnach vorzugsweise eine solche Kondensationsphase an, bei der eine Temperatur oberhalb der jeweils zuvor vorherrschenden Reaktionstemperatur eingestellt wird, die jedoch vorzugsweise nicht

oberhalb von 200 °C, besonders bevorzugt nicht oberhalb von 180 °C liegt. Die Destillation kann bevorzugt auch unter vermindertem Druck erfolgen.

Auch das umgekehrte Verfahren zur Bereitstellung des Haftvermittlers gemäß Komponente (C), bei dem also die Menge an α,β-ungesättigten Carbonsäuren, α,β-ungesättigten Carbonsäureestern und/oder α,β-ungesättigten Carbonsäureamiden vorgelegt ist und die Menge der Di- und/oder Polyamine portionsweise hinzugegeben wird, ist möglich. Die Vorlage der Menge an Di- und/oder Polyaminen für die Formulierung erfindungsgemäßer Zusammensetzungen ist aber bevorzugt.

Wie bereits angeführt, ist es vorteilhaft für die Unterdrückung der korrosiven Enthaftung von Lackschichten auf Eisenwerkstoffen wie Stahl, wenn ein bestimmtes Verhältnis von primären und sekundären Aminen zu tertiären Aminen im Haftvermittler gemäß Komponente (C) einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung eingestellt ist. Ein solches Verhältnis kann auch über das molare Verhältnis der Reaktanden der Ein-Topf-Reaktion eingestellt werden.

Diesbezüglich sind die Haftvermittler gemäß Komponente (C) zur Bereitstellung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung bei Vorlage der der Menge der Di- und/oder Polyamine vorzugsweise dadurch erhältlich, dass für die Mengen der in der Ein-Topf-Reaktion zusammengebrachten Reaktanden gilt, dass das molare Verhältnis der Di- und/oder Polyamine zu α,β-ungesättigten Carbonsäuren sowie deren Estern und Amiden nicht größer als 2, vorzugsweise nicht größer als 1,5, besonders bevorzugt nicht größer als 1,2, insbesondere bevorzugt nicht größer 1,0 jedoch vorzugsweise nicht kleiner als 0,5, besonders bevorzugt nicht kleiner als 0,6, insbesondere bevorzugt nicht kleiner als 0,7 ist.

In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung sind vorzugsweise mindestens 0,005 g/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,01 g/kg, insbesondere bevorzugt mindestens 0,05 g/kg, jedoch vorzugsweise weniger als 5 g/kg, besonders bevorzugt weniger als 1 g/kg, insbesondere bevorzugt weniger als 0,5 g/kg an organischen Verbindungen enthalten sind, die Haftvermittler gemäß Komponente (C) sind.

Während die bevorzugte Mindestmenge von 0,005 g/kg an Komponente (C) eine untere Grenze darstellt, unterhalb der die Reproduzierbarkeit des positiven Effekts auf die

Unterbindung der korrosiven Delamination von nachträglich aufgebrachten Lackschichten stark einbüßt, ist die Angabe einer Obergrenze im Wesentlichen wirtschaftlich begründet, da oberhalb dieser Werte die Eigenschaften nicht verbessert werden und allenfalls die Applikation der sauren wässrigen Zusammensetzung zur Ausbildung einer Primerbeschichtung führt, als dass lediglich eine Konversion der Metalloberflächen in geringer Schichtauflage (<1 µm) realisiert wird.

Eine größere Bedeutung als die absolute Menge der Komponente (C) hat ihr relativer Anteil bezogen auf die enthaltene Menge an Komponenten (A), da hierüber die Balance zwischen organischen und anorganischen Anteil der Konversionsschicht mitbestimmt wird. Es hat sich in diesem Zusammenhang als vorteilhaft für die Unterbindung der korrosiven Delamination von nachträglich aufgebrachten Lackschichten und die Ausbildung homogener Konversionsschichten erwiesen, wenn das Gewichtsverhältnis der Komponente (A) berechnet als Zr zur Komponente (C) nicht kleiner als 0,2, vorzugsweise nicht kleiner als 0,5 ist, jedoch vorzugsweise nicht größer als 10, besonders bevorzugt nicht größer als 5 ist. Entsprechende saure wässrige Zusammensetzungen sind daher erfindungsgemäß bevorzugt.

Die erfindungsgemäße saure wässrige Zusammensetzung kann weitere organische Verbindungen, insbesondere Polymere und Copolymere enthalten, die dem Fachmann auf dem Gebiet der Oberflächenbehandlung zur Verbesserung der Eigenschaften der Konversionsschicht bekannt sind. Derartige Verbindungen können beispielhaft wasserlösliche oder wasserdispergierbare Acrylate, Epoxide, Urethane oder Copolymere von Olefinen und α,β-ungesättigten Carbonsäuren oder deren Ester, sowie Copolymere von Vinylphosphonsäure mit ungesättigten Monomeren, Polyvinylalkohole oder Polyalkylenimine sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Anteil an organischen Verbindungen, die keine Haftvermittler gemäß Komponente (C) sind, mit einer gewichtsmittleren Molmasse oberhalb von 500 g/mol jedoch geringer ist als 1 g/kg, vorzugsweise geringer ist als 0,2 g/kg, besonders bevorzugt geringer ist als 0,1 g/kg, insbesondere bevorzugt geringer ist als 0,01 g/kg. Damit ist sichergestellt, dass der positive Einfluss der organischen Verbindungen (C) auf den Konversionsschichtaufbau dominierend bleibt und nicht durch Wechselwirkung mit anderen organischen Verbindungen zunichte gemacht wird.

In einer für die Ausbildung einer passivierenden Konversionsschicht auf verschiedenen miteinander verbundenen metallischen Werkstoffen besonders geeigneten und daher bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung

A) mindestens 0,005 g/kg berechnet als Zr an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr, Ti und/oder Si;

(B) mindestens eine Quelle für Fluorid-Ionen;

(C) mindestens 0,005 g/kg, vorzugsweise mindestens 0,01 g/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,05 g/kg, jedoch vorzugsweise weniger als 5 g/kg, besonders bevorzugt weniger als 1 g/kg an Haftvermittlern, die jeweils eine organische Verbindung mit mindestens einer tertiären Amin-Gruppe darstellen, die jeweils über einen brückenkonstituierenden divalenten Rest mit dem Carbonyl-Kohlenstoffatom einer Amid-Gruppe verbunden sind, wobei der brückenkonstituierende divalente Rest zwei Kohlenstoffatome als Brückenatome aufweist, vorzugsweise erhältlich durch Ein-Topf-Reaktion einer Menge eines oder mehrerer Di- und/oder Polyamine, vorzugsweise eines oder mehrerer Alkylendiamine mit nicht mehr als 12 Kohlenstoffatomen und/oder eines oder mehrerer Polyalkylenamine mit nicht mehr als 12 Kohlenstoffatomen zwischen benachbarten Amin-Gruppen mit einer Menge eines oder mehrerer (Meth)acrylsäurealkylester, vorzugsweise eines oder mehrerer (Meth)acrylsäuremethylester und/oder (Meth)acrylsäureethylester; und

(D) zusätzlich mindestens eine wasserlösliche Verbindung, die eine Quelle für Kupfer-Ionen darstellt, vorzugsweise in Form eines wasserlöslichen Salzes;

(E) mindestens eine wasserlösliche Verbindung enthält, die ein Standardreduktionspotential bei pH 0 oberhalb von +0,6 V (SHE) aufweist, und vorzugsweise ausgewählt ist aus anorganischen Stickstoffverbindungen, besonders bevorzugt aus Salpetersäure und/oder Salpetriger Säure sowie deren Salze; und

(F) zusätzlich eine Menge an Zink-Ionen, vorzugsweise zumindest 0,1 g/kg an Zink-Ionen;

wobei das Gewichtsverhältnis der Komponente (A) berechnet als Zr zur Komponente (C) nicht kleiner als 0,2, vorzugsweise nicht kleiner als 0,5 ist, jedoch vorzugsweise nicht größer als 10, besonders bevorzugt nicht größer als 5 ist, und

wobei vorzugsweise weniger als 1 g/kg, besonders bevorzugt weniger als 0,1 g/kg, insbesondere bevorzugt weniger als 0,01 g/kg an organischen Verbindungen mit einer

gewichtsmittleren Molmasse oberhalb von 500 g/mol, die keine Haftvermittler gemäß Komponente (C) darstellen, enthalten sind.

In einem zweiten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur korrosionsschützenden Beschichtung von zumindest teilweise aus metallischen Werkstoffen gefertigten Bauteilen, bei dem

i) zumindest ein Teil der Oberflächen des Bauteils, die von den metallischen Werkstoffen gebildet werden, mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung gemäß erstem Aspekt der vorliegenden Erfindung in Kontakt gebracht wird;

und anschließend

ii) zumindest ein Teil der Oberflächen des Bauteils, die von den metallischen Werkstoffen gebildet werden und im Schritt i) mit der sauren wässrigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht wurden, lackiert wird.

Die Bauteile, die im erfindungsgemäßen Verfahren behandelt werden, bestehen zumindest teilweise aus metallischen Werkstoffen. Ein metallischer Werkstoff im Sinne des zweiten Aspekts der vorliegenden Erfindung besteht zu mehr als 50 at.-% aus einem oder mehreren metallischen Elementen mit einem Standardreduktionspotential $Me^0 \rightarrow Me^{n+} + ne^-$ von nicht mehr als +0,2 V (SHE) und nicht weniger als -2,4 V (SHE). Derartige metallische Elemente sind die den Werkstoff konstituierenden Elemente und vorzugsweise ausgewählt aus Fe, Zn, Al, Mg, Sn oder Ni. Der metallische Werkstoff kann beliebige weitere metallische oder nichtmetallische Elemente enthalten.

Der metallische Werkstoff kann auch ein metallisch beschichtetes Substrat sein, insofern die metallische Beschichtung eine Schichtdicke von zumindest 1 µm aufweist und zumindest zu 50 at.-% aus den zuvor definierten konstituierenden Elementen besteht. Derartige Werkstoffe sind alle plattierten Eisenwerkstoffe wie elektrolytisch- oder schmelztauchverzinkter Stahl, vorzugsweise Plattierungen in Form von Zink (Z), Aluminium-Silizium (AS), Zink-Magnesium (ZM), Zink-Aluminium (ZA), Aluminium-Zink (AZ) oder Zink-Eisen (ZF).

Die gemäß vorliegender Erfindung behandelten Bauteile können alle beliebig geformten und ausgestalteten räumlichen Gebilde sein, die einem Fabrikationsprozess entstammen,

insbesondere auch Halbzeuge wie Bänder, Bleche, Stangen, Rohre, etc. und Verbundkonstruktionen zusammengefügt aus vorgenannten Halbzeugen, wobei die Halbzeuge vorzugsweise durch Kleben, Schweißen und/oder Bördeln zur Verbundkonstruktion miteinander verbunden sind.

Bevorzugte metallische Werkstoffe, für die eine Verbesserung der Eigenschaften der Konversionsschicht als Lackhaftgrund zu wirken deutlich zu Tage tritt, sind Eisenwerkstoffe, insbesondere Stahl. Auf den Oberflächen der Eisenwerkstoffe tritt eine signifikante Verbesserung des Korrosionsschutzes in der korrosiven Unterwanderung an Lackierdefekten auf.

Ein Eisenwerkstoff ist dadurch gekennzeichnet, dass sein Gehalt an Eisen mehr als 50 at.-% beträgt. Bevorzugte Eisenwerkstoffe sind Stahl, wobei als Stahl metallische Werkstoffe umfasst sind, deren Massenanteil an Eisen größer ist als der jedes anderen Elementes, und deren Kohlenstoffgehalt ohne Berücksichtigung von Carbiden kleiner als 2,06 Gew.-% ist.

Dementsprechend sind erfindungsgemäß Verfahren nach dem zweiten Aspekt bevorzugt bei denen das Bauteil entweder aus Eisenwerkstoffen besteht oder als Verbundkonstruktion mit weiteren metallischen Werkstoffen zumindest teilweise Oberflächen des Werkstoffes Eisen aufweist, wobei vorzugsweise mindestens 5 %, besonders bevorzugt mindestens 10 %, insbesondere bevorzugt mindestens 20 % der von metallischen Werkstoffen gebildeten Oberflächen des Bauteils in Verbundkonstruktion Oberflächen des Werkstoffes Eisen, vorzugsweise des Werkstoffes Stahl sind.

Weiterhin ist das Verfahren gemäß zweitem Aspekt der vorliegenden Erfindung insbesondere geeignet um die Oberflächen von Halbzeugen verschiedener metallischer Werkstoffe vorzubehandeln, die in Verbundkonstruktion so zusammengefügt sind, dass zumindest zwei voneinander verschiedene metallische Werkstoffe elektrisch miteinander verbunden sind, wobei vorzugsweise zumindest einer der elektrisch miteinander verbundenen metallischen Werkstoffe ein Eisenwerkstoff ist.

Im erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt im Schritt ii) vorzugsweise die Applikation einer organischen Beschichtung als Lackierung, speziell eines Pulverlackes oder Tauchlackes, der

wiederum vorzugsweise ein Elektrotauchlack, insbesondere bevorzugt ein kathodischer Elektrotauchlack ist. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform basiert der kathodische Elektrotauchlack auf einer wässrigen Dispersion eines Amin-modifizierten filmbildenden Polyepoxides, die vorzugsweise zusätzlich blockierte und/oder unblockierte Isocyanat-Gruppen enthaltende organische Verbindungen als Härter umfasst.

Die Elektrotauchlackierung folgt dabei vorzugsweise einem Spülschritt, jedoch besonders bevorzugt keinem Trocknungsschritt.

Ein Spülschritt dient erfindungsgemäß stets der Entfernung wasserlöslicher Rückstände, nicht fest anhaftender chemischer Verbindungen und loser Feststoffpartikel vom zu behandelnden Bauteil, die aus einem vorausgegangenem nasschemischen Behandlungsschritt mit dem auf dem Bauteil anhaftenden Nassfilm ausgeschleppt werden, mittels eines Wasser basierten Flüssigmediums. Das Wasser basierte Flüssigmedium enthält dabei keine chemischen Komponenten, die eine signifikante Oberflächenbelegung der aus metallischen Werkstoffen gefertigten Bauteile mit Nebengruppenelementen, Halbmetallelementen oder polymeren organischen Verbindungen bewirken. Eine solche signifikante Oberflächenbelegung liegt jedenfalls dann vor, wenn das Flüssigmedium der Spüle um zumindest 10 Milligramm pro Quadratmeter der gespülten Oberflächen, vorzugsweise um zumindest 1 Milligramm pro Quadratmeter der gespülten Oberflächen, an diesen Komponenten bezogen auf das jeweilige Element oder die jeweilige polymere organische Verbindung verarmt, ohne dass Zugewinne durch Überschleppung und Verluste durch Ausschleppung von auf dem Bauteil anhaftenden Nassfilmen berücksichtigt werden.

Ein Trocknungsschritt ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung jeder Verfahrensschritt, bei dem durch die Bereitstellung und Nutzung technischer Mittel die Trocknung des wässrigen, auf der Oberfläche des Bauteils anhaftenden Flüssigfilms beabsichtigt und nicht bloß zufällig bewirkt wird, insbesondere durch Zuführung thermischer Energie oder Aufprägen einer Luftströmung.

Weiterhin ist generell für den Fall, dass das Bauteil Oberflächen eines metallischen Werkstoffes aufweist, dessen konstituierendes Element Zink ist, beispielsweise verzinkter Stahl, bevorzugt, dass selbige Oberflächen mit einer dünnen amorphen Schicht enthaltend

Eisen beaufschlagt sind, so dass den Oberflächen dieser Werkstoffe eine ebenso wirksame Konversionsschichtbildung im Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens zuteilwird, wie sie für die Oberflächen der Werkstoffe Eisen und/oder Stahl üblicherweise festgestellt wird. Eine diesbezüglich besonders effektive Vereisenung der Oberflächen von Zink und/oder verzinkten Stahl wird in den Offenlegungsschriften WO 2011098322 A1 und WO 2008135478 A1 jeweils als nasschemisches Verfahren beschrieben, das in äquivalenter Weise unmittelbar vor der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrensschritt i) angewandt werden kann. Insofern ist es für erfindungsgemäße Verfahren, bei denen das Bauteil zumindest teilweise aus dem Werkstoff Zink zusammengesetzt ist, bevorzugt, dass die Oberflächen des Bauteils, die aus diesen Werkstoffen gefertigt sind, eine Eisenbelegung von zumindest 20 mg/m^2, jedoch vorzugsweise von nicht mehr als 150 mg/m^2 aufweisen.

In einem dritten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein lackiertes metallisches Substrat mit einer gemischt organisch-anorganischen Zwischenschicht bestehend aus Oxiden, Hydroxiden und/oder Oxyfluoriden der Elemente Zr, Ti und/oder Si und organischen Verbindungen, die mindestens eine tertiäre Amin-Gruppe aufweisen, die über einen brückenkonstituierenden divalenten Rest mit dem Carbonyl-Kohlenstoffatom einer Amid-Gruppe verbunden ist, wobei der brückenkonstituierende divalente Rest zwei Kohlenstoffatome als Brückenatome aufweist. Eine Zwischenbeschichtung im Kontext des dritten Aspekts der vorliegenden Erfindung liegt vor, wenn ausgehend vom metallischen Substrat besagte Zwischenschicht realisiert ist und unmittelbar darauf die Lackierung aufgebracht ist.

Bevorzugte Ausführungsformen der organischen Verbindungen im Kontext des dritten Aspekts der vorliegenden Erfindung, die mindestens eine tertiäre Amin-Gruppe aufweisen, die über einen brückenkonstituierenden divalenten Rest mit dem Carbonyl-Kohlenstoffatom einer Amid-Gruppe verbunden sind, wobei der brückenkonstituierende divalente Rest zwei Kohlenstoffatome als Brückenatome aufweist, sind identisch mit denjenigen organischen Verbindungen die als Haftvermittlern im Kontext des ersten Aspekts der vorliegenden Erfindung als bevorzugt herausgestellt sind.

In einem vierten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines Haftvermittlers ausgewählt aus organischen Verbindungen, die mindestens eine tertiäre Amin-Gruppe aufweisen, die über einen brückenkonstituierenden divalenten Rest mit dem

Carbonyl-Kohlenstoffatom einer Amid-Gruppe verbunden ist, wobei der brückenkonstituierende divalente Rest zwei Kohlenstoffatome als Brückenatome aufweist, wobei die organischen Verbindungen eine gewichtsmittlere Molmasse oberhalb von 500 g/mol aufweisen, für die Vorbehandlung von Metalloberflächen vor einer Lackierung.

Bevorzugte strukturelle Ausführungsformen der organischen Verbindungen, die einen Haftvermittler im Kontext des vierten Aspekts der vorliegenden Erfindung darstellen, sind identisch mit denjenigen, die im Kontext des ersten Aspekts der vorliegenden Erfindung bezüglich des Haftvermittlers als bevorzugt herausgestellt sind.

Ausführungsbeispiele:

Bleche unterschiedlicher metallischer Werkstoffe wurden entsprechend des folgenden Ablaufschemas gereinigt, vorbehandelt und elektrotauchlackiert.

A. Alkalische Entfettung bei pH 10,5:

1 Gew.-% BONDERITE ® C-AK 1561 (Fa. Henkel)

in entionisiertem Wasser (κ < 1 µScm^{-1});

Anwendung im Sprühen bei 60 °C für 180 Sekunden bei 1,5-2,0 bar

B. Spülschritt mit entionisiertem Wasser (κ < 1 µScm^{-1}) bei 20 °C

C. Alkalische Tauchreinigung bei pH 11,5-11,7:

4 Gew.-% BONDERITE ® C-AK 2011 (Fa. Henkel)

0,4 Gew.-% BONDERITE ® C-AD 1580 (Fa. Henkel)

in entionisiertem Wasser (κ < 1 µScm^{-1});

Anwendung im Tauchen bei 56 °C für 180 Sekunden

D. Spülschritt mit entionisiertem Wasser (κ < 1 µScm^{-1}) bei 20 °C

E. Konversionsbehandlung mit saurer wässrigen Zusammensetzung gemäß der Beispielrezepturen E1-E7 in Tabelle 2:

Anwendung im Tauchen bei 35 °C

F: Spülschritt mit entionisiertem Wasser (κ < 1 µScm^{-1}) bei 20 °C

G: Kathodische Elektrotauchlackierung (CathoGuard 800, Fa. BASF Coatings):

Schichtdicke von 20-22 µm nach Eintrocknen im Einbrennofen bei 180 °C für 35 Minuten

Herstellung eines wässrigen Konzentrats des Haftvermittlers C1:

210,34 Gewichtsteile 1,2-Diaminoethan wurden in einem Glaskolben mit Rührsystem vorgelegt. Anschließend wurden gemäß dem vorgesehenen molaren Verhältnis von 1:1 der Reaktanden 301,44 Gewichtsteile an Methylacrylat unter Rühren hinzugetropft. Die Innentemperatur stieg dabei an und wurde während des Hinzutropfens durch Anlegen einer äußeren Kühlung und Anpassen der Rate des Hinzutropfens auf 65 bis 70 C in der Reaktionsmischung gehalten.

Nach der Zugabe der Menge des Methylacrylats wurde die Kondensationsphase eingeleitet, indem innerhalb einer halben Stunde mit konstanter Aufheizrate auf eine Temperatur der Reaktionsmischung oberhalb von 120 C geheizt wurde, jedoch nur bis zu derjenigen Manteltemperatur, bei der unter den vorherrschenden Rückflussbedingungen die Ausbildung eines Kondensat deutlich sichtbar wurde (Initialtemperatur der Kondensation). Nach Erreichen der Initialtemperatur wurde die Manteltemperatur für weitere 90 Minuten unter Rückflussbedingungen aufrechterhalten. Während dieser Zeit sank die Temperatur der Reaktionsmischung bis auf ca. 90 C. Anschließend wurden die Rückflussbedingungen aufgehoben und in den Destillationsbetrieb gewechselt. Die Manteltemperatur wurde hierfür unter Entfernung des Methanols stufenweise bis auf 165 C erhöht und für 30 Minuten bei dieser Maximaltemperatur gehalten. Die gesamte Kondensationsphase dauerte 285 Minuten.

Sodann wurde die Reaktionsmischung auf 100 °C abgekühlt und unter kräftigem Rühren eine solche Menge an Wasser ($\kappa < 1 \mu Scm^{-1}$) hinzugefügt, dass ein 10 Gew.-%iges wässriges Konzentrat des jeweiligen Haftvermittlers erhalten wurde.

In der Tabelle 1 sind die Herstellbedingungen der übrigen Haftvermittler C2-C5 angegeben, auf deren Basis die aufgeführten Konzentrate C2-C5 erhalten, die Anwendungslösungen gemäß der Beispiele E1-E7 formuliert (siehe Tabelle 2) und Bleche aus kaltgewalztem Stahl (CRS), schmelztauchverzinktem Stahl (HDG) und Aluminium gemäß der oben definierten Prozessfolge vorbehandelt und elektrotauchlackiert wurden. Die Ergebnisse hinsichtlich des Korrosionsschutzes sind in Tabelle 3 gelistet.

Tab. 1 Herstellung wässriger Konzentrate enthaltend Haftvermittler C1-C5

	C1	C2	C3	C4	C5
Acrylat[1]	MA	EA	EA	EA	EA
Molverhältnis[2]	1	1	0,5	0,75	1,5
Dauer[3] / Minuten	285	325	325	335	290

1 Methylacrylat (MA); Ethylacrylat (EA): Initialtemperatur 140 °C

2 Ethylendiamin : Acrylat

3 Dauer der Kondensationsphase

Tab. 2 Anwendungslösungen zur Vorbehandlung gemäß Prozessschritt E

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7
Zr[1] / $mgkg^{-1}$	150	150	150	150	150	150	150
Haftvermittler[2]	-	C1	C2	C3	C4	C5	C1
Cu[3] / $mgkg^{-1}$	20	20	20	20	20	20	25
Zn[4] / $mgkg^{-1}$	600	600	600	600	600	600	600
NO_3 / $mgkg^{-1}$	6000	6000	6000	6000	6000	6000	6000
Fluorid[5] / $mgkg^{-1}$	25	25	25	25	25	25	25
pH-Wert	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,5
Dauer / Sekunden	180	180	180	180	180	180	600
Zr-Auflage[6] / mgm^{-2}	119	70	88	100	86	72	178
Cu-Auflage[7] / mg/m^{-2}	48	16	20	36	20	8	57

1 Quelle: H_2ZrF_6
2 jeweils 100 $mgkg^{-1}$
3 Quelle: $Cu(NO_3)_2$
4 Quelle: $Zn(NO_3)_2$
5 als freies Fluorid unmittelbar in Anwendungslösung bestimmt über ionenselektive Elektrode mit kalibrierter potentiometrischer Einstabmesskette (Fa. WTW, inoLab®, pH/IonLevel 3)
6, 7 bestimmt mittels Röntgenfluoroszenzanalysator (Fa. Thermo Fisher Scientific, Niton® XL3t 900)

Korrosionsschutzergebnisse:

Zunächst können auf allen Substraten im Vergleich zur Basisrezeptur E1 stets zumindest gleichwertige Korrosionsergebnisse erzielt werden. Deutlich wird die Verbesserung der Korrosionswerte durch die Anwesenheit der Haftvermittler C1-C5 auf dem Substrat CRS und dabei insbesondere für solche Haftvermittler, bei denen das Molverhältnis Acrylat zu Amin oberhalb von 0,5 und unterhalb von 1,5 liegt (E2, E3 und E5). Für diese erfindungsgemäßen Beispiele resultiert eine signifikante Verbesserung der korrosiven Enthaftung auf Stahl. Ebenfalls signifikant ist die Gewährleistung guter Haftungswerte auch nach vergleichsweise langer Vorbehandlung von 10 Minuten auf Stahl (E3 vs. E7).

Tab. 3 Korrosionsschutzergebnisse nach Lackschichtaufbau

Korrosive Delamination*
am Schnitt nach Auslagerung im Wechselklima-Test VW gemäß PV1210:

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7
auf CRS							
Korrosion / mm	1,2	0,9	0,8	1,6	0,7	1,4	1,1
Delamination / mm	3,5	0,9	0,8	2,6	0,7	1,4	1,3
Steinschlag	5,0	2,5	2,5	5,0	2,5	5,0	3,7
auf HDG							
Korrosion / mm	2,8	3,0	2,8	2,6	3,3	3,1	5,4
Delamination / mm	2,8	3,0	2,8	2,6	3,3	3,1	5,4
Steinschlag	5,0	5,0	5,0	4,8	5,0	5,0	4,5

Filiform-Test# nach Auslagerung gemäß DIN EN 3665:

Maximale Fadenlänge	1,0	1,5	0,6	1,0	0,9	0,9	1,2
Mittlere Fadenlänge	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

* Korrosion und Enthaftung gemäß DIN EN ISO 4628-8;
Steinschlag-Prüfung gemäß DIN EN ISO 20567-1

\# Fadenlängen in mm gemäß Daimler PAPP PWT 3002

Ansprüche

1. Saure wässrige Zusammensetzung zur korrosionsschützenden Vorbehandlung von Metalloberflächen enthaltend

   (A) mindestens eine wasserlösliche Verbindung der Elemente Zr, Ti und/oder Si;

   (B) mindestens eine Quelle für Fluorid-Ionen; und

   (C) mindestens einen Haftvermittler, der eine organische Verbindung mit mindestens einer tertiären Amin-Gruppe darstellt, die über einen brückenkonstituierenden divalenten Rest mit dem Carbonyl-Kohlenstoffatom einer Amid-Gruppe verbunden ist, wobei der brückenkonstituierende divalente Rest zwei Kohlenstoffatome als Brückenatome aufweist.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Haftvermittler gemäß Komponente (C) zusätzlich mindestens eine sekundäre Amin-Gruppe aufweist, die über zumindest einen brückenkonstituierenden divalenten Rest mit dem Carbonyl-Kohlenstoffatom einer Amid-Gruppe verbunden ist, wobei der brückenkonstituierende divalente Rest zwei Kohlenstoffatome als Brückenatome aufweist.

3. Zusammensetzung nach einem oder beiden der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Haftvermittler gemäß Komponente (C) zusätzlich mindestens eine primäre Amin-Gruppe aufweist.

4. Zusammensetzung nach einem oder beiden der vorherigen Ansprüche 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass bezüglich der Gesamtheit der Haftvermittler gemäß Komponente (C) gilt, dass das molare Verhältnis der Gesamtanzahl an primären und sekundären Amin-Gruppen zur Anzahl an tertiären Amin-Gruppen kleiner als 5, vorzugsweise jedoch größer als 0,75 ist.

5. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenstoffatome des brückenkonstituierenden Restes

wiederum unabhängig voneinander substituiert sind mit Resten ausgewählt aus Wasserstoff, verzweigten oder unverzweigten Aliphaten mit nicht mehr als 6 Kohlenstoffatomen, Alkylcarbonsäuren mit nicht mehr als 5 Kohlenstoffatomen oder mit solchen divalenten aliphatischen Resten mit zumindest 3, aber nicht mehr als 5 Kohlenstoffatomen substituiert vorliegen, die die beiden Brückenatome miteinander verbinden.

6. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Molekulargewicht des Haftvermittlers nach Komponente (C) oberhalb von 200 g/mol, vorzugsweise oberhalb von 400 g/mol, besonders bevorzugt oberhalb von 500 g/mol, liegt.

7. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge aller in der Zusammensetzung enthaltenden Haftvermittler nach Komponente (C) eine gewichtsmittlere Molmasse oberhalb von 500 g/mol, vorzugsweise oberhalb von 1.000 g/mol, aufweist.

8. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Haftvermittler erhältlich ist durch Ein-Topf-Reaktion einer Menge eines oder mehrerer Di- und/oder Polyamine, vorzugsweise eines oder mehrerer Alkylendiamine mit nicht mehr als 12 Kohlenstoffatomen und/oder eines oder mehrerer Polyalkylenamine mit nicht mehr als 12 Kohlenstoffatomen zwischen benachbarten Amin-Gruppen mit einer Menge einer oder mehrerer α,β-ungesättigter Carbonsäuren sowie deren Ester und Amide, vorzugsweise (Meth)acrylsäurealkylester, besonders bevorzugt (Meth)acrylsäuremethylester und/oder (Meth)acrylsäureethylester. wobei vorzugsweise die Menge der Di- und/oder Polyamine vorgelegt ist und die Menge der α,β-ungesättigten Carbonsäureester portionsweise hinzugegeben wird.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis der Di- und/oder Polyamine zu α,β-ungesättigten Carbonsäuren sowie deren Estern und Amiden nicht größer als 2, vorzugsweise nicht größer als 1,5, besonders bevorzugt nicht größer als 1,2, insbesondere bevorzugt nicht größer als 1,

jedoch vorzugsweise nicht kleiner als 0,5, besonders bevorzugt nicht kleiner als 0,6, insbesondere bevorzugt nicht kleiner als 0,7 ist.

10. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (A) insgesamt mindestens 0,005 g/kg, vorzugsweise insgesamt mindestens 0,01 g/kg, besonders bevorzugt insgesamt mindestens 0,03 g/kg, insbesondere bevorzugt insgesamt mindestens 0,05 g/kg jedoch vorzugsweise insgesamt nicht mehr als 1 g/kg, besonders bevorzugt insgesamt nicht mehr als 0,5 g/kg an wasserlöslichen Verbindungen der Elemente Zr, Ti und/oder Si berechnet als Zr enthalten sind.

11. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (C) mindestens 0,005 g/kg, vorzugsweise mindestens 0,01 g/kg, besonders bevorzugt mindestens 0,05 g/kg, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 5 g/kg, besonders bevorzugt nicht mehr als 1 g/kg, insbesondere bevorzugt nicht mehr als 0,5 g/kg an organischen Verbindungen enthalten sind, die Haftvermittler gemäß Komponente (C) sind.

12. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis der Komponente (A) berechnet als Zr zur Komponente (C) nicht kleiner als 0,2, vorzugsweise nicht kleiner als 0,5 ist, jedoch vorzugsweise nicht größer als 10, besonders bevorzugt nicht größer als 5 ist.

13. Verfahren zur korrosionsschützenden Beschichtung von zumindest teilweise aus metallischen Werkstoffen gefertigten Bauteilen, bei dem

    i) zumindest ein Teil der Oberflächen des Bauteils, die von den metallischen Werkstoffen gebildet werden, mit einer wässrigen Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche 1 bis 13 in Kontakt gebracht wird; und anschließend

    ii) zumindest ein Teil der Oberflächen des Bauteils, die von den metallischen Werkstoffen gebildet werden und im Schritt i) mit der wässrigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht wurden, lackiert wird, vorzugsweise mittels kathodischer Elektrotauchlackierung, wobei der Elektrotauchlack

vorzugsweise auf einer wässrigen Dispersion eines Amin-modifizierten filmbildenden Polyepoxides basiert.

14. Lackiertes metallisches Substrat mit einer gemischt organisch-anorganischen Zwischenschicht bestehend aus Oxiden, Hydroxiden und/oder Oxyfluoriden der Elemente Zr, Ti und/oder Si und organischen Verbindungen, die mindestens eine tertiäre Amin-Gruppe aufweisen, die über einen brückenkonstituierenden divalenten Rest mit dem Carbonyl-Kohlenstoffatom einer Amid-Gruppe verbunden ist, wobei der brückenkonstituierende divalente Rest zwei Kohlenstoffatome als Brückenatome aufweist.

15. Verwendung eines Haftvermittlers ausgewählt aus organischen Verbindungen, die mindestens eine tertiäre Amin-Gruppe aufweisen, die über einen brückenkonstituierenden divalenten Rest mit dem Carbonyl-Kohlenstoffatom einer Amid-Gruppe verbunden ist, wobei der brückenkonstituierende divalente Rest zwei Kohlenstoffatome als Brückenatome aufweist, wobei die organischen Verbindungen eine gewichtsmittlere Molmasse oberhalb von 500 g/mol aufweisen, für die Vorbehandlung von Metalloberflächen vor einer Lackierung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/070018

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C23C22/36 C23C22/44 C23C22/50 C23C22/56
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C23C

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 102 127 767 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL) 20 July 2011 (2011-07-20)	1,3-15
A	paragraphs [0005] - [0011]; examples 1-6; table 1	2
Y	DE 101 64 671 A1 (BASF AG [DE]) 10 July 2003 (2003-07-10)	1,3-12, 15
A	paragraphs [0006] - [0052]	2
Y	DE 10 2008 053517 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 29 April 2010 (2010-04-29)	1,3-12, 15
A	paragraphs [0008] - [0050]	2
Y	DE 100 10 758 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 6 September 2001 (2001-09-06)	1,3-15
A	page 2, line 3 - page 7, line 32	2

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
24 October 2017	02/11/2017

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Panitz, J

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	S. Carlton Dickerman ET AL: "Addition of Ethylenediamine to Methyl Methacrylate and to Acrylonitrile. Reaction of the Adducts", , 31 March 1957 (1957-03-31), XP055417879, Retrieved from the Internet: URL:http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jo01354a008 [retrieved on 2017-10-23] the whole document	1-15
A	CATHERINE M. B. SANTINI ET AL: "Synthesis and bulk assembly behavior of linear-dendritic rod diblock copolymers", JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART A: POLYMER CHEMISTRY, vol. 42, no. 11, 30 April 2004 (2004-04-30), pages 2784-2814, XP055418287, ISSN: 0887-624X, DOI: 10.1002/pola.20156 page 2784 - page 2792; figures 2,3	1-15
A	ELISABETH ROSSEGGER ET AL: "Design Strategies for Functionalized Poly(2-oxazoline)s and Derived Materials", POLYMERS, MOLECULAR DIVERSITY PRESERVATION INTERNATIONAL (M DP I) AG, CH; THE INSTITUTION OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB, vol. 5, no. 3, 15 July 2013 (2013-07-15), pages 956-1011, XP002738496, ISSN: 2073-4360, DOI: 10.3390/POLYM5030956 Scheme 16; pages 993,994	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2017/070018

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 102127767 A	20-07-2011	NONE	
DE 10164671 A1	10-07-2003	AU 2002360089 A1	15-07-2003
		CA 2472120 A1	10-07-2003
		CN 1620523 A	25-05-2005
		DE 10164671 A1	10-07-2003
		EP 1461471 A2	29-09-2004
		JP 2005513275 A	12-05-2005
		KR 20040073527 A	19-08-2004
		MX PA04006294 A	04-10-2004
		US 2005126427 A1	16-06-2005
		WO 03056062 A2	10-07-2003
DE 102008053517 A1	29-04-2010	AU 2009309946 A1	06-05-2010
		BR PI0919831 A2	15-12-2015
		CA 2741729 A1	06-05-2010
		CN 102197161 A	21-09-2011
		DE 102008053517 A1	29-04-2010
		EP 2340319 A1	06-07-2011
		JP 5917149 B2	11-05-2016
		JP 2012506953 A	22-03-2012
		KR 20110086571 A	28-07-2011
		RU 2011121657 A	10-12-2012
		US 2011281120 A1	17-11-2011
		WO 2010049198 A1	06-05-2010
DE 10010758 A1	06-09-2001	AR 027596 A1	02-04-2003
		AU 5466601 A	17-09-2001
		BR 0108916 A	28-01-2003
		CA 2402007 A1	13-09-2001
		CN 1408031 A	02-04-2003
		DE 10010758 A1	06-09-2001
		EP 1266047 A1	18-12-2002
		ES 2210151 T3	01-07-2004
		JP 2003526013 A	02-09-2003
		JP 2009293129 A	17-12-2009
		MX PA02008122 A	29-11-2002
		US 2003150524 A1	14-08-2003
		WO 0166827 A1	13-09-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2017/070018

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C23C22/36 C23C22/44 C23C22/50 C23C22/56
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C23C

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	CN 102 127 767 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL) 20. Juli 2011 (2011-07-20)	1,3-15
A	Absätze [0005] - [0011]; Beispiele 1-6; Tabelle 1	2

Y	DE 101 64 671 A1 (BASF AG [DE]) 10. Juli 2003 (2003-07-10)	1,3-12, 15
A	Absätze [0006] - [0052]	2

Y	DE 10 2008 053517 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 29. April 2010 (2010-04-29)	1,3-12, 15
A	Absätze [0008] - [0050]	2

Y	DE 100 10 758 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 6. September 2001 (2001-09-06)	1,3-15
A	Seite 2, Zeile 3 - Seite 7, Zeile 32	2

	-/--	

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
24. Oktober 2017	02/11/2017

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

1

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	S. Carlton Dickerman ET AL: "Addition of Ethylenediamine to Methyl Methacrylate and to Acrylonitrile. Reaction of the Adducts", , 31. März 1957 (1957-03-31), XP055417879, Gefunden im Internet: URL:http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jo01354a008 [gefunden am 2017-10-23] das ganze Dokument	1-15
A	CATHERINE M. B. SANTINI ET AL: "Synthesis and bulk assembly behavior of linear-dendritic rod diblock copolymers", JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART A: POLYMER CHEMISTRY, Bd. 42, Nr. 11, 30. April 2004 (2004-04-30), Seiten 2784-2814, XP055418287, ISSN: 0887-624X, DOI: 10.1002/pola.20156 Seite 2784 - Seite 2792; Abbildungen 2,3	1-15
A	ELISABETH ROSSEGGER ET AL: "Design Strategies for Functionalized Poly(2-oxazoline)s and Derived Materials", POLYMERS, MOLECULAR DIVERSITY PRESERVATION INTERNATIONAL (M DP I) AG, CH; THE INSTITUTION OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB, Bd. 5, Nr. 3, 15. Juli 2013 (2013-07-15), Seiten 956-1011, XP002738496, ISSN: 2073-4360, DOI: 10.3390/POLYM5030956 Scheme 16; Seiten 993,994	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2017/070018

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CN 102127767 A	20-07-2011	KEINE	
DE 10164671 A1	10-07-2003	AU 2002360089 A1	15-07-2003
		CA 2472120 A1	10-07-2003
		CN 1620523 A	25-05-2005
		DE 10164671 A1	10-07-2003
		EP 1461471 A2	29-09-2004
		JP 2005513275 A	12-05-2005
		KR 20040073527 A	19-08-2004
		MX PA04006294 A	04-10-2004
		US 2005126427 A1	16-06-2005
		WO 03056062 A2	10-07-2003
DE 102008053517 A1	29-04-2010	AU 2009309946 A1	06-05-2010
		BR PI0919831 A2	15-12-2015
		CA 2741729 A1	06-05-2010
		CN 102197161 A	21-09-2011
		DE 102008053517 A1	29-04-2010
		EP 2340319 A1	06-07-2011
		JP 5917149 B2	11-05-2016
		JP 2012506953 A	22-03-2012
		KR 20110086571 A	28-07-2011
		RU 2011121657 A	10-12-2012
		US 2011281120 A1	17-11-2011
		WO 2010049198 A1	06-05-2010
DE 10010758 A1	06-09-2001	AR 027596 A1	02-04-2003
		AU 5466601 A	17-09-2001
		BR 0108916 A	28-01-2003
		CA 2402007 A1	13-09-2001
		CN 1408031 A	02-04-2003
		DE 10010758 A1	06-09-2001
		EP 1266047 A1	18-12-2002
		ES 2210151 T3	01-07-2004
		JP 2003526013 A	02-09-2003
		JP 2009293129 A	17-12-2009
		MX PA02008122 A	29-11-2002
		US 2003150524 A1	14-08-2003
		WO 0166827 A1	13-09-2001