

(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
21. Dezember 2006 (21.12.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/134118 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B05D 7/00 (2006.01) **C23C 22/48** (2006.01)
B05D 7/14 (2006.01)

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/063170

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Juni 2006 (13.06.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102005027633.4 14. Juni 2005 (14.06.2005) DE

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

(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): **WITTELER, Helmut** [DE/DE]; Im Höhnhausen 16, 67157 Wachenheim (DE). **GÖTHLICH, Alexander** [DE/DE]; Kalmitstr. 10, 68163 Mannheim (DE). **HEIDENFELDER, Thomas** [DE/DE]; Im Brühl 60, 67125 Dannstadt-Schauernheim (DE). **BERTKAU, Walter** [DE/DE]; Franz-Lappe-Str.13, 67069 Ludwigshafen (DE). **KLIPPEL, Frank** [DE/DE]; Diedesfelder Weg 61, 67067 Ludwigshafen (DE). **SCHORNICK, Gunnar** [DE/DE]; Dr.-Konrad-Adenauer-Str.8, 67271 Neuleiningen (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

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

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PAINTED, FLAT METALLIC MOULDED BODIES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON LACKIERTEN, FLÄCHENFÖRMIGEN, METALLISCHEN FORMKÖRPERN

(57) Abstract: The invention relates to flat moulded bodies which comprise at least one metallic layer, a conversion layer which is applied thereon and at least one painted layer. The invention also relates to a method for producing said type of moulded body, from flat, metal semi-finished products.

(57) Zusammenfassung: Flächenförmigen Formkörper, welche mindestens eine metallische Schicht, eine darauf aufgebrachte Konversionsschicht und mindestens eine Lackschicht umfassen sowie Verfahren zur Herstellung derartiger Formkörper, ausgehend von flächenförmigen, metallischen Halbzeugen.

WO 2006/134118 A1

Verfahren zum Herstellen von lackierten, flächenförmigen, metallischen Formkörpern

Beschreibung

- 5 Vorliegende Erfindung flächenförmigen Formkörpern, welche mindestens eine metallische Schicht, eine darauf aufgebraachte Konversionsschicht und mindestens eine Lackschicht umfassen sowie ein Verfahren zur Herstellung derartiger Formkörper ausgehend von flächenförmigen, metallischen Halbzeugen.
- 10 Zur Herstellung von dünnwandigen metallischen Formteilen aus Blechen wie beispielsweise Automobilteilen, Karosserieteilen, Geräteverkleidungen, Fassadenverkleidungen, Deckenverkleidungen oder Fensterprofilen werden als Rohmaterial heutzutage üblicherweise lange Metallbänder eingesetzt, die durch Heißwalzen und/oder Kaltwalzen von Metallblöcken hergestellt werden und zum Lagern und Transportieren zu
- 15 Rollen (sogenannten „Coils“) aufgewickelt werden. Zur Herstellung der Formteile werden die Metallbänder zerteilt und mittels geeigneter Techniken wie Stanzen, Bohren, Falzen, Profilieren und/oder Tiefziehen zu den gewünschten Formteilen ausgeformt. Größere Bauteile, wie beispielsweise Automobilkarosserien werden gegebenenfalls durch Verbinden mehrerer Einzelteile zusammengefügt.
- 20 Die genannten metallischen Bauteile müssen im Regelfalle gegen Korrosion geschützt werden. Die Korrosionsschutzbehandlung erfolgt üblicherweise in mehrstufigen Prozessen, und die Oberfläche behandelter metallischer Formteile weist mehrere verschiedene Schichten auf. Hierbei wird üblicherweise zunächst die eigentliche Korrosionsschutzschicht aufgebracht. Eine solche Schicht ist auch als „Passivierungsschicht“ oder „Konversionsschicht“ bekannt. Zur weiteren Vergütung können auf die Korrosionsschutzschichten weitere (Lack)schichten aufgebracht. Es kann sich dabei um eine Kombination mehrerer Lackschichten handeln, die jeweils unterschiedlichen Zwecken dienen. Sie dienen beispielsweise dazu, die Passivierungsschicht und das Metall vor
- 25 korrosiven Gasen und/oder Flüssigkeiten aber auch vor mechanischen Beschädigungen, wie beispielsweise Steinschlag zu schützen und natürlich auch ästhetischen Zwecken. Lackschichten sind üblicherweise deutlich dicker als Korrosionsschutzschichten. Typische Dicken reichen von 4 µm bis 400 µm.
- 30 Eine Korrosionsschutzbehandlung kann an verschiedenen Stellen des Herstellprozesses vorgenommen werden. Hierbei kann es sich sowohl um temporären Korrosionsschutz wie um permanenten Korrosionsschutz handeln. So kann beispielsweise nach Herstellen eines Formteils, also am ausgeformten Werkstück, eine Korrosionsschutzbehandlung durchgeführt werden, gefolgt von Lackierung des Werkstückes.
- 35
- 40 Ein temporärer Schutz wird beispielsweise nur zum Lagern oder Transportieren eines Metallbandes oder sonstigen metallischen Werkstückes aufgebracht und vor der endgültigen Verarbeitung wieder entfernt. Eine temporäre Beschichtung kann auch noch

anderen Zwecken dienen, beispielsweise die Verbesserung der Umformeigenschaften bei der Weiterverarbeitung, wie beispielsweise dem Tiefziehen.

Technisch und wirtschaftlich von besonderer Bedeutung sind verzinkte Oberflächen.

- 5 Der Korrosionsschutz des Zinks beruht darauf, dass es unedler ist als der metallische Werkstoff selbst und deshalb zunächst selbst korrodiert. Der metallische Werkstoff an sich bleibt unversehrt, solange er noch weitgehend mit Zink bedeckt ist. Weiterhin von Bedeutung sind Metallbänder aus Aluminium bzw. Aluminiumlegierungen. In Gegenwart von Luftsauerstoff bildet sich auf der Oberfläche von Zn oder Zn-Legierungen, Al
10 oder Al-Legierungen zunächst eine dünne Oxidschicht, die den korrosiven Angriff auf das darunter liegende Metall je nach den äußeren Bedingungen mehr oder weniger verlangsamt.

- Im Zuge einer zusätzlichen Korrosionsschutzbehandlung wird die metallische Oberfläche mit einer geeigneten Formulierung behandelt. Hierbei löst sich ein Teil des Metalles auf, und wird gleich darauf wieder in einen oxidischen Film auf der Metalloberfläche eingebaut wird. Dieser Film ähnelt dem ohnehin vorhandenen Oxidfilm, bietet aber einen stärkeren Schutz, teilweise darauf beruhend, weil er stärker haftend und dichter ist, als der Oxidfilm. Er wird üblicherweise als Passivierungsschicht bezeichnet. Er verbessert in der Regel auch die Haftung von auf dem Metall aufgetragenen Lackschichten.
15 Anstelle des Begriffs „Passivierungsschicht“ wird daher der Begriff „Konversionsschicht“ häufig synonym verwendet, manchmal auch der Begriff „Vorbehandlungsschicht“. Eine unmittelbar nach dem Verzinken auf Bandstahl aufgetragene Passivierungsschicht wird gelegentlich auch als „Nachbehandlungsschicht“ bezeichnet. Passivierungsschichten sind vergleichsweise dünn und weisen üblicherweise eine Dicke von
20 nicht mehr als 3 µm auf.

- Es ist bekannt, derartige Passivierungsschichten auf Zink- oder Aluminiumoberflächen durch Behandlung des zu schützenden Werkstücks mit wässrigen, sauren Lösungen zu erzeugen, die Chromate enthalten. Der Mechanismus einer derartigen Passivierung ist komplex. Unter anderem wird metallisches Zn oder Al aus der Oberfläche gelöst und fällt in Form von amorphen Zink-Chromoxiden bzw. Aluminium-Chromoxiden wieder aus. Die Schichten können aber auch noch Fremdionen und/oder weitere Komponenten aus der Behandlungslösung enthalten. Insbesondere ist es bei der Behandlung mit Chromsäure erwünscht, dass auch ein gewisser Anteil von Cr(VI) in die Passivierungsschicht eingebaut wird.
30
35

- Um die Behandlung mit Cr(VI)-Lösungen zu vermeiden, ist die Behandlungen mit sauren, wässrigen Cr(III)-Lösungen vorgeschlagen worden. Beispielhaft sei auf
40 US 4,384,902 oder WO/40208 verwiesen. Es gibt jedoch zunehmend Anwendungen, die völlig chromfreie Verfahren zum Passivieren erfordern, beispielsweise aufgrund gesetzlicher Vorschriften, die den Bau von Autos und Elektrogeräten betreffen, oder

aufgrund des Wunsches, den Kontakt von Lebensmitteln mit unerwünschten Schwermetallverbindungen zuverlässig auszuschließen. Zur Vermeidung des Einsatzes von Cr(VI) wie Cr(III) gewinnt daher der Einsatz von Polymeren zunehmend an Bedeutung. Ferner besteht aus toxikologischen und/oder ökologischen Gründen der Wunsch, auf

5 Cobalt, Flusssäure, Fluoride und Hexafluorometallate bei der Vorbehandlung von Metalloberflächen zu verzichten.

DE-A 195 16 765 offenbart ein chrom- und fluoridfreies Verfahren zur Erzeugung von Konversionsschichten auf metallischen Oberflächen aus Zn oder Al. Die zum Passivieren eingesetzte saure Lösung umfasst ein wasserlösliches Polymeres, Phosphorsäure

10 sowie Al-Chelatkomplexe. Optional können auch Polymere und Co(polymere) von (Meth)acrylsäure eingesetzt werden.

DE-A 197 54 108 offenbart ein chromfreies wässriges Korrosionsschutzmittel, welches

15 Hexafluoro-Anionen von Ti(IV) und/oder Zr(IV), Vanadiumionen, Cobaltionen und Phosphorsäure umfast. Optional können weiterhin noch verschiedene filmbildende Polymere zugegeben werden, darunter auch carboxylgruppenhaltige Copolymere wie Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymere.

WO 02/31064 offenbart ein Verfahren zum Beschichten eines metallischen Bandes, welches zunächst mit einer Korrosionsschutzschicht und/oder mit einer lackähnlichen polymerhaltigen Schicht überzogen wird, danach zu Bandabschnitten zerteilt, die beschichteten Bandabschnitte umgeformt und gefügt und danach mit einer Lackschicht beschichtet werden. Die lackähnliche Schicht kann auch direkt auf das Metall aufgebracht werden und wird durch Beschichten mit einer Formulierung welche Wasser, ein

20 wasserlösliches Polymer mit einer Säurezahl von 5 bis 200, eine feinteilige anorganische Verbindung sowie ein Gleitmittel und/oder Korrosionsinhibitor umfasst.

25

EP-A 752 453 und EP-A 846 733 offenbaren die Verwendung von Polysäuren wie Homo- oder Copolymeren von Doppelbindungen aufweisenden Carbonsäuren oder

30 Phosphonsäuren in Kombination mit Polymeren mit einer Glasübergangstemperatur von mehr als 100°C und/oder niedermolekularen Carbonsäuren für korrosionsschützende Haftsichten unter einer Lackierung unmittelbar auf einer Blechoberfläche. Ein Verfahren zum Herstellen von lackierten Formkörpern aus flächenförmigen Halbzeugen mit metallischer Oberfläche ist nicht offenbart.

35

WO 2004/74372 offenbart ein Verfahren zum Ausbilden einer Passivierungsschicht auf einer Metalloberfläche unter Verwendung von Copolymeren aus 50 bis 99,9 Gew. % (Meth)acrylsäure, 0,1 bis 50 Gew. % saureren Comonomeren sowie optional weiteren

40 Comonomeren. WO 2005/42801 offenbart ein im Wesentlichen chromfreies Verfahren zum Passivieren von metallischen Oberflächen unter Verwendung eines Polymers, welches mindestens 50 Gew. % (Meth)acrylsäureeinheiten umfasst. Die Passivie-

rungsschicht wird vernetzt. Beide Schriften offenbaren aber keine Verfahren zum Herstellen von lackierten Formkörpern aus flächenförmigen Halbzeugen mit metallischer Oberfläche.

- 5 Aufgabe der Erfindung war es, ein verbessertes, bevorzugt chromfreies Verfahren zum Herstellen lackierter, metallischer Formkörper ausgehend von flächenförmigen Halbzeug mit metallischer Oberfläche, wie beispielsweise Blechen oder Metallbändern bereit zu stellen. Das Verfahren sollte weiterhin bevorzugt fluoridfrei, nickelfrei und cobaltfrei sein

10

Dementsprechend wurde ein Verfahren zum Herstellen von lackierten, flächenförmigen, mindestens eine metallische Schicht umfassenden Formkörpern gefunden, bei dem man als Ausgangsmaterial mindestens ein flächenförmiges metallisches Halbzeug einsetzt und das Verfahren mindestens die folgenden Verfahrensschritte umfasst:

15

- I) Verarbeiten der metallischen Halbzeuge und/oder der gemäß (III) und/oder (IV) beschichteten Halbzeuge zu Formkörpern,
- II) Reinigen der metallischen Oberfläche,
- III) Aufbringen einer Konversionsschicht auf die metallische Oberfläche durch Be-
- 20 handeln der metallischen Oberfläche mit einer sauren, wässrigen Zubereitung Z1, sowie
- IV) Aufbringen von mindestens einer Lackschicht auf die mit der Konversionsschicht behandelte Oberfläche,

- 25 und wobei die saure Zubereitung Z1 mindestens ein wasserlösliches, mindestens zwei verschiedene säuregruppenhaltige Monomere enthaltendes Copolymer X umfasst, welches mindestens 0,6 mol Säuregruppen / 100 g aufweist, und wobei der pH-Wert der Formulierung nicht mehr als 5 und die Menge des Polymers 1 bis 40 Gew. %, bezogen auf die Menge aller Komponenten der Zubereitung, beträgt.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei dem wasserlöslichen Copolymer X um ein Copolymer X1, welches aus den folgenden monomeren Einheiten –jeweils bezogen auf die Menge aller in das Copolymer einpolymerisierten Monomere- aufgebaut ist:

35

- (A) 40 bis 99,9 Gew. % (Meth)acrylsäure,
- (B) 0,1 bis 60 Gew. % mindestens eines weiteren, von (A) verschiedenen-
- 40 monoethylenisch ungesättigten Monomers, welches eine oder mehrere saure Gruppen aufweist, sowie

- (C) optional 0 bis 30 Gew. % mindestens eines weiteren –von (A) und (B) verschiedenen- ethylenisch ungesättigten Monomers,

5 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wurden Formkörper gefunden, welche mindestens eine metallische Schicht, eine darauf aufgebrachte Konversionsschicht und mindestens eine Lackschicht umfassen, wobei die Konversionsschicht mindestens ein Polymer X umfasst.

Zu der Erfindung ist im Einzelnen das Folgende auszuführen:

10

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens werden lackierte, flächenförmige Formkörper erhalten, welche mindestens eine metallische Schicht umfassen. Sie umfassen weiterhin eine Konversionsschicht und mindestens eine Lackschicht.

- 15 Der Begriff „flächenförmig“ soll bedeuten, dass es sich um Formkörper handelt, deren Dicke erheblich geringer ist als die Ausdehnung in den anderen Dimensionen. In der Regel beträgt die Dicke der Formkörper weniger als 12 mm, bevorzugt weniger als 6 mm, besonders bevorzugt weniger als 4 mm und beispielsweise 0,25 bis 2 mm. Es kann sich sowohl um ebene Formkörper handeln, wie auch um nicht ebene Formkörper, welche beispielsweise gekrümmte Flächen, gerade oder gekrümmte Kanten oder
20 Ecken aufweisen können. Es kann sich auch um Hohlkörper oder Rohre und Profile handeln. Der Begriff „Dicke“ bezieht sich in diesen Fällen auf die Wandstärke.

- Bei derartigen Formkörpern handelt es sich insbesondere um solche, die zur Verkleidung, Verblendung oder Auskleidung verwendet werden können. Beispiele umfassen
25 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
30 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.

- Als Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren wird mindestens ein flächenförmiges metallisches Halbzeug eingesetzt. Der Begriff „Halbzeug“ steht in prinzipiell bekannter Art und Weise für vor- oder zubereitete Rohmaterialien für die Ferti-
40 gung, welche üblicherweise in größeren Abmessungen vorliegen. Im Regelfalle handelt

es sich hierbei um ausschließlich aus Metallen bestehendes Halbzeug. Es kann hierbei um ein einschichtiges Material handeln, oder aber auch um ein Material, bei dem mehrere Schichten verschiedener Metalle aufeinander folgen. Bevorzugt handelt es sich um flache Materialien wie Metallplatten, Metallbleche, Metallbänder oder Metallfolien.

- 5 Es kann sich aber auch um andere Profile handeln. Bevorzugt handelt es sich um Metallbleche oder Metallbänder und besonders bevorzugt um Metallbänder. In der Regel weisen die eingesetzten metallische Halbzeuge eine Dicke von nicht mehr als 10 mm, bevorzugt nicht mehr als 5 mm, besonders bevorzugt nicht mehr als 3 mm und beispielsweise nicht mehr als 2 mm auf.

10

Der Begriff „Metallisches Halbzeug“ soll auch Verbundmaterialien umfassen, welche mindestens eine metallische Oberfläche aufweisen, und bei denen mindestens eine metallische Schicht mit mindestens einer nichtmetallischen Schicht miteinander verbunden sind. Beispielsweise kann es sich um eine mit einer Kunststoffolie verbundenen Metallfolie handeln.

15

Bei den Metallen, insbesondere den Metallblechen oder -bändern, kann es sich beispielsweise um Eisen oder Stahl, Zink, Magnesium, Aluminium, Zinn, Kupfer oder um Legierungen dieser Metalle untereinander oder mit anderen Metallen handeln. Bei den

20

Bevorzugt handelt es sich um Materialien mit metallischen Oberflächen aus Zn oder Zn-Legierungen bzw. Al oder Al-Legierungen und Zinn. 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 Bandmetalles, insbesondere um Bänder aus elektrolytisch verzinktem oder heißverzinktem Stahl.

25

Der Begriff „verzinkt“ oder „aluminert“ umfasst selbstverständlich auch das Beschichten mit Zn- oder Al-Legierungen. Geeignete Legierungen zum Beschichten von Metallbändern 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, Mg, Pb, Fe, Mn, Co, Ni, Si, Mg, Sn, Cu oder Cd, bevorzugt Al und/oder Mg. Es kann sich auch um Al/Zn-Legierungen handeln, bei denen Al- und Zn in annähernd gleicher Menge vorhanden

30 sind. Bei den Beschichtungen kann es sich um weitgehend homogene Beschichtungen oder auch um Konzentrationsgradienten aufweisende Beschichtungen handeln. Beispielsweise kann es sich um verzinkten Stahl handeln, der zusätzlich mit Mg bedampft wurde. Hierdurch kann oberflächlich eine Zn/Mg-Legierung entstehen. Mit den beschriebenen Legierungen beschichteter Stahl ist kommerziell erhältlich. Typische Bestandteile von Aluminium-Legierungen umfassen insbesondere Mg, Mn, Si, Zn, Cr, Zr, Cu oder Ti.

35

40

Die zu behandelnden metallischen Oberflächen können selbstverständlich auch dünne oxidische / hydroxidische und/oder carbonatische Oberflächenschichten oder Schichten ähnlichen Aufbaues aufweisen. Derartige Schichten bilden sich auf metallischen Oberflächen im Kontakt mit der Atmosphäre üblicherweise alleine, und sind im Begriff

5 „metallische Oberfläche“ mit eingeschlossen.

Das als Ausgangsmaterial eingesetzte Halbzeug kann weiterhin auch bereits gegen Korrosion geschützt sein. Beispielsweise kann das Halbzeug mit Korrosionsschutzölen eingeeölt sein, eine temporäre Korrosionsschutzbeschichtung aufweisen oder auch mit

10 einer abziehbaren Schutzfolie versehen sein. Selbstverständlich sind auch Kombinationen dieser Maßnahmen möglich. Falls Schutzfolien vorhanden sind, werden diese in der Regel vor der Ausführung des Verfahrens abgezogen. Temporäre Beschichtungen und/oder Öle können –falls erforderlich– mittels eines Reinigungsschrittes (II) entfernt werden.

15 In Verfahrensschritt (I) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das metallische Halbzeug zu Formkörpern verarbeitet. Hierzu kann das Ausgangsmaterial selbst eingesetzt werden oder aber auch ein bereits nach mindestens einem der Verfahrensschritte (III) und/oder (IV) beschichtetes Halbzeug.

20 Bei Verfahrensschritt (I) können vom Fachmann prinzipiell alle Techniken eingesetzt werden, mit denen man aus flächenförmigen, metallischen Halbzeugen flächenförmige Formkörper der gewünschten Form erhalten kann. Der Verfahrensschritt (I) kann mehrere Teilschritte umfassen. Im Regelfalle umfasst Verfahrensschritt (I) mindestens ei-

25 nen Verfahrensschritt ausgewählt aus der Gruppe von Trennen (Ia), Umformen (Ib) und Fügen (Ic), bevorzugt mindestens zwei Schritte aus der besagten Gruppe. Selbstverständlich können darüber hinaus noch weitere Teilschritte vorgenommen werden.

Beim Trennen (Ia) werden das als Ausgangsmaterial eingesetzte Halbzeug, also bei-

30 spielsweise das Metallband oder das Blech, in passende Stücke zerteilt sowie gegebenenfalls Werkstoffteilchen vom zerteilten unzerlegten Material zur weiteren Formgebung abgetrennt. Es kann sich sowohl um spanende wie nicht spanende Trenntechniken handeln. Das Trennen kann beispielsweise durch Stanzen oder Schneiden mittels geeigneter Werkzeuge vorgenommen werden. Das Schneiden kann auch thermisch,

35 beispielsweise mittels Lasern vorgenommen werden oder auch mittels scharfen Wasserstrahlen. Beispiele weiterer Trenntechniken umfassen Techniken wie Sägen, Bohren, Fräsen oder Feilen.

Beim Umformen (Ib) werden aus dem Halbzeug oder dem bereits mittels (Ia) und/oder

40 (Ic) bearbeiteten Halbzeug anders geformte Formkörper durch bildsame, plastische Formveränderung erzeugt. Es kann sich um eine Kalt- oder um eine Warmumformung handeln. Bevorzugt handelt es sich um eine Kaltumformung. Es kann sich beispiels-

- weise um Druckumformen, wie Walzen oder Prägen handeln, um Zugdruckumformen, wie Durchziehen, Tiefziehen, Kragenziehen oder Drücken, Zugumformen wie Längen oder Weiten, Biegeumformen wie Biegen, Rundwalzen oder Abkanten sowie Schubumformen wie Verdrehen oder Verschieben handeln. Einzelheiten zu derartigen
- 5 Umformtechniken sind dem Fachmann bekannt. Sie sind beispielsweise auch in Form einschlägiger Normen festgehalten, wie beispielsweise DIN 8580 oder DIN 8584. Ein zur Ausführung der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugtes Verfahren ist Tiefziehen.
- 10 Beim Fügen (Ic) werden mehrere Halbzeuge oder bevorzugt bereits nach (Ia) und/oder (Ib) bearbeitete Halbzeug zu einer Funktionseinheit zusammengefügt. Dies kann beispielsweise durch Pressen, Schweißen, Löten, Kleben, Schrauben oder Nieten erfolgen. Beispielsweise kann eine Automobilkarosserie aus mehreren Einzelteilen zusammengefügt werden. Zum Fügen können jeweils gleichartige Halbzeuge als Ausgangs-
- 15 material eingesetzt werden oder aber auch verschiedenartige. Beispielsweise können verzinkter Stahl, unverzinkter Stahl und Aluminium miteinander zu einem Formkörper kombiniert werden.
- Der Fachmann trifft unter den möglichen Techniken zur Ausführung von Verfahrensschritt (I) je nach der gewünschten Form des Formkörpers eine geeignete Auswahl. Bei
- 20 ebenen Formkörpern wie beispielsweise Verkleidungsplatten kann es ausreichend sein, nur die Form aus dem Halbzeug auszustanzen oder zu ausschneiden, Löcher für Befestigungen zu bohren sowie ggf. Kanten zu glätten. Komplizierter geformte Verkleidungselemente müssen auch noch geeignet umgeformt werden, beispielsweise
- 25 durch Biegen. Größere Elemente, wie beispielsweise Karosserien können durch Fügen mehrerer Einzelteile zusammengebaut werden.
- Die einzelnen Verfahrensschritte (Ia), (Ib) und (Ic) können auch kombiniert werden, beispielsweise die Schritte Trennen und Umformen. Beispielsweise kann man einen
- 30 Formkörper in einem Arbeitsgang ausstanzen und durch Tiefziehen umformen.
- Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst weiterhin mindestens einen Reinigungsschritt (II). Hierbei werden Verunreinigungen und/oder unerwünschte Bestandteile von der Oberfläche des Halbzeugs entfernt. Beispielsweise können Stäube, Öle, Fette oder
- 35 temporäre Korrosionsschutzschichten von der Oberfläche entfernt werden, damit diese weitere Verfahrensschritte nicht stören. Bei Reinigungsschritten kann es sich beispielsweise um eine mechanische Reinigung, wie das Bürsten der Oberfläche handeln. Weiterhin kann die Oberfläche mithilfe geeigneter flüssiger Medien gereinigt werden, beispielsweise durch das Reinigen in einem Bad oder durch Besprühen. Eine Reinigung
- 40 mit flüssigen Medien kann durch mechanische Mittel, wie beispielsweise Bürsten unterstützt werden. Bei der Reinigung kann es sich insbesondere um eine Entfettung der Oberfläche handeln. Diese kann mithilfe von organischen Lösemitteln und/oder wässri-

gen Lösungen vorgenommen werden. Bevorzugt ist die Entfettung mit wässrig-alkalischen Formulierungen, welche Tenside enthalten. Bei einem Reinigungsschritt kann es sich auch um Beizen oder Beizentfetten handeln. Nähere Angaben zum Verfahren sowie zum Beizen besonders geeigneter Formulierungen sind beispielsweise in
5 WO 2005/033364 offenbart. Nach einem Reinigungsschritt kann die Oberfläche optional anschließend in einem oder mit mehreren Spülschritten abgespült werden. Selbstverständlich können auch mehrere Reinigungsschritte miteinander kombiniert werden.

10 Eine weitere Ausführungsform der Reinigung besteht im Abblasen der Oberfläche mit Druckluft oder im Absaugen.

In Verfahrensschritt (III) wird eine Konversionsschicht auf die metallische Oberfläche aufgebracht. Hierzu wird die metallische Oberfläche mit einer sauren, wässrigen Zubereitung Z1 behandelt, welche mindestens ein wasserlösliches, saure Gruppen umfassendes Copolymer X umfasst. Im Zuge der Behandlung verändert sich die chemische
15 Natur der Metalloberfläche. Hierdurch wird beispielsweise die Haftung nachfolgender Lackschichten verbessert und ein verbesserter Korrosionsschutz erreicht.

Die sauren Gruppen werden bevorzugt aus der Gruppe von Carboxylgruppen, Sulfonsäuregruppen, Phosphor- oder Phosphonsäuregruppen ausgewählt. Besonders bevorzugt handelt es sich um Carboxylgruppen, Phosphor- oder Phosphonsäuregruppen.

Erfindungsgemäß weisen die eingesetzten Copolymere X mindestens 0,6 mol Säuregruppen / 100 g des Polymers auf. Diese Mengenangabe beziehen sich auf die freien
25 Säuregruppen. Bevorzugt weisen die Copolymere mindestens 0,9 mol Säuregruppen / 100 g auf, besonders bevorzugt mindestens 1 mol / 100 g und ganz besonders bevorzugt mindestens 1,2 mol / 100g.

Der Begriff „wasserlöslich“ im Sinne dieser Erfindung soll bedeuten, dass das oder die eingesetzten Copolymere im Wesentlichen homogen wasserlöslich sein sollen. Wässrige Dispersionen von vernetzten Polymerpartikeln an sich wasserunlöslicher Polymerer gehören nicht zum Umfange dieser Erfindung. Bevorzugt sollten die eingesetzten
30 säuregruppenhaltigen Copolymere lückenlos mit Wasser mischbar sein, auch wenn dies nicht in jedem Falle absolut notwendig ist. Sie müssen aber zumindest in einem solchen Maße wasserlöslich sein, dass die Konversionsschichtbildung mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens möglich ist. Im Regelfalle sollten die eingesetzten Copolymere eine Löslichkeit von mindestens 50 g/l, bevorzugt 100 g/l und besonders bevorzugt
35 mindestens 200 g/l aufweisen.

40 Dem Fachmann auf dem Gebiet wasserlöslicher Polymere ist bekannt, dass die Löslichkeit säuregruppenhaltiger Polymere in Wasser vom pH-Wert abhängig sein kann. Als Bezugspunkt für die Löslichkeit soll daher jeweils der für den jeweiligen Einsatz-

zweck gewünschte pH-Wert gewählt werden. Ein Polymer, welches bei einem bestimmten pH-Wert eine nicht ausreichende Löslichkeit für den vorgesehenen Einsatzzweck hat, kann bei einem anderen pH-Wert eine ausreichende Löslichkeit aufweisen.

- 5 Bei dem eingesetzten Copolymer X handelt es sich um ein Copolymer aus mindestens zwei verschiedenen säuregruppenhaltigen Monomeren. Beispielsweise kann es sich um ein Copolymer aus (Meth)acrylsäure und anderen sauren Monomeren wie Maleinsäure, Itaconsäure und/oder Vinylphosphonsäure handeln. Das Copolymer kann weiterhin optional noch weitere Monomere ohne säurehaltige Gruppen umfassen. Die
- 10 Menge derartiger Monomere sollte aber 30 Gew. % bezüglich der Gesamtmenge aller in das Copolymer einpolymerisierten Monomere nicht überschreiten.

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei dem Copolymer X eines oder mehrere wasserlösliche Copolymere X1 aus (Meth)acrylsäureeinheiten (A), davon verschiedenen monoethylenisch ungesättigten Monomeren mit sauren Gruppen (B) sowie optional weiteren Monomeren (C) als Baueinheiten.
- 15

- Bei dem Monomer (A) zur Herstellung des Copolymers X1 handelt es sich um (Meth)acrylsäure. Selbstverständlich können auch Gemische von Acrylsäure und Methacrylsäure eingesetzt werden.
- 20

- Die Menge an (Meth)acrylsäure in dem Copolymer X1 beträgt 40 bis 99,9 Gew. %, bevorzugt 50 bis 90 Gew. % und besonders bevorzugt 50 bis 70 Gew. %, wobei diese Angabe auf die Summe aller Monomere im Polymer bezogen ist.
- 25

- Bei dem Monomer (B) handelt es sich um mindestens ein von (A) verschiedenes, aber mit (A) copolymerisierbares, monoethylenisch ungesättigtes Monomer, welches eine oder mehrere saure Gruppen aufweist. Selbstverständlich können auch mehrere verschiedene Monomere (B) eingesetzt werden.
- 30

- Bei den sauren Gruppen kann es sich beispielsweise um Carboxylgruppen, Phosphorsäuregruppen, Phosphonsäuregruppen oder Sulfonsäuregruppen handeln, ohne dass die Erfindung damit auf diese Säuregruppen beschränkt sein soll.

- 35 Beispiele derartiger Monomere umfassen Crotonsäure, Vinyllessigsäure, C₁ – C₄ Halbester monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren, Styrolsulfonsäure, Acrylamidopropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Phosphorsäuremonovinylester, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure.

- 40 Die Menge der Monomere (B) im Copolymer beträgt 0,1 bis 60 Gew. %, bevorzugt 10 bis 50 Gew. %, und besonders bevorzugt 30 bis 50 Gew. %, jeweils bezogen auf die Summe aller Monomere im Polymer.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei den Monomeren (B) um monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren mit 4 bis 7 Kohlenstoffatomen (B1) und/oder monoethylenisch ungesättigte Phosphor- und/oder Phosphonsäuren (B2).

Beispiele für Monomere (B1) umfassen Maleinsäure, Fumarsäure, Methylfumarsäure, Methylmaleinsäure, Dimethylmaleinsäure, Methylenmalonsäure oder Itaconsäure. Die Monomere können gegebenenfalls auch in Form der entsprechenden cyclischen Anhydride eingesetzt werden. Bevorzugt sind Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure, besonders bevorzugt sind Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid.

Beispiele für Monomere (B2) umfassen Vinylphosphonsäure, Phosphorsäuremonovinylester, Allylphosphonsäure, Phosphorsäuremonoallylester, 3-Butenylphosphonsäure, Phosphorsäure(mono-3-butenyl)ester, Phosphorsäuremono-(4-vinyloxybutyl)ester, Acrylsäure(phosphonoxyethyl)ester, Methacrylsäure(phosphonoxyethyl)ester, Phosphorsäure mono-(-2-hydroxy-3-vinyloxy-propyl)ester, Phosphorsäuremono-(1-phosphonoxymethyl-2-vinyloxy-ethyl)-ester, Phosphorsäuremono-(3-allyloxy-2-hydroxy-propyl)ester, Phosphorsäure mono-2-(allylox-1-phosphonoxymethyl-ethyl)ester, 2-Hydroxy-4-vinyloxymethyl-1,3,2-dioxaphosphol, 2-Hydroxy-4-allyloxymethyl-1,3,2-dioxaphosphol. Bevorzugt handelt es sich um Vinylphosphonsäure, Phosphorsäuremonovinylester oder Allylphosphonsäure, besonders bevorzugt ist Vinylphosphonsäure.

Neben den Monomeren (A) und (B) können optional 0 bis 30 Gew. % mindestens eines weiteren, von (A) und (B) verschiedenen- ethylenisch ungesättigten Monomers (C) eingesetzt werden. Darüber hinaus werden keine anderen Monomere eingesetzt.

Die Monomere (C) dienen zur Feinsteuerung der Eigenschaften des Copolymers X1. Selbstverständlich können auch mehrere verschiedene Monomere (C) eingesetzt werden. Sie werden vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften des Copolymers ausgewählt und weiterhin mit der Maßgabe, dass sie mit den Monomeren (A) und (B) copolymerisierbar sein müssen.

Bevorzugt handelt es sich bei den Monomeren (C) -wie bei (A) und (B)- um monoethylenisch ungesättigte Monomere. In besonderen Fällen können aber auch geringe Mengen von Monomeren mit mehreren polymerisierbaren Gruppen eingesetzt werden. Hierdurch kann das Copolymer in geringem Umfange vernetzt werden.

Beispiele geeigneter Monomere (C) umfassen insbesondere Alkylester oder Hydroxyalkylester der (Meth)acrylsäure, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl (meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat oder Butandiol-1,4-monoacrylat. Weiterhin geeignet sind Vinyl- oder

Allylether wie z.B. Methylvinylether, Ethylvinylether, Propylvinylether, 2-Ethylhexylvinylether, Vinylcyclohexylether, Vinyl-4-hydroxybutylether, Decylvinylether, 2-(Diethylamino)ethylvinylether, 2-(Di-n-butyl-amino)ethylvinylether oder Methyldiglykolvinylether bzw. die entsprechenden Allylverbindungen. Ebenfalls eingesetzt werden können Viny-
5 nylester wie beispielsweise Vinylacetat oder Vinylpropionat. Es können auch basische Comonomere beispielsweise Acrylamid und alkylsubstituierte Acrylamide eingesetzt werden. Es können auch alkoxylierte Monomere, insbesondere ethoxylierte Monomere eingesetzt werden. Insbesondere geeignet sind alkoxylierte Monomere, die sich von der Acrylsäure oder Methacrylsäure ableiten.

10

Beispiele für vernetzende Monomere umfassen Moleküle mit mehreren ethylenisch ungesättigten Gruppen, beispielsweise Di(meth)acrylate wie Ethylenglykoldi(meth)-acrylat oder Butandiol-1,4-di(meth)acrylat oder Poly(meth)acrylate wie Trimethylolpropantri(meth)acrylat oder auch Di(meth)acrylate von Oligo- oder Polyalkylenglykolen wie
15 Di-, Tri- oder Tetraethylenglykoldi(meth)acrylat. Weitere Beispiele umfassen Vinyl(meth)acrylat oder Butandioldivinylether.

Die Menge aller eingesetzten Monomere (C) zusammen beträgt 0 bis 30 Gew. % bezogen auf die Gesamtmenge eingesetzten Monomere. Bevorzugt beträgt die Menge 0
20 bis 20 Gew. %, besonders bevorzugt 0 bis 10 %. Falls vernetzende wirkende Monomere (C) anwesend sind, sollte deren Menge im Regelfalle 5 %, bevorzugt 2 Gew. % bezogen auf die Gesamtmenge aller für das Verfahren eingesetzten Monomere nicht überschreiten. Sie kann beispielsweise 10 ppm bis 1 Gew. % betragen.

25 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfasst das Copolymer X1 neben (A) mindestens ein Monomer (B1) und mindestens ein Monomer (B2). Weiterhin besonders bevorzugt sind neben den Monomeren (A), (B1) und (B2) keine weiteren Monomere (C) vorhanden.

30 Bevorzugt zur Ausführung der vorliegenden Erfindung sind Copolymere X1 aus Monomeren (A), (B1) und (B2) wobei die Menge (A) 50 bis 90 Gew. %, die Menge von (B1) 5 bis 45 Gew. %, die Menge (B2) 5 bis 45 Gew. % und die Menge von (C) 0 bis 20 Gew. % beträgt. Bei (B1) und (B2) kann es sich jeweils nur um ein Monomer (B1) bzw. (B2) handeln, oder aber auch um jeweils zwei oder mehrere verschiedene Monomere
35 (B1) bzw. (B2).

Besonders bevorzugt beträgt die Menge von (A) 50 bis 80 Gew. %, die Menge von (B1) 12 bis 42 Gew. %, die Menge (B2) 8 bis 38 Gew. % und die Menge von (C) 0 bis 10 Gew. %.

40

Ganz besonders bevorzugt beträgt die Menge von (A) 50 bis 70 Gew. %, die Menge von (B1) 15 bis 35 Gew. %, die Menge (B2) 15 bis 35 Gew. % und die Menge von (C) 0 bis 5 Gew. %.

- 5 Besonders bevorzugt handelt es sich um ein Copolymer X1 aus Acrylsäure, Maleinsäure und Vinylphosphonsäure in den vorstehend genannten Mengen.

- Die Komponenten (A), (B) und optional (C) können in prinzipiell bekannter Art und Weise miteinander polymerisiert werden. Entsprechende Polymerisationstechniken
10 sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt werden die Copolymere durch radikalische Polymerisation der genannten Komponenten (A), (B) und optional (C) in wässriger Lösung hergestellt. Daneben können noch geringe Mengen von mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln vorhanden sein sowie gegebenenfalls geringe Mengen von Emulgatoren. Einzelheiten zum Durchführen einer radikalischen Polymerisation
15 sind dem Fachmann bekannt.

- Zur Herstellung der Copolymere X1 können bei den sauren Monomeren jeweils die freien Säuren eingesetzt werden. Die Herstellung der Polymere kann aber auch erfolgen, indem man im Falle der sauren Monomere zur Polymerisation nicht die freien
20 Säuren einsetzt, sondern in Form von deren Estern, Anhydriden oder anderen hydrolysierbaren Derivaten. Diese können im Zuge oder nach der Polymerisation in wässriger Lösung zu den entsprechenden Säuregruppen hydrolysieren. Insbesondere Maleinsäure oder andere cis-Dicarbonsäuren können vorteilhaft als cyclische Anhydride eingesetzt. Diese hydrolysieren in wässriger Lösung im Regelfalle sehr schnell zu den entsprechenden Dicarbonsäuren. Andere saure Monomere, insbesondere die Monomeren
25 (A) und (B2) werden bevorzugt als freie Säuren eingesetzt.

- Die Polymerisation kann weiterhin auch in Gegenwart von mindestens einer Base durchgeführt werden. Hierdurch kann insbesondere der Einbau von Monomeren (B1),
30 wie beispielsweise Maleinsäure in das Polymer verbessert werden, so dass der Anteil nicht einpolymerisierter Dicarbonsäuren niedrig gehalten wird.

- Als Basen zum Neutralisieren kommen insbesondere Ammoniak, Amine, Aminoalkohole oder Alkalimetallhydroxide in Betracht. Selbstverständlich können auch Gemische
35 verschiedener Basen eingesetzt werden. Bevorzugte Amine sind Alkylamine mit bis zu 24 C-Atomen sowie Aminoalkohole, die bis zu 24 C-Atome sowie Struktureinheiten des Typs $-N-C_2H_4-O-$ und $-N-C_2H_4-OH$ und $-N-C_2H_4-O-CH_3$ aufweisen. Beispiele derartiger Aminoalkohole umfassen Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin und ihre methylierten Derivate. Die Basen können vor oder während der Polymerisation zugegeben werden. Selbstverständlich ist es auch möglich, ohne Basen zu polymerisieren und optional nach der Polymerisation Base zuzugeben. Hierdurch kann der pH-Wert des Polymers optimal justiert werden.
40

Der Neutralisationsgrad sollte aber keineswegs zu hoch sein, sondern es sollten noch ausreichend freie Säuregruppen im Polymer vorhanden sein. Durch freie Säuregruppen wird eine besonders gute Haftung der Polymere auf der metallischen Oberfläche erreicht. Im Regelfalle sollten nicht mehr als 40 mol % der im Polymer X bzw. Copolymer X1 vorhanden Säuregruppen neutralisiert sein, bevorzugt 0 bis 30 mol %, besonders bevorzugt 0 bis 20 mol % und ganz besonders bevorzugt 0 bis 12 mol % und beispielsweise 2 bis 10 mol %.

- 10 Die radikalische Polymerisation wird bevorzugt durch die Verwendung geeigneter thermisch aktivierbarer Polymerisationsinitiatoren gestartet.

Als Initiatoren können prinzipiell alle unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallende Verbindungen eingesetzt werden. Unter den thermisch aktivierbaren Polymerisationsinitiatoren sind Initiatoren mit einer Zerfallstemperatur im Bereich von 30 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 120°C, bevorzugt. Diese Temperaturangabe bezieht sich wie üblich auf 10h-Halbwertszeit.

- 20 Der Fachmann trifft unter den prinzipiell geeigneten Initiatoren eine geeignete Auswahl. Die radikalischen Initiatoren sollten im Lösemittel der Reaktion in ausreichendem Maße löslich sein. Wird nur Wasser als Lösemittel eingesetzt, dann sollten die Initiatoren eine ausreichende Wasserlöslichkeit besitzen. Falls in organischen Lösemitteln oder Gemischen von Wasser und organischen Lösemitteln gearbeitet wird, können auch organisch lösliche Initiatoren eingesetzt werden. Bevorzugt werden wasserlösliche Initiatoren eingesetzt.

Beispiele geeigneter Initiatoren umfassen anorganische Peroxoverbindungen, wie Peroxodisulfate, insbesondere Ammonium-, Kalium- und vorzugsweise Natriumperoxodisulfat, Peroxosulfate, Hydroperoxide, Percarbonate und Wasserstoffperoxid und die sogenannten Redoxinitiatoren. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Initiatoren zu verwenden, beispielsweise Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natrium- oder Kaliumperoxodisulfat. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxodisulfat können in jedem beliebigen Verhältnis verwendet werden.

- 35 Weiterhin können auch organische Peroxoverbindungen wie Diacetylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, Diamylperoxid, Dioctanoylperoxid, Didecanoylperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis(o-toloyl)peroxid, Succinylperoxid, tert.-Butylperacetat, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperisobutyrat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid (wasserlöslich), Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperoxi-2-ethyl-hexanoat und Diisopropylperoxidicarbamat eingesetzt werden.

Bevorzugte Initiatoren sind außerdem Azoverbindungen. Beispiele geeigneter wasserlöslicher Azoverbindungen umfassen 2,2'-Azobis[2-(5-methyl-2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid, 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propandisulfatedihydrate, 2,2'-Azobis[N-(2-carboxyethyl)-2-methylpropionamidin]tetrahydrat, 2,2'-Azobis[2-[1-(2-hydroxyethyl)-2-imidazolin-2-yl]propan]dihydrochlorid, 2,2'-Azobis[2-methyl-N-[1,1-bis(hydroxymethyl)-2-hydroxyethyl]propionamid, 2,2'-Azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)propionamid], 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan] dihydrochloride, 2,2'-Azobis(2-methylpropionamide)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis[2-(3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-yl)propan] dihydrochloride, 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan], 2,2'-Azobis[2-methyl-N-[2-(1-hydroxybutyl)]propionamid].

Beispiele von in organischen Lösemitteln löslicher Azoverbindungen umfassen 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethyl valeronitril), Dimethyl 2,2'-azobis(2-methylpropionat), 1,1'-Azobis(cyclohexane-1-carbonitril), 1-[(cyano-1-methylethyl)azo]formamid, 2,2'-Azobis(N-cyclohexyl-2-methylpropionamid), 2,2'-Azobis(2,4-dimethyl valeronitril), 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 2,2'-Azobis[N-(2-propenyl)-2-methylpropionamid], 2,2'-Azobis(N-butyl-2-methylpropionamid).

Weiterhin bevorzugte Initiatoren sind Redoxinitiatoren. Redoxinitiatoren enthalten als oxidierende Komponente mindestens eine der oben angegebenen Peroxoverbindungen und als reduzierende Komponente beispielsweise Ascorbinsäure, Glukose, Sorbose, Ammonium- oder Alkalimetallhydrogensulfit, -sulfit, -thiosulfat, -hyposulfit, -pyrosulfit, -sulfid oder Natriumhydroxymethylsulfoxylat. Vorzugsweise verwendet man als reduzierende Komponente des Redoxkatalysators Ascorbinsäure oder Natriumpyrosulfit. Bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzte Menge an Monomeren verwendet man beispielsweise 1×10^{-5} bis 1 mol-% der reduzierenden Komponente des Redoxkatalysators.

In Kombination mit den Initiatoren bzw. Redoxinitiatorsystemen können zusätzlich Übergangsmetallkatalysatoren eingesetzt werden, z.B. Salze von Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Vanadium und Mangan. Geeignete Salze sind z.B. Eisen(II)sulfat, Kobalt(II)-chlorid, Nickel(II)sulfat, Kupfer(I)chlorid. Das reduzierend wirkende Übergangsmetallsalz wird üblicherweise in einer Menge von 0,1 bis 1 000 ppm, bezogen auf die Summe der Monomeren, eingesetzt. Besonders vorteilhaft sind beispielsweise Kombinationen aus Wasserstoffperoxid und Eisen(II)salzen, wie eine Kombination von 0,5 bis 30 Gew.-% Wasserstoffperoxid und 0,1 bis 500 ppm $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{ H}_2\text{O}$, jeweils bezogen auf die Summe der Monomeren.

Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener Initiatoren eingesetzt werden, vorausgesetzt sie beeinflussen sich nicht negativ. Die Menge wird vom Fachmann je nach dem gewünschten Copolymer festgelegt. Im Regelfalle werden 0,05 Gew. % bis 30 Gew. %, bevorzugt 0,1 bis 15 Gew. % und besonders bevorzugt

0,2 bis 8 Gew. % des Initiators bezüglich der Gesamtmenge aller Monomere eingesetzt.

5 Außerdem können in prinzipiell bekannter Art und Weise auch geeignete Regler, wie beispielsweise Mercaptoethanol eingesetzt werden. Bevorzugt werden keine Regler eingesetzt.

10 Vorzugsweise werden thermische Initiatoren eingesetzt, wobei wasserlösliche Azoverbindungen und wasserlösliche Peroxoverbindungen bevorzugt sind. Ganz besonders bevorzugt sind Wasserstoffperoxid und Natriumperoxodisulfat oder Mischungen hieraus ggf. in Verbindung mit 0,1 bis 500 ppm $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$.

15 Die Polymerisation kann alternativ aber beispielsweise auch durch geeignete Strahlung ausgelöst werden. Beispiele für geeignete Photoinitiatoren umfassen Acetophenon, Benzoinether, Benzoldialkylketone und deren Derivate.

20 Die radikalische Polymerisation wird bevorzugt bei einer Temperatur von weniger als 130°C vorgenommen. Abgesehen davon kann die Temperatur vom Fachmann innerhalb weiter Grenzen je nach der Art der eingesetzten Monomere, des Initiators und dem gewünschten Eigenschaften des Copolymers X1 variiert werden. Bewährt hat sich hierbei eine Mindesttemperatur von etwa 60°C . Die Temperatur kann während der Polymerisation konstant gehalten werden oder es können auch Temperaturprofile gefahren werden. Bevorzugt beträgt die Polymerisationstemperatur 75 bis 125°C , besonders bevorzugt 80 bis 120°C , ganz besonders bevorzugt 90 bis 110°C und beispielsweise 25 95 bis 105°C .

30 Die Polymerisation kann in üblichen Apparaturen zur radikalischen Polymerisation vorgenommen werden. Sofern man oberhalb der Siedetemperatur des Wassers bzw. des Gemisches aus Wasser und weiteren Lösemitteln arbeitet, wird in einem geeigneten Druckgefäß gearbeitet, ansonsten kann drucklos gearbeitet werden.

35 Die synthetisierten Copolymere X1 können aus der wässrigen Lösung mittels üblicher, dem Fachmann bekannter Methoden isoliert werden, beispielsweise durch Eindampfen der Lösung, Sprühtrocknen, Gefriertrocknen oder Fällung.

Bevorzugt werden die Copolymere X1 nach der Polymerisation aber überhaupt nicht aus der wässrigen Lösung isoliert, sondern die erhaltenen Lösungen der Copolymerlösungen werden als solche für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt.

40 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine saure, wässrige Zubereitung Z1 der Copolymere X eingesetzt. Hierbei kann es sich selbstverständlich auch um eine Mischung mehrerer, verschiedener Copolymere X handeln. Bevorzugt handelt es um Copolymere X1.

Das Molekulargewicht M_w (Gewichtsmittel) der für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Copolymere X wird vom Fachmann je nach der gewünschten Anwendung festgelegt. Eingesetzt werden können beispielsweise Polymere mit einem Molekulargewicht M_w von 3000 bis 1 000 000 g/mol. Bewährt haben sich insbesondere Polymere mit 5000 g/mol bis 500 000 g/mol, bevorzugt 10 000 g/mol bis 250 000 g/mol, besonders bevorzugt 15 000 bis 100 000 g/mol und ganz besonders bevorzugt 20 000 bis 75 000 g/mol.

Als Lösemittel umfasst die Zubereitung Z1 bevorzugt nur Wasser. Sie kann daneben noch mit Wasser mischbare organische Lösemittel umfassen. Beispiele umfassen Monoalkohole wie Methanol, Ethanol oder Propanol, höhere Alkohole wie Ethylenglykol oder Polyetherpolyole und Etheralkohole wie Butylglykol oder Methoxypropanol. Im Regelfalle beträgt die Menge des Wassers aber mindestens 80 Gew. %, bevorzugt mindestens 90 Gew. % und ganz besonders bevorzugt mindestens 95 Gew. %. Die Angaben beziehen sich jeweils auf die Gesamtmenge aller Lösemittel.

Vorteilhaft können unmittelbar die polymerhaltigen Lösungen eingesetzt werden, die aus der Polymerisation resultieren, und welche allenfalls noch weiter verdünnt werden müssen. Um eine solche direkte Weiterverwendung zu erleichtern, sollte die Menge des zur Polymerisation verwendeten wässrigen Lösemittels von Anfang an so bemessen werden, dass die Konzentration des Polymers im Lösemittel für die Anwendung geeignet ist.

Die Konzentration der Copolymere X bzw. X1 in der Zubereitung Z1 beträgt 1 bis 40 Gew. % bezogen auf die Menge aller Komponenten der Formulierung. Bevorzugt beträgt die Menge 2 bis 35 Gew. % und besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew. %. Durch die Konzentration und die Art der eingesetzten Polymere können die Eigenschaften der Zubereitung, beispielsweise deren Viskosität oder deren pH-Wert beeinflusst werden. Die Eigenschaften der Zubereitung können somit optimal auf eine bestimmte Verfahrenstechnik zur Behandlung angepasst werden. So hat sich beispielsweise bei einer Technik mit Abquetschen eine Konzentration von 5 bis 15 Gew. % bewährt, beim Auftrag mittels Lackwalzen eine Konzentration von 15 bis 25 Gew. %. Die angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf die einsatzfertige Zubereitung. Es kann auch zunächst ein Konzentrat hergestellt werden, welches erst vor Ort mit Wasser oder optional anderen Lösemittelgemischen auf die gewünschte Konzentration verdünnt wird.

Die erfindungsgemäß eingesetzte Zubereitung Z1 weist einen pH-Wert von nicht mehr als 5 auf, insbesondere einen pH-Wert von 0,5 bis 5, bevorzugt 1,5 bis 3,5. Der pH-Wert der Zubereitung kann beispielsweise durch die Art und Konzentration der erfindungsgemäß verwendeten Polymere gesteuert werden. Naturgemäß spielt hierbei der Neutralisationsgrad des Polymers eine maßgebliche Rolle.

Neben dem Lösemittel bzw. dem Lösemittelgemisch und einem oder mehreren Polymeren X kann die Zubereitung Z1 darüber hinaus optional noch weitere Komponenten umfassen.

5

Als optionale Komponenten sind insbesondere anorganische oder organische Säuren oder deren Mischungen zu nennen. Die Auswahl derartiger Säure ist nicht begrenzt, vorausgesetzt, es treten keine negative Effekte zusammen mit den anderen Komponenten der Formulierung auf. Der Fachmann trifft eine entsprechende Auswahl.

10

Beispiele geeigneter Säuren umfassen Phosphorsäure, Phosphonsäure oder organische Phosphonsäuren wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC), Aminotri(methylenphosphonsäure) (ATMP), Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) (EDTMP) oder Diethylentriaminpen-

15

ta(methylenphosphonsäure) (DTPMP), Sulfonsäuren wie Methansulfonsäure, Amidosulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, m-Nitrobenzolsulfonsäure und Derivate davon, Salpetersäure, Ameisensäure oder Essigsäure. Bevorzugt sind phosphorhaltige Säuren wie H_3PO_4 , Phosphonsäure die genannten organischen Phosphonsäuren und/oder HNO_3 und besonders bevorzugt ist H_3PO_4 . Ganz besonders bevorzugt enthält die Formulierung, falls überhaupt eine zusätzliche Säure vorhanden ist, ausschließlich H_3PO_4 als Säure.

20

Bei den optional vorhandenen Komponenten kann es sich weiterhin lösliche Metallionen und -verbindungen, beispielsweise des Al, Mg, Ca, Ni, Co, V, Fe, Zn, Zr, Mn, Mo, W, Ti, Zr handeln. Die Verbindungen können beispielsweise in Form der jeweiligen Aqua-Komplexe eingesetzt werden. Es kann sich aber auch um Komplexe mit anderen Liganden handeln, wie beispielsweise Fluorid-Komplexe von Ti(IV), Zr(IV) oder Oxometallate wie beispielsweise MoO_4^{2-} oder WO_4^{2-} oder die Verbindungen können auch in Form von Komplexe mit typischen chelatbildenden Liganden wie Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA), Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure (HEDTA), Nitrilotriessigsäure (NTA) oder Methylglycindiessigsäure (MGDA) eingesetzt werden. Weiterhin können selbstverständlich Komplexbindungen mit den Carboxylgruppen des Copolymers X1 vorliegen. Bevorzugt handelt es sich um eine fluoridfreie Zusammensetzung.

35

Weiterhin bevorzugt handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren um ein im Wesentlichen chromfreies Verfahren. Dies soll bedeuten, dass allenfalls geringe Mengen von Chrom-Verbindungen zur Feinsteuerung der Eigenschaften der Passivierungsschicht zugegeben werden könnten. Die Menge sollte 2 Gew. %, bevorzugt 1 Gew. % und besonders bevorzugt 0,5 Gew. % Chrom bezogen auf die Copolymere X nicht überschreiten. Falls Chrom-Verbindungen eingesetzt werden sollen, sollten bevorzugt Cr(III)-Verbindungen eingesetzt werden. Der Cr(VI)-Gehalt soll aber in jedem

40

Fälle so gering gehalten werden, dass der Cr(VI)-Gehalt auf dem passivierten Metall 1 mg/m² nicht überschreitet.

5 Besonders bevorzugt handelt es sich um ein chromfreies Verfahren, d.h. die eingesetzte Zubereitung enthält keinerlei Cr-Verbindungen. Der Begriff „chromfrei“ schließt aber nicht aus, dass indirekt und an sich unbeabsichtigt geringe Mengen Chrom in das Verfahren eingeschleppt werden. Sofern nämlich mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens metallische Halbzeuge verarbeitet werden, welche Chrom als Legierungsbestandteil umfassen, beispielsweise Cr-haltiger Stahl, ist es immer im Bereich des Möglichen, dass geringe Mengen Chrom im zu behandelnden Metall durch die für das Verfahren eingesetzte Zubereitung gelöst werden und dementsprechend an sich unbeabsichtigt in die Zubereitung gelangen können. Auch beim Einsatz derartiger Metalle und den daraus resultierenden Konsequenzen soll das Verfahren als „chromfrei“ angesehen werden.

15 Bevorzugt umfasst die erfindungsgemäß verwendete Zubereitung Z1 ein lösliches Metallion ausgewählt aus der Gruppe von Zn²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ oder Al³⁺. Bevorzugt handelt es sich um ein lösliches Metallion ausgewählt aus der Gruppe von Zn²⁺, Mg²⁺ und Ca²⁺. Besonders bevorzugt handelt es sich um Zn²⁺ oder Mg²⁺ und ganz besonders bevorzugt um Zn²⁺. Bevorzugt umfasst die Zubereitung daneben keine weiteren Metallionen.

25 Die Menge der Metallionen aus der Gruppe von Zn²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ oder Al³⁺ beträgt –falls vorhanden– im Regelfalle 0,01 Gew. % bis 25 Gew. %, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew. %, besonders bevorzugt 1 bis 15 Gew. %, und ganz besonders bevorzugt 3 bis 12 Gew. %, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge aller Copolymere X in der Formulierung.

30 Bevorzugt umfasst die Zubereitung Z1 weiterhin mindestens ein gelöstes Phosphation. Hierbei kann es sich um alle Arten von Phosphationen handeln. Beispielsweise kann es sich um von der Orthophosphate oder um Diphosphate handeln. Für den Fachmann ist klar, dass in wässriger Lösung je nach pH-Wert und Konzentration ein Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Dissoziationsstufen der Phosphationen vorliegen kann.

35 Optional vorhandene Metallionen, insbesondere Zn²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ oder Al³⁺ und Phosphationen können bevorzugt in Form von in der Formulierung löslichen Salzen eingesetzt, welche beide Ionen enthalten. Beispiele derartiger Verbindungen umfassen Zn₃(PO₄)₂, ZnH₂PO₄, Mg₃(PO₄)₂ oder Ca(H₂PO₄)₂ bzw. entsprechende Hydrate davon.

40 Die Ionen können aber auch getrennt voneinander zugegeben werden. Beispielsweise können die Metallionen in Form der entsprechenden Nitrate eingesetzt werden, und die Phosphate können in Form von Phosphorsäure eingesetzt werden. Es ist auch mög-

lich, unlösliche- oder schwerlösliche Verbindungen, wie beispielsweise die entsprechenden Carbonate, Oxide, Oxidhydrate oder Hydroxide einzusetzen, welche unter dem Einfluss von Säure gelöst werden.

- 5 Falls vorhanden wird die Menge der Phosphationen in der Formulierung vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften der Formulierung festgelegt. Sie beträgt im Regelfalle 0,01 Gew. % bis 25 Gew. %, bevorzugt 0,5 bis 25 Gew. %, besonders bevorzugt 1 bis 25 Gew. % und ganz besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew. %, jeweils gerechnet als Orthophosphorsäure und jeweils bezogen auf die Copolymere X.

10

Optional kann die Zubereitung Z1 weiterhin mindestens ein in der Formulierung dispergiertes Wachs enthalten. Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener Wachse eingesetzt werden. Durch den Zusatz von Wachsen kann die Reibung der Oberfläche mit der Oberfläche der zum Umformen eingesetzten Werkzeuge vorteilhaft

15 herabgesetzt werden.

- Der Begriff „Wachs“ umfasst hier sowohl das eigentliche Wachs wie auch zur Bildung einer Wachsdispersion gegebenenfalls verwendete Hilfsmittel. Dem Fachmann sind Wachse zum Einsatz in wässrigen Dispersionen bekannt, und er trifft eine geeignete
- 20 Auswahl. Bei den Wachsen kann es sich beispielsweise um Montanwachse, Polyethylenwachse, Wachse auf Basis von oxidiertem Polyethylen, auf Basis von fluoriertem Polyethylen wie PTFE oder anderen, auf C, H und F basierenden Polymeren handeln. Der Begriff „Polyethylen“ soll außerdem Copolymere aus Ethylen und anderen Monomeren, insbesondere anderen Olefinen wie beispielsweise Propylen umfassen. Bevorzugt umfassen derartige Ethylencopolymere mindestens 65 Gew. % Ethylen.
- 25

Beispiele geeigneter Wachse zur Ausführung der vorliegenden Erfindung umfassen [CAS-Nummern in eckigen Klammern]:

- 30
- Paraffinwachs [8002-74-2]
 - Polyethylenwachs [9002-88-4]
 - Polyethylen-Polypropylenwachse
 - Copolymere Polyethylenwachse, beispielsweise Copolymere des Ethylens mit Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Vinylacetat, Vinylalkohol
- 35
- beispielsweise [38531-18-9], [104912-80-3], [219843-86-4] oder Copolymere des Ethylens mit mehreren dieser Monomere
 - Polybutenwachse
 - Fischer-Tropsch-Wachse
 - oxidierte Wachse, beispielsweise oxidiertes Polyethylenwachs entsprechend
- 40
- [68441-17-8]
 - polare modifizierte Polypropylenwachse, beispielsweise [25722-45-6]

- Mikrokristalline Wachse, beispielsweise mikrokristalline Paraffinwachse [63231-60-7]
- Montanwachs und Montanwachsraffinate, beispielsweise [8002-53-7]
- Montansäuren, beispielsweise [68476-03-9]
- 5 • Metallsalze von Montansäuren, beispielsweise Natriumsalze [93334-05-5] und Calciumsalze [68308-22-5]
- Ester langkettiger Carbonsäuren mit langkettigen Alkoholen, beispielsweise Stearinsäureoctadecylester [2778-96-3]
- Montansäureester mehrwertiger Alkohole, beispielsweise
 - 10 ○ Montanwachsglyceride [68476-38-0], auch teilverseift
 - Montansäureester des Trimethylolpropans [73138-48-4], auch teilverseift
 - Montansäureester des 1,3-Butandiolis [73138-44-0], auch teilverseift
 - Montansäureester des Ethylenglykols [73138-45-1], auch teilverseift
- 15 • Montanwachsethoxylate, beispielsweise [68476-04-0]
- Fettsäureamide, beispielsweise Erucamid [112-84-5], Oleamid [301-02-0] und 1,2-Ethylenebis(stearamid) [110-30-5]
- Langkettige Ether, beispielsweise Octadecylphenylether
- Carnaubawachs.

20

Des Weiteren sind Mischungen von Wachsen geeignet, beispielsweise

- Mischungen aus Stearinsäureoctadecylester und teilverseiften Montansäureestern mehrwertiger Alkohole
- Mischungen aus Paraffinwachsen und teilverseiften Montansäureestern
- 25 • Mischungen aus Polyethylenwachs und Polyethylenglykol.

25

Die Wachse können auch Säurefunktionen aufweisen, insbesondere Carbonsäuregruppen, die neutralisiert oder unneutralisiert vorliegen können. Wachse mit einer

30 Säurezahl < 200 mg KOH / g sind bevorzugt. Besonders bevorzugt ist eine Säurezahl von 3 bis 80 mg KOH / g.

30

Weiterhin sind Wachse bevorzugt, die einen Schmelzpunkt aufweisen. In der Regel beträgt der Schmelzpunkt 40 bis 200°C, bevorzugt 60 bis 170°C, besonders bevorzugt

35 100 bis 160°C. Besonders bevorzugt sind Wachse mit einem Schmelzpunkt von 120 bis 135°C und von 145 bis 160°C.

35

Bevorzugte Wachse sind oligo- oder polymere Substanzen, die ein Molekulargewicht M_n größer 200 g/mol, bevorzugt größer als 400 g/mol aufweisen und die einen Gewichtsanteil von mehr als 60 Gew. % an Strukturelementen ausgewählt aus der Gruppe von

40

- $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$

- $(-\text{CH}_2-\text{CH}<)$
- $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)$
- $(-\text{CH}_3)$
- $(-\text{CR}_2-\text{CR}_2-)$ und $(-\text{CR}_2-\text{CR}(\text{CR}_3)-)$

5

aufweisen, wobei R für H und/oder F steht, und mit der Maßgabe, dass die genannten Strukturelemente so miteinander verbunden sind, dass sie überwiegend Einheiten von wenigstens 12 direkt miteinander verknüpften Kohlenstoffatomen umfassen.

- 10 Bei Wachsen mit derartigen Struktureinheiten kann es sich insbesondere um Polyethylen- und/oder Polypropylenwachse bzw. Derivate davon handeln. Derartige Wachse weisen im Allgemeinen ein mittleres Molekulargewicht M_n von 400 bis 30000 g/mol, bevorzugt 1000 bis 25000 g/mol und besonders bevorzugt 1500 bis 20000 g/mol auf. Die Wachse enthalten neben den Hauptmonomeren Ethylen- bzw. Propylen ggf. weitere
- 15 re Comonomere als Nebenbestandteile auf. Bei weiteren Comonomeren kann es sich beispielsweise um andere α -Olefine, Vinylacetat oder um Monomere mit sauren Gruppen handeln. Beispiele für Monomere mit sauren Gruppen umfassen Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylphosphonsäure, Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid oder Vinyl-
- 20 essigsäure. Bevorzugt handelt es sich bei sauren Monomeren um Acrylsäure und/oder Methacrylsäure. Geeignet sind beispielsweise Ethylen-(Meth)acrylsäure-Wachse mit einem Ethylen-Gehalt von 75 bis 99 Gew. %, 1 bis 25 Gew. % (Meth)acrylsäure sowie optional 0 bis 10 Gew. % weiteren Monomeren. Hierbei kann es sich insbesondere um Vinylphosphonsäure und/oder Vinylphosphonsäureester handeln.
- 25 Beispiele für Derivate von Wachsen umfassen oxidierte Polyolefinwachse, insbesondere oxidierte Polyethylenwachse. Oxidierte Polyethylenwachse weisen verschiedene sauerstoffhaltige Gruppen am Polyethylengerüst auf, wie beispielsweise OH-Gruppen, Ketogruppen und insbesondere COOH-Gruppen.
- 30 Die Herstellung von (oxidierten) Polyolefinwachsen ist dem Fachmann prinzipiell bekannt. Einzelheiten können beispielsweise „Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, Electronic Release; Waxes entnommen werden.

- Besonders bevorzugte Wachse sind solche, die sich aufgrund ihres Anlieferungszustands besonders einfach in die Formulierung für das erfindungsgemäße Verfahren
- 35 einarbeiten lassen, wie beispielsweise mikronisierte Wachse und/oder Wachsdispersionen.

- Mikronisierte Wachse sind besonders feinteilige Pulver mit einer mittleren Partikelgröße
- 40 bevorzugt unter 20 μm , besonders bevorzugt 2 bis 15 μm . Wachsdispersionen sind wässrige Zubereitungen von Wachsen, die Wasser, optional weitere, mit Wasser mischbare Lösemittel, sphärische Wachspartikel sowie in der Regel Hilfsstoffe enthal-

ten. Bevorzugte Wachsdispersionen zum Einsatz bei der vorliegenden Erfindung weisen eine Partikelgröße unter 1 µm auf, bevorzugt 20 bis 500 nm, besonders bevorzugt 50 bis 200 nm. Mikronisierte Wachse und fertige Wachsdispersion sind kommerziell erhältlich.

5

Hilfsmittel werden in Wachsdispersionen beispielsweise eingesetzt, um die Dispergierbarkeit des Wachses und dessen Lagerstabilität gewährleisten. Bei den Hilfsmitteln kann es sich beispielsweise um Basen zur Neutralisation oder Teilneutralisation von Säurefunktionen im Wachs handeln, beispielsweise Alkalimetallhydroxide, Ammoniak, Amine oder Alkanolamine. Säuregruppen können auch mit Kationen, beispielsweise Ca^{++} oder Zn^{++} neutralisiert oder teilneutralisiert sein. Weiterhin kann es sich um grenzflächenaktive Substanzen handeln, bevorzugt um nichtionische Tenside oder anionische Tenside. Beispiele nichtionischer Tenside umfassen Ethoxylate und Propoxylate auf Basis Alkoholen und Hydroxyaromaten sowie deren Sulfatierungs- und Sulfonierungsprodukte. Beispiele anionischer Tenside umfassen Alkylsulfonate, Arylsulfonate sowie Alkylarylsulfonate.

10

15

Zur Ausführung der vorliegenden Erfindung insbesondere geeignet sind Wachsdispersionen mit einem pH kleiner 7, bevorzugt mit einem pH kleiner 6.

20

Die Menge von optional eingesetzten Wachsen wird vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften der Passivierungsschicht bestimmt. Bewährt hat sich im Regelfalle eine Menge von 0,01 bis 40 Gew. %, bevorzugt 0,5 bis 40 Gew. %, besonders bevorzugt 0,5 bis 20 Gew. % und ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew. %, jeweils bezogen auf das bezogen auf das säuregruppenhaltige Copolymer X.

25

Weitere optionale Komponenten der Zubereitung Z1 umfassen oberflächenaktive Verbindungen, Korrosionsinhibitoren, Komplexbildner, typische Galvanohilfsmittel oder auch weitere, von den erfindungsgemäß verwendeten Polymeren X zu unterscheidende Polymere. Weitere mögliche Additive sind übliche Lackadditive, wie sie in H. Kittel (Hrsg.) Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Band 5 -- Pigmente, Füllstoffe und Farbmimetrik -- 2. Aufl. S. Hirzel-Verlag, Stuttgart 2003, beschrieben sind.

30

Der Fachmann trifft unter den prinzipiell möglichen optionalen Komponenten sowie hinsichtlich ihrer Mengen je nach der gewünschten Anwendung eine entsprechende Auswahl. Die Menge optionaler Komponenten sollte aber im Regelfalle nicht mehr als 20 Gew. %, bevorzugt nicht mehr als 10 Gew. % und besonders bevorzugt nicht mehr als 5 Gew. % bezogen auf die Copolymere X betragen.

35

Die erfindungsgemäß für das Verfahren verwendeten Zubereitungen Z1 können durch einfaches Mischen der Komponenten erhalten werden. Falls Wachse verwendet werden, werden diese bevorzugt zunächst separat in Wasser dispergiert und als Dispersi-

40

on mit den anderen Komponenten gemischt. Derartige Wachsdispersionen sind auch kommerziell erhältlich.

- 5 Zur Durchführung von Verfahrensschritt (III) wird die metallische Oberfläche mit der Zubereitung Z1 behandelt, indem man die Oberfläche mit der Zubereitung in Kontakt bringt, beispielsweise durch Eintauchen.

- 10 Hierbei werden zumindest Teile der eingesetzten sauren Copolymere X sowie weitere Komponenten der Zubereitung Z1 von der Oberfläche des Metalls chemisorbiert und/oder reagieren mit der Oberfläche, so dass eine feste Bindung zwischen Oberfläche und dem Komponenten zustande kommt. Außerdem löst sich im Zuge der Behandlung ein Teil des zu schützenden Metalls auf und wird zumindest teilweise in einen Film auf der Metalloberfläche eingebaut. Durch die Verwendung der Copolymere X mit einem hohen Gehalt an sauren Gruppen und einem niedrigen Neutrali-
- 15 sationsgrad verläuft das erwähnte Anlösen der Metalloberfläche besonders gut und es wird ein ausgezeichneter Korrosionsschutz erhalten.

- 20 Die genaue Struktur und Zusammensetzung der Konversionsschicht bzw. Passivierungsschicht ist uns nicht bekannt. Sie umfasst aber neben dem mindestens einem metallischen Kation, welches aus der Oberfläche gelöst wurde zumindest auch das Polymer X und ggf. auch Verbindungen des Metalls sowie weiterer Komponenten der Formulierung. Die Zusammensetzung der Konversionsschicht muss nicht homogen sein, sondern die Komponenten können einen Konzentrationsgradienten aufweisen. Die Menge des in die Konversionsschicht eingebauten Polymers X beträgt im Regelfal-
- 25 le mindestens 20 Gew. %, bevorzugt mindestens 30 Gew. % bezüglich der Summe aller Komponenten der Konversionsschicht.

- 30 Hinsichtlich der Verfahrenstechnik zur Durchführung von Verfahrensschritt (III) bestehen eine Reihe von Möglichkeiten. Diese richten sich unter anderem nach der Form des Werkstückes, beispielsweise, ob noch ein unausgeformtes, flaches Halbzeug, wie beispielsweise ein Metallband oder ein Metallblech eingesetzt, oder ob ein Formkörper eingesetzt wird, der gekrümmte Flächen oder Kanten aufweist. Die Behandlung kann auch mehrere, einzelne Verfahrensschritte umfassen. Es kann sich um kontinuierliche oder um diskontinuierliche Verfahren handeln. Der Fachmann trifft unter den möglichen
- 35 Verfahren eine geeignete Auswahl.

- Die Behandlung kann beispielsweise durch Eintauchen in die Formulierung oder durch Besprühen oder Bestreichen mit der Formulierung vorgenommen werden. Auf flache Formkörper kann die Formulierung auch aufgewalzt werden.

40

Nach einem Tauchprozess oder Sprühprozess kann man zum Entfernen überschüssiger Behandlungslösung das Werkstück abtropfen lassen; bei Blechen, Metallfolien

oder dergleichen lässt sich überschüssige Behandlungslösung aber beispielsweise auch abquetschen, abrakeln oder abschleudern. Es ist auch möglich, die Oberfläche nach der Behandlung mit einer Reinigungsflüssigkeit, insbesondere mit Wasser, nach-

5

zuspülen, um Reste der eingesetzten Zubereitung von der Oberfläche zu entfernen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann sich bei der Behandlung auch um einen sogenannten „No-rinse“ Prozess handeln, bei dem die Behandlungslösung unmittelbar nach dem Aufbringen ohne Abspülen direkt in einem Trockenofen eingetrocknet wird.

10

Die Behandlung mit der Zubereitung kann bei Raumtemperatur oder auch bei erhöhten Temperaturen erfolgen. Im Regelfalle erfolgt die Behandlung bei 20 bis 100°C, bevorzugt 25 bis 80°C und besonders bevorzugt 30 bis 60°C. Hierzu kann beispielsweise ein Bad mit der Zubereitung geheizt werden, eine erhöhte Temperatur kann sich aber auch automatisch einstellen, indem man warmes Metall in ein Bad eintaucht.

15

Die Behandlung der Metalloberfläche mit der Zubereitung kann diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich erfolgen. Ein kontinuierliches Verfahren eignet sich insbesondere zum Behandeln von Bandmetallen. Das Metallband wird hierbei durch eine Wanne oder eine Sprühvorrichtung mit der Zubereitung gefahren.

20

Metallbänder können weiterhin besonders vorteilhaft durch Aufwalzen der Zubereitung beschichtet werden. Beim Aufwalzen wird in der Regel das Beschichtungsmittel mit einer Aufnahmewalze aus einem Trog aufgenommen und dann auf eine Auftragswalze übertragen. Die Auftragswalze überträgt das Beschichtungsmittel auf das Band. Auf-

25

nahmewalze und Auftragswalze können über eine dazwischenliegende Walze gekoppelt sein, über die das Beschichtungsmittel übertragen wird. Die Walzen können sich im gleichen oder entgegengesetzten Drehsinn drehen und mit oder gegen die Bandrichtung laufen. Das Beschichtungsergebnis kann außerdem durch die Wahl des Anpressdrucks der Walze auf das Band und durch die Rauigkeit und Härte der Rolle bestimmt werden.

30

Die Behandlungsdauer wird vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften der Schicht, der zur Behandlung eingesetzten Zusammensetzung und den technischen Rahmenbedingungen festgelegt. Sie kann deutlich weniger als eine Sekunde oder mehrere Minuten betragen. Beim kontinuierlichen Verfahren hat es sich besonders bewährt, die Oberfläche mit der Zubereitung für eine Dauer von 1 bis 60 s in Kontakt zu bringen.

35

Nach der Behandlung wird das eingesetzte Lösemittel, d.h. in der Regel das Wasser entfernt. Die Entfernung kann bei Raumtemperatur durch einfaches Verdampfen an Luft bei Raumtemperatur erfolgen.

40

Das Entfernen des Lösemittels kann aber auch durch geeignete Hilfsmittel unterstützt werden, beispielsweise durch Erwärmung und/oder durch Überleiten von Gasströmen, insbesondere Luftströmen. Das Abdampfen des Lösemittels kann beispielsweise durch
5 IR-Strahler unterstützt werden, oder auch beispielsweise durch Trocknen in einem Trockenkanal. Bewährt hat sich zum Trocknen eine Temperatur von 30°C bis 210°C, bevorzugt 40°C bis 120°C und besonders bevorzugt 40°C bis 80°C. Gemeint ist hiermit die auf dem Metall gefundene Spitzentemperatur (Peak metal temperature (PMT)), die durch dem Fachmann geläufige Verfahren (beispielsweise berührungslose Infrarot-
10 messung oder Bestimmung der Temperatur mit aufgeklebten Teststreifen) gemessen werden kann. Die Trocknertemperatur muss gegebenenfalls höher eingestellt werden und wird vom Fachmann entsprechend gewählt.

Die Konversionsschicht kann auch noch zusätzlich vernetzt werden. Hierzu kann der
15 Zubereitung ein Vernetzer beigemischt werden. Es kann aber auch zunächst das Metall mit der Zubereitung behandelt werden und danach die Schicht mit einem geeigneten Vernetzer behandelt werden, beispielsweise mit der Lösung eines Vernetzers besprüht werden.

20 Geeignete Vernetzer sollten wasserlöslich oder zumindest in dem besagten wässrigen Lösemittelgemisch löslich sein. Beispiele geeigneter Vernetzer umfassen insbesondere solche, die mindestens 2 vernetzende Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe von Aziran-, Oxiran- oder Thiirangruppen aufweisen. Nähere Einzelheiten zu geeigneten Vernetzern und deren Anwendung sind in WO 05/042801 S.11, Zeile 34 bis Seite 14, Zeile
25 39 offenbart.

Eine Vernetzung kann auch vorgenommen werden, indem man der Formulierung Verbindungen, die mehr als eine OH-Gruppe und/oder NH₂-Gruppe enthalten zugibt, wie beispielsweise Alkanolamine, mehrwertige Alkohole, Di-, Oligo- und Polyamine. Diese
30 können bei entsprechender Wahl der Trocknungstemperatur vernetzen.

Bevorzugt umfasst die Formulierung keine vernetzenden Komponenten, insbesondere keine leicht vernetzbaren Komponenten wie Epoxide, Uerthane, Aziridine oder Silane.

35 Es kann die gesamte metallische Oberfläche des Formkörpers mit einer Konversionsschicht versehen werden. Es kann aber auch nur ein Teil der metallischen Oberfläche mit einer Konversionsschicht versehen werden, beispielsweise nur die Oberseite eines Bandes oder Bleches, nicht aber die Unterseite. Dies richtet sich nach dem jeweils vorgesehenen Verwendungszweck des Formkörpers.

40 Die Dicke der Konversionsschicht wird vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften der Schicht eingestellt. Im Regelfalle beträgt die Dicke 0,01 bis 3 m,

bevorzugt 0,1 bis 2,5 m, und besonders bevorzugt 0,2 bis 1,5 m. Die Dicke lässt sich vom Fachmann beispielsweise über die Art der eingesetzten sauren, wässrigen Zubereitung, beispielsweise deren Viskosität sowie die Einwirkzeit beeinflussen. Weiterhin lässt sie sich durch verfahrenstechnische Parameter beeinflussen, beispielsweise durch Entfernen zu viel aufgetragener Behandlungslösung.

In Verfahrensschritt (IV) wird mindestens eine Lackschicht auf die mit der Konversionsschicht versehene Oberfläche aufgebracht. Es kann sich hierbei auch um mehrere, nacheinander aufzubringende Lackschichten handeln, wobei die einzelnen Lackschichten üblicherweise unterschiedlichen Funktionen dienen. Beispielsweise kann es sich um farbgebende und/oder effektgebende Lackschichten handeln.

Die Auswahl an Lacken ist im Grundsatz nicht beschränkt, vorausgesetzt, es treten keine negativen Eigenschaften auf. Es kann sich beispielsweise um physikalisch, thermisch oder strahlungshärtbare Lacke handeln, um flüssige Lacke oder um Pulverlacke um Wasserbasislacke oder lösemittelbasierende Systeme. Lacksysteme und deren jeweils bevorzugter Einsatzzweck sind dem Fachmann prinzipiell bekannt. Der Fachmann trifft eine geeignete Auswahl. Das Aufbringen der Lacke kann mittels dem Fachmann bekannter Techniken erfolgen, beispielsweise durch Spritzen, Tauchen oder Walzen.

Bevorzugt können mindestens zwei verschiedene Lackschichten aufgebracht werden. Bei der ersten Lackschicht handelt es sich um einen Grundlack oder Primer. Grundlacke dienen u.a. dazu die Haftung weiterer, darauf aufgetragener Lackschichten zu verbessern. Sie dienen darüber hinaus auch dem Korrosionsschutz, indem sie die Metalloberfläche besser vor dem Einfluss korrodierender Medien abschirmen. Zur Ausführung der vorliegenden Erfindung können bevorzugt wasserbasierende Grundlacke eingesetzt werden. Typische Grundlacke sind beispielsweise in EP-A 299 148 oder EP-A 401 565 offenbart.

Der Grundlack kann auch mithilfe einer Elektrotauchlackierung aufgebracht werden. Die Elektrotauchlackierung hat sich insbesondere zum Herstellen von Automobilkarosserien bewährt. Beim Elektrotauchlackieren wird der zu beschichtende metallische Formkörper in einen mit Wasser verdünnten Lack eingetaucht. Unter Anlegen einer elektrischen Gleichspannung zwischen Formkörper und Gegenelektrode, die ebenfalls in den Lack taucht, werden kolloidale Lackpartikel auf der Oberfläche des Formkörpers abgeschieden. Insbesondere kann es sich um eine kathodische Tauchlackierung handeln, bei der der Formkörper als Kathode gepolt wird. Als Bindemittel der Lackformulierungen können in prinzipiell bekannter Art und Weise Ammonium-Gruppen aufweisende Polymere eingesetzt werden. Diese lassen sich durch Umsetzung von Aminogruppen aufweisenden Polymeren mit Säuren, beispielsweise Carbonsäuren leicht erhalten. Bevorzugt wird ein leicht saurer Elektrotauchlack eingesetzt, beispielsweise

mit einem pH-Wert von 5 bis 7. Nähere Einzelheiten zur Durchführung einer Elektrotauchlackierung sind beispielsweise in DE-A 198 04 291 und Römpp-Lexikon „Lacke und Druckfarben“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1998, S. 188/189 offenbart.

5

Auf den Grundlack können eine oder mehrere Decklackschichten aufgebracht werden. Hierbei kann es sich beispielsweise um Farblacke und/oder Klarlacke und/oder andere Funktionslacke handeln. Ein Beispiel für einen Funktionslack ist ein weicher Lack mit einem relativ hohen Füllstoffanteil. Dieser kann vorteilhaft vor dem Farb- und/oder

10

Decklack auf die Grundierung aufgebracht werden, um das Metall und die Konversionsschicht vor mechanischen Beschädigungen, beispielsweise durch Steinschlag oder Kratzen zu schützen.

15

Es können zum Lackieren auch Pulverlacke eingesetzt werden. Diese können als Einschichtlacke direkt auf die Konversionsschicht aufgebracht werden, sie können aber auch mit Elektrotauchlacken und/oder Flüssiglacken kombiniert werden. Es können beispielsweise Pulverlacke mit Bindemitteln auf Basis von Epoxidharzen, Polyestern, Isocyanaten oder Acrylaten eingesetzt werden. Nähere Einzelheiten zur Durchführung von Pulverlackierungen sind beispielsweise in DE-A 196 32 426 oder Römpp-Lexikon „Lacke und Druckfarben“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1998, S. 477 bis 480 offenbart.

25

Die erfindungsgemäß mithilfe der sauren, wässrigen Zubereitung Z1 erhaltene Konversionsschicht kann auch als integrierte Vorbehandlungsschicht dienen, d.h. ohne Aufbringen eines Grundlackes unmittelbar mit Decklacken lackiert werden. Die hohe Menge an nicht neutralisierten COOH-Gruppen gewährleistet vorteilhaft eine gute Haftung nachfolgender Lackschichten, insbesondere für Wasserbasislacke.

30

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in der Reihenfolge (I), (II), (III), (IV) durchgeführt werden, d.h. aus dem metallischen Halbzeug wird zunächst ein Formkörper hergestellt, der in weiteren Schritten gereinigt, mit einer Konversionsschicht versehen und anschließend lackiert wird. Eine derartige Vorgehensweise hat sich beispielsweise für Automobilkarosserien bewährt.

35

In einer weiteren Ausführungsform kann das Verfahren auch in der Reihenfolge (II), (III), (IV), (I) durchgeführt werden, d.h. das metallische Halbzeug wird zunächst gereinigt, mit einer Konversionsschicht versehen und lackiert, und erst danach zu einem Formkörper verarbeitet. Eine derartige Vorgehensweise hat sich beispielsweise für bei der Herstellung von Verkleidungen für den Architektur- und Gerätebereich ausgehend von Metallbändern bewährt. Hier werden Metallbänder in einem kontinuierlichen Verfahren, dem sogenannten „Coil-Coating-Verfahren“ gereinigt und beschichtet und erst danach Formkörper hergestellt.

40

Selbstverständlich sind auch noch andere Reihenfolgen möglich, beispielsweise (II), (III), (I), (IV). Weiterhin kann beispielsweise bei der Lackierung mit mehreren Schichten das Aufbringen in mehreren Teilschritten erfolgen; beispielsweise in der Reihenfolge
5 (II), (III), (IV), (I), (IV'), indem man zunächst eine oder mehrere Lackschichten, wie beispielsweise Grundlacke aufbringt, danach ausformt und schließlich eine oder mehrere weitere Lackschichten, wie beispielsweise Decklackschichten aufbringt.

Ein Reinigungsschritt (II) kann auch im Laufe des Verfahrens mehrfach durchgeführt
10 werden. Beispielsweise kann man die Oberfläche zwischen den Schritten (II) und (IV) oder zwischen dem Aufbringen einzelner Lackschicht im Schritt (IV) jeweils zwischenspülen oder bevorzugt mit Druckluft abblasen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann darüber hinaus optional noch weitere Verfahrensschritte umfassen, die mit (I) bis (IV) auf geeignete Art und Weise kombiniert werden können.
15

Beispielsweise kann nach dem Durchführen der Schritte (I) bis (IV) noch mindestens ein Nachbehandlungsschritt (V) durchgeführt werden. Hierbei kann es sich beispielsweise um das Polieren der Oberfläche des Formkörpers handeln, oder die Oberfläche kann zum Schutz vor Beschädigungen, beispielsweise beim Transport, mit einer abziehbaren Schutzfolie versehen werden. Eine Schutzfolie kann beispielsweise auflamiert werden.
20

Weiterhin kann man beispielsweise die Oberfläche des Halbzeuges, des Formkörpers und/oder die Oberfläche des beschichteten Halbzeuges oder Formkörpers jeweils vor weiteren Verfahrensschritten aufrauen.
25

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird in einem der Verfahrensschritten (I) bis (IV) vorgelagerten Verfahrensschritt (0) das eingesetzte metallische Halbzeug mittels einer entfernbaren Korrosionsschutzschicht geschützt. Diese entfernbare Korrosionsschutzschicht wird durch Behandeln der metallischen Oberfläche des Halbzeuges mit einer wässrigen, sauren Zubereitung Z2 aufbringt.
30

Während die Verfahrensschritte (I) bis (IV) im Regelfalle bei einem Weiterverarbeiter, wie beispielsweise einem Automobilhersteller, Gerätebauer, Baubeschlaghersteller oder Coil-Coating-Betrieb durchgeführt werden können, kann der vorgelagerte Verfahrensschritt (0) bevorzugt beim Hersteller des metallischen, flächenförmigen Halbzeuges, also beispielsweise einem Stahlhersteller, Aluminiumhersteller oder Walzbetrieb durchgeführt werden. Beispielsweise kann ein Metallband, wie ein verzinktes Stahlband nach dem Verzinken in einem kontinuierlichen Verfahren in einer entfernbaren Korrosionsschutzschicht versehen werden. Derartige Korrosionsschutzschichten wer-
40

den vom Fachmann häufig auch als „Nachbehandlung“ bezeichnet. Hierdurch kann die metallische Oberfläche zum Transport und/oder zur Durchführung von Verfahrensschritt (I) geschützt werden.

- 5 Im Prinzip können beliebige saure, wässrige Korrosionsschutzformulierungen als Z2 eingesetzt werden, beispielsweise übliche phosphorsaure Phosphatierungs-lösungen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfasst die Zubereitung Z2 wie die Zubereitung Z1 mindestens wasserlösliches Copolymer X, bevorzugt ein Copolymer X1. Sie kann daneben noch weitere Komponenten umfassen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird auch in Verfahrensschritt (0) eine Zubereitung Z1 eingesetzt. Das Aufbringen der Korrosionsschutzschicht kann nach den bereits beschriebenen Methoden erfolgen.

- 15 Die entfernbare Korrosionsschutzschicht kann zu einem späteren Zeitpunkte vor Durchführung von Verfahrensschritt (III) in einem Reinigungsschritt entfernt werden. Hierzu kann besonders vorteilhaft eine wässrige, alkalische Spüllösung, beispielsweise eine verdünnte NaOH-Lösung oder NH₃-Lösung mit einem pH-Wert von 9 bis 13 bei Temperaturen von 20 bis 70°C eingesetzt werden. Die Korrosionsschutzschicht muss
20 aber nicht in jedem Falle entfernt werden, sondern man kann das Halbzeug gegebenenfalls direkt weiter verarbeiten.

Der durch das Verfahren erhältliche lackierte, flächenförmige Formkörper weist mindestens eine metallische Schicht, eine Konversionsschicht, erhältlich durch die Behandlung mit der Formulierung Z1, sowie mindestens eine Lackschicht auf. Die Konversionsschicht ist naturgemäß unmittelbar auf der Metallschicht aufgebracht. Er weist bevorzugt mindestens zwei verschiedene Lackschichten auf. Die Zusammensetzung, Struktur und Dicke der Konversionsschicht wurden bereits oben geschildert.

- 30 Die Konversions- und Lackschichten können den Formkörper vollständig umschließen, die Erfindung umfasst aber auch Formkörper, bei denen nur eine Fläche des Formkörpers die Konversions- und Lackschichten aufweist, während die andere keine oder nur einen Teil dieser Schichten aufweist. In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Formkörper zumindest vollständig von einer Konversionsschicht und einem Grundlack
35 umgeben, während weitere Lackschichten, wie beispielsweise Farblacke nur auf der Außenseite des Formkörpers aufgebracht sind.

Bevorzugt handelt es sich um flächenförmige Formkörper aus Stahl, verzinktem Stahl, Aluminium oder Aluminium-Legierungen. Bevorzugt beträgt die Dicke der metallischen Schicht nicht mehr als 5 mm, besonders bevorzugt nicht mehr als 3 mm und beispielsweise 0,25 bis 2,5 mm. Beispiele derartiger Formkörper wurden bereits eingangs erwähnt.

Die erfindungsgemäßen Formkörper weisen gut auf der metallischen Oberfläche Haftende Lackschichten auf, und die Oberfläche ist hervorragend gegen Korrosion geschützt.

5

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher illustrieren:

Eingesetzte Materialien

10 Copolymer X1: Acrylsäure/Maleinsäure/Vinylphosphonsäure-Copolymer (erfindungsgemäß):

Säuregruppenhaltiges Copolymer aus 60 Gew. % Acrylsäure, 20 Gew. % Maleinsäure und 20 Gew. % Vinylphosphonsäure. Die Menge der Säuregruppen beträgt 1,37 mol /
15 100 g des Polymers. Der Neutralisationsgrad der Säuregruppen beträgt ca. 6 mol % (neutralisiert mit Triethanolamin), M_w ca. 25000 g/mol.

Polyacrylsäure (Vergleichspolymer)

20 Polyacrylsäure(nicht neutralisiert), M_w ca. 100000 g/mol. Die Menge der Säuregruppen beträgt 1,4 mol / 100 g des Polymers.

Eingesetzte Formulierungen:

25 Es wurden jeweils wässrige Lösungen des Copolymers X1 sowie des Vergleichspolymeres eingesetzt. Die Formulierungen enthielten ggf. noch $Mg_3(PO_4)_2$ sowie H_3PO_4 in den in Tabelle 1 angegebenen Mengen. Die Konzentration der Polymere betrug jeweils 20 Gew. % bezüglich der Summe aller Komponenten der Formulierung.

30

35

Beispiel Nr.	1	V 1	V 2
Copolymer X1 [g]	64,0	-	-
Vergleichspolymer (35% ige Lösung in Wasser) [g]	-	182,9	182,9

Mg ₃ (PO ₄) ₂ [g]	4,49	-	4,49
[Gew. %] bzgl. Polymer	7,0 %		7,0 %
H ₃ PO ₄ (85%) [g]	2,56	-	2,56
[Gew. %] bzgl. Polymer	3,4 %		3,4 %
Wasser [g]	249	137,1	130,1
pH-Wert	1,92	1,57	2,52
Gesamtmenge	320	320	320

Tabelle 1: Zusammensetzung der eingesetzten Formulierungen

5 Verwendete Stahlbleche

Für die Beispiele und Vergleichsbeispiele wurden Prüfbleche aus heißverzinktem Stahl (Gardobond® OE HDG 3, 105 x 190 mm) eingesetzt.

10

Reinigung (Schritt II)

Die Bleche wurden in eine alkalischen Reinigungslösung (Ridoline® C72, Fa. Henkel) für 10-20 Sekunden getaucht, sofort mit vollentsalztem Wasser abgespült und anschließend mit Stickstoff getrocknet.

15

Aufbringen einer Konversionsschicht (Schritt III):

Die gereinigten Bleche wurden bei Raumtemperatur für jeweils 1 s in die in Tabelle 1 aufgeführten Formulierungen getaucht, mit einem Walzensystem abgequetscht und für 12 s bei 160°C im Trockenschrank getrocknet. Die Peak-Metal-Temperatur im Zuge der Trocknung überstieg hierbei nicht 50°C. Es wurden jeweils 3 Bleche beschichtet.

20

Umformen (Schritt I):

Eines der jeweils beschichteten Bleche wurde in Analogie zur Vorgehensweise bei Erichsen-Tests (DIN 53156) durch langsames Eindrücken einer Kugel (Durchmesser: 20 mm) von der Blechrückseite verformt. Die Bleche wurden jeweils bis zu einer Eindringtiefe von 8,4 mm, 8,8 mm und 9,2 mm verformt.

30 Prüfungen

Mit den mit der Konversionsschicht beschichteten, nicht umgeformten Blechen sowie den wie beschrieben umgeformten Blechen, wurden jeweils Korrosionstests durchgeführt, und zwar jeweils ein Kondenswasser-Wechselklimatetest mit Wechsel von Luft-

feuchte und –temperatur gemäß DIN 50017 – KFW sowie ein Salzsprühnebeltest (SSK) gemäß DIN 50021-SS.

Kondenswasser-Wechselklima-Test (KFW):

5

Der Kondenswasser-Wechselklima-Test (DIN 51017) besteht aus einem oder mehreren Klimazyklen mit jeweils zwei Prüfabschnitten. Im ersten Abschnitt werden die Prüfkörper 8 Stunden bei einer Temperatur von 40 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 100%, im zweiten Abschnitt bei einer Temperatur von 18-28 °C bei einer Luftfeuchtigkeit von unter 100% (Umgebungsbedingung), belastet. Die Dauer eines Zyklus beträgt somit 24 Stunden.

10

Die optische Beurteilung der Proben erfolgte nach folgenden Kriterien:

- 0 kein Auskreiden, Schicht transparent
- 1 leichtes Auskreiden
- 2 mittelstarkes Auskreiden
- 3 starkes Auskreiden
- 4 sehr starkes Auskreiden

15

Mit „Auskreiden“ wird ein Weißschleier der Beschichtung bezeichnet. Mit zunehmendem Grad der Auskreidung wird die Beschichtung immer weniger transparent.

Salzsprühtest (SSK)

20

Diese Sprühnebelprüfung ist eine in DIN 50021 genormte Korrosionsprüfung, bei der man fein versprühte Natriumchlorid-Lösung auf die Probe einwirken lässt. Auf eine geneigte Probe werden bei 35 °C bezogen auf 80 cm² Fläche 1,5 ml/h der Lösung mit Hilfe befeuchteter Pressluft gesprüht. Als Lösung wurde eine 5 %ige NaCl-Lösung verwendet. Die beschichteten Proben werden unversehrt dem Test unterworfen. Die Testdauer beträgt jeweils 24 h.

25

30

(A) Bewertung der nicht umgeformten Bleche nach SSK:

35

Die Güte des Korrosionsschutzes im Salzsprühtest wurde gemäß DIN EN ISO 10289 bewertet, indem nach vorgegebenen Standards Bewertungszahlen von 0 bis 10 vergeben werden. Die Bewertungszahl ist ein Maß für die Entstehung von Weißrost auf dem Blech. Je höher die Bewertungszahl, desto geringer der Anteil der korrodierten Fläche

und desto besser der Korrosionsschutz. Die Vergabe der Bewertungszahlen erfolgte gemäß folgender Tabelle:

Fehlerfläche %	Bewertungsgrad R_p oder R_A
kein Fehler	10
$0 < A \leq 0,1$	9
$0,1 < A \leq 0,25$	8
$0,25 < A \leq 0,5$	7
$0,5 < A \leq 1,0$	6
$1,0 < A \leq 2,5$	5
$2,5 < A \leq 5,0$	4
$5,0 < A \leq 10$	3
$10 < A \leq 25$	2
$25 < A \leq 50$	1
$50 < A$	0

5

(B) Bewertung der umgeformten Bleche nach SSK:

- 10 Das Korrosionsbild wurde jeweils an der Eindrückstelle visuell begutachtet. Es wurden die Bewertungen „Keine Korrosion, schwach, leicht, mittel, stark“ vergeben.

Die Ergebnisse aller Prüfungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Beispiel Nr.	1	V 1	V 2
Formulierung			
Polymer	AS/MS/VPS-Copolymer	Polyacrylsäure	Polyacrylsäure
mol Säuregruppen / 100 g des Polymers	1,37	1,40	1,40
Mg ₃ (PO ₄) ₂	7 %	-	7 %
H ₃ PO ₄ [85%]	3,5 %	-	3,4 %
Beurteilung der nicht umgeformten Bleche:			
KFW – Optische Beurteilung des Auskreibens ¹	1	3	1,5
SSK - Bewertungsgrad ²	5	0	1
Beurteilung der umgeformten Bleche			
Korrosionsbild - 8,4 mm Tiefung	schwach	mittel	mittel
Korrosionsbild - 8,8 mm Tiefung	leicht	stark	mittel
Korrosionsbild - 9,2 mm Tiefung	mittel	stark	stark

Tabelle 2: Mit den Formulierungen erzielte Messergebnisse. V = Vergleichsbeispiele

¹Je höher die Bewertung, desto schlechter.² Je höher die Bewertung, desto besser.

- Die Beispiele und Vergleichsbeispiele zeigen, dass mit den erfindungsgemäß verwendeten Copolymeren mit mehr als einem sauren Monomer bessere Ergebnisse erzielt werden, als mit dem Homopolymer Polyacrylsäure, welches eine vergleichbare Menge an Säuregruppen / 100 g aufweist, und zwar sowohl bei den nicht-umgeformten wie bei
- 5 den umgeformten Blechen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von lackierten, flächenförmigen, mindestens eine metallische Schicht umfassenden Formkörpern, bei dem man als Ausgangsmaterial mindestens ein flächenförmiges metallisches Halbzeug einsetzt, und das Verfahren mindestens die folgenden Verfahrensschritte umfasst:
- (I) Verarbeiten der metallischen Halbzeuge und/oder der gemäß (III) und/oder (IV) beschichteten Halbzeuge zu Formkörpern,
- (II) Reinigen der metallischen Oberfläche,
- (III) Aufbringen einer Konversionsschicht auf die metallische Oberfläche durch Behandeln der metallischen Oberfläche mit einer sauren, wässrigen Zubereitung Z1, sowie
- (IV) Aufbringen von mindestens einer Lackschicht auf die mit der Konversionsschicht behandelte Oberfläche,
- dadurch gekennzeichnet, die saure Zubereitung Z1 mindestens ein wasserlösliches, mindestens zwei verschiedene säuregruppenhaltige Monomere enthaltendes Copolymer X umfasst, welches mindestens 0,6 mol Säuregruppen / 100 g des Polymers aufweist, und wobei der pH-Wert der Zubereitung nicht mehr als 5, und die Menge des Polymers 1 bis 40 Gew. % bezogen auf die Menge aller Komponenten der Zubereitung beträgt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem wasserlöslichen Copolymer X um ein Copolymer X1 handelt, welches aus den folgenden monomeren Einheiten –jeweils bezogen auf die Menge aller in das Copolymer X1 einpolymerisierten Monomere- aufgebaut ist:
- (A) 40 bis 99,9 Gew. % (Meth)acrylsäure,
- (B) 0,1 bis 60 Gew. % mindestens eines weiteren, von (A) verschiedenen- monoethylenisch ungesättigten Monomers, welches eine oder mehrere saure Gruppen aufweist, sowie
- (C) optional 0 bis 30 Gew. % mindestens eines weiteren –von (A) und (B) verschiedenen- ethylenisch ungesättigten Monomers.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es bei der metallischen Oberfläche um die Oberfläche von Eisen, Stahl, Zink, Magnesium, Aluminium, Zinn, Kupfer oder Legierungen davon handelt.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem metallischen Halbzeug um Metallbleche oder Metallbänder handelt.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Metallblech oder Metallband um eines ausgewählt aus der Gruppe von verzinktem Stahl, verzinnem Stahl, aluminieren Stahl, Aluminium oder verzinktem Aluminium handelt.
5
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verfahrensschritte in der Reihenfolge (I), (II), (III) und (IV) durchführt.
- 10 7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verfahrensschritte in der Reihenfolge (II), (III), (IV) und (I) durchführt.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Verfahrensschritt (I) mindestens einen Verfahrensschritt ausgewählt aus der Gruppe von Trennen (Ia), Umformen (Ib) und Fügen (Ic) umfasst.
15
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren weiterhin einen den Verfahrensschritten (I) bis (IV) vorgelagerten Verfahrensschritt (0) umfasst, bei dem man eine entfernbare Korrosionsschutzschicht durch Behandeln der metallischen Oberfläche des Halbzeuges mit einer wässrigen, sauren Zubereitung Z2 aufbringt.
20
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung Z2 mindestens ein wasserlösliches, carboxylgruppenhaltiges Copolymer X1 umfasst.
25
11. Verfahren gemäß Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die entfernbare Korrosionsschutzschicht in Verfahrensschritt (II) unter Verwendung einer wässrigen, alkalischen Spüllösung entfernt.
30
12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren weiterhin mindestens Nachbehandlungsschritt (V) umfasst.
13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man in Schritt (IV) mindestens zwei Lackschichten aufbringt.
35
14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man in Schritt (IV) eine kathodische Tauchlackierung durchführt.
- 40 15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man in Schritt (IV) eine Pulverlackierung durchführt.

16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer X1 aus den folgenden aus folgenden monomeren Einheiten aufgebaut ist:
- 5 (A) 50 bis 90 Gew. % (Meth)acrylsäure,
(B) 10 bis 50 Gew. % mindestens eines weiteren, von (A) verschiedenen- monoethylenisch ungesättigten Monomers, welches eine oder mehrere saure Gruppen aufweist, sowie
(C) optional 0 bis 20 Gew. % mindestens eines weiteren –von (A) und (B) ver-
10 schiedenen- ethylenisch ungesättigten Monomers.
17. Verfahren gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Monomeren (B) um Monomere ausgewählt aus der Gruppe von
(B1) monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren mit 4 bis 7 Kohlenstoffato-
15 men, und/oder
(B2) monoethylenisch ungesättigten Phosphor- und/oder Phosphonsäuren handelt.
18. Verfahren gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer
20 mindestens ein Monomer (B1) und mindestens ein Monomer (B2) umfasst.
19. Verfahren gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge von Monomeren (A) 50 bis 90 Gew. %, die Menge von (B1) 5 bis 45 Gew. %, die Menge (B2) 5 bis 45 Gew. % und die Menge von (C) 0 bis 20 Gew. % beträgt.
25
20. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Formulierung weiterhin mindestens ein Metallion ausgewählt aus der Gruppe von Zn, Mg, Ca oder Al umfasst.
- 30 21. Flächenförmiger Formkörper umfassend mindestens eine metallische Schicht, eine darauf aufgebrachte Konversionsschicht und mindestens eine Lackschicht, dadurch gekennzeichnet, dass die Konversionsschicht mindestens ein wasserlösliches, mindestens zwei verschiedene säuregruppenhaltige Monomere enthaltendes Copolymer X umfasst, welches mindestens 0,6 mol Säuregruppen /
35 100 g des Polymers aufweist.
22. Flächenförmiger Formkörper gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Konversionsschicht 0,01 bis 3 µm beträgt.
- 40 23. Flächenförmiger Formkörper gemäß Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des Copolymers X in der Schicht mindestens 20 Gew. % beträgt.

24. Flächenförmiger Formkörper gemäß einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem wasserlöslichen Copolymer X um ein Copolymer X1 handelt, welches aus den folgenden monomeren Einheiten –jeweils bezogen auf die Menge aller in das Copolymer X1 einpolymerisierten Monomere– aufgebaut ist:
- (A) 40 bis 99,9 Gew. % (Meth)acrylsäure,
- (B) 0,1 bis 60 Gew. % mindestens eines weiteren, von (A) verschiedenen- monoethylenisch ungesättigten Monomers, welches eine oder mehrere saure Gruppen aufweist, sowie
- (C) optional 0 bis 30 Gew. % mindestens eines weiteren –von (A) und (B) verschiedenen- ethylenisch ungesättigten Monomers.
25. Flächenförmiger Formkörper gemäß Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Monomeren (B) um Monomere ausgewählt aus der Gruppe von
- (B1) monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren mit 4 bis 7 Kohlenstoffatomen, und/oder
- (B2) monoethylenisch ungesättigten Phosphor- und/oder Phosphonsäuren handelt.
26. Flächenförmiger Formkörper gemäß einem der Ansprüche 21 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der metallischen Schicht um Stahl, verzinkten Stahl, verzinnten Stahl, Aluminium oder Aluminium-Legierungen handelt.
27. Flächenförmiger Formkörper gemäß einem der Ansprüche 21 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der metallischen Schicht 0,25 bis 2,5 mm beträgt.
28. Flächenförmiger Formkörper gemäß einem der Ansprüche 21 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Formkörper um mindestens einen ausgewählt aus der Gruppe von, Teile von Automobilkarosserien, LKW-Aufbauten, Verkleidungen für Haushaltgeräte, Verkleidungen für technische Geräte, Bauelemente im Architekturbereich, Möbel oder Bauelemente für Möbel handelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/063170

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B05D7/00 B05D7/14 C23C22/48

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B05D 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 practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/042801 A (BASF AG [DE]; DIETSCH FRANK [DE]; KLIPPEL FRANK [DE]; KLUEGLEIN MATTH) 12 May 2005 (2005-05-12) cited in the application page 1, lines 5-32 page 4, lines 29-36 page 7, line 21 - page 11, line 16 claims; examples	1,21
Y	page 4, lines 29-36	1,21
Y	WO 2004/074372 A (BASF AG [US]; DIETSCH FRANK [DE]; WITTELER HELMUT [DE]; KLUEGLEIN MAT) 2 September 2004 (2004-09-02) cited in the application the whole document	1,21

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

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

E earlier document but published on or after the international filing date

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

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

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

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

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

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

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 October 2006

Date of mailing of the international search report

06/11/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Polesak, Helmut

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/063170

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005042801 A	12-05-2005	CA 2542090 A1	12-05-2005
		DE 10349728 A1	25-05-2005
		EP 1678344 A1	12-07-2006
		MX PA06003938 A	27-06-2006
WO 2004074372 A	02-09-2004	AT 338090 T	15-09-2006
		BR PI0407625 A	21-02-2006
		CA 2516954 A1	02-09-2004
		EP 1517955 A1	30-03-2005
		JP 2006520402 T	07-09-2006
		MX PA05008644 A	18-10-2005
		US 2005163933 A1	28-07-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/063170

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B05D7/00 B05D7/14 C23C22/48

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

B05D 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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2005/042801 A (BASF AG [DE]; DIETSCH FRANK [DE]; KLIPPEL FRANK [DE]; KLUEGLEIN MATTH) 12. Mai 2005 (2005-05-12) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeilen 5-32 Seite 4, Zeilen 29-36 Seite 7, Zeile 21 - Seite 11, Zeile 16 Ansprüche; Beispiele	1,21
Y	Seite 4, Zeilen 29-36	1,21
Y	WO 2004/074372 A (BASF AG [US]; DIETSCH FRANK [DE]; WITTELER HELMUT [DE]; KLUEGLEIN MAT) 2. September 2004 (2004-09-02) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1,21



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Oktober 2006

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/11/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Polesak, Helmut

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/063170

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005042801 A	12-05-2005	CA 2542090 A1	12-05-2005
		DE 10349728 A1	25-05-2005
		EP 1678344 A1	12-07-2006
		MX PA06003938 A	27-06-2006
WO 2004074372 A	02-09-2004	AT 338090 T	15-09-2006
		BR PI0407625 A	21-02-2006
		CA 2516954 A1	02-09-2004
		EP 1517955 A1	30-03-2005
		JP 2006520402 T	07-09-2006
		MX PA05008644 A	18-10-2005
		US 2005163933 A1	28-07-2005