

[19] Patents Registry
The Hong Kong Special Administrative Region
香港特別行政區
專利註冊處

[11] 1008024 A
EP 0319018 B1

[12]

STANDARD PATENT SPECIFICATION
標準專利說明書

[21] Application No. 申請編號
98107101.4

[51] Int.Cl.⁵ C08F C23C C09D

[22] Date of filing 提交日期
27.06.1998

<p>[30] Priority 優先權 04.12.1987 US 128756</p> <p>[45] Publication of the grant of the patent 批予專利的發表日期 30.04.1999</p> <p>EP Application No. & Date 歐洲專利申請編號及日期 EP 88120146.1 02.12.1988</p> <p>EP Publication No. 歐洲專利發表編號 EP 0319018</p> <p>Publication date of EP grant of the patent 批予歐洲專利的發表日期 06.04.1994</p>	<p>[73] Proprietor 專利所有人 HENKEL CORPORATION, 300 Brookside Avenue, Ambler, PA 19002, United States of America 亨克爾公司, 美利堅合 眾國</p> <p>[72] Inventor 發明人 LINDERT, ANDREAS PIERCE, JOHN R. McCORMICK, DAVID R</p> <p>[74] Agent and / or address for service 代理人及/或送達地址 China Patent Agent (H.K.) Ltd., 22/FI., Great Eagle Centre, 23, Harbour Road, Wanchai, Hong Kong 中國專利代理(香港)有限公司, 香港灣仔港灣道 23 號鷹君 中心 22 樓</p>
--	---

[54] TREATMENT AND AFTER-TREATMENT OF METAL WITH AMINE OXIDE-CONTAINING POLYPHENOL COMPOUNDS
采用含有胺氧化物的多元酚化合物處理金屬或后處理金屬



Publication number: **0 319 018 B1**

EUROPEAN PATENT SPECIFICATION

- 45) Date of publication of patent specification: **06.04.94** 51) Int. Cl.⁵: **C08F 8/32, C08F 8/44, C23C 22/00, C09D 125/18**
- 21) Application number: **88120146.1**
- 22) Date of filing: **02.12.88**

54) **Treatment and after-treatment of metal with amine oxide-containing polyphenol compounds.**

- 30) Priority: **04.12.87 US 128756**
- 43) Date of publication of application: **07.06.89 Bulletin 89/23**
- 45) Publication of the grant of the patent: **06.04.94 Bulletin 94/14**
- 64) Designated Contracting States: **AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE**
- 56) References cited:
EP-A- 0 080 165
US-A- 4 376 000
US-A- 4 457 790

- 73) Proprietor: **HENKEL CORPORATION (a Delaware corp.)**
300 Brookside Avenue
Ambler, PA 19002(US)
- 72) Inventor: **Lindert, Andreas**
5409 Patterson
Troy Michigan 48098(US)
 Inventor: **Pierce, John R.**
10115 Elgin
Huntington Woods Michigan 48070(US)
 Inventor: **McCormick, David R.**
27735 Barrington
Madison Heights Michigan 48071(US)
- 74) Representative: **von Kreisler, Alek,**
Dipl.-Chem. et al
Patentanwälte
von Kreisler-Selting-Werner
Postfach 10 22 41
D-50462 Köln (DE)

EP 0 319 018 B1

Note: Within nine months from the publication of the mention of the grant of the European patent, any person may give notice to the European Patent Office of opposition to the European patent granted. Notice of opposition shall be filed in a written reasoned statement. It shall not be deemed to have been filed until the opposition fee has been paid (Art. 99(1) European patent convention).

EP 0 319 018 B1

Description

The present invention relates to the field of protective and/or decorative surface treatment of articles, particularly metals and plastics.

5 The present invention comprises novel derivatives of polyphenol compounds useful in the treatment of the surface of metal articles. The present invention also encompasses novel surface treatment solutions or dispersions, and methods of using these solutions or dispersions.

10 In accordance with the present invention, novel compositions, solutions and dispersions, and methods are provided for use in providing a protective or decorative metal surface treatment; these include the treatment of previously untreated bare metal surfaces, the post-treatment of phosphatized or conversion coated metal surfaces and the application of a paint or other decorative coating or film. The present invention additionally includes compositions and methods that are particularly useful for treating various metal surfaces including aluminum, steel and zinc metal surfaces. The compositions, solutions and dispersions, and methods of the present invention provide a coating on the metal surface which is effective
15 in enhancing the corrosion resistance and paint adhesion characteristics of the metal surface whether previously conversion coated or not. A further and more detailed understanding of this invention can be obtained from the following disclosure. All parts and percentages are by weight unless otherwise indicated.

20 The need for applying protective coatings to metal surfaces for improved corrosion resistance and paint adhesion characteristics is well known in the metal finishing art as well as in other metal arts. Traditionally, metal surfaces are treated with chemicals which form a metal phosphate and/or metal oxide conversion coating on the metal surface to improve the corrosion resistance and paint adhesion thereof. The conversion coated metal surfaces are also generally rinsed or post-treated with a solution containing a hexavalent chromium compound for even greater corrosion resistance and paint adhesion.

25 Because of the toxic nature of hexavalent chromium, expensive wastewater treatment equipment must be employed to remove the residual chromates from plant effluent to comply with environmental regulations and to improve the quality of rivers, streams, and drinking water sources. Hence, although the corrosion resistance and paint adhesion characteristics of conversion coated metal surfaces can be enhanced by an after-treatment solution containing hexavalent chromium, these disadvantages in recent years have lead to much research and development in an effort to uncover effective alternatives to the use of post-treatment
30 solutions containing hexavalent chromium. One alternative to the use of hexavalent chromium involves the use of derivatives of polyphenol compounds such as poly-vinyl phenol. Suitable derivatives and suitable treatment solutions are disclosed in the earlier U.S. Patent Nos. 4, 517,028, May 14, 1985 to Lindert; 4,376,000, March 8, 1983 to Lindert; and 4,433,015, February 21, 1984 to Lindert; 4,457,790, July 3, 1984 to Lindert, et al. Also see the two commonly assigned applications filed the same date herewith entitled
35 "Treatment And After-Treatment Of Metal With Polyphenol Compounds", U.S. serial number 128,672 corresponding to EP-0319016A2; and "Treatment And After-Treatment Of Metal With Carbohydrate-Modified Polyphenol Compounds", U.S. serial number 128,673 corresponding to EP-0319017A2.

40 In a typical protective metal surface treatment operation employing this invention, the metal to be treated is initially cleaned by a chemical or physical process and then water rinsed to remove grease and dirt from the surface. The metal surface is then brought into contact with the treatment solution of this invention. Alternatively, and preferably, instead of contacting the metal surface with the treatment solution of this invention immediately following the cleaning process, a conversion coating solution is applied to or otherwise used to pre-treat the metal surface in a conventional manner to form a conversion coating thereon. Then the conversion coated surface is water rinsed and the metal surface is brought into contact
45 with the treatment solutions of the present invention.

Although solutions and/or dispersions of the invention can be effectively applied to treated or untreated metal surfaces, speaking generally the present invention is particularly useful if the metal surface has previously been conversion coated and the invention is accordingly used as a post-treatment; accordingly, as used herein, the term "post-treatment" means the treatment of a metal surface which is not bare metal,
50 and preferably has been previously treated with a conventional conversion coating process. Such conversion coatings are well known and have been described, for example, in Metal Handbook, Volume II, 8th Edition, pp. 529-547 of the American Society for Metals and in Metal Finishing Guidebook and Directory, pp. 590-603 (1972).

55 The compositions and processes of the present invention are useful in treating a broad range of metal surfaces, including metals having surfaces that have been conversion coated with suitable conversion coatings such as iron phosphate, manganese phosphate, zinc phosphate, zinc phosphate modified with calcium, nickel, or manganese ions. Examples of suitable metal surfaces include zinc, iron, aluminum and cold-rolled, polished, pickled, and hot-rolled steel and galvanized steel surfaces. As used herein, the term

EP 0 319 018 B1

"metal surface" includes both untreated metal surfaces and conversion coated metal surfaces.

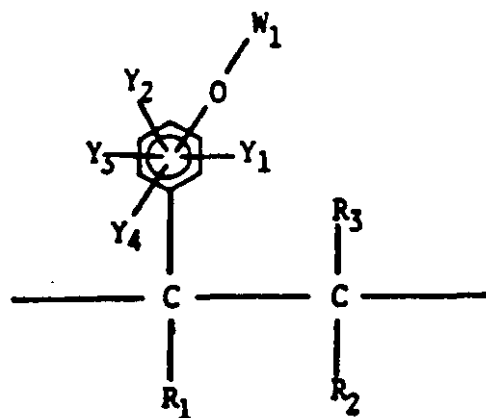
The polyphenol compounds of the present inventions are Polymer Materials 1 and 2, their salts, and mixtures thereof. The treatment compositions of the present invention comprise an effective amount of a soluble or dispersible treatment compound (Polymer Material) in a carrier that is suitable for surface treatment, i.e., one that allows the selected Polymer Material to be deposited or otherwise placed on the surface of a metal. The soluble or dispersible compound employed in the present invention is selected from the group consisting of any one of the following Polymer Materials 1 or 2 (characterized below), solutions or dispersions of these Polymer Materials, their salts, and mixtures thereof. Salts include the acid and alkaline salts thereof.

The methods of the present invention comprise contacting a metal surface with treatment compositions described herein.

Polymer Materials 1 and 2 are as follows.

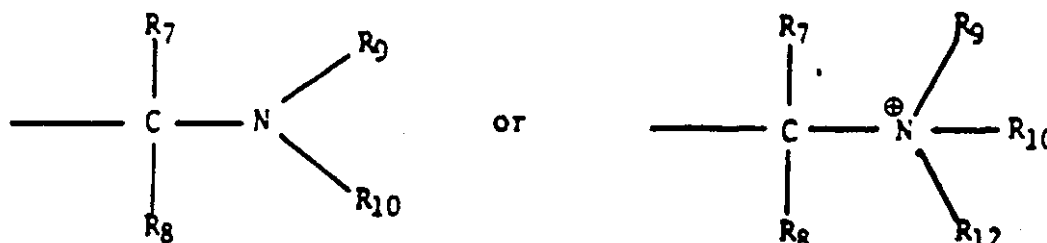
POLYMER MATERIAL 1

Polymer Material 1 comprises a homo- or co-polymer compound or material having at least one unit having the formula:



R₁ through R₃ are independently selected for each repeating unit from hydrogen, an alkyl group having from 1 to 5 carbon atoms or an aryl group having from 6 to 18 carbon atoms;

Y₁ through Y₄ are independently selected for each repeating unit from hydrogen, Z, -CR₄R₅OR₆, -CH₂Cl, or an alkyl or aryl group having from 1 to 18 carbon atoms; provided at least a fraction of one of the Y₁ through Y₄ units is Z. Z is



R₄ through R₁₂ are independently selected for each repeating unit from hydrogen, an alkyl, aryl, hydroxy-alkyl amino-alkyl, mercapto-alkyl or phospho-alkyl moiety, or -O⁽⁻¹⁾ or -CH; provided at least a fraction of Z is or forms an amine oxide or hydroxyl amine. Preferably, R₁ or R₄ through R₁₂ are carbon chain lengths up to a length at which the compound is no longer soluble or dispersible in a suitable surface treatment carrier, such as water.

W₁ is independently selected for each repeating unit from the group consisting of hydrogen; acyl; acetyl; benzoyl; 3-allyloxy-2-hydroxy-propyl-; 3-benzyloxy-2-hydroxy-propyl-; 3-alkylbenzyloxy-2-hydroxy-propyl-; 3-phenoxy-2-hydroxy-propyl-; 3-alkylphenoxy-2-hydroxy-propyl-; 3-butoxy-2-hydroxy-propyl; 3-al-

EP 0 319 018 B1

kyloxy-2-hydroxy-propyl; 2-hydroxyoctyl; 2-hydroxy-alkyl; 2-hydroxy-2-phenyl ethyl; 2-hydroxy-2-alkyl phenyl ethyl- isopropenyl- propenyl; benzyl-; methyl-; ethyl-; propyl-; alkyl; allyl; alkyl benzyl-; haloalkyl-; haloalkenyl; 2-chloro-propenyl-; sodium, potassium; tetra aryl ammonium; tetra alkyl ammonium; tetra alkyl phosphonium; tetra aryl phosphonium; or a condensation product of ethylene oxide, propylene oxide, or a mixture or copolymer thereof.

Particularly preferred are final materials wherein at least a fraction of the W_1 include "Z" and/or the final material is based upon a vinyl moiety, α methyl vinyl phenolic moiety, and mixtures thereof. For example, vinyl phenol, isopropenyl phenol and derivatives thereof may be used.

It will be appreciated that the depiction above represents a repeating unit that characterizes the compound or materials of the present invention; no terminating end units are depicted. The end group not depicted of the polymers of the present invention can be selected by the skilled artisan relying upon art-disclosed techniques. For example, the end groups of the polymer may either be those resulting from the specific polymerization process employed or those intentionally added to alter the polymer characteristics. For example, the end groups may be hydrogen, hydroxyl, initiation fragments, chain transfer agents, disproportionation groups, or other similar methods of terminating a growing polymer chain.

It is appreciated by those skilled in the art that the alkenylphenolic moieties of the present invention can be either randomly distributed within the co-polymer and terpolymer or can be synthesized to constitute a block orientated polymer, depending upon the methods and conditions used for polymerization.

Polymer Material 2 - Condensate Polymers

By the term "condensation polymers" is meant the following:

A condensation polymer is a material wherein condensable modified forms (modified to be condensable as noted below) of Polymer Material 1 is condensed with a second compound selected from the group consisting of phenols (preferably phenol, alkylphenol, arylphenol, cresol, resorcinol catechol, pyrogallol) tannins (both hydrolyzable or condensed), novolak resins, lignin compounds, or mixtures thereof and an aldehyde, ketone, or mixture thereof, to produce a condensation resin prepolymer product that is a prepolymer of Polymer Material 2. The modified starting materials are modified by initially failing to include the "Z" moiety prior to initiating condensation; an additional modification to make the starting materials condensable will also be appreciated as necessary in that Y_1 through Y_4 cannot be Z, $-CR_{11}R_5OR_6$, or $-CR_4R_5OR_6$. The "Z" moiety (as described above) is then added later to these condensation prepolymers by again reacting the condensation prepolymer resin with (1) an aldehyde, ketone, or mixtures thereof, and (2) a secondary amine to produce an adduct which can react with acid and/or can be reacted with hydrogen peroxide to generate an amine oxide which can be acid neutralized to form the hydroxylamine and can be used in water or in an organic solvent.

-While this condensation product is described for convenience as being prepared by a sequential reaction, it will be appreciated that these materials can be prepared by carrying out the necessary steps in any order, or simultaneously. However, the sequence described is preferred.

The surface treatment solutions of this invention comprise Polymers Material 1, 2, or mixtures thereof, which are preferably dissolved or dispersed in a carrier suitable for depositing or otherwise placing the Polymer Material on the surface of a metal, i.e., as a metal surface treatment, metal surface post treatment, a paint, protective film, or as a component of any of the foregoing.

These Polymer Materials of the present invention may be made soluble or dispersible in water or organic solvent-type carriers. They may therefore be employed as a treatment solution when dissolved in water or in an organic solvent such as, for example, ethanol. Preferably, however, the Polymer Material selected is used in aqueous solution as a carrier.

Accordingly, it is highly desirable to provide or improve the water solubility or water dispersibility of the selected Polymer Material. In addition to the use of the amine oxide fraction, this is preferably done with an acid used for neutralization and/or complexation of a "Z" moiety thereof (if in need thereof). Such acids may be organic or inorganic. Useful and preferred acids for this purpose include carbonic acid, acetic acid, citric acid, oxalic acid, ascorbic acid, phenylphosphonic acid, chloromethylphosphonic acid; mono, di and trichloroacetic acid, trifluoroacetic acid, nitric acid, phosphoric acid, hydrofluoric acid, sulfuric acid, boric acid, hydrochloric acid, hexafluorosilicic acid, hexafluorotitanic acid and hexafluorozirconic acid; these may be employed alone or in combination with each other and may be neutralized by conventional acid-base reactions or by complexing. In a highly preferred embodiment, the addition of water to the neutralized, overneutralized or partially neutralized treatment compounds mentioned above results in a water soluble or dispersible solution or emulsion of the polymer useful for metal treatment.

EP 0 319 018 B1

Alternately, the final Polymer Material compounds of the present invention can be made water soluble or dispersible by neutralization of the phenolic group with an organic or inorganic base. Suitable bases for this purpose include tetra-alkylammonium hydroxides such as tetra-butylammonium hydroxide, tetra-
5 arylammonium hydroxide, sodium hydroxide and potassium hydroxide.

In a highly preferred embodiment, the final Polymer Material can be prepared such that a sufficient amount or fraction of the "Z" moiety is an amine oxide and accordingly does not require neutralization.

Within such materials, the ratio of any single monomer to any other monomer can be 1:99 to 99:1, preferably 5:1 to 1:5, and more preferably 1.5:1 to 1:1.5.

The molecular weight of the polyphenols used in the preparation of derivatives claimed in the present invention can be a dimer, but may preferably be low molecular weight oligomers or resinous polymers
10 having molecular weights in the range of 360 to 30,000 or greater. The upper limit of molecular weight of materials useful in surface treatment compositions is generally determined by the functional limitation that the derivative therefrom must be soluble or dispersible in the selected carrier. The resulting derivatives of the formulae set forth hereinabove will typically have a molecular weight of up to 2,000,000 with molecular
15 weights within the range of 700 to 70,000 being preferred.

Typically, the pH of the aqueous solution will vary from 0.5 to 14. Generally the aqueous solution will have a pH of from 2.0 to 12 both for the stability of the solution and for best results on the treated metal surfaces.

It is contemplated that the compositions and treatment solutions of the present invention can be used to
20 treat the surface of a variety of materials, particularly metal and plastic or "plastic-like" surfaces. Preferred metal surfaces include iron-, zinc- and aluminum-based metals. Preferred "plastic-like" material surfaces include resin or polymeric materials, including thermoplastic and thermosetting materials, as well as natural rubbers and mixtures of these materials.

The coating applied may be for protection or decorative in nature, or may be a preparation of the
25 surface for another treatment; it may also serve several functions at once.

The thickness of the final dry or cured coating will depend on its purposes or functions, and may typically range from 0.0025 μm (0.0001 mil) to 635 μm (25 mils) or greater. The typical and preferred metal surface treatment (such as a conversion-type protective/paint base coating) is in the range of 0.127 μm
30 (0.05 mil) and below, and more preferably 0.0025 μm (0.0001 mil) to 0.127 μm (0.05 mil.) When acting as a paint or decorative and protective surface treatment, the resulting coating thickness is 0.127 μm (0.05 mil) and above, preferably 0.127 μm (0.05) to 635 μm (25 mils), and more preferably 0.127 μm (0.05) to 254 μm (10 mil).

It is further contemplated that the treatment compounds of the present invention will generally be used in surface treatment compositions over a wide range of concentrations. It will be appreciated that the levels
35 of use or useful ranges will vary with many factors well-known to the skilled artisan. Useful levels of the compositions of the present invention dissolved or dispersed in a carrier may be in the range of 0.001% to 80 percent, depending upon the ultimate use. For example, when used as a pre- or post-treatment of a metal surface, useful levels typically include a dilute to moderate concentration of from 0.001% to 20%, by weight, preferably 0.001% to 10 percent, by weight, and still more preferably 0.001% to 5% by weight.
40 Practically speaking, a concentration of .0025 to 1% is preferred in metal surface treatment (compositions especially for iron-, zinc-, or aluminum-based metal surfaces). However, under some circumstances (for example when transporting or storing the solution or when using it in a "dry-in-place" system), a concentrate of the solution may be preferred. Higher levels (for example, as high as 80% by weight) may also be employed when the treatment composition is part of a paint system.

Of course, the treatment solutions of the present invention can also comprise ingredients typically found
45 in other similar treatment compositions (e.g., conversion coating compositions) in addition to the polymer compound. For example, the treatment solution may optionally comprise an effective amount of a treatment compound according to the present invention, and from 0.001% to 3.0% of a metal ion. Metal ions useful for metal treatment in combination with polyphenols of this invention include first row transition metals
50 generally, Group IV-B-metals generally, iron, nickel, cobalt, vanadium, chromium, titanium, zirconium, hafnium, scandium, yttrium, lanthanum and their respective Lanthanoid and Actinoid metals, as well as molybdenum and tungsten. In addition, tin, silicon, and aluminum compounds, and in particular their oxides, in combination with the materials of the present invention can be used to improve both the effectiveness or performance of the treatment solution in use. Such materials may also reduce the time of application of
55 treatment solution to the metal surface to as short a time as 2 to 5 as might be required on a coil coating line. Complex fluoride materials may also be employed. For example suitable complex fluoride materials include $\text{BF}_4^{(-)}$, NH_4HF_2 and hexafluoride.

EP 0 319 018 B1

It must be appreciated that the addition of metal ions may result in the formation of polymer-metal ion chelating compounds.

The Polymer Materials of the present invention may also be employed in surface treatment compositions and surface treatment methods other than those described above. For example, the Polymer Material of the present invention may be employed as a component of a dry-in-place system, a paint system, or as an additive in a system needing a crosslinking agent.

For example, the Polymer Materials of the present invention may be used in a film forming composition that includes a pigment, i.e. may be used as a paint. They may also be employed as an additional component in conjunction with other polymeric materials in a paint system. The Polymer Materials of the present invention are particularly useful in cathodic electrocoat surface treatment compositions. Such protective, functional and/or decorative surface treatment solutions preferably employ typical electrocoat/electrodeposition additives at their art-established levels. The polymer materials of the present invention may be employed as a solubilizing polymer and/or binder in an electrocoat paint. They may be so employed alone or in conjunction with other binder resins. For example, such paint compositions may optionally include pigments (both organic and inorganic); film forming resins; binders such as epoxies, oils, alkyds, acrylics, vinyls, urethanes, phenolics; and solvents including hydrocarbons, chlorinated aliphatics and aromatics, alcohols, ethers, ketones, esters; nitrated materials; and particulate zinc.

Accordingly, the compositions and materials of this invention can be used alone or in conjunction with other resins as polymeric coatings on surfaces. These coatings will crosslink or self-crosslink and can be used in conjunction with other crosslinking agents such as melamine-formaldehyde or urea-formaldehyde resins as well as phenolic resins, epoxy resins, isocyanates and blocked isocyanates. The Mannich adducts can also be used to crosslink with vinyl functionality as is present in resins such as diallylmelamines, butadienes, multifunctional acrylic oligomers, unsaturated fatty acids in alkyd resins and fatty acid modified epoxy resins.

Application of the treatment compositions of the present invention in the treatment step to a metal or other desired surface can be carried out by any conventional method. While it is contemplated that the metal surface will preferably be a conversion coated metal surface, the treatment step can alternatively be carried out on an otherwise untreated metal surface to improve the corrosion resistance and paint adhesion thereof.

For example, the treatment composition can be applied by spray coating, roller coating, or dipping. The temperature of the solution applied can vary over a wide range, but is preferably from 21 °C (70 ° F) to 71 °C (160 ° F). After application of the treatment solution to the metal surface, the surface can optionally be rinsed, although good results can be obtained without rinsing after treatment. Rinsing may be preferred for some end uses, for example, in electrocoat paint applications.

Optionally, the treated metal surfaces is dried. Drying can be carried out by, for example, circulating air or oven drying. While room temperature drying can be employed, the use of elevated temperatures is preferred to decrease the amount of drying time required.

After drying (if desired) the treated metal surface is then ready for painting (with or without the Polymer Materials of the present invention). Suitable standard paint or other coating application techniques such as brush painting, spray painting, electro-static coating, dipping, roller coating, as all as electrocoating, may be employed. As a result of the treatment step of the present invention, the conversion coated surface has improved paint adhesion and corrosion resistance characteristics.

EXAMPLE 1

80 Grams (.67 moles) of poly-4-vinylphenol resin having an average molecular weight of $M_w = 5000$ is slowly dissolved in 160 ml of Propasol® P (a propoxylated propanol solvent in a one (1) liter resin flask, using a high speed mixer. The resin flask is fitted with a blade stirrer, reflux condenser, and a nitrogen purge. The resin solution is then charged with 51 g of 2-N-methyl-amino-ethanol and 160 ml of deionized water. Gentle heating to 60 °C is started and then 54.3 g of 37% solution of formaldehyde in water is added over a 45 minute period. The reaction is then heated to 80 °C for 5 hours at which time the formaldehyde level drops below .1% indicating that the reaction is complete. The reaction mixture is then allowed to cool until a temperature of 40 °C is reached. Then to the above Mannich adduct of poly-4-vinylphenol is added 950 g of deionized water, and 85 g (.75 moles) of a 30% hydrogen peroxide solution and allowed to react overnight while maintaining the temperature at 40 °C.

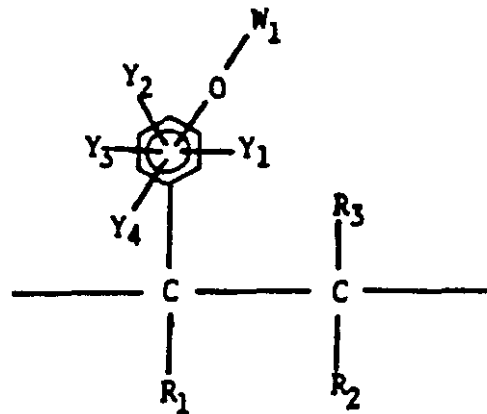
The amine oxide of the Mannich adduct which is formed by this procedure is soluble in water without further neutralization.

EP 0 319 018 B1

Claims

Claims for the following Contracting States : AT, BE, CH, DE, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE

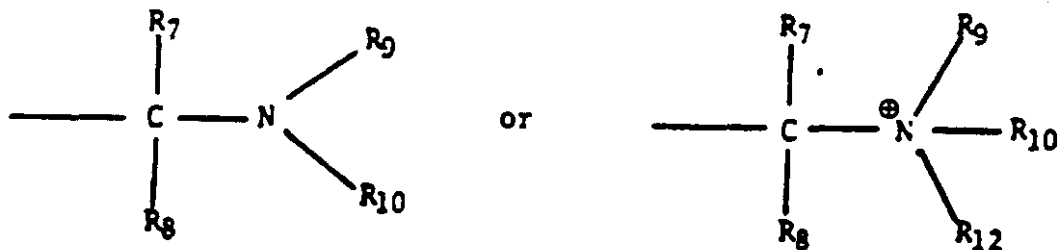
1. A homo- or co-polymer comprising at least one compound selected from the group consisting of Polymer Material 1, Polymer Material 2, and salts of these compounds, wherein: Polymer Material 1 comprises a material having at least one unit having the Formula



R₁ through R₃ are independently selected for each repeating unit from hydrogen, an alkyl group having from 1 to 5 carbon atoms or an aryl group having from 6 to 18 carbon atoms;

Y₁ through Y₄ are independently selected for each repeating unit from hydrogen, Z, -CR₄R₅OR₆, -CH₂Cl, or an alkyl or aryl group having from 1 to 18 carbon atoms; provided at least a fraction of one of the Y₁ through Y₄ units is Z;

Z is



R₄ through R₁₂ are independently selected for each repeating unit from hydrogen, an alkyl, aryl, hydroxy-alkyl amino-alkyl, mercapto-alkyl, phospho-alkyl moiety, -O⁽⁻¹⁾ or -OH, provided at least a fraction of Z is or forms an amine oxide or hydroxyl amine;

W₁ is independently selected for each repeating unit from the group consisting of hydrogen; acyl; acetyl; benzoyl; 3-allyloxy-2-hydroxy-propyl; 3-benzyloxy-2-hydroxy-propyl; 3-alkylbenzyloxy-2-hydroxy-propyl; 3-phenoxy-2-hydroxy-propyl; 3-alkylphenoxy-2-hydroxy-propyl; 3-butoxy-2-hydroxy-propyl; 3-alkyloxy-2-hydroxy-propyl; 2-hydroxyoctyl; 2-hydroxy-alkyl; 2-hydroxy-2-phenyl ethyl; 2-hydroxy-2-alkyl phenyl ethyl- isopropenyl- propenyl; benzyl; methyl; ethyl; propyl; alkyl; allyl; alkyl benzyl; haloalkyl; haloalkenyl; 2-chloro-propenyl; sodium, potassium; tetra aryl ammonium; tetra alkyl ammonium; tetra alkyl phosphonium; tetra aryl phosphonium; or a condensation product of ethylene oxide, propylene oxide, or a mixture of copolymer thereof;

Polymer Material 2 comprises a condensation polymer wherein a condensable form of Polymer Material 1 is condensed with a second compound selected from the group consisting of phenols, tannins, novolak resins, lignin compounds, together with aldehydes, ketones or mixtures thereof, to produce a condensation prepolymer resin product, said condensation prepolymer resin product then being further reacted with (1) an aldehyde or ketone and (2) a secondary amine producing a final adduct which is then reacted with hydrogen peroxide to form an amine oxide which can be acid neutralized to form the hydroxyl amine.

EP 0 319 018 B1

2. The compound of claim 1 wherein said homo- or co-polymer compound is water soluble or dispersible.
3. The compound of claim 1 which has been neutralized with an acid.
- 5 4. The compound of claim 3 wherein the neutralizing acid is carbonic acid.
5. A composition comprising (a) a homo- or co-polymer compound according to claim 1 and (b) a surface treatment carrier having (a) dissolved or dispersed therein.
- 10 6. A composition according to claim 5 wherein the carrier comprises water.
7. A composition according to claim 5 wherein the carrier is aqueous and the polymer has been neutralized with an acid.
- 15 8. A composition according to claim 7 wherein the acid is carbonic acid.
9. A composition according to claim 7 having a pH of from 0.5 to 14.
10. A composition according to claim 9 having a pH of from 2.0 to 12.
- 20 11. A composition according to claim 5 wherein said homo- or co-polymer compound comprises 0.001 to 80% by weight of the final composition.
12. A composition according to claim 11 wherein said homo- or co-polymer compound comprises from 0.001% to 10% of said composition.
- 25 13. A composition according to claim 12 wherein said homo- or co-polymer compound comprises from 0.001 to 5% of said composition.
- 30 14. A composition according to claim 13 wherein said homo- or co-polymer compound comprises from 0.025% to 1% of said composition.
15. A composition according to claim 11 wherein said homo- or co-polymer compound comprises from 1% to 80% of said composition.
- 35 16. A composition according to claim 9 which additionally comprises a complex fluoride material.
17. A composition according to claim 5 which additionally comprises a dissolved or dispersed compound that includes compounds of titanium, zirconium, hafnium, silicon, or mixtures thereof.
- 40 18. A composition according to claim 5 which additionally comprises an oxide of silicon, titanium, tin, aluminum, cobalt, nickel, or mixtures thereof.
- 45 19. A composition according to claim 1 wherein the second compound for Polymer 2 is phenol and is selected from the group consisting of phenol, alkylphenol, arylphenol, cresol, resorcinol, catechol, pyrogallol, and mixtures thereof.
20. A method of forming a coating on a surface comprising contacting said surface with a composition according to claim 5.
- 50 21. A method of forming a coating on a surface comprising contacting said surface with a composition according to claim 6.
22. A method of forming a coating on a surface comprising contacting said surface with a composition according to claims 7 through 19.
- 55 23. A method according to claim 21 wherein the method further comprises the additional step of rinsing the surface.

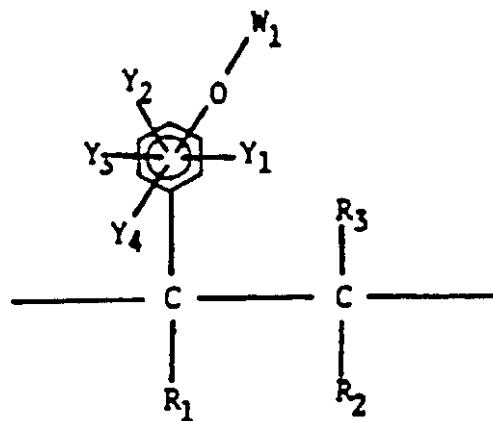
EP 0 319 018 B1

24. A method according to claim 23 wherein the method further comprises the additional step of drying the surface.
25. A method according to claim 21 wherein the coating is dried-in-place.
- 5 26. A method according to claim 21 wherein said composition is applied to said surface by electrolytic deposition.
- 10 27. A method according to claim 21 wherein said coating is applied by spraying said composition onto said surface.
28. A method according to claim 21 wherein said coating is applied by rollercoating said composition onto said surface.
- 15 29. A method according to claim 21 wherein said coating is applied by dipping said surface into said composition.
30. A method according to claim 21 wherein said coating is applied to achieve a dry coating thickness of 0,00025 to 0,127 μm (0.00001 to 0.05 mils).
- 20 31. A method according to claim 21 wherein said coating is applied to achieve a dry coating thickness of 0,127 to 635 μm (0.05 to 25 mils).
32. A method according to claim 21 wherein said coating is applied to achieve a dry coating thickness of 0,0025 to 635 μm (0.0001 to 25 mils).
- 25 33. A method according to claim 21 wherein the treated surface includes a metal.
34. A method according to claim 33 wherein at least a portion of the metal surface is an aluminum-based metal.
- 30 35. A method according to claim 33 wherein at least a portion of the metal surface is a ferrous-based metal.
- 35 36. A method according to claim 33 wherein at least a portion of the metal surface is a zinc-based metal.
37. A method according to claim 21 wherein the treated surface includes a plastic-like material.
38. A method according to claim 20 wherein said composition additionally comprises a cross-linking agent.
- 40 39. A method according to claim 38 wherein said composition additionally comprises a paint system additive selected from the group consisting of a film forming resin, a pigment, a binder, particulate zinc, or mixtures thereof.
- 45 40. A method according to claim 39 wherein the homo-or co-polymer compound is employed as at least part of a crosslinking system.
41. A method according to claim 21 wherein the composition additionally comprises a phosphate.
- 50 42. A method according to claim 31 wherein the coating is cathodically applied.
43. An article coated according to the method of claim 20.
- 55 44. A composition according to claim 5 which additionally comprises a paint system additive selected from the group consisting of a film forming resin, a pigment, a binder, particulate zinc, or mixtures thereof.

EP 0 319 018 B1

Claims for the following Contracting State : ES

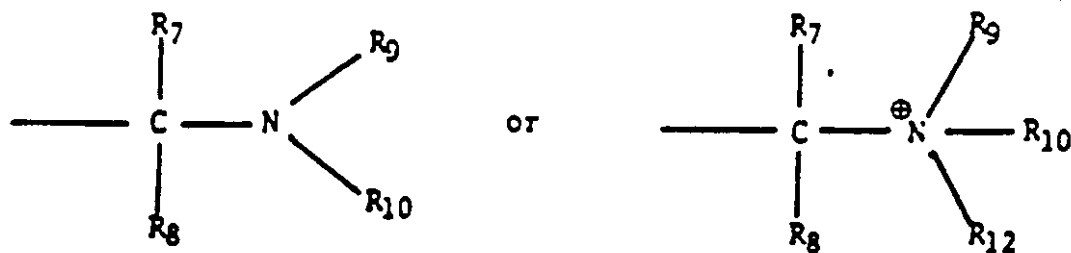
1. A process for the preparation of a homo- or co-polymer comprising at least one compound selected from the group consisting of Polymer Material 1, Polymer Material 2, and salts of these compounds, wherein: Polymer Material 1 comprises a material having at least one unit having the Formula



R₁ through R₃ are independently selected for each repeating unit from hydrogen, an alkyl group having from 1 to 5 carbon atoms or an aryl group having from 6 to 18 carbon atoms;

Y₁ through Y₄ are independently selected for each repeating unit from hydrogen, Z, -CR₄R₅CR₆, -CH₂Cl, or an alkyl or aryl group having from 1 to 18 carbon atoms; provided at least a fraction of one of the Y₁ through Y₄ units is Z;

Z is



R₄ through R₁₂ are independently selected for each repeating unit from hydrogen, an alkyl, aryl, hydroxy-alkyl amino-alkyl, mercapto-alkyl, phospho-alkyl moiety, -O⁽⁻¹⁾ or -OH, provided at least a fraction of Z is or forms an amine oxide or hydroxyl amine;

W₁ is independently selected for each repeating unit from the group consisting of hydrogen; acyl; acetyl; benzoyl; 3-allyloxy-2-hydroxy-propyl; 3-benzyloxy-2-hydroxy-propyl; 3-alkylbenzyloxy-2-hydroxy-propyl; 3-phenoxy-2-hydroxy-propyl; 3-alkylphenoxy-2-hydroxy-propyl; 3-butoxy-2-hydroxy-propyl; 3-alkyloxy-2-hydroxy-propyl; 2-hydroxyoctyl; 2-hydroxy-alkyl; 2-hydroxy-2-phenyl ethyl; 2-hydroxy-2-alkyl phenyl ethyl- isopropenyl- propenyl; benzyl; methyl; ethyl; propyl; alkyl; allyl; alkyl benzyl; haloalkyl; haloalkenyl; 2-chloro-propenyl; sodium, potassium; tetra aryl ammonium; tetra alkyl ammonium; tetra alkyl phosphonium; tetra aryl phosphonium, or a condensation product of ethylene oxide, propylene oxide, or a mixture or copolymer thereof;

Polymer Material 2 comprises a condensation polymer wherein a condensable form of Polymer Material 1 is condensed with a second compound selected from the group consisting of phenols, tannins, novolak resins, lignin compounds, together with aldehydes, ketones or mixtures thereof, to produce a condensation prepolymer resin product, said condensation prepolymer resin product then being further reacted with (1) an aldehyde or ketone and (2) a secondary amine producing a final adduct which is then reacted with hydrogen peroxide to form an amine oxide which can be acid neutralized to form the hydroxyl amine, the process being characterised by polymerising monomeric

EP 0 319 018 B1

units to provide Polymeric Material 1, Polymeric Material 2 and salts of these compounds.

2. The process of claim 1 wherein said homo- or co-polymer compound is water soluble or dispersible.
- 5 3. The process of claim 1 which has been neutralized with an acid.
4. The process of claim 3 wherein the neutralizing acid is carbonic acid.
5. A composition comprising (a) a homo- or co-polymer compound according to claim 1 and (b) a surface
10 treatment carrier having (a) dissolved or dispersed therein.
6. A composition according to claim 5 wherein the carrier comprises water.
7. A composition according to claim 5 wherein the carrier is aqueous and the polymer has been
15 neutralized with an acid.
8. A composition according to claim 7 wherein the acid is carbonic acid.
9. A composition according to claim 7 having a pH of from 0.5 to 14.
- 20 10. A composition according to claim 9 having a pH of from 2.0 to 12.
11. A composition according to claim 5 wherein said homo- or co-polymer compound comprises 0.001 to
25 80% by weight of the final composition.
12. A composition according to claim 11 wherein said homo- or co-polymer compound comprises from
0.001% to 10% of said composition.
13. A composition according to claim 12 wherein said homo- or co-polymer compound comprises from
30 0.001 to 5% of said composition.
14. A composition according to claim 13 wherein said homo- or co-polymer compound comprises from
0.025% to 1% of said composition.
- 35 15. A composition according to claim 11 wherein said homo- or co-polymer compound comprises from 1%
to 80% of said composition.
16. A composition according to claim 9 which additionally comprises a complex fluoride material.
- 40 17. A composition according to claim 5 which additionally comprises a dissolved or dispersed compound
that includes compounds of titanium, zirconium, hafnium, silicon, or mixtures thereof.
18. A composition according to claim 5 which additionally comprises an oxide of silicon, titanium, tin,
aluminum, cobalt, nickel, or mixtures thereof.
- 45 19. A composition according to claim 1 wherein the second compound for Polymer 2 is a phenol and is
selected from the group consisting of phenol, alkylphenol, arylphenol, cresol, resorcinol, catechol,
pyrogallol, and mixtures thereof.
- 50 20. A method of forming a coating on a surface comprising contacting said surface with a composition
according to claim 5.
21. A method of forming a coating on a surface comprising contacting said surface with a composition
according to claim 6.
- 55 22. A method of forming a coating on a surface comprising contacting said surface with a composition
according to claims 7 through 19.

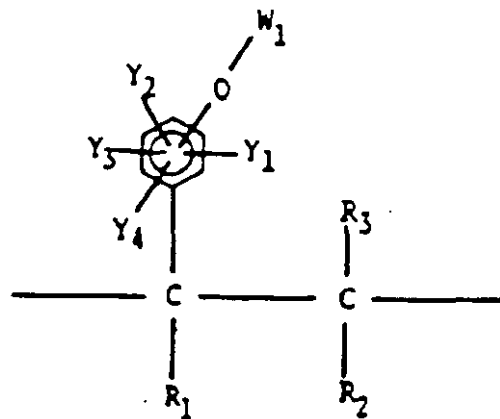
EP 0 319 018 B1

23. A method according to claim 21 wherein the method further comprises the additional step of rinsing the surface.
- 5 24. A method according to claim 23 wherein the method further comprises the additional step of drying the surface.
25. A method according to claim 21 wherein the coating is dried-in-place.
- 10 26. A method according to claim 21 wherein said composition is applied to said surface by electrolytic deposition.
27. A method according to claim 21 wherein said coating is applied by spraying said composition onto said surface.
- 15 28. A method according to claim 21 wherein said coating is applied by rollercoating said composition onto said surface.
29. A method according to claim 21 wherein said coating is applied by dipping said surface into said composition.
- 20 30. A method according to claim 21 wherein said coating is applied to achieve a dry coating thickness of 0,00025 to 0,127 μm (0.00001 to 0.05 mils).
31. A method according to claim 21 wherein said coating is applied to achieve a dry coating thickness of 0,127 to 635 μm (0.05 to 25 mils).
- 25 32. A method according to claim 21 wherein said coating is applied to achieve a dry coating thickness of 0,0025 to 635 μm (0.00001 to 25 mils).
- 30 33. A method according to claim 21 wherein the treated surface includes a metal.
34. A method according to claim 33 wherein at least a portion of the metal surface is an aluminum-based metal.
- 35 35. A method according to claim 33 wherein at least a portion of the metal surface is a ferrous-based metal.
36. A method according to claim 33 wherein at least a portion of the metal surface is a zinc-based metal.
- 40 37. A method according to claim 21 wherein the treated surface includes a plastic-like material.
38. A method according to claim 20 wherein said composition additionally comprises a cross-linking agent.
- 45 39. A method according to claim 38 wherein said composition additionally comprises a paint system additive selected from the group consisting of a film forming resin, a pigment, a binder, particulate zinc, or mixtures thereof.
40. A method according to claim 39 wherein the homo- or co-polymer compound is employed as at least part of a crosslinking system.
- 50 41. A method according to claim 21 wherein the composition additionally comprises a phosphate.
42. A method according to claim 31 wherein the coating is cathodically applied.
- 55 43. An article coated according to the method of claim 20.
44. A composition according to claim 5 which additionally comprises a paint system additive selected from the group consisting of a film forming resin, a pigment, a binder, particulate zinc, or mixtures thereof.

Patentansprüche

Patentansprüche für folgende Vertragsstaaten : AT, BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, LU, NL, SE

1. Homo- oder Copolymer, umfassend wenigstens eine Verbindung, die aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Polymermaterial 1, Polymermaterial 2 und Salzen dieser Verbindungen, worin: Polymermaterial 1 ein Material umfaßt, das wenigstens eine Einheit der Formel:

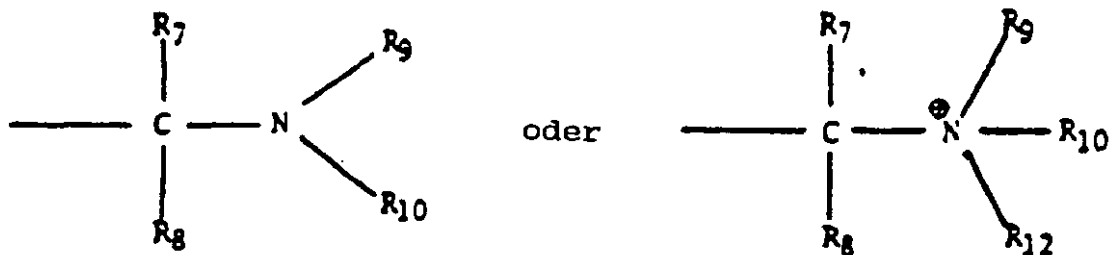


hat, worin:

R₁ bis R₃ unabhängig für jede der Einheiten aus der Gruppe ausgewählt werden, bestehend aus Wasserstoff, einer Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder einer Arylgruppe mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen;

Y₁ bis Y₄ unabhängig für jede repetitierende Einheit ausgewählt werden aus Wasserstoff, Z, -CR₄R₅OR₆, -CH₂Cl oder einer Alkyl- oder Arylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen; vorausgesetzt daß wenigstens eine Fraktion eines der Y₁- bis Y₄-Einheiten Z ist;

Z ist:



R₁ bis R₁₂ sind unabhängig für jede der Repetier-Einheit ausgewählt aus Wasserstoff, einer Alkyl-, Aryl-, Hydroxyalkyl-, Aminoalkyl-, Mercaptoalkyl- oder Phosphoalkylgruppe; -O⁽⁻¹⁾ oder -OH, vorausgesetzt, daß wenigstens eine Fraktion von Z ein Aminoxid oder Hydroxylamin ist oder bildet;

W₁ ist unabhängig für jede Repetiereinheit aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus Wasserstoff; Acyl-; Acetyl-; Benzoyl-; 3-Allyloxy-2-hydroxy-propyl-; 3-Benzoyloxy-2-hydroxy-propyl-; 3-Alkylbenzyloxy-2-hydroxy-propyl-; 3-Phenoxy-2-hydroxy-propyl-; 3 -Alkyl-phenoxy-2-hydroxy-propyl-; 3-Butoxy-2-hydroxy-propyl-; 3-Alkyloxy-2-hydroxy-propyl-; 2-Hydroxyoctyl-; 2-Hydroxyalkyl-; 2-Hydroxy-2-phenylethyl-; 2-Hydroxy-2-alkyl-phenylethyl-; Benzyl-; Methyl-; Ethyl-; Propyl-; Alkyl-; Allyl-; Alkyl-benzyl-; Haloalkyl-; Haloalkenyl-; 2-Chlorpropenyl-; Natrium; Kalium; Tetraarylammonium; Tetraalkylammonium; Tetraalkylphosphonium, Tetraarylphosphonium oder einem Kondensationsprodukt des Ethylenoxids, Propylenoxids oder einer Mischung oder eines Copolymer derselben;

Polymermaterial 2 umfaßt ein Kondensationspolymer, worin eine kondensierbare Form des Polymermaterials 1 mit einer zweiten Verbindung kondensiert wird, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenolen, Tanninen, Novolak-Harzen, Lignin-Verbindungen, zusammen mit Aldehyden, Ketonen oder deren Mischungen, um ein Kondensations-Prepolymerharz-Produkt herzustellen, wobei das Kondensations-Prepolymerharz-Produkt weiterhin 1) mit einem Aldehyd oder Keton und 2) einem sekundä-

EP 0 319 018 B1

ren Amin unter Bildung eines Endaddukts reagiert, das dann mit Wasserstoffperoxid unter Bildung eines Aminoxids reagiert, das mit Säure unter Bildung des Hydroxylamins neutralisiert werden kann.

- 5 2. Verbindung gemäß Anspruch 1, worin die Homo- oder Copolymer-Verbindung wasserlöslich oder dispergierbar ist.
3. Verbindung gemäß Anspruch 1, welche mit einer Säure neutralisiert wurde.
- 10 4. Verbindung gemäß Anspruch 3, worin die neutralisierende Säure Kohlensäure ist.
5. Zusammensetzung, umfassend a) eine Homo- oder Copolymer-Verbindung gemäß Anspruch 1 und b) darin gelöst oder dispergiert, einen Oberflächenbehandlungsträger.
- 15 6. Zusammensetzung gemäß Anspruch 5, worin der Träger Wasser umfaßt.
7. Zusammensetzung gemäß Anspruch 5, worin der Träger wäßrig ist und das Polymer mit einer Säure neutralisiert wurde.
- 20 8. Zusammensetzung gemäß Anspruch 7, worin die Säure Kohlensäure ist.
9. Zusammensetzung gemäß Anspruch 7, die einen pH-Wert von 0,5 bis 14 hat.
- 25 10. Zusammensetzung gemäß Anspruch 9, die einen pH-Wert von 2,0 bis 12 hat.
11. Zusammensetzung gemäß Anspruch 5, worin die Homo- oder Copolymer-Verbindung 0,001 bis 80 Gew.-% der endgültigen Zusammensetzung umfaßt.
- 30 12. Zusammensetzung gemäß Anspruch 11, worin die Homo- oder Copolymer-Verbindung 0,001 bis 10 Gew.-% der Zusammensetzung umfaßt.
13. Zusammensetzung gemäß Anspruch 12, worin die Homo- oder Copolymer-Verbindung 0,001 bis 5 Gew.-% der Zusammensetzung umfaßt.
- 35 14. Zusammensetzung gemäß Anspruch 13, worin die Homo- oder Copolymer-Verbindung 0,025 bis 1 Gew.-% der Zusammensetzung umfaßt.
15. Zusammensetzung gemäß Anspruch 11, worin die Homo- oder Copolymer-Verbindung 1 bis 80 Gew.-% der Zusammensetzung umfaßt.
- 40 16. Zusammensetzung gemäß Anspruch 9, die zusätzlich ein komplexes Fluorid-Material umfaßt.
17. Zusammensetzung gemäß Anspruch 5, die zusätzlich eine gelöste oder dispergierte Verbindung umfaßt, die Verbindungen des Titans, Zirkons, Hafniums, Siliciums oder deren Mischungen umfaßt.
- 45 18. Zusammensetzung gemäß Anspruch 5, die zusätzlich ein Oxid des Siliciums, Titans, Zinns, Aluminiums, Cobalts, Nikkels oder deren Mischungen umfaßt.
- 50 19. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin die zweite Verbindung für Polymer 2 ein Phenol ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Phenol, Alkylphenol, Arylphenol, Cresol, Resorcin, Catechin, Pyrogallol und deren Mischungen.
20. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung auf einer Oberfläche, umfassend das In-Kontakt-Bringen der Oberfläche mit einer Zusammensetzung gemäß Anspruch 5.
- 55 21. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung auf einer Oberfläche, umfassend das In-Kontakt-Bringen der Oberfläche mit einer Zusammensetzung gemäß Anspruch 6.

EP 0 319 018 B1

22. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung auf einer Oberfläche, umfassend das In-Kontakt-Bringen der Oberfläche mit einer Zusammensetzung gemäß den Ansprüchen 7 bis 19.
- 5 23. Verfahren gemäß Anspruch 21, worin das Verfahren weiterhin die zusätzliche Stufe des Abspülens der Oberfläche umfaßt.
24. Verfahren gemäß Anspruch 23, worin das Verfahren weiterhin die zusätzliche Stufe des Trocknens der Oberfläche umfaßt.
- 10 25. Verfahren gemäß Anspruch 21, worin die Beschichtung am Ort getrocknet wird.
26. Verfahren gemäß Anspruch 21, worin die Zusammensetzung auf die Oberfläche durch elektrolytische Abscheidung aufgebracht wird.
- 15 27. Verfahren gemäß Anspruch 21, worin die Beschichtung durch Versprühen der Zusammensetzung auf die Oberfläche aufgebracht wird.
28. Verfahren gemäß Anspruch 21, worin die Beschichtung durch Walzenbeschichtung der Zusammensetzung auf die Oberfläche aufgebracht wird.
- 20 29. Verfahren gemäß Anspruch 21, worin die Beschichtung durch Eintauchen der Oberfläche in die Zusammensetzung aufgebracht wird.
30. Verfahren gemäß Anspruch 21, worin die Beschichtung aufgebracht wird, um eine Trockenbeschichtungs-Dicke von 0,00025 bis 0,127 μm (0,00001 bis 0,05 mil) zu erreichen.
- 25 31. Verfahren gemäß Anspruch 21, worin die Beschichtung aufgebracht wird, um eine Trockenbeschichtungs-Dicke von 0,127 bis 635 μm (0,05 bis 25 mil) zu erreichen.
- 30 32. Verfahren gemäß Anspruch 21, worin die Beschichtung aufgebracht wird, um eine Trockenbeschichtungs-Dicke von 0,0025 bis 635 μm (0,0001 bis 25 mil) zu erreichen.
33. Verfahren gemäß Anspruch 21, worin die behandelte Oberfläche ein Metall umfaßt.
- 35 34. Verfahren gemäß Anspruch 33, worin wenigstens ein Teil der Metalloberfläche ein Metall auf Aluminium-Basis ist.
35. Verfahren gemäß Anspruch 33, worin wenigstens ein Teil der Metalloberfläche ein Metall auf Eisen-Basis ist.
- 40 36. Verfahren gemäß Anspruch 33, worin wenigstens ein Teil der Metalloberfläche ein Metall auf Zink-Basis ist.
37. Verfahren gemäß Anspruch 21, worin die behandelte Oberfläche ein kunststoffartiges Material umfaßt.
- 45 38. Verfahren gemäß Anspruch 20, worin die Zusammensetzung zusätzlich ein Vernetzungsmittel umfaßt.
39. Verfahren gemäß Anspruch 38, worin die Zusammensetzung zusätzlich ein Anstrichsystem-Additiv umfaßt, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem filmbildenden Harz, einem Pigment, einem Bindemittel, Zinkteilchen oder deren Mischungen.
- 50 40. Verfahren gemäß Anspruch 39, worin die Homo- oder Copolymer-Verbindung wenigstens als Teil eines Vernetzungssystems verwendet wird.
- 55 41. Verfahren gemäß Anspruch 21, worin die Zusammensetzung zusätzlich ein Phosphat umfaßt.
42. Verfahren gemäß Anspruch 31, worin die Beschichtung kathodisch aufgebracht wird.

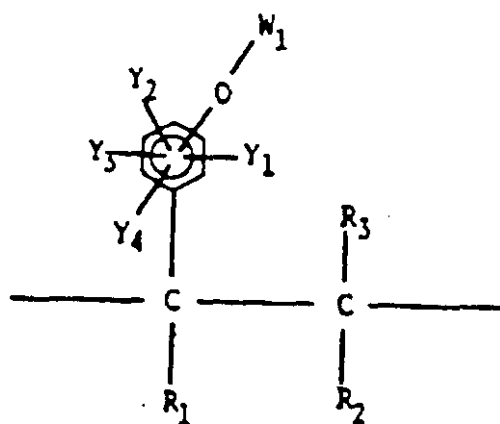
EP 0 319 018 B1

43. Gemäß dem Verfahren nach Anspruch 20 beschichteter Artikel.

44. Zusammensetzung gemäß Anspruch 5, die zusätzlich ein Anstrichsystem-Additiv umfaßt, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem filmbildenden Harz, einem Pigment, einem Bindemittel, Zinkteilchen oder deren Mischungen.

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat : ES

1. Verfahren zur Herstellung eines Homo- oder Copolymers, umfassend wenigstens eine Verbindung, die aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Polymermaterial 1, Polymermaterial 2 und Salzen dieser Verbindungen, worin: Polymermaterial 1 ein Material umfaßt, das wenigstens eine Einheit der Formel:

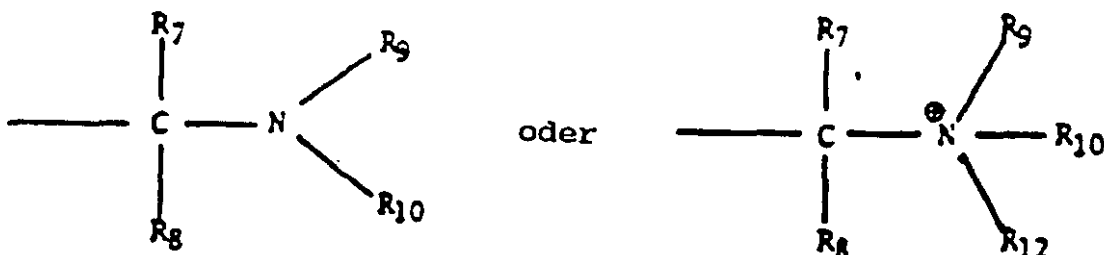


hat, worin:

R₁ bis R₃ unabhängig für jede der Einheiten aus der Gruppe ausgewählt werden, bestehend aus Wasserstoff, einer Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder einer Arylgruppe mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen;

Y₁ bis Y₄ unabhängig für jede repetitierende Einheit ausgewählt werden aus Wasserstoff, Z, -CR₄R₅OR₆, -CH₂Cl oder einer Alkyl- oder Arylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen; vorausgesetzt daß wenigstens eine Fraktion eines der Y₁- bis Y₄-Einheiten Z ist;

Z ist:



R₁ bis R₁₂ sind unabhängig für jede der Repetier-Einheit ausgewählt aus Wasserstoff, einer Alkyl-, Aryl-, Hydroxyalkyl-, Aminoalkyl-, Mercaptoalkyl- oder Phosphoalkylgruppe; -O⁽⁻¹⁾ oder -OH, vorausgesetzt, daß wenigstens eine Fraktion von Z ein Aminoxid oder Hydroxylamin ist oder bildet;

W₁ ist unabhängig für jede Repetiereinheit aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus Wasserstoff; Acyl-; Acetyl-; Benzoyl-; 3-Allyloxy-2-hydroxy-propyl-; 3-Benzyloxy-2-hydroxy-propyl-; 3-Alkylbenzyloxy-2-hydroxy-propyl-; 3-Phenoxy-2-hydroxy-propyl-; 3-Alkyl-phenoxy-2-hydroxy-propyl-; 3-Butoxy-2-hydroxy-propyl-; 3-Alkyloxy-2-hydroxy-propyl-; 2-Hydroxyoctyl-; 2-Hydroxyalkyl-; 2-Hydroxy-2-phenylethyl-; 2-Hydroxy-2-alkyl-phenylethyl-; Benzyl-; Methyl-; Ethyl-; Propyl-; Alkyl-; Allyl-; Alkylbenzyl-; Haloalkyl-; Haloalkenyl-; 2-Chlorpropenyl-; Natrium; Kalium; Tetraarylammonium; Tetraalkylammonium;

EP 0 319 018 B1

Tetraalkylphosphonium; Tetraarylphosphonium oder einem Kondensationsprodukt des Ethylenoxids, Propylenoxids oder einer Mischung oder eines Copolymer derselben;

Polymermaterial 2 umfaßt ein Kondensationspolymer, worin eine kondensierbare Form des Polymermaterials 1 mit einer zweiten Verbindung kondensiert wird, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenolen, Tanninen, Novolak-Harzen, Lignin-Verbindungen, zusammem mit Aldehyden, Ketonen oder deren Mischungen, um ein Kondensations-Prepolymerharz-Produkt herzustellen, wobei das Kondensations-Prepolymerharz-Produkt weiterhin 1) mit einem Aldehyd oder Keton und 2) einem sekundären Amin unter Bildung eines Endaddukts reagiert, das dann mit Wasserstoffperoxid unter Bildung eines Aminoxids reagiert, das mit Säure unter Bildung des Hydroxylamins neutralisiert werden kann, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß man Monomereinheiten polymerisiert, um Polymermaterial 1, Polymermaterial 2 und Salze dieser Verbindungen bereitzustellen.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin die Homo- oder Copolymer-Verbindung wasserlöslich oder dispergierbar ist.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, welche mit einer Säure neutralisiert wurde.
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, worin die neutralisierende Säure Kohlensäure ist.
5. Zusammensetzung, umfassend a) eine Homo- oder Copolymer-Verbindung gemäß Anspruch 1 und b) darin gelöst oder dispergiert, einen Oberflächenbehandlungsträger.
6. Zusammensetzung gemäß Anspruch 5, worin der Träger Wasser umfaßt.
7. Zusammensetzung gemäß Anspruch 5, worin der Träger wäßrig ist und das Polymer mit einer Säure neutralisiert wurde.
8. Zusammensetzung gemäß Anspruch 7, worin die Säure Kohlensäure ist.
9. Zusammensetzung gemäß Anspruch 7, die einen pH-Wert von 0,5 bis 14 hat.
10. Zusammensetzung gemäß Anspruch 9, die einen pH-Wert von 2,0 bis 12 hat.
11. Zusammensetzung gemäß Anspruch 5, worin die Homo- oder Copolymer-Verbindung 0,001 bis 80 Gew.-% der endgültigen Zusammensetzung umfaßt.
12. Zusammensetzung gemäß Anspruch 11, worin die Homo- oder Copolymer-Verbindung 0,001 bis 10 Gew.-% der Zusammensetzung umfaßt.
13. Zusammensetzung gemäß Anspruch 12, worin die Homo- oder Copolymer-Verbindung 0,001 bis 5 Gew.-% der Zusammensetzung umfaßt.
14. Zusammensetzung gemäß Anspruch 13, worin die Homo- oder Copolymer-Verbindung 0,025 bis 1 Gew.-% der Zusammensetzung umfaßt.
15. Zusammensetzung gemäß Anspruch 11, worin die Homo- oder Copolymer-Verbindung 1 bis 80 Gew.-% der Zusammensetzung umfaßt.
16. Zusammensetzung gemäß Anspruch 9, die zusätzlich ein komplexes Fluorid-Material umfaßt.
17. Zusammensetzung gemäß Anspruch 5, die zusätzlich eine gelöste oder dispergierte Verbindung umfaßt, die Verbindungen des Titans, Zirkons, Hafniums, Siliciums oder deren Mischungen umfaßt.
18. Zusammensetzung gemäß Anspruch 5, die zusätzlich ein Oxid des Siliciums, Titans, Zinns, Aluminiums, Cobalts, Nikkels oder deren Mischungen umfaßt.
19. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin die zweite Verbindung für Polymer 2 ein Phenol ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Phenol, Alkylphenol, Arylphenol, Cresol, Resorcin,

EP 0 319 018 B1

Catechin, Pyrogallol und deren Mischungen.

20. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung auf einer Oberfläche, umfassend das In-Kontakt-Bringen der Oberfläche mit einer Zusammensetzung gemäß Anspruch 5.
- 5 21. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung auf einer Oberfläche, umfassend das In-Kontakt-Bringen der Oberfläche mit einer Zusammensetzung gemäß Anspruch 6.
- 10 22. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung auf einer Oberfläche, umfassend das In-Kontakt-Bringen der Oberfläche mit einer Zusammensetzung gemäß den Ansprüchen 7 bis 19.
23. Verfahren gemäß Anspruch 21, worin das Verfahren weiterhin die zusätzliche Stufe des Abspülens der Oberfläche umfaßt.
- 15 24. Verfahren gemäß Anspruch 23, worin das Verfahren weiterhin die zusätzliche Stufe des Trocknens der Oberfläche umfaßt.
25. Verfahren gemäß Anspruch 21, worin die Beschichtung am Ort getrocknet wird.
- 20 26. Verfahren gemäß Anspruch 21, worin die Zusammensetzung auf die Oberfläche durch elektrolytische Abscheidung aufgebracht wird.
27. Verfahren gemäß Anspruch 21, worin die Beschichtung durch Versprühen der Zusammensetzung auf die Oberfläche aufgebracht wird.
- 25 28. Verfahren gemäß Anspruch 21, worin die Beschichtung durch Walzenbeschichtung der Zusammensetzung auf die Oberfläche aufgebracht wird.
- 30 29. Verfahren gemäß Anspruch 21, worin die Beschichtung durch Eintauchen der Oberfläche in die Zusammensetzung aufgebracht wird.
- 35 30. Verfahren gemäß Anspruch 21, worin die Beschichtung aufgebracht wird, um eine Trockenbeschichtungs-Dicke von 0,00025 bis 0,127 μm (0,00001 bis 0,05 mil) zu erreichen.
- 35 31. Verfahren gemäß Anspruch 21, worin die Beschichtung aufgebracht wird, um eine Trockenbeschichtungs-Dicke von 0,127 bis 635 μm (0,05 bis 25 mil) zu erreichen.
- 40 32. Verfahren gemäß Anspruch 21, worin die Beschichtung aufgebracht wird, um eine Trockenbeschichtungs-Dicke von 0,0025 bis 635 μm (0,0001 bis 25 mil) zu erreichen.
- 45 33. Verfahren gemäß Anspruch 21, worin die behandelte Oberfläche ein Metall umfaßt.
34. Verfahren gemäß Anspruch 33, worin wenigstens ein Teil der Metalloberfläche ein Metall auf Aluminium-Basis ist.
- 50 35. Verfahren gemäß Anspruch 33, worin wenigstens ein Teil der Metalloberfläche ein Metall auf Eisen-Basis ist.
36. Verfahren gemäß Anspruch 33, worin wenigstens ein Teil der Metalloberfläche ein Metall auf Zink-Basis ist.
37. Verfahren gemäß Anspruch 21, worin die behandelte Oberfläche ein kunststoffartiges Material umfaßt.
38. Verfahren gemäß Anspruch 20, worin die Zusammensetzung zusätzlich ein Vernetzungsmittel umfaßt.
- 55 39. Verfahren gemäß Anspruch 38, worin die Zusammensetzung zusätzlich ein Anstrichsystem-Additiv umfaßt, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem filmbildenden Harz, einem Pigment, einem Bindemittel, Zinkteilchen oder deren Mischungen.

EP 0 319 018 B1

40. Verfahren gemäß Anspruch 39, worin die Homo- oder Copolymer-Verbindung wenigstens als Teil eines Vernetzungssystems verwendet wird.

41. Verfahren gemäß Anspruch 21, worin die Zusammensetzung zusätzlich ein Phosphat umfaßt.

5

42. Verfahren gemäß Anspruch 31, worin die Beschichtung kathodisch aufgebracht wird.

43. Gemäß dem Verfahren nach Anspruch 20 beschichteter Artikel.

10

44. Zusammensetzung gemäß Anspruch 5, die zusätzlich ein Anstrichsystem-Additiv umfaßt, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem filmbildenden Harz, einem Pigment, einem Bindemittel, Zinkteilchen oder deren Mischungen.

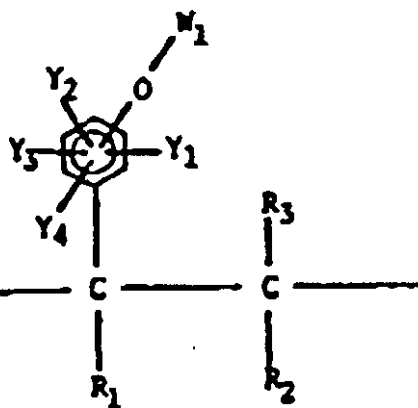
Revendications

15

Revendications pour les Etats contractants suivants : AT, BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, LU, NL, SE

1. Homo- ou copolymère comprenant au moins un composé choisi dans le groupe constitué par un Matériau Polymère 1, un Matériau Polymère 2, et les sels de ces composés, dans lequel : le Matériau Polymère 1 comprend un matériau ayant au moins un motif de la formule

20



25

30

35

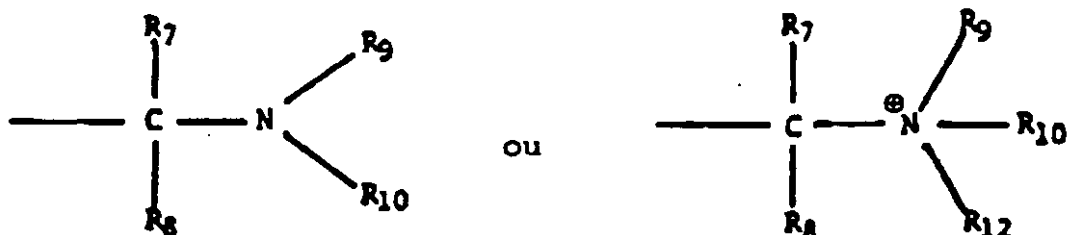
R₁ à R₃ sont sélectionnés indépendamment pour chaque motif répétitif à partir de l'hydrogène, un groupe alkyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone ou un groupe aryle ayant de 6 à 18 atomes de carbone ;

40

Y₁ à Y₄ sont choisis indépendamment pour chaque motif de répétition à partir de l'hydrogène, Z, -CR₄R₅CR₆, -CH₂Cl ou un groupe alkyle ou aryle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ; dans la mesure où au moins une fraction de l'un des motifs Y₁ à Y₄ est Z ;

Z est

45



50

55

R₄ à R₁₂ sont choisis indépendamment pour chaque motif répétitif à partir de l'hydrogène, d'un alkyle, aryle, hydroxy-alkyl, amino-alkyle, mercapto-alkyle, une partie phospho-alkyle, -O⁽⁻¹⁾ ou -CH, dans la mesure où au moins une fraction de Z est ou forme un amino-oxyde ou une hydroxylamine ;

W₁ est choisi indépendamment pour chaque motif de répétition à partir du groupe constitué par

EP 0 319 018 B1

l'hydrogène ; acyle ; acétyle ; benzoyle ; 3-allyloxy-2-hydroxy-propyl-; 3-benzyloxy-2-hydroxy-propyl; 3-alkylbenzyloxy-2-hydroxy-propyl-; 3-phénoxy-2-hydroxy-propyl-; 3-alkylphénoxy-2-hydroxy-propyl-; 3-butoxy-2'-hydroxy-propyle; 3-alkyloxy-2-hydroxy-propyle; 2-hydroxyoctyl-; 2-hydroxy-alkyl-; 2-hydroxy-2-phényléthyl-; 2-hydroxy-2-alkylphényléthyleisopropényl- propényl-; benzyl-; méthyl-; éthyl-; propyl-; alkyle; allyle; alkylbenzyl-; haloalkyl-; haloalcényle; 2-chloro-propényl-; sodium, potassium; tétra-arylammonium ; tétra-alkylammonium; tétra-alkylphosphonium: tétra-arylphosphonium ; ou un produit de condensation de l'oxyde d'éthylène, de l'oxyde de propylène ou un mélange ou son copolymère ;

le Matériau Polymère 2 comprend un polymère de condensation dans lequel une forme condensable de Matériau Polymère 1 est condensée avec un second composé choisi dans le groupe constitué par des phénols, des tanins, des résines novolaques, des composés de lignine, conjointement avec des aldéhydes, des cétones ou leurs mélanges, pour produire un produit de résine prépolymère de condensation, ce produit de résine prépolymère de condensation étant alors mis en réaction avec (1) un aldéhyde ou une cétone et (2) une amine secondaire donnant un produit d'addition final qui est ensuite mis en réaction avec du peroxyde d'hydrogène pour former un amino-oxyde pouvant être neutralisé à l'acide pour former l'hydroxylamine.

2. Composé selon la revendication 1, dans lequel le composé homo- ou copolymère est soluble ou dispersible dans l'eau.
3. Composé selon la revendication 1, lequel a été neutralisé par un acide.
4. Composé selon la revendication 3, dans lequel l'acide de neutralisation est l'acide carbonique.
5. Composition comprenant (a) un composé homo- ou copolymère selon la revendication 1 et (b) un support de traitement de surface (a) dissous ou mis en dispersion dans celui-ci.
6. Composition selon la revendication 5, dans laquelle le support comprend de l'eau.
7. Composition selon la revendication 5, dans laquelle la support est aqueux et le polymère a été neutralisé par un acide.
8. Composition selon la revendication 7, dans laquelle l'acide est l'acide carbonique.
9. Composition selon la revendication 7, ayant un pH allant de 0,5 à 14.
10. Composition selon la revendication 9, ayant un pH allant de 2,0 à 12.
11. Composition selon la revendication 5, dans laquelle le composé homo- ou copolymère comprend 0,001 jusqu'à 80 % en poids de la composition finale.
12. Composition selon la revendication 11, dans laquelle le composé homo- ou copolymère comprend de 0,001 % jusqu'à 10 % de la composition.
13. Composition selon la revendication 12, dans laquelle le composé homo- ou copolymère comprend de 0,001 jusqu'à 5 % de la composition.
14. Composition selon la revendication 13, dans laquelle le composé homo- ou copolymère comprend de 0,025 % jusqu'à 1 % de la composition.
15. Composition selon la revendication 11, dans laquelle le composé homo- ou copolymère comprend de 1 % à 80 % de la composition.
16. Composition selon la revendication 9, qui comprend de plus un fluorure complexe.
17. Composition selon la revendication 5, qui comprend de plus un composé dissous ou dispersé qui comprend des composés de titane, zircone, hafnium, silicium, ou leurs mélanges.

EP 0 319 018 B1

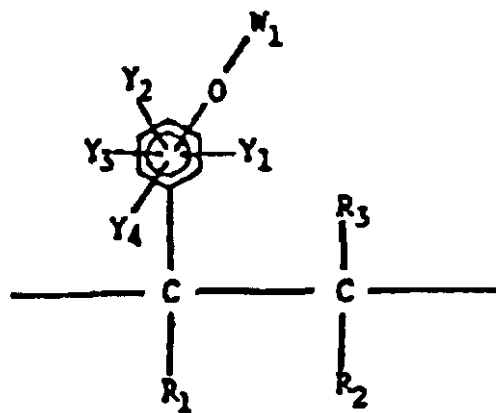
18. Composition selon la revendication 5, qui comprend de plus un oxyde de silicium, titane, étain, aluminium, cobalt, nickel, ou leurs mélanges.
- 5 19. Composition selon la revendication 1, dans laquelle le second composé pour le Polymère 2 est un phénol et il est choisi dans le groupe constitué par le phénol, l'alkylphénol, l'arylphénol, le crésol, le résorcinol, le catéchol, le pyrogallol, et leurs mélanges.
20. Procédé pour la formation d'un revêtement sur une surface comprenant la mise en contact de cette surface avec une composition selon la revendication 5.
- 70 21. Procédé pour la formation d'un revêtement sur une surface comprenant la mise en contact de cette surface avec une composition selon la revendication 6.
22. Procédé pour la formation d'un revêtement sur une surface comprenant la mise en contact de cette surface avec une composition selon les revendications 7 à 19.
- 75 23. Procédé selon la revendication 21, dans lequel le procédé comprend de plus l'étape supplémentaire consistant à rincer la surface.
- 20 24. Procédé selon la revendication 23, dans lequel le procédé comprend l'étape supplémentaire consistant à sécher la surface.
- 25 25. Procédé selon la revendication 21, dans lequel le revêtement est séché en place.
26. Procédé selon la revendication 21, dans lequel la composition est appliquée sur la surface par dépôt électrolytique.
27. Procédé selon la revendication 21, dans lequel le revêtement est appliqué par pulvérisation de la composition sur la surface.
- 30 28. Procédé selon la revendication 21, dans lequel le revêtement est appliqué en appliquant au rouleau la composition sur la surface.
- 35 29. Procédé selon la revendication 21, dans lequel le revêtement est appliqué par immersion de la surface dans la composition.
30. Procédé selon la revendication 21, dans lequel le revêtement est appliqué pour obtenir une épaisseur de revêtement sec de 0,00025 jusqu'à 0,127 μm (0,00001 jusqu'à 0,05 millième de pouce).
- 40 31. Procédé selon la revendication 21, dans lequel le revêtement est appliqué pour obtenir une épaisseur de revêtement sec de 0,127 jusqu'à 635 μm (0,05 jusqu'à 25 millième de pouce).
32. Procédé selon la revendication 21, dans lequel le revêtement est appliqué pour obtenir une épaisseur de revêtement sec de 0,0025 jusqu'à 635 μm (0,0001 jusqu'à 25 millième de pouce).
- 45 33. Procédé selon la revendication 21, dans lequel la surface traitée comprend un métal.
34. Procédé selon la revendication 33, dans lequel au moins une portion de la surface métallique est un métal à base d'aluminium.
- 50 35. Procédé selon la revendication 33, dans lequel au moins une portion de la surface métallique est un métal à base de fer.
36. Procédé selon la revendication 33, dans lequel au moins une portion de la surface métallique est un métal à base de zinc.
- 55 37. Procédé selon la revendication 21, dans lequel la surface traitée comprend un matériau de type plastique.

EP 0 319 018 B1

38. Procédé selon la revendication 20, dans lequel la composition comprend de plus un agent réticulant.
39. Procédé selon la revendication 38, dans lequel la composition comprend de plus un additif de système peinture choisi dans le groupe constitué par une résine formant pellicule, un pigment, un liant, un zinc particulière ou leurs mélanges.
40. Procédé selon la revendication 39, dans lequel le composé homo- ou copolymère est employé sous forme d'au moins une partie d'un système réticulant.
41. Procédé selon la revendication 21, dans lequel la composition comprend de plus un phosphate.
42. Procédé selon la revendication 31, dans lequel le revêtement est appliqué cathodiquement.
43. Article revêtu selon le procédé de la revendication 20.
44. Composition selon la revendication 5, qui comprend de plus un additif de système peinture choisi dans le groupe constitué par une résine formant pellicule, un pigment, un liant, un zinc particulière ou leurs mélanges.

Revendications pour l'Etat contractant suivant : ES

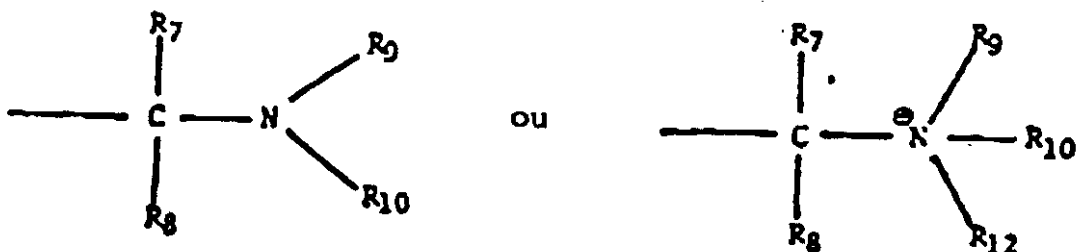
1. Procédé pour la préparation d'un homo- ou copolymère comprenant au moins un composé choisi dans le groupe constitué par un Matériau Polymère 1, un Matériau Polymère 2, et les sels de ces composés, dans lequel : le Matériau Polymère 1 comprend un matériau ayant ou moins un motif de la formule



R₁ à R₃ sont sélectionnés indépendamment pour chaque motif répétitif à partir de l'hydrogène, un groupe alkyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone ou un groupe aryle ayant de 6 à 18 atomes de carbone ;

Y₁ à Y₄ sont choisis indépendamment pour chaque motif répétitif à partir de l'hydrogène, Z, -CR₄R₅CR₆, -CH₂Cl ou un groupe alkyle ou aryle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ; dans la mesure ou au moins une fraction de l'un des motifs Y₁ à Y₄ est Z ;

Z est



EP 0 319 018 B1

R₄ à R₁₂ sont choisis indépendamment pour chaque motif répétitif à partir de l'hydrogène, d'un alkyle, aryle, hydroxy-alkyl, amino-alkyle, mercapto-alkyle, une partie phospho-alkyle, -O⁽⁻¹⁾ ou -CH, dans la mesure où ou moins une fraction de Z est ou forme un amino-oxyde ou une hydroxylamine ;

W₁ est choisi indépendamment pour chaque motif répétitif à partir du groupe constitué par l'hydrogène; acyle; acétyle; benzoyle; 3-allyloxy-2-hydroxy-propyl-; 3-benzyloxy-2-hydroxy-propyl-; 3-alkylbenzyloxy-2-hydroxypropyl-; 3-phénoxy-2-hydroxypropyl-; 3-alkylphénoxy-2-hydroxypropyl-; 3-butoxy-2-hydroxy-propyle; 3-alkyloxy-2-hydroxy-propyle; 2-hydroxyoctyl-; 2-hydroxy-alkyl-; 2-hydroxy-2-phényléthyl-; 2-hydroxy-2-alkylphényléthyl- isopropényl- propényl-; benzyl-; méthyl-; éthyl-; propyl-; alkyle; allyle; alkylbenzyl-; haloalkyl-, haloalcényle; 2-chloro-propenyl-; sodium, potassium; tétra-arylammonium; tétra-alkylammonium; tétra-alkylphosphonium; tétra-arylphosphonium ; ou un produit de condensation de l'oxyde d'éthylène, de l'oxyde de propylène ou un mélange ou son copolymère ;

le Matériau Polymère 2 comprend un polymère de condensation dans lequel une forme condensable de Matériau Polymère 1 est condensée avec un second composé choisi dans le groupe constitué par des phénols, des tanins, des résines novolaques, des composés de lignine, conjointement avec des aldéhydes, des cétones ou leurs mélanges, pour produire un produit de résine prépolymère de condensation, ce produit de résine prépolymère de condensation étant alors mis en réaction avec (1) un aldéhyde ou une cétone et (2) une amine secondaire donnant un produit d'addition final qui est ensuite mis en réaction avec du peroxyde d'hydrogène pour former un amino-oxyde pouvant être neutralisé à l'acide pour former l'hydroxylamine, le procédé étant caractérisé par la polymérisation de motifs monomères pour fournir le Matériau Polymère 1, le Matériau Polymère 2 et les sels de ces composés.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le composé homo- ou copolymère est soluble ou dispersible dans l'eau.
3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la neutralisation s'effectue à l'acide.
4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel l'acide de neutralisation est l'acide carbonique.
5. Composition comprenant (a) un composé homo- ou copolymère selon la revendication 1 et (b) un support de traitement de surface (a) dissous ou mis en dispersion dans celui-ci.
6. Composition selon la revendication 5, dans laquelle le support comprend de l'eau.
7. Composition selon la revendication 5, dans laquelle le support est aqueux et le polymère a été neutralisé par un acide.
8. Composition selon la revendication 7, dans laquelle l'acide est l'acide carbonique.
9. Composition selon la revendication 7, ayant un pH allant de 0,5 à 14.
10. Composition selon la revendication 9, ayant un pH allant de 2,0 à 12.
11. Composition selon la revendication 5, dans laquelle le composé homo- ou copolymère comprend 0,001 jusqu'à 80 % en poids de la composition finale.
12. Composition selon la revendication 11, dans laquelle le composé homo- ou copolymère comprend de 0,001 % jusqu'à 10 % de la composition.
13. Composition selon la revendication 12, dans laquelle le composé homo- ou copolymère comprend de 0,001 jusqu'à 5 % de la composition.
14. Composition selon la revendication 13, dans laquelle le composé homo- ou copolymère comprend de 0,025 % jusqu'à 1 % de la composition.
15. Composition selon la revendication 11, dans laquelle le composé homo- ou copolymère comprend de 1 % à 80 % de la composition.

EP 0 319 018 B1

16. Composition selon la revendication 9, qui comprend de plus un fluorure complexe.
17. Composition selon la revendication 5, qui comprend de plus un composé dissous ou dispersé qui comprend des composés de titane, zircone, hafnium, silicium, ou leurs mélanges.
- 5 18. Composition selon la revendication 5, qui comprend de plus un oxyde de silicium, titane, étain, aluminium, cobalt, nickel, ou leurs mélanges.
- 10 19. Composition selon la revendication 1, dans laquelle le second composé pour le Polymère 2 est un phénol et il est choisi dans le groupe constitué par le phénol, l'alkylphénol, l'arylphénol, le crésol, le résorcinol, le catéchol, le pyrogallol, et leurs mélanges.
- 15 20. Procédé pour la formation d'un revêtement sur une surface comprenant la mise en contact de cette surface avec une composition selon la revendication 5.
- 20 21. Procédé pour la formation d'un revêtement sur une surface comprenant la mise en contact de cette surface avec une composition selon la revendication 6.
22. Procédé pour la formation d'un revêtement sur une surface comprenant la mise en contact de cette surface avec une composition selon les revendications 7 à 19.
- 25 23. Procédé selon la revendication 21, dans lequel le procédé comprend de plus l'étape supplémentaire consistant à rincer la surface.
24. Procédé selon la revendication 23, dans lequel le procédé comprend l'étape supplémentaire consistant à sécher la surface.
- 25 25. Procédé selon la revendication 21, dans lequel le revêtement est séché en place.
- 30 26. Procédé selon la revendication 21, dans lequel la composition est appliquée sur la surface par dépôt électrolytique.
27. Procédé selon la revendication 21, dans lequel le revêtement est appliqué par pulvérisation de la composition sur la surface.
- 35 28. Procédé selon la revendication 21, dans lequel le revêtement est appliqué en appliquant au rouleau la composition sur la surface.
29. Procédé selon la revendication 21, dans lequel le revêtement est appliqué par immersion de la surface dans la composition.
- 40 30. Procédé selon la revendication 21, dans lequel le revêtement est appliqué pour obtenir une épaisseur de revêtement sec de 0,00025 jusqu'à 0,127 μm (0,00001 jusqu'à 0,05 millième de pouce).
- 45 31. Procédé selon la revendication 21, dans lequel le revêtement est appliqué pour obtenir une épaisseur de revêtement sec de 0,127 jusqu'à 635 μm (0,05 jusqu'à 25 millième de pouce).
32. Procédé selon la revendication 21, dans lequel le revêtement est appliqué pour obtenir une épaisseur de revêtement sec de 0,0025 jusqu'à 635 μm (0,0001 jusqu'à 25 millième de pouce).
- 50 33. Procédé selon la revendication 21, dans lequel la surface traitée comprend un métal.
34. Procédé selon la revendication 33, dans lequel au moins une portion de la surface métallique est un métal à base d'aluminium.
- 55 35. Procédé selon la revendication 33, dans lequel au moins une portion de la surface métallique est un métal à base de fer.

EP 0 319 018 B1

36. Procédé selon la revendication 33, dans lequel au moins une portion de la surface métallique est un métal à base de zinc.
- 5 37. Procédé selon la revendication 21, dans lequel la surface traitée comprend un matériau de type plastique.
38. Procédé selon la revendication 20, dans lequel la composition comprend de plus un agent réticulant.
- 10 39. Procédé selon la revendication 38, dans lequel la composition comprend de plus un additif de système peinture choisi dans le groupe constitué par une résine formant pellicule, un pigment, un liant, un zinc particulaire ou leurs mélanges.
40. Procédé selon la revendication 39, dans lequel le composé homo- ou copolymère est employé sous forme d'au moins une partie d'un système réticulant.
- 15 41. Procédé selon la revendication 21, dans lequel la composition comprend de plus un phosphate.
42. Procédé selon la revendication 31, dans lequel le revêtement est appliqué cathodiquement.
- 20 43. Article revêtu selon le procédé de la revendication 20.
44. Composition selon la revendication 5, qui comprend de plus un additif de système peinture choisi dans le groupe constitué par une résine formant pellicule, un pigment, un liant, un zinc particulaire ou leurs mélanges.
- 25

30

35

40

45

50

55