

(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
31. März 2005 (31.03.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/028124 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B05D 1/28**, 3/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/009615

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. August 2004 (28.08.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 41 670.6 8. September 2003 (08.09.2003) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KOCH, Matthias**
[DE/US]; 1505 Main Street, Glastonbury, CT 06033 (US).
MOTZKAT, Kerstin [DE/DE]; Wilhelm-Haumann-Weg
32, 46049 Oberhausen (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, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, IT, LU, 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).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US*

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

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

(54) Title: METHOD FOR SURFACE MODIFICATION OF COATED SUBSTRATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR OBERFLÄCHENMODIFIZIERUNG VON BESCHICHTETEN SUBSTRATEN

(57) Abstract: A method for coating a substrate, wherein the substrate is provided with a coating agent; the non-hardened or cross-linked coating agent is brought into contact with a film wherein additives are placed on the side of the film facing the coating; the additives merge into the coating, whereupon the coating agent is hardened or cross-linked, and the film is subsequently removed from the surface of the coating.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zum Beschichten eines Substrates, bei dem das Substrat mit einem Beschichtungsmittel versehen wird, das nicht ausgehärtete oder vernetzte Beschichtungsmittel mit einer Folie in Kontakt gebracht wird, wobei auf die der Beschichtung zugewandten Seite der Folie Additive aufgebracht sind, die Additive auf die Beschichtung übergehen, danach das Beschichtungsmittel gehärtet oder vernetzt wird, und dann die Folie von der Beschichtungsfläche wieder entfernt wird.



WO 2005/028124 A1

H 05853 PCT**"Verfahren zur Oberflächenmodifizierung von beschichteten Substraten "**

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Modifizierung von mit Beschichtungsmitteln beschichteten Oberflächen, insbesondere zur Ausrüstung von beschichteten Oberflächen mit speziellen Funktionseigenschaften wie Kratzfestigkeit, Schmutzabweisung, optisches Aussehen, Strukturierung, antiseptische oder biozide Wirkung, wobei ein Additiv auf die Oberfläche des Beschichtungsmittels aufgebracht wird und dieses dann nach der Modifizierung vernetzt bzw. ausgehärtet wird.

Die Beschichtung von metallischen oder nichtmetallischen Gegenständen ist weit verbreitet. Dabei werden die Oberflächen häufig vorbehandelt, einerseits um dekorative Effekte zu erzielen, andererseits bestimmte Produkteigenschaften zu erhalten. Als Beschichtung werden farblose oder farbige Beschichtungsmittel eingesetzt, die dabei wesentlich zu den Eigenschaften des Produkts beitragen. Farbige Lacke können die dekorative Wirkung hervorrufen, farblose Lacke die Oberfläche plastisch hervorheben, Lacke mit bestimmten Beimischungen besondere Eigenschaften erzeugen, z.B. biozide Eigenschaften, Haftungseigenschaften oder Korrosionsschutz. Dabei wird die Lebensdauer der Substrate für den jeweiligen Einsatzzweck wesentlich erhöht.

Das Einbringen der Beimischungen erfolgt üblicherweise durch einfaches Mischen der Wirksubstanz mit dem Beschichtungsmittel. Ebenso sind Verfahren bekannt, speziell die Oberfläche durch Aufbringen der Beimischung zu beeinflussen, beispielsweise durch Aufsprühen. Über die Menge der Beimischung kann im allgemeinen Stärke oder Dauer des gewünschten Effekts beeinflusst werden.

Aus der DE 101 18 345 sind Oberflächen und Verfahren zur Herstellung derselben bekannt, bei denen die Oberfläche eines Substrats mit einer nicht ausgehärteten

Beschichtung als Klebstoff, Haftvermittler oder Lack versehen wird, und auf diese Oberfläche ein feinteiliges bevorzugt hydrophobes Pulver aufgesprüht und eingedrückt, und danach die Beschichtung gehärtet wird. Nach der Vernetzung wird überflüssiges, nicht eingebettetes Pulver entfernt.

Aus der DE 42 19 446 ist ein Verfahren bekannt, bei dem auf ein ggf. schon beschichtetes Substrat eine dekorative Beschichtung aufgebracht wird, in dem eine Kunststoffolie mit einem nicht vernetzten dekorativen Material beschichtet wird, diese auf das Substrat gebracht wird und die dekorative Schicht durch Strahlung vernetzt wird, und danach die Kunststoffolie wieder von der jetzt beschichteten Oberfläche abgezogen wird, entweder unmittelbar oder später nach dem Transport, wobei das vernetzte dekorative Material auf der Substratoberfläche verbleibt. Dabei sollen die Störungen der Vernetzungsreaktion durch Sauerstoff vermieden werden.

In der EP 0576419 werden thermoplastische Folien beschrieben, die über eine Trägerfolie mit durch Wärme von dieser Trägerfolie ablösbare in Bindemittel dispergierte Pigmentteilchen auf die angeraute thermoplastische Folie übertragen werden.

Aus der DE 101 44 531 ist ein Verfahren und die beschichteten Substrate bekannt, bei denen eine Metalloberfläche mit einem Beschichtungsmittel versehen wird, diese mit einer Folie abgedeckt wird und danach die Lackschicht mittels Strahlung vernetzt wird. Das Beschichtungsmittel kann ggf. verschiedene Beimischungen enthalten, um besondere Eigenschaften zu erzielen. Nach der Vernetzung des Überzugs kann die Folie abgezogen werden.

Die genannte Arbeitsweise durch Zufügen einer Beimischung zu einem Beschichtungsmittel hat den Nachteil, dass, wenn man durch Zusatz von Additiven bestimmte Eigenschaften der Beschichtung verändern will, eine höhere Menge des Additivs in dem gesamten Beschichtungsmittel benötigt, um an der Oberfläche eine ausreichende Wirkung zu erzielen. Auch kann eine sonst zweckmäßige Beimischung an der Unterseite der Beschichtung für Probleme, z.B. schlechte

Haftung, eine Ursache sein. Eine Möglichkeit, eine erhöhte Konzentration des Additivs an der Oberfläche zu erhalten, ist es, einen Konzentrationsgradienten zu erzeugen. Bei Mischungen findet eine Anreicherung an der Oberfläche nur statt, wenn die physikalischen Parameter der Beimischung und des Beschichtungsmittels eine Entmischung der homogenen Beschichtung hervorrufen. Solche Entmischungseffekte sind nur schwer zu steuern. Eine andere Möglichkeit ist eine mehrfache Beschichtung mit Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung, wobei in der äußeren Schicht das Additiv in höherer Konzentration vorliegt. Diese Arbeitsweise ist sehr aufwendig durchzuführen.

Aufgabe der Erfindung ist es deswegen, ein Verfahren zum Ausrüsten von nicht vernetzten beschichteten Oberflächen zur Verfügung zu stellen, bei dem in die obere Schicht der Beschichtung eine vorbestimmte Menge eines Additivs eingebracht wird, dieser Verbund dann gehärtet wird, und dadurch eine dauerhafte Modifizierung der Oberfläche mit den gewünschten Eigenschaften erzielt wird.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren, bei dem auf ein Substrat ein Beschichtungsmittel aufgetragen wird, dieses in nicht oder nicht vollständig ausgehärtetem bzw. vernetztem Zustand mit einer Trägerfolie überzogen wird, die an der der Beschichtung zugewandten Seite der Oberfläche mit mindestens einem Additiv beschichtet ist, und danach das Beschichtungsmittel vernetzt wird, wobei nach dem Vernetzen die Trägerfolie sofort oder zu einem späteren Zeitpunkt vom Substrat abgezogen wird.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung betrifft ein Verfahren, bei dem das Additiv einen Konzentrationsgradienten von der Beschichtungs Oberfläche in das Innere der Beschichtung aufweist. Eine weitere Ausführungsform betrifft ein Verfahren, bei dem das Additiv in einer Form eingebracht wird, dass eine langsame Abgabe einer wirksamen Substanz aus dem Additiv an die Beschichtungs Oberfläche erfolgt und so eine dauerhafte Wirkung mit flüchtigen Additiven erzielt wird.

Eine weitere Ausführungsform betrifft ein Verfahren, bei dem die Beschichtung mit einer prägenden Folie mit dem Additiv behandelt wird und so die Oberfläche zusätzlich räumlich bearbeitet wird.

Eine weitere Ausbildung betrifft ein Verfahren, bei dem das Additiv, das der Oberfläche besondere Eigenschaften verleiht, pulverförmig ist.

Gegenstand der Erfindung sind auch Substrate, die mit einer nach dem Verfahren modifizierten Oberflächenbeschichtung ausgestattet sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auf unterschiedlichen Substraten durchgeführt werden. Diese werden auf bekannte Art und Weise mit einer Beschichtung versehen. Das verwendete Beschichtungsmittel kann fest, pastös oder flüssig sein. Erfindungswesentlich ist es jedoch, dass die Beschichtung nicht oder nicht vollständig ausgehärtet ist bzw. einen viskosen Aggregatzustand vor dem oder auch während des Aufbringens der Folie annimmt. Auf die Beschichtung wird danach eine Folie aufgebracht. Diese wird vorher an der der Beschichtung zugewandten Seite mit dem Additiv beschichtet. Dabei soll dieses Additiv auf der Folie nur anhaftend sein, damit ein wesentlicher Teil des Additivs auf die Oberfläche der Beschichtung übertragen werden kann. Die Folie soll blasenfrei aufgebracht werden, um sicherzustellen, dass die vollständige Oberfläche des Substrats gleichmäßig mit dem Additiv in Kontakt gebracht wird. Nach dem Auftragen der Folie wird das Beschichtungsmittel auf bekannte Art gehärtet. Dabei kann es sich um physikalische und/oder chemische Härtingsverfahren handeln. Beispielsweise kann eine Härtung physikalisch durch Abkühlen geschehen oder eine chemische Vernetzung thermisch oder durch Bestrahlung erzielt werden. Nach dem Vernetzen wird die Folie unmittelbar oder auch später von dem Substrat entfernt.

Durch den Kontakt des Additivs mit dem nicht gehärteten oder nicht vernetzten Beschichtungsmittel wird das Additiv übertragen und eine hohe Konzentration des Additivs an der Oberfläche erhalten. Je nach Auswahl des Additivs ist ein Eindringen des Additivs in tiefere Bereiche der Beschichtung festzustellen. Es

bildet sich ein Konzentrationsgradient aus. Das kann durch Migration oder Diffusion von Teilen des Additivs geschehen, es kann aber auch ein Umschließen des festen Additivs durch das Beschichtungsmittel erfolgen. Werden feste pulverförmige Additive eingesetzt, können diese ggf. auch in dem Beschichtungsmittel angelöst oder suspendiert werden und in die Beschichtung eindiffundieren, es ist jedoch auch möglich, dass durch die mechanische Belastung beim Auftragen der Folie Teile des Pulvers tiefer in die Beschichtung eingedrückt werden und so ein Konzentrationsgradient gebildet wird. Da für viele Eigenschaften die Konzentration einer Substanz an der Oberfläche oder in Oberflächennähe wichtig ist, wird so ein voll funktionsfähiges modifiziertes beschichtetes Substrat erhalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist für verschiedene Substrate geeignet. Das Substrat kann aus metallischen Werkstoffen bestehen, es kann jedoch auch aus Kunststoffen oder natürlichen Materialien bestehen. Insbesondere sind Metalle und seine Legierungen, wie Eisenwerkstoffe, wie Stahl; Leichtmetalle wie Aluminium, Magnesium, Titan; Buntmetalle, wie Kupfer, Zink; Zinn Edelmetalle, wie Platin, Gold, Silber; Kunststoffe, wie Polyurethan, Polycarbonat, Polyester; Holzwerkstoffe, wie MDF-Platten, Holz, mineralische Oberflächen, wie Glas oder Keramik geeignet. Besonders bevorzugt sind metallische Substrate. Dabei kann die Oberfläche der Substrate vorbehandelt oder bereits mit einer oder mehreren Beschichtungen versehen sein. Das Substrat kann eine beliebige Form aufweisen, es liegt jedoch bevorzugt in Form von Platten, Blechen oder Bändern vor. Die Substrate werden auf ihrer Oberfläche mit einem Beschichtungsmittel beschichtet.

Das Substrat soll vor der Beschichtung im wesentlichen staub- und fettfrei sein, ggf. wird es einer Reinigung oder Vorbehandlung unterzogen. Als Beschichtungsmittel in dem erfindungsgemäßen Verfahren können unterschiedliche an sich bekannte Beschichtungsmittel aufgetragen werden, die gehärtet oder bevorzugt chemisch vernetzt werden können. Sie sollen jedoch beim Auftragen der Folie im allgemeinen lösemittelfrei sein, d.h. nur geringe Mengen aus dem Herstellungsverfahren oder dem Applikationsverfahren des Beschichtungsmittels enthalten. Bevorzugte Beispiele für solche Beschichtungen

sind thermisch oder durch Strahlung vernetzbare Beschichtungsmittel. Es kann sich dabei um 1-Komponenten- oder mehrkomponenten Beschichtungsmittel handeln. Die Beschichtungsmittel können flüssig oder ggf. auch pulverförmig sein. Nach dem Auftragen auf das Substrat bilden sie eine homogene Beschichtung, ggf. werden sie dazu erwärmt und können verfließen. Dabei kann auch eine teilweise Gelierung erfolgen, die Überzugsschicht darf jedoch noch nicht vollständig vernetzt sein. Eine zusätzliche Ausführungsform verwendet nicht vernetzende Beschichtungsmittel, die in der Wärme aufgetragen und verfließen können, die bei Umgebungstemperatur physikalisch härten. Solche Beschichtungsmittel sind dem Fachmann ebenfalls bekannt.

Die Bindemittel der Beschichtungsmittel können auf Basis von Polyurethanen, Polyestern, PVDF-Harzen, Polyacrylaten oder Epoxidharzen aufgebaut sein. Die Vernetzung kann durch radikalische oder ionische Polymerisation von doppelbindungshaltigen Polymeren erfolgen, sie kann durch Reaktion von reaktiven Gruppen erfolgen, wie Amin- und Isocyanat-Gruppen, sie kann durch Abspaltung von blockierenden Schutzgruppen erfolgen, z.B. von verkappten Isocyanatgruppen.

Insbesondere handelt es sich jedoch um Beschichtungsmittel, die nach radikalischem und / oder kationischem Reaktionsmechanismus vernetzen. Solche Beschichtungsmittel sind in der Literatur weit bekannt und für verschiedene Anwendungszwecke beschrieben. Es kann sich um Klarlackschichten handeln oder um pigmentierte Systeme. Es können flüssige oder pulverförmige Beschichtungsmittel aufgetragen werden. Die Beschichtungsmittel können Initiatoren enthalten. Dabei kann eine thermische Polymerisation bei Verwendung geeigneter Initiatoren durchgeführt werden. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden jedoch Beschichtungsmittel bevorzugt, die Photoinitiatoren enthalten und durch aktinische Strahlung vernetzt werden können.

Solche Systeme bestehen – im Falle von nach radikalischem Mechanismus aushärtenden Systemen – beispielsweise aus mindestens einem radikalisch polymerisierbare ungesättigte Gruppen aufweisenden Polymer, Prepolymer oder

Oligomeren, Reaktivverdünner oder monomeren Komponenten, sowie aus lacküblichen Hilfsstoffen. Dabei kann es sich um Verlaufsmittel, Lösemittel, Haftvermittler, Thixotropierungs- und Anti-Absetzmittel, Pigmente oder Farbstoffe handeln, sowie insbesondere Polymerisationsinitiatoren. Insbesondere haben sich Prepolymere auf Basis von (Meth)acrylatharzen ggf. mit weiteren Comonomeren als geeignet gezeigt. Die Initiatoren können thermisch aktiviert werden oder es handelt sich um Photoinitiatoren. Beispiele für geeignete durch Polymerisation härtende Lacksysteme sind in der DE-A 199 56 659, DE-A-199 25 631, US 59 87 727, WO 2001091926 oder EP 0783534 beschrieben.

Handelt es sich um kationische Systeme, so bestehen solche Formulierungen beispielsweise aus mindestens einem eine Oxiran-Gruppe aufweisenden Polymer, Prepolymer, Oligomer oder einer monomeren Komponente sowie den oben aufgeführten lacküblichen Hilfs- und Zusatzstoffen.

Im Falle von Hybridsystemen handelt es sich um Gemische, die sowohl nach radikalischen wie auch kationischem Mechanismus aushärten.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren aufzutragenden Beschichtungsmittel können im Hinblick auf die spätere Verwendung ausgewählt werden. Wenn die beschichteten Substrate verformt werden, sind bevorzugt nach der Vernetzung flexible Überzugsschichten günstig. Die Schichten können farblos sein, um das Substrat sichtbar zu halten, sie können jedoch auch durch Farbstoffe oder Pigmente gefärbt werden.

Die Beschichtungsmittel können auf bekannte Art und Weise aufgetragen werden. Solche Verfahren sind beispielsweise die in der Lackiertechnik gebräuchlichen Spritzsysteme wie z.B. airless, air-assisted oder elektrostratisch unterstützte Spritzverfahren. In bevorzugter Weise wird das Beschichtungsmittel auf eine ebene Werkstück- bzw. Metallbandoberfläche durch Fluten/Abquetschen, Spritzen/Abquetschen, geeignete Abstreifer- oder Walzapplikationen aufgebracht, z.B. in einem Rollcoater. Solche Verfahren sind bekannt und werden im Coil-Coating-Verfahren oder ähnlichen Verfahren zur Oberflächenveredelung von

Metallbändern oder Metallplatten angewandt und können je nach vorgegebener Anlage angepasst werden.

Die Applikation des Beschichtungsmittels gemäß der Erfindung geschieht im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 10 und 150° C, bevorzugt jedoch bei 15° und 75°C. Es soll eine glatte, geschlossene Oberfläche erhalten werden, wobei das Verfließen von beispielsweise Pulverlacken, durch erhöhte Temperatur unterstützt werden kann. Die Überzugsschicht kann später thermisch vernetzt werden, wobei dann Beschichtungsmittel mit reaktiven chemisch vernetzenden funktionellen Gruppen eingesetzt werden, bevorzugt wird der Überzug durch aktinische Strahlung, wie zum Beispiel UV-Strahlung, Elektronenstrahlung oder γ -Strahlung vernetzt. Die Elektronenstrahlung soll Energiewerte zwischen 50 und 500 keV aufweisen. Bevorzugt ist eine Vernetzung durch UV-Strahlung, insbesondere mit einer Wellenlänge von 150 bis zu 800 nm, besonders bevorzugt zwischen 200 und 450 nm. Entsprechende Strahlungsquellen sind dem Fachmann bekannt. Die Strahlungsintensität und die Dauer der Bestrahlung hängen von den Verfahrensbedingungen ab, z.B. Abstand der Strahlungsquelle oder relative Bewegung zwischen Quelle und Substrat. Die Dauer liegt jedoch im allgemeinen unter 60 sec, bevorzugt zwischen 0,001 und 30 sec. Die jeweiligen Anlagenparameter können vom Fachmann durch Anpassung bestimmt werden. Die Vernetzung soll jedoch nicht unmittelbar nach dem Auftragen durchgeführt werden, sondern erst nach dem Auftragen einer mit dem Additiv beschichteten Folie auf die beschichtete Oberfläche.

Die Schichtdicke der zu härtenden Beschichtung beträgt 0,1 bis 500 μm , bevorzugt bis zu 100 μm , besonders bevorzugt zwischen 0,5 bis 50 μm .

Auf die Beschichtung wird erfindungsgemäß ein Trägermaterial, z. B. eine Trägerfolie aufgebracht, die mit mindestens einem Additiv beschichtet ist. Diese Folie soll reißfest sein. Sie ist gegen die Inhaltsstoffe des Beschichtungsmittels beständig. Die Folie soll unter den Vernetzungsbedingungen stabil sein und nicht mit dem Beschichtungsmittel reagieren. Sie soll das Additiv nicht dauerhaft

binden. Beispiele für solche Materialien sind z. B. siliconbeschichtete Polymerfilme. Bei einer thermischen Vernetzung soll die Folie bei den notwendigen Vernetzungstemperaturen stabil sein, bei Vernetzung durch Strahlung wird eine für die verwendete energiereiche Strahlung durchlässige Folie auf das Substrat aufgebracht.

Bevorzugt wird ein maschinelles Auftragsverfahren durchgeführt, insbesondere bei ebenen Substraten. Dabei kann beispielsweise die reißfeste Folie von einer Vorratsrolle abgezogen, mit dem Additiv haftend beschichtet und mittels einer Walze blasenfrei auf die zuvor mit Beschichtungsmittel beschichtete Substratoberfläche aufgebracht werden. Das Aufbringen der Folie kann durch äußere Kraft unterstützt werden, wie z.B. durch Andrücken mit einer Rolle oder durch Anlegen eines Vakuums. Dabei sind die Parameter je nach Beschichtungsmittel, Folie, und Substrat zu wählen. Bei pulverförmigen Additiven kann, falls erforderlich, über den Druck beeinflusst werden, wie weit das Additiv in die Oberfläche eindringt. Auch kann durch erhöhte Temperatur das Einbetten in die Oberfläche unterstützt werden. Nach diesem Verfahrensschritt wird, im Fall von vernetzbaren Systemen, das Beschichtungsmittel vernetzt.

Die Folie besteht beispielsweise aus Polyethylen, Polypropylen, PET oder Gemischen davon. Sie kann gefärbt oder transparent sein. Sie ist reißfest, so dass sie unmittelbar oder in einem späteren Verarbeitungsschritt durch Abziehen von der Substratoberfläche entfernt werden kann. Das kann auch beim Endverbraucher geschehen, so dass die Folie dabei zusätzlich als Schutz für den Gegenstand bei Weiterverarbeitung und/oder Transport dienen kann. Die Folie kann verworfen werden oder sie wird wieder verwendet.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform trägt das Additiv mit einer Trägerfolie auf, die als Endlosband gestaltet ist. Dabei wird die Folienoberfläche ggf. gereinigt, dann auf eine Seite das Additiv aufgebracht, und dann diese Seite der Folie mit der beschichteten Oberfläche in Kontakt gebracht. Danach wird das Beschichtungsmittel vernetzt, und die Folie wird unmittelbar wieder entfernt.

Vorrichtungen zum kreisförmigen Endlosfördern von Folien oder Bändern sind dem Fachmann bekannt.

Die erhaltenen Oberflächen der vernetzten Oberfläche nach Entfernen des Trägermaterials sind üblicherweise glatt. Eine weitere Ausführungsform der Erfindung verwendet eine Folie, die an der Seite zum Auftragen des Additivs eine geprägte Struktur aufweist. Hierdurch ist es möglich, zusätzlich zu der Modifizierung mit dem Additiv auch eine räumlich Struktur in die Oberfläche einzubringen. Solche Strukturen können beispielsweise einen Schmutz abweisenden Effekt unterstützen.

Das Auftragen des Additivs auf die Folienoberfläche ist im Prinzip bekannt. Dabei kann eine fließfähige Substanz beispielsweise durch Tauchen, Spritzen, Rakeln, Inkjet-Methode oder andere Gießtechniken, z.B. Curtain flow-Technik, aufgetragen werden. Pulverförmige Substanzen können beispielsweise durch Spritzen, als Suspension oder elektrostatisch aufgetragen werden. Das Additiv soll nur so auf der Oberfläche der Folie anhaften, dass eine Übertragung auf die Beschichtungsoberfläche möglich ist. Es kann ein Additiv aufgetragen werden, es können jedoch auch Gemische von mehreren Additiven aufgebracht werden. Über die auf der Folie aufgetragene Menge kann die Menge der Substanz auf der Beschichtungsoberfläche beeinflusst werden. Die auf der Oberfläche der Beschichtung übertragene Menge ist auch von der Kontaktzeit zwischen Folie und Beschichtungsmittel vor dem Aushärten abhängig. Über diesen Parameter kann die Konzentration der Additive gezielt gesteuert werden.

Die Kontaktzeit der Folie mit der Beschichtung vor der Vernetzung ist von der Auswahl des Additivs und des Beschichtungsmittels abhängig. Sie soll so lang sein, dass eine ausreichende Menge des Additivs auf die Oberfläche übertragen wird. Dabei soll der Kontakt vor der Vernetzung der Beschichtung mindestens 0,1 sec. betragen, die Zeit kann aber auch länger, z. B. 1 sec. bis 10 min. oder mehr betragen. Dabei kann das Additiv in die Oberfläche migrieren, oder es wird in die Oberfläche eingebettet, und es kann sich bevorzugt ein abnehmender Konzentrationsgradient in die Tiefe der Beschichtung bilden. Der Gradient wird

beispielsweise von der Viskosität des Additivs oder des Beschichtungsmittels, der Verträglichkeit Additiv/Beschichtungsmittel, der Dauer der Kontaktzeit in unvernetztem Zustand und der Menge des Additivs beeinflusst. Während der Kontaktzeit Folie/Substrat wird eine Härtung oder Vernetzung der Beschichtung durchgeführt. Die Härtung oder Vernetzung wird mit den oben beschriebenen Verfahren durchgeführt. Der sich ggf. gebildete Konzentrationsgradient kann sich auch nach der Vernetzung des Beschichtungsmittels noch verändern. Danach kann die Folie wieder entfernt werden, entweder unmittelbar, z. B. bei einer umlaufenden Folie oder auch erst nach längerer Zeit.

Erfindungsgemäß können die Oberflächen mit verschiedenen Additiven behandelt werden. Die Ausrüstung und die Auswahl kann nach den gewünschten Eigenschaften des Überzugs erfolgen, es können auch mehrere Additive zusammen getragen werden. Der Fachmann kann solche Additive entsprechend auswählen. Unter Additiv werden gemäß der Erfindung nur solche Substanzen verstanden, die keine Beschichtungsmittel sind und allein keine Überzüge, z.B. keine Lack- oder Klebstoffschichten bilden. Es handelt sich um Substanzen, die ggf. auch als Bestandteil in Beschichtungsmitteln enthalten sein können, z.B. in dispergierter oder gelöster Form. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden sie jedoch nur über die Trägerfolie übertragen. Es ist auch möglich, dass diese Additive chemisch mit Bestandteilen des Beschichtungsmittels reagieren. Solche Additive sind dann fest in der Polymermatrix der Beschichtung eingebaut. Ggf. es ist auch möglich, das Additiv mit einer geringen Menge einer Substanz zu mischen, die mit dem Beschichtungsmittel reagieren kann oder eine Diffusion des Additivs in das Beschichtungsmittel unterstützt. Eine andere Verfahrensweise bringt als Additiv ein Pulver als Matrix ein, das eingelagert langsam flüchtige oder aus der Matrix diffundierende Substanzen enthält. Auch nur schwer verträglich oder unverträgliche Additive können in die Beschichtung eingebracht werden. Beispiele für Additive sind biozid, biorepulsiv, biostatistisch oder antiseptisch wirkende Substanzen, eine Schmierwirkung bewirkende Substanzen, die Haftung oder Benetzung beeinflussende Substanzen, die chemische Aktivität beeinflussende oder katalytisch wirkende Substanzen, die Oberflächenhärte

verändernde Substanzen, chemische Moleküle aufnehmende Substanzen, pigmentierende Substanzen.

In einer bevorzugten Ausführungsform können antibakteriell oder biozid wirkende Verbindungen im Beschichtungsmittel enthalten sein. Es handelt sich dabei beispielsweise um organische Substanzen, wie Betaine, Phenol und Phenolderivate (z.B. 4-Chlor-3,5-xylenol, 4,6-Dichlor-3,5-xylenol, 2-Benzyl-4-chlorphenol, 2,2'-Methylenbis(4-chlorphenol), 2-Phenylphenol), Chlor bzw. Hypochlorit abspaltende Verbindungen, wie *N*-Chlor-4-methylbenzolsulfonamid, *N,N*-Dichlor-4-methylbenzolsulfonamid und polymere Analoga, 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin, Trichlorisocyanursäure; Iodophore; 3-Jod-2-propinyl-butylcarbamate; quartäre Ammoniumverbindungen, wie *N*-Benzyl-*N,N*-dialkylalkylammoniumhalogenide, Benzethoniumchlorid, und Cetylpyridiniumchlorid; Biguanidine, wie Chlorhexidin; Alkohole, wie Farnesol, Phenylethanol und 2-Phenoxyethanol; Aldehyde, wie Glutaraldehyde; heterocyclische Verbindungen, wie Methylisothiazolinon und andere Isothiazolinon-Derivate; polymere Verbindungen, wie Amina T100 (Fa. Degussa) oder um anorganische Substanzen, wie Silberpartikel. Diese Verbindungen können bei der Herstellung in das Beschichtungsmittel migrieren oder sie werden als Pulver in die Oberfläche eingedrückt. Sie führen zu langfristig antibakteriell wirkenden Oberflächen. Insbesondere können Verbindungen eingesetzt werden, die im vernetzten Film langsam an die Oberfläche diffundieren können.

Eine weitere bevorzugte Ausführung ist die Verwendung von die Oberfläche chemisch beeinflussenden Substanzen. Solche Substanzen sind beispielsweise hydrophobierende Verbindungen wie alkyl-, silikon- oder perfluorgruppenhaltige Substanzen, hydrophilisierende Verbindungen, wie Substanzen mit einer hohen Zahl von polaren Gruppen, wie OH, NH, COOH, PO₃H, -CH₂-O-CH₂-. Diese können als Pulver oder als Flüssigkeit auf die Oberfläche der Beschichtung gebracht werden. Es ist in diesem Fall bevorzugt, wenn die aufgetragenen Verbindungen mit funktionellen Gruppen des Beschichtungsmittels reagieren. Damit ist eine dauerhafte Modifizierung der Oberfläche möglich.

Eine weitere bevorzugte Ausführung ist die Verwendung von Pulvern. Dabei kann es sich um Pulver handeln, die inert sind und die Beschichtungsoberfläche modifizieren. Beispiel dafür sind nanoskalige Pulver aus Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Zirkonoxid oder Bornitrid.

Es können erfindungsgemäß jedoch auch Pulver verwendet werden, die Hohlräume aufweisen, in die andere flüchtigere Verbindungen eingelagert werden. Solche Pulver sind beispielsweise feinverteilte Zeolithe, Cyclodextrine und deren Derivate. Eine weitere Ausführungsform verwendet als Additiv andere chemische Substanzen oder Hohlraumoleküle, wie Kronenether, Cucurbiturile, Calixarene, Phthalocyanine oder andere Chelatbildner. Solche Hohlräume in Pulvern oder Molkülen bilden Wirt-Gast-Komplexe, z.B. zusammen mit Duft- oder Aromastoffen, die über einen längeren Zeitraum die eingelagerte Substanz abgeben. Dabei wird die Wirt-Substanz in Abstimmung auf das Gastmolekül ausgewählt. Es können als Gast-Molekül auch Verbindungen eingebracht werden, die als reine Substanz nicht mit dem Beschichtungsmittel verträglich sind oder die bei der Vernetzung zu unerwünschten Reaktionen führen können. Die Pulver sind in die Beschichtung so einzubringen, dass sie im wesentlichen von dem Bindemittel eingebettet sind. Durch den Druck und die Fließfähigkeit des Beschichtungsmittel kann auch hier ein Konzentrationsgradient erzeugt werden. Es soll eine glatte Oberfläche erzeugt werden, die keine Struktur durch die Pulver an der Oberfläche zeigt.

Eine weitere bevorzugte Ausführung ist die Verwendung Substanzen als Additiv, die eine katalytische Aktivität aufweisen. Solche katalytischen Eigenschaften sind beispielsweise Radikale bildende Substanzen, wie organische Metallkomplexe, Biokatalysatoren, wie Enzyme, Fotokatalysatoren, wie Titanoxid, Damit können Oberflächen erzeugt werden, die beispielsweise eine schmutzabbauende Wirkung zeigen oder die biozid wirken. Es können auch Additive aufgebracht werden, die eine katalytische Wirkung auf die Oberfläche des Beschichtungsmittels aufweisen. Dort können dann abweichende chemische Reaktionen gegenüber dem Inneren des Beschichtungsmittels stattfinden.

Gegenstände gemäß dieser Erfindung zeichnen sich dadurch aus, dass sie eine übliche Beschichtung aufweisen, die an der Oberfläche dauerhaft oder langfristig mit chemischen Substanzen modifiziert worden sind. Sie zeigen eine bessere Oberflächengüte entsprechend dem ausgewählten Additiv und sind kostengünstig herzustellen. Sie enthalten eine vordefinierte Menge der Additive, die besonders an der Oberfläche in höherer Konzentration vorliegen. Insbesondere für Substrate in Form von Bändern, Blechen oder Platten sind einfache und schnelle Herstellverfahren möglich.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird ein Substrat mit einer Oberflächenbeschichtung versehen, die je nach Funktionszweck in ihren Eigenschaften beeinflusst werden kann. Über Auswahl und Menge der Additive kann der Fachmann die Eigenschaften beeinflussen. Da das Additiv sich überwiegend nur an der Oberfläche der Beschichtung befindet, kann die Menge des Additivs im Vergleich zur Beimischung in das gesamte Beschichtungsmittel vermindert werden. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass durch die gezielte Modifizierung der Oberfläche mögliche Probleme an der Unterseite der Beschichtung zum Substrat, zum Beispiel gestörte Haftung der Beschichtung, vermieden werden können. Eine Wirkortselektivität, d.h. das Verbringen von Additiven an einen spezifischen, gewünschten Ort, ist durch dieses Verfahren möglich.

Entsprechend der Auswahl der Additive ist es möglich, auch flüchtige Substanzen, die üblicherweise nicht dauerhaft auf Oberflächen aufgebracht werden können, in eine Beschichtung einzubringen. In diesem Fall ändert sich der Konzentrationsgradient während der Lebensdauer des Gegenstandes. Durch eine Anreicherung an der Oberfläche werden in solchen Fällen lange Diffusionswege an die Oberfläche der Beschichtung vermieden. Darüber hinaus lassen sich oberflächennahe Hohlraumoleküle auch während der üblichen Lebensdauer reversibel mit gewünschten Substanzen beladen, wenn die Menge der eingelagerten Substanz zu gering geworden ist.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern.

Beispiel 1:

A) Auf eine 60 µm dicke Polypropylenfolie wird eine 10% Lösung von AMINA T 100 (Degussa) in Ethanol aufgetragen. Das Lösemittel verdunstet anschließend. Ein UV-härtendes Beschichtungsmittel wird in einem Rollcoater mit einer Schichtdicke von ca. 5 µm auf ein Metallblech appliziert und anschließend die Folie mit der AMINA T 100 beschichteten Seite auf die flüssige Bindemittelschicht blasenfrei aufgebracht. Das Verbundstück wird in einer UV-Bandanlage mit einer Bandgeschwindigkeit von ca. 20 m /min unter einer UV-Lampe (Fusion-Strahler, 240 W/cm, H-Strahler) hindurchgeführt und vernetzt. Anschließend wird die Folie abgezogen.

Die Oberfläche wird einem Test zur Bestimmung der Biofilmreduktion unterzogen. Das beschichtete Metallblech wird in ca. 2.5 x 2.5 cm große Plättchen geschnitten, sterilisiert und 6 Stunden in 1:20 verdünntem Kulturmedium, beimpft mit *P. aeruginosa*, bei 30° C inkubiert. Anschließend werden die Metallplättchen getrocknet und mit Safranin O gefärbt. Dann wird das Safranin O mit DMSO extrahiert und die Absorption des Testblechs bei 492 nm gemessen. Als Ergebnis wird eine Reduktion von 90% bezogen auf Metallplättchen ohne Beschichtung erhalten.

B (Vergleichsversuch): 1 Gew.-% AMINA T100 werden homogen unter das UV-vernnetzbare Beschichtungsmittel gemischt, wobei es sich um die maximal in dem Beschichtungsmittel lösbare Menge AMINA T100 handelt. Das Beschichtungsmittel wird mit einer Schichtdicke von 5 µm auf das Blech appliziert und analog Beispiel 1 A gehärtet.

Die Oberfläche wird dann dem Test zur Bestimmung der Biofilmreduktion unterzogen. Als Resultat wird nur eine Reduktion von ca. 12% bezogen auf Metallplättchen ohne Beschichtung erhalten.

Beispiel 2:

A) Eine PP-Folie (Dicke 60 μm) wird mit einer 20% Lösung von Perfluoralkylethyl(meth)acrylat in Methylethylketon beschichtet. Das Lösemittel dampft ab bei Raumtemperatur.

Ein Blechsubstrat wird wie in Beispiel 1 mit einem UV-Lack beschichtet und unmittelbar darauf die Folie mit der beschichteten Seite aufgebracht.

Das Beschichtungsmittel wird wie in Beispiel 1 vernetzt, die Folie entfernt.

Der Kontaktwinkel (Circle-Fitting Methode) wird gemessen und ein Winkel von $120 \pm 2^\circ$ bestimmt.

B (Vergleichsversuch): Ein Versuch wird mit einem analogen Substrat und einem beschichteten und gehärteten Beschichtungsmittel ohne Modifizierung durchgeführt. Als Winkel werden $67 \pm 2^\circ$ gemessen.

C) Die Oberfläche aus Beispiele 2 A) wird 5 min. in MEK gelagert und anschließend getrocknet. Der Kontaktwinkel wird bestimmt und man erhält einen Wert von $120 \pm 2^\circ$

Der Versuch zeigt, dass das Additiv von der Folie in die Oberfläche des Beschichtungsmittel eingedrungen ist. Dort ist es auch gegen Lösemittel stabil an der Oberfläche fixiert.

Eine Bestimmung der F-Konzentration mit XPS-Messung zeigt als Gradienten eine Abnahme von einem Startwert an der Oberfläche 37 F-Atom % auf ca. 10,5 F-Atom % nach ca. 100 nm, ca. 6 F-Atom % in 1000 nm Tiefe und ca. 1,5 F-Atom % in 1600 nm.

Beispiel 3:

A) 1 g nanoskaliges Aluminiumoxid wird in 9 g Ethanol aufgeschlämmt und mit dieser Suspension eine PP-Folie beschichtet. Das Lösemittel kann verdampfen.

Ein Blech wird analog zu Beispiel 1) beschichtet und mit der Folie beschichtet. Danach wird das Beschichtungsmittel vernetzt und die Folie entfernt.

Die Oberflächenhärte wird mit einem Härteprüfstab Modell 318 der Fa. Erichsen bestimmt und ein Wert von 2,3 N ermittelt.

Ein Querschliff des Substrats zeigt eine Abnahme der Al-Konzentration in die Tiefe, gemessen mit XPS-Methode.

B (Vergleichsversuch): Ein Versuch nach Beispiel 3 A) wird durchgeführt, wobei eine unbeschichtete Folie aufgelegt wird.

Nach Vernetzen der Oberfläche wird die Oberflächenhärte bestimmt. Die Oberflächenhärte ist mit 1,5 N deutlich geringer.

Beispiel 4:

Eine Folie wird in einem Tintenstrahldrucker mit einem spiegelverkehrten Schriftzug mit handelsüblichen Farbtönen beschichtet.

Ein Blech wird nach Beispiel 1A) beschichtet und die Folie mit der bedruckten Seite nach unten aufgebracht.

Nach Vernetzen und Entfernen der Folie ist der seitenkorrekte Schriftzug auf der Oberfläche aufgetragen. Er ist auch gegen haushaltsübliche organische Lösemittel, wie Aceton, Ethanol und Leichtbenzin, beständig.

Beispiel 5:

Eine OPP-Folie wird statisch aufgeladen und über fein gepulvertes Heptadecanfluor-1-nonanolpulver gehalten, wobei sich die OPP-Folie homogen mit einer dünnen Schicht des Fluoralkohols belegt.

Eine Polyurethan (PUR)-Formulierung wird durch homogenes Mischen von 2.8 g aufgeschmolzenem PEG ($M = 12.000 \text{ g/mol}$), 0.06 g Trimethylolpropan und 0.12 g 2,4-TDI hergestellt.

Aus diesem Gemisch zieht man auf einer Glasplatte einen ca. 100 μm dicken Film. Auf diesen Film legt man anschließend die zuvor beschichtete OPP-Folie, so dass der Fluoralkohol in die flüssige Matrix gedrückt wird. Nach einer Aushärtezeit von 24 Stunden wird die OPP-Folie abgezogen, und es konnte nach Aufbringen eines Wassertropfens ein Kontaktwinkel von $105 \pm 5^\circ$ ermittelt werden. Die ohne Heptadecanfluor-1-nonanol beschichtete, und ebenso lange gehärtete PUR-Matrix weist dagegen lediglich einen Kontaktwinkel von $60 \pm 5^\circ$ auf.

Beispiel 6:

A) Herstellung eines β -Cyclodextrin – Pfefferminzöl-Komplexes 1 g β -Cyclodextrin wird in 60 g destilliertem Wasser bei Raumtemperatur dispergiert und 4 g Pfefferminzöl dazugegeben. Nach 15 minütigem Rühren filtriert man den farblosen Niederschlag ab und trocknet ihn über Nacht im Exsikkator.

Ausbeute: 1.1 g β -Cyclodextrin – Pfefferminzöl-Komplex

B) Der aus A) gewonnene β -Cyclodextrin – Pfefferminzöl-Komplex wird in 9 g dest. Wasser aufgeschlämmt und die Dispersion auf eine OPP-Folie mit einem 20 μm -Rakel aufgestrichen. Anschließend lässt man bei Raumtemperatur trocknen. Die derart präparierte Folie wird in analoger Weise zu Beispiel 5 auf einen ca. 100 μm dicken PUR-Film appliziert. Nach 24 Stunden Aushärtezeit wird die Folie entfernt.

C) Als Vergleichsversuche werden PUR-Filme mit OPP-Folie bedeckt, die völlig unbeschichtet oder nur mit β -Cyclodextrin beschichtet sind.

Proben	Geruchsprobe nach Entfernen der Folie	Geruchsprobe nach Auftropfen von 2 Tropfen Pfefferminzöl
PUR ohne Cyclodextrin	Geruchlos	Starker, jedoch innerhalb von 5 Tagen verfliegender Pfefferminzölgeruch
PUR mit β -Cyclodextrin – Pfefferminzöl-Komplex	Lang anhaltender (> 1 Monat), nicht so intensiver Pfefferminzölgeruch	-
PUR mit β -Cyclodextrin	Geruchlos	In der Intensität abschwächend, jedoch lang anhaltender Geruch (> 1 Monat)

Ansprüche

- 1.) Verfahren zum Beschichten einer Oberfläche mit einem Beschichtungsmittel wobei,
 - a) ein im wesentlichen lösemittelfreies Beschichtungsmittel auf die Oberfläche aufgebracht wird,
 - b) eine Trägerfolie auf einer Seite mit mindestens einem an der Trägerfolie anhaftenden Additiv versehen wird,
 - c) auf die nicht oder nicht vollständig vernetzte bzw. ausgehärtete Beschichtung diese Trägerfolie mit der beschichteten Seite zur Beschichtung gewendet aufgebracht wird,
 - d) die Trägerfolie für eine Zeit von mindestens 0,1 Sekunden in Kontakt mit dem Beschichtungsmittel gehalten wird,
 - e) das Beschichtungsmittel danach chemisch, thermisch und/oder durch aktinische Strahlung vernetzt oder gehärtet wird, und
 - f) die Trägerfolie nach der Vernetzung von der Oberfläche entfernt wird, wobei das Additiv zumindest teilweise auf die Oberfläche der Beschichtung übergegangen ist.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Beschichtung nach der Vernetzung ein Konzentrationsgradient des Additivs in Bezug auf die Oberfläche vorhanden ist.
- 3.) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Additiv eine flüssige Substanz aufgebracht wird.
- 4.) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Additiv eine feste Substanz aufgebracht wird.
- 5.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Additiv eine mit dem Beschichtungsmittel reaktionsfähige Substanz aufgebracht wird.

- 6.) Verfahren nach Anspruch 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Additiv vor der Vernetzung in die Beschichtung eindiffundieren kann.
- 7.) Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Additiv vor der Vernetzung in die Oberfläche eingebettet wird.
- 8.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Additiv eine biozide Substanz aufgetragen wird.
- 9.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Additiv eine haftungsverbessernde oder eine haftungsverschlechternde Substanz aufgebracht wird.
- 10.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Additiv eine die Oberfläche härtende Substanz aufgebracht wird.
- 11.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Additiv eine die Oberfläche hydrophobierende oder hydrophilisierende Substanz aufgebracht wird.
- 12.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Additiv eine katalytisch wirksame Substanz aufgebracht wird.
- 13.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Additiv eine Wirt-Gast Substanz aufgebracht wird.
- 14.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Überzug durch aktinische Strahlung vernetzt wird.
- 15.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Überzug thermisch vernetzt wird.

- 16.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Beschichtungsmittel ein 2-Komponenten System eingesetzt wird.
- 17.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat bahnen- oder plattenförmig ist.
- 18.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Trägerfolie unmittelbar nach der Vernetzung von der Oberfläche entfernt wird.
- 19.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Trägerfolie erst später von der Oberfläche entfernt wird.
- 20.) Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat metallisch ist.
- 21.) Verfahren nach Anspruch 20 zur Verwendung im Coil Coating Prozess.
- 22.) Gegenstand mit einer beschichteten Oberfläche, die an der Oberfläche durch Aufbringen eines Additivs modifiziert worden ist, dadurch gekennzeichnet, dass das Additiv vor der Vernetzung des Beschichtungsmittels über eine Folie auf die Oberfläche aufgebracht worden ist und unmittelbar danach vernetzt oder gehärtet worden ist.
- 23.) Gegenstand nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des Additivs in die Tiefe der Beschichtung abnimmt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/009615

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B05D1/28 B05D3/06

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B05D

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 490 410 A (TAKIYAMA EIICHIRO ET AL) 25 December 1984 (1984-12-25) the whole document	1, 3, 14, 16-20, 22
X A	US 2002/150726 A1 (SCHLEICH BERNHARD ET AL) 17 October 2002 (2002-10-17) the whole document	22, 23 1-21
X, P A, P	US 2004/028834 A1 (DOVE CLIVE NICHOLAS ET AL) 12 February 2004 (2004-02-12) the whole document	22, 23 1-21
A	EP 0 951 057 A (CATALYSTS & CHEM IND CO) 20 October 1999 (1999-10-20) the whole document	1-23

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 December 2004

Date of mailing of the international search report

16/12/2004

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Connor, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/009615

Patent document cited in search report	Publication date	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4490410	A	25-12-1984	NONE	
US 2002150726	A1	17-10-2002	DE 10118345 A1 CA 2381747 A1 EP 1249281 A2 JP 2002346470 A	17-10-2002 12-10-2002 16-10-2002 03-12-2002
US 2004028834	A1	12-02-2004	WO 03074197 A2	12-09-2003
EP 0951057	A	20-10-1999	DE 69728999 D1 EP 0951057 A1 JP 3420590 B2 US 6340641 B1 WO 9821750 A1 KR 2000053183 A TW 529094 B	09-06-2004 20-10-1999 23-06-2003 22-01-2002 22-05-1998 25-08-2000 21-04-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/009615

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 B05D1/28 B05D3/06		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 B05D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 490 410 A (TAKIYAMA EIICHIRO ET AL) 25. Dezember 1984 (1984-12-25) das ganze Dokument	1, 3, 14, 16-20, 22
X A	US 2002/150726 A1 (SCHLEICH BERNHARD ET AL) 17. Oktober 2002 (2002-10-17) das ganze Dokument	22, 23 1-21
X, P A, P	US 2004/028834 A1 (DOVE CLIVE NICHOLAS ET AL) 12. Februar 2004 (2004-02-12) das ganze Dokument	22, 23 1-21
A	EP 0 951 057 A (CATALYSTS & CHEM IND CO) 20. Oktober 1999 (1999-10-20) das ganze Dokument	1-23
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 9. Dezember 2004		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 16/12/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Connor, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/009615

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4490410	A	25-12-1984	KEINE
US 2002150726	A1	17-10-2002	DE 10118345 A1 17-10-2002 CA 2381747 A1 12-10-2002 EP 1249281 A2 16-10-2002 JP 2002346470 A 03-12-2002
US 2004028834	A1	12-02-2004	WO 03074197 A2 12-09-2003
EP 0951057	A	20-10-1999	DE 69728999 D1 09-06-2004 EP 0951057 A1 20-10-1999 JP 3420590 B2 23-06-2003 US 6340641 B1 22-01-2002 WO 9821750 A1 22-05-1998 KR 2000053183 A 25-08-2000 TW 529094 B 21-04-2003