

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
3. Dezember 2009 (03.12.2009)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2009/143949 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
**B05D 7/00** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/003122

(22) Internationales Anmeldedatum:  
30. April 2009 (30.04.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2008 025 514.9 28. Mai 2008 (28.05.2008) DE  
10 2008 059 014.2  
26. November 2008 (26.11.2008) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF COATINGS AG** [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, 48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HICKL, Markus** [DE/DE]; Innsbruck Weg 14, 48145 Münster (DE). **STEF-FENS, Alexandra** [DE/DE]; Katthagen 31, 48143 Münster (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: PROCESS FOR COATING METAL BANDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG VON METALLBÄNDERN

(57) Abstract: The invention describes a process for coating metal bands, which comprises the following process steps: (1) application of an aqueous primer coating composition (B) comprising at least one crosslinkable binder system (BM), at least one filler component (BF), at least one corrosion protection component (BK) and volatile constituents (BL) to the optionally cleaned metal surface, where the coating composition (B) has a content of organic solvents of not more than 15% by weight, based on the volatile constituents (BL) of the coating composition (B), (2) drying of the integrated pretreatment layer formed from the primer coating composition (B), (3) application of a topcoat layer (D) to the integrated pretreatment layer dried according to step (2) and (4) a joint curing of the layers of coating composition (B) and topcoat (D).

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Beschichtung von Metallbändern, umfassend folgende Verfahrensschritte: (1) Aufbringen eines wäßrigen Primer-Beschichtungsmittels (B), enthaltend mindestens ein vernetzbares Bindemittelsystem (BM), mindestens eine Füllstoffkomponente (BF), mindestens eine Korrosionsschutzkomponente (BK) und flüchtige Bestandteile (BL), auf die gegebenenfalls gereinigte Metalloberfläche, wobei das Beschichtungsmittel (B) einen Gehalt an organischen Lösemitteln von maximal 15 Gew.-%, bezogen auf die flüchtigen Bestandteile (BL) des Beschichtungsmittels (B), aufweist. (2) Trocknung der aus dem Primer-Beschichtungsmittel (B) gebildeten integrierten Vorbehandlungsschicht, (3) Auftrag einer Decklackschicht (D) auf die gemäß Schritt (2) getrocknete integrierte Vorbehandlungsschicht und (4) gemeinsame Aushärtung der Schichten aus Beschichtungsmittel (B) und Decklack (D).

WO 2009/143949 A1

## Verfahren zur Beschichtung von Metallbändern

Verfahren und Beschichtungsmittel zur Lackierung von Metallbändern  
5 (Coils) sind bekannt. In der Regel werden die Beschichtungsmittel in drei Beschichtungsstufen aufgetragen.

Im einer ersten Stufe wird nach dem Abspulen des Metallbands und einer  
Reinigung mit einer alkalischen Beizlösung gefolgt von einer Spülung mit  
Wasser auf das Metallband zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit ein  
10 Vorbehandlungsmittel aufgebracht. Hierfür wurde in jüngerer Zeit die Entwicklung chromfreier Vorbehandlungsmittel angestrebt, die einen sehr guten, den chromhaltigen Beschichtungsmitteln vergleichbaren Korrosionsschutz gewährleisten. Dabei stellten sich Vorbehandlungsmittel, enthaltend als anorganische Komponente Salze und/oder Komplexe der d-  
15 Elemente, als besonders geeignet heraus. Bevorzugte Vorbehandlungslösungen enthalten in der Regeln noch Haftvermittler, wie beispielsweise Silane, die die Haftung zum Metalluntergrund und den Folgeschichten gewährleisten sollen, und einen geringen Anteil an bevorzugt wasserlöslichen Polymerisaten, die in der Regel weniger der Verfilmung als vielmehr  
20 der gezielten Steuerung des Kristallwachstums der oben genannten anorganischen Komponenten dienen. Das Vorbehandlungsmittel wird in der Regel auf das Metallband gesprüht (Rinse-Verfahren mit anschließender Spülung) oder mittels eines Chemcoaters (No-Rinse-Verfahren, keine Spülung) aufgetragen. Danach wird das mit dem Vorbehandlungsmittel  
25 beschichtete Metallband bei einer maximalen Temperatur des Metallbands (PMT = Peak Metal Temperature) von etwa 90 °C getrocknet.

In der zweiten Stufe wird auf das gemäß der ersten Stufe vorbeschichtete  
Metallband eine Grundierung (Primer), vorzugsweise mittels Walzenauftrag, auflackiert. Hierbei handelt es sich fast ausschließlich um lösemittel-  
30 basierende Lacksysteme, die in einer solchen Nassschichtdicke aufgetragen werden, daß nach dem Trocknen und Aushärten eine Schichtdicke von 4 bis 8 µm resultiert. In der Regel enthalten die Grundierungsmittel Polyester, Polyurethane, Epoxidharze und/oder seltener Polyacrylate als

Bindemittel-Komponenten und Melaminharze und/oder Polyisocyanate als Vernetzer-Komponenten. Die Aushärtung der Primerschicht erfolgt in der Regel bei einer PMT zwischen 220 und 260 °C in einem Einbrennofen, wobei das Metallband nach Verlassen des Einbrennofens schlagartig mittels eines Wasservohangs abgekühlt und hiernach getrocknet wird.

In der dritten abschließenden Stufe wird das gemäß der zweiten Stufe vorbeschichtete Metallband mit einem Decklack (Top coat) überlackiert, wobei die Decklacke in einer solchen Nassschichtdicke aufgetragen werden, daß nach dem Trocknen eine Schichtdicke von 15 bis 25 µm resultiert und die Aushärtung der Decklackschicht in der Regel bei einer PMT zwischen 220 und 260 °C in einem Einbrennofen erfolgt.

Da das obige Verfahren aufwendig und energieintensiv ist, hat es nicht an Versuchen gefehlt, das Verfahren zu vereinfachen, insbesondere die Verfahrensschritte zusammenzufassen, und den Energiebedarf des Verfahrens zu reduzieren.

So beschreibt beispielsweise die WO-A-2007/125038 ein Verfahren für die Beschichtung von Metallbändern, bei dem das Vorbehandlungsmittel in eine wäßrige Primerbeschichtung integriert ist. Dies wird mit Hilfe spezieller Copolymerisate, enthaltend Monomerbausteine mit N-Heterocyclen, Monomerbausteine mit Säuregruppen und vinylaromatische Monomerbausteine, als Korrosionsschutzmittel erreicht. Als vernetzbare Bindemittel können auf dem Gebiet der Coil-Coating-Lacke übliche Bindemittel eingesetzt werden, welche eine ausreichende Flexibilität aufweisen. Bevorzugte Bindemittel sind nach WO-A-2007/125038 Poly(meth)acrylate bzw. Styrol-Acrylat-Copolymerisate, Styrol-Alkadien-Copolymerisate, Polyurethane und Alkydharze. Vor Auftrag der Decklacke werden die beschriebenen Primerschichten eingebrannt. Der Verlauf und die Überlackierbarkeit solcher Primerschichten ist jedoch stark von der Auswahl der Bindemittelkomponenten abhängig und oftmals schwierig einzustellen. Insbesondere

ist der separate Einbrennschritt für die Primerbeschichtung energieintensiv und damit ökologisch sowie ökonomisch nicht optimal.

In WO-A-2005/047390 werden Primer beschrieben, die wasserdispergierbare Polyurethane mit Säuregruppen als Bindemittel enthalten, die mit Amin-  
5 en, die vernetzbare Gruppen aufweisen, neutralisiert sind. Die Primerschichten werden vor Applikation der Decklackschicht in einem separaten energieintensiven Einbrennschritt gehärtet, das heißt vernetzt, wobei die spezifische Auswahl der Amine verhindert, daß die säurekatalysierte  
10 Aushärtung der Decklacke behindert wird, was sonst zu Runzelbildung und metallisch aussehenden Störungen in der Decklackschicht führt. Auch bei solchen Systemen hängen Verlauf und Überlackierbarkeit der Primerbeschichtung stark von der Auswahl der Bindemittelkomponenten ab und der separate Einbrennschritt für die Primerbeschichtung ist energieintensiv  
15 und damit ökologisch sowie ökonomisch nicht optimal.

In WO-A-01/43888 wird ein Verfahren beschrieben, bei welchem auf eine nicht getrocknete Schicht eines Vorbehandlungsmittels die Decklackschicht aufgetragen wird, wobei die nicht getrocknete Schicht des Vorbe-  
20 handlungsmittels eine bestimmte für den Auftrag der Decklackschicht notwendige Leitfähigkeit aufweisen soll und der Decklack bevorzugt ein Pulverlack ist. Verwendet man solche Decklacke, so tritt in Abhängigkeit von Feuchtigkeitsgrad der Schicht aus Vorbehandlungsmittel für hohe Feuchtigkeitsgrade eine unerwünschte Durchmischung von Vorbehandlungsmittel und Decklack auf, für niedrige Feuchtigkeitsgrade hängt wiederum der  
25 Verlauf und die Überlackierbarkeit der Schicht aus dem Vorbehandlungsmittel stark von der Auswahl der Bindemittelkomponenten ab.

### **Aufgabe und Lösung**

30 Im Lichte des vorgenannten Standes der Technik war es die Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren für die Applikation von integrierten, lösemittelarmen Beschichtungsmitteln, die die Funktion des Korrosionsschutz und des

Primers kombinieren, auf Metallbändern zu finden, welches die breite Anwendbarkeit von Bindemitteln in integrierten Beschichtungsmitteln zulässt und insbesondere zu Beschichtungen führt, die einen sehr guten Verlauf und Überlackierbarkeit aufweisen. Zugleich sollte der Verbund aus Primer- und Decklackschicht die hohen Anforderungen wie sie an mit solchen Verbunden beschichteten Coils gestellt werden, wie insbesondere Korrosionsstabilität, Biegebarkeit und Chemikalienbeständigkeit, insbesondere wenn diese Coils umgeformt werden und einer Bewitterung ausgesetzt sind, erfüllen. Insbesondere sollte das Verfahren eine Reduktion des apparativen und energetischen Aufwands durch die Zusammenfassung einzelner Schritte im Coil-Coating-Prozeß ermöglichen.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird überraschenderweise durch ein Verfahren zur Beschichtung von Metallbändern mit den folgenden Verfahrensschritten gelöst:

- (1) Aufbringen eines vorzugsweise vernetzbaren wäßrigen Primer-Beschichtungsmittels (B) enthaltend mindestens ein Bindemittelsystem (BM), mindestens eine Füllstoffkomponente (BF), mindestens eine Korrosionsschutzkomponente (BK) und flüchtige Bestandteile (BL), auf die gegebenenfalls gereinigte Metalloberfläche, wobei das Beschichtungsmittel (B) einen Gehalt an organischen Lösemitteln von weniger als 15 Gew-%, bezogen auf die flüchtigen Bestandteile (BL) des Beschichtungsmittels (B), aufweist,
- (2) Trocknung der aus dem Beschichtungsmittel (B) gebildeten integrierten Vorbehandlungsschicht, wobei die Trocknung vorzugsweise bei PMT (Peak-Metal-Temperaturen) unterhalb der DMA-Onset-Temperatur für die Reaktion der vernetzbaren Bestandteile des Bindemittelsystems (BM) durchgeführt wird,

- (3) Auftrag einer Decklackschicht (D) auf die gemäß Schritt (2) getrocknete integrierte Vorbehandlungsschicht und
- (4) gemeinsame Aushärtung der Schichten aus Beschichtungsmittel (B) und Decklack (D).

### **Beschreibung der Erfindung**

#### **Das wäßrige Primer-Beschichtungsmittel (B)**

- 10 Das wäßrige vorzugsweise vernetzbare Primer-Beschichtungsmittel (B), mit welchem die integrierte Vorbehandlungsschicht gebildet wird, vereinigt die Eigenschaften eines Vorbehandlungsmittels und einer Grundierung (Primer). Der Begriff „integrierte Vorbehandlungsschicht“ im Sinne der Erfindung bedeutet, daß das wäßrige Primer-Beschichtungsmittel (B) direkt
- 15 auf die Metalloberfläche aufgebracht wird, ohne daß vorher eine korrosionshemmende Vorbehandlung, wie beispielsweise Passivierung, Aufbringen einer Konversionsschicht oder Phosphatierung, vorgenommen wird. Die integrierte Vorbehandlungsschicht kombiniert die Passivierungsschicht mit der organischen Grundierung in einer einzigen Schicht. Der Begriff
- 20 „Metalloberfläche“ ist hierbei nicht mit absolut blankem Metall gleichzusetzen, sondern beschreibt die Oberfläche, die sich beim üblichen Umgang mit dem Metall in atmosphärischer Umgebung oder auch beim Reinigen des Metalls vor den Aufbringen der integrierten Vorbehandlungsschicht unvermeidlicherweise ausbildet. Das eigentliche Metall kann beispielsweise noch einen Feuchtigkeitsfilm oder eine dünne Oxid- oder Oxidhydrat-
- 25 schicht aufweisen.

- Das wäßrige Primer-Beschichtungsmittel (B), mit welchem die integrierte Vorbehandlungsschicht gebildet wird, enthält mindestens ein Bindemittelsystem (BM), mindestens eine Füllstoffkomponente (BF), mindestens eine
- 30 Korrosionsschutzkomponente (BK) und flüchtige Bestandteile (BL).

Als flüchtige Bestandteile (BL) sind diejenigen Bestandteile des Beschichtungsmittels (B) definiert, die beim Trocknen von (B) in Schritt (2) des erfindungsgemäßen Verfahrens sowie insbesondere bei der Aushärtung von Beschichtungsmittel (B) und Decklack (D) in Schritt (4) des erfindungsgemäßen Verfahrens vollständig aus dem Schichtverbund entfernt werden.

Erfindungswesentlich ist, daß der Gehalt an organischem Lösemittel im Beschichtungsmittel (B) weniger als 15 Gew.-%, bevorzugt weniger als 10 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf die flüchtigen Bestandteile (BL) des Beschichtungsmittels (B), beträgt.

Die Menge der flüchtigen Bestandteile (BL) im Beschichtungsmittel (B) kann weit variieren, wobei das Verhältnis von flüchtigen Bestandteilen (BL) zu nichtflüchtigen Bestandteilen des Beschichtungsmittels (B) in der Regel zwischen 10:1 und 1:10, vorzugsweise zwischen 5:1 und 1:5, besonders bevorzugt zwischen 4:1 und 1:4 liegt.

#### **Das Bindemittelsystem (BM)**

Die Bindemittelsysteme (BM) umfassen in der Regel die Anteile im wäßrigen Primer-Beschichtungsmittel (B), welche für die Filmbildung verantwortlich sind.

Die bei der Metallbandbeschichtung („Coil Coating“) aufgebrachten Schichten müssen eine ausreichende Flexibilität aufweisen, um die Umformung der Metallbänder ohne Beschädigung, insbesondere durch Reißen oder Abplatzen der Beschichtung, zu überstehen. Daher enthalten für die Bindemittelsysteme (BM) geeignete Bindemittel vorzugsweise auch Bausteine, die die notwendige Flexibilität gewährleisten, besonders bevorzugt Weichsegmente.

Die erfindungsgemäß bevorzugten vernetzbaren Bindemittelsysteme (BM) bilden beim thermischen und/oder photochemischen Aushärten ein polymeres Netzwerk und umfassen thermisch und/oder photochemisch ver-

netzbare Komponenten. Die vernetzbaren Komponenten im Bindemittelsystem (BM) können niedermolekular, oligomer oder polymer sein und weisen in der Regel mindestens zwei vernetzbare Gruppen auf. Bei den vernetzbaren Gruppen kann es sich sowohl um reaktive funktionelle Gruppen handeln, die mit Gruppen ihrer Art („mit sich selbst“) oder mit komplementären, reaktiven funktionellen Gruppen reagieren können. Hierbei sind verschiedene Kombinationsmöglichkeiten denkbar. Das vernetzbare Bindemittelsystem (BM) kann beispielsweise ein selbst nicht vernetzbares polymeres Bindemittel sowie einen oder mehrere niedermolekulare oder oligomere Vernetzer (V) umfassen. Alternativ kann auch das polymere Bindemittel selbst vernetzbare Gruppen aufweisen, die mit anderen vernetzbaren Gruppen am Polymer und/oder an einem zusätzlich eingesetzten Vernetzer reagieren können. Besonders bevorzugt werden vernetzbare Gruppen aufweisende Oligomere oder Polymere eingesetzt, die unter Verwendung von Vernetzern (V) miteinander vernetzt werden.

Die bevorzugten thermisch vernetzbaren Bindemittelsysteme (BM) vernetzen beim Erwärmen der aufgetragenen Schicht auf Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur und weisen vorzugsweise vernetzbare Gruppen auf, die bei Raumtemperatur nicht oder nur in sehr geringem Anteil reagieren. Vorzugsweise werden solche thermisch vernetzbaren Bindemittelsysteme (BM) eingesetzt, deren Vernetzung bei DMA-Onset-Temperaturen oberhalb 60 °C, bevorzugt oberhalb 80 °C, besonders bevorzugt oberhalb 90 °C einsetzt (gemessen auf einem DMA IV der Firma Rheometric Scientific bei einer Aufheizrate von 2 K/min, einer Frequenz von 1 Hz und einer Amplitude von 0,2 % mit der Meßmethode „Tensile Mode – Tensile off“ im Modus „Delta“, wobei die Lage der DMA-Onset-Temperatur in bekannter Weise durch Extrapolation des temperaturabhängigen Verlaufs von E' und/oder von  $\tan\delta$  ermittelt wird).

Für die vernetzbaren Bindemittelsysteme (BM) geeignete Bindemittel sind vorzugsweise wasserlösliche oder wasserdispergierbare Poly(meth)acrylate, partiell verseifte Polyvinylester, Polyester, Alkydharze,

- Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharze, Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyharnstoffe, Polyamide, Polyimide oder Polyurethane, wobei wasserlösliche oder wasserdispergierbare vernetzbare Bindemittelsysteme (BM) auf Basis von Polyestern, Epoxidharzen oder Epoxidharz-Amin-Addukten, Poly(meth)acrylaten und Polyurethanen bevorzugt sind. Ganz besonders bevorzugt sind wasserlösliche oder wasserdispergierbare vernetzbare Bindemittelsysteme (BM) auf Basis von Polyestern und insbesondere von Polyurethanen.
- 10 Als wasserlösliche oder wasserdispergierbare Bindemittelsysteme (BM) auf Basis von Epoxiden oder Epoxid-Amin-Addukten eignen sich epoxyfunktionelle Polymerisate, die in bekannter Art und Weise durch Reaktion epoxyfunktioneller Monomere, wie beispielsweise Bisphenol-A-Diglycidylether, Bisphenol-F-Diglycidylether oder Hexandioldiglycidylether, mit Alkoholen, wie beispielsweise Bisphenol-A oder Bisphenol-F, hergestellt werden können. Als Weichsegmente eignen sich insbesondere Polyoxyethylen und/oder Polyoxypropylensegmente, welche vorteilhaft über die Verwendung von ethoxyliertem und/oder propoxyliertem Bisphenol-A eingebaut werden. Zur Verbesserung der Haftung kann ein Teil der Epoxidgruppen der oben angeführten epoxyfunktionellen Polymerisate mit Aminen zu Epoxidharz-Amin-Addukten umgesetzt werden, insbesondere mit sekundären Aminen, wie beispielsweise Diethanolamin oder N-Methylbutanolamin. Bevorzugt werden zur Herstellung der Epoxidharze weiterhin Monomereinheiten eingesetzt, welche neben den freien Epoxidgruppen des Epoxyharzes weitere funktionelle Gruppen aufweisen, die mit Gruppen ihrer Art („mit sich selbst“) oder mit komplementären, reaktiven funktionellen Gruppen, insbesondere mit Vernetzern (V), reagieren können. Hierbei handelt es sich insbesondere um Hydroxylgruppen. Geeignete Epoxidharze beziehungsweise Epoxidharz-Amin-Addukte sind kommerziell erhältlich. Weitere Einzelheiten zu Epoxydharzen sind beispielsweise in „Epoxy Resins“ in Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, 2000, Electronic Release, dargestellt.

Als wasserlösliche oder wasserdispergierbare Bindemittelsysteme (BM) auf Basis von Poly(meth)acrylaten geeignet sind insbesondere Emulsions(co)polymerisate, insbesondere anionisch stabilisierte Poly(meth)acrylat-Dispersionen, erhältlich üblicherweise aus (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäurederivaten, wie insbesondere (Meth)acrylsäureestern, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat oder 2-Ethylhexyl(meth)acrylat und/oder vinylaromatischen Monomeren wie Styrol sowie gegebenenfalls vernetzenden Comonomeren. Die Flexibilität der Bindemittelsysteme (BM) kann in prinzipiell bekannter Weise durch das Verhältnis von „harten“ Monomeren, das heißt Monomeren, die Homopolymerisate mit vergleichsweise hoher Glasübergangstemperatur bilden, wie Methylmethacrylat oder Styrol, zu „weichen“ Monomeren, das heißt Monomeren, die Homopolymerisate mit vergleichsweise niedriger Glasübergangstemperatur bilden, wie Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, eingestellt werden. Bevorzugt werden zur Herstellung der Poly(meth)acrylatdispersionen weiterhin Monomere eingesetzt, welche funktionelle Gruppen aufweisen, die mit Gruppen ihrer Art („mit sich selbst“) oder mit komplementären, reaktiven funktionellen Gruppen, insbesondere mit Vernetzern, reagieren können. Hierbei handelt es sich insbesondere um Hydroxylgruppen, welche unter Verwendung von Monomeren, wie Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Hydroxybutyl(meth)acrylat oder N-Methylol(meth)acrylamid oder auch von Epoxy(meth)acrylaten gefolgt von Hydrolyse, in die Poly(meth)acrylate eingebaut werden. Geeignete Poly(meth)acrylat-Dispersionen sind kommerziell erhältlich.

Die erfindungsgemäß bevorzugten wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Bindemittelsysteme (BM) auf Basis von Polyestern können in bekannter Weise aus niedermolekulare Dicarbonsäuren und Dialkoholen sowie gegebenenfalls weiteren Monomeren aufgebaut werden. Weitere Monomere umfassen insbesondere verzweigend wirkende Monomere, wie

beispielsweise tri- oder höherfunktionelle Carbonsäuren und Alkohole. Für den Einsatz der Bindemittelsysteme (BM) bei der Metallbandbeschichtung werden bevorzugt Polyester mit vergleichsweise geringen Molekulargewichten eingesetzt, vorzugsweise solche mit zahlenmittleren Molekulargewichten  $M_n$  zwischen 500 und 10.000 Dalton, bevorzugt zwischen 1.000 und 5.000 Dalton. Die Bestimmung der zahlenmittleren Molekulargewichte erfolgt mittels Gelpermeationschromatographie nach den Normen DIN 55672-1 bis -3.

Die Härte und die Flexibilität von Bindemittelsystemen auf Basis von Polyestern kann in prinzipiell bekannter Weise durch das Verhältnis von „harten“ Monomeren, das heißt Monomeren, die Homopolymerisate mit vergleichsweise hoher Glasübergangstemperatur bilden, zu „weichen“ Monomeren, das heißt Monomeren, die Homopolymerisate mit vergleichsweise niedriger Glasübergangstemperatur bilden, eingestellt werden. Beispiele „harter“ Dicarbonsäuren umfassen aromatische Dicarbonsäuren oder deren hydrierte Derivate, wie beispielsweise Isophthalsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Hexahydrophthalsäure sowie deren Derivate, wie insbesondere Anhydride oder Ester. Beispiele „weicher“ Dicarbonsäuren umfassen insbesondere aliphatische  $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuren mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure oder Dimerfettsäuren. Beispiele „harter“ Dialkohole umfassen Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, Neopentylglykol oder 1,4-Cyclohexandimethanol. Beispiele „weicher“ Dialkohole umfassen Diethylenglykol, Triethylenglykol, aliphatische  $\alpha,\omega$ -Dialkohole mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, wie 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiole oder 1,12-Dodecandiol.

Die Herstellung der kommerziell erhältlichen Polyester wird beispielsweise in dem Standardwerk Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, Band 14, Urban & Schwarzenberg, München, Berlin, 1963, Seiten 80 bis 89 und Seiten 99 bis 105 beschrieben.

Zur Herstellung der Wasserlöslichkeit oder Wasserdispergierbarkeit sind in die Polyestermoleküle vorzugsweise zur Anionenbildung befähigte Grup-

pen eingebaut, welche nach ihre Neutralisation dafür sorgen, daß das Polyesterharz in Wasser stabil dispergiert werden kann. Geeignete zur Anionenbildung befähigte Gruppen sind vorzugsweise Carboxyl-, Sulfonsäure- und Phosphonsäuregruppen, besonders bevorzugt Carboxylgruppen. Die Säurezahl nach DIN EN ISO 3682 der Polyesterharze liegt vorzugsweise zwischen 10 und 100 mg KOH/g, besonders bevorzugt zwischen 20 und 60 mg KOH/g . Zur Neutralisation von bevorzugt 50 bis 100 mol-%, besonders bevorzugt von 60 bis 90 mol-% der zur Anionenbildung befähigten Gruppen werden bevorzugt ebenfalls Ammoniak, Amine und/oder Aminoalkohole, wie beispielsweise Di- und Triethylamin, Dimethylaminoethanolamin, Diisopropanolamin, Morpholine und/oder N-Alkylmorpholine, eingesetzt. Als vernetzende Gruppen werden bevorzugt Hydroxylgruppen eingesetzt, wobei die OH-Zahlen nach DIN EN ISO 4629 des wasserdispergierbaren Polyesters vorzugsweise zwischen 10 und 200 und besonders bevorzugt zwischen 20 und 150 liegen.

Anschließend werden die solchermaßen hergestellten Polyester in Wasser dispergiert, wobei der gewünschte Feststoffgehalt der Dispersion eingestellt wird.

Der Festkörpergehalt der solchermaßen hergestellten Polyesterdispersionen beträgt vorzugsweise zwischen 5 und 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 10 und 40 Gew.-%.

Die erfindungsgemäß besonders bevorzugten Bindemittelsysteme (BM) auf Basis von Polyurethanen sind vorzugsweise aus den vorgenannten Polyestern als hydroxyfunktionelle Vorstufen durch Umsetzung mit geeigneten Di- oder Polyisocyanaten erhältlich. Die Herstellung geeigneter Polyurethane ist beispielsweise in DE-A-27 36 542 beschrieben.

In die Polyurethanmoleküle sind zur Herstellung der Wasserlöslichkeit oder Wasserdispergierbarkeit vorzugsweise zur Anionenbildung befähigte Gruppen eingebaut, welche nach ihrer Neutralisation dafür sorgen, daß das Polyurethanharz in Wasser stabil zur Herstellung einer Polyurethan-dispersion dispergiert werden kann. Geeignete zur Anionenbildung befä-

higte Gruppen sind vorzugsweise Carboxyl-, Sulfonsäure- und Phosphonsäuregruppen, besonders bevorzugt Carboxylgruppen. Die Säurezahl der wasserdispergierbaren Polyurethane nach DIN EN ISO 3682 liegt vorzugsweise zwischen 10 und 80 mg KOH/g, besonders bevorzugt zwischen  
5 15 und 40 mg KOH/g. Als vernetzende Gruppen werden bevorzugt Hydroxylgruppen eingesetzt, wobei die OH-Zahlen der wasserdispergierbaren Polyurethane nach DIN EN ISO 4629 vorzugsweise zwischen 10 und 200 und besonders bevorzugt zwischen 15 und 80 betragen.

Besonders bevorzugte wasserdispergierbare Polyurethane sind aus  
10 hydroxyfunktionellen Polyestervorstufen aufgebaut, wie sie beispielsweise vorstehend beschrieben werden, welche bevorzugt mit Gemischen aus Bisisocyanatverbindungen, wie vorzugsweise Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, TMXDI, 4,4'-Methylen-bis-(cyclohexylisocyanat), 4,4'-Methylen-bis-(phenylisocyanat), 1,3-bis-(1-isocyanato-1-  
15 methylethyl)-benzol), weiteren Diolen, wie insbesondere Neopentylglykol, und zur Anionenbildung befähigten Verbindungen, wie insbesondere 2,2-Bis-(hydroxymethyl)-propionsäure, zum Polyurethan umgesetzt werden.

Optional können die Polyurethane durch die anteilige Verwendung von Polyolen, vorzugsweise Triolen, besonders bevorzugt Trimethylpropan, verzweigt aufgebaut werden.  
20

Ganz besonders bevorzugt wird die Umsetzung der vorgenannten Bausteine bei einem Verhältnis der Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen von 1,4 : 1,005, bevorzugt zwischen 1,3 : 1,05, durchgeführt.

In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der Er-  
25 findung werden die nicht umgesetzten Isocyanatgruppen zu mindestens 25, bevorzugt mindestens 50 mol-%, bezogen auf die nicht umgesetzten Isocyanatgruppen, mit schwerflüchtigen Aminen und/oder Aminoalkoholen, wie insbesondere Triethanolamin, Diethanolamin oder Methylethanolamin umgesetzt, wobei gleichzeitig mit den Aminen und/oder Aminoalkoholen ein Teil der zur Anionenbildung befähigten Gruppen neutralisiert  
30 wird.

Die eventuell verbleibenden nicht umgesetzten Isocyanatgruppen werden vorzugsweise mit Blockierungsmitteln, wie insbesondere monofunktionelle Alkohole, bevorzugt Propanole oder Butanole, umgesetzt, bis der Gehalt an freien Isocyanatgruppen weniger als 0,1 %, vorzugsweise weniger als  
5 0,05% beträgt.

Im abschließenden Schritt der Herstellung der Polyurethandispersion wird zur Neutralisation von bevorzugt 50 bis 100 mol-%, besonders bevorzugt von 60 bis 90 mol-% der zur Anionenbildung befähigten Gruppen bevorzugt Ammoniak, Amine und/oder Aminoalkohole, wie beispielsweise Di-  
10 und Triethylamin, Dimethylethanolamin, Diisopropanolamin, Morpholine und/oder N-Alkylmorpholine, eingesetzt, wobei Dimethylethanolamin besonders bevorzugt ist

Anschließend werden die solchermaßen hergestellten Polyurethane in Wasser dispergiert, wobei der gewünschte Feststoffgehalt der Dispersion  
15 eingestellt wird.

Der Festkörpergehalt der solchermaßen hergestellten Polyurethandispersionen beträgt vorzugsweise zwischen 5 und 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 10 und 40 Gew.-%.

20 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird mindestens eine der vorbeschriebenen Komponenten des Bindemittelsystems, insbesondere die vorbeschriebenen Polyester- und Polyurethan-  
komponenten, in Form einer wäßrigen Dispersion besonders lösemittelarm hergestellt, wobei das Lösemittel, insbesondere nach der Herstellung des  
25 Bindemittels und vor dessen Dispergierung in Wasser, in dem Fachmann bekannter Weise, insbesondere durch Destillation, entfernt wird. Bevorzugt wird die wäßrige Dispersion der Bindemittelkomponente, insbesondere die Polyester- und Polyurethandispersionen, auf einen Gehalt an Rest-  
lösemittel von weniger als 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von weniger  
30 als 1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von weniger als 0,5 Gew.-%, bezogen auf die flüchtigen Bestandteile der Dispersion, eingestellt.

Die bevorzugt wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Vernetzer (V) für die thermische Vernetzung der vorgenannten Polymerisate sind dem Fachmann bekannt.

- 5 Für die Vernetzung der epoxyfunktionellen Polymerisate sind beispielsweise als Vernetzer (V) Polyamine, wie vorzugsweise Diethylentriamin, Aminaddukte oder Polyaminoamide, geeignet. Besonders bevorzugt für epoxyfunktionelle Polymerisate sind Vernetzer (V) auf Basis von Carbon-
- 10 säureanhydriden, Melaminharzen und gegebenenfalls blockierten Polyisocyanaten.

Insbesondere werden bei der vorliegenden Erfindung lösemittelarme Vernetzer (V) mit Gehalten an Restlösemittel von weniger als 1,0 Gew.-%, besonders bevorzugt von weniger als 0,5 Gew.-% und ganz besonders

15 bevorzugt von weniger als 0,2 Gew.-%, bezogen auf die flüchtigen Bestandteile der Vernetzer, eingesetzt.

Für die Vernetzung der bevorzugten hydroxygruppenhaltigen Polymerisate sind als Vernetzer (V) Melaminharze, Aminoplastharze und, vorzugsweise

20 blockierte, Polyisocyanate besonders bevorzugt.

Ganz besonders bevorzugt für die Vernetzung der bevorzugten hydroxygruppenhaltigen Polymerisate sind Melaminderivate, wie Hexabutoxymethylmelamin und insbesondere das hochreaktive Hexamethoxymethylmelamin, und/oder gegebenenfalls modifizierte Aminoplastharze. Derartige

25 Vernetzer (V) sind kommerziell erhältlich (beispielsweise als Luwipal® der BASF AG). Insbesondere werden bei der vorliegenden Erfindung lösemittelarme Melaminharze mit Gehalten an Restlösemittel von weniger als 1,0 Gew.-%, besonders bevorzugt von weniger als 0,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von weniger als 0,2 Gew.-%, bezogen auf die

30 flüchtigen Bestandteile der Melaminharz-Zubereitung, eingesetzt.

Die als Vernetzer (V) für die bevorzugten hydroxygruppenhaltigen Polymerisate geeigneten, vorzugsweise blockierten, Polyisocyanate sind insbesondere Oligomere von Diisocyanaten, wie Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Heptamethylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat oder acyclische aliphatische Diisocyanate, die eine cyclische Gruppen in ihrer Kohlenstoffkette enthalten, wie Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften WO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden. Letztere sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung aufgrund ihrer beiden ausschließlich an Alkylgruppen gebundenen Isocyanatgruppen trotz ihrer cyclischen Gruppen zu den acyclischen aliphatischen Diisocyanaten zu zählen. Von den obengenannten Diisocyanaten wird Hexamethylendiisocyanat besonders bevorzugt eingesetzt. Bevorzugt werden Oligomere verwendet, die Isocyanurat-, Harnstoff-, Urethan-, Biuret-, Uretidion-, Iminooxadiazindion, Carbodiimid- und/oder Allophanatgruppen enthalten.

Bei der Blockierung der Polyisocyanate wird die Isocyanatgruppe mit einem Blockierungsmittel umgesetzt, welches beim Erhitzen auf höhere Temperaturen wieder abgespalten wird. Beispiele geeigneter Blockierungsmittel sind beispielsweise in DE-A-199 14 896, Spalten 12 und 13, beschrieben.

Zur Beschleunigung der Vernetzung werden vorzugsweise in bekannter Weise geeignete Katalysatoren zugesetzt.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann die Vernetzung im Bindemittelsystem (BM) auch photochemisch erfolgen. Der Begriff „photochemische Vernetzung“ soll die Vernetzung mit allen Arten energiereicher Strahlung, wie beispielsweise UV-, VIS-, NIR- oder Elektronenstrahlung umfassen.

Photochemisch vernetzbare wasserlösliche oder wasserdispergierbare Bindemittelsysteme (BM) umfassen in der Regel oligomere oder polymere Verbindungen mit photochemisch vernetzbaren Gruppen sowie gegebenenfalls noch Reaktivverdünner, in der Regel monomere Verbindungen.

5 Reaktivverdünner weisen eine niedrigere Viskosität als die oligo- oder polymeren Verbindungen auf. Weiterhin sind in der Regel zur photochemischen Vernetzung ein oder mehrere Photoinitiatoren notwendig.

Beispiele photochemisch vernetzbarer Bindemittelsysteme (BM) umfassen wasserlösliche oder wasserdispergierbare multifunktionelle (Meth)acrylate, Urethan(meth)acrylate, Polyester(meth)acrylate, Epoxy(meth)acrylate, Carbonat(meth)acrylate und Polyether(meth)acrylate, gegebenenfalls in Kombination mit Reaktivverdünnern wie Methyl(meth)acrylat, Butandiol-di(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat oder Trimethylolpropantri(meth)acrylat. Weitere Einzelheiten zu geeigneten strahlenhärtbaren Bindemitteln sind beispielsweise in WO-A-2005/080484, Seiten 3 bis 15 zu finden. Geeignete Photoinitiatoren finden sich in der selben Schrift auf den Seiten 18 und 19.

Desweiteren können zur Ausführung der vorliegenden Erfindung auch Bindemittelsysteme (BM) eingesetzt werden, die kombiniert thermisch und photochemisch ausgehärtet werden können (Dual-Cure-Systeme).

Bezogen auf die nichtflüchtigen Anteile im Bindemittelsystem (BM) beträgt der Anteil der Vernetzer (V) am Bindemittelsystem (BM) bevorzugt zwischen 5 und 60 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 7,5 und 50 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittelsystem (BM) .

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung sind die Bindemittelsysteme (BM) physikalisch trocknend, das heißt, sie vernetzen bei der Ausbildung der Lackschicht, die vorzugsweise durch Trocknung des Beschichtungsmittels (B), das heißt durch Entzug des Lösemittels, realisiert wird, nicht oder nur in sehr untergeordnetem Maße. Bevorzugt werden für die physikalisch trocknenden Systeme die oben angeführten wasserlöslichen

oder wasserdispersierbaren Bindemittelsysteme (BM), insbesondere die oben beschriebenen Bindemittelsysteme (BM) auf Polyurethanbasis, eingesetzt, wobei in der Regel die Vernetzer (V) und insbesondere weitere die Vernetzung unterstützende Komponenten, wie Katalysatoren oder Initiatoren im Beschichtungsmittel (B) nicht anwesend sind.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Beschichtungsmittel (B) enthält bevorzugt 10 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 85 Gew.-%, insbesondere 20 bis 80 Gew.-% des Bindemittelsystems (BM), bezogen auf die nichtflüchtigen Bestandteile des Beschichtungsmittels (B).

#### **Die Füllstoffkomponente (BF)**

Die erfindungsgemäß eingesetzte, vorzugsweise anorganische, Füllstoffkomponente (BF) umfasst vorzugsweise klassische Füllstoffe, anorganische farb- und/oder effektgebende Pigmente und/oder Leitfähigkeitspigmente.

Klassische Füllstoffe, die insbesondere zum Ausgleich von Unebenheiten des Substrats und/oder zur Erhöhung der Schlagfestigkeit der aus dem Beschichtungsmittel (B) hergestellten Schicht dienen, sind vorzugsweise Kreide, Hydroxide wie Aluminium- oder Magnesiumhydroxide sowie Schichtsilikate wie Talkum oder Kaolin, wobei Talkum besonders bevorzugt ist.

Als farb- und/oder effektgebende Pigmente werden vorzugsweise anorganische Pigmente, wie insbesondere Weißpigmente und Schwarzpigmente eingesetzt. Bevorzugte Weißpigmente sind Siliciumoxide, Aluminiumoxide und insbesondere Titanoxide sowie Bariumsulfat. Bevorzugte Schwarzpigmente sind Eisenoxide und insbesondere Graphit und Ruße.

Als Leitfähigkeitspigmente werden vorzugsweise Phosphide, Vanadiumcarbid, Titanitrid und Molybdänsulfid eingesetzt. Derartige Zusätze dienen beispielsweise der Verbesserung der Schweißbarkeit der aus dem Beschichtungsmittel (B) gebildeten. Bevorzugt als Leitfähigkeitspigmente werden Metallphosphide von Zn, Al, Si, Mn, Cr, Ni oder insbesondere Fe eingesetzt, wie beispielsweise in WO 03/062327 A1 beschrieben. Besonders bevorzugt wird Zinkstaub als Leitfähigkeitspigment eingesetzt.

Die in der Füllstoffkomponente (BF) enthaltene Füllstoffe weisen vorzugsweise mittlere Partikeldurchmesser auf, die die Dicke der gehärteten integrierten Vorbehandlungsschicht nicht überschreiten. Bevorzugt liegt die Oberkorngrenze der Füllstoffkomponente (BF) gemessen nach EN ISO 1524:2002 bei weniger als 15 µm, besonders bevorzugt bei weniger als 12 µm und insbesondere bei weniger als 10 µm.

Besonders bevorzugt weist die Füllstoffkomponente (BF) Gehalte an Restlösemittel von weniger als 1 Gew.-%, insbesondere von weniger als 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf (BF), auf. Ganz besonders bevorzugt ist die Füllstoffkomponente (BF) lösemittelfrei.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Beschichtungsmittel (B) enthält vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 70 Gew.-% und insbesondere 15 bis 65 Gew.-%, bezogen auf die nichtflüchtigen Bestandteile des Beschichtungsmittels (B), an Füllstoffen (BF).

25

#### **Die Korrosionsschutzkomponente (BK)**

Die erfindungsgemäße eingesetzte Korrosionsschutzkomponente (BK) enthält vorzugsweise anorganische Korrosionsschutzpigmente, wie insbesondere Aluminiumphosphat, Zinkphosphat, Zinkaluminiumphosphat, Molybdänoxid, Zinkmolybdat, Calciumzinkmolybdat, Zinkmetaborat oder Bariummetaborat-Monohydrat. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden solche Korrosionsschutzpigmente in Kombina-

tion mit amorphem Siliciumdioxid, das mit Metallionen modifiziert ist, eingesetzt. Vorzugsweise werden die Metallionen aus der Gruppe, bestehend aus Alkalimetallionen, Erdalkalimetallionen, Lanthanidmetallionen sowie Zink- und Aluminiumionen ausgewählt, wobei Calciumionen besonders  
5 bevorzugt sind. Mit Calciumionen modifiziertes amorphes Siliciumdioxid kann als handelsübliches Produkt unter der Marke Shieldex® (Fa. Grace GmbH & Co. KG) erworben werden.

Desweiteren können als Bestandteil der Korrosionsschutzpigment-Zubereitungen noch dimere, oligomere oder polymere Alkoxide von Aluminium oder Titan gegebenenfalls als Addukte mit phosphorhaltigen Verbindungen, wie in WO 03/062328 A1 beschrieben, eingesetzt werden.  
10

Die in der Korrosionsschutzkomponente (BK) enthaltenen Korrosionsschutzpigmente weisen vorzugsweise mittlere Partikeldurchmesser auf, die die Dicke der gehärteten integrierten Vorbehandlungsschicht nicht überschreiten. Bevorzugt liegt die Oberkorngrenze der Korrosionsschutzpigmente (BK) gemessen nach EN ISO 1524:2002 bei weniger als 15 µm, besonders bevorzugt bei weniger als 12 µm und insbesondere bei weniger als 10 µm.  
15

Besonders bevorzugt weist die Korrosionsschutzkomponente (BK) Gehalte an Restlösemittel von weniger als 1 Gew.-%, insbesondere von weniger als 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf (BK), auf.  
20

Weiterhin können anstelle der oder neben den obengenannten anorganischen Korrosionsschutzpigmenten noch organische niedermolekulare und/oder polymere Korrosionsschutzmittel in der Korrosionsschutzkomponente (BK) anwesend sein. Bevorzugt werden als organische Korrosionsschutzmittel Copolymerisate aus ungesättigter Dicarbonsäure und Olefinen, wie sie beispielsweise in WO 2006/079628 A1 beschrieben sind, und ganz besonders bevorzugt Copolymerisate aus Monomeren mit Stickstoffheterocyclen, Monomeren mit Säuregruppen und vinylaromatischen Mo-  
25  
30

nomeren, wie sie in WO 2007/125038 A1 beschrieben sind, eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden die wäßrigen Dispersionen der in WO 2007/125038 beschriebenen Copolymerisate in einem weiteren Aufbereitungsschritt auf Restlösemittelgehalte von weniger als 1 Gew.-%, vorzugsweise von weniger als 0,5 Gew.-% und insbesondere von weniger als 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die flüchtigen Bestandteile der wäßrigen Dispersion, eingestellt.

Ganz besonders bevorzugt enthält die Korrosionsschutzkomponente (BK) mindestens eine Kombination aus anorganischem und organischem Korrosionsschutzmittel, wobei insbesondere die vorstehende Kombination Restlösemittelgehalte von weniger als 1 Gew.-%, vorzugsweise von weniger als 0,5 Gew.-% jeweils bezogen auf die flüchtigen Bestandteile der Korrosionsschutzkomponente (BK), enthält.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Beschichtungsmittel (B) enthält vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 40 Gew.-% und insbesondere 3 bis 35 Gew.-%, bezogen auf die nichtflüchtigen Bestandteile des Beschichtungsmittels (B), der Korrosionsschutzkomponente (BK).

#### **Die weiteren Komponenten des Beschichtungsmittels (B)**

Als weitere Komponente umfasst das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel Wasser und gegebenenfalls vorzugsweise wasserträglich organische Lösemittel als weitere flüchtige Bestandteile (BL), welche während der Trocknung und insbesondere beim Aushärten des Beschichtungsmittels (B) entfernt werden.

Der Fachmann trifft unter den prinzipiell möglichen Lösemitteln je nach Prozessbedingungen und der Art der eingesetzten Komponenten eine geeignete Auswahl. Beispiele bevorzugter organischer Lösemittel, die vorzugsweise mit Wasser verträglich sind, umfassen Ether, Polyether, wie Polyethylenglykol, Etheralkohole, wie , wie Butylglykol oder Methoxypropanol, Etherglykolacetate, wie Butylglykolacetat, Ketone, wie Aceton, Me-

thylethylketon, Alkohole, wie Methanol, Ethanol oder Propanol. Weiterhin können in untergeordneten Mengen hydrophobe Lösemittel, wie insbesondere Benzin- und Aromatenschnitte, zur Verwendung kommen, wobei solche Lösemittel eher als Additive zur Steuerung spezifischer Lackeigen-  
5 schaften eingesetzt werden.

Über die vorgenannten Komponenten hinaus kann das Beschichtungsmittel (B) einen oder mehrere Zusatzstoffe enthalten. Derartige Zusatzstoffe dienen zur Feinsteuerung der Eigenschaften des Beschichtungsmittels (B)  
10 und/oder der aus dem Beschichtungsmittel (B) hergestellten Schicht. Die Zusatzstoffe sind in der Regel bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das Beschichtungsmittel, vorzugsweise bis zu 25 Gew.-%, insbesondere bis zu 20 Gew.-%, im Beschichtungsmittel (B) enthalten.

Beispiele geeigneter Zusatzstoffe sind Rheologiehilfsmittel, organische  
15 farb- und/oder effektgebende Pigmente, UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Radikalfänger, Initiatoren für die radikalische Polymerisation, Katalysatoren für die thermische Vernetzung, Photoinitiatoren, Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren, Entschäumer, Emulgatoren, Entgasungsmittel, Netz- und Dispergiermittel, Haftvermittler, Verlaufsmittel, filmbildende Hilfsmittel,  
20 Verdicker, Flammenschutzmittel, Sikkative, Hautverhinderungsmittel, Wachse und Mattierungsmittel, wie sie beispielsweise aus dem Lehrbuch „Lackadditive“ von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, bekannt sind. Bevorzugt werden Zusatzstoffe mit geringem Gehalt an Restlösemittel in der Zubereitung der Zusatzstoffe eingesetzt, wie ins-  
25 besondere lösemittelarme Dispergiermittel, lösemittelarme Verlaufsmittel und lösemittelarme Entschäumer, welche insbesondere Gehalte an Restlösemittel von weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt von weniger als 0,8 Gew.-% und insbesondere von weniger als 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die flüchtige Phase des Zusatzstoffs, eingesetzt.

Das Beschichtungsmittel (B) wird durch intensives Mischen der Komponenten mit den Lösemittel hergestellt. Dem Fachmann sind geeignete Misch- und Dispergieraggregate bekannt.

5

### **Die Verfahrensschritte des erfindungsgemäßen Verfahrens**

In Schritt (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Beschichtungsmittel (B) auf die Metalloberfläche des Metallbands aufgetragen.

Gegebenenfalls kann die Metalloberfläche zuvor gereinigt werden. Erfolgt  
10 der Verfahrensschritt (1) unmittelbar nach einer metallischen Oberflächenbehandlung, beispielsweise einer elektrolytischen Verzinkung oder einer Schmelztauchverzinkung der Metalloberfläche, so kann das Beschichtungsmittel (B) in der Regel ohne Vorreinigung auf das Metallband aufgetragen werden. Werden die zu beschichtenden Metallbänder vor der  
15 Beschichtung mit dem Beschichtungsmittel (B) gelagert und/oder transportiert, so sind dieselben in der Regel mit Korrosionsschutzölen beschichtet oder auch anderweitig verschmutzt, so daß vor dem Verfahrensschritt (1) eine Reinigung des Metallbands notwendig ist. Die Reinigung kann nach dem Fachmann bekannten Methoden mit üblichen Reinigungsmitteln er-  
20 folgen.

Das Auftragen des Beschichtungsmittels (B) auf das Metallband kann durch Aufsprühen, Aufgießen oder vorzugsweise Aufwalzen erfolgen.

Beim bevorzugten Walzlackieren taucht die sich drehende Aufnahmewalze  
25 ze (Pick-up-Walze) in einen Vorrat des Beschichtungsmittels (B) und übernimmt so das zu applizierende Beschichtungsmittel (B). Dieses wird von der Aufnahmewalze direkt oder über mindestens eine Übertragungswalze auf die sich drehende Applikationswalze übertragen. Von dieser aus wird das Beschichtungsmittel (B) auf das Metallband übertragen, wobei  
30 die Applikation sowohl durch das „Forward-Roller-Coating“-Verfahren (mitläufiges Abstreifen) als auch durch ist das gegenläufige Abstreifen oder das „Reverse-Roller-Coating-Verfahren“ erfolgen kann.

Für das erfindungsgemäße Verfahren sind beide Techniken möglich, wobei die „Forward-Roller-Coating“-Verfahren (mitläufiges Abstreifen) bevorzugt ist. Die Bandgeschwindigkeit beträgt bevorzugt zwischen 80 und 150 m/min, besonders bevorzugt zwischen 100 und 140 m/min. Vorzugsweise hat die Applikationswalze eine Umlaufgeschwindigkeit, die 110 bis 125 % der Bandgeschwindigkeit beträgt, und die Aufnahmewalze eine Umlaufgeschwindigkeit, die 15 bis 40 % der Bandgeschwindigkeit beträgt.

Das Beschichtungsmittel (B) kann in einer weiteren Ausführungsform der Erfindung direkt in einen Spalt zwischen zwei Walzen gepumpt werden, was auch als „Nip-Feed-Verfahren“ bezeichnet wird.

Die Geschwindigkeit des Metallbands wird vom Fachmann entsprechend den Trocknungsbedingungen für das Beschichtungsmittel (B) in Schritt (2) gewählt. In der Regel haben sich Bandlaufgeschwindigkeiten 20 bis 200 m/min, bevorzugt 80 bis 150 m/min, besonders bevorzugt 100 bis 140 m/min, bewährt, wobei die Bandgeschwindigkeit auch auf die vorgenannten Auftragsmethoden abgestimmt werden muß.

Zur Trocknung der aus dem Beschichtungsmittel (B) gebildeten Schicht auf dem Metallband, das heißt zur Entfernung der flüchtigen Bestandteile (BL) des Beschichtungsmittels (B), wird das gemäß Schritt (1) beschichtete Metallband mittels einer geeigneten Vorrichtung erwärmt. Die Erwärmung kann durch Konvektionswärmeübertragung, Bestrahlen mit naher oder ferner Infrarotstrahlung und/oder bei geeigneten Metallsubstraten, insbesondere Eisen, durch elektrische Induktion erfolgen. Die Entfernung des Lösemittels kann auch durch Kontaktieren mit einem Gasstrom erfolgen, wobei eine Kombination mit der vorstehend beschriebenen Erwärmung möglich ist.

30

Erfindungsgemäß bevorzugt ist, daß die Trocknung der aus dem Beschichtungsmittel (B) gebildeten Schicht auf dem Metallband solcherma-

- ßen durchgeführt wird, daß die Schicht nach der Trocknung noch einen Restgehalt an flüchtigen Bestandteilen (BL) von maximal 10 Gew.-%, bezogen auf das Beschichtungsmittel (B), bevorzugt von maximal 8 Gew.-%, besonders bevorzugt von maximal 6 Gew.-%, eingestellt ist. Die Bestimmung des Restgehalts an flüchtigen Bestandteilen (BL) im Beschichtungsmittel erfolgt nach bekannten Verfahren, bevorzugt mittels Gaschromatographie, besonders bevorzugt in Kombination mit einer Thermogravimetrie.
- 10 Die Trocknung des Beschichtungsmittels wird vorzugsweise bei auf dem Metall vorgefundenen Spitzentemperaturen (Peak metal temperature (PMT)), welche beispielsweise durch berührungslose Infrarotmessung oder mit Temperaturindikatorstreifen ermittelt werden kann) von 40 bis 120 °C, bevorzugt zwischen 50 und 110 °C, besonders bevorzugt zwischen 60 und 100 °C, durchgeführt, wobei die Geschwindigkeit des Metallbands und damit die Verweilzeit im Trocknungsbereich der Bandbeschichtungsanlage in einer dem Fachmann bekannten Art und Weise solchermaßen eingestellt wird, daß der erfindungsgemäß bevorzugte Restgehalt an flüchtigen Bestandteilen (BL) in der aus dem Beschichtungsmittel (B) gebildeten Schicht nach Verlassen des Trocknungsbereich eingestellt sind.
- 15  
20  
25  
30
- Besonders bevorzugt wird die Trocknung des Beschichtungsmittels (B) bei PMT (Peak-Metal-Temperaturen) unterhalb der DMA-Onset-Temperatur für die Reaktion der vernetzbaren Bestandteile im Beschichtungsmittel (B) durchgeführt (gemessen auf einem DMA IV der Firma Rheometric Scientific bei einer Aufheizrate von 2 K/min, einer Frequenz von 1 Hz und einer Amplitude von 0,2 % mit der Meßmethode „Tensile Mode – Tensile off“ im Modus „Delta“, wobei die Lage der DMA-Onset-Temperatur in bekannter Weise durch Extrapolation des temperaturabhängigen Verlaufs von E' und/oder von  $\tan\delta$  ermittelt wird). Ganz besonders bevorzugt wird die Trocknung bei PMT durchgeführt, die 5 K, insbesondere 10 K, unterhalb

der DMA-Onset-Temperatur für die Reaktion der vernetzbaren Bestandteile im Beschichtungsmittel (B) liegen.

Zur Laborsimulation des Auftrags des Beschichtungsmittels (B) im Bandbeschichtungsverfahren wird das Beschichtungsmittel (B) vorzugsweise mit Stabrakeln auf Platten aus dem zu beschichtenden Substrat in einer mit der Metallbandbeschichtung vergleichbaren Nassschichtdicke aufgetragen. Die Laborsimulation der Trocknung des Beschichtungsmittels (B) im Bandbeschichtungsverfahren wird vorzugsweise im Umluftofen durchgeführt, wobei mit der Metallbandbeschichtung vergleichbare PMT (Peak-Metal-Temperaturen) eingestellt werden.

Die Dicke der gemäß Verfahrensschritt (2) hergestellten getrockneten Schicht aus Beschichtungsmittel (B) beträgt in der Regel zwischen 1 und 15  $\mu\text{m}$ , bevorzugt zwischen 2 und 12  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt zwischen 3 und 10  $\mu\text{m}$ .

Zwischen den Verfahrensschritten (2) und (3) kann das mit der getrockneten Schicht aus Beschichtungsmittel (B) versehene Metallband wieder aufgerollt und die weitere(n) Schicht(en) erst zu einem späteren Zeitpunkt aufgetragen werden.

In Verfahrensschritt (3) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird auf die gemäß Verfahrensschritt (2) hergestellte getrocknete Schicht aus Beschichtungsmittel (B) ein oder mehrere Decklack(e) (D) aufgetragen, wobei als Decklacke (D) prinzipiell alle für Metallbandbeschichtungen geeigneten Beschichtungsmittel geeignet sind.

Das Auftragen des Decklacks (D) kann durch Aufsprühen, Aufgießen oder vorzugsweise im oben beschriebenen Walzauftrag erfolgen.

Vorzugsweise wird ein pigmentierter Decklack (D) mit hoher Flexibilität aufgetragen, der sowohl für die Farbgebung als auch für den Schutz gegen mechanische Belastung sowie gegen Witterungseinflüsse auf dem

beschichteten Metallband sorgt. Solche Decklacke (D) werden beispielsweise in EP-A1-1 335 945 oder EP-A1-1 556 451 beschrieben. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können die Decklacke (D) einen zweischichtigen Aufbau aus einer farbgebenden Basislack-  
5 schicht und einer abschließenden Klarlackschicht aufweisen. Solche zweischichtigen für die Beschichtung von Metallbändern geeigneten Decklacksysteme werden beispielsweise in DE-A-100 59 853 und in WO-A-2005/016985 beschrieben.

10 In Verfahrensschritt (4) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die in Verfahrensschritt (2) aufgetragene und getrocknete Schicht aus Beschichtungsmittel (B) gemeinsam mit der in Verfahrensschritt (3) aufgebrachten Schicht aus Decklack (D) ausgehärtet, das heißt vernetzt, wobei die restlichen flüchtigen Bestandteile (BL) aus der getrockneten Schicht des Beschichtungsmittels (B) sowie das Lösemittel aus dem Decklack (D) gemeinsam entfernt werden.  
15

Die Vernetzung richtet sich nach der Natur der eingesetzten Bindemittel (BM) im Beschichtungsmittel (B) sowie der eingesetzten Bindemittel in der Decklackschicht (D) und kann thermisch und/oder gegebenenfalls photo-  
20 chemisch erfolgen.

Bei der erfindungsgemäß bevorzugten thermischen Vernetzung wird das gemäß den Verfahrensschritten (1) bis (3) beschichtete Metallband mittels einer geeigneten Vorrichtung erwärmt. Die Erwärmung kann durch Be-  
25 strahlen mit naher oder ferner Infrarotstrahlung, bei geeigneten Metallsubstraten, insbesondere Eisen, durch elektrische Induktion und vorzugsweise durch Konvektionswärmeübertragung, erfolgen. Die Entfernung des Lösemittels kann auch durch Kontaktieren mit einem Gasstrom erfolgen, wobei eine Kombination mit der vorstehend beschriebenen Erwärmung  
30 möglich ist.

Die zur Vernetzung erforderliche Temperatur richtet sich insbesondere nach den eingesetzten Bindemitteln im Beschichtungsmittel (B) und in der

Decklackschicht (D). Bevorzugt wird die Vernetzung bei auf dem Metall vorgefundenen Spitzentemperaturen (PMT) von mindestens 80°C, besonders bevorzugt mindestens 100 °C und ganz besonders bevorzugt mindestens 120 °C durchgeführt. Insbesondere wird die Vernetzung bei PMT-  
5 Werten zwischen 120 und 300°C, bevorzugt zwischen 140 und 280 °C und besonders bevorzugt zwischen 150 und 260 °C vorgenommen.

Dabei wird die Geschwindigkeit des Metallbands und damit die Verweilzeit im Ofenbereich der Bandbeschichtungsanlage in einer dem Fachmann bekannten Art und Weise vorzugsweise solchermaßen eingestellt, daß die  
10 Vernetzung in der aus dem Beschichtungsmittel (B) gebildeten Schicht und in der aus dem Decklack (D) gebildeten Schicht nach Verlassen des Ofenbereichs weitgehend vollständig ist. Vorzugsweise liegt die Dauer für die Vernetzung bei 10 s bis 2 min. Werden beispielsweise Öfen mit Konvektionswärmeübertragung angewandt, so werden bei den bevorzugten  
15 Bandlaufgeschwindigkeiten Umluftöfen einer Länge von etwa 30 bis 50 m benötigt. Dabei liegt die Umlufttemperatur naturgemäß höher als die PMT und kann bis zu 350 °C betragen.

Die photochemische Vernetzung erfolgt in der Regel mit aktinischer Strahlung, worunter im folgenden nahes Infrarot, sichtbares Licht (VIS-  
20 Strahlung), UV-Strahlung, Röntgenstrahlung oder Korpuskularstrahlung, wie Elektronenstrahlung, verstanden wird. Bevorzugt wird zur photochemischen Vernetzung UV/VIS-Strahlung eingesetzt. Die Bestrahlung kann gegebenenfalls unter Ausschluß von Sauerstoff, beispielsweise unter  
25 Inertgas-Atmosphäre, durchgeführt werden. Die photochemische Vernetzung kann unter normalen Temperaturbedingungen erfolgen, insbesondere dann, wenn sowohl Beschichtungsmittel (B) und Decklack (D) ausschließlich photochemisch vernetzen. In der Regel erfolgt die photochemische Vernetzung unter erhöhten Temperaturen, beispielsweise zwischen  
30 40 und 200 °C, insbesondere dann, wenn eines der Beschichtungsmittel (B) und (D) photochemisch und das andere thermisch vernetzt, oder wenn

eines oder beide der Beschichtungsmittel (B) und (D) photochemisch und thermisch vernetzen.

Die Dicke des gemäß Verfahrensschritt (4) hergestellten Schichtverbunds aus den auf dem Beschichtungsmittel (B) und aus den auf dem Decklack (D) basierenden gehärteten Schichten beträgt in der Regel zwischen 2 und 60  $\mu\text{m}$ , bevorzugt zwischen 4 und 50  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt zwischen 6 und 40  $\mu\text{m}$ .

10 Zur Laborsimulation des Auftrags des Decklacks (D) im Bandbeschichtungsverfahren wird der Decklack (D) auf das getrocknete Beschichtungsmittel (B) vorzugsweise mit Stabrakeln in einer mit der Metallbandbeschichtung vergleichbaren Nassschichtdicke aufgetragen. Die Laborsimulation der gemeinsamen Aushärtung des Beschichtungsmittels (B) und  
15 des Decklacks (D) im Bandbeschichtungsverfahren wird vorzugsweise im Umluftofen durchgeführt, wobei mit der Metallbandbeschichtung vergleichbare PMT (Peak-Metal-Temperaturen) eingestellt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Schichtverbunde können insbesondere auf der Oberfläche von Eisen, Stahl, Zink oder Zinklegierungen, wie beispielsweise Zink-Aluminium-Legierungen, wie Galvalume® und Galfan®, oder Zink-Magnesium-Legierungen, Magnesium- oder Magnesiumlegierungen, Aluminium oder Aluminiumlegierungen aufgetragen werden.

25

Mit dem nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Schichtverbund versehene Metallbänder können, beispielsweise mittels Trennen, Umformen, Schweißen und/oder Fügen, zu metallischen Formteilen verarbeitet werden. Gegenstand der Erfindung sind daher auch Formkörper, welche mit den erfindungsgemäß hergestellten Metallbändern hergestellt  
30 sind. Der Begriff „Formkörper“ soll sowohl beschichtete Bleche, Folien

oder Bänder als auch die daraus erhaltenen metallischen Bauteile umfassen.

Bei derartigen Bauteilen handelt es sich insbesondere um solche, die zur Verkleidung, Verblendung oder Auskleidung verwendet werden können.

- 5 Beispiele umfassen Automobilkarosserien oder Teile davon, LKW-Aufbauten, Rahmen für Zweiräder, wie Motorräder oder Fahrräder, oder Teile für derartige Fahrzeuge, wie beispielsweise Schutzbleche oder Verkleidungen, Verkleidungen für Haushaltsgeräte, wie beispielsweise Waschmaschinen, Geschirrspülmaschinen, Wäschetrockner, Gas- und
- 10 Elektroherde, Mikrowellengeräte, Tiefkühltruhen oder Kühlschränke, Verkleidungen für technische Geräte oder Einrichtungen, wie beispielsweise Maschinen, Schaltschränke, Computergehäuse oder dergleichen, Bauelemente im Architekturbereich, wie Wandteile, Fassadenelemente, Deckenelemente, Fenster- oder Türprofile oder Trennwände, Möbel aus me-
- 15 tallischen Materialien, wie Metallschränke, Metallregale, Teile von Möbeln oder auch Beschläge. Weiterhin kann es sich bei den Bauteilen auch um Hohlkörper zur Lagerung von Flüssigkeiten oder anderen Stoffen handeln, wie beispielsweise um Dosen, Büchsen oder auch Tanks.

- 20 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung veranschaulichen.

## Beispiele

### Herstellbeispiel 1: Herstellung einer lösemittelarmen Polyurethan-Dispersion (PUD)

Herstellung des hydroxylgruppenhaltigen Polyesterdiolpräpolymers:

- 5 1158,2 g Dimerfettsäure Pripol ® 1012 (Fa. Uniqema), 644 g Hexandiol und 342,9 g Isophthalsäure werden unter Zugabe von 22,8 g Cyclohexan in einen mit Füllkörperkolonne und Wasserabscheider ausgerüsteten Rührkessel eingewogen und unter Stickstoffatmosphäre auf 220 °C erhitzt. Bei einer Säurezahl kleiner als 4 mg KOH/g und einer Viskosität von
- 10 5-7 dPas (76%ige Anlösung in Xylol) wird bei 150 °C Vakuum angelegt und flüchtige Bestandteile entfernt. Der Polyester wird abgekühlt, mit Methylethylketon angelöst und auf einen Festkörpergehalt von 73% eingestellt.

Herstellung der Polyurethandispersion:

- 15 1699,6 g des in Methylethylketon gelösten Polyesterdiolpräpolymers, 110,8 g Dimethylpropionsäure, 22,7 g Neopentylglykol, 597,6 g Dicyclohexylmethandiisocyanat (Desmodur ® W der Firma Bayer AG) und 522 g Methylethylketon werden in einem Rührkessel vorgelegt und in Stickstoffatmosphäre unter Rühren auf 78 °C erhitzt. Wenn der Gehalt an Isocyanatgruppen konstant bei 1,3% bezogen auf den Festkörpergehalt, entsprechend einem Verhältnis der Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen
- 20 von etwa 1,18 : 1, liegt, werden 64 g Triethanolamin zugegeben. Die Reaktionsmischung wird gerührt bis sie einen Gehalt an Isocyanatgruppen von 0,3% bezogen auf den Festkörpergehalt aufweist, entsprechend einer
- 25 Umsetzung von etwa 75 mol-% der ursprünglich nicht umgesetzten Isocyanatgruppen. Danach werden die restlichen Isocyanatgruppen mit 51,8 g n-Butanol umgesetzt und zur Vervollständigung der Reaktion eine weitere Stunde bei 78 °C gerührt. Der Gehalt an freien Isocyanatgruppen beträgt nach der Umsetzung < 0,05 %. Nach Zugabe von 58,1 g Dimethylethanolamin werden innerhalb von 90 min 3873,5 g destilliertes Wasser zuge-
- 30 tropft und die entstandene Dispersion eine weitere Stunde gerührt. Das solchermaßen hergestellte Polyurethan weist eine OH-Zahl nach DIN EN

ISO 4629 von 37 mg KOH/g ,eine Säurezahl nach DIN EN ISO 3682 von 23 mg KOH/g und einen Neutralisationsgrad von 74 mol-% der zur Anionenbildung befähigten Gruppen auf.

Zur Reduktion des Restlösemittelgehalts werden bei 78 °C die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt bis der Brechungsindex des Destillats kleiner als 1,335 ist und gaschromatographisch ein Gehalt von weniger als 0,3 Gew.-%, bezogen auf die Reaktionsmischung, an Methylethylketon detektiert wird. Der Festkörpergehalt der resultierenden Dispersion wird mit destilliertem Wasser auf 30% eingestellt. Die Polyurethandispersion ist niedrig viskos, hat einen pH von 8-9 und weist gaschromatographisch einen Restlösemittelgehalt von 0,35 Gew.-%, bezogen auf die flüchtigen Bestandteile der Dispersion, auf.

#### **Vergleichsbeispiel 1: Herstellung der Polyurethan-Dispersion (PUD')**

##### **15 ohne Optimierung des Restlösemittels**

Die Polyurethan-Dispersion wird gemäß Herstellbeispiel 1 hergestellt, wobei der abschließende Schritt zur Reduktion des Restlösemittelgehalts entfällt.

Die Polyurethandispersion ist niedrig viskos und hat einen pH von 8-9 und weist einen Restlösemittelgehalt von 1,04 Gew.-%, bezogen auf die flüchtigen Bestandteile der Dispersion, auf.

#### **Beispiel 2: Herstellung des erfindungsgemäßen lösemittelarmen Beschichtungsmittels (B)**

25 In einem geeigneten Rührgefäß werden in der angegebenen Reihenfolge 20 Gewichtsteile der Polyurethandispersion (PUD) gemäß Herstellbeispiel 1, 7,1 Gewichtsteile eines lösemittelarmen Dispergieradditivs (Restgehalt an organischem Lösemittel < 0,02 Gew.-%, bezogen auf die flüchtigen Bestandteile des Dispergieradditivs), 1,7 Gewichtsteile eines konventionellen Verlaufsmittels mit Entschäumerwirkung (Restgehalt an organischem Lösemittel 0,21 Gew.-%, bezogen auf die flüchtigen Bestandteile des Verlaufsmittels), 0,2 Gewichtsteile eines Silikats sowie 24,2 Gewichtsteile ei-

ner lösemittelfreien Mischung bestehend aus anorganischen, dem Fachmann bekannten Korrosionsschutzpigmenten und Füllstoffen, vermischt und mit einem Dissolver während zehn Minuten vordispersiert. Die resultierende Mischung wird in eine Perlmühle mit Kühlmantel überführt und mit  
5 1,8-2,2 mm-SAZ-Glasperlen vermischt. Das Mahlgut wird während 45 Minuten gemahlen, wobei die Temperatur durch Kühlen bei maximal 50 °C gehalten wird. Anschließend wird das Mahlgut von den Glasperlen abgetrennt. Die Oberkorngrenze der Füllstoff- und der Korrosionsschutzpigmente nach EN ISO 1524:2002 beträgt nach dem Mahlen weniger als 10  
10 µm.

Das Mahlgut wird unter Rühren, wobei die Temperatur durch Kühlen bei maximal 60 °C gehalten wird, in der angegebenen Reihenfolge mit 29,5 Gewichtsteilen der Polyurethandispersion (PUD) gemäß Herstellbeispiel 1, 4,6 Gewichtsteilen eines lösemittelarmen Melaminharzes als Vernetzer  
15 (Restgehalt an organischem Lösemittel 0,04 Gew.-%, bezogen auf die flüchtigen Bestandteile des Melaminharzes), 0,9 Gewichtsteilen eines lösemittelarmen Entschäumers (Restgehalt an organischem Lösemittel < 0,02 Gew.-%, bezogen auf die flüchtigen Bestandteile des Entschäumers), 1,4 Gewichtsteilen eines sauren Katalysators aus der Klasse der blockierten aromatischen Sulfonsäuren, 1 Gewichtsteil eines konventionellen Verlaufsmittels mit Entschäumerwirkung (Restgehalt an organischem Löse-  
20 mittel 0,21 Gew.-%, bezogen auf die flüchtigen Bestandteile des Verlaufsmittels) und 1 Gewichtsteil eines weiteren Verlaufshilfsmittels auf Acrylatbasis (Restgehalt an organischem Lösemittel 0,45 Gew.-%, bezogen  
25 auf die flüchtigen Bestandteile des Verlaufsmittels) versetzt.

In einem abschließendem Schritt werden 8,4 Gewichtsteile einer wässrigen Dispersion eines Copolymerisats aus 45 Gew.-% N-Vinylimidazol, 25 Gew.-% Vinylphosphonsäure und 30 Gew.-% Styrol zugegeben, das gemäß Beispiel 1 der WO-A-2007/125038, hergestellt wurde, wobei der Anteil an Restlösemittel in einem weiteren Aufbereitungsschritt auf < 0,1  
30 Gew.-%, bezogen auf die flüchtigen Bestandteile der Dispersion des Copolymerisats, eingestellt wurde.

Der Anteil an Restlösemittel im erfindungsgemäßen wäßrigen Beschichtungsmittel (B) beträgt 2,2 Gew.-%, bezogen auf die flüchtigen Bestandteile (BL) des Beschichtungsmittels (B).

5

### **Vergleichsbeispiel 2: Herstellung des Beschichtungsmittels (B') ohne Optimierung des Gehalts an Restlösemittels**

In einem geeigneten Rührgefäß werden in der angegebenen Reihenfolge 20 Gewichtsteile der Polyurethandispersion (PUD') gemäß Vergleichsbeispiel 1, 4,2 Gewichtsteile eines konventionellen Dispergieradditivs (Restgehalt an organischem Lösemittel 2,0 Gew.-%, bezogen auf die flüchtigen Bestandteile des Dispergieradditivs), 1,6 Gewichtsteile eines konventionellen Verlaufsmittels mit Entschäumerwirkung (Restgehalt an organischem Lösemittel 0,21 Gew.-%, bezogen auf die flüchtigen Bestandteile des Verlaufsmittels), 0,2 Gewichtsteile eines Silikats sowie 24,0 Gewichtsteile einer lösemittelfreien Mischung bestehend aus anorganischen, dem Fachmann bekannten Korrosionsschutzpigmenten und Füllstoffen, vermischt und mit einem Dissolver während zehn Minuten vordispergiert. Die resultierende Mischung wird in eine Perlmühle mit Kühlmantel überführt und mit 20 1,8-2,2 mm-SAZ-Glasperlen vermischt. Das Mahlgut wird während 45 Minuten gemahlen, wobei die Temperatur durch Kühlen bei maximal 50 °C gehalten wird . Anschließend wird das Mahlgut von den Glasperlen abgetrennt. Die Oberkorngrenze der Füllstoff- und der Korrosionsschutzpigmente nach EN ISO 1524:2002 beträgt nach dem Mahlen weniger als 10 25 µm.

Das Mahlgut wird unter Rühren, wobei die Temperatur durch Kühlen bei maximal 60 °C gehalten wird , in der angegebenen Reihenfolge mit 26,6 Gewichtsteilen der Polyurethandispersion (PUD) gemäß Herstellbeispiel 1, 4,6 Gewichtsteilen eines konventionellen Melaminharzes als Vernetzer 30 (Restgehalt an organischem Lösemittel 1,0 Gew.-%, bezogen auf die flüchtigen Bestandteile des Melaminharzes), 0,9 Gewichtsteilen eines lösemittelarmen Entschäumers (Restgehalt an organischem Lösemittel <

0,02 Gew.-%, bezogen auf die flüchtigen Bestandteile des Entschäumers),  
2,9 Gewichtsteilen eines konventionellen sauren Katalysators aus der  
Klasse der blockierten aromatischen Sulfonsäuren (Restgehalt an organi-  
schem Lösemittel 1,65 Gew.-%, bezogen auf die flüchtigen Bestandteile  
5 des Entschäumers), 1 Gewichtsteil eines konventionellen Verlaufsmittels  
mit Entschäumerwirkung (Restgehalt an organischem Lösemittel 0,21  
Gew.-%, bezogen auf die flüchtigen Bestandteile des Verlaufsmittels) und  
1 Gewichtsteil eines weiteren Verlaufshilfsmittels auf Acrylatbasis (Rest-  
gehalt an organischem Lösemittel 0,45 Gew.-%, bezogen auf die flüchti-  
10 gen Bestandteile des Verlaufsmittels)versetzt.

In einem abschließendem Schritt werden 10,7 Gewichtsteile einer wässri-  
gen Dispersion eines Copolymerisats aus 45 Gew.-% N-Vinylimidazol, 25  
Gew.-% Vinylphosphonsäure und 30 Gew.-% Styrol, das gemäß Beispiel  
1 der WO-A-2007/125038, hergestellt wurde, zugegeben (Restgehalt an  
15 organischem Lösemittel 3,87 Gew.-%, bezogen auf die flüchtigen Be-  
standteile des Copolymerisats). Zur Einstellung der erforderlichen Verar-  
beitungviskosität werden noch 2,3 Gewichtsteile VE-Wasser hinzugefügt.

Der Anteil an Restlösemittel im wäßrigen Beschichtungsmittel (B') gemäß  
20 Vergleichsbeispiel 2 beträgt 21,7 Gew.-% bezogen auf die flüchtigen Be-  
standteile (BL') des Beschichtungsmittels (B').

### **Beispiel 3: Applikation des Beschichtungsmittel nach dem erfin- dungsgemäßen Verfahren**

25 Für die Beschichtungsversuche werden verzinkte Stahlplatten der Sorte Z,  
Dicke 0,9 mm (OEHDG, Firma Chemetall) eingesetzt. Diese werden vor-  
her nach bekannten Methoden gereinigt. Die beschriebenen Beschich-  
tungsmittel (B) und (B') wurden mit Hilfe von Stabrakeln in einer solchen  
Nassschichtdicke appliziert, dass nach der Trocknung der Beschichtungen  
30 eine Trockenschichtdicke von 5 µm resultierten. Die Beschichtungsmittel  
(B) bzw. (B') wurden in einem Umluftofen der Firma Hofmann bei einer

Umlufttemperatur von 185 °C und einer Lüfterleistung von 10% für 22 Sekunden getrocknet, wobei eine PMT von 88 °C resultierte.

Die DMA-Onset-Temperatur (gemessen auf einem DMA IV der Firma Rheometric Scientific bei einer Aufheizrate von 2 K/min, einer Frequenz von 1 Hz und einer Amplitude von 0,2 % mit der Meßmethode „Tensile Mode – Tensile off“ im Modus „Delta“, wobei die Lage der DMA-Onset-Temperatur in bekannter Weise durch Extrapolation des temperaturabhängigen Verlaufs von E' ermittelt wird) für die Reaktion der vernetzbaren Bestandteile im Beschichtungsmittel (B) bzw. (B') liegt bei 102 °C.

Der Gehalt an flüchtigen Substanzen in der getrockneten Schicht aus Beschichtungsmittel (B) bzw. (B') beträgt 4,5 Gew.-%, bezogen auf die getrocknete Schicht .

Die mit dem lösemittelarmen Beschichtungsmittel (B) in Schritt (2) nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Schicht zeigt einen besonders guten Verlauf auch bei niedrigen Temperaturen und ist trotz nicht erfolgter chemischer Aushärtung sehr gut überlackierbar (Tabelle 1).

Im Vergleich zeigt eine mit dem lösemittelreicheren Beschichtungsmittel (B') in Schritt (2) hergestellte Schicht eine deutliche Oberflächenrauigkeit und damit schlechten Verlauf und die Überlackierbarkeit ist deutlich beeinträchtigt (Tabelle 1).

Anschließend wird ein Decklack (D) Typ Polyceram® PH der Firma BASF Coatings AG mit Hilfe von Stabrakeln in einer solchen Nassschichtdicke appliziert, dass nach der Trocknung der Beschichtungen im Verbund aus Primerschicht (B) bzw. (B') und Decklackschicht (D) eine Trockenschichtdicke von 25 µm resultiert. Der Verbund aus Primerschicht (B) bzw. (B') und Decklackschicht (D) wird in einem Durchlaufofen der Firma Hedinair bei einer Umlufttemperatur von 365 °C und einer solchen Bandgeschwindigkeit eingebrannt, daß eine PMT von 243 °C resultiert.

An den solchermaßen hergestellten Verbunden aus Beschichtungsmittel (B) bzw. (B') und Decklack (D) werden folgende für Coil-Beschichtungen maßgebliche Eigenschaften bestimmt (Tabelle 1).

5 MEK-Test:

Durchführung gemäß EN ISO 13523-11. Diese Methode charakterisiert den Resistenz von Lackfilmen gegen Beanspruchung mit Lösemitteln wie Methylethylketon.

10 Dabei wird eine mit Methylethylketon getränkte Mullkompressen mit definiertem Auflagegewicht über den Lackfilm gerieben. Die Anzahl der Doppelhübe bis zur ersten visuellen Schädigung des Lackfilms ist der anzugebende MEK-Wert.

T-Bend-Test:

15 Durchführung gemäß DIN ISO 1519. Das Prüfverfahren dient zur Ermittlung der Rißbildung von Lacken unter Biegebeanspruchung bei Raumtemperatur (20°C). Dazu werden Teststreifen geschnitten und diese durch Umkanten um 135° vorgebogen.

20 Nach dem Umkanten werden Schablonen mit variierender Dicke zwischen die Lamellen der Vorbiegung gelegt. Mit definierter Kraft werden die Lamellen dann zusammengedrückt. Die Stärke der Umformung wird durch den T – Wert angegeben. Dabei gilt der Zusammenhang:

$$T = r / d$$

25  $r = \text{Radius in cm}$   
 $d = \text{Blechdicke in cm}$

Es wird mit 0 T begonnen und der Biegeradius solange vergrößert, bis keine Risse mehr zu erkennen sind. Dieser Wert ist der anzugebende T-Bend Wert.

30

Tape-Test:



Tabelle 1:

Beschichtungsmittel	(B') mit Trocknung vor Auftrag der Decklack-schicht (nicht lösemit-teloptimimiert)	(B) mit Trocknung vor Auftrag der Decklack-schicht (erfindungs-gemäß)
Verlauf der Be-schichtung aus Be-schichtungsmittel (B) bzw. (B')	rauh, streifig	sehr glatte Schicht, ohne ohne sicht- und fühlbare Störungen
Überlackierbarkeit der gemäß Verfah-rensschritt (2) ge-trockneten Schicht	bedingt durch die Oberflächenrauigkeit eingeschränkt	sehr gut
MEK-Test am ge-mäß Verfahrens-schritt (4) einge-brannten Verbund aus Primer und Decklack [Doppel-hübe]	72	> 100
T-Bend-Test am gemäß Verfahrens-schritt (4) einge-brannten Verbund aus Primer und Decklack [T-Wert]	2,5	2,0
Tape-Test am ge-mäß Verfahrens-schritt (4) einge-brannten Verbund aus Primer und Decklack [T-Wert]	1,0	0,5
Korrosions-Test am gemäß Verfahrens-schritt (4) einge-brannten Verbund aus Primer und Decklack (360 h SS): Kante links [mm Unterwande-rung]	> 20	2,5
- Kante rechts [mm Unterwanderung]	> 20	2,5
- Ritz [mm Unter-wanderung]	> 20	0,5

Die Lösemittelbeständigkeit im MEK-Test ist nach gemäß Verfahrenschritt (4) eingebrannten Verbund aus Primer und Decklack bei Einsatz des lösemitteloptimierten Beschichtungsmittels (B) deutlich höher als beim lösemittelreicheren Beschichtungsmittel (B').

5

Ebenso ist eine drastisch verbesserte Korrosionsbeständigkeit des gemäß Verfahrenschritt (4) eingebrannten Verbund aus Primer und Decklack und ein verbessertes Verhalten im T-Bend- und im Tape-Test bei Einsatz des lösemitteloptimierten Beschichtungsmittels (B) im Vergleich zum Einsatz des lösemittelreicheren Beschichtungsmittels (B') zu beobachten.

10

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Beschichtung von Metallbändern, dadurch gekennzeichnet, daß es folgende Verfahrensschritte umfasst:
- 5
- (1) Aufbringen eines wäßrigen Primer-Beschichtungsmittels (B), enthaltend mindestens ein bevorzugt vernetzbares Bindemittelsystem (BM), mindestens eine Füllstoffkomponente (BF), mindestens eine Korrosionsschutzkomponente (BK) und flüchtige Bestandteile (BL), auf die gegebenenfalls gereinigte Metalloberfläche, wobei das Beschichtungsmittel (B) einen Gehalt an organischen Lösemitteln von maximal 15 Gew.-%, bezogen auf die flüchtigen Bestandteile (BL) des Beschichtungsmittels (B), aufweist,
- 10
- (2) Trocknung der aus dem Primer-Beschichtungsmittel (B) gebildeten integrierten Vorbehandlungsschicht,
- (3) Auftrag einer Decklackschicht (D) auf die gemäß Schritt (2) getrocknete integrierte Vorbehandlungsschicht und
- 15
- (4) gemeinsame Aushärtung der Schichten aus Beschichtungsmittel (B) und Decklack (D).
- 20
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung gemäß Schritt (2) des Verfahrens bei einer Peak-Metal-Temperatur (PMT) unterhalb der DMA-Onset-Temperatur für die Reaktion der vernetzbaren Bestandteile des Bindemittelsystems (BM) durchgeführt wird.
- 25
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung gemäß Schritt (2) des Verfahrens bei
- 30

Peak-Metal-Temperaturen (PMT) zwischen 40 und 120 °C durchgeführt wird .

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die gemäß Verfahrensschritt (2) gebildete integrierte Vorbehandlungsschicht nach der Trocknung noch einen Restgehalt von maximal 10 Gew.-%, bezogen auf das Beschichtungsmittel (B), an flüchtigen Bestandteilen (BL) enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittelsystem (BM) thermisch vernetzbare Bestandteile aufweist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittelsystem (BM) mindestens ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Bindemittel auf der Basis von Polyestern und/oder Polyurethanen enthält.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Bindemittelkomponenten des Bindemittelsystems (BM) eine wäßrige Dispersion eines wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Bindemittels isteingesetzt wird, wobei die Dispersion einen Gehalt an Restlösemittel von maximal 1,5 Gew.-%, bezogen auf die flüchtigen Bestandteile der Dispersion, aufweist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmittel mindestens einen Vernetzer (V) mit einem Gehalt an Restlösemittel von weniger als 1,0 Gew.-%, bezogen auf die flüchtigen Bestandteile des Vernetzers (V), enthält.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosionsschutzkomponente (BK) mindestens eine Kombination aus anorganischem und organischem Korrosionsschutzmittel wobei die Korrosionsschutzkomponente (BK) Restlösemittelgehalte von weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf die flüchtigen Bestandteile der Korrosionsschutzkomponente (BK), enthält.
- 5
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Aushärtung gemäß Schritt (4) des Verfahrens bei Peak-Metal-Temperaturen (PMT) zwischen 150 und 260 °C durchgeführt wird.
- 10
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmittel (B) in Schritt (1) durch ein „Forward-Roller-Coating“-Verfahren (mitläufiges Abstreifen) oder durch ein „Reverse-Roller-Coating-Verfahren“ (gegenläufiges Abstreifen) auf das Metallband aufgebracht wird.
- 15
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Bandgeschwindigkeit zwischen 80 und 150 m/min beträgt, die Applikationswalze eine Umlaufgeschwindigkeit, die 110 bis 125 % der Bandgeschwindigkeit beträgt, aufweist und die Aufnahmewalze eine Umlaufgeschwindigkeit, die 15 bis 40 % der Bandgeschwindigkeit beträgt, aufweist.
- 20
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das zu beschichtende Metallband aus einem Material besteht, ausgewählt aus der Gruppe, Eisen, Stahl, Zink oder Zinklegierungen, Magnesium oder Magnesiumlegierungen, Aluminium oder Aluminiumlegierungen.
- 25
- 30

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/003122

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B05D7/00

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B05D C09D C08F C08L

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, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 27 36 542 A1 (SCM CORP) 16 February 1978 (1978-02-16) claims 1-3,5,6,10,13,15,16 page 7 page 9, paragraph 3 - page 10, paragraph 1 page 12, paragraph 2 - page 14, paragraph 3  ----- -/--	1-10,13

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

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

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

Date of the actual completion of the international search

4 September 2009

Date of mailing of the international search report

11/09/2009

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Riederer, Florian

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/003122

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/125038 A (BASF AG [DE]; VANDERMEULEN GUIDO [DE]; GOETHLICH ALEXANDER [DE]; HICKL) 8 November 2007 (2007-11-08) abstract figures 1,2 claims 1,9,10,17-19,23,26 page 2, lines 28-36 page 10, lines 29-31 page 20, lines 11-17,25-31 page 26, lines 25-31 page 37, line 26 - page 38, line 2 -----	1,2,5,6, 8-13
A	WO 2006/079628 A (BASF AG [DE]; GOETHLICH ALEXANDER [DE]; VANDERMEULEN GUIDO [DE]; HICKL) 3 August 2006 (2006-08-03) cited in the application the whole document -----	1-3,5-8, 10-13
A	DE 199 14 896 A1 (BASF COATINGS AG [DE]) 5 October 2000 (2000-10-05) cited in the application the whole document -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2009/003122

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2736542	A1	16-02-1978	IT 1083950 B 25-05-1985
			SE 435064 B 03-09-1984
			SE 7709079 A 14-02-1978
			US 4103050 A 25-07-1978
WO 2007125038	A	08-11-2007	CA 2648483 A1 08-11-2007
			CN 101479350 A 08-07-2009
			EP 2013297 A2 14-01-2009
			KR 20080110906 A 19-12-2008
			US 2009123742 A1 14-05-2009
WO 2006079628	A	03-08-2006	CA 2595969 A1 03-08-2006
			EP 1844113 A2 17-10-2007
			JP 2008528267 T 31-07-2008
			KR 20070112147 A 22-11-2007
			US 2008171195 A1 17-07-2008
DE 19914896	A1	05-10-2000	WO 0059978 A1 12-10-2000
			EP 1171501 A1 16-01-2002
			JP 2002541283 T 03-12-2002
			US 6583214 B1 24-06-2003

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2009/003122

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
INV. B05D7/00

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
B05D C09D C08F C08L

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

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

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 27 36 542 A1 (SCM CORP) 16. Februar 1978 (1978-02-16) Ansprüche 1-3,5,6,10,13,15,16 Seite 7 Seite 9, Absatz 3 - Seite 10, Absatz 1 Seite 12, Absatz 2 - Seite 14, Absatz 3 ----- -/--	1-10,13

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

- |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen</li> <li>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</li> <li>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</li> <li>*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)</li> <li>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</li> <li>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>*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</li> <li>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</li> <li>*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</li> <li>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</li> </ul> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <b>4. September 2009</b>	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts <b>11/09/2009</b>
---------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------

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

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>WO 2007/125038 A (BASF AG [DE]; VANDERMEULEN GUIDO [DE]; GOETHLICH ALEXANDER [DE]; HICKL) 8. November 2007 (2007-11-08) Zusammenfassung Abbildungen 1,2 Ansprüche 1,9,10,17-19,23,26 Seite 2, Zeilen 28-36 Seite 10, Zeilen 29-31 Seite 20, Zeilen 11-17,25-31 Seite 26, Zeilen 25-31 Seite 37, Zeile 26 - Seite 38, Zeile 2</p> <p>-----</p>	1,2,5,6, 8-13
A	<p>WO 2006/079628 A (BASF AG [DE]; GOETHLICH ALEXANDER [DE]; VANDERMEULEN GUIDO [DE]; HICKL) 3. August 2006 (2006-08-03) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	1-3,5-8, 10-13
A	<p>DE 199 14 896 A1 (BASF COATINGS AG [DE]) 5. Oktober 2000 (2000-10-05) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	1

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/003122

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2736542	A1	16-02-1978	IT 1083950 B 25-05-1985
			SE 435064 B 03-09-1984
			SE 7709079 A 14-02-1978
			US 4103050 A 25-07-1978
WO 2007125038	A	08-11-2007	CA 2648483 A1 08-11-2007
			CN 101479350 A 08-07-2009
			EP 2013297 A2 14-01-2009
			KR 20080110906 A 19-12-2008
			US 2009123742 A1 14-05-2009
WO 2006079628	A	03-08-2006	CA 2595969 A1 03-08-2006
			EP 1844113 A2 17-10-2007
			JP 2008528267 T 31-07-2008
			KR 20070112147 A 22-11-2007
			US 2008171195 A1 17-07-2008
DE 19914896	A1	05-10-2000	WO 0059978 A1 12-10-2000
			EP 1171501 A1 16-01-2002
			JP 2002541283 T 03-12-2002
			US 6583214 B1 24-06-2003