

(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  
20. Februar 2003 (20.02.2003)

PCT

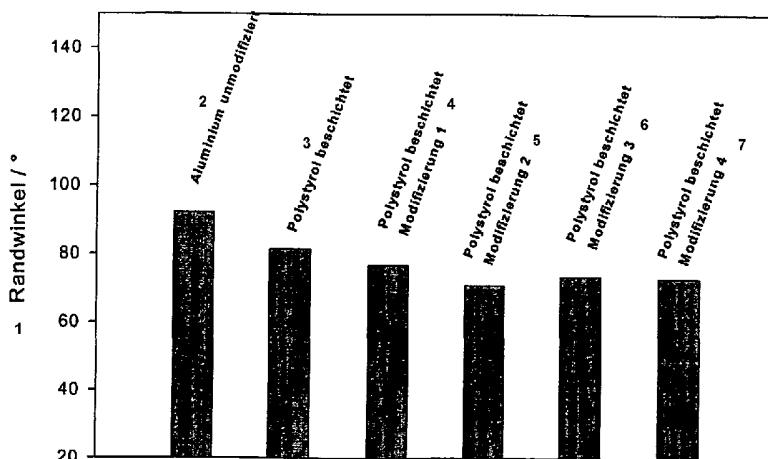
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/014229 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09C 3/10, UND LACKE E.V. [DE/DE]; Allmandring 37, 70569 C09D 201/00, 125/06, C08K 9/08 Stuttgart (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/08847 (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHAUER, Thadeus [DE/DE]; Waldenser Strasse 56, 75382 Neuhengstett (DE). ENTENMANN, Marc [DE/DE]; Hintere Strasse 57, 70734 Fellbach (DE). EISENBACH, Claus, D. [DE/DE]; Verdistrasse 12, 71069 Sindelfingen (DE). ÖCHSNER, Waldemar, Ph. [DE/DE]; Moltkestrasse 5, 71634 Ludwigsburg (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 7. August 2002 (07.08.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 101 40 246.5 9. August 2001 (09.08.2001) DE (74) Anwälte: WÖSSNER, Gottfried usw.; Uhlandstrasse 14c, 70182 Stuttgart (DE).
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): FORSCHUNGSINSTITUT FÜR PIGMENTE (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR TREATING THE SURFACES OF SUBSTRATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG VON OBERFLÄCHEN VON SUBSTRATEN



1 WETTING ANGLE  
2 ALUMINUM NOT MODIFIED  
3 COATED POLYSTYRENE  
4 MODIFICATION 1  
5 MODIFICATION 2  
6 MODIFICATION 3  
7 MODIFICATION 4

(57) Abstract: The invention relates to a method for protecting the surfaces of substances from corrosive conditions. The inventive method is easy to carry out and is especially characterized by eliminating the need for carrying out an oxidative treatment to form oxide layers on surfaces, or the need for a phosphatization or chromatization treatment. The substrate is contacted with a solution from a polymer that has UCST properties and a layer is deposited on the surface of the substrate by reducing the temperature of the polymer solution.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 03/014229 A1



GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

**Veröffentlicht:**

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

**(84) Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

---

**(57) Zusammenfassung:** Um ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem Oberflächen von Substraten vor einem Korrosionsangriff geschützt werden können und das insbesondere eine Oxidationsbehandlung zur Ausbildung von Oxidschichten an Oberflächen, eine Phosphatisierungs- oder auch Chromatisierungsbehandlung vermeidet und darüber hinaus einfach anwendbar ist, wird vorgeschlagen, dass das Substrat mit einer Lösung eines Polymeren in Kontakt gebracht wird, wobei das Polymere UCST-Eigenschaften aufweist und durch Erniedrigung der Temperatur der Polymerlösung auf der Oberfläche des Substrats eine Schicht abgeschieden wird.

## **VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG VON OBERFLÄCHEN VON SUBSTRATEN**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Substraten, insbesondere zur Hydrophobierung oder Hydrophilierung von dessen Oberflächen.

Vielerlei Oberflächen, insbesondere auch metallische Oberflächen, neigen zur Korrosion in feuchter Umgebung und müssen deshalb geschützt werden.

Gebräuchlich zur Passivierung von Oberflächen gegen Korrosionsangriffe sind Oxidationsbehandlungen zur Ausbildung von Oxidschichten an Oberflächen, eine Phosphatierungs- oder auch Chromatierungsbehandlung, wobei hier sogenannte Konversionsschichten erzeugt werden, die im letzteren Falle aus toxischen Chromaten bestehen.

Im Falle von Partikeln wie sie beispielsweise bei Metallpigmenten in Form von Aluminiumflakes vorkommen, ist eine ausreichend dichte Beschichtung mit den herkömmlichen Verfahren schwierig, insbesondere auch deshalb, weil der thermische Ausdehnungskoeffizient des Metalls, d.h. hier Aluminium, von dem Ausdehnungs-

koeffizienten von Aluminiumoxid verschieden ist, so dass bei thermischer Beanspruchung die Schutzschicht zur Rissbildung neigt.

Bei ungenügendem Schutz der Oberflächen bilden sich nach einer Lackierung derselben Blasen und Korrosionsprodukte in feuchter Umgebung, d.h. hier löst sich die Lackschicht von dem darunter liegenden korrodierenden Untergrund ab.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zu schaffen, mit dem Oberflächen vor einem Korrosionsangriff geschützt werden können und das insbesondere die bisherigen Verfahren vermeidet und darüber hinaus einfach anwendbar ist.

Ferner soll eine organische Schicht geschaffen werden, die eine haftvermittelnde und kompatibilisierende Funktion gegenüber weiteren organischen Schichten übernehmen kann.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Einstellung der hydrophoben/ hydrophilen Eigenschaften der zu bedeckenden Oberfläche.

Das erfindungsgemäße Verfahren löst die eingangs genannte Aufgabe, indem das Substrat mit einer Lösung eines Polymeren in Kontakt gebracht wird, wobei das Polymere UCST-Eigenschaften aufweist und durch Erniedrigung der Temperatur der Polymerlösung auf der Oberfläche des Substrats als eine Schicht abgeschieden wird.

Die Beschichtung des Substrats kann partiell erfolgen, insbesondere in Form von Polymerinseln; die Beschichtung kann aber auch ganzflächig als geschlossene Schicht ausgebildet sein.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist größere Vorzüge bei der Stabilisierung gegen Flockulation, insbesondere auch in unpolaren Medien, von Partikeln auf.

Polymere mit UCST-Eigenschaften (im Folgenden kurz UCST-Polymere genannt), scheiden sich aus einer Polymerlösung ab, wenn die hierfür kritische Temperatur (UCST = Upper Critical Solution Temperature) unterschritten wird. Diese Temperatur hängt von dem jeweils mit dem Polymer verwendeten Lösungsmittel ab.

Eine Beschreibung von UCST-Polymeren und deren Eigenschaften findet sich in der Monographie "Polymere" von Haus-Georg-Elias, Hüthig und Wepf-Verlag, Zug, 1996, Seiten 183 - 184.

Das Verhalten der UCST-Polymeren bei Temperaturerniedrigung einer Polymerlösung ist von dem üblichen Effekt des Ausfällens von in einer gesättigten Lösung vorliegenden Substanzen verschieden, da durch die Temperaturerniedrigung nicht graduell die Löslichkeit des gelösten Stoffes verringert wird, sondern in einem relativ engen Temperaturbereich die Löslichkeit der gelösten Substanz, nämlich dem UCST-Polymeren, drastisch erniedrigt wird.

Diese Eigenschaft wird bei der vorliegenden Erfindung ausgenutzt, um eine Ablagerung bzw. ein Abscheiden des UCST-Polymeren auf der Oberfläche zu erreichen.

Bevorzugte UCST-Polymere gemäß der vorliegenden Erfindung werden ausgewählt aus Polystyrolen, Polyvinylalkoholen, Polyvinylpyrazolen, Polyethylenoxiden, Polyacrylsäuren sowie deren Derivate.

Als Lösemittel kommt in der Regel ein organisches Lösemittel zum Einsatz.

Bevorzugt wird die Temperatur der Lösung des UCST-Polymeren in dem Lösemittel bei dem in Kontakt bringen mit der Substratoberfläche größer gewählt als die UCST, und dann die Temperatur der Lösung auf einen Wert im Bereich der UCST oder darunter abgesenkt.

Nachdem die UCST bzw. die damit verbundenen Phänomene der Ablagerung bzw. der Änderung der Löslichkeit der gelösten Polymere eine gewisse Bandbreite aufweisen, ist es möglich die Abscheidung des UCST-Polymeren in einem Bereich vorzunehmen, der ca.  $UCST + 5\text{ °C}$  bis  $UCST - 30\text{ °C}$  reicht. Arbeitet man in diesem Temperaturbereich, so läßt sich die erzielbare Schichtdicke, insbesondere auch die Dichte der Beschichtung auf der Substratoberfläche, einfach und günstig beeinflussen.

Besonders bevorzugt reicht der Temperaturbereich, in dem das Abscheiden des UCST-Polymeren auf der Oberfläche des Substrats vorgenommen wird, von  $T = UCST$  bis  $T = UCST - 10\text{ °C}$ .

In diesem Temperaturbereich werden besonders dichte Schichten des UCST-Polymeren auf der Oberfläche des Substrats erhalten. Bevorzugt wird die Temperatur auf dem gewählten niedrigen Niveau, bei dem das UCST-Polymeren abgeschieden wird, so lange gehalten, bis eine im Wesentlichen vollständige Abscheidung des UCST-Polymeren aus der Lösung auf der Substratoberfläche erhalten wird.

Nach dem Abscheiden des UCST-Polymeren auf der Substratoberfläche kann die so beschichtete Substratoberfläche mit einem Lösemittel für das UCST-Polymeren bei einer Temperatur im Bereich von  $T = UCST - 10\text{ °C}$  oder darunter gewaschen werden. Bei dieser Temperatureinstellung für das Lösemittel können nur lose, an der Oberfläche abgelagerte Polymermoleküle entfernt werden, so dass nur die direkt auf der Oberfläche abgelagerte Schicht auf der Substratoberfläche verbleibt. Dies vermeidet, dass in einem späteren Behandlungsschritt der beschichteten Substratoberfläche UCST-Polymeren unerwünscht abgelöst werden und gegebenenfalls zu Störungen in der Folgebehandlung führen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren läßt sich eine gezielte Hydrophobierung als auch Hydrophilierung der Oberflächen von Substraten durchführen, wobei der Grad

der Hydrophobierung/Hydrophilierung beispielsweise bereits durch die Auswahl des entsprechenden UCST-Polymeren in gewissen Grenzen vorgegeben werden kann.

Der selbe Effekt, den man mit dem Waschen erzielt, kann auch dadurch erzielt werden, dass das Substrat mit der Lösung bzw. mit dem Lösemittel nach erfolgter Abscheidung des UCST-Polymeren kurzzeitig, beispielsweise für ca. 5 Minuten, auf eine Temperatur oberhalb der UCST gehalten wird bzw. oberhalb der Temperatur, die für die Ablagerung verwendet wurde, und dass dann ein Trennen von Substrat und Lösung erfolgt. Dies hat wie der Waschvorgang zur Folge, dass nur locker an der Substratoberfläche bzw. auf der eigentlichen dichten UCST-Polymerschicht angelagerte Polymermoleküle von dem Lösemittel aufgenommen und abtransportiert werden.

Die Temperaturerhöhung, die hier vorzugsweise vorgenommen wird, liegt im Bereich bis zu 5 Grad oberhalb der UCST bzw. der für das Abscheiden verwendeten Temperatur.

Um eine besonders sichere Beschichtung zu erhalten, die auch eine besondere Freiheit in den Nachfolgeprozessen, beispielsweise bei der Wahl des Lösemittels, erlaubt, kann vorgesehen werden, dass nach erfolgter Abscheidung des UCST-Polymeren auf der Substratoberfläche, dieses mittels einer chemischen Reaktion immobilisiert wird. Hierbei bieten sich verschiedene Reaktionen an, die je nach dem verwendeten UCST-Polymeren ausgewählt werden.

Alternativ kann das Polymer mit Ankergruppen versehen sein, die für eine Immobilisierung des Polymeren sorgen. Beispiele für Ankergruppen sind: Carboxyl-, Amino-, Hydroxyl- und Mercaptogruppen.

Ein besonders bevorzugtes UCST-Polymer für die vorliegende Erfindung ist das Polystyrol. Modifikationen des Polystyrols in abgeschiedener Form, die gleichzeitig auch zu einer Immobilisierung bzw. Vernetzung des Polystyrols führen können, sind aus

der Literatur von R. H. Boundy, R. F. Beuer "Styrene - Its Polymers, Copolymers and Derivatives" Reinhold Publishers Corporation, New York 1952, bekannt.

Wird eine Immobilisierung der UCST-Polymerbeschichtung auf der Substratoberfläche vorgenommen, wird der Schritt des Waschens der Substratoberfläche vorzugsweise nach der Immobilisierung durchgeführt.

Für die Immobilisierung bietet sich insbesondere das folgende Verfahren an:

- Abscheidung eines mit Doppelbindungen modifizierten UCST-Polymeren und nachfolgende radikalische Vernetzung (initiiert durch UV-Licht oder Radikalbildner).

Darüber hinaus läßt sich das UCST-Polymer vor der Ablagerung oder auch danach modifizieren, um die Hydrophobie/Hydrophilie der Beschichtung auf der Oberfläche zu beeinflussen und so zu einer ganz gezielten Hydrophobierung/Hydrophilierung der Oberfläche zu kommen. Dies bietet über die Wahl des UCST-Polymeren hinaus noch die Möglichkeit, den Hydrophobierungs-/Hydrophilierungseffekt weiter zu modifizieren.

Für die Modifizierung des UCST-Polymeren zur Veränderung der Hydrophobierung können folgende Verfahren eingesetzt werden:

- Abscheidung von polar/ionisch modifizierten UCST-Polymeren (z.B. mit Sulfonsäuregruppen oder mit PEO modifiziertem Styrol) oder von unpolar modifizierten UCST-Polymeren (z.B. Polystyrolcopolymer mit Butadien);
- Modifizierung nach der Abscheidung (im Falle von Polystyrol durch Friedel-Crafts-Acylierung/-Alkylierung).

Bevorzugt wird das UCST-Polymere nach dessen Ablagerung auf der Oberfläche modifiziert und gleichzeitig immobilisiert.

Da die erfindungsgemäße Beschichtung auf der Oberfläche des Substrats eine gewisse Elastizität aufweist, kann diese Unterschiede im thermischen Ausdehnungskoeffizienten gegenüber der darunter liegenden Substratoberfläche problemlos ausgleichen. Eine Rissbildung in der Beschichtung, wie dies beispielsweise bei schützenden spröden Oxidschichten aus Aluminiumoxid oder Siliziumdioxid oder auch Chromaten beobachtet wird, wird mit dem vorliegenden Verfahren und den UCST-Polymerbeschichtungen sicher vermieden.

Gemäß dem vorliegenden Verfahren werden Partikel als auch flächige Substrate mit einer Oberflächenbeschichtung ausgerüstet.

Im Falle, dass als Substrat ein partikelförmiges Substrat verwendet wird, wird das UCST-Polymere bevorzugt mit einer Molmasse von 1.000 bis 50.000 g/mol verwendet.

Im Falle, dass Substrate als flächige Substrate zur Anwendung kommen, wird das UCST-Polymere ausgewählt mit einer Molmasse von 1.000 bis 500.000 g/mol.

Bei den partikelförmigen Substraten bietet sich eine Vielzahl von Substraten an, beispielsweise Pigmente, Füllstoffe, Fasern, Nanopartikel, Partikel aus kolloidalen oder micellaren Systemen oder auch die eingangs bereits angesprochenen plättchenförmigen Partikel, die in Metalllacken zum Einsatz kommen.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet sich insbesondere an, um sehr dünne Schichten, sogenannte Nanoschichten auf einer Oberfläche aufzubringen, wobei diese Nanoschichten trotz ihrer geringen Schichtdicke eine dichte Belegung der Oberfläche bieten können.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine Oberfläche mit einer UCST-Polymerbeschichtung, welche hergestellt ist nach einem der vorstehend diskutierten erfindungsgemäßen Verfahren.

Hierbei sind insbesondere Oberflächen mit einer Beschichtung mit einer sogenannten Nanoschicht von Bedeutung und insbesondere auch Oberflächen, die metallische Oberflächen sind.

Schließlich werden die UCST-Polymere so ausgewählt, dass deren UCST oberhalb der Temperatur liegt, bei der die beschichteten Substrate zum Einsatz gelangen. Vorzugsweise liegt die UCST der Polymeren 10 °C, weiter bevorzugt 15 °C oberhalb der Einsatztemperatur der Substrate. Mit den vorbeschriebenen Maßnahmen wird eine thermodynamische Stabilisierung der auf der Substratoberfläche abgeschiedenen UCST-Polymere erreicht.

Generell gesprochen lässt sich die Schichtdicke der auf der Oberfläche abgeschiedenen Schicht beeinflussen, indem

- a) das erfindungsgemäße Verfahren mehrfach hintereinander durchgeführt wird;
- b) die Temperatur entsprechend tief unter die UCST abgekühlt wird; und/oder
- c) das UCST- Polymer in unterschiedlichen Konzentrationen in Lösung vorgelegt wird.

Besondere Bedeutung gewinnt die vorliegende Erfindung bei der Oberflächenbeschichtung von Stahl, verzinktem Stahl, Aluminium oder Aluminiumlegierungen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann mehrfach wiederholt werden, um damit die Schichtdicke der Abscheidung auf der Oberfläche zu erhöhen. Insbesondere bei flächigen Substraten, bei denen in der Tendenz höhere Molmassen bei den UCST-Polymeren günstig sind, erhält man pro Verfahrensschritt oder Ablagerungsschritt eine größere Schichtdicke.

Dies und weitere Vorteile der Erfindung werden im folgenden anhand der Beispiele und Figuren noch näher erläutert. Es zeigen im Einzelnen:

Figur 1: den Randwinkel von Wasser an einer Oberfläche, die erfindungsgemäß mit unterschiedlichen modifizierten UCST-Polymeren beschichtet ist; und

Figur 2: Ergebnisse eines Korrosionsfestigkeitstests von erfindungsgemäß beschichteten Oberflächen.

Zunächst sei die Erfindung anhand eines Beispiels beschrieben, bei dem ein partikelförmiges Substrat, nämlich ein Metallpigment zum Einsatz kommt. Die Beschichtung von Metallpigmentpartikeln gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren führt zu einer Hydrophobierung der Oberfläche und setzt damit die Wasseraufnahme von Lacken, die solche Pigmentpartikel beinhalten, herab. Dies führt zu einer Verminderung der Blasenbildung in der Lackschicht und zu einer erhöhten Korrosionsbeständigkeit und Resistenz der belegten Metallpigmente gegenüber Umwelteinflüssen (Saurer Regen). Bevorzugt werden in diesem Zusammenhang Schichtdicken im Bereich von 5 bis 100 nm.

#### Beispiel 1:

12 g Pigment (Big Resist E900, Fa. Eckart) werden bei 800 U/min für die Dauer von 30 min in 40 ml Decan / Cyclohexanmischung 3:1 Volumenverhältnis unter Thermostatisierung auf 23 °C dispergiert. Anschließend wird in einen Rundkolben mit Rückflusskühler überführt und auf 65 °C erhitzt. Es werden 5 ml einer 33 Gew.-%igen Lösung (Raumtemperatur) eines acryl-endgruppenmodifizierten Polystyrolpolymeren (Molmasse 12 000 g/mol, Fa. Aldrich, UCST: ca. 50-55 °C) in Cyclohexan zugegeben, die hierbei entstehende Mischung auf 35 °C abgekühlt und nach 10 Minuten wiederum auf 65 °C erwärmt. Wiederum werden 2,2 ml einer 33 Gew.-%igen Lösung

des Polystyrolderivates zugegeben (Raumtemperatur) und das Ganze auf 35 °C abgekühlt. Danach wird auf 50 °C erwärmt, abfiltriert und bei Raumtemperatur getrocknet.

Herstellung der pigmentierten Lacke zur Durchführung des Kondenswassertests nach DIN 50 017:

Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 1:

Je 1,4 g behandeltes Metallicpigment aus Bsp. 1 und unbehandeltes Pigment, (Big Resist E900, Fa. Eckart) werden jeweils in 25 ml eines physikalisch trocknenden Einkomponenten-Polyester-/Polyacryl-Mischlack bei 800 U/min für 15 min bei 23 °C dispergiert und auf Glasplatten unter Verwendung einer Rakel mit einer Nassschichtdicke von 200 µm aufgezogen. Es wird 12 Std. bei Raumtemperatur abgelüftet und für 30 min. bei 80 °C die Lackschichten getrocknet.

Nachweis der verminderten Wasseraufnahme durch Ausführung eines Kondenswassertests nach DIN 50 017:

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Kondenswassertest nach DIN 50 017 bei 40 °C durchgeführt. Nach 94 Std. Belastung zeigte sich bei der Lackschicht, welche unter Verwendung des kommerziellen Pigmentes hergestellt wurde (Vergleichsbeispiel 1), die doppelte Menge Blasen als bei der Lackschicht, die unter Verwendung des mit Polystyrol nach dem obigen Verfahren nachbehandelten Pigmentes hergestellt wurde (Beispiel 2).

In einem weiteren Beispiel wurde ein flächiges Substrat in Form eines Aluminiumbleches mit einer UCST-Polymerschicht beschichtet und die Beschichtung nachfolgend modifiziert, um die Hydrophobie der Oberflächenschicht einzustellen:

Beispiel 3:

Eine Aluminiumplatte (Al 99,5; Größe: 50 x 20 x 1,5 mm) wird in ein 50 ml Schraubdeckelglas mit 50 ml einer Chlorbenzol / Decan - Mischung 1:4 gegeben. Es werden 0,5 ml einer 33%igen Lösung eines acryl-endgruppenmodifizierten Polystyrolpolymeren (Molmasse 12 000 g/mol, Fa. Aldrich; UCST ca. 50 bis 55 °C) in Cyclohexan hinzugefügt und erwärmt, bis das Polymere gelöst ist (ca. 50 - 55°C). Es wird auf 25 °C abgekühlt und nach 10 min wieder auf 50 °C erwärmt. Nach dem erneuten Abkühlen auf 25 °C wird die Aluminiumplatte entnommen.

Zur zusätzlichen Modifizierung der abgeschiedenen Schichten wird jeweils eine gemäß Beispiel 3 erhaltene Probe in entsprechende Reaktionsmischungen für die Dauer von 2 Std. bei 23 °C eingetaucht und danach mehrmals mit destilliertem Wasser abgespült und für die Dauer von 10 min bei 80 °C im Umluftofen getrocknet.

*Modifizierung 1:*

Eintauchen in eine Reaktionsmischung, bestehend aus einem 50 ml Chlorbenzol / Decan - Gemisch 1:4, 5 ml einer ca. 2 %igen Lösung von wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  in Chlorbenzol und 1 ml Propionsäurechlorid.

*Modifizierung 2:*

Eintauchen in eine Reaktionsmischung, bestehend aus einem 50 ml Chlorbenzol / Decan - Gemisch 1:4, 5 ml einer ca. 2 %igen Lösung von wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  in Chlorbenzol und 1 ml Crotonsäurechlorid.

*Modifizierung 3:*

Eintauchen in eine Reaktionsmischung, bestehend aus einem 50 ml Chlorbenzol / Decan - Gemisch 1:4, 5 ml einer ca. 2 %igen Lösung von wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  in Chlorbenzol und 1 ml Fumarsäurechlorid.

**Modifizierung 4:**

Eintauchen in eine Reaktionsmischung, bestehend aus einem 50 ml Chlorbenzol / Decan – Gemisch 1:4, 5 ml einer ca. 2 %igen Lösung von wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  in Chlorbenzol und 1 ml Acetylchlorid.

Bei entsprechender Modifizierung des Polystyrols und Durchführung einer Vernetzungsreaktion kann das Polymere irreversibel immobilisiert werden (Einzelheiten zu den Modifizierungsreaktionen sind der Literaturstelle R. H. Boundy, Styrene - Its Polymers, Copolymers and Derivatives, Reinhold Publishers Corporation, New York, 1952, zu entnehmen). Eine so immobilisierte Polymerschicht kann durch Abspülen mit Cyclohexan von nichtvernetztem Polymer leicht gereinigt werden. Die Randwinkel von Wasser von den erhaltenen Aluminiumproben aus Beispiel 3 sind in Tabelle 1 aufgelistet und in Figur 1 graphisch zusammengefaßt. Wie aus Figur 1 zu entnehmen ist, kann der Kontaktwinkel von Wasser nach dem oben angeführten Verfahren im Bereich von ca.  $75^\circ$  bis  $85^\circ$  variiert werden.

**Tabelle 1**

<b>Probe</b>	<b>Kontaktwinkel von Wasser [ ° ]</b>
Aluminium unmodifiziert	92.2
Polystyrol beschichtet	81.5
Polystyrol beschichtet, Modifizierung 1	76.8
Polystyrol beschichtet, Modifizierung 2	70.9
Polystyrol beschichtet, Modifizierung 3	73.6
Polystyrol beschichtet, Modifizierung 4	73.2

Die erhöhte Resistenz gegenüber Korrosion der mit einer relativ hydrophoben Polystyrolschicht belegten Aluminiumprobe im Vergleich zu einer nichtbelegten Aluminiumprobe, bzw. einer polystyrolbeschichteten Aluminiumprobe, bei der eine zusätzliche Hydrophilierung nach Methode Modifizierung 1 durchgeführt wurde, wurde anhand eines Kondenswassertestes (DIN 50 017, Dauer 10 Std.) überprüft und durch

Anwendung einer Helligkeitsmessung quantifiziert, wobei jeweils auf die unbeschichtete Probe bezogen wurde. Die Ergebnisse sind in Figur 2 graphisch dargestellt.

Ein höherer Helligkeitswert kennzeichnet eine geringere Korrosionsneigung der Probe. Die Ergebnisse aus Figur 2 zeigen somit eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Randwinkelmessungen (Figur 1). Ein größerer Randwinkel für das nur mit Polystyrol nachbehandelte Aluminium weist auf eine größere Hydrophobie der Beschichtung hin, dementsprechend sind die Korrosionseffekte geringer als bei einer zusätzlich hydrophil modifizierenden Polystyrolnachbehandlung (Modifizierung 1).

## PATENTANSPRÜCHE

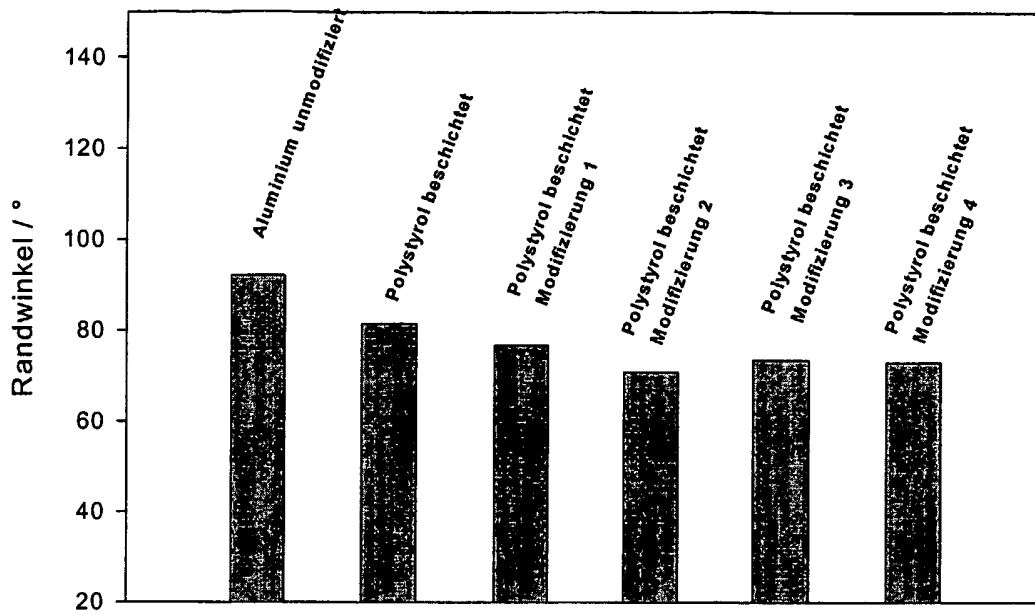
1. Verfahren zur Behandlung von Oberflächen von Substraten, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat mit einer Lösung eines Polymeren in Kontakt gebracht wird, wobei das Polymere UCST-Eigenschaften aufweist und durch Erniedrigung der Temperatur der Polymerlösung auf der Oberfläche des Substrats als eine Schicht abgeschieden wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymere ausgewählt ist aus Polystyrolen, Polyvinylalkoholen, Polyvinylpyrazolen, Polyethylenoxiden, Polyacrylsäuren und deren Derivaten.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung ein organisches Lösemittel umfasst.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der Lösung bei dem Inkontaktbringen mit der Substratoberfläche größer ist als die UCST-Temperatur des Polymeren in dem Lösemittel und dass dann die Temperatur der Lösung auf einen Wert im Bereich der UCST oder darunter abgesenkt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur, auf die abgekühlt wird ca.  $T = UCST + 5\text{ °C}$  bis  $T = UCST - 30\text{ °C}$  beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Temperaturbereich von  $T = UCST$  bis  $T = UCST - 10\text{ °C}$  beträgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur auf dem niedrigen Niveau solange gehalten wird, bis eine im wesentlichen vollständige Abscheidung des Polymeren auf der Substratoberfläche erhalten wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Abscheiden die beschichtete Substratoberfläche mit einem Lösemittel für das Polymere bei einer Temperatur im Bereich von  $T = UCST - 10\text{ °C}$  für das Polymer in dem Lösemittel oder darunter gewaschen wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat mit der Lösung nach erfolgter Abscheidung des Polymeren kurzzeitig auf eine Temperatur oberhalb der UCST gehalten wird und dann ein Trennen von Substrat und Lösung erfolgt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur bei der Temperaturerhöhung maximal  $5\text{ °C}$  oberhalb der UCST liegt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymere bei oder nach erfolgter Abscheidung auf der Substratoberfläche mittels Ankergruppen bzw. einer chemischen Reaktion immobilisiert wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des Substrats nach der Immobilisierung des Polymeren gewaschen wird.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Immobilisierung durchgeführt wird, in dem ein mit olefinischen Gruppen (Doppelbindungen) modifiziertes Polymer abgeschieden wird und nachfolgend radikalisch immobilisiert wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymere vor der Ablagerung auf der Substratoberfläche modifiziert wird um den Benetzungswinkel der beschichteten Substratoberfläche gezielt zu beeinflussen.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Modifizierung des Polymeren mittels unpolaren Alkylgruppen bzw. mit polaren Gruppen, insbesondere Hydroxyl- oder Amingruppen, oder ionischen Gruppen, insbesondere Carbonsäure oder Sulfonsäuregruppen, erfolgt.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymere nach dessen Ablagerung auf der Substratoberfläche modifiziert und vernetzt wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ein partikelförmiges Substrat ist und dass das Polymere eine Molmasse von 1000 bis 50.000 g/mol aufweist.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ein flächiges Substrat ist und dass das Polymere eine Molmasse von 1000 bis 500.000 g/mol aufweist.
19. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das partikelförmige Substrat ausgewählt ist aus Pigmenten, Füllstoffen, Fasern, Nanopartikeln und Partikeln aus kolloidalen oder micellaren Systemen.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Substratoberfläche mit einer Nanoschicht eines Polymeren beschichtet wird.

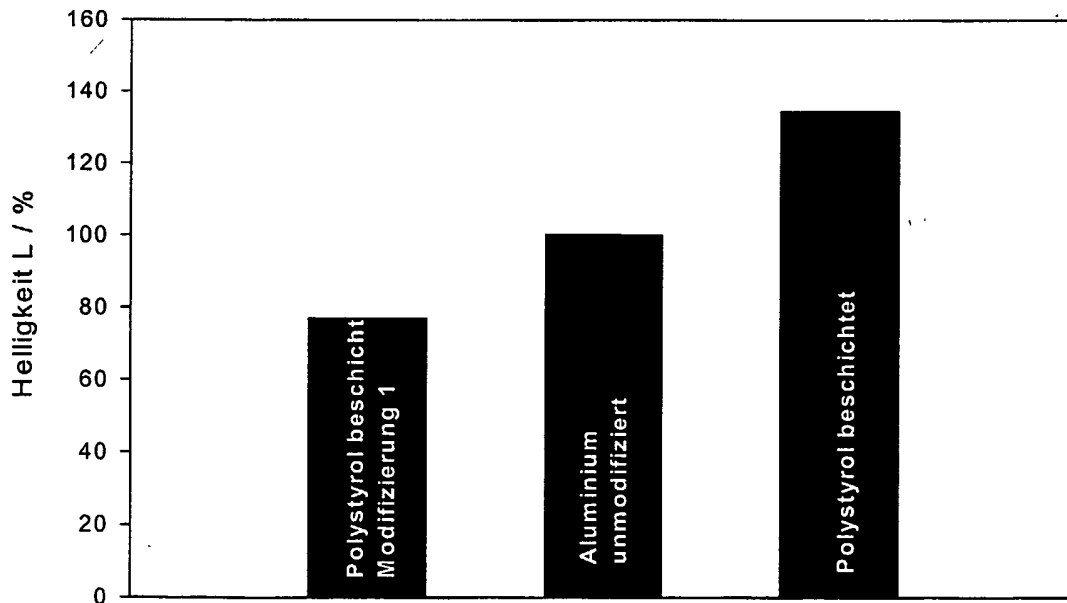
21. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die UCST-Polymere so ausgewählt werden, dass deren UCST oberhalb der Einsatztemperatur des Substrats, vorzugsweise mindestens 10 °C, weiter bevorzugt mindestens 15 °C oberhalb der Raumtemperatur liegt.
22. Substrat mit einer Polymer beschichteten Oberfläche, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 21.
23. Substrat nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine Nanoschicht ist.
24. Substrat nach Anspruch 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ein metallisches Substrat ist.
25. Substrat nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat aus Stahl, verzinktem Stahl, Aluminium oder einer Aluminiumlegierung hergestellt ist.
26. Substrat nach einem der Ansprüche 22 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ein partikelförmiges Substrat ist, ausgewählt aus Pigmenten, Füllstoffen, Fasern oder plättchenförmigen Partikeln, Nanopartikeln und Partikel aus kolloidalen oder micellaren Systemen.

# 1/1



**Figur 1**

Helligkeit nach der Belastung der Proben im Schwitzwassertest 10 h



**Figur 2**

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No  
PCT/EP 02/08847

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7 C09C3/10 C09D201/00 C09D125/06 C08K9/08

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09C C09D C08K

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)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 049 772 A (ICI LTD) 30 November 1966 (1966-11-30)	22-26
Y	claims; examples 10,12 ----	1-21
Y	EP 0 365 111 A (MINNESOTA MINING & MFG) 25 April 1990 (1990-04-25) page 5, line 37 -page 7, line 53; claims; examples ----	1-21
A	WO 97 13789 A (SVERIGES STAERKELSEPRODUCENTER ;JAERNSTROEM LARS (SE); WIKSTROEM O) 17 April 1997 (1997-04-17) claims; examples ----	1
A	US 4 900 791 A (SIOL WERNER ET AL) 13 February 1990 (1990-02-13) claims; examples -----	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search

16 December 2002

Date of mailing of the international search report

03/01/2003

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

DE LOS ARCOS, E

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/08847

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1049772	A	30-11-1966	AT 241646 B	10-08-1965
			BE 623240 A	
			CH 468849 A	28-02-1969
			DE 1519192 A1	06-05-1970
			DK 108874 C	19-02-1968
			FR 1341733 A	02-11-1963
			LU 42470 A1	31-12-1962
			NL 283949 A	
			SE 314760 B	15-09-1969
			US 3393162 A	16-07-1968
			EP 0365111	A
AU 622455 B2	09-04-1992			
AU 3669789 A	26-04-1990			
BR 8903833 A	19-03-1991			
CA 1314668 A1	23-03-1993			
DE 68914773 D1	26-05-1994			
DE 68914773 T2	20-10-1994			
DK 307889 A	15-04-1990			
EP 0365111 A2	25-04-1990			
ES 2055060 T3	16-08-1994			
HK 167196 A	13-09-1996			
IL 90658 A	31-01-1993			
JP 2129239 A	17-05-1990			
JP 3027755 B2	04-04-2000			
KR 134195 B1	20-04-1998			
MX 166244 B	24-12-1992			
US 5130342 A	14-07-1992			
ZA 8904724 A	27-06-1990			
WO 9713789	A	17-04-1997		
			AT 211149 T	15-01-2002
			AU 7350796 A	30-04-1997
			CA 2233634 A1	17-04-1997
			DE 69618223 D1	31-01-2002
			DE 69618223 T2	13-06-2002
			EP 0857178 A1	12-08-1998
			JP 2000511210 T	29-08-2000
			SE 9503528 A	12-04-1997
			WO 9713789 A1	17-04-1997
US 4900791	A	13-02-1990	DE 3708427 A1	29-09-1988
			BE 1001275 A5	12-09-1989
			CA 1327251 A1	22-02-1994
			FR 2612522 A1	23-09-1988
			GB 2202229 A , B	21-09-1988
			IT 1227788 B	07-05-1991
			JP 2695179 B2	24-12-1997
			JP 63258943 A	26-10-1988
			KR 9605631 B1	30-04-1996
			NL 8800311 A , B,	17-10-1988

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 02/08847

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C09C3/10 C09D201/00 C09D125/06 C08K9/08

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C09C C09D C08K

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)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 049 772 A (ICI LTD) 30. November 1966 (1966-11-30)	22-26
Y	Ansprüche; Beispiele 10,12	1-21
Y	EP 0 365 111 A (MINNESOTA MINING & MFG) 25. April 1990 (1990-04-25) Seite 5, Zeile 37 -Seite 7, Zeile 53; Ansprüche; Beispiele	1-21
A	WO 97 13789 A (SVERIGES STAERKELSEPRODUCENTER ;JAERNSTROEM LARS (SE); WIKSTROEM O) 17. April 1997 (1997-04-17) Ansprüche; Beispiele	1
A	US 4 900 791 A (SIOL WERNER ET AL) 13. Februar 1990 (1990-02-13) Ansprüche; Beispiele	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

\*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Dezember 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03/01/2003

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

Bevollmächtigter Bediensteter

DE LOS ARCOS, E

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 02/08847

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1049772	A	30-11-1966	AT 241646 B	10-08-1965
			BE 623240 A	
			CH 468849 A	28-02-1969
			DE 1519192 A1	06-05-1970
			DK 108874 C	19-02-1968
			FR 1341733 A	02-11-1963
			LU 42470 A1	31-12-1962
			NL 283949 A	
			SE 314760 B	15-09-1969
			US 3393162 A	16-07-1968
			EP 0365111	A
AU 622455 B2	09-04-1992			
AU 3669789 A	26-04-1990			
BR 8903833 A	19-03-1991			
CA 1314668 A1	23-03-1993			
DE 68914773 D1	26-05-1994			
DE 68914773 T2	20-10-1994			
DK 307889 A	15-04-1990			
EP 0365111 A2	25-04-1990			
ES 2055060 T3	16-08-1994			
HK 167196 A	13-09-1996			
IL 90658 A	31-01-1993			
JP 2129239 A	17-05-1990			
JP 3027755 B2	04-04-2000			
KR 134195 B1	20-04-1998			
MX 166244 B	24-12-1992			
US 5130342 A	14-07-1992			
ZA 8904724 A	27-06-1990			
WO 9713789	A	17-04-1997		
			AT 211149 T	15-01-2002
			AU 7350796 A	30-04-1997
			CA 2233634 A1	17-04-1997
			DE 69618223 D1	31-01-2002
			DE 69618223 T2	13-06-2002
			EP 0857178 A1	12-08-1998
			JP 2000511210 T	29-08-2000
			SE 9503528 A	12-04-1997
			WO 9713789 A1	17-04-1997
US 4900791	A	13-02-1990	DE 3708427 A1	29-09-1988
			BE 1001275 A5	12-09-1989
			CA 1327251 A1	22-02-1994
			FR 2612522 A1	23-09-1988
			GB 2202229 A , B	21-09-1988
			IT 1227788 B	07-05-1991
			JP 2695179 B2	24-12-1997
			JP 63258943 A	26-10-1988
			KR 9605631 B1	30-04-1996
NL 8800311 A , B,	17-10-1988			