



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 011 553 A1** 2008.09.11

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 011 553.0**

(22) Anmeldetag: **09.03.2007**

(43) Offenlegungstag: **11.09.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C09D 5/00** (2006.01)

B32B 15/08 (2006.01)

B05D 7/14 (2006.01)

(71) Anmelder:

Chemetall GmbH, 60487 Frankfurt, DE

(74) Vertreter:

Dr. Uppena und Kollegen, 60487 Frankfurt

(72) Erfinder:

Domes, Heribert, 35789 Weilmünster, DE;

Griebing, Thomas, 61231 Bad Nauheim, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 103 08 237 A1

DE 101 61 383 A1

DE 101 49 148 A1

WO 06/1 08 657 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen mit einer wässrigen, Polymere enthaltenden Zusammensetzung, die wässrige Zusammensetzung und Verwendung der beschichteten Substrate**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung einer metallischen Oberfläche mit einer wässrigen Zusammensetzung, bei der die Zusammensetzung neben Wasser

a) als Hauptbestandteil einen organischen Filmbildner aus mindestens einem Kunstharz, der zu 70 bis 100 Gew.-% des Gehalts an Kunstharz(en) im organischen Filmbildner mindestens ein wasserlösliches oder/und wasserdispergiertes Kunstharz in Form von Polymeren, Copolymeren, Blockcopolymeren oder/und Pfropfcopolymeren auf Basis von Kunstharzen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polycarbonat, Polyurethan, Ionomer, Poly(meth)acrylat, Polyester, Polyether oder/und Polystyrol, enthält, wobei der Gehalt an Polycarbonat und Polyurethan jeweils mindestens 10 Gew.-% beträgt,

b) mindestens einen langkettigen Alkohol als Filmbildungshilfsmittel für den organischen Filmbildner,

c) mindestens einen Vernetzer,

d) mindestens ein Gleitmittel sowie

e) mindestens eine Substanz auf Basis von Silan, Silanol oder/und Siloxan oder/und mindestens eine anorganische Verbindung in Partikelform mit einem mittleren Partikeldurchmesser, gemessen an einem Rasterelektronenmikroskop im Bereich von 0,005 bis 0,3 µm Durchmesser, und

f) gegebenenfalls mindestens einen organischen Korrosionsinhibitor, mindestens ein organisches Lösemittel oder/und mindestens ein Additiv enthält,

wobei die metallische Oberfläche mit der wässrigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht und ein polymerer Film auf der metallischen ...

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen mit einer Polymer/Copolymer sowie Vernetzer und feine anorganische Partikel enthaltenden wässrigen Zusammensetzung. Ferner betrifft die Erfindung eine entsprechende wässrige Zusammensetzung sowie die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichteten Substrate.

[0002] Die bislang am häufigsten eingesetzten Verfahren zur Oberflächenbehandlung bzw. Vorbehandlung vor der Lackierung von Metallen, insbesondere von Metallband, basieren auf dem Einsatz von Chrom(III)-oder/und Chrom(VI)-Verbindungen zusammen mit diversen Zusatzstoffen. Aufgrund der toxikologischen und ökologischen Risiken, die derartige Verfahren mit sich bringen und darüber hinaus aufgrund der absehbaren gesetzlichen Einschränkungen bezüglich der Anwendung von Chromat-haltigen Verfahren wird schon seit längerer Zeit nach Alternativen zu diesen Verfahren auf allen Gebieten der Metalloberflächenbehandlung gesucht.

[0003] Es sind Harzgemische bekannt, bei denen Harze mit anorganischen Säuren abgemischt werden, um auf diese Weise auch einen Beizangriff und somit einen besseren Kontakt der Harzschicht direkt mit der metallischen Oberfläche zu erzielen. Hierbei werden Metalle bzw. deren Ionen durch den Beizangriff aus der metallischen Oberfläche der zu behandelnden Substrate herausgelöst. Diese Zusammensetzungen haben den Nachteil, dass aufgrund des Beizangriffes eine Kontamination während des Kontaktierens der Behandlungsflüssigkeit (Dispersion) zum Substrat eintritt. Dies führt zur Anreicherung von Metallen in der Behandlungsflüssigkeit und dadurch bedingt zur permanenten Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Behandlungsflüssigkeit, wodurch der Korrosionsschutz signifikant beeinträchtigt wird.

[0004] Ein weiterer Nachteil besteht darin, dass sich speziell bei Aluminium bzw. bei Aluminium-enthaltenden Legierungen die Oberflächen dunkel, u. U. dunkelgrau bis anthrazitfarben verfärben. Die dunkel verfärbten Metalloberflächen sind für dekorative Anwendungen nicht einsetzbar, da die Verfärbung selbst aus ästhetischen Gründen unerwünscht ist. Die Dunkelfärbung ist je nach Dicke der Schichtauflage mit unterschiedlicher Intensität sichtbar.

[0005] Im Markt angebotene wässrige Zusammensetzungen auf Basis von Polyacrylat, Polyester, Polyethylen, Polystyrol oder/und Polyurethan, die z. B. als/für Vorbehandlungen vor einer nachfolgenden Lackierung, für die Beschichtung von metallischen Bändern ohne vorherige Behandlung/Vorbehandlung oder nach einer Behandlung oder Vorbehandlung z. B. auf Basis einer Alkaliphosphatierung, Zink-haltigen oder sonstigen Phosphatierung, Passivierung, Komplexfluorid, Phosphonat oder/und Silan eingesetzt werden, weisen bezüglich der daraus hergestellten Beschichtungen mindestens einen der folgenden Nachteile auf:

1. Eine unzureichende Lackierbarkeit der polymeren Oberfläche z. B. mit einem Pulverlack, einem Lösemitellack oder einem Wasserlack, so dass eine mangelhafte Haftung insbesondere bei einem Klima mit erhöhter Feuchtigkeit auftreten kann (Prüfung z. B. durch Gitterschnitt und Biegung am konischen Dorn nach Lagerung im Prüfklima im Schwitzwasser-Wechseltest nach DIN EN ISO 6270-2CH).
2. Eine unzureichende Dauerbeständigkeit gegen Außenbewitterung, so dass nach einer Außenbewitterungszeit von 0,5 bis 1,5 Jahren bereits ein deutlicher Abfall des Glanzes der polymeren Oberfläche, eine Verfärbung nach Gelb, Braun oder/und Anthrazit oder/und ein Kreidungseffekt (= Zersetzen der Polymerschicht unter UV-Licht-Einwirkung, bei dem die verfilmten oder/und chemisch vernetzten Polymere/Copolymere zerstört werden und sich die Beschichtung in Partikeln abwaschen und als Pulver entfernen lässt) ergeben (Prüfung im Dauertest z. B. 0,5 bis 2 Jahre im Freien mit direkter Sonneneinstrahlung in Frankfurt am Main).
3. Eine unzureichende Korrosionsbeständigkeit insbesondere bei Schichtdicken im Bereich von 0,5 bis 2 μm (z. B. bei Prüfung im Salzsprühtest nach DIN EN ISO 7253).
4. Eine unzureichende Blockfestigkeit der zu Coils aufgewickelten metallischen Bänder, insbesondere bei beschichteten Stahlbändern, wodurch es aufgrund der Temperaturen des beschichteten Bandes – je nach Bandbeschichtungsanlage oft im Bereich von 50 bis 150°C – zu Verklebungen der polymeren Beschichtung mit der kontaktierten nächsten Lage des Bandes und leicht zu Zerstörungen der polymeren Beschichtung beim Abwickeln und dadurch zur Beeinträchtigung der Korrosionsbeständigkeit des beschichteten Bandes kommen kann (Prüfung der Blockfestigkeit nach Chemetall-Interner Richtlinie, bei der eine handelsübliche Aluminium-Haushaltsfolie mit der wässrigen Zusammensetzung behandelt wird, der applizierte Naßfilm nach Vorgabe getrocknet wird, nach einer Ruhezeit unter Normalbedingungen über ca. 10 Lagen gestapelt wird und zusätzlich mit einem Gewicht über 2 kg/cm² zusammengepresst wird; dieser Stapel wird 2 h bei z. B. 60°C unter Gewicht gelagert; anschließend werden die Stapel in einzelne Lagen getrennt und die beschichteten Folienoberflächen werden beurteilt; das Trennen der Folienlagen muß problemlos möglich sein, wobei nur geringe Markierungen zulässig sind).

5. Eine unzureichende Abriebbeständigkeit der polymeren Beschichtung insbesondere unmittelbar nach dem Aufbringen der organischen Beschichtung auf ein metallisches Band in einer Bandbeschichtungsanlage bzw. insbesondere während des Zerteilens des Bandes in Längsrichtung, wobei das Band üblicherweise mit sehr hohem Druck bei Bandgeschwindigkeiten oft im Bereich von etwa 400 m/min angepresst wird, um die Bearbeitung und Steuerung des Bandes bei hoher Geschwindigkeit z. B. während der Tafelblechherstellung insbesondere beim Schneiden und Stapeln der Tafeln oder/und während der formgebenden Weiterverarbeitung zu speziell geformten Formteilen wie beim Rollforming, Tiefziehen oder/und Abkanten zu ermöglichen (Prüfung der Abriebbeständigkeit nach Chemetall-interner Richtlinie, nach der die mit der wässrigen Zusammensetzung beschichteten und getrockneten Prüfbleche durch Auflegen eines Gewichts von 200 g/cm² aneinandergepresst und 50 Mal hin- und herbewegt werden; anschließend wird die Staubentwicklung der mechanisch beanspruchten Beschichtungen bewertet).

[0006] DE-A1-101 49 148 beschreibt wässrige Beschichtungszusammensetzungen auf Basis von organischem Filmbildner, feinen anorganischen Partikeln sowie Gleitmittel oder/und organischem Korrosionsinhibitor, die trotz Abwesenheit von Chromverbindungen hervorragende Ergebnisse der Korrosionsbeständigkeit, Haftfestigkeit und Umformbarkeit unter anderem auf Galvalume®-Stahlblechen erbrachten, aber oft noch mindestens einen Nachteil aufwiesen. Die Zusammensetzungen, ihre Bestandteile sowie die Eigenschaften der Rohstoffe und Beschichtungen dieser Publikation werden ausdrücklich in diese Anmeldung einbezogen.

[0007] JP-A-05-255587 betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von Metallplatten mit einer Dispersion aus Polyurethanharz, feinen oder/und gröberen SiO₂-Partikeln sowie aus Polyolefinwachs mit einem Schmelzpunkt von mindestens 90°C oder/und PTFE. Das Polyurethanharz weist eine bestimmte Elastizität auf und soll der Beschichtung gute Tiefzieheigenschaften verleihen.

[0008] Eine Aufgabe der Erfindung ist es, mindestens einen der oben aufgeführten Nachteile des Standes der Technik zu überwinden. Eine weitere Aufgabe ist es, ein Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen vorzuschlagen, das auch für hohe Beschichtungsgeschwindigkeiten z. B. im Bereich von 60 bis 160 m/min, wie sie für Bänder oft genutzt werden, geeignet ist. Eine andere Aufgabe ist es, ein Beschichtungsverfahren vorzuschlagen, das weitgehend oder gänzlich frei von Chrom(VI)-Verbindungen anwendbar ist, das möglichst auch frei von anorganischen und organischen Säuren ist, das großtechnisch einsetzbar ist und bei dem die erfindungsgemäß hergestellten polymeren Beschichtungen, die weitgehend oder gänzlich frei von Chrom(VI)-Verbindungen sind, hervorragend verwendbar sind.

[0009] Es wurde jetzt gefunden, dass ein organischer polymerer Film, der unter Zusatz eines organischen Filmbildners, der Polycarbonat enthält, und eines anorganischen Vernetzers hergestellt wurde, bei einer Trockenfilmdicke im Bereich von 0,3 bis 5 µm eine sehr hohe Flexibilität wie z. B. eine sehr hohe Reißdehnung, eine sehr hohe Härte wie z. B. eine sehr hohe Pendelhärte nach König bestimmt nach DIN EN ISO 1522, eine gute bis sehr gute Lackierbarkeit, eine gute Dauerbeständigkeit gegen Außenwitterung, einen ausgezeichneten Korrosionsschutz, eine hohe bis sehr hohe Blockfestigkeit, eine hohe oder sehr hohe Chemikalienbeständigkeit oder/und eine hohe bis sehr hohe Abriebbeständigkeit aufweisen kann.

[0010] Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Beschichtung einer metallischen Oberfläche mit einer wässrigen Zusammensetzung zur Vorbehandlung einer metallischen Oberfläche vor einer weiteren Beschichtung oder zur Behandlung einer metallischen Oberfläche, bei der der zu beschichtende Körper wie z. B. ein Band oder Blech nach der Beschichtung gegebenenfalls umgeformt wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung neben Wasser

- a) als Hauptbestandteil einen organischen Filmbildner aus mindestens einem Kunstharz, der zu 70 bis 100 Gew.-% des Gehalts an Kunstharzen) im organischen Filmbildner mindestens ein wasserlösliches oder/und wasserdispergiertes Kunstharz in Form von Polymeren, Copolymeren, Blockcopolymeren oder/und Pfropfcopolymeren auf Basis von Kunstharzen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polycarbonat, Polyurethan, Ionomer, Poly(meth)acrylat, Polyester, Polyether oder/und Polystyrol enthält, wobei der Gehalt an Polycarbonat und Polyurethan jeweils mindestens 10 Gew.-% beträgt,
- b) mindestens einen langkettigen Alkohol als Filmbildungshilfsmittel für den organischen Filmbildner,
- c) mindestens einen Vernetzer,
- d) mindestens ein Gleitmittel sowie
- e) A) mindestens eine Substanz auf Basis von Silan, Silanol oder/und Siloxan oder/und B) mindestens eine anorganische Verbindung in Partikelform mit einem mittleren Partikeldurchmesser gemessen an einem Rasterelektronenmikroskop im Bereich von 0,005 bis 0,3 µm Durchmesser und
- f) gegebenenfalls mindestens einen organischen Korrosionsinhibitor, mindestens ein organisches Lösemitel oder/und mindestens ein Additiv enthält,

wobei die metallische Oberfläche mit der wässrigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht und ein im Wesentlichen organischer Film auf der metallischen Oberfläche ausgebildet wird, der anschließend getrocknet wird und gegebenenfalls zusätzlich ausgehärtet wird, wobei der getrocknete und gegebenenfalls auch ausgehärtete Film eine Schichtdicke im Bereich von 0,01 bis 10 µm aufweist, bestimmt durch Ablösen einer definierten Fläche des ausgehärteten Films und Auswiegen.

[0011] Der organische Filmbildner bezeichnet im Sinne dieser Patentanmeldung die Summe an Kunstharzen, die gegebenenfalls – gerade wenn mindestens ein kommerziell erhältlicher Lackrohstoff zugesetzt wird – auch mindestens ein Lackadditiv enthalten kann, das insbesondere bei geringem Gehalt oft kaum oder nicht ermittelt werden kann. Gehaltsangaben sind üblicherweise auf Feststoffe einschließlich Wirkstoffen bezogen.

[0012] Der organische Filmbildner, d. h. das mindestens eine wasserlösliche oder/und wasserdispergierte Kunstharz als organischer Filmbildner, ist in der wässrigen Zusammensetzung – insbesondere im Bad und als Bad (= Badzusammensetzung), aber auch als Konzentrat oder/und Ergänzungszusammensetzung zum Ansetzen bzw. Ergänzen der Badzusammensetzung – vorzugsweise in einem Gehalt im Bereich von 2 bis 600 g/L, besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 575 g/L, von 30 bis 550 g/L, von 50 bis 525 g/L, im Bereich von 70 bis 500 g/L, von 90 bis 475 g/L, von 110 bis 450 g/L, von 130 bis 425 g/L, von 150 bis 400 g/L, von 170 bis 375 g/L oder von 190 bis 350 g/L enthalten. Der Gehalt an organischem Filmbildner ist jedoch wie die Gehalte der weiteren Komponenten unter anderem wesentlich von der Art der Beschichtungsanlage, ihrer Applikations- bzw. Bandgeschwindigkeit und insbesondere von der gewünschten Trockenfilmdicke der herzustellenden Beschichtung abhängig. Die höchsten Gehalte an organischem Filmbildner können insbesondere bei radikalisch härtenden Systemen ohne oder nur mit geringen flüchtigen Anteilen wie organischen Lösemitteln oder/und Restmonomeren auftreten. Für das erfindungsgemäße Verfahren besonders bevorzugt sind a) vorwiegend oder allein beim Trocknen oder/und Erwärmen physikalisch verfilmte sowie zumindest geringfügig vernetzte oder/und b) verfilmte und außerdem chemisch oder/und chemisch-thermisch vernetzte Beschichtungen. Dabei ist es besonders vorteilhaft, wenn die erfindungsgemäße Beschichtung vorwiegend oder allein beim Trocknen oder/und Erwärmen physikalisch verfilmt.

[0013] Das mindestens eine wasserlösliche oder/und wasserdispergierte Kunstharz als organischer Filmbildner bildet den Hauptbestandteil der Fest- und Wirkstoffe der wässrigen Zusammensetzung, also mindestens 40 Gew.-% oder mindestens 50 Gew.-% der Feststoffe einschließlich Wirkstoffen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung. Vorzugsweise ist jeder polymere Zusatz in der wässrigen Zusammensetzung im Wesentlichen jeweils mindestens ein organisches Polymer, organisches Copolymer, organisches Blockcopolymer oder/und organisches Pfcopolymer (= Polymer/Copolymer/Blockcopolymer/Pfcopolymer). Vorzugsweise liegt der Gehalt an wasserlöslichen oder/und wasserdispergierten Kunstharzen als organischem Filmbildner im Bereich von 40 bis 99,5 Gew.-% oder 50 bis 99 Gew.-% der Feststoffe einschließlich Wirkstoffen der erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzung, besonders bevorzugt im Bereich von 60 bis 98 Gew.-% oder 70 bis 96 Gew.-%, in manchen Ausführungsformen im Bereich von 75 bis 92 Gew.-% oder 80 bis 86 Gew.-%.

[0014] Es zeigte sich, dass organische Filmbildner mit einem wesentlichen Gehalt an mindestens einem Kunstharz auf der Basis von Polycarbonat und Polyurethan, insbesondere bei Verwendung eines Anteils an aliphatischem Polyurethan, zum Erreichen der hochwertigen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Beschichtung besonders geeignet sind. Bei weniger hohen Anforderungen genügt die Verwendung von aromatischem Polyurethan und kann eher ein höherer Anteil an weiteren polymeren Bestandteilen zugelassen werden. Je nach dem gewünschten Eigenschaftsspektrum und entsprechender Wirtschaftlichkeit sind Kombinationen von Kunstharzen oder/und Kunstharzkomponenten mit Polyester, Polyacrylat usw. mit der entsprechenden Einstellung der Flexibilität und anderer Eigenschaften der Trockenfilme möglich. Der Polycarbonatanteil des organischen Filmbildners fördert insbesondere Chemikalienbeständigkeit und Härte, während der Polyurethananteil insbesondere Flexibilität, Haftung und Umformbarkeit fördert. Vorzugsweise beträgt das Gewichtsverhältnis von Polycarbonat zu Polyurethan im organischen Filmbildner 2:1 bis 1:2, besonders bevorzugt 3:2 bis 2:3, 4:3 bis 3:4 oder liegt bei nahezu oder genau 1:1.

[0015] In manchen von sehr vielen möglichen Ausführungsformen ist nur oder im Wesentlichen nur Polymer/Copolymer/Blockcopolymer/Pfcopolymer auf Basis von Polyurethan-Polycarbonat oder/und Polyurethan-Polycarbonat... wie z. B. mit einem Gehalt an Ionomer, Poly(meth)acrylat, Polyester, Polyether oder/und Polystyrol in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthalten. Entsprechend wird der daraus hergestellte Trockenfilm im Wesentlichen aus Polymer/Copolymer/Blockcopolymer/Pfcopolymer auf Basis von Polyurethan-Polycarbonat oder/und Polyurethan-Polycarbonat... wie z. B. mit einem Gehalt an Ionomer, Poly(meth)acrylat, Polyester, Polyether oder/und Polystyrol im Wesentlichen bestehen. In den meisten Ausführungsformen

rungsformen wird jedoch mindestens ein weiteres, andersartiges Kunstharz neben Polyurethan und Polycarbonat der wässrigen Zusammensetzung zugegeben bzw. ist in ihr enthalten. Vorzugsweise liegt der Gehalt an Kunstharz(en) auf Basis von Polyurethan-Polycarbonat oder/und Polyurethan-Polycarbonat-... mit mindestens einem weiteren Bestandteil wie z. B. Ionomer, Poly(meth)acrylat, Polyester, Polyether oder/und Polystyrol im Bereich von 40 bis 99,5 Gew.-% oder 50 bis 99 Gew.-% der Feststoffe einschließlich Wirkstoffen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, besonders bevorzugt im Bereich von 60 bis 98 Gew.-% oder 70 bis 96 Gew.-%, in manchen Ausführungsformen im Bereich von 75 bis 92 Gew.-% oder 80 bis 86 Gew.-%.

[0016] In manchen von sehr vielen möglichen Ausführungsformen ist nur oder im Wesentlichen nur Polymer/Copolymer/Blockcopolymer/Pfropfcopolymer auf Basis von Polyurethan-Polycarbonat oder/und Polyurethan-Polycarbonat-... wie z. B. mit einem Gehalt an Ionomer, Poly(meth)acrylat, Polyester, Polyether oder/und Polystyrol in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthalten. Entsprechend wird der daraus hergestellte Trockenfilm im Wesentlichen aus Polymer/Copolymer/Blockcopolymer/Pfropfcopolymer auf Basis von Polyurethan-Polycarbonat oder/und Polyurethan-Polycarbonat-... wie z. B. mit einem Gehalt an Ionomer, Poly(meth)acrylat, Polyester, Polyether oder/und Polystyrol im Wesentlichen bestehen. In den meisten Ausführungsformen wird jedoch mindestens ein weiteres, andersartiges Kunstharz der wässrigen Zusammensetzung zugegeben bzw. ist in ihr enthalten. Vorzugsweise liegt der Gehalt an Kunstharz(en) auf Basis von Polyurethan-Polycarbonat oder/und Polyurethan-Polycarbonat-... mit mindestens einem weiteren Bestandteil wie z. B. Ionomer, Poly(meth)acrylat, Polyester, Polyether oder/und Polystyrol im Bereich von 40 bis 99,5 Gew.-% oder 50 bis 99 Gew.-% der Feststoffe einschließlich Wirkstoffen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, besonders bevorzugt im Bereich von 60 bis 98 Gew.-% oder 70 bis 96 Gew.-%, in manchen Ausführungsformen im Bereich von 75 bis 92 Gew.-% oder 80 bis 86 Gew.-%.

[0017] In manchen Ausführungsformen ist wenigstens ein Kunstharz ein Copolymer/Blockcopolymer/Pfropfcopolymer, das 3, 4, 5 oder sogar noch mehr organische Bestandteile aufweist, z. B. ein Kunstharz auf Basis von Polyurethan-Polycarbonat-Polyester, Polyurethan-Polycarbonat-Poly(meth)acrylat, Polyurethan-Polycarbonat-Poly(meth)acrylat, Polyurethan-Polycarbonat-Polyester-Poly(meth)acrylat oder/und Polyurethan-Polycarbonat-Polyester-Polyether, die gegebenenfalls auch noch einen Gehalt von mindestens einer weiteren Komponente wie z. B. mit einem Gehalt an Ionomer, Poly(meth)acrylat, Polyester, Polyether oder/und Polystyrol enthalten können, wobei die Reihenfolge der Komponenten hier nichts über ihre relativen Gehalte angeben soll.

[0018] Vorzugsweise enthält der organische Filmbildner einen Gehalt an Kunstharz in Form von jeweils mindestens einem Polymer, Copolymer, Blockcopolymer oder/und Pfropfcopolymer auf Basis von Polycarbonat im Bereich von 10 bis 70 Gew.-% des Gesamtgehalts an organischem Filmbildner, besonders bevorzugt im Bereich von 18 bis 62, von 26 bis 54 oder von 34 bis 46 Gew.-%.

[0019] Vorzugsweise enthält der organische Filmbildner einen Gehalt an Kunstharz in Form von jeweils mindestens einem Polymer, Copolymer, Blockcopolymer oder/und Pfropfcopolymer auf Basis von Polyurethan im Bereich von 10 bis 70 Gew.-% des Gesamtgehalts an organischem Filmbildner, besonders bevorzugt im Bereich von 18 bis 62, von 26 bis 54 oder von 34 bis 46 Gew.-%.

[0020] Vorzugsweise enthält der organische Filmbildner einen Gehalt an Kunstharz in Form von jeweils mindestens einem Polymer, Copolymer, Blockcopolymer oder/und Pfropfcopolymer auf Basis von mindestens einem aliphatischem Polyurethan im Bereich von 5 bis 70 Gew.-% des Gesamtgehalts an organischem Filmbildner, besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 66, 18 bis 62, von 26 bis 54 oder von 34 bis 46 Gew.-%. Vorzugsweise ist der vorwiegende Anteil oder sogar mindestens 70 oder mindestens 85 Gew.-% des zugesetzten Anteils an Polyurethan mindestens ein aliphatisches Polyurethan.

[0021] Vorzugsweise enthält der organische Filmbildner bei einigen Ausführungsformen einen Gehalt an Kunstharz in Form von jeweils mindestens einem Polymer, Copolymer, Blockcopolymer oder/und Pfropfcopolymer auf Basis von Polyester im Bereich von 1 bis 40 Gew.-% des Gesamtgehalts an organischem Filmbildner, besonders bevorzugt im Bereich von 8 bis 34, von 12 bis 28 oder von 16 bis 22 Gew.-%.

[0022] Vorzugsweise enthält der organische Filmbildner bei einigen Ausführungsformen einen Gehalt an Kunstharz in Form von jeweils mindestens einem Polymer, Copolymer, Blockcopolymer oder/und Pfropfcopolymer auf Basis von Poly(meth)acrylat, Polyester, Polystyrol oder/und Polyvinyl jeweils im Bereich von 1 bis 40 Gew.-% des Gesamtgehalts an organischem Filmbildner, besonders bevorzugt jeweils im Bereich von 8 bis 34, von 12 bis 28 oder von 16 bis 22 Gew.-%. In vielen Ausführungsformen beträgt der Gehalt an solchen Kunstharzen 0 bis 40 Gew.-% des organischen Filmbildners, bezogen auf Feststoffe einschließlich Wirkstoffen, vor-

zugsweise im Bereich von 1 bis 30, 3 bis 25, 5 bis 20 oder 8 bis 15 Gew.-%. Bezüglich des Poly(meth)acrylats ist hierbei besonders bevorzugt, der wässrigen Zusammensetzung als Polymer vorliegende Polyacrylsäure oder/und Polymethacrylsäure zuzugeben. Auch Copolymer auf Basis von Styrolacrylat oder/und Styrolacrylat-... ist besonders bevorzugt. Vorzugsweise besteht der organische Filmbildner im Wesentlichen oder gänzlich aus Kunstharzen auf Basis von Polyurethan-Polycarbonat oder/und Polyurethan-Polycarbonat-... mit einem Gehalt an Ionomer, Poly(meth)acrylat, Polyester, Polyethylen, Polyphenol, Polystyrol oder/und Polyvinyl, insbesondere mit jeweils mindestens 10 Gew.-% des organischen Filmbildners an Polycarbonat und Polyurethan und mit einem Gehalt an Ionomer, Poly(meth)acrylat, Polyester, Polyethylen, Polyphenol, Polystyrol oder/und Polyvinyl im Bereich von 0 bis 40 Gew.-% des organischen Filmbildners, jeweils bezogen auf Feststoffe einschließlich Wirkstoffen, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 30, 3 bis 25, 5 bis 20 oder 8 bis 15 Gew.-%, wobei vorzugsweise 60 bis 100 Gew.-% des organischen Filmbildners, insbesondere 70 bis 98 oder 80 bis 95 Gew.-%, Kunstharze auf Basis von Copolymeren mit 2, 3, 4 oder/und 5 verschiedenen Bestandteilen (jeder Bestandteil im Sinne dieser Anmeldung hat hierbei einen Anteil am organischen Filmbildner von mindestens 1 Gew.-%, z. B. sind Acrylat, Methacrylat, Polyester, Styrol usw. einzelne Bestandteile) sind.

[0023] Vorzugsweise sind mindestens 90 Gew.-% der Kunstharze – bezogen auf Feststoffe einschließlich Wirkstoffen – solche auf Basis von Polymer/Copolymer/Blockcopolymer/Pfropfcopolymer. Das bedeutet, dass in manchen Fällen gegebenenfalls 0,01 bis 10 Gew.-%, 0,05 bis 5 Gew.-% oder 0,1 bis 2 Gew.-% der Kunstharze in Form von organischen Monomeren oder/und organischen Oligomeren vorliegen können, insbesondere vorwiegend oder nur als organische Oligomere, die dann zu Beginn der Vernetzung Bestandteil der wässrigen Zusammensetzung sind. Vorzugsweise sind/werden organische Monomere oder/und organische Oligomere nicht absichtlich zugesetzt, sondern sind aufgrund von unvollständigen chemischen Reaktionen in mindestens einem Kunstharz, gegebenenfalls in einem kommerziellen Kunstharzprodukt, enthalten.

[0024] Vorzugsweise liegen mindestens 60 Gew.-%, mindestens 75 Gew.-%, mindestens 90 Gew.-% oder 95 bis 99,5 Gew.-% der Kunstharze, die dem organischen Filmbildner bzw. der wässrigen Zusammensetzung zugesetzt werden, als Copolymere vor – bezogen auf Feststoffe einschließlich Wirkstoffen.

[0025] Vorzugsweise liegen mindestens 20 Gew.-% der Kunstharze – bezogen auf Feststoffe einschließlich Wirkstoffen – in Form von Polymer/Copolymer/Blockcopolymer/Pfropfcopolymer auf Basis von Polycarbonat-Polyurethan oder/und entsprechenden Polymeren/Copolymeren/Blockcopolymeren/Pfropfcopolymeren vor, aus denen gegebenenfalls mindestens ein Copolymer/Blockcopolymer/Pfropfcopolymer auf Basis von Polycarbonat-Polyurethan oder/und Polycarbonat-Polyurethan-... mit mindestens einem weiteren Bestandteil wie z. B. Ionomer, Poly(meth)acrylat, Polyester, Polyether oder/und Polystyrol während der Beschichtung, Erwärmung oder/und Trocknung ausgebildet werden kann bzw. ausgebildet worden ist; besonders bevorzugt liegen sie im Bereich von 20 bis 100 Gew.-%, 30 bis 95 Gew.-%, 40 bis 90 Gew.-%, 50 bis 85 Gew.-%, 60 bis 80 Gew.-% oder 65 bis 75 Gew.-% der Kunstharze vor. Vorzugsweise liegt in diesen und weiteren Ausführungsvarianten der Gehalt an Kunstharzen auf Basis von Polyurethan-Polycarbonat oder/und Polyurethan-Polycarbonat-... mit mindestens einem weiteren Bestandteil wie z. B. Ionomer, Poly(meth)acrylat, Polyester, Polyether oder/und Polystyrol im Bereich von 20 bis 99 Gew.-% der Feststoffe einschließlich Wirkstoffen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, besonders bevorzugt im Bereich von 30 bis 98 Gew.-%, 40 bis 96 Gew.-%, 50 bis 92 Gew.-%, 60 bis 88 Gew.-% oder 70 bis 84 Gew.-%. Besonders bevorzugt sind Polycarbonat-Polyurethan-Polyester oder/und Polycarbonat-Polyurethan-Polyester-..., unabhängig davon, welche Anteile wie z. B. Carbonat, Ester oder Urethan hierbei dominieren.

[0026] In manchen Ausführungsformen ist bevorzugt, dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung einen Gehalt an mindestens einem Kunstharz in Form von Polymer/Copolymer/Blockcopolymer/Pfropfcopolymer auf Basis von Polyester-Polyurethan oder/und Polyester-Polyurethan-... mit mindestens einem weiteren Bestandteil wie z. B. Ionomer, Poly(meth)acrylat, Polycarbonat, Polyether oder/und Polystyrol oder/und an entsprechenden Polymeren aufweist, aus denen sich ein Copolymer auf Basis von Polyester-Polyurethan oder/und Polyester-Polyurethan-... mit mindestens einem weiteren Bestandteil wie z. B. Ionomer, Poly(meth)acrylat, Polycarbonat, Polyether oder/und Polystyrol während der Beschichtung, Erwärmung oder/und Trocknung ausbilden kann; besonders bevorzugt liegt dieser Gehalt im Bereich von 10 bis 100 Gew.-%, 20 bis 95 Gew.-%, 30 bis 90 Gew.-%, 40 bis 85 Gew.-%, 50 bis 80 Gew.-% oder 60 bis 70 Gew.-% – bezogen auf Feststoffe einschließlich Wirkstoffen. Vorzugsweise liegt der Gehalt an derartigen Kunstharzen im Bereich von 5 bis 99 Gew.-% der Feststoffe einschließlich Wirkstoffen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 96 Gew.-%, 20 bis 92 Gew.-%, 30 bis 88 Gew.-%, 40 bis 84 Gew.-%, 50 bis 80 Gew.-% oder 60 bis 76 Gew.-%.

[0027] In manchen Ausführungsformen ist bevorzugt, dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung einen

Gehalt an mindestens einem Kunstharz in Form von Polymer/Copolymer/Blockcopolymer/Pfropfcopolymer auf Basis von Polycarbonat-Polyurethan-Poly(meth)acrylat, Polyester-Polyurethan-Poly(meth)acrylat, Polyester-Polyurethan-Polycarbonat, Polyester-Polycarbonat-Polyurethan-Poly(meth)acrylat oder/und an entsprechenden Polymeren aufweist, aus denen sich mindestens eines der entsprechenden Copolymere/Blockcopolymere/Pfropfcopolymere während der Beschichtung, Erwärmung oder/und Trocknung ausbilden kann; besonders bevorzugt liegt dieser Gehalt im Bereich von 10 bis 100 Gew.-%, 20 bis 95 Gew.-%, 30 bis 90 Gew.-%, 40 bis 85 Gew.-%, 50 bis 80 Gew.-% oder 60 bis 70 Gew.-% der Kunstharze – bezogen auf Feststoffe einschließlich Wirkstoffen. Vorzugsweise liegt der Gehalt an derartigen Kunstharzen im Bereich von 5 bis 99 Gew.-% der Feststoffe einschließlich Wirkstoffen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 94 Gew.-%, 20 bis 88 Gew.-%, 30 bis 82 Gew.-%, 40 bis 76 Gew.-% oder 50 bis 70 Gew.-%.

[0028] In manchen Ausführungsformen ist bevorzugt, dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung einen Gehalt an mindestens einem Kunstharz in Form von Polymer/Copolymer/Blockcopolymer/Pfropfcopolymer aufweist, das einen Anteil an Polycarbonat, Polyester oder/und aliphatischem Polyurethan enthält. Dieser Anteil beträgt besonders bevorzugt 10 bis 100 Gew.-%, 20 bis 95 Gew.-%, 30 bis 90 Gew.-%, 40 bis 85 Gew.-%, 50 bis 80 Gew.-% oder 60 bis 70 Gew.-% der Kunstharze – bezogen auf Feststoffe einschließlich Wirkstoffen. Vorzugsweise liegt der Gehalt an derartigen Kunstharzen im Bereich von 10 bis 99 Gew.-% der Feststoffe einschließlich Wirkstoffen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 98 Gew.-%, 30 bis 96 Gew.-%, 40 bis 92 Gew.-%, 50 bis 88 Gew.-%, 60 bis 84 Gew.-% oder 70 bis 80 Gew.-%.

[0029] In manchen Ausführungsformen ist bevorzugt, dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung einen Gehalt an mindestens einem Kunstharz in Form von Polymer/Copolymer/Blockcopolymer/Pfropfcopolymer aufweist, das anionisch oder/und nichtionisch stabilisiert ist. Dieser Anteil beträgt besonders bevorzugt 10 bis 100 Gew.-%, 20 bis 95 Gew.-%, 30 bis 90 Gew.-%, 40 bis 85 Gew.-%, 50 bis 80 Gew.-% oder 60 bis 70 Gew.-% der Kunstharze – bezogen auf Feststoffe einschließlich Wirkstoffen. Vorzugsweise liegt der Gehalt an derartigen Kunstharzen im Bereich von 10 bis 99 Gew.-% der Feststoffe einschließlich Wirkstoffen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 98 Gew.-%, 30 bis 96 Gew.-%, 40 bis 92 Gew.-%, 50 bis 88 Gew.-%, 60 bis 84 Gew.-% oder 70 bis 80 Gew.-%.

[0030] Darüber hinaus kann es in manchen Ausführungsformen bevorzugt sein, dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung einen Gehalt an mindestens einem Kunstharz in Form von Polymer/Copolymer/Blockcopolymer/Pfropfcopolymer aufweist auf Basis von Ionomer, Poly(meth)acrylat oder/und Polystyrol wie z. B. Polyethylenacrylat, jedoch ohne hierbei einen gegebenenfalls enthaltenen Anteil an Poly(meth)acrylat mit Polycarbonat, mit Polyester oder/und mit Polyurethan zu berücksichtigen. Der Gehalt an derartigem Kunstharz beträgt besonders bevorzugt 3 bis 30 Gew.-%, 5 bis 25 Gew.-%, 8 bis 22 Gew.-%, 10 bis 20 Gew.-% oder 12 bis 18 Gew.-% der Kunstharze – bezogen auf Feststoffe einschließlich Wirkstoffen. Vorzugsweise liegt der Gehalt an derartigen Kunstharzen im Bereich von 1 bis 30 Gew.-% der Feststoffe einschließlich Wirkstoffen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 25 Gew.-%, 3 bis 20 Gew.-%, 4 bis 20 Gew.-%, 5 bis 18 Gew.-%, 8 bis 16 Gew.-% oder 10 bis 14 Gew.-%.

[0031] Darüber hinaus kann in manchen Ausführungsformen auch ein anderes, oben nicht genanntes Polymer/Copolymer/Blockcopolymer/Pfropfcopolymer mit einem Gehalt bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-%, 1 bis 16 Gew.-%, 3 bis 12 Gew.-% oder 5 bis 9 Gew.-% der Kunstharze bezogen auf Feststoffe einschließlich Wirkstoffen enthalten sein. Vorzugsweise liegt der Gehalt an derartigen Kunstharzen im Bereich von 0,5 bis 20 Gew.-% der Feststoffe einschließlich Wirkstoffen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 15, 2 bis 13, 3 bis 11, 4 bis 9 oder 5 bis 8 Gew.-%.

[0032] Ferner kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung in manchen Ausführungsformen auch mindestens ein Poly(meth)acrylat oder/und mindestens ein Poly(meth)acrylat enthaltendes Copolymer/Blockcopolymer/Pfropfcopolymer besonders bevorzugt mit einem Gehalt von 10 bis 100 Gew.-%, 20 bis 95 Gew.-%, 30 bis 90 Gew.-%, 40 bis 85 Gew.-%, 50 bis 80 Gew.-% oder 60 bis 70 Gew.-% der Kunstharze bezogen auf Feststoffe einschließlich Wirkstoffen enthalten. Vorzugsweise liegt der Gehalt an derartigen Kunstharzen im Bereich von 5 bis 99 Gew.-% der Feststoffe einschließlich Wirkstoffen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 95 Gew.-%, 20 bis 90 Gew.-%, 30 bis 80 Gew.-%, 40 bis 70 Gew.-% oder 50 bis 60 Gew.-%.

[0033] Ganz besonders bevorzugt ist ein Gehalt an mindestens einem Kunstharz auf Basis von Poly(meth)acrylat oder/und Ethylen-Acrylsäure (Ionomer) mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 60 bis 95°C

oder/und mindestens ein Kunstharz mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 20 bis 160°C, insbesondere im Bereich von 60 bis 120°C.

[0034] Die Ionomere sind üblicherweise organische polymere Substanzen bzw. Gemische mit diesen, die ionische Plätze aufweisen, die wenigstens teilweise mit Gegenionen reagiert wurden oder/und die teilweise während der Vernetzung z. B. im Trockenfilm und gegebenenfalls vielleicht sogar später im Trockenfilm. Als Ionen kommen insbesondere Ionen von Ammonium, Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Aluminum, Eisen, Mangan, Titan, Zink oder/und Zirkonium in Betracht. Die Ionomere können als Rohstoffe oder/und als vernetzte organische nichtionische Einheiten und vielfach auch einen meist kleinen Gehalt an Ionen enthaltenden Einheiten aufweisen, wobei sich diese Einheiten wiederholen. Oft machen diese ionischen Gruppen weniger als 30 Gew.-% oder sogar weniger als 15 Gew.-% der Ionomere aus. Die ionomeren polymeren Substanzen unterscheiden sich deutlich von Wachsen.

[0035] Die Ionomere können insbesondere ausgewählt sein aus polymeren Materialien und Gemischen mit diesen, die vorwiegend (Meth)acrylsäurecopolymer, Maleinsäureanhydridcopolymer oder/und Naphthalinsäurecopolymer mit einem Anteil auf Basis von Ethylen oder/und Propylen oder/und die entsprechenden Polymere, Blockcopolymere oder/und Pfpfocopolymere enthalten. Diese können auch einen Gehalt an polymerer Substanz auf Basis von Styrol, Butadien, Urethan, Fumarinsäure oder/und Sulfonsäure aufweisen. Teilweise können sie auch einen kleinen Anteil an Gruppen von Acrylat, Butyl, Ethyl, Isobuthyl, Ethyl, Methyl, Propyl oder/und Vinyl, einen kleinen Gehalt an Monomeren oder/und Oligomeren, einen kleinen Gehalt an mindestens eine Verbindung auf Basis von Amin oder/und einen kleinen Gehalt an Estern) oder/und Salz(en) mindestens einer der copolymeren organischen Verbindungen enthalten. Sie können in Wasser vorzugsweise bei pH-Werten im Bereich von 6,5 bis 10,5 vorliegen.

[0036] Vorzugsweise ist der organische Filmbildner mindestens ein Polymer/Copolymer/Blockcopolymer/Pfpfocopolymer, das einen Gehalt insbesondere an mindestens einem Kunstharz auf Basis von Poly(meth)acrylat wie z. B. Butylacrylat, Poly(meth)acrylat, Polyester, Polyethylen oder/und Polystyrol enthält, aus dem während oder/und nach der Abgabe von Wasser und gegebenenfalls von anderen flüchtigen Bestandteilen ein organischer Film ausgebildet werden kann. Der hiermit ausgebildete organische Film kann insbesondere neben mindestens einem Kunstharz auf Basis von Polycarbonat auch mindestens ein Kunstharz auf Basis von Poly(meth)acrylat, Polyester, Polyethylen, Polystyrol oder/und Polyurethan enthalten. Der organische Filmbildner enthält vorzugsweise einen Gehalt an Kunstharz in Form von jeweils mindestens einem Polymer, Copolymer, Blockcopolymer oder/und Pfpfocopolymer auf Basis von (Meth)acrylat, Ethylen(meth)acrylat oder/und Styrol(meth)acrylat.

[0037] Der organische Filmbildner enthält vorzugsweise zum überwiegenden Anteil der enthaltenen Kunstharze oder sogar in allen Kunstharzen solche, die Carboxyl-Gruppen aufweisen. Die Carboxyl-Gruppen lassen sich gegebenenfalls u. a. durch Ammoniak, Amine – insbesondere Alkanolamine – oder/und Alkalimetallverbindungen neutralisieren und zu einer wässrigen Lösung mit einem gut wasserverdünnbaren Kunstharz umsetzen, das gegebenenfalls vor dieser Umsetzung unter normalen Bedingungen nicht wasserlöslich war. Die Neutralisation der COOH-Gruppen ist eine anionische Stabilisierung. Zusätzlich kann es förderlich sein, dass außerdem mindestens ein Emulgator oder/und mindestens ein Schutzkolloid (als Additive im Sinne dieser Anmeldung) zur Stabilisierung der Dispersion des Kunstharzes, des organischen Filmbildners oder/und der wässrigen Zusammensetzung zugegeben werden.

[0038] Die Säuregruppen des Kunstharzes können mit Ammoniak, mit Aminen - insbesondere Alkanolaminen – wie z. B. Morpholin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin oder Triethanolamin – oder/und mit Alkalimetallverbindungen wie z. B. Natriumhydroxid neutralisiert werden oder/und sein.

[0039] Je nach den gewünschten Schichteigenschaften der erfindungsgemäßen Beschichtung können hierbei im organischen Filmbildner Kombinationen z. B. aus Polycarbonat, Polyester, Polyether, Poly(meth)acrylat oder/und Polyurethan ausgewählt werden, die eine entsprechende Haftung zum Substrat, Flexibilität und Umformbarkeit der Trockenfilme ermöglicht.

[0040] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der organische Filmbildner in der Form einer Lösung, Dispersion, Emulsion, Mikroemulsion oder/und Suspension vorliegen. Der Begriff Dispersion umfaßt dabei auch die Unterbegriffe Emulsion, Mikroemulsion und Suspension. Der organische Filmbildner ist vorzugsweise ein Kunstharzgemisch oder/und enthält vorzugsweise mindestens ein Mischpolymerisat (= Copolymer/Blockcopolymer/Pfpfocopolymer), das einen Gehalt an Kunstharz auf Basis von (Meth)acrylat, Epoxid, Harnstoff-Formaldehyd, Melamin-Formaldehyd, (Meth)acrylat, Phenol, Polyacrylsäure, Polyether, Polyethylen, Po-

lyethylenimin, Polystyrol, Polyvinyl oder/und Polyvinylphenol enthält. Hierbei kann es sich um ein kationisch, anionisch oder/und sterisch stabilisiertes Kunstharz oder/und deren Lösung/Dispersion handeln.

[0041] Vorzugsweise ist der organische Filmbildner ein Kunstharzgemisch oder/und ein Mischpolymerisat (= Polymerisat vorwiegend, weitgehend oder gänzlich auf Basis von Copolymer, Blockcopolymer oder/und Pfropfcopolymer), das einen Gehalt an Kunstharz auf Basis Acrylat, Epoxid, Ethylen, Harnstoff-Formaldehyd, Phenol, Polyester, Polyurethan oder/und Styrol enthält, aus dem während bzw. nach der Abgabe von Wasser und anderen flüchtigen Bestandteilen ein organischer Film ausgebildet wird. Der organische Filmbildner kann ein Kunstharz auf der Basis von Epoxid, Phenol, Polyacrylsäure, Polyethylenimin, Polyurethan, Polyvinylphenol oder/und deren Derivaten enthalten, insbesondere zumindest teilweise in Form von Copolymeren.

[0042] Ganz besonders bevorzugt enthält der organische Filmbildner mindestens ein Kunstharz auf Basis Acrylat oder auf Basis Ethylen-Acrylsäure mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 60 bis 95°C oder/und mindestens ein Kunstharz mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 20 bis 160°C, insbesondere im Bereich von 60 bis 120°C.

[0043] Die Säurezahl des Kunstharzes/Kunstharzgemisches kann vorzugsweise im Bereich von 8 bis 140 liegen, besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 100, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 12 bis 80. In einem hohen Bereich der Säurezahl ist es üblicherweise nicht notwendig, einen Filmbildner kationisch, anionisch oder/und sterisch zu stabilisieren. Bei einer geringen Säurezahl ist jedoch eine solche Stabilisierung meistens notwendig. Dann ist es vorteilhaft, bereits stabilisierte Kunstharze bzw. deren Gemische einzusetzen.

[0044] Das Molekulargewicht der Kunstharze kann im Bereich von mindestens 1.000 u liegen, vorzugsweise im Bereich von 5.000 bis 250.000 u, besonders bevorzugt im Bereich von 20.000 bis 200.000 u.

[0045] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der pH-Wert der wässrigen Zusammensetzung des organischen Filmbildners ohne Zugabe weiterer Verbindungen vorzugsweise im Bereich von 6,5 bis 11 liegen, besonders bevorzugt im Bereich von 7 bis 10,5, von 7,5 bis 10 oder von 8 bis 9,5. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Kunstharze oft bereits beim Kunstharzhersteller z. B. während der Polymerisation neutralisiert wurden. Vorzugsweise liegt der pH-Wert des organischen Filmbildners in einer wässrigen Zubereitung ohne Zugabe weiterer Verbindungen im Bereich von 1 bis 12. Falls der pH-Wert des organischen Filmbildners oder/und der wässrigen Zusammensetzung beim Zubereiten der wässrigen Zusammensetzung auf Werte außerhalb von 6,5 bis 11 kommen sollte, empfiehlt es sich, ihn durch einen geeigneten Zusatz wieder in den pH-Wertbereich von 6,5 bis 11 oder sogar in einen noch engeren Arbeitsbereich innerhalb dieses einzustellen, jedoch vorzugsweise nur durch Zusatz von mindestens einer basischen Substanz, da durch Zusatz einer Säure oder/und sauren Substanz eine ungewünschte Salzbildung auftreten kann. Falls der pH-Wert aufgrund der Lagerung der Kunstharze bzw. der Gemische abgefallen sein sollte, kann es hilfreich sein, den pH-Wert insbesondere der ansonsten einsatzbereiten wässrigen Zusammensetzung z. B. durch Zugabe von Natronlage wieder in einen alkalischeren Bereich zu bringen.

[0046] Der organische Filmbildner enthält vorzugsweise nur Kunstharz(e), die Carboxyl-Gruppen aufweisen. Die Carboxyl-Gruppen lassen sich u. a. durch Ammoniak, Amine – insbesondere Alkanolamine – oder/und Alkalimetallverbindungen neutralisieren und zu einer wässrigen Lösung mit einem gut wasserverdünnbaren Kunstharz umsetzen, das vorher unter Normalbedingungen nicht wasserlöslich ist. Zur Vernetzung der Carboxyl-gruppen-haltigen Kunstharze wird vorteilhafterweise mindestens ein Vernetzer zur chemischen Vernetzung zugegeben.

[0047] Der organische Filmbildner enthält vorzugsweise nur Kunstharz(e), die frei oder im Wesentlichen frei von Halogenen wie z. B. Chlor oder/und Fluor sind. Der organische Filmbildner enthält kein PTFE. Denn es soll eine mangelnde Lackierbarkeit (Überlackierbarkeit) vermieden werden. Falls ein Gehalt an Chlor oder/und Fluor in die wässrige Zusammensetzung eingebracht werden soll, ist es vorzugsweise nur ein vergleichsweise geringer Gehalt oder/und geschieht dies vorzugsweise nur oder im Wesentlichen nur über den Zusatz von mindestens einem entsprechenden Silane oder/und mindestens einem entsprechenden Silanol/Siloxan/Poly-siloxan.

[0048] Viele Kunstharze sind aufgrund Ihrer physikalischen Eigenschaften in die Gruppen der Elastomere bzw. Thermoplaste einzuordnen. Wenn der applizierte Naßfilm während der aus anwendungstechnischen Gründen oft geringen Trocknung – oft im Bereich von 40 bis 120°C PMT und oft in einer Zeit im Bereich von 1 bis 10 Sekunden – durch Strukturveränderung nicht im Wesentlichen zu Duroplasten (Duromeren) umgewandelt wird und wenn der getrocknete Schutzfilm deswegen im Wesentlichen die Eigenschaften der Elastomere

oder/und der Thermoplaste behält, so kann dieser Schutzfilm für die geplante Anwendung unter Umständen wenig geeignet sein. Es wurde festgestellt, dass besonders hochwertige Eigenschaften der getrockneten Beschichtungen eher von polymeren Beschichtungen erreicht werden, deren Kunstharze sich bei und nach der Trocknung, bei der eine Vernetzung mit dem Vernetzer erfolgt, und gegebenenfalls auch nach einer Aushärtung vorwiegend oder im Wesentlichen als Duroplaste verhalten.

[0049] Viele Kunstharzsysteme liegen allgemein in wässrigen Zusammensetzungen vor ihrer Applikation und vor einer thermischen oder/und einer chemisch-thermischen Trocknung als Elastomere oder/und als Thermoplaste vor. Während der thermischen Trocknung, die im Allgemeinen eine Mindesttemperatur von 100°C PMT und eine längere Verweilzeit benötigt, werden durch die Vernetzung mit geeigneten Vernetzern durch Strukturveränderung der Moleküle z. B. aus den Elastomeren oder Thermoplasten nach vollständiger Vernetzung Duroplaste. Hierbei kann die Temperatur desto niedriger sein, je länger die Verweilzeit zur vollständigen Vernetzung ist.

[0050] Aufgrund der oftmals nicht zur Verfügung stehenden ausreichenden Trocknungstemperaturen bzw. Verweilzeiten im Trockner, die zu strukturverändernden chemischen Reaktionen mit den entsprechenden Vernetzern günstig oder notwendig sind, um Formulierungskomponenten mit thermoplastischen bzw. elastomeren Eigenschaften in Schutzfilme mit duromeren Eigenschaften zu verwandeln, hat es sich besonders vorteilhaft erwiesen, Zubereitungen einzusetzen, die in der flüssigen Form vor der Applikation und Trocknung bereits Komponenten mit duroplastischen oder vorwiegend duroplastischen Eigenschaften enthalten. Dadurch werden schon bei vergleichsweise niedrigen Trocknungstemperaturen – relativ unabhängig von den erreichbaren Trocknungsbedingungen – polymere Beschichtungen erzeugt, die in der Regel neben einer ausgezeichneten Korrosionsbeständigkeit (geprüft in diversen Klimata) eine gute Überlackierbarkeit mit einer Vielzahl von diversen Lacksystemen, eine ausgezeichnete Blockfestigkeit bei Temperaturen über 50°C der beschichteten und aneinander grenzenden Substratoberflächen wie bei einem Coil, eine gute Beständigkeit gegen Säuren und Laugen, eine gute Vergilbungsresistenz gegen erhöhte Temperaturen, eine ausgezeichnete Resistenz gegen mechanische Belastung während der Weiterverarbeitung der beschichteten Substratoberflächen wie z. B. Umformen, Rollforming, Tiefziehen und Abkanten und eine ausgezeichnete Resistenz gegen Außenbewitterung in diversen Klimata zeigen.

[0051] Vorzugsweise enthält der organische Filmbildner jeweils mindestens einen ionisch stabilisierten oder/und nicht-ionisch stabilisierten Duroplast, der insbesondere als Polymer oder/und als Copolymer vorliegen kann, wie z. B. reines Polyurethan, Polyester-Polyurethan, Polycarbonat-Polyurethan oder/und Polycarbonat-Polyurethan-.... Diese Duroplaste können insbesondere 10 bis 100 Gew.-% des organischen Filmbildners ausmachen, vorzugsweise 50 bis 98 Gew.-% oder 70 bis 90 Gew.-%. Darüber hinaus kann der organische Filmbildner auch ein oder mehrere ionisch oder/und nicht-ionisch stabilisierte Thermoplaste insbesondere in einem Anteil der Thermoplaste am organischen Filmbildner im Bereich von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise in einem Anteil der Thermoplaste am organischen Filmbildner im Bereich von 5 bis 35 Gew.-%, enthalten. Ferner kann der organische Filmbildner auch ein oder mehrere Mischpolymerisate, insbesondere Copolymere, aus mindestens einem Thermoplast und aus mindestens einem Duroplast insbesondere in einem Anteil im Bereich von 1 bis 50 Gew.-% enthalten, vorzugsweise in einem Anteil im Bereich von 5 bis 35 Gew.-%.

[0052] Das mindestens eine Filmbildungshilfsmittel, das in Form von mindestens einem langkettigen Alkohol zugegeben wird bzw. zugegeben ist, dient zur Verbesserung der Filmbildung insbesondere während der Trocknung. Aus dem organischen Filmbildner wird zusammen mit mindestens einem langkettigen Alkohol insbesondere während oder/und nach der Abgabe von Wasser und anderen flüchtigen Bestandteilen ein weitgehend oder gänzlich homogener organischer Film durch Verfilmen ausgebildet. Zur besseren Filmbildung der polymeren Partikel der wässrigen Zusammensetzung während der Trocknung kann, insbesondere als temporärer Weichmacher der Polymerpartikel, mindestens ein langkettiger Alkohol, vorzugsweise ein Butandiol, insbesondere auf Basis von Triäthylenglykol oder Tripropylenglykol, dienen.

[0053] Der Gehalt an mindestens einem Filmbildungshilfsmittel kann in der wässrigen Zusammensetzung – insbesondere im Bad – vorzugsweise 0,01 bis 50 g/L bezogen auf Feststoffe einschließlich Wirkstoffen, besonders bevorzugt 0,08 bis 35 g/L, ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 25 g/L, 0,3 bis 20 g/L oder 0,5 bis 16 g/L, insbesondere 1 bis 12 g/L, 2 bis 10 g/L, 3 bis 8 g/L oder 4 bis 6 g/L betragen. Das Gewichtsverhältnis der Gehalte an organischem Filmbildner zu Gehalten an Filmbildungshilfsmitteln in der wässrigen Zusammensetzung – insbesondere im Bad – kann in weiten Bereichen schwanken; insbesondere kann es bei $\leq (100:0,1)$ liegen. Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis im Bereich von 100:10 bis 100:0,2, von 100:5 bis 100:0,4 oder von 100:2,5 bis 100:0,6, besonders bevorzugt im Bereich von 100:2 bis 100:0,75, von 100:1,6 bis 100:0,9 oder von 100:1,4 bis 100:1.

[0054] Unter Verfilmen wird eine Filmbildung aus einem Material mit hohem organischen Anteil wie einer Polymerdispersion verstanden, bei der vor allem Polymerteilchen vorzugsweise bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur in einen einheitlichen Film übergehen. Dabei wird oft von Verschmelzen der vergleichsweise großen Polymerteilchen gesprochen. Hierbei erfolgt die Verfilmung aus einem wässrigen Medium bei der Trocknung und gegebenenfalls unter Plastifizierung der Polymerteilchen durch die verbleibenden Filmbildungshilfsmittel. Die Filmbildung läßt sich durch den Einsatz weichen Kunstharzes (Pendelhärte nach König bei Raumtemperatur nach DIN EN ISO 1522 gemessen bei weniger als 30 s) oder/und durch Zusatz von Substanzen, die als temporäre Weichmacher wirken (= Filmbildungshilfsmittel), ermöglichen oder/und verbessern. Filmbildungshilfsmittel wirken als spezifische Lösemittel, die die Oberfläche der Polymerteilchen erweichen und so deren geometrische Veränderung durch Verschmelzung der organischen Partikel miteinander ermöglichen, aber insbesondere nicht kurzflüchtig sind und insbesondere vorwiegend nach dem Abdampfen des Wassers abdampfen und vorzugsweise nicht dauerhaft im Film verbleiben. Der entstehende Film ist hierbei oft porenfrei oder im Wesentlichen porenfrei und kann nicht aufgelöste bzw. nicht auflösbare Partikel wie z. B. anorganische Partikel einschließen. Hierbei ist vorteilhaft, wenn diese Weichmacher einerseits ausreichend lange in der wässrigen Zusammensetzung bleiben, um sich auf die Polymerteilchen lange auswirken zu können, und danach verdampfen und somit aus dem Film entweichen. Bei einer geeigneten Filmbildung wird ein transparenter Film ausgebildet, jedoch kein milchig-weißer oder gar pulveriger Film, was ein Anzeichen für eine gestörte Filmbildung ist. Für die möglichst perfekte Filmbildung hat die Temperatur des auf einer Oberfläche applizierten Naßfilms über der Mindestfilmbildungstemperatur (MFT) zu liegen. Denn nur dann sind die Polymerteilchen weich genug, um zu koaleszieren. Hierbei ist es besonders vorteilhaft, wenn die Filmbildungshilfsmittel als temporäre Weichmacher den pH-Wert der wässrigen Zusammensetzung nicht oder nahezu nicht verändern.

[0055] Die Auswahl der geeigneten Filmbildungshilfsmittel ist dabei nicht einfach, wobei oft ein Gemisch aus mindestens zwei Filmbildungshilfsmitteln erforderlich ist. Vorzugsweise weisen die Filmbildungshilfsmittel einen Siedepunkt bei 760 mm Hg im Bereich von 140 bis 400°C auf, insbesondere im Bereich von 150 bis 340°C, von 160 bis 310°C oder von 170 bis 280°C, oder/und eine Verdunstungszahl bei Ether = 1 im Bereich von 100 bis 5000, insbesondere im Bereich von 120 bis 4000, von 135 bis 2800 oder von 150 bis 1600. Insbesondere vorteilhaft als Filmbildungshilfsmittel sind sogenannte langkettige Alkohole, vorzugsweise solche mit 4 bis 16 C-Atomen, besonders bevorzugt mit 6 bis 12 C-Atomen. Dies sind vorzugsweise solche wie jeweils mindestens ein Butandiol, ein Butylglykol, ein Butyldiglykol, ein Ethylenglykolether wie Ethylenglykolmonobutylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylglykolpropylether, Ethylenglykolhexylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolethylether, Diethylenglykolbutylether, Diethylenglykolhexylether oder/und jeweils mindestens ein Polypropylenglykolether wie Propylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Tripropylenglykolmonomethylether, Propylenglykolmonobutylether, Dipropylenglykolmonobutylether, Tripropylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonopropylether, Dipropylenglykolmonopropylether, Tripropylenglykolmonopropylether oder/und Propylenglykolphenylether.

[0056] Im Unterschied zum Verfilmen, das bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen wie z. B. bei Temperaturen im Bereich ab etwa 5°C erfolgen kann, werden für chemisch oder chemisch-thermisch vernetzende organische Beschichtungen üblicherweise Temperaturen von mindestens 50°C zur Vernetzung benötigt. Vorzugsweise werden Filmbildungshilfsmittel ausgewählt und in einer Menge zugesetzt, so dass die Zusammensetzung vorzugsweise bei Temperaturen größer 120°C verfilmt, besonders bevorzugt größer 100°C, größer 80°C oder größer 60°C, insbesondere größer 40°C, größer 20°C, größer 10°C oder größer 5°C. Entsprechend ist es bevorzugt, dass die Mindestfilmbildungstemperatur der Kunstharze einschließlich Filmbildungshilfsmittel bei Temperaturen größer 120°C verfilmt, besonders bevorzugt größer 100°C, größer 80°C oder größer 60°C, insbesondere größer 40°C, größer 20°C, größer 10°C oder größer 5°C liegt. Die anschließende Trocknung findet vorzugsweise bei leicht höheren (mindestens 10, 15 oder 20°C) oder deutlich höheren (mindestens 30, 50, 70, 90 oder 110°C) Temperaturen als der Mindestfilmbildungstemperatur der Kunstharze einschließlich Filmbildungshilfsmittel statt. Bei der Trocknung entweichen Wasser und gegebenenfalls enthaltene organische Lösemittel. Dabei setzt üblicherweise die Filmbildung ein, bei der die organischen Substanzen, gegebenenfalls in partikulärer Form, sich dichter aneinander lagern können, durch die höhere Temperatur weicher werden und einen geschlossenen Film ausbilden können. Besonders bevorzugt ist, dass das Verfilmen zu einem wesentlichen Anteil bereits bei Raumtemperatur erfolgt.

[0057] Als der mindestens eine Vernetzer können vorzugsweise eingesetzt werden: Anorganische Vernetzer wie z. B. Ammonium-Zirkoniumcarbonat, metallorganische Vernetzer wie z. B. auf Basis von Organotitanat, auf Basis von Organozirkonat, organische Vernetzer wie z. B. Adipindihydrazid, auf Basis von Aziridin wie z. B. polyfunktionales Polyaziridin, auf Basis einer Azoverbindung, auf Basis von Diamin, auf Basis von Diimid wie z. B. multifunktionelle Polycarbodiimide, auf Basis von Formaldehyd wie z. B. Harnstoff-Formaldehyd oder/und Melamin-Formaldehyd, auf Basis von Imidazol wie z. B. 2-ethyl-4-methylimidazol, auf Basis von Isocyanat,

auf Basis von Isocyanurat, auf Basis von Melamin wie z. B. Methoxymethyl-Methylol-Melamin oder/und Hexamethoxymethyl-Melamin, auf Basis von Peroxid, auf Basis von Triazin wie z. B. Tris-(Alkoxycarbonylamino)-Triazin oder/und auf Basis von Triazol.

[0058] Die erfindungsgemäße wässrige Zusammensetzung zum Beschichten kann mindestens ein Vernetzer insbesondere auf Basis einer basischen Verbindung enthalten, um die Resistenz gegen angreifende Medien wie Chemikalien und Witterungseinflüsse sowie gegen mechanische Beanspruchungen zu bewirken und um die Farbstabilität insbesondere bei Aluminium und Aluminium-haltigen Oberflächen bei hoher Luftfeuchtigkeit bzw. Feuchtraumbeanspruchung zu sichern und das Darkening zu vermeiden. Vorteilhaft sind vor allem Vernetzungsmittel auf Basis von Titan, Hafnium oder/und Zirkonium bzw. solche auf Basis von Carbonat oder Ammoniumcarbonat, vor allem auf Basis von Titan oder/und Zirkonium; sie sind vorzugsweise in einem Gehalt im Bereich von 0,1 bis 30 g/L bezogen auf Feststoffe einschließlich Wirkstoffen und besonders bevorzugt in einem Gehalt im Bereich von 1 bis 10 g/L in der wässrigen Zusammensetzung enthalten bzw. vorzugsweise in einem Gehalt im Bereich von 0,01 bis 3 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 1 Gew.-Teilen, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 0,6 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Wasser. Vorzugsweise enthält die wässrige Zusammensetzung mindestens einen anorganischen Vernetzer auf Basis einer Bor enthaltenden Verbindung, einer basischen Verbindung, vorzugsweise mindestens eines auf Basis von Titan, Hafnium oder/und Zirkonium bzw. auf Basis von Carbonat oder Ammoniumcarbonat.

[0059] Der mindestens eine anorganische Vernetzer der wässrigen Zusammensetzung kann vorzugsweise ausgewählt sein aus mindestens einer Verbindung auf Basis von Aluminium, Hafnium, Titan, Vanadium, Zink oder/und Zirkonium. Er kann insbesondere geeignet sein, um mindestens eines der in der Zusammensetzung der Beschichtung enthaltenen Kunstharze mindestens teilweise zu vernetzen oder/und mit mindestens einem der enthaltenen Kunstharze chemisch reagieren zu lassen. Die Vernetzung einschließlich der chemischen Reaktion kann insbesondere chemisch oder/und chemisch-thermisch erfolgen. Chelate sind jedoch keine Vernetzer im Sinne dieser Anmeldung. Der anorganische Vernetzer wirkt insbesondere zwischen Gruppen wie den OH-Gruppen des anorganischen Vernetzers und Gruppen wie den COOH-Gruppen der Kunstharze vernetzend. Der mindestens eine anorganische Vernetzer kann auch oft als Reaktionskatalysator oder/und teilweise korrosionsinhibierend wirken. Er kann helfen, die Resistenz gegen angreifende Medien wie Chemikalien und Witterungseinflüsse sowie gegen mechanische Beanspruchungen zu verbessern, die Farbstabilität insbesondere bei Aluminium und Aluminium-haltigen Oberflächen bei hoher Luftfeuchtigkeit bzw. Feuchtraumbeanspruchung zu verbessern oder zu sichern und das Darkening, das Dunkler-werden einer transparenten Beschichtung, zu vermeiden oder deutlich zu verringern. Er kann in manchen Ausführungsvarianten geeignet sein, um in der im Wesentlichen neutralen oder/und alkalischen wässrigen Zusammensetzung stabil und lagerstabil vorzuliegen, um hierin dauerhaft homogen verteilt und dispergiert zu bleiben oder/und um bei Temperaturen z. B. etwa unterhalb von 40 oder 45°C kaum oder nicht reaktiv und somit lagerstabil zu bleiben, aber z. B. etwa oberhalb von 45 oder 50°C die gewünschte Reaktion mit den Kunstharzen zu ermöglichen.

[0060] Beispielsweise können derartige anorganische Vernetzer einschließlich anorganisch-organischen Vernetzern solche auf Basis von Acetaten, Ammoniumhydroxiden, Ammoniumcarbonaten, Ammoniumcarboxylaten, Carbonsäuren, Carbonsäurederivaten Halogeniden, Hydroxyhalogeniden, Orthosulfaten, Oxyhalogeniden oder/und Propionaten sein, insbesondere deren Ammonium-, Kalium- und Natriumsalze, besonders bevorzugt Ammoniumzirkoniumcarbonat, Ammoniumzirkoniumcarbonat, Ammoniumzirkoniumlactat, Ammoniumzirkoniumacetat, Zirkoniumacetat, Zirkoniumpropionat, Zirkoniumsulfat, Zirkoniumnitrat, Zirkoniumhydroxychlorid, Zirkoniumoxychlorid, Zirkoniumphosphat, Zirkoniumalkalicarbonate wie z. B. Zirkoniumkaliumcarbonat, Zirkoniumammoniumfluorid, Zirkoniumgluconat, Zirkoniumoxid, Zirkoniumtartrat oder/und entsprechende Verbindungen von Aluminium, Hafnium, Titan, Vanadium, Zink oder mehreren der hier genannten oder/und mit weiteren, hier nicht genannten Kationen wie z. B. Ammoniumzinkcarbonat, Titanammoniumoxalat oder/und Titanammoniumcarbonat. Chelate gehören jedoch nicht zu den anorganischen Vernetzern. Vorzugsweise weist mindestens ein anorganischer Vernetzer in Wasser bei der entsprechenden Konzentration einen pH-Wert im Bereich von 5 bis 10 auf. Der mindestens eine anorganische Vernetzer gegebenenfalls einschließlich anorganischorganischen Vernetzern ist in der wässrigen Zusammensetzung – insbesondere im Bad – vorzugsweise in einem Gehalt im Bereich von 0,01 bis 100 g/L enthalten, besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 80 g/L, 0,15 bis 60 g/L, 0,2 bis 45 g/L, 0,25 bis 35 g/L, 0,3 bis 30 g/L, 0,35 bis 25 g/L oder 0,4 bis 20 g/L, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 18 g/L, 0,6 bis 16 g/L, 0,7 bis 14 g/L, 0,8 bis 12 g/L, 0,9 bis 10 g/L, 1 bis 8 g/L, 1,5 bis 6 g/L oder 2 bis 4 g/L. Vorzugsweise liegt der Gehalt an anorganischen Vernetzern gegebenenfalls einschließlich anorganisch-organischen Vernetzern im Bereich von 0,01 bis 20 Gew.-% der Feststoffe einschließlich Wirkstoffen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 18, 0,5 bis 16, 1 bis 14, 1,5 bis 12, 2 bis 10, 3 bis 8 oder 4 bis 6 Gew.-%. Der Gehalt des mindestens einen anorganischen Vernetzers in der wässrigen Zusammensetzung ist jedoch unter anderem wesentlich von der

Art der Beschichtungsanlage, ihrer Geschwindigkeit und insbesondere von der gewünschten Trockenfilmdicke der herzustellenden Beschichtung abhängig. Eine Kombination von mindestens zwei anorganischen Vernetzern kann insbesondere in den Ausführungsvarianten interessant sein, wenn eine gezielte Einstellung der Eigenschaften der Beschichtung erfolgen soll oder um ein schwereres, gut analysierbares zweites Kation einzubringen, dessen Gehalt sich gut analysieren lässt und damit die Schichtdicke zu erfassen lässt.

[0061] Das Gewichtsverhältnis der Gehalte an organischem Filmbildner zu Gehalten an anorganischem Vernetzer gegebenenfalls einschließlich anorganischorganischen Vernetzern in der wässrigen Zusammensetzung – insbesondere im Bad – kann in weiten Bereichen schwanken; insbesondere kann es bei $\leq (100:0,3)$ liegen. Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis im Bereich von 100:10 bis 100:0,4, von 100:5 bis 100:0,5 oder von 100:2,5 bis 100:0,6, besonders bevorzugt im Bereich von 100:2 bis 100:0,75, von 100:1,6 bis 100:0,9 oder von 100:1,4 bis 100:1.

[0062] In Abhängigkeit von den Trocknungs- bzw. Vernetzungstemperaturen können bestimmte anorganische oder/und organische Vernetzer ausgewählt werden. Als Vernetzer kann je nach anzuwendender Trocknungs- bzw. Vernetzungstemperatur beispielsweise mindestens ein vorzugsweise polyfunktionelles Aziridin (z. B. im Bereich von 40 bis 250°C wirksam), mindestens ein Carbodiimid wie z. B. mindestens ein Polycarbodiimid (z. B. im Bereich von 80 bis 250°C), mindestens ein vorzugsweise geblocktes Isocyanat (z. B. im Bereich von 80 bis 250°C), mindestens ein Melamin-Formaldehyd (z. B. im Bereich von 120 bis 250°C), mindestens ein Triazin (z. B. im Bereich von 100 bis 250°C) oder/und mindestens ein Diamin (z. B. im Bereich von 60 bis 250°C) eingesetzt werden. Ein geblocktes Isocyanat kann jedoch nachteilig sein, wenn dadurch die Reaktion extrem langsam abläuft und für die Niedrigtemperaturtrocknung von Bandbehandlungen aus diesem Grund ungeeignet ist.

[0063] Ein Vernetzer auf Basis von Triazin weist im Vergleich zu einem Vernetzer auf Basis von Melamin den Vorteil auf, während der thermischen Reaktion (Trocknung, Vernetzung) kein Formaldehyd abzuspalten.

[0064] Der Zusatz eines anorganischen Vernetzers empfiehlt sich insbesondere bei Zink-haltigen metallischen Oberflächen, vor allem, wenn Oberflächen von EZ (elektrolytisch verzinkt) und HDG (hot dip galvanized) gut vor Korrosion geschützt werden sollen. Andererseits kann es vorteilhaft sein, insbesondere zum Schutz von Eisen- und Stahloberflächen wie z. B. Oberflächen von kaltgewalztem Stahl (cold rolled steel, CRS), mindestens eine Bor enthaltende anorganische Verbindung wie z. B. auf Basis von mindestens einem Tetraborat oder/und Borax zuzusetzen. In beiden Fällen kann dies durch Zusatz mindestens einer solchen anorganischen Verbindung erfolgen.

[0065] Der Gehalt an mindestens einer solchen anorganischen Verbindung kann in der wässrigen Zusammensetzung – insbesondere im Bad – vorzugsweise 0,01 bis 50 g/L bezogen auf Feststoffe einschließlich Wirkstoffen, besonders bevorzugt 0,08 bis 35 g/L, ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 25 g/L, 0,3 bis 20 g/L oder 0,5 bis 16 g/L, insbesondere 1 bis 12 g/L, 2 bis 10 g/L, 3 bis 8 g/L oder 4 bis 6 g/L betragen. Das Gewichtsverhältnis der Gehalte an organischem Filmbildner zu Gehalten an solchen anorganischen Verbindungen in der wässrigen Zusammensetzung – insbesondere im Bad – kann in weiten Bereichen schwanken; insbesondere kann es bei $\leq 1200:1$ liegen. Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis im Bereich von 20:1 bis 800:1, von 30:1 bis 600:1 oder von 40:1 bis 400:1, besonders bevorzugt im Bereich von 50:1 bis 200:1, von 60:1 bis 160:1 oder von 70:1 bis 120:1.

[0066] Durch die Vernetzer können bei bestimmten, vom Vernetzer abhängigen Temperaturbereichen chemische Reaktionen oder/und Vernetzungen in der erfindungsgemäßen Beschichtung bewirkt werden, die üblicherweise zu einer höheren Chemikalienbeständigkeit und Korrosionsbeständigkeit führen.

[0067] Hierbei können die Gehalte des mindestens einen Vernetzers sehr stark je nach seiner Art, je nach den beteiligten Kunstharzen oder/und je nach den gewünschten Beschichtungseigenschaften oder/und auch je nach Kombination verschiedener Vernetzer in der wässrigen Zusammensetzung schwanken. Der mindestens eine Vernetzer wird vorzugsweise so ausgewählt, dass die Vernetzungsreaktionen nicht oder im Wesentlichen nicht in der wässrigen Zusammensetzung vor dem Aufbringen der Beschichtung starten. Gegebenenfalls ist ein Zusatz von jeweils mindestens einem Reaktionsblocker oder/und Stabilisator vorteilhaft, der die Vernetzungsreaktionen in der wässrigen Zusammensetzung vor dem Aufbringen der Beschichtung zu unterdrücken hilft.

[0068] Vorzugsweise ist der Gehalt der wässrigen Zusammensetzung an mindestens einem Vernetzer im Bereich von 0,2 bis 80 g/L bezogen auf Feststoffe einschließlich Wirkstoffen oder von 0,5 bis 50 g/L, besonders

bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 35 g/L, von 3 bis 20 g/L oder von 6 bis 10 g/L.

[0069] Das Verhältnis der Gehalte an organischem Filmbildner zu Gehalten an Vernetzer(n) in der wässrigen Zusammensetzung kann in weiten Bereichen schwanken; insbesondere kann es bei $\leq (100:0,1)$ liegen. Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis im Bereich von 100:0,2 bis 100:20, von 100:0,5 bis 100:16 oder von 100:1 bis 100:14, besonders bevorzugt im Bereich von 100:1,5 bis 100:12, von 100:2 bis 100:10 oder von 100:3 bis 100:8.

[0070] Vorzugsweise enthält die wässrige Zusammensetzung mindestens einen Vernetzer, der jeweils anorganischer oder/und organischer Natur sein kann. Hierbei wird der Zusatz bzw. Gehalt an mindestens einem Silan, Silanol oder/und Siloxan zu bzw. in der wässrigen Zusammensetzung, der sich in gewissem Umfang teilweise auch vernetzend auswirken kann, nicht als „Vernetzer“ im Sinne dieser Patentanmeldung bezeichnet.

[0071] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann als Gleitmittel, das teilweise auch als Umformmittel dienen kann, mindestens ein Wachs ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Paraffinen, Polyethylenen und Polypropylenen, das der wässrigen Zusammensetzung zugesetzt wird, insbesondere mindestens ein oxidiertes Wachs oder/und mindestens ein mikrokristallines Wachs. Vorzugsweise sind die Gleitmittel gänzlich oder im Wesentlichen frei von Halogenen wie z. B. Fluor. Es ist besonders vorteilhaft, das Wachs als wässrige bzw. als kationisch, anionisch oder/und sterisch stabilisierte Dispersion einzusetzen, weil es dann in der wässrigen Zusammensetzung leicht homogen verteilt gehalten werden kann. Der Schmelzpunkt des als Gleitmittel eingesetzten Wachses liegt bevorzugt im Bereich von 40 bis 165°C, besonders bevorzugt im Bereich von 50 bis 160°C, insbesondere im Bereich von 100 bis 165°C oder im Bereich von 120 bis 150°C.

[0072] Besonders vorteilhaft ist es, zusätzlich zu einem Gleitmittel mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 100 bis 165°C ein Gleitmittel mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 45 bis 95°C zuzusetzen, insbesondere in Mengen von 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 20 Gew.-%, des Gesamtfeststoffgehalts, das heißt bezogen auf Feststoffe einschließlich Wirkstoffen, beispielsweise mindestens ein Polyethylenwachs und mindestens ein Paraffin. Letzteres kann auch allein als einziges Gleitmittel vorteilhaft eingesetzt werden. Vorzugsweise beträgt das Gewichtsverhältnis des Gleitmittels mit einem höheren Schmelzpunkt zum Gleitmittel mit einem niedrigeren Schmelzpunkt 2:1 bis 1:2, besonders bevorzugt 3:2 bis 2:3, 4:3 bis 3:4 oder liegt bei nahezu oder genau 1:1.

[0073] Vorzugsweise ist das mindestens eine Gleitmittel, das teilweise auch gleichzeitig ein Umformmittel sein kann, in einem Gehalt im Bereich von 0,1 bis 35 g/L bezogen auf Feststoffe einschließlich Wirkstoffen und besonders bevorzugt in einem Gehalt im Bereich von 2 bis 30 g/L oder von 10 bis 25 g/L in der wässrigen Zusammensetzung enthalten. Ein Wachsgehalt ist in manchen Ausführungsformen jedoch nur vorteilhaft, wenn die erfindungsgemäße Beschichtung eine Behandlungsschicht ist, die nicht überlackiert werden soll, da der Wachsgehalt in einer Vorbehandlungsschicht bei der Lackierung nachteilig sein kann. Es kann ein Gleit- oder/und Umformmittel zugesetzt werden zur Verringerung des Reibungskoeffizienten der Beschichtung, insbesondere beim Umformen. Hierzu empfehlen sich u. a. Paraffin, Polyethylen bzw. oxidiertes Polyethylen.

[0074] Der Gehalt an mindestens einem Gleitmittel kann in der wässrigen Zusammensetzung – insbesondere im Bad – vorzugsweise 0,01 bis 50 g/L, besonders bevorzugt 0,08 bis 35 g/L, ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 25 g/L, 0,3 bis 20 g/L oder 0,5 bis 16 g/L, insbesondere 1 bis 12 g/L, 2 bis 10 g/L, 3 bis 8 g/L oder 4 bis 6 g/L betragen. Das Gewichtsverhältnis der Gehalte an organischem Filmbildner zu Gehalten an Gleitmitteln in der wässrigen Zusammensetzung – insbesondere im Bad – kann in weiten Bereichen schwanken; insbesondere kann es bei $\leq (100:0,1)$ liegen. Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis im Bereich von 100:5 bis 100:0,12, von 100:3,5 bis 100:0,16 oder von 100:2,5 bis 100:0,25, besonders bevorzugt im Bereich von 100:2 bis 100:0,4, von 100:1,6 bis 100:0,6 oder von 100:1,3 bis 100:0,8.

[0075] Vorzugsweise ist das mindestens eine Gleitmittel in einem Gehalt im Bereich von 0,1 bis 25 g/L und besonders bevorzugt in einem Gehalt im Bereich von 1 bis 15 g/L in der wässrigen Zusammensetzung enthalten. Ein Wachsgehalt ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn die erfindungsgemäße Beschichtung eine Behandlungsschicht ist, die nicht überlackiert werden soll, da der Wachsgehalt in einer Vorbehandlungsschicht bei der Lackierung in manchen Ausführungsvarianten nachteilig sein kann. Das Gleitmittel kann auch zur Verringerung des Reibungskoeffizienten der Beschichtung zugesetzt werden, insbesondere beim Umformen. Hierzu empfehlen sich u. a. Paraffin, Polyethylen, Polypropylen, oxidiertes Polyethylen oder/und oxidiertes Polypropylen. Erstaunlicherweise hat sich gezeigt, dass Beschichtungen, die mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung hergestellt worden waren, sowohl für Vorbehandlungen, die anschließend lackiert werden, als auch für andere Arten der Beschichtung gut geeignet sind, da sie in unerwartet vielen Ausführungsvarianten

gut lackierbar sind.

[0076] Vorzugsweise wird als Gleitmittel mindestens ein Wachs zusammen mit einem Ethylen oder/und Propylen sowie (Meth)acrylsäure enthaltenden Polymerengemisch oder/und Copolymerisat wie z. B. Ethylen-(Meth)acrylsäure-Copolymerisat eingesetzt, wobei gegebenenfalls mindestens ein weiterer Kunstharz zugesetzt wird/ist, insbesondere in einem Mengenverhältnis von Wachs zu dem Ethylen oder/und Propylen sowie Acrylsäure enthaltenden Polymerengemisch oder/und Copolymerisat von 0,02:1 bis 2:1, besonders bevorzugt von 0,05:1 bis 1:1, ganz besonders bevorzugt von 0,1:1 bis 0,5:1.

[0077] Zur Umformung der mit der Zubereitung beschichteten Substrate ist mindestens ein Wachs oder eine Kombination aus mindestens zwei Wachsen mit deutlich unterschiedlichen Schmelzpunkten vorteilhaft. Dadurch kann der Reibungskoeffizient der Beschichtung so eingestellt werden, dass ein optimales Gleiten der beschichteten Substrate in den Umformwerkzeugen gewährleistet wird. Das bedeutet, dass die behandelten Substratoberflächen so gleitfähig sind, dass durch optimalen Niederhalterdruck der Werkzeuge eine optimale Passform des herzustellenden Formteils möglich ist. Wenn die Oberfläche des beschichteten Substrats nicht ausreichend gleitfähig ist, ist die Gefahr einer ungewollten Verjüngung des Substrats üblicherweise ohne wesentliche Verringerung der Wandstärke beim Umformen, wodurch sich das Substrat in der Form ungewollt zu geringeren Abmessungen verändert, an den Formbereichen vorhanden, die im schlimmsten Fall zum Reißen des Substrats führen kann. Wenn die beschichtete Substratoberfläche zu gleitfähig ist, kann die Gefahr bestehen, dass das erfindungsgemäß beschichtete Band nicht zu einem ausreichend stabilen Coil aufgewickelt werden kann. Weiterhin besteht bei der Tafelblechherstellung die Gefahr, dass beim Stanzen insbesondere von Kleinteilen oder/und beim Rollformen oder/und Abkanten von Formteilen der Bandvorschub nicht passgenau durchgeführt werden kann und es dann zu unzureichender Maßhaltigkeit der herzustellenden Formteile kommt. Eine Kombination von mindestens zwei verschiedenen Wachsen kann hierbei vorzugsweise so ausgewählt werden, dass eine befriedigende Lackhaftung von der erfindungsgemäßen Beschichtung zur Schicht des nachfolgend aufgetragenen Pulverlacks oder Naßlacks auf Basis von organischem Lösemittel oder/und Wasser sichergestellt werden kann.

[0078] Es wurde festgestellt, dass ein Zusatz an mindestens einem Silan, Silanol oder/und Siloxan die den Korrosionsschutz, die Lackhaftung gegenüber nachfolgenden Beschichtungen oder/und die Chemikalienbeständigkeit deutlich verbessert. Der Gehalt an Silan, Silanol oder/und Siloxan kann bei der Beschichtung, Erwärmung, Trocknung oder/und Vernetzung in Silanol/Siloxan/Polysiloxan oder/und in silyliertes organisches Polymer/Copolymer/Blockcopolymer/Pfropfcopolymer übergehen. Eine Kombination von mindestens zwei oder mindestens drei Verbindungen auf Basis von Silan, Silanol oder/und Siloxan kann insbesondere in den Ausführungsvarianten interessant sein, wenn eine bestimmte Eigenschaftskombination eingestellt werden soll oder/und wenn die Hydrolyse- oder/und Stabilitätsbedingungen entsprechender Lösungen/Dispersionen optimiert werden sollen. Hierbei kann insbesondere eine Kombination von mindestens einem organofunktionellen Silan, Silanol oder/und Siloxan mit mindestens einem bis- oder/und multifunktionellen Silan, Silanol oder/und Siloxan von besonderem Interesse sein. Mindestens ein Silan, Silanol oder/und Siloxan wird vorzugsweise im nicht vorher hydrolysierten, im teilhydrolysierten, im weitgehend oder/und im vollständig hydrolysierten Zustand zugesetzt. Das mindestens eine Silan, Silanol oder/und Siloxan wird vorzugsweise als eine der letzten Komponenten oder als letzte Komponente der bereits Kunstharz(e) und die meisten oder alle anderen Komponenten enthaltenden wässrigen Zusammensetzung zugesetzt, wodurch die Reaktion zwischen Kunstharz und Silan, Silanol oder/und Siloxan weniger stark oder/und nur langsam stattfindet.

[0079] Vorzugsweise enthält die wässrige Zusammensetzung mindestens eine Substanz auf Basis von Silan, Silanol oder/und Siloxan. Bei manchen metallischen Oberflächen wie z. B. auf Galvalume® hat es sich als vorteilhaft erwiesen, der wässrigen Zusammensetzung jeweils mindestens ein Silan, Silanol oder/und Siloxan zuzusetzen.

[0080] Vorzugsweise wird der wässrigen Zusammensetzung jeweils mindestens ein nicht-hydrolysiertes, teilhydrolysiertes oder/und gänzlich hydrolysiertes Silan oder/und jeweils mindestens ein entsprechendes Silanol oder/und Siloxan zugesetzt. Vorzugsweise enthält die wässrige Zusammensetzung jeweils mindestens ein teilhydrolysiertes oder/und gänzlich hydrolysiertes Silan oder/und jeweils mindestens ein entsprechendes Silanol oder/und Siloxan. In vielen Ausführungsformen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn eine Verbindung auf Basis von Silan zugesetzt werden soll, ein Silan vor dem Zusetzen zumindest teilweise zu hydrolysieren und dieses Vorhydrolysat der wässrigen Zusammensetzung zuzugeben. Vorzugsweise wird der wässrigen Zusammensetzung ein Gehalt an jeweils mindestens einem Silan, Silanol oder/und Siloxan berechnet als Silan im Bereich von 0,03 bis 50 g/L bezogen auf Feststoffe einschließlich Wirkstoffen zugesetzt, besonders bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 30 g/L, von 0,4 bis 15 g/L, von 0,5 bis 8 g/L, von 0,6 bis 4 g/L oder von

0,7 bis 2 g/L. Der Gehalt an mindestens einem Silan, Silanol oder/und Siloxan berechnet als Silan beträgt in der wässrigen Zusammensetzung vorzugsweise 0,1 bis 50 g/L, besonders bevorzugt 0,2 bis 35 g/L, ganz besonders bevorzugt 0,3 bis 20 g/L, insbesondere 0,5 bis 10 g/L oder 0,7 bis 2 g/L.

[0081] Das Verhältnis der Gehalte an organischem Filmbildner zu Gehalten an Silan, Silanol oder/und Siloxan als jeweils mindestens ein und berechnet als Silan in der wässrigen Zusammensetzung kann in weiten Bereichen schwanken; insbesondere kann es bei $\leq (100:0,05)$ liegen. Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis im Bereich von 100:10 bis 100:0,1, von 100:8 bis 100:0,15 oder von 100:6 bis 100:0,25, besonders bevorzugt im Bereich von 100:4 bis 100:0,35, von 100:2,5 bis 100:0,45 oder von 100:1,2 bis 100:0,55.

[0082] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann es bevorzugt sein, dass die wässrige Zusammensetzung mindestens ein teilhydrolysiertes oder gänzlich hydrolysiertes Silan bzw. mindestens ein Siloxan enthält. Das bietet dann den Vorteil, dass Haftbrücken zwischen dem Substrat und dem getrockneten Schutzfilm sowie zu möglicherweise nachträglich aufgetragenen Lackschichten oder/und Kunststoffbeschichtungen entstehen, wodurch auch eine verbesserte Lackhaftung erzielt wird. Ein weiterer Vorteil ist, dass geeignete Silane/Silane/Siloxane haftbrückenähnliche Vernetzungen innerhalb des getrockneten Schutzfilmes erzeugen, die die Festigkeit oder/und die Flexibilität des Beschichtungsverbundes sowie die Haftung zum Substrat wesentlich verbessern, wodurch bei vielen Lacksystemen eine verbesserte Haftung erzielt wird. Je weniger das zugegebene Silan hydrolysiert ist, desto reaktiver kann es sein. Daher kann es in manchen Ausführungsformen vorteilhaft sein, ein nicht oder nahezu nicht hydrolysiertes Silan zuzusetzen, das entweder ohne ein Lösemittel oder in einem wasserfreien organischen Lösemittel enthalten ist.

[0083] Das Silan kann ein Acyloxysilan, ein Alkylsilan, ein Alkyltrialkoxysilan, ein Aminosilan, ein Aminoalkylsilan, ein Aminopropyltrialkoxysilan, ein Bis-Silyl-Silan, ein Epoxysilan, ein Fluoroalkylsilan, ein Glycidoxysilan wie z. B. ein Glycidoxyalkyltrialkoxysilan, ein Isocyanato-Silan, ein Mercapto-Silan, ein (Meth)acrylato-Silan, ein Mono-Silyl-Silan, ein Multi-Silyl-Silan, ein Bis-(trialkoxysilyl-propyl)amin, ein Bis-(trialkoxysilyl)ethan, ein Schwefel enthaltendes Silan, ein Bis-(trialkoxysilyl)propyltetrasulphan, ein Ureidosilan wie z. B. ein (Ureidopropyltrialkoxysilyl)silan, ein Vinylsilan, insbesondere ein Vinyltrialkoxysilan oder/und ein Vinyltriacetoxysilan, oder/und mindestens ein entsprechendes Silanol oder/und Siloxan sein. Es kann z. B. mindestens ein Silan im Gemisch mit einem Gehalt an mindestens einem Alkohol wie Äthanol, Methanol oder/und Propanol von bis zu 8 Gew.-% bezogen auf den Silan-Gehalt sein, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 1 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt bis zu 0,5 Gew.-%, gegebenenfalls mit einem Gehalt an anorganischen Partikeln, insbesondere in einem Gemisch aus mindestens einem Amino-Silan wie z. B. Bis-Amino-Silan mit mindestens einem Alkoxy-Silan wie z. B. Trialkoxysilyl-Propyl-Tetrasulfan oder ein Vinylsilan und ein Bis-Silyl-Aminosilan oder ein Bis-Silyl-Polyschwefelsilan und/oder ein Bis-Silyl-Aminosilan oder ein Aminosilan und ein Multi-Silylfunktionelles Silan. Die wässrige Zusammensetzung kann dann auch alternativ oder ergänzend mindestens ein den o. g. Silanen entsprechendes Silanol oder/und Siloxan enthalten. Bevorzugt sind solche Silane/Silane/Siloxane, die eine Kettenlänge im Bereich von 2 bis 5 C-Atomen aufweisen und eine funktionelle Gruppe aufweisen, die zur Reaktion mit Polymeren geeignet ist. Ein Zusatz von mindestens einem Silan, Silanol oder/und Siloxan kann dabei vorteilhaft sein, Haftbrücken auszubilden oder/und die Vernetzung der einzelnen Kunstharze oder/und der Gemische aus Kunstharzen zu fördern.

[0084] In manchen Ausführungsformen kann der wässrigen Zusammensetzung mindestens ein zumindest weitgehend oder/und vollständig hydrolysiertes oder/und ein zumindest weitgehend oder/und vollständig kondensiertes Silan/Silanol/Siloxan zugesetzt werden. Ein nicht hydrolysiertes Silan bindet in vielen Ausführungsvarianten schlechter an die metallische Oberfläche an als ein zumindest teilweise hydrolysiertes Silan/Silanol. Ein weitgehend hydrolysiertes und nicht oder nur wenig kondensiertes Silan/Silanol/Siloxan bindet in vielen Ausführungsvarianten deutlich besser an die metallische Oberfläche an als ein zumindest teilweise hydrolysiertes und weitgehend kondensiertes Silan/Silanol/Siloxan. Ein vollständig hydrolysiertes und weitgehend kondensiertes Silanol/Siloxan zeigt in vielen Ausführungsvarianten nur noch eine geringe Neigung, an die metallische Oberfläche chemisch angebunden zu werden.

[0085] Die mindestens eine anorganische Verbindung in Partikelform ist in der wässrigen Zusammensetzung vorzugsweise in einem Gehalt von 0,1 bis 400 g/L enthalten, besonders bevorzugt in einem Bereich von 3 bis 200 g/L, ganz besonders bevorzugt von 10 bis 100 g/L oder von 20 bis 60 g/L.

[0086] Das Verhältnis der Gehalte an organischem Filmbildner zu Gehalten an mindestens eine anorganische Verbindung in Partikelform in der wässrigen Zusammensetzung kann in weiten Bereichen schwanken; insbesondere kann es bei $\leq (100:0,1)$ liegen. Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis im Bereich von 100:25 bis 100:0,5, von 100:20 bis 100:1 oder von 100:15 bis 100:2, besonders bevorzugt im Bereich von 100:12 bis

100:3, von 100:10 bis 100:4 oder von 100:8 bis 100:5.

[0087] Unter den anorganischen Verbindungen in Partikelform sind insbesondere solche bevorzugt, die die Transparenz der erfindungsgemäßen Beschichtung erhalten, also farblos, weiß oder/und nur sehr schwach gefärbt sind, wie z. B. Aluminiumoxid, Bariumsulfat, Silicat, Siliciumdioxid, kolloidalem Siliciumdioxid, Zinkoxid oder/und Zirkoniumoxid, um den visuellen Charakter der metallischen Oberfläche möglichst unverfälscht sichtbar zu erhalten. Daher werden meistens nur solche Partikel der wässrigen Zusammensetzung zugesetzt, die farblos, weiß oder/und nur sehr schwach gefärbt sind. Diese Partikel können insbesondere schon vom Partikelhersteller her beschichtet sein.

[0088] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird als anorganische Verbindung in Partikelform ein feinverteiltes Pulver, eine Dispersion oder eine Suspension zugesetzt, wie z. B. ein Carbonat, ein Oxid, ein Silicat oder ein Sulfat, insbesondere kolloidale oder/und amorphe Partikel. Als anorganische Verbindung in Partikelform sind Partikel auf Basis von mindestens einer Verbindung des Aluminiums, Bariums, Cers, Kalziums, Lanthans, Siliciums, Titans, Yttriums, Zinks oder/und Zirkoniums besonders bevorzugt, insbesondere Partikel auf Basis von Aluminiumoxid, Bariumsulfat, Cerdioxid, Siliciumdioxid, Silicat, Titanoxid, Yttriumoxid, Zinkoxid oder/und Zirkonoxid. Vorzugsweise werden als anorganische Verbindung in Partikelform Partikel mit einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 6 nm bis 200 nm verwendet, besonders bevorzugt im Bereich von 7 bis 150 nm, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 8 bis 90 nm, noch stärker bevorzugt im Bereich von 8 bis 60 nm, vor allem bevorzugt im Bereich von 10 bis 25 nm. Diese Partikel können auch in Form von Gel oder Sol vorliegen. Die Partikel können z. B. alkalisch stabilisiert sein, um eine bessere Dispergierung zu erzielen. Ein Zusatz von Bor zur Dispergierung der anorganischen Verbindung in Partikelform war nicht erforderlich und ist auch bei den Beispielen nicht verwendet worden. Es ist bevorzugt, dass größere Partikel eine eher plättchenförmige oder längliche Kornform aufweisen. Für den Korrosionsschutz ist der Zusatz von kolloidalem SiO_2 in Nanopartikelgröße besonders geeignet, wobei die Partikel oberflächlich beschichtet oder/und modifiziert sein können. Vorteilhafterweise wird der wässrigen Zusammensetzung je nach dem Anwendungszweck mindestens eine anorganische Verbindung in Partikelform mit hydrophilem oder/und hydrophobem Charakter zugesetzt.

[0089] Die erfindungsgemäße wässrige Zusammensetzung kann mindestens einen organischen Korrosionsinhibitor enthalten, insbesondere mindestens einen auf Basis von Amin(en), vorzugsweise mindestens ein Alkanolamin – besonders bevorzugt mindestens ein langkettiges Alkanolamin, mindestens ein TPA-Amin-Komplex wie z. B. Säureaddukt-4-oxo-4-p-tolyl-butyrat-4-Ethylmorpholin, mindestens ein polymeres Ammoniumsalz mit Fettsäure, mindestens ein Aminokomplex der Toluolpropionsäure, mindestens ein Bernsteinsäure-Derivat wie z. B. 2-Mercapto-Benzothiazolyl-Bernsteinsäure oder/und mindestens eines ihrer Aminosalze, mindestens eine Titan- oder -Zirkonium-haltige organische Verbindung, mindestens ein leitfähiges Polymer oder/und mindestens ein Thiol. Der mindestens eine organische Korrosionsinhibitor ist vorzugsweise bei Raumtemperatur nicht leichtflüchtig. Ferner kann es vorteilhaft sein, wenn er in Wasser löslich oder/und in Wasser gut dispergierbar ist, insbesondere mit mehr als 20 g/L oder zu weniger als 1,5 Gew.-%. Besonders bevorzugt sind u. a. auch Alkylaminoethanole wie Dimethylaminoethanol bzw. Komplexe auf Basis von einem TPA-Amin. Diese zuletzt genannten Korrosionsinhibitoren können insbesondere zugesetzt werden, um einen stärkeren Korrosionsschutz zu bewirken oder noch weiter zu verstärken. Besonders bevorzugt ist der mindestens eine organische Korrosionsinhibitor alkalisch, insbesondere von einem pH-Wert im Bereich von 7 bis 11 oder 8 bis 10. Gegebenenfalls kann auch ein alkalischer Zusatz auf Basis von Ammonium oder wie z. B. Ammoniak zugesetzt werden. Der Zusatz des mindestens einen organischen Korrosionsinhibitors ist bei schwierig vor Korrosion zu schützenden metallischen Oberflächen wie bei blanken Eisen- und Stahloberflächen, insbesondere bei Oberflächen von kaltgewalztem Stahl (CRS), besonders vorteilhaft. Er kann helfen, Flash Rust-Bildung (schnelles Anrosten während der Trocknung) zu unterbinden.

[0090] Der Gehalt an mindestens einem organischen Korrosionsinhibitor kann in der wässrigen Zusammensetzung – insbesondere im Bad – vorzugsweise 0,01 bis 50 g/L, besonders bevorzugt 0,08 bis 35 g/L, ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 25 g/L, 0,3 bis 20 g/L oder 0,5 bis 16 g/L, insbesondere 1 bis 12 g/L, 2 bis 10 g/L, 3 bis 8 g/L oder 4 bis 6 g/L betragen. Das Gewichtsverhältnis der Gehalte an organischem Filmbildner zu Gehalten an organischen Korrosionsinhibitoren in der wässrigen Zusammensetzung – insbesondere im Bad – kann in weiten Bereichen schwanken; insbesondere kann es bei $\leq (100:0,08)$ liegen. Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis im Bereich von 100:10 bis 100:0,1, von 100:5 bis 100:0,2 oder von 100:2,5 bis 100:0,3, besonders bevorzugt im Bereich von 100:2 bis 100:0,4, von 100:1,6 bis 100:0,6 oder von 100:1,2 bis 100:0,8.

[0091] Das Verhältnis der Gehalte an organischem Filmbildner zu Gehalten an mindestens einem Korrosionsinhibitor in der wässrigen Zusammensetzung kann in weiten Bereichen schwanken; insbesondere kann es bei $\leq (100:0,05)$ liegen. Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis im Bereich von 100:20 bis 100:0,1, von 100:15

bis 100:0,3 oder von 100:10 bis 100:0,5, besonders bevorzugt im Bereich von 100:8 bis 100:0,6, von 100:6 bis 100:0,8 oder von 100:4 bis 100:1.

[0092] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann auch mindestens ein organisches Lösemittel zugesetzt werden. Als organisches Lösemittel für die organischen Polymere kann beispielsweise mindestens ein wasser-mischbarer oder/und wasserlöslicher Alkohol, ein Esteralkohol, ein Glykolether oder/und N-Methylpyrrolidon verwendet werden. Vorzugsweise wird jedoch in vielen Fällen nur Wasser ohne jegliches organisches Lösemittel zugegeben. Der Gehalt an organischem Lösemittel beträgt vorzugsweise 0,01 bis 100 g/L, insbesondere 0,1 bis 20 g/L oder 0,2 bis 5 g/L. Für die Bandherstellung ist es bevorzugt, eher nur Wasser und keine organischen Lösemittel einzusetzen, evtl. außer geringen Mengen an Alkohol. Das Gewichtsverhältnis der Gehalte an organischem Filmbildner zu Gehalten an organischen Lösemitteln in der wässrigen Zusammensetzung – insbesondere im Bad – kann in weiten Bereichen schwanken; insbesondere kann es bei $\leq (100:0,001)$ liegen. Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis im Bereich von 100:125 bis 100:0,05, von 100:80 bis 100:0,2 oder von 100:60 bis 100:0,5, besonders bevorzugt im Bereich von 100:40 bis 100:1, von 100:20 bis 100:1,5 oder von 100:10 bis 100:2.

[0093] Vorzugsweise ist die wässrige Zusammensetzung frei von anorganischen Säuren oder/und organischen Säuren. Die erfindungsgemäße wässrige Zusammensetzung ist vorzugsweise frei von Zusätzen an freiem Fluorid, an Komplexfluorid wie z. B. Hexafluorotitansäure oder Hexafluorozirkonsäure oder/und an anderweitig gebundenem Fluorid.

[0094] Vorzugsweise ist die wässrige Zusammensetzung weitgehend oder gänzlich frei von Chrom(VI)-Verbindungen, besonders bevorzugt weitgehend oder gänzlich frei von Chrom(III)- und Chrom(VI)-Verbindungen. Die wässrige Zusammensetzung, die vorzugsweise weitgehend frei von Chrom(VI)-Verbindungen ist, weist in einzelnen Ausführungsformen auf Chrom-freien metallischen Oberflächen nur einen Chrom-Gehalt von bis zu 0,5 g/L, auf Chrom-haltigen metallischen Oberflächen einen Chrom-Gehalt von bis zu 2 g/L auf. Andererseits kann in besonderen seltenen Ausführungsformen die Ausbildung eines Chromat-haltigen Films unter der erfindungsgemäßen polymeren Beschichtung gewünscht sein. Falls ein Gehalt an Chrom(III)-Verbindungen gewünscht sein sollte, liegt der Gehalt an Chrom(III)-Verbindungen in der wässrigen Zusammensetzung beträgt vorzugsweise 0,01 bis 100 g/L, besonders bevorzugt, 1 bis 60 g/L oder 5 bis 30 g/L, berechnet als Cr^{3+} . Das Gewichtsverhältnis der Gehalte an organischem Filmbildner zu Gehalten an Chrom(III)-Verbindungen in der wässrigen Zusammensetzung – insbesondere im Bad – kann in sehr weiten Bereichen schwanken; insbesondere kann es bei $\leq (100:0,005)$ liegen, berechnet als Cr^{3+} . Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis im Bereich von 100:120 bis 100:0,1, von 100:100 bis 100:0,5 oder von 100:80 bis 100:1, besonders bevorzugt im Bereich von 100:60 bis 100:4, von 100:40 bis 100:8 oder von 100:25 bis 100:12.

[0095] Vorzugsweise ist in den meisten Ausführungsformen der wässrigen Zusammensetzung kein Chrom bewußt zugegeben. Im Bad auftretende Chromgehalte können dann durch Beizangriff aus der metallischen Oberfläche herausgelöst sein, aus Verunreinigungsgehalten in Spuren stammen bzw. eingeschleppt sein aus vorgeschalteten Bädern bzw. aus Behältern und Rohrleitungen kommen. Vorzugsweise werden auch Gehalte an Cadmium, Nickel, Kobalt oder/und Kupfer äußerst gering gehalten und nicht zugegeben. Üblicherweise ist jedoch für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen der chemische Angriff derart gering, dass kein Stahlveredler wie z. B. Chrom oder Nickel aus einer Stahloberfläche herausgelöst werden kann. Die erfindungsgemäße wässrige Zusammensetzung ist vorzugsweise frei von Zusätzen an Metallen der 1., 2. und 5. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, gegebenenfalls mit Ausnahme von Chromat(en), insbesondere von Cr auf Basis von Cr^{3+} .

[0096] Besonders vorteilhafte erfindungsgemäße wässrige Zusammensetzungen enthalten u. a. 1.) mindestens ein Kunstharz auf der Basis von Polycarbonat-Polyurethan und gegebenenfalls mindestens einem weiteren Kunstharz oder/und mindestens eine weitere Kunstharzkomponente wie z. B. Polyester als Filmbildner, 2.) mindestens ein Filmbildungshilfsmittel, 3.) mindestens einen Vernetzer, 4.) mindestens ein Gleitmittel sowie 5.) a) mindestens ein Silan/Silanol/Siloxan oder/und b) mindestens eine anorganische Verbindung in Partikelform insbesondere auf Basis von Aluminiumoxid, Silicat, Siliciumdioxid, kolloidalem Siliciumdioxid, Titanoxid, Zinkoxid oder/und Zirkoniumoxid sowie gegebenenfalls 6.) mindestens einen organischen Korrosionsinhibitor und gegebenenfalls 7.) mindestens ein weiteres Additiv. Vorzugsweise besteht die wässrige Zusammensetzung im Wesentlichen aus den Komponenten 1.) bis 7.).

[0097] Außerdem ist es vorteilhaft, mindestens ein Netzmittel zuzusetzen, um den Naßfilm gleichmäßig in der flächigen Ausbreitung und in der Schichtdicke sowie dicht und ohne Fehlstellen aufbringen zu können. Grundsätzlich sind viele Netzmittel hierfür geeignet, vorzugsweise Acrylate, Silane, Polysiloxane oder/und Alkohole,

die die Oberflächenspannung der wässrigen Zusammensetzung herabsetzen. In vielen Fällen wird der Zusatz eines Entschäumers notwendig sein. Grundsätzlich sind die hierbei zusetzbaren und hilfreichen Additive einschließlich den für Lacke oft eingesetzten Lackadditiven dem Fachmann bekannt.

[0098] Die wässrige Zusammensetzung kann gegebenenfalls jeweils mindestens ein Biozid, einen Entschäumer, ein Netzmittel, ein Mittel zur pH-Wertanpassung oder/und mindestens einen weiteren Zusatz wie er für Lacke oder lackähnliche Zusammensetzungen typisch ist, enthalten. Der Zusatz von mindestens einer Art von Additiven wie z. B. von mindestens einem Polysiloxan, das zu einer guten Naßbenetzung und zum Verlaufen des applizierten Behandlungsfilmes beiträgt oder/und von mindestens einem Entschäumer wie z. B. mindestens einem Mineralölentschäumer zur Verringerung der Schaumbildung bei mechanischer Beanspruchung der wässrigen Zusammensetzung während der Applikation ist besonders vorteilhaft. Darüber hinaus kann auch mindestens ein Lackadditiv zugesetzt werden, wie es oft einem Lack oder Primer zugesetzt wird. Der Gehalt an solchen Additiven in der wässrigen Zusammensetzung liegt vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 50 g/L, besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 40 g/L, von 0,5 bis 30 g/L, von 1 bis 20 g/L oder von 2 bis 10 g/L. Das Gewichtsverhältnis der Gehalte an organischem Filmbildner zu Gehalten an Additiven in der wässrigen Zusammensetzung – insbesondere im Bad – kann in weiten Bereichen schwanken; insbesondere kann es bei $\leq (100:0,001)$ liegen. Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis im Bereich von 100:25 bis 100:0,05, von 100:20 bis 100:0,2 oder von 100:15 bis 100:0,4, besonders bevorzugt im Bereich von 100:10 bis 100:0,6, von 100:8 bis 100:0,8 oder von 100:5 bis 100:1.

[0099] Für ein Konzentrat zum Ansetzen der Badzusammensetzung in erster Linie durch Verdünnen mit Wasser bzw. für eine Ergänzungslösung zum Einstellen der Badzusammensetzung beim längeren Betrieb eines Bades werden vorzugsweise wässrige Zusammensetzungen verwendet, die die meisten, fast alle oder alle Bestandteile der Badzusammensetzung enthalten. Auch der separate Zusatz von Reaktions- und Trocknungsbeschleunigern wie z. B. das Morpholinsalz der Paratoluolsulfosäure kann vorteilhaft sein, insbesondere zur Aushärtung bei Melaminharz-Vernetzer enthaltenden wässrigen Zusammensetzungen. Das Konzentrat oder/und die Ergänzungslösung kann vorzugsweise eine Konzentration aufweisen, die dreimal bis zehnmal bezüglich der einzelnen Bestandteile so stark angereichert ist wie die Badzusammensetzung. In manchen Fällen kann jedoch auch mit dem "Konzentrat" direkt als Badzusammensetzung gearbeitet werden, gegebenenfalls nach einer Verdünnung insbesondere mit Wasser um z. B. 5 bis 30%, sonst nach einer Verdünnung insbesondere mit Wasser um 30 bis 1000%.

[0100] Bei einem Konzentrat zur Verdünnung auf die Badkonzentration im Bad sind die Gehalte an den nachfolgend genannten Komponenten/Verbindungen vorzugsweise im aufgeführten Bereich:

Organischer Filmbildner: 100–700 g/L, 150–600 g/L, 200–500 g/L.

Filmbildungshilfsmittel: 0,5–100 g/L, 1–80 g/L, 1,5–60 g/L.

Vernetzer, Organische Vernetzer oder/und Photoinitiatoren: Jeweils 0,5–100 g/L, 1–80 g/L, 1,5–60 g/L.

Gleitmittel: 0,5–100 g/L, 1–80 g/L, 1,5–60 g/L.

Silane/Silanol/Siloxane berechnet als Silane: 0,5–100 g/L, 1–80 g/L, 1,5–60 g/L.

Anorganische Verbindungen in Partikelform entsprechender Feinheit: 0,5–100 g/L, 1–80 g/L, 1,5–60 g/L.

Organische Korrosionsinhibitoren: 0,1–100 g/L, 1–80 g/L, 1,5–60 g/L.

Chrom(III)-Verbindungen: 0, 0,5–100 g/L, 1–80 g/L, 1,5–60 g/L.

Organische Lösemittel: 0,1–100 g/L, 1–80 g/L, 1,5–60 g/L.

Additive: 0,1–100 g/L, 0,5–80 g/L, 1–60 g/L.

[0101] Die zuvor für die wässrige Zusammensetzung mitgeteilten Konzentrations- und relativen Gewichtsanteilsangaben gelten auch für ein erfindungsgemäßes Konzentrat und für eine erfindungsgemäße Ergänzungszusammensetzung.

[0102] Wenn jedoch ein Konzentrat eingesetzt wird, um eine entsprechende Badzusammensetzung herzustellen, insbesondere durch Verdünnen mit Wasser und gegebenenfalls durch Zusatz von mindestens einer weiteren Substanz, empfiehlt es sich, beispielsweise ein Konzentrat A mit einem Gehalt an Silan/Silanol/Siloxan getrennt von einem Konzentrat B mit einem Gehalt an allen oder fast allen übrigen Bestandteilen zu halten und diese Komponenten erst im Bad zusammenzuführen. Hierbei kann gegebenenfalls auch jeweils mindestens ein Silan, Silanol oder/und Siloxan auch teilweise oder gänzlich im festen Zustand vorliegen, im festen Zustand zugegeben werden oder/und als Dispersion oder Lösung zugesetzt werden. Der Gehalt an Silan/Silanol/Siloxan im Konzentrat A liegt vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 1000 g/L, berechnet auf Basis der entsprechenden Silanole. Besonders bevorzugt liegt er im Bereich von 0,02 bis 200 g/L, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 120 g/L, insbesondere im Bereich von 0,1 bis 60 g/L. Die Konzentrationsbereiche des Konzentrats A bzw. des Bades können jedoch je nach Applikation unterschiedliche Gehaltsschwer-

punkte aufweisen.

[0103] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die wässrige Zusammensetzung durch Aufwalzen, Fluten, Aufrakeln, Spritzen, Sprühen, Streichen oder Tauchen, auch Tauchen bei erhöhter Temperatur der wässrigen Zusammensetzung, und gegebenenfalls durch nachfolgendes Abquetschen z. B. mit einer Rolle aufgetragen werden.

[0104] Die wässrige Zusammensetzung kann einen pH-Wert im Bereich von 6,5 bis 11, vorzugsweise im Bereich von 7 bis 10,5, von 7,5 bis 10 oder von 8 bis 9,5 aufweisen. Falls der pH-Wert beim Zubereiten der wässrigen Zusammensetzung auf Werte außerhalb von 6,5 bis 11 kommen sollte, empfiehlt es sich, ihn durch einen geeigneten Zusatz wieder in den pH-Wertbereich von 6,5 bis 11 oder sogar in einen noch engeren Arbeitsbereich innerhalb dieses einzustellen.

[0105] Die wässrige Zusammensetzung kann insbesondere bei einer Temperatur im Bereich von 5 bis 50°C auf die metallische Oberfläche aufgebracht werden, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 40°C, besonders bevorzugt im Bereich von 18 bis 25°C bzw. selten auch im Bereich von 50 bis 95°C.

[0106] Das Endtrocknen kann bei derartigen Filmen in manchen Ausführungsformen etliche Tage andauern, während die wesentliche Trocknung bereits in wenigen Sekunden vollzogen werden kann. Das Aushärten kann dabei u. U. über mehrere Wochen dauern, bis der Endtrocknungs- und Aushärtungszustand erreicht ist, wobei eine Verfilmung oder/und eine Vernetzung auftreten kann. Bei Bedarf kann der Aushärtungszustand zusätzlich durch Beschleunigung der Vernetzung durch Bestrahlung z. B. mit UV-Strahlung oder/und durch Erwärmen beschleunigt bzw. verstärkt werden oder/und auch durch Zusatz von und Reaktion mit z. B. freien NCO-Gruppen-haltigen Verbindungen mit den Hydroxylgruppen der Carboxylgruppen-haltigen Polymere.

[0107] Vorzugsweise liegt die Trocknungstemperatur beim Trocknen des Flüssigfilms der wässrigen Zusammensetzung auf der metallischen Oberfläche im Bereich von 10 bis 400°C PMT (peak-metal-temperature), besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 200°C, von 60 bis 150°C oder von 70 bis 120°C. Vorzugsweise beträgt die Trocknungszeit 0,5 s bis 120 min, besonders bevorzugt 0,1 s bis 30 min, 0,3 s bis 60 s oder 0,5 s bis 20 s.

[0108] Weiterhin kann die beschichtete metallische Oberfläche bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 400°C, vorzugsweise im Bereich von 40 bis 120°C bzw. im Bereich von 140 bis 350°C, ganz besonders bevorzugt bei 60 bis 100°C bzw. bei 160 bis 300°C PMT (peak-metal-temperature) getrocknet werden – je nach chemischer Zusammensetzung der organischen Filmbildner. Die notwendige Verweilzeit beim Trocknen ist im wesentlichen umgekehrt proportional zur Trockentemperatur: Z. B. bei bandförmigem Material 1 bis 20 s bei 100°C bzw. 1 bis 3 s bei 250°C je nach der chemischen Zusammensetzung der Kunstharze oder 30 min bei 20°C, während Polyesterharze mit freien Carboxylgruppen in Kombination mit Melamin-Formaldehydharzen üblicherweise nicht bei Temperaturen unter 120°C getrocknet werden können. Andererseits müssen beschichtete Formteile u. a. je nach Wanddicke deutlich länger getrocknet werden. Zum Trocknen eignen sich insbesondere Trockeneinrichtungen auf Basis von Umluft, Induktion, Infrarot, nahem Infrarot oder/und Mikrowellen.

[0109] Besonders bevorzugt ist, mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung oder/und nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Beschichtung mit einer Trockenfilmdicke im Bereich von 0,01 bis 10 µm herzustellen, die insbesondere transparent und nicht eingefärbt ist. Eine Einfärbung der Beschichtung ist grundsätzlich z. B. mit Farbstoff, mit farbigem oder/und Licht absorbierendem Pigment oder/und mit farbigem oder/und Licht absorbierenden Partikeln möglich. Die Schichtdicke der erfindungsgemäßen Beschichtung liegt bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 6 µm, besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 5 µm, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,4 bis 4 µm, insbesondere im Bereich von 0,7 bis 2 µm.

[0110] Der getrocknete und gegebenenfalls auch ausgehärtete Film weist vorzugsweise eine Pendelhärte nach König von 30 bis 220 s, vorzugsweise von 60 bis 210 s, von 90 bis 200 s oder von 120 bis 190 s auf, gemessen mit einem Pendelhärteprüfer nach König nach DIN EN ISO 1522. Die erfindungsgemäß hergestellten Beschichtungen sind nur an Prüfkörpern mit chemisch gleichartigen, aber ausreichend dicken Beschichtungen zu prüfen, jedoch nicht an dünnen Beschichtungen im Bereich bis zu 10 µm Dicke.

[0111] Der getrocknete und gegebenenfalls auch ausgehärtete Film weist vorzugsweise eine derartige Flexibilität auf, dass beim Biegen über einen konischen Dorn bei einem Dornbiegetest weitestgehend nach DIN ISO 6860 für einen Dorn von 3,2 mm bis 38 mm Durchmesser – jedoch ohne die Testfläche anzureißen – keine Risse länger als 2 mm entstehen, die bei der anschließenden Benetzung mit Kupfersulfat durch Farbumschlag

infolge Kupferabscheidung auf der aufgerissenen metallischen Oberfläche erkennbar werden. Der Nachweis der Flexibilität durch Anwendung des Dornbiegetests und anschließendem Tauchen der auf diese Weise umgeformten Bereiche in eine Kupfersulfatlösung zum Erkennen von Fehlstellen gewährt ein reproduzierbares Prüfergebnis und hat den Vorteil, dass hierzu keine aufwendigen, z. B. 240 h andauernden Korrosionsprüfungen erforderlich sind, die teilweise je nach chemischer Zusammensetzung und Rauheit der metallischen Oberfläche zu unterschiedlichen Ergebnissen führen können, die daher nur begrenzt miteinander verglichen werden können. Für diesen Test ist es bei unedleren metallischen Oberflächen wie bei Aluminiumlegierungen erforderlich, vor der Beschichtung die metallische Oberfläche erst einmal beizend zu reinigen, um die Oxidschicht weitestgehend zu entfernen.

[0112] Vorzugsweise liegen die Flächenanteile der enthafteten Fläche bei einem T-Bend-Test an mit Coil-Coating-Lack beschichteten Formteilen wie z. B. Blechen bei bis zu 8%, besonders bevorzugt bei bis zu 5%, ganz besonders bevorzugt bei bis zu 2%, wobei jedoch die besten Werte bei näherungsweise 0% liegen, so dass dann üblicherweise nur feine Risse auftreten. Hierfür kann vorzugsweise ein Coil-Coating-Lack auf Basis von Silicon-Polyester eingesetzt werden, insbesondere für vergleichende Tests in für beschichtete Coils typischen Prüfungen. Die Reißfreiheit bzw. die Größe der Risse ist hierbei jedoch auch wesentlich von der Beschaffenheit des eingesetzten Lackes abhängig.

[0113] Bei der Beschichtung von Bändern können die beschichteten Bänder zu einem Coil aufgewickelt werden, gegebenenfalls nach einer Abkühlung auf eine Temperatur im Bereich von 40 bis 70°C.

[0114] Auf den teilweise oder gänzlich getrockneten bzw. ausgehärteten Film kann jeweils mindestens eine (weitere) Beschichtung aus Lack, Polymer, Lackfarbe, funktionelle Kunststoffbeschichtungen, Klebstoff oder/und Klebstoffträger wie z. B. eine Selbstklebefolie aufgebracht werden, insbesondere ein Naßlack, ein Pulverlack, eine Kunststoffbeschichtung, ein Klebstoff u. a. zur Folienbeschichtung.

[0115] Darüberhinaus ist es möglich, das erfindungsgemäße Verfahren zur Behandlung der in herkömmlicher Weise gereinigten Metalloberfläche ohne eine darauf folgende Nachbehandlung wie z. B. dem Spülen mit Wasser oder/und mit einer wässrigen, z. B. alkalischen Nachspüllösung einzusetzen.

[0116] Die erfindungsgemäß mit der wässrigen Zusammensetzung beschichteten Metallteile, insbesondere Bänder oder Bandabschnitte, können umgeformt, lackiert, mit Polymeren wie z. B. PVC beschichtet, bedruckt, beklebt, heißgelötet, geschweißt oder/und durch Clinchen oder andere Fügetechniken miteinander oder mit anderen Elementen verbunden werden. Diese Verfahren sind für die Beschichtung von metallischem Band für Architekturanwendungen grundsätzlich bekannt. In der Regel wird zuerst lackiert oder anderweitig beschichtet und danach umgeformt. Wenn die erfindungsgemäße Beschichtung lackiert oder mit Kunststoff beschichtet ist, können Löt- bzw. Schweißverbindungen nicht hergestellt werden, ohne dass die Beschichtungen wenigstens lokal entfernt werden.

[0117] Das mit der wässrigen Zusammensetzung erfindungsgemäß beschichtete Teil mit einer metallischen Oberfläche kann ein Draht, ein Stahlband, ein Blech, eine Verkleidung, eine Abschirmung, eine Karosserie oder ein Teil einer Karosserie, ein Teil eines Fahrzeugs, Anhängers, Wohnmobils oder Flugkörpers, eine Abdeckung, ein Gehäuse, eine Lampe, eine Leuchte, ein Ampelelement, ein Möbelstück oder Möbelement, ein Element eines Haushaltsgeräts, ein Gestell, ein Profil, ein Formteil komplizierter Geometrie, ein Leitplanken-, Heizkörper- oder Zaunelement, eine Stoßstange, ein Teil aus oder mit mindestens einem Rohr oder/und einem Profil, ein Fenster-, Tür- oder Fahrradrahmen, eine Drahtwicklung, ein Drahtgeflecht oder ein Kleinteil sein.

[0118] Die Aufgabe wird ferner gelöst mit einem beschichteten Substrat mit mindestens einer metallischen Oberfläche, bei der das Substrat mindestens eine metallische Oberfläche aufweist, auf der eine erfindungsgemäße Beschichtung entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde.

[0119] Die Aufgabe wird schließlich gelöst mit einer wässrigen Zusammensetzung zur Vorbehandlung einer metallischen Oberfläche vor einer weiteren Beschichtung oder zur Behandlung einer metallischen Oberfläche, die sich dadurch auszeichnet, dass die Zusammensetzung neben Wasser

a) als Hauptbestandteil einen organischen Filmbildner aus mindestens einem Kunstharz, der zu 70 bis 100 Gew.-% des Gehalts an Kunstharz(en) im organischen Filmbildner mindestens ein wasserlösliches oder/und wasserdispergiertes Kunstharz in Form von Polymeren, Copolymeren, Blockcopolymeren oder/und Pfcopolymeren auf Basis von Kunstharzen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polycarbonat, Polyurethan, Ionomer, Poly(meth)acrylat, Polyester, Polyether oder/und Polystyrol enthält, wobei der Gehalt an Polycarbonat und Polyurethan jeweils mindestens 10 Gew.-% beträgt,

- b) mindestens einen langkettigen Alkohol als Filmbildungshilfsmittel für den organischen Filmbildner,
- c) mindestens einen Vernetzer,
- d) mindestens ein Gleitmittel sowie
- e) A) mindestens eine Substanz auf Basis von Silan, Silanol oder/und Siloxan oder/und B) mindestens eine anorganische Verbindung in Partikelform mit einem mittleren Partikeldurchmesser gemessen an einem Rasterelektronenmikroskop im Bereich von 0,005 bis 0,3 µm Durchmesser und
- f) gegebenenfalls mindestens einen organischen Korrosionsinhibitor, mindestens ein organisches Lösemitel oder/und mindestens ein Additiv enthält.

[0120] Das erfindungsgemäße Verfahren stellt eine Alternative zu den genannten Chromat-reichen bzw. Säurehaltigen Verfahren dar, insbesondere im Bereich der Oberflächenvorbehandlung von Metallband vor der Lackierung. Es liefert im Vergleich zu ihnen ähnlich gute Ergebnisse hinsichtlich Korrosionsschutz und Lackhaftung. Die erfindungsgemäßen Beschichtungen sind weitgehend oder gänzlich frei an Chrom(VI)-Verbindungen. Sie können aber in vielen Ausführungsformen auch weitgehend oder gänzlich frei von Chrom(III)-Verbindungen sein, ohne dadurch wesentlich oder ohne dadurch überhaupt an Qualität zu verlieren.

[0121] Das erfindungsgemäße Verfahren kann jedoch in seltenen Ausführungsformen auch vorteilhaft mit einem Gehalt an mindestens einer chromhaltigen Verbindung auf Basis von Cr^{3+} eingesetzt werden, wenn der Korrosionsschutz in großer Breite und mit hoher Sicherheit erhalten bleiben soll, besonders an Beschädigungen der Schutzschicht, die durch mechanische Beanspruchungen während Transport, Lagerung und Montage der mit der erfindungsgemäßen Behandlungsflüssigkeit auf der Substrat-Oberfläche behandelten Substrate verursacht werden können.

[0122] Darüberhinaus ist es möglich, das erfindungsgemäße Verfahren zur Behandlung der in herkömmlicher Weise gereinigten Metalloberfläche ohne eine darauf folgende Nachbehandlung wie dem Spülen mit Wasser oder einer wässrigen Nachspüllösung einzusetzen.

[0123] Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere für die Applikation der wässrigen Zusammensetzung mittels Abquetschwalzen bzw. mittels eines sog. Rollcoaters geeignet, wobei die wässrige Zusammensetzung unmittelbar nach der Applikation ohne weitere, zwischengeschaltete Verfahrensschritte eingetrocknet werden kann (Dry In Place-Technologie). Dadurch wird das Verfahren z. B. gegenüber herkömmlichen Spritz- bzw. Tauchverfahren, insbesondere solchen mit anschließenden Spülgängen wie z. B. einer Chromatierung oder Zinkphosphatierung, erheblich vereinfacht, und es fallen nur geringste Mengen an Spülwasser zur Anlagenreinigung nach dem Arbeitsende an, weil kein Spülprozeß nach der Applikation notwendig ist, was auch gegenüber den bereits etablierten, im Spritzverfahren mit Nachspüllösungen arbeitenden chromfreien Verfahren einen Vorteil darstellt. Diese Spülwässer können einem neuen Ansatz der Badzusammensetzung wieder zugesetzt werden.

[0124] Vorzugsweise ist die erfindungsgemäß zu beschichtende metallische Oberfläche eine saubere metallische Oberfläche. Der Begriff "saubere metallische Oberfläche" bedeutet hierbei eine ungereinigte metallische, z. B. frisch verzinkte Oberfläche, bei der keine Reinigung notwendig ist, bzw. eine frisch gereinigte Oberfläche.

[0125] Vorzugsweise werden als metallische Oberflächen) solche von Aluminium, Eisen, Kupfer, Magnesium, Nickel, Titan, Zinn, Zink oder/und von Aluminium oder/und Eisen, Kupfer, Magnesium, Nickel, Titan, Zinn oder/und Zink enthaltenden Legierungen mit der erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzung beschichtet. Besonders bevorzugt ist die erfindungsgemäße Beschichtung von elektrolytisch verzinkten, von elektrolytisch legierungsverzinkten, von schmelztauchverzinkten oder/und von schmelztauchlegierungsverzinkten Oberflächen. Besonders bevorzugt ist die erfindungsgemäße Beschichtung von AlSi-, ZnAl- wie Galfan®, AlZn- wie Galvalume®, ZnFe-, ZnNi- wie Galvanneal®, ZnTi- und anderen Zn-Legierungen als metallische Beschichtungen bzw. Al- und Zn-haltigen Beschichtungen.

[0126] Dabei ist es gut möglich, die erfindungsgemäße polymere, gegebenenfalls chromatfreie Beschichtung ohne vorhergehenden Auftrag einer zusätzlichen Vorbehandlungsschicht einzusetzen, so dass ein hervorragender dauerhafter Schutz der metallischen Oberflächen und insbesondere auf AlSi-, ZnAl- wie Galfan®, AlZn- wie Galvalume®, ZnFe-, ZnNi- wie Galvanneal®, ZnTi- und anderen Zn-Legierungen als metallische Beschichtungen bzw. Al- und Zn-haltige Beschichtungen möglich ist, der durch Auftrag einer polymeren Beschichtung erzielt werden kann. Darüber hinaus hat sich die erfindungsgemäße Beschichtung auch bei stärker korrosionsanfälligen metallischen Oberflächen wie solchen aus Eisen- und Stahl-Legierungen, insbesondere bei kaltgewalztem Stahl, gut bewährt, wobei es dann vorteilhaft ist, auch mindestens einen Korrosionsinhibitor der wäs-

serigen Zusammensetzung zuzusetzen. Hierdurch kann die Flash-Rust-Bildung während der Trocknung der Behandlungsflüssigkeit auf kaltgewalztem Stahl (CRS) unterbunden werden.

[0127] Somit ist ein kostengünstiger und umweltfreundlicher Korrosionsschutz erzielbar, der auch nicht einer kostspieligen radikalischen Vernetzung bedarf, sondern allein mit der Trocknung und Verfilmung bzw. mit der "gewöhnlichen chemischen" Aushärtung, die oft als "thermische Vernetzung" bezeichnet wird, ausreichend aushärtbar ist.

[0128] In manchen Fällen kann es jedoch von Interesse sein, in einem bestimmten Prozeßschritt schnell eine härtere Beschichtung zu erhalten. Dann kann es vorteilhaft sein, dass mindestens ein Photoinitiator zugesetzt und mindestens eine radikalisch vernetzbare, insbesondere UV-vernetzbare, Polymerkomponente ausgewählt wird, um eine teilweise Vernetzung auf der Basis von aktinischer Strahlung, insbesondere von UV-Strahlung, zu erzielen. Dabei muss nicht unbedingt mindestens ein spezielles radikalisch vernetzbares Kunstharz zusätzlich zugesetzt werden, wenn mindestens eines der Kunstharze sowohl durch Verfilmen oder/und durch chemische oder/und chemisch-thermische Vernetzung, als auch durch radikalische Vernetzung vernetzt werden kann. Dann kann die erfindungsgemäße Beschichtung teilweise durch aktinische Strahlung wie z. B. Elektronen- oder/und UV-Strahlung und teilweise durch Trocknen und Verfilmen bzw. durch thermische Vernetzung zur Aushärtung gebracht werden. Die Vernetzer und die Photoinitiatoren sind grundsätzlich bekannt. Hierbei kann a) zuerst eine chemische und danach eine chemisch-thermische Vernetzung, b) zuerst eine chemische und danach eine radikalische Vernetzung, c) zuerst eine chemisch-thermische und danach eine radikalische Vernetzung, d) zuerst eine chemische, danach eine chemisch-thermische und schließlich eine radikalische Vernetzung auftreten. Umgekehrt ist es möglich, dass nach dem Trocknen oder nach fast vollständigem Trocknen, das auch bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen möglich ist, e) zuerst eine radikalische Vernetzung z. B. angeregt durch jeweils mindestens Elektronen- oder/und eine UV-Strahlung und danach eine chemische oder/und chemisch-thermische Vernetzung auftritt. Letztere kann auch aufgrund der Erwärmung an der Anlage z. B. auch während der Bestrahlung oder/und zusätzlich durch Erwärmung angeregt werden. Aufgrund der mindestens zweifachen Vernetzung ist ein besonders hoher Grad der Vernetzung möglich. Andererseits ist es damit möglich, eine erste Vernetzung z. B. vor einer Formgebung durchzuführen und eine zweite Vernetzung nach dieser Formgebung. Dadurch können Elastizität, Umformbarkeit, Verformbarkeit und Härte der polymeren Beschichtung nach Bedarf und gegebenenfalls dem jeweiligen Behandlungsschritt angepasst werden. Vorzugsweise findet jedoch das Trocknen und Verfilmen vor einer radikalischen Härtung statt. Das kann insbesondere beim Applizieren auf schnell laufenden Bandanlagen bzw. für die erste Vernetzung (= Aushärtung) von Bedeutung sein. Der Anteil der radikalischen Vernetzung kann dabei 0 bis 50% der gesamten möglichen Aushärtung betragen, vorzugsweise 5 bis 35%.

[0129] Der Gehalt an mindestens einem Vernetzer oder/und an mindestens einem Photoinitiator kann in der wässrigen Zusammensetzung – insbesondere im Bad – vorzugsweise 0,01 bis 50 g/L, besonders bevorzugt 0,08 bis 35 g/L, ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 25 g/L, 0,3 bis 20 g/L oder 0,5 bis 16 g/L, insbesondere 1 bis 12 g/L, 2 bis 10 g/L, 3 bis 8 g/L oder 4 bis 6 g/L betragen. Das Gewichtsverhältnis der Gehalte an organischem Filmbildner zu Gehalten an Vernetzern oder/und Photoinitiatoren in der wässrigen Zusammensetzung – insbesondere im Bad – kann in weiten Bereichen schwanken; insbesondere kann es bei $\leq 300:1$ liegen. Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis im Bereich von 10:1 bis 250:1, von 20:1 bis 200:1 oder von 40:1 bis 160:1, besonders bevorzugt im Bereich von 50:1 bis 130:1, von 60:1 bis 110:1 oder von 70:1 bis 100:1.

[0130] Die erfindungsgemäße polymere und weitgehend oder gänzlich chromatfreie Beschichtung hat weiterhin den Vorteil, dass sie – insbesondere bei einer Schichtdicke im Bereich von 0,1 bis 5 μm , von 0,3 bis 3 μm oder von 0,8 bis 2,2 μm – transparent und hell ist, so dass durch die Beschichtung hindurch der metallische Charakter und die typische Struktur z. B. einer verzinkten bzw. einer Galvalume®-Oberfläche genau und unverändert oder nahezu unverändert erkennbar bleibt. Außerdem sind derartig dünne Beschichtungen noch problemlos schweißbar.

[0131] Die erfindungsgemäße polymere Beschichtung ist darüber hinaus sehr gut verformbar, da sie so eingestellt werden kann, dass sie sich nach dem Beschichten, Trocknen und gegebenenfalls auch nach dem Aushärten sowie gegebenenfalls auch auf Dauer in einem relativ plastischen und nicht in einem harten, spröden Zustand befindet.

[0132] Die erfindungsgemäße polymere Beschichtung läßt sich in den meisten Ausführungsformen mit Primern, Lacken oder ähnlichen organischen Zusammensetzungen gut überlackieren (Lackierbarkeit). Die erfindungsgemäße polymere Beschichtung kann nachlackiert werden oder mit einem Kunststoff wie z. B. PVC beschichtet werden. Dieses Beschichten der erfindungsgemäßen polymeren Beschichtung kann durch Auftrags-

verfahren wie z. B. Pulverlackieren, Naßlackieren, Fluten, Rollen, Streichen oder Tauchen. Meistens weisen die dadurch erzeugten ausgehärteten Beschichtungen, die auf die erfindungsgemäße polymere Beschichtung aufgetragen werden, erfolgen, wobei oft auch zwei, drei oder vier Lack- oder Kunststoffschichten aufgebracht werden können, eine Gesamtschichtdicke im Bereich von 5 bis zu 1500 µm auf.

[0133] Die erfindungsgemäße polymere Beschichtung ist auch z. B. mit Polyurethan-Isolierschaum problemlos hinschäumbar insbesondere für die Herstellung von 2-Blech-Sandwich-elementen oder z. B. mit den üblichen Konstruktionsklebstoffen, wie sie insbesondere im Fahrzeugbau eingesetzt werden, gut verklebbar.

[0134] Die erfindungsgemäßen Beschichtungen können vor allem als Primerschichten eingesetzt werden. Sie eignen sich hierfür hervorragend ohne, aber auch mit mindestens einer vorher aufgetragenen Vorbehandlungsschicht. Diese Vorbehandlungsschicht kann dann u. a. eine Beschichtung auf Basis von Phosphat, insbesondere ZnMnNi-Phosphat, oder auf Basis von Phosphonat, Silan oder/und einem Gemisch auf Basis von Fluoridkomplex, Korrosionsinhibitor, Phosphat, Polymer oder/und fein verteilten Partikeln sein. Sie können aber auch als Vorbehandlungsschichten vor einer nachfolgenden Beschichtung oder als Passivierungsschichten ohne eine nachfolgende Beschichtung hervorragend eingesetzt werden.

[0135] Mit den erfindungsgemäßen Beschichtungen werden Vorbehandlungsschichten bzw. Primerschichten erzielt, die zusammen mit dem nachfolgend aufgetragenen Lack ein Beschichtungssystem ergeben, das mit sehr guten chromhaltigen Beschichtungssystemen vergleichbar ist.

[0136] Die erfindungsgemäßen Beschichtungen sind preiswert, umweltfreundlich, gut großtechnisch herstellbar und gut großtechnisch verwendbar.

[0137] Überraschenderweise zeigte sich, dass ein organischer Filmbildner jeweils mit einem wesentlichen Gehalt an Polycarbonat und Polyurethan sowie gegebenenfalls mit einem Gehalt an mindestens einem anderen Kunstharz oder/und Kunstharzbestandteil, gegebenenfalls z. B. in Form eines Copolymerisats, insbesondere im Wesentlichen auf Basis von Polymer, Copolymer, Blockcopolymer oder/und Pfcopolymer auf der Basis von aliphatischem Polycarbonat-Polyurethan besonders gut geeignet ist.

[0138] Es war überraschend, dass mit einer erfindungsgemäßen Kunstharzbeschichtung trotz einer Schichtdicke von nur ca. 0,5 bis 2,5 µm ein außerordentlich hochwertiger chromatfreier Film hergestellt werden konnte, der die Substratoberflächen nicht verfärbt und einen außerordentlich guten Korrosionsschutz ergibt. Weiterhin war es überraschend, dass der Zusatz von mindestens einem Vernetzer neben dem Zusatz von mindestens einem Silan/Silanol/Siloxan eine signifikante Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit ergab. Erstaunlicherweise hat darüber hinaus der Zusatz von mindestens einem organischen Korrosionsinhibitor den Korrosionsschutz auch noch einmal deutlich verbessert. Schließlich war es überraschend, dass durch den Zusatz von mindestens einem niedrigschmelzenden Gleitmittel z. B. mit einem Schmelzpunkt T_m im Bereich von 40 bis 90°C neben mindestens einem hochschmelzenden Gleitmittel z. B. mit einem Schmelzpunkt T_m im Bereich von 100 bis 160°C eine erhebliche Verbesserung der Chemikalienbeständigkeit der erfindungsgemäß hergestellten Beschichtung ergab, möglicherweise dadurch, dass hierdurch restliche Porenräume in der Beschichtung während der Trocknung bei erhöhter Temperatur geschlossen wurden.

[0139] Es war überraschend, dass eine chromfreie wässrige Zusammensetzung mit einem organischen Filmbildner jeweils mit einem wesentlichen Gehalt an Polycarbonat und Polyurethan in vielen Ausführungsvarianten bei Trockenfilmdicken etwa im Bereich zwischen 1 und 1,5 µm einen so herausragenden Korrosionsschutz im Vergleich zu chromhaltigen bietet. Denn es zeigten sich hierbei kein Erweichen der erfindungsgemäßen polymeren Beschichtung unterhalb von 150°C, also eine außerordentlich geringe Thermoplastizität bis ca. 150°C und eine hohe Gießstabilität bei Dauertemperaturlagerung bis etwa 180°C.

[0140] Es war überraschend, dass eine wässrige Zusammensetzung mit einem organischen Filmbildner jeweils mit einem wesentlichen Gehalt an Polycarbonat und Polyurethan in vielen Ausführungsvarianten zusammen mit einem Gehalt an Silan/Silanol/Siloxan und mit einem insbesondere anorganischen Vernetzer eine unerwartete und außerordentlich hohe Resistenz gegen Darkening bei Al-haltigen Überzügen wie Galvalume® ergab, geprüft im Salzsprühtest.

[0141] Es war überraschend, dass mit einer erfindungsgemäßen polymeren Beschichtung trotz einer Schichtdicke von nur ca. 0,8 bis 1,6 µm ein außerordentlich hochwertiger chromatfreier Film hergestellt werden konnte, der die Substratoberflächen nicht verfärbt und einen außerordentlich guten Korrosionsschutz ergibt. Weiterhin war es überraschend, dass dabei auch der Zusatz feinteiliger anorganischer Partikel noch eine signifi-

kante Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit ergab.

[0142] Es war ferner überraschend, dass erfindungsgemäße wässrige Zusammensetzungen in manchen chromatfreien Zusammensetzungen einen so hohen Korrosionsschutz aufwiesen, dass direkt auf Oberflächen von Galvalume® bei Trockenfilmdicken etwa im Bereich zwischen 1 und 1,5 µm auch nicht in Ansätzen eine Schwarzbildung in Punktform (Black Staining) auftrat, die sonst auf Galvalume® leicht möglich ist.

[0143] Das erfindungsgemäße Verfahren hat gegenüber den bisher beschriebenen oder/und praktizierten Verfahren weiterhin den Vorteil, dass es auf einem Aluminium-reichen bzw. auf einem mit einer Aluminium-haltigen Legierung beschichteten Substrat – insbesondere bei einem Substrat aus Stahl – keine Dunkelfärbung der Substratoberfläche und auch keine milchig-weiße Mattierung der Substratoberfläche verursacht und somit zur dekorativen Gestaltung von Gebäuden oder/und Gebäudeteilen ohne zusätzliche farbbegabende Lackierung einsetzbar ist. Die Ästhetik der Metalloberfläche bleibt praktisch unverändert sichtbar.

Beispiele und Vergleichsbeispiele:

[0144] Die im Folgenden beschriebenen Beispiele und Vergleichsbeispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern. Die angegebenen Konzentrationen und Zusammensetzungen beziehen sich auf die Badzusammensetzungen selbst, so wie sie im Labor eingesetzt wurden, und nicht auf gegebenenfalls verwendete Ansatzlösungen höherer Konzentration. Auf kommerziellen Bandanlagen wären die Konzentrationen entsprechender wässriger Zusammensetzungen üblicherweise meistens um den Faktor etwa von 2 bis 4 höher als im Labor, je nach Anwendung und Anlage. Alle Konzentrationsangaben sind als Feststoffgehalte einschließlich Wirkstoffen zu verstehen, d. h., die Konzentrationen beziehen sich auf die Gewichtsanteile der wirkenden Komponenten unabhängig davon, ob die eingesetzten Rohstoffe in verdünnter Form z. B. als wässrige Lösungen oder/und Dispersionen vorlagen. Zusätzlich zu den im folgenden aufgeführten Zusammensetzungen kann es in der kommerziellen Praxis erforderlich oder erwünscht sein, weitere Additive zuzusetzen oder/und die Mengen entsprechend anzupassen, beispielsweise entweder die Gesamtmenge an Zusätzen heraufzusetzen oder z. B. die Menge des Entschäumers oder/und des Verlaufmittels wie z. B. eines Polysiloxans heraufzusetzen.

[0145] Das Kunstharz A ist ein thermoplastisches, anionisch stabilisiertes Copolymerisat auf Basis von Polyacrylat und Polystyrol mit einer Pendelhärte nach König nach DIN EN ISO 1522 von etwa 100 s. Das Kunstharz B ist ein thermoplastisches, anionisch stabilisiertes Copolymerisat auf Basis von Polyacrylat und Polystyrol mit einer Pendelhärte nach König nach DIN EN ISO 1522 von etwa 140 s. Das Kunstharz C ist ein thermoplastisches, anionisch stabilisiertes Copolymerisat auf Basis von Polyacrylat und Polystyrol mit einer Pendelhärte nach König nach DIN EN ISO 1522 von etwa 120 s. Das Kunstharz D ist ein thermoplastisches, anionisch stabilisiertes Copolymerisat auf Basis von n-Butylacrylat und Polystyrol mit einer Pendelhärte nach König nach DIN EN ISO 1522 von etwa 30 s. Das Kunstharz E ist ein duroplastisches, anionisch stabilisiertes Copolymerisat auf Basis von aliphatischem Polyurethan und Polycarbonat mit einer Pendelhärte nach König nach DIN EN ISO 1522 von etwa 200 s. Das Kunstharz F ist ein duroplastisches, anionisch stabilisiertes Copolymerisat auf Basis von aliphatischem Polyurethan und Polycarbonat mit einer Pendelhärte nach König nach DIN EN ISO 1522 von etwa 175 s. Das Kunstharz G ist ein duro-/thermoplastisches, anionisch stabilisiertes Copolymerisat auf Basis von aliphatischem Polyester-Polyurethan und Polyacrylat mit einer Pendelhärte nach König nach DIN EN ISO 1522 von etwa 100 s. Das Kunstharz H ist ein duro-/thermoplastisches, anionisch stabilisiertes Copolymerisat auf Basis von aliphatischem Polycarbonat-Polyurethan und Polyacrylat mit einer Pendelhärte nach König nach DIN EN ISO 1522 von etwa 105 s. Das Kunstharz K ist ein thermoplastisches, anionisch stabilisiertes Copolymerisat auf Basis von Polyethylen und Polyacrylat mit einer Pendelhärte nach König nach DIN EN ISO 1522 von etwa 40 s. Das Kunstharz L ist ein duroplastisches, anionisch stabilisiertes Polymer auf Basis von Polyether mit einer Pendelhärte nach König nach DIN EN ISO 1522 von etwa 80 s. Das Kunstharz M ist ein thermoplastisches, anionisch stabilisiertes Polymer auf Basis von Methacrylsäure mit einer Pendelhärte nach König nach DIN EN ISO 1522 von etwa 70 s.

[0146] Das kolloidale Siliciumdioxid weist im Wesentlichen Partikelgrößen im Bereich von 5 bis 50 nm und eine mittlere Partikelgröße im Bereich von 10 bis 20 nm auf.

[0147] Das Wachs 1 ist ein kationisch stabilisiertes oxidiertes Polyethylenwachs (HDPE) mit einem Schmelzpunkt von ca. 130°C. Das Wachs 2 ist ein anionisch stabilisiertes Paraffinwachs mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 56 bis 80°C. Das Wachs 3 ist ein anionisch stabilisiertes Paraffinwachs mit einem Schmelzpunkt von ca. 95°C. Sie dienen als Gleit- und Umformmittel.

[0148] Der Entschäumer ist ein Gemisch aus Kohlenwasserstoffen, hydrophober Kieselsäure, oxalierten Verbindungen und nichtionogenen Emulgatoren. Das Polysiloxan ist ein polyethermodifiziertes Dimethylpolysiloxan und diente als Benetzungs- und Verlaufsmittel des Naßfilms während der Applikation.

[0149] Das Filmbildungshilfsmittel ist ein Tripropylenglykol-mono-n-Butylether, der als langkettiger Alkohol zur Filmbildung verwendet wurde.

[0150] Das Silan 1 ist ein nicht-stabilisiertes epoxifunktionelles Alkoxysilan, das nicht-hydrolysiert zugesetzt wurde. Das Silan 2 ist ein stabilisiertes epoxifunktionelles Alkoxysilan, das nicht-hydrolysiert zugesetzt wurde. Das Silan 3 ist ein nicht-stabilisiertes epoxifunktionelles Alkoxysilan, das nicht-hydrolysiert zugesetzt wurde. Ihre Vernetzung startet jeweils bei ca. 45°C und verläuft bevorzugt im Bereich von 60 bis 150°C. Die Silane tragen zu einer korrosionsinhibierenden Vernetzung bei.

[0151] Der organische Vernetzer 1 ist ein Vernetzer auf Basis von Polycarbodiimin. Seine Vernetzung startet bei ca. 80°C und verläuft bevorzugt im Bereich von 100 bis 130°C. Der organische Vernetzer 2 ist ein Vernetzer auf Basis von trifunktionellem Polyaziridin. Seine Vernetzung startet bei ca. 50°C und verläuft bevorzugt im Bereich von 60 bis 120°C. Der organische Vernetzer 3 ist ein Vernetzer auf Basis von Triazin. Seine Vernetzung startet bei ca. 100°C und verläuft bevorzugt im Bereich von 120 bis 200°C. Der organische Vernetzer 4 ist ein Vernetzer auf Basis von Alkoxyalkylmelamin. Seine Vernetzung startet bei ca. 130°C und verläuft bevorzugt im Bereich von 150 bis 200°C. Der anorganische Vernetzer 5 ist ein Vernetzer auf Basis von Zirkoniumcarbonat. Seine Vernetzung startet bei ca. 40°C und verläuft bevorzugt im Bereich von 60 bis 150°C. Der anorganische Vernetzer 6 ist ebenfalls ein Vernetzer auf Basis von Zirkoniumcarbonat. Seine Vernetzung startet bei ca. 40°C und verläuft bevorzugt im Bereich von 60 bis 150°C.

[0152] Der organische Korrosionsinhibitor ist eine Titan-haltige Verbindung.

A) Beschichtung von Galvalume®-Stahlblechen:

Erfindungsgemäße Beispiele B1 bis B31 und Vergleichsbeispiele VB1 bis VB12:

[0153] Stahlbleche, die aus handelsüblichem kaltgewalzten und anschließend legierungsverzinktem Stahlband z. B. mit 55% AlZn (Galvalume®) erhalten wurden, die zum Zwecke des Schutzes bei der Lagerung beölt waren, wurden zunächst in einem alkalischen Spritzreiniger entfettet, mit Wasser gespült, bei erhöhter Temperatur getrocknet. Die Bestandteile wurden gemischt, und der pH-Wert der jeweiligen wässrigen Dispersion wurde anschließend mit einer Ammoniaklösung auf 8,2 eingestellt. Die Badzusammensetzung bestand aus der wässrigen Zusammensetzung entsprechend Tabelle 1.

[0154] Dann wurde eine definierte Menge der wässrigen Zusammensetzung mit Hilfe eines Rollcoaters so aufgetragen, dass sich eine Naßfilmdicke von ca. 10 ml/m² ergab. Anschließend wurde der Naßfilm bei Temperaturen von ca. 70°C, ca. 100°C oder ca. 150°C PMT aufgetrocknet, verfilmt und mehr oder weniger ausgehärtet. Sie wurden nur beim Trocknen erwärmt. Die Vernetzung fand daher im Wesentlichen nur bei der Trocknung und anschließend als Nachvernetzung statt. Die in dieser Weise behandelten Stahlbleche wurden danach auf ihren Korrosionsschutz, auf ihre mechanischen und auf weitere Eigenschaften geprüft. Alle Prüfungen wurden erst nach einer Lagerzeit von 24 h durchgeführt.

[0155] Die an den polymeren Beschichtungen ermittelten Eigenschaften werden in den Tabellen unter den Prüfergebnissen mit Noten von 1 bis 5 bewertet, wobei 1 sehr gut und 5 unzureichend ist. Bei Galvalume® gibt die Note für den Korrosionsschutz einen Mittelwert für Ergebnisse beim Schwitzwasser-Konstantklima-Test, Schwitzwasser-Wechselklima-Test, Salzsprühtest und Wet-Pack-Test (Betauung beim Passieren verschiedener Klimazonen) an.

Tabelle 1: Zusammensetzungen der auf Gaivalume® applizierten wässrigen Zusammensetzungen und Eigenschaften der damit hergestellten Beschichtungen

Gehalt in g/L / Beispiel	VB1	VB2	VB3	VB4	B1	B2	VB5	B3	VB6	B4	B5
Wasser	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0
Kunstharz A	81,1										
Kunstharz B		81,1									
Kunstharz C			81,1								
Kunstharz D				81,1							
Kunstharz E					81,1						
Kunstharz F						81,1				41,0	41,0
Kunstharz G							81,1			40,1	
Kunstharz H								81,1			40,1
Kunstharz K									81,1		
kolloidales SiO ₂	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1
Wachs 1	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9
Wachs 2											
Entschäumer	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Polysilixan	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Filmbildungshilfsmittel	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6
Silan 1	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4

Gehalt in g/L / Beispiel	VB1	VB2	VB3	VB4	B1	B2	VB5	B3	VB6	B4	B5
Anorganischer Vernetzer 5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Anorganischer Vernetzer 6											
Ammoniumbichromat											
Summe	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0
Trocknung, °C PMT	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Prüfergebnisse											
Trockenschichtdicke, g/m²	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Korrosionsbeständigkeit	3	4	4	3	2	2	4	4	1	3	3
Resistenz gegen mechanischen Einfluß	3	4	2	4	1	1	3	3	2	3	1
Blockfestigkeit	4	3	4	5	1	1	3	3	5	3	2
Freibewitterung	4	3	4	5	1	1	3	3	5	3	3
Umformbarkeit	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Resistenz gegen Säuren und Laugen	4	4	4	4	2	2	4	4	5	4	4
Gilbungsbeständigkeit bei höherer Temperatur (60 min bei 200 °C)	2	2	3	3	2	2	3	2	5	3	2
Lackierbarkeit	4	4	4	4	1	1	3	3	2	3	3

Gehalt in g/L / Beispiel	B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12	B13	B14	B15	B16
Wasser	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0	844,0	844,0	844,0	896,0	896,0	896,0
Kunstharz A	20,0						30,0	55,0			
Kunstharz B											
Kunstharz C											
Kunstharz D											
Kunstharz E									81,1	77,1	66,7
Kunstharz F	40,0	41,0	81,1	79,1	77,1	118,7	88,7	63,7			
Kunstharz G											
Kunstharz H	21,1										
Kunstharz K		40,1									
kolloidales SiO ₂	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	9,2	9,2	9,2	6,1	6,1	9,2
Wachs 1	5,9	5,9	5,9	2,0	2,0	3,0	3,0	3,0	5,9	2,0	3,0
Wachs 2				5,9	7,9	8,9	8,9	8,9		7,9	8,9
Entschäumer	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	1,2	1,2	1,2	0,8	0,8	1,2
Polysilixan	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,9	0,9	0,9	0,6	0,6	0,9
Filmbildungshilfsmittel	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	11,3	11,3	11,3	7,6	7,6	11,3
Silan 1	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,6	0,6	0,6	0,4	0,4	0,6

Gehalt in g/L / Beispiel	B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12	B13	B14	B15	B16
Anorganischer Vernetzer 5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	2,2	2,2	2,2	1,5	1,5	2,2
Anorganischer Vernetzer 6											
Ammoniumbichromat											
Summe	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0
Trocknung, °C PMT	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Prüfergebnisse											
Trockenschichtdicke, g/m²	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,7	1,7	1,7	1,2	1,2	1,2
Korrosionsbeständigkeit	2	1	1	1	1	1	2	2	1	1	1
Resistenz gegen mechanischen Einfluß	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Blockfestigkeit	2	5	1	1	1	1	2	3	1	1	1
Freibewitterung	3	4	1	1	1	1	2	3	1	1	1
Umformbarkeit	2	2	2	1	1	1	1	1	2	1	1
Resistenz gegen Säuren und Laugen	4	3	3	1	1	1	1	1	2	1	1
Gilbungsbeständigkeit bei höherer Temperatur (60 min bei 200 °C)	2	5	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Lackierbarkeit	2	2	1	1	1	1	2	3	1	1	1

Gehalt in g/L / Beispiel	B17	B18	B19	B20	B21	B22	B23	B24	B25	B26	B27
Wasser	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0
Kunstharz A	20,0	40,0		20,0	40,0						
Kunstharz B											
Kunstharz C											
Kunstharz D											
Kunstharz E							79,1	79,1	77,6	79,2	85,2
Kunstharz F	59,1	39,1	79,1	59,1	39,1	79,1					
Kunstharz G											
Kunstharz H											
Kunstharz K											
kolloidales SiO ₂	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	
Wachs 1	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Wachs 2	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9
Entschäumer	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Polysilixan	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Filmbildungshilfsmittel	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6
Silan 1	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4

Gehalt in g/L / Beispiel	B17	B18	B19	B20	B21	B22	B23	B24	B25	B26	B27
Anorganischer Vernetzer 5	1,5	1,5				1,5	1,5		1,5	0,7	1,5
Anorganischer Vernetzer 6			1,5	1,5	1,5			1,5	1,5	0,7	
Ammoniumbichromat											
Summe	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0
Trocknung, °C PMT	100	100	100	100	100	70	130	70	100	100	100
Prüfergebnisse											
Trockenschichtdicke, g/m²	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Korrosionsbeständigkeit	2	3	1	2	3	1	1	1	1	1	1
Resistenz gegen mechanischen Einfluß	2	3	1	2	3	1	1	1	1	1	1
Blockfestigkeit	2	3	1	2	3	1	1	1	1	1	1
Freibewitterung	2	3	1	2	3	1	1	1	1	1	1
Umformbarkeit	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Resistenz gegen Säuren und Laugen	2	3	1	2	3	2	1	1	1	1	1
Gilbungsbeständigkeit bei höherer Temperatur (60 min bei 200 °C)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Lackierbarkeit	3	4	1	3	4	1	1	1	1	1	1

Gehalt in g/L / Beispiel	B28	B29	B30	B31	B32	VB7	VB8	VB9	VB10	VB11	VB12
Wasser	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0
Kunstharz A											
Kunstharz B											
Kunstharz C						29,2	32,0				
Kunstharz D						26,4	29,0				
Kunstharz E	85,2	84,4	85,2	84,8							
Kunstharz F					32,0			81,0	85,6	87,4	87,1
Kunstharz G						20,0	22,7				
Kunstharz L					24,5						
Kunstharz M					24,6						
kolloidaes SiO ₂					6,1	16,5		6,1		6,1	6,1
Wachs 1	2,0	2,0	2,0	2,0	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9		5,9
Wachs 2	5,9	5,9	5,9	5,9				2,0	2,0		2,0
Entschäumer	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Polysilixan	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Filmbildungshilfsmittel	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	2,7	2,7	7,6	7,6	7,6	
Silan 1				0,4	0,4	0,4					

Gehalt in g/L / Beispiel	B28	B29	B30	B31	B32	VB7	VB8	VB9	VB10	VB11	VB12
Silan 2	0,4	1,2									
Silan 3			0,4	0,4							
Anorganischer Vernetzer 5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5			1,5	1,5	1,5
Ammoniumbichromat							10,3				
Summe	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0
Trocknung, °C PMT	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Prüfergebnisse											
Trockenschichtdicke, g/m²	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Korrosionsbeständigkeit	2	1	2	2	3	5	1	5	3	4	3
Resistenz gg. mechan. Einfluß	1	1	1	1	4	5	1	2	1	3	1
Blockfestigkeit	1	1	1	1	4	4	3	1	1	1	1
Freibewitterung	1	1	1	1	4	4	2	3	2	2	2
Umformbarkeit	1	1	1	1	2	3	3	2	1	5	1
Resistenz gg. Säuren und Laugen	1	1	1	1	5	5	1	3	2	4	3
Gilbungsbeständigkeit bei höherer Temperatur (60 min bei 200 °C)	2	2	2	2	3	2	2	2	2	2	2
Lackierbarkeit	1	1	1	1	4	3	2	2	2	2	2

Ergebnisse der Prüfungen an Galvalume®-Blechen:

[0156] Die wässrigen Zusammensetzungen der Tabelle 1 ließen sich gut zu polymeren Beschichtungen verarbeiten. Die getrockneten polymeren Beschichtungen wiesen jeweils eine Schichtdicke im Bereich von etwa 1,2 µm oder etwa 1,7 µm auf. Alle Beschichtungen waren durchsichtig, farblos und zeigten einen leichten Seidenglanz, so dass der optische Charakter der metallischen Oberfläche praktisch unverändert erkennbar blieb.

[0157] Bei den Beispielen B1 bis B3 sowie bei den Vergleichsbeispielen VB1 bis VB6 wurde das zugesetzte Kunstharz variiert, wobei die weiteren Zusätze, die Trocknungstemperatur und die Trockenfilmdicke gleich gelassen wurden. Hierbei erwiesen sich die Kunstharze E und F signifikant als am besten geeignet. Bei den Beispielen B4 bis B7 wurden Kunstharzgemische unter ansonsten gleichen Bedingungen zugesetzt. Diese Beispiele ergaben jedoch nicht die guten Beschichtungsergebnisse der Beispiele B1 und B2. Das Beispiel B8 ist ein Wiederholungsversuch von B2, und B14 ist ein Wiederholungsversuch von B1 jeweils in einer weiteren Versuchsserie.

[0158] Bei den Beispielen B9 bis B13 bzw. B15 und B16 wurde ein zweites, niedrig-schmelzendes Gleitmittel zusätzlich zugesetzt, wobei teilweise auch die Feststoffgehalte der wässrigen Zusammensetzung und die Gehalte an Vernetzer erhöht sowie folglich auch die Trockenfilmdicke erhöht wurden. Der Zusatz auch dieses Gleitmittels führte zu einer überraschenden, deutlichen Verbesserung der polymeren Beschichtungen. Beim anteiligen Zusatz eines acrylathaltigen Kunstharzes wurden jedoch etwas weniger gute Ergebnisse erzielt. Bei den Beispielen B17 bis B22 werden die Kunstharzanteile an Acrylat und die Art des Vernetzers variiert. Bei den Beispielen B23 bis B31 wurde das Kunstharz E zugesetzt; es wurden die Gehalte an anorganischen Partikeln bzw. an Silan sowie die Art des Silans variiert. Die erreichte Gilbertbeständigkeit über 60 Minuten bei 200°C ist für die Markterfordernisse völlig ausreichend, auch wenn eine sehr schwache Gelbfärbung (Note 2) erkennbar ist. Beim Beispiel B32 wurde ein deutlich anders zusammengesetztes Gemisch an Kunstharzen eingesetzt.

[0159] Beim Vergleichsbeispiel VB7 wurde eine Mischung verschiedener Komponenten des organischen Filmbildners verwendet. Beim Vergleichsbeispiel VB8 wurde eine Chrom(VI)-Verbindung zugesetzt. Bei den Vergleichsbeispielen VB12 bis VB16 fehlte eine der erfindungsgemäß erforderlichen Substanzen, wobei von der wässrigen Zusammensetzung des Beispiels B14 ausgegangen wurde.

[0160] Für Galvalume®-Oberflächen hat sich ein Zusatz eines Zirkonium-haltigen Vernetzers auch für den Korrosionsschutz als vorteilhaft erwiesen.

[0161] Die in Tabelle 1 genannten wässrigen Zusammensetzungen und Eigenschaften der damit hergestellten, polymeren Beschichtungen sind für schmelztauchverzinkte Oberflächen und für schmelztauchlegierungsverzinkte Oberflächen mit niedrigem Aluminiumgehalt bestens geeignet. Sie können hervorragend zur Weiterverarbeitung speziell in der Industrie für Weiße Ware wie z. B. für Kühlschränke gegebenenfalls mit nachfolgender dekorativer Lackierung verwendet werden.

B) Beschichtung von HDG-Stahlblechen:

Erfindungsgemäße Beispiele B41 bis B60 und Vergleichsbeispiele VB21 bis VB32:

[0162] Stahlbleche, die aus handelsüblichem kaltgewalzten und anschließend feuerverzinktem (HDG) Stahlband erhalten wurden, die zum Zwecke des Schutzes bei der Lagerung beölt waren, wurden zunächst in einem alkalischen Spritzreiniger entfettet, mit Wasser gespült, bei erhöhter Temperatur getrocknet. Die Bestandteile der wässrigen Zusammensetzung wurden gemischt, und der pH-Wert der jeweiligen wässrigen Dispersion wurde anschließend mit einer Ammoniaklösung auf 8,2 eingestellt. Die Badzusammensetzung bestand aus der wässrigen Zusammensetzung entsprechend Tabelle 2. Dann wurde eine definierte Menge der wässrigen Zusammensetzung mit Hilfe eines Rollcoaters so aufgetragen, dass sich eine Naßfilmdicke von ca. 10 ml/m² ergab. Anschließend wurde der Naßfilm bei Temperaturen von ca. 100 oder ca. 150°C PMT aufgetrocknet, verfilmt und mehr oder weniger ausgehärtet. Sie wurden nur beim Trocknen erwärmt. Die Vernetzung fand daher im Wesentlichen nur bei der Trocknung und anschließend als Nachvernetzung statt. Die in dieser Weise behandelten Stahlbleche wurden danach auf ihren Korrosionsschutz, auf ihre mechanischen und auf weitere Eigenschaften geprüft. Alle Prüfungen wurden erst nach einer Lagerzeit von 24 h durchgeführt.

[0163] Die an den polymeren Beschichtungen ermittelten Eigenschaften werden in den Tabellen unter den Prüfergebnissen mit Noten von 1 bis 5 bewertet, wobei 1 sehr gut und 5 unzureichend ist. Bei HDG gibt die

Note für den Korrosionsschutz einen Mittelwert für Ergebnisse beim Schwitzwasser-Konstantklima-Test, Schwitzwasser-Wechselklima-Test und Wet-Pack-Test (Betauung beim Passieren verschiedener Klimazonen) an.

Tabelle 2: Zusammensetzung der auf HDG applizierten wässrigen Zusammensetzungen und Eigenschaften der damit hergestellten Beschichtungen

Gehalt in g/L / Beispiel	VB21	VB22	VB23	VB24	VB25	VB26	VB27	B41	B42	B43	B44
Wasser	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0
Kunstharz A		89,1					35,0				
Kunstharz B											
Kunstharz C											
Kunstharz D											
Kunstharz E											
Kunstharz F			89,1	83,0	76,9	70,8	41,9	68,7	68,7	68,7	68,7
Kunstharz G											
Kunstharz H											
Kunstharz K	96,7										
kolloidaies SiO ₂				6,1	12,2	18,3	12,2	12,2	12,2	12,2	12,2
Wachs 1	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9
Wachs 2											
Entschäumer	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Polysilixan	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Filmbildungshilfsmittel		7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6
Silan 1											

Gehalt in g/L / Beispiel	VB21	VB22	VB23	VB24	VB25	VB26	VB27	B41	B42	B43	B44
Org. Vernetzer 1								8,2			
Org. Vernetzer 2									8,2		
Org. Vernetzer 3										8,2	
Org. Vernetzer 4											8,2
Ammoniumbichromat											
Summe	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0
Trocknung, °C PMT	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Prüfergebnisse											
Trockenschichtdicke, g/m²	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Korrosionsbeständigkeit	2	5	3	3	2	2	3	3	3	3	3
Resistenz gegen mechanischen Einfluß	2	5	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Blockfestigkeit	5	4	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Umformbarkeit	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Resistenz gg. Säuren u. Laugen	5	5	5	5	5	5	5	3	1	5	5
Gilbungsbeständigkeit bei höherer Temperatur (60 min 200 °C)	5	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Lackierbarkeit	2	4	1	1	1	1	3	1	1	1	1

Gehalt in g/L / Beispiel	VB28	VB29	VB30	VB31	VB32	B45	B46	B47	B48	B49	B50
Wasser	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0	844,0	844,0
Kunstharz A											
Kunstharz B	24,0		26,9								
Kunstharz C	28,0		30,9								
Kunstharz D	26,8		31,0								
Kunstharz E											
Kunstharz F		78,8		88,8	82,3	74,1	74,1	74,1	74,1	126,1	126,1
Kunstharz G											
Kunstharz H											
Kunstharz K											
kolloidaes SiO ₂					6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1
Wachs 1	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9
Wachs 2											
Entschäumer	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Polysilixan	0,6	0,6	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Filmbildungshilfsmittel	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6
Silan 1					0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4

Gehalt in g/L / Beispiel	VB28	VB29	VB30	VB31	VB32	B45	B46	B47	B48	B49	B50
Org. Vernetzer 1						8,2				8,2	
Org. Vernetzer 2							8,2				8,2
Org. Vernetzer 3								8,2			
Org. Vernetzer 4									8,2		
Ammoniumbichromat	10,3	10,3									
Summe	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0
Trocknung, °C PMT	100	100	100	100	100	100	100	100	100	150	150
Prüfergebnisse											
Trockenschichtdicke, g/m²	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Korrosionsbeständigkeit	1	1	5	5	4	3	3	3	3	3	3
Resistenz gegen mechanischen Einfluß	3	1	1	1	2	1	1	3	3	1	1
Blockfestigkeit	3	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1
Umformbarkeit	2	2	2	2	2	2	2	3	3	2	2
Resistenz gg. Säuren und Laugen	2	2	2	2	5	1	1	4	4	1	1
Gilbungsbeständigkeit bei erhöhter Temperatur (60 min 200 °C)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Lackierbarkeit	1	1	5	1	2	1	1	3	3	1	1

Gehalt in g/L / Beispiel	B51	B52	B53	B54	B55	B56	B57	B58	B59	B60
Wasser	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0	896,0
Kunstharz A										
Kunstharz B										
Kunstharz C										
Kunstharz D										
Kunstharz E										
Kunstharz F	74,1	74,1	74,1	74,1	74,1	74,1	70,0	70,0	70,0	70,0
Kunstharz G										
Kunstharz H										
Kunstharz K										
kolloidales SiO ₂	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1
Wachs 1	5,9	5,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
Wachs 2			4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Entschäumer	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Polysilixan	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Filmbildungshilfsmittel	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6
Silan 1	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4

Gehalt in g/L / Beispiel	B51	B52	B53	B54	B55	B56	B57	B58	B59	B60
Org. Vernetzer 1			8,2				4,1			
Org. Vernetzer 2				8,2				4,1		
Org. Vernetzer 3	8,2				8,2				4,1	
Org. Vernetzer 4		8,2				8,2				4,1
Organ. Korrosionsinhibitor							8,2	8,2	8,2	8,2
Summe	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0
Trocknung, °C PMT	150	150	100	100	150	150	100	100	150	150
Prüfergebnisse										
Trockenschichtdicke, g/m²	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Korrosionsbeständigkeit	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1
Resistenz gegen mechanischen Einfluß	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Blockfestigkeit	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Umformbarkeit	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Resistenz gg. Säuren und Laugen	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Gilbungsbeständigkeit bei erhöhter Temperatur (60 min 200 °C)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Lackierbarkeit	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Ergebnisse der Prüfungen an HDG-Blechen:

[0164] Die wässrigen Zusammensetzungen der Tabelle 2 ließen sich gut zu polymeren Beschichtungen verarbeiten. Die getrockneten polymeren Beschichtungen wiesen eine Schichtdicke im Bereich von ca. 1,2 µm auf. Alle Beschichtungen waren durchsichtig, farblos und zeigten einen leichten Seidenglanz, so dass der optische Charakter der metallischen Oberfläche praktisch unverändert erkennbar blieb.

[0165] Bei den Vergleichsbeispielen VB21 bis VB27 wurden der wässrigen Zusammensetzung kein Vernetzer, kein Silan und teilweise auch keine anorganischen Partikel zugesetzt. Das Kunstharz des organischen Filmbildners wurde teilweise variiert. Beim Vergleichsbeispiel VB21 fehlte außerdem das Filmbildungshilfsmittel, was zu einer noch schlechteren Blockfestigkeit, Chemikalienbeständigkeit und Gilbungsbeständigkeit führte. Aufgrund des Zusatzes eines Ionomers war der organische Filmbildner als einziger unter den beschriebenen bzw. getesteten organischen Filmbildnern auch ohne Filmbildungshilfsmittel verfilmbar. Bei den Vergleichsbeispielen VB23 bis VB26 mit dem bevorzugten Kunstharz F ergab ein Zusatz an anorganischen Partikeln noch eine deutliche Verbesserung des Korrosionsschutzes.

[0166] Bei den Vergleichsbeispielen VB28 bis VB31 wird der Einfluß eines Chrom(VI)-Zusatzes auf den Korrosionsschutz von Vernetzer-freien wässrigen Zusammensetzungen verdeutlicht, wobei der Chrom(VI)-Zusatz auf die Kunstharze auch vernetzend wirkt. Beim Vergleichsbeispiel VB32 wird der Einfluß des fehlenden Vernetzers vor allem bei der Korrosionsbeständigkeit und Chemikalienbeständigkeit erkennbar.

[0167] Bei den erfindungsgemäßen Beispielen B45 bis B61 wird in vier Serien jeweils zwischen vier verschiedenen Vernetzern variiert, wobei bei der ersten Serie von B45 bis B48 die Trocknungstemperatur konstant bei 100°C gehalten wurde, wobei bei der zweiten Serie von B49 bis B52 die Trocknungstemperatur konstant bei 150°C gehalten wurde, wobei bei der dritten Serie von B53 bis B56 die Trocknungstemperatur jeweils an den jeweiligen Vernetzer angepasst wurde und außerdem noch zusätzlich ein zweites, niedrigschmelzendes Gleitmittel zugegeben wurde und wobei bei der vierten Serie von B57 bis B60 – von der dritten Serie ausgehend – zusätzlich noch ein Titan-haltiger organischer Korrosionsinhibitor zugesetzt wurde, der die Korrosionsbeständigkeit noch deutlich weiter verbesserte. Anders als bei den Beispielen B45 und B46, wurden die beschichteten Bleche bei den Beispielen B47 und B48 für den zugesetzten organischen Vernetzer nicht ausreichend hoch getrocknet und erwärmt, um die für den eingesetzten organischen Vernetzer 3 bzw. 4 erforderlichen hohen Temperaturen zu erreichen. Aufgrund der unzureichenden Vernetzung der polymeren Beschichtung ist die Säure- und Laugenresistenz unzureichend. Wenn die beschichteten Bleche bei den Beispielen B45 und B46 höher getrocknet oder/und erwärmt worden wären, wäre dieser Mangel vermieden worden. Umgekehrt zeigen die Beispiele B49 bis B52, dass eine erhöhte Trocknungstemperatur, die teilweise über der optimalen Vernetzungstemperatur liegt, nicht schadet. Insgesamt wird hierbei die sukzessive Verbesserung aller Eigenschaften der Beschichtungen von der ersten Serie bis zur vierten Serie mit Ausnahme der Gilbungsbeständigkeit deutlich. Die erreichte Gilbungsbeständigkeit über 60 Minuten bei 200°C ist jedoch für die Markterfordernisse völlig ausreichend, auch wenn eine sehr schwache Gelbfärbung (Note 2) erkennbar ist.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 10149148 A1 [\[0006\]](#)
- JP 05-255587 A [\[0007\]](#)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Beschichtung einer metallischen Oberfläche mit einer wässrigen Zusammensetzung zur Vorbehandlung einer metallischen Oberfläche vor einer weiteren Beschichtung oder zur Behandlung einer metallischen Oberfläche, bei der der zu beschichtende Körper wie z. B. ein Band oder Blech nach der Beschichtung gegebenenfalls umgeformt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zusammensetzung neben Wasser
 - a) als Hauptbestandteil einen organischen Filmbildner aus mindestens einem Kunstharz, der zu 70 bis 100 Gew.-% des Gehalts an Kunstharz(en) im organischen Filmbildner mindestens ein wasserlösliches oder/und wasserdispergiertes Kunstharz in Form von Polymeren, Copolymeren, Blockcopolymeren oder/und Pfpfocopolymeren auf Basis von Kunstharzen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polycarbonat, Polyurethan, Ionomer, Poly(meth)acrylat, Polyester, Polyether oder/und Polystyrol enthält, wobei der Gehalt an Polycarbonat und Polyurethan jeweils mindestens 10 Gew.-% beträgt,
 - b) mindestens einen langkettigen Alkohol als Filmbildungshilfsmittel für den organischen Filmbildner,
 - c) mindestens einen Vernetzer,
 - d) mindestens ein Gleitmittel sowie
 - e) A) mindestens eine Substanz auf Basis von Silan, Silanol oder/und Siloxan oder/und B) mindestens eine anorganische Verbindung in Partikelform mit einem mittleren Partikeldurchmesser gemessen an einem Rasterelektronenmikroskop im Bereich von 0,005 bis 0,3 µm Durchmesser und
 - f) gegebenenfalls mindestens einen organischen Korrosionsinhibitor, mindestens ein organisches Lösemittel oder/und mindestens ein Additiv enthält,
 wobei die metallische Oberfläche mit der wässrigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht und ein im Wesentlichen organischer Film auf der metallischen Oberfläche ausgebildet wird, der anschließend getrocknet wird und gegebenenfalls zusätzlich ausgehärtet wird, wobei der getrocknete und gegebenenfalls auch ausgehärtete Film eine Schichtdicke im Bereich von 0,01 bis 10 µm aufweist, bestimmt durch Ablösen einer definierten Fläche des ausgehärteten Films und Auswiegen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Filmbildner ein Kunstharzgemisch ist oder/und mindestens ein Mischpolymerisat enthält, das einen Gehalt an Kunstharz auf Basis von Epoxid, Harnstoff-Formaldehyd, Melamin-Formaldehyd, (Meth)acrylat, Phenol, Polyacrylsäure, Polyether, Polyethylen, Polyethylenimin, Polystyrol, Polyvinyl oder/und Polyvinylphenol enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Filmbildner einen Gehalt an Kunstharz in Form von jeweils mindestens einem Polymer, Copolymer, Blockcopolymer oder/und Pfpfocopolymer auf Basis von (Meth)acrylat, Ethylen(meth)acrylat oder/und Styrol(meth)acrylat enthält.
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Filmbildner einen Gehalt an Kunstharz in Form von jeweils mindestens einem Polymer, Copolymer, Blockcopolymer oder/und Pfpfocopolymer auf Basis von Polycarbonat im Bereich von 10 bis 70 Gew.-% des Gesamtgehalts an organischem Filmbildner enthält.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Filmbildner einen Gehalt an Kunstharz in Form von jeweils mindestens einem Polymer, Copolymer, Blockcopolymer oder/und Pfpfocopolymer auf Basis von Polyurethan im Bereich von 10 bis 70 Gew.-% des Gesamtgehalts an organischem Filmbildner enthält.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Filmbildner einen Gehalt an Kunstharz in Form von jeweils mindestens einem Polymer, Copolymer, Blockcopolymer oder/und Pfpfocopolymer auf Basis von Polyester im Bereich von 1 bis 40 Gew.-% des Gesamtgehalts an organischem Filmbildner enthält.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert des organischen Filmbildners in einer wässrigen Zusammensetzung ohne Zugabe weiterer Verbindungen im Bereich von 6,5 bis 11 liegt.
8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung 2 bis 600 g/L an organischem Filmbildner bezogen auf Feststoffe einschließlich Wirkstoffen enthält.
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung mindestens einen langkettigen Alkohol als Filmbildungshilfsmittel für den organischen Film-

bildner in einem Gehalt von 0,01 bis 50 g/L bezogen auf Feststoffe einschließlich Wirkstoffen enthält.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein langkettiger Alkohol 4 bis 16 C-Atome aufweist.

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass aus dem organischen Filmbildner zusammen mit mindestens einem Filmbildungshilfsmittel während bzw. nach der Abgabe von Wasser und anderen flüchtigen Bestandteilen ein weitgehend oder gänzlich homogener organischer Film durch Verfilmen ausgebildet wird.

12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der wässrigen Zusammensetzung jeweils mindestens ein nicht-hydrolysiertes, teilhydrolysiertes oder/und gänzlich hydrolysiertes Silan oder/und jeweils mindestens ein entsprechendes Silanol oder/und Siloxan zugesetzt wird.

13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung jeweils mindestens ein teilhydrolysiertes oder/und gänzlich hydrolysiertes Silan oder/und jeweils mindestens ein entsprechendes Silanol oder/und Siloxan enthält.

14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Acyloxysilan, ein Alkylsilan, Aminosilan, ein Bis-Silyl-Silan, ein Epoxysilan, ein Fluoroalkylsilan, ein Isocyanatosilan, ein Mercaptosilan, ein (Meth)acrylatosilan, ein Mono-Silyl-Silan, ein Multi-Silyl-Silan, ein Ureidosilan, ein Vinylsilan oder/und mindestens ein entsprechendes Silanol oder/und Siloxan enthalten ist.

15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der wässrigen Zusammensetzung ein Gehalt an jeweils mindestens einem Silan, Silanol oder/und Siloxan berechnet als Silan im Bereich von 0,1 bis 50 g/L bezogen auf Feststoffe einschließlich Wirkstoffen zugesetzt wird.

16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung mindestens einen Vernetzer jeweils auf Basis von Aziridin, einer Azoverbindung, von Diamin, von Diimid, von Formaldehyd, von Imidazol, von Isocyanat, von Isocyanurat, von Melamin, von Peroxid, von Triazin oder/und von Triazol enthält.

17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung mindestens einen anorganischen Vernetzer auf Basis einer Bor enthaltenden Verbindung, einer basischen Verbindung, vorzugsweise mindestens einen auf Basis von Titan, Hafnium oder/und Zirkonium bzw. auf Basis von Carbonat oder Ammoniumcarbonat enthält.

18. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der wässrigen Zusammensetzung ein Gehalt an mindestens einem Vernetzer im Bereich von 0,01 bis 50 g/L bezogen auf Feststoffe einschließlich Wirkstoffen zugesetzt wird.

19. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Gleitmittel mindestens ein Wachs ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Paraffinen, Polyethylenen und Polypropylenen verwendet wird, insbesondere mindestens ein oxidiertes Wachs oder/und mindestens ein mikrokristallines Wachs.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Schmelzpunkt des als Gleitmittel eingesetzten Wachses im Bereich von 40 bis 160°C liegt.

21. Verfahren nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei Gleitmittel mit deutlich unterschiedlichen Eigenschaften enthalten sind.

22. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als anorganische Verbindung in Partikelform ein feinverteiltes Pulver, eine Dispersion oder/und eine Suspension wie jeweils z. B. mindestens ein Carbonat, Oxid, Silicat oder/und Sulfat der wässrigen Zusammensetzung zugesetzt wird, insbesondere kolloidale oder/und amorphe Partikel.

23. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, dass als anorganische Verbindung in Partikelform farblose, weiße oder/und fast nicht gefärbte Partikel verwendet werden.

24. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung 0,1 bis 500 g/L der mindestens einen anorganischen Verbindung in Partikelform bezogen auf Feststoffe einschließlich Wirkstoffen enthält.

25. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung mindestens einen organischen Korrosionsinhibitor auf Basis von Amin, von Alkanolamin, von Alkylaminoethanol, von Bernsteinsäure-Derivat, von leitfähigem Polymer oder/und von Thiol enthält.

26. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eines der eingesetzten Kunstharze strahlungshärtbar ist und dass zusätzlich mindestens ein Photoinitiator zugesetzt wird, um eine Vernetzung durch Bestrahlung mit aktinischer Strahlung zu ermöglichen.

27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung teilweise 1. durch Trocknung und Verfilmen und teilweise 2. durch aktinische Strahlung und gegebenenfalls auch 3. durch thermische Vernetzung zur Aushärtung gebracht wird.

28. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung gegebenenfalls jeweils mindestens ein Biozid, einen Entschäumer, ein Netzmittel oder/und ein Lackadditiv enthält.

29. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung mindestens ein Chromat auf Basis von Cr^{3+} enthält, vorzugsweise in einem Gehalt im Bereich von 1 bis 30 g/L berechnet als Cr^{3+} .

30. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine wässrige Zusammensetzung mit einem pH-Wert im Bereich von 6,5 bis 11 eingesetzt wird.

31. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung bei einer Temperatur im Bereich von 5 bis 50°C auf die metallische Oberfläche aufgebracht wird.

32. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die metallische Oberfläche bei der Applikation der Beschichtung auf Temperaturen im Bereich von 5 bis 120°C gehalten wird.

33. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die beschichtete metallische Oberfläche bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 400°C PMT getrocknet wird.

34. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung durch Aufwalzen, Fluten, Aufrakeln, Spritzen, Sprühen, Streichen oder Tauchen und gegebenenfalls durch nachfolgendes Abquetschen mit einer Rolle aufgetragen wird.

35. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als metallische Oberfläche solche von Aluminium, Eisen, Kupfer, Magnesium, Nickel, Titan, Zinn, Zink oder/und Aluminium oder/und Eisen, Kupfer, Magnesium, Nickel, Titan, Zinn oder/und Zink enthaltenden Legierungen mit der wässrigen Zusammensetzung beschichtet werden.

36. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass auf den getrockneten und gegebenenfalls auch ausgehärteten Film jeweils mindestens eine Beschichtung aus Lack, auf Basis von organischem Polymer, Farbe, Klebstoff oder/und Klebstoffträger aufgebracht wird.

37. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die beschichteten Metallteile, Bänder oder Bandabschnitte umgeformt, lackiert, mit Polymeren wie z. B. PVC beschichtet, bedruckt, beklebt, heißgelötet, geschweißt oder/und durch Clinchen oder andere Fügetechniken miteinander oder mit anderen Elementen verbunden werden.

38. Beschichtetes Substrat mit mindestens einer metallischen Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, dass auf mindestens einer metallischen Oberfläche eine Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 37 hergestellt ist.

39. Wässrige Zusammensetzung zur Vorbehandlung einer metallischen Oberfläche vor einer weiteren

Beschichtung oder zur Behandlung einer metallischen Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung neben Wasser

- a) als Hauptbestandteil einen organischen Filmbildner aus mindestens einem Kunstharz, der zu 70 bis 100 Gew.-% des Gehalts an Kunstharz(en) im organischen Filmbildner mindestens ein wasserlösliches oder/und wasserdispergiertes Kunstharz in Form von Polymeren, Copolymeren, Blockcopolymeren oder/und Ppropfcopolymeren auf Basis von Kunstharzen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polycarbonat, Polyurethan, Ionomer, Poly(meth)acrylat, Polyester, Polyether oder/und Polystyrol enthält, wobei der Gehalt an Polycarbonat und Polyurethan jeweils mindestens 10 Gew.-% beträgt,
- b) mindestens einen langkettigen Alkohol als Filmbildungshilfsmittel für den organischen Filmbildner,
- c) mindestens einen Vernetzer,
- d) mindestens ein Gleitmittel sowie
- e) A) mindestens eine Substanz auf Basis von Silan, Silanol oder/und Siloxan oder/und B) mindestens eine anorganische Verbindung in Partikelform mit einem mittleren Partikeldurchmesser gemessen an einem Rasterelektronenmikroskop im Bereich von 0,005 bis 0,3 µm Durchmesser und
- f) gegebenenfalls mindestens einen organischen Korrosionsinhibitor, mindestens ein organisches Lösemittel oder/und mindestens ein Additiv enthält.

40. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß mindestens einem der vorstehenden Ansprüche 1 bis 37 beschichteten Substrate wie z. B. einem Draht, einem Band oder einem Teil, dadurch gekennzeichnet, dass das zu beschichtende Substrat ein Stahlband, ein Blech, eine Verkleidung, eine Abschirmung, eine Karosserie oder ein Teil einer Karosserie, ein Teil eines Fahrzeugs, Anhängers, Wohnmobils oder Flugkörpers, eine Abdeckung, ein Gehäuse, eine Lampe, eine Leuchte, ein Ampelelement, ein Möbelstück oder Möbelement, ein Element eines Haushaltsgeräts, ein Gestell, ein Profil, ein Formteil komplizierter Geometrie, ein Leitplanken-, Heizkörper- oder Zaunelement, eine Stoßstange, ein Teil aus oder mit mindestens einem Rohr oder/und einem Profil, ein Fenster-, Tür- oder Fahrradrahmen, eine Drahtwicklung, ein Drahtgeflecht oder ein Kleinteil ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen