

Verfahren zum Beschichten von metallischen Oberflächen von Substraten und nach diesem Verfahren beschichteten Gegenstände

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von Oberflächen, eine
5 entsprechende Beschichtung sowie die Verwendung der nach diesem Verfahren
beschichteten Gegenstände. Es existieren zahlreiche Methoden, um auf
insbesondere metallischen Oberflächen mittels Tauchverfahren homogene
Beschichtungen zu erzeugen. Hierbei benutzt man für die Erzeugung von
insbesondere Korrosionsschutzbeschichtungen vorwiegend bestehend aus einer
10 organischen Matrix und/oder organischen und/oder anorganischen
Zusatzkomponenten vorzugsweise in den nachfolgend beschriebenen Techniken.

Die klassischen Verfahren beruhen auf der Nutzung der rheologischen Eigen-
schaften der verwendeten Formulierungen, um eine vollständige Beschichtung eines
15 gefügten Werkstückes zu erzielen. Obwohl durch kontinuierliches Rotieren des
betreffenden Werkstückes nach dem Tauchvorgang eine Ansammlung von
Beschichtungsmaterial an kritischen Stellen reduziert werden kann, ist es mit dieser
Methode nicht möglich eine vollständig homogene Beschichtung zu erzielen.
Zusätzlich können bei Stellen mit höheren Beschichtungsanteilen während des
20 Trocknungs- und/oder Vernetzungsvorgangs Fehlstellen wie Blasenbildung und
Kocher entstehen, die die Qualität der gesamten Beschichtung beeinträchtigen.

Die elektrophoretischen Verfahren vermeiden diese Problematik, indem elektrischer
Strom eingesetzt wird, um eine gleichmäßige Beschichtung im Tauchen
25 abzuschneiden. Mit dieser Methode gelingt die Erzeugung von homogenen
Beschichtungen auf metallischen Werkstücken. Die abgeschiedenen Beschichtungen
zeigen eine ausgesprochen gute Haftung im nassen Zustand zum metallischen
Untergrund. Ohne Ablösung der Beschichtung ist es möglich, das Werkstück in
einem nachfolgenden Spülschritt zu behandeln. Dies führt dazu, dass die vorab
30 genannten schwer zugänglichen Stellen am Werkstück von überstehender
Lackierlösung befreit werden und somit keine Fehlstellen während des
Trocknungsvorgangs entstehen können. Diese Technik hat den Nachteil, dass neben
der Menge an elektrischer Energie und neben den notwendigen Tauchbecken, die zu

einer Erhöhung der Kosten führen, auch sogenannte Kantenfluchten auftreten, da elektrische Felder an makroskopischen Kanten inhomogen aufgebaut werden und die Kanten ungleichmäßig und eventuell auch unvollständig beschichtet werden. Bei dem Aufbau der Werkstücke müssen zudem Hohlräume vermieden werden, da an diesen Stellen ein Effekt vergleichbar mit dem Phänomen des Faraday'schen Käfigs auftritt. Aufgrund der Reduktion der zum Abscheiden notwendigen elektrischen Feldstärken kann an solchen Bereichen am Werkstück keine oder nur eine stark verringerte Beschichtung durch das Verfahren aufgebracht werden (Umgriffsproblematik), was zu einer Beeinträchtigung der Beschichtungsqualität führt. Zusätzlich weist diese Technik bei einer elektrischen Tauchlackierung (ETL) wie z.B. bei der kathodischen Tauchlackierung (KTL) die folgenden Nachteile auf: Ein entsprechendes Tauchbad ist zusammen mit allen elektrischen und mechanischen Einrichtungen von der Temperaturführung, Stromversorgung und elektrischen Isolierung, Umwälzeinrichtung und Zugabeeinrichtung bis zur Entsorgung der Anolyt-Säure, die bei der elektrolytischen Beschichtung entsteht, und mit einer Ultrafiltration zur Lackrezyklierung sowie Steuereinrichtungen sehr aufwendig aufgebaut. Die Prozessführung erfordert einen sehr hohen technischen Aufwand auch aufgrund der großen Stromstärken und Energiemengen sowie bei der Vergleichmäßigung der elektrischen Parameter über das Badvolumen und bei der präzisen Einstellung aller Prozessparameter sowie bei der Wartung und Säuberung der Anlage.

Die bekannten autophoretischen Verfahren beruhen auf einem stromlosen Konzept bestehend aus einem Beizangriff der eingesetzten Substratoberfläche, bei der Metallionen aus der Oberfläche herausgelöst werden und aufgrund der Konzentration an metallischen Ionen an der entstehenden Grenzfläche eine Emulsion koagulierte. Obwohl diese Verfahren nicht oben genannter Einschränkung der elektrolytischen Verfahren bezüglich dem Faraday'schen Käfigeffektes aufweisen, müssen die bei dem Prozess entstandenen Beschichtungen nach dem ersten Aktivierungsschritt in einem aufwendigen mehrstufigen Tauchverfahren fixiert werden. Desweiteren führt der Beizangriff zu einer unvermeidbaren Verunreinigung der aktiven Zone durch Metallionen, die aus den Zonen entfernt werden müssen. Zudem beruht die Methode auf einem chemischen Abscheidungsprozess, der nicht

selbstregulierend ist und bei Bedarf nicht abgebrochen werden kann, wie z. B. durch das Ausschalten des elektrischen Stromes bei den elektrolytischen Verfahren. Somit ist bei einer längeren Verweildauer der metallischen Substrate in den aktiven Zonen die Ausbildung einer zu hohen Schichtstärke unvermeidbar.

5

Es ist ein lange verfolgter Wunsch, homogene Beschichtungen in einem Tauchprozess effizient und kostengünstig auszubilden, um hieraus möglichst geschlossene und im Wesentlichen ebene Beschichtungen in größerer Dicke herzustellen.

10

Es besteht daher die Aufgabe, ein Verfahren vorzuschlagen, mit dem über ein flüssiges System und bei Bedarf auch spülresistent auf metallischen Oberflächen homogen, flächendeckend auf einfache Weise eine Lackformulierung abgeschieden werden kann. Es bestand ferner die Aufgabe, ein möglichst einfaches Verfahren hierfür vorzuschlagen.

15

Die Aufgabe wird gelöst mit einem Verfahren zum Beschichten von metallischen Oberflächen von Substraten umfassend die Schritte oder bestehend aus den Schritten:

- 20 I. Bereitstellen eines Substrats mit einer gereinigten, metallischen Oberfläche,
- II. Kontaktieren und Beschichten metallischen Oberflächen mit einer wässrigen Zusammensetzung in Form Dispersion und/oder Suspension,
- III. gegebenenfalls Spülen der organischen Beschichtung und
- IV. Trocknen und/oder Einbrennen der organischen Beschichtung oder
- 25 V. gegebenenfalls Trocknen der organischen Beschichtung und Beschichten mit einer gleichartigen oder weiteren Beschichtungszusammensetzung vor einem Trocknen und/oder Einbrennen,

wobei in Schritt II die Beschichtung mit einer wässrigen Zusammensetzung in Form Dispersion und/oder Suspension erfolgt, die ein komplexes Fluoride ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hexa- oder Tetrafluoriden der Elemente Titan, Zirkon, Hafnium, Silizium, Aluminium und/oder Bor in einer Menge von $1,1 \cdot 10^{-6}$ mol/l bis 0,30 mol/l bezogen auf die Kationen enthält, wobei einer nichtionisch oder anionisch-nichtionisch stabilisierten Dispersion aus filmbildenden Polymeren und/oder einer

30

- Suspension aus filmbildenden anorganischen Partikeln mit einem Feststoffgehalt von 2 bis 40 Gew.-% und einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 1000 nm, die im pH-Wertbereich von 0,5 bis 7,0 stabil ist, mindestens ein Polyelektrolyt in einer Menge von 0,01 bis 5,0 Gew.-% bezogen auf die gesamte Masse des resultierenden
- 5 Gemisches zugesetzt wird, wobei die wässrige Zusammensetzung einen pH-Wert im Bereich von 0,5 bis 7,0 aufweist und eine Beschichtung auf Basis eines ionogenen Gels ausbildet, welches die aus der metallischen Oberfläche herausgelösten Kationen bindet, wobei diese Kationen aus einer Vorbehandlungsstufe und/oder aus der Kontaktierung im Schritt II stammen. Für den
- 10 Begriff „anionisch-nichtionisch stabilisierte Dispersion“ wird im Sinne der vorliegenden Erfindung auch synonym „elektrosterisch stabilisierte Dispersion“ verwendet. Der erfindungsgemäße Zusatz von komplexen Fluoriden führt zu weitgehend homogenen Beschichtungen mit Trockenschichtdicken im Bereich von 20 µm bis 100 µm auf verzinktem Stahlblech und zu Trockenschichtdicken > 1 µm
- 15 auf kaltgewalztem Stahlblech oder Aluminium. Für die nichtionische Dispersion wurde überraschend ein bis zum Faktor 10 höherer Korrosionsschutz gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Beschichtungsverfahren auf Basis ionogener Beschichtungen festgestellt.
- 20 Vorzugsweise das komplexe Fluorid in einer Menge von $1,1 \cdot 10^{-5}$ mol/l bis 0,15 mol/l vorzugsweise $1,1 \cdot 10^{-4}$ mol/l bis 0,05 mol/l bezogen auf die Kationen eingesetzt, wobei die wässrige Zusammensetzung einen pH-Wert im Bereich von 1,0 bis 6,0 besonders bevorzugt 1,5 bis 5,0 aufweist.
- 25 Die erfindungsgemäße Beschichtung zeigt einen einschichtigen Aufbau, wobei entweder eine mehr oder weniger homogene Beschichtung oder eine Beschichtung ausgebildet wird bzw. vorliegen kann, bei der die Partikel sich nahe der metallischen Oberfläche etwas stärker anreichern.
- 30 Unter den zu beschichtenden Substrate mit metallischer Oberfläche werden erfindungsgemäß verstanden: Metalle, metallisch beschichtete Oberflächen oder mit Primern vorbehandelte Metalloberflächen, aus denen Metallkationen noch herausgelöst werden können. Insbesondere umfasst der Begriff „zu beschichtende

Oberfläche(n)“ im Sinne dieser Anmeldung Oberflächen von metallischen Gegenständen und/oder metallischen Partikeln, die gegebenenfalls z.B. mit einer metallischen Beschichtung wie z.B. auf Basis von Zink oder Zinklegierung und/oder mit mindestens einer Beschichtung einer Vorbehandlungs- oder
5 Behandlungszusammensetzung wie z.B. auf Basis von Chromat, Cr^{3+} , Ti-Verbindung, Zr-Verbindung, Silan/Silanol/Siloxan/Polysiloxan und/oder organisches Polymer vorbeschichtet sein können.

Unter den metallischen Werkstoffen sind grundsätzlich alle Arten von metallischen
10 Werkstoffen möglich, insbesondere solche aus Aluminium, Eisen, Kupfer, Titan, Zink, Magnesium, Zinn und/oder Legierungen mit einem Gehalt an Aluminium, Eisen, Kalzium, Kupfer, Magnesium, Nickel, Chrom, Molybdän, Titan, Zink und/oder Zinn, wobei deren Einsatz auch benachbart und/oder nacheinander erfolgen kann. Die Werkstoffoberflächen können gegebenenfalls auch vorbeschichtet werden und/oder
15 sein, beispielsweise mit Zink oder einer Aluminium und/oder Zink enthaltenden Legierung.

Als zu beschichtende Gegenstände können grundsätzlich alle Arten von Gegenständen eingesetzt werden, die aus einem metallischen Werkstoff bestehen
20 oder mit mindestens einer metallischen Beschichtung versehen sind, insbesondere metallisch beschichtete polymere oder faserverstärkte, polymere Werkstoffe. Besonders bevorzugte Gegenstände sind insbesondere Bänder (Coils), Bleche, Teile wie z.B. Kleinteile, gefügte Komponenten, kompliziert geformte Komponenten, Profile, Stäbe und/oder Drähte.

25 Der Begriff „stromloses Beschichten“ im Sinne dieser Anmeldung bedeutet, dass beim Beschichten mit der Lösung und/oder Dispersion (= Suspension und/oder Emulsion) enthaltenden Zusammensetzung im Gegensatz zu den bekannten elektrolytischen Verfahren zur Herstellung der Folgebeschichtung von außen eine
30 elektrische Spannung kleiner 100 V angelegt wird.

Vorzugsweise betrifft die Erfindung ein Verfahren, bei dem mindestens ein Polyelektrolyt ausgewählt ist aus den Gruppen **a)** Polysacchariden auf Basis von

Glykogenen, Amylosen, Amylopektinen, Callosen, Agar, Alginen, Alginaten, Pektinen, Carrageenen, Cellulosen, Chitinen, Chitosanen, Curdlanan, Dextranen, Fruktanen, Kollagenen, Gellan Gum, Gummi Arabicum, Stärken, Xanthanen, Traganth, Karayanen, Tarakernmehlen und Glucomannanen; **b)** natürlichen Ursprungs auf Basis von Polyaminosäuren, Kollagenen, Polypeptiden, Ligninen und/oder **c)** ein synthetischen anionischen Polyelektrolyten auf Basis von Polyaminosäuren, Polyacrylsäuren, Polyacrylsäuren-Copolymere, Acrylamid-Copolymere, Ligninen, Polyvinylsulfonsäure, Polycarbonsäuren, Polyphosphorsäuren oder Polystyrolen enthält oder daraus besteht.

10

Vorzugsweise ist das erfindungsgemäße Verfahren eines, bei dem die wässrige Zusammensetzung und/oder die hieraus hergestellte organische Beschichtung mindestens eine Art von Kationen enthält, ausgewählt aus solchen auf Basis von kationisch wirkenden Salzen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Melaminsalzen, Nitrososalzen, Oxoniumsalzen, Ammoniumsalzen, Salzen mit quaternären Stickstoffkationen, Salzen von Ammoniumderivaten und Metallsalzen von Al, B, Ba, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Hf, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Sn, Ta, Ti, V, W, Zn und/oder Zr.

15

Der Begriff „Copolymere“ im Sinne dieser Anmeldung beschreibt Polymere, die aus zwei oder mehr verschiedenartigen Monomereinheiten zusammengesetzt sind. Hierbei können Copolymere in fünf Klassen unterteilt werden, wie anhand eines binären Copolymers, das aus zwei verschiedenen Comonomeren A und B aufgebaut ist, veranschaulicht wird:

1. Statistische Copolymere, in denen die Verteilung der beiden Monomeren in der Kette zufällig ist (AABABBBABAABBBABBABAB....);

2. Gradient-Copolymere, prinzipiell den statistischen Copolymeren ähnlich, jedoch mit veränderlichem Anteil eines Monomers im Verlauf der Kette (AAAAAABAABBAABABBBBAABBBBBB);

3. Alternierende oder abwechselnde Copolymere mit einer regelmäßigen Anordnung der Monomeren entlang der Kette (ABABABABABABABABAB....);

30

4. Blockcopolymere, die aus längeren Sequenzen oder Blöcken jedes Monomers besteht (AAAAAAAAABBBBBBBBBBBB...), wobei je nach Anzahl der Blöcke man auch von Diblock-, Triblock-, Multiblock-Copolymeren spricht;

5. Pfropfcopolymere, bei denen Blöcke eines Monomers auf das Gerüst (Rückgrat) eines anderen Monomers aufgepfropft sind.

Der Begriff „Derivate“ im Sinne dieser Anmeldung bezeichnet einen abgeleiteten Stoff ähnlicher Struktur zu einer entsprechenden Grundsubstanz. Derivate sind Stoffe, deren Moleküle an Stelle eines H-Atoms oder einer funktionellen Gruppe ein
10 anderes Atom oder eine andere Atomgruppe besitzen bzw. bei denen ein oder mehrere Atome/Atomgruppen entfernt wurden.

Der Begriff „Polymer(e)“ im Sinne dieser Anmeldung bedeutet Monomer(e), Oligomer(e), Polymer(e), Copolymer(e), Blockcopolymer(e), Pfropfcopolymer(e),
15 deren Gemische und deren Compoundierungen auf organischer und/oder im Wesentlichen organischer Basis. Üblicherweise liegt/liegen die „Polymer(e)“ im Sinne dieser Anmeldung vorwiegend oder gänzlich als Polymer(e) und/oder Copolymer(e) vor.

20 Besonders bevorzugt ist das erfindungsgemäße Verfahren eines, bei dem die wässrige Zusammensetzung und/oder die hieraus hergestellte organische Beschichtung einen Gehalt an organischen Partikeln auf Basis von Polyacrylaten, Polyurethanen, Polyepoxiden und/oder deren Hybriden aufweist.

Sogenannte Polyacrylat-Polyurethan Hybridharze können vom Typ unterschieden
25 werden in Hybridsysteme, die durch reines Vermischen der verschiedenen Dispersionen erzeugt werden (Blends oder Formulierungen), in solche, die eine chemische Verbindung zwischen den unterschiedlichen Polymerarten aufweisen und in solche, in denen die unterschiedlichen Polymerklassen interpenetrierende Netzwerke (IPN) ausbilden.

30 Üblicherweise werden solche Polyurethan-Polyacrylat-Hybriddispersionen durch Emulsionspolymerisation eines Vinylpolymerisats („Polyacrylat“) in einer wässrigen Polyurethandispersion hergestellt. Es ist aber auch möglich, die Polyurethan-Polyacrylat-Hybriddispersion als Sekundärdispersion herzustellen.

Wässrige Polyacrylat-Polyepoxid Hybriddispersionen werden üblicherweise durch Additionsreaktionen eines bifunktionellen Epoxids mit bifunktionellen Aminmonomerbausteinen und anschließender Reaktion mit einem Polyacrylat mit ausreichenden Carboxylfunktionen hergestellt. Die Wasserdispersierbarkeit kann wie bei den Polyurethansekundärdispersionen dabei z.B. durch Carboxylatgruppen, die mit Aminen in anionische Gruppen überführt wurden und anschließender Dispersierung in Wasser erzielt werden.

Hybriddispersionen zur Ausbildung einer Schicht auf dem Substrat können neben Polyurethan- und Polyepoxid-Bestandteilen bevorzugt auch organische Polymere und/oder Copolymere auf Basis von Polyvinylalkoholen, Polyvinylacetaten Polybutylacrylaten und/oder anderen Acrylsäureester enthalten. Acrylsäureester sind Ester, die sich von der Acrylsäure ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$) ableiten und damit die funktionelle Gruppe ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$) tragen. In großen Mengen werden unter anderem Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurebutylester und Ethylhexylacrylat produziert. Die Hauptanwendung von Acrylsäureestern liegt in Homo- und Copolymeren, die z. B. Acrylsäure, Acrylamiden, Methacrylaten, Acrylnitril, Fumarsäuren, Itaconsäure, Maleaten, Vinylacetat, Vinylchlorid, Styrol, Butadien und ungesättigten Polyestern, Polyepoxidestern, Polyacrylamiden, Polyacrylsäuren, Polycarbonaten, Polyestern, Polyethern, Polystyrolbutadienen, Poly(meth)acrylsäureestern, Polyvinylacetatcopolymeren mit Acrylsäureestern und/oder Copolymeren mit Dibutylmaleinat und/oder mit Vinylestern von mindestens einer Koch-Säure, Polyethylenen, Polyvinylchloriden, Polyacrylnitrilen, Polyepoxiden, Polyurethanen, Polyacrylaten, Polymethacrylaten, Polyestern, Polyamiden, Polytetrafluorethylenen, Polyisobutadienen, Polyisoprenen, Silikonen, Silikonkautschuken und/oder deren Derivaten enthalten. Diese sind insbesondere zu mindestens 50 Gew.-% der Fest- und Wirkstoffe in der wässrigen Zusammensetzung enthalten.

Der Begriff „Vorbehandlung“ bedeutet eine Behandlung (= Kontaktieren der zu beschichtenden Oberflächen mit einer üblicherweise flüssigen Zusammensetzung), bei der anschließend, gegebenenfalls nach einem nachfolgenden Beschichten, eine weitere Beschichtung zum Schützen der Schichtabfolge und des Gegenstandes wie z.B. mindestens ein Lack aufgebracht wird.

Bei einer vorherigen Vorbehandlung vor einer Aktivierung einer Oberfläche mit einem Aktivierungsmittel, das helfen soll, die Oberfläche elektrostatisch aufzuladen, können die zu behandelnden Oberflächen bei Bedarf zuerst alkalisch gereinigt und
5 gegebenenfalls mit einer Zusammensetzung zur Vorbehandlung kontaktiert werden, letzteres insbesondere um eine Konversionsschicht auszubilden. Dann können die derart behandelten und/oder beschichteten Oberflächen gegebenenfalls mit einem Primer und/oder mit einer gegebenenfalls umformbaren Schutzschicht, insbesondere mit einem Korrosionsschutzprimer, beschichtet und/oder gegebenenfalls beölt
10 werden. Die Beölung dient insbesondere dem vorübergehenden Schutz der behandelten und/oder beschichteten insbesondere metallischen Oberflächen.

Als Vorbehandlung ist grundsätzlich jede Art der Vorbehandlung möglich: Es können beispielsweise wässrige Vorbehandlungszusammensetzungen auf Basis von
15 Phosphat, Phosphonat, Silan/Silanol/Siloxan/Polysiloxan, Lanthanidverbindung, Titanverbindung, Hafniumverbindung, Zirkoniumverbindung Säure, Metallsalz und/oder organischem Polymer eingesetzt werden.

Bei der weiteren Behandlung dieser beschichteten Substrate kann bei Bedarf
20 unabhängig davon, ob davor Öl aufgebracht worden ist oder nicht, eine insbesondere alkalische Reinigung erfolgen.

Eine Beschichtung mit einem Korrosionsschutzprimer wie z.B. einem Schweißprimer kann zusätzlichen Korrosionsschutz insbesondere in Hohlräumen und schlecht
25 zugänglichen Partien eines Substrats, Umformbarkeit und/oder Fügbarkeit z.B. beim Falzen, Kleben und/oder Schweißen ermöglichen. In der industriellen Praxis könnte ein Korrosionsschutzprimer insbesondere dann eingesetzt werden, wenn das damit beschichtete Substrat wie z.B. ein Blech nach der Beschichtung mit dem Korrosionsschutzprimer geformt und/oder mit einer weiteren Komponente gefügt wird
30 und wenn weitere Beschichtungen erst danach aufgebracht werden. Wenn in diesem Verfahrensgang zusätzlich ein Korrosionsschutzprimer unter der Aktivierungsschicht und unter der Partikelbeschichtung aufgebracht wird, wird üblicherweise ein deutlich verbesserter Korrosionsschutz erzeugt.

Der Begriff „im Wesentlichen spülfest“ im Sinne dieser Anmeldung bedeutet, dass unter den Bedingungen der jeweiligen Anlage und Verfahrensabfolge die jeweils letzte Beschichtung durch einen Spülvorgang (= Spülen) nicht gänzlich entfernt wird, so dass eine Beschichtung hergestellt werden kann, vorzugsweise eine geschlossene Beschichtung.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können als Partikel die unterschiedlichsten Partikelarten, Partikelgrößen und Partikelformen verwendet werden.

Als Partikel in der wässrigen Zusammensetzung zum Ausbilden der Schicht können vorzugsweise Oxide, Hydroxide, Carbonate, Phosphate, Phosphosilicate, Silicate, Sulfate, organische Polymere inklusive Copolymeren und deren Derivaten, Wachse und/oder compoundierte Partikel, insbesondere solche auf Basis von Korrosionsschutzpigmenten, organischen Polymeren, Wachsen und/oder compoundierten Partikeln, verwendet werden und/oder deren Gemische. Sie weisen vorzugsweise Partikelgrößen auf im Bereich von 5 nm bis 15 µm, bevorzugt von 20 nm bis 1 µm, besonders bevorzugt von 50 nm bis 500 nm. Sie sind vorzugsweise wasserunlösliche Partikel.

Compoundierte Partikel weisen in einem Partikel ein Gemisch von mindestens zwei verschiedenen Substanzen auf. Compoundierte Partikel können oft andere Substanzen mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften aufweisen. Sie können beispielsweise teilweise oder gänzlich die Zusammensetzung für einen Lack enthalten, gegebenenfalls sogar mit einem Gehalt an nichtpartikulär ausgebildeten Substanzen wie z.B. Tensid, Entschäumer, Dispergiermittel, Lackhilfsmittel, weitere Arten Additive, Farbstoff, Korrosionsinhibitor, schwach wasserlöslichem Korrosionsschutzpigment und/oder andere Substanzen, die für entsprechende Mischungen üblich und/oder bekannt sind. Solche Lackbestandteile können beispielsweise für organische Beschichtungen zum Umformen, für Korrosionsschutzprimer und andere Primer, für Farblacke, Füller und/oder Klarlacke geeignet und/oder häufig genutzt sein.

Ein Korrosionsschutzprimer weist üblicherweise elektrisch leitfähige Partikel auf und ist elektrisch schweißbar. Generell ist es hierbei vielfach bevorzugt, dass a) ein Gemisch chemisch und/oder physikalisch verschiedenartiger Partikel, b) Partikel, Aggregate und/oder Agglomerate aus chemisch und/oder physikalisch verschiedenartigen Partikeln und/oder c) compoundierten Partikeln in der Zusammensetzung und/oder in der hieraus gebildeten Partikelschicht verwendet werden.

Vielfach ist es bevorzugt, dass die Partikel enthaltende Zusammensetzung und/oder die hieraus gebildete Partikelschicht neben mindestens einer Art von Partikeln auch mindestens eine nichtpartikuläre Substanz enthält/enthalten, insbesondere Additive, Farbstoffe, Korrosionsinhibitoren und/oder schwach wasserlösliche Korrosionsschutzpigmente. Es können insbesondere als Partikel in der Zusammensetzung und/oder in der hieraus gebildeten Partikelschicht farbige und/oder gegebenenfalls auch ein begrenzter Anteil an elektrisch leitfähigen Partikeln insbesondere auf Basis von Fullerenen und anderen Kohlenstoffverbindungen mit Graphit-ähnlichen Strukturen und/oder Russ, gegebenenfalls auch Nanocontainer und/oder Nanoröhren enthalten sein. Andererseits können hierbei insbesondere als Partikel in der Zusammensetzung und/oder in der hieraus gebildeten Beschichtung beschichtete Partikel, chemisch und/oder physikalisch modifizierte Partikel, Kern-Schale-Partikel, compoundierte Partikel aus verschiedenartigen Substanzen, verkapselte Partikel und/oder Nanocontainer verwendet werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es bevorzugt, dass die Partikel enthaltende Zusammensetzung, die hieraus gebildete Partikelschicht und/oder die hieraus z.B. durch Verfilmen und/oder Vernetzen gebildete Beschichtung neben mindestens einer Art von Partikeln auch jeweils mindestens einen Farbstoff, ein Farbpigment, ein Korrosionsschutzpigment, einen Korrosionsinhibitor, ein Leitfähigkeitspigment, eine weitere Art an Partikeln, ein Silan/Silanol/Siloxan/Polysiloxan/Silazan/Polysilazan, ein Lackadditiv und/oder ein Additiv wie z.B. jeweils mindestens ein Tensid, einen Entschäumer und/oder ein Dispergiermittel, enthält/enthalten.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es bevorzugt, dass die Zusammensetzung und/oder die hieraus gebildete Beschichtung neben mindestens einer Art von Partikeln und gegebenenfalls neben mindestens einer nicht-partikulären Substanz teilweise oder vollständig eine chemische Zusammensetzung für einen Primer, einen Lack wie beispielsweise für einen Füller, Decklack und/oder Klarlack aufweist.

Als Zusätze zu den organischen Polymeren der Partikel empfehlen sich in vielen Ausführungsformen Pigmente und/oder Additive, wie sie in Lacken und/oder Primern häufig verwendet werden.

Eine Filmbildung lässt sich durch den Einsatz thermoplastischer Polymere und/oder durch Zusatz von Substanzen, die als temporäre Weichmacher dienen, verbessern. Filmbildungshilfsmittel wirken als spezifische Lösemittel, die die Oberfläche der Polymerteilchen erweichen und so deren Verschmelzung ermöglichen. 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. Ferner ist es vorteilhaft, wenn auch ausreichend lange während des Trockenprozesses ein Restwassergehalt vorhanden ist.

Insbesondere vorteilhaft als Filmbildungshilfsmittel sind sogenannte langkettige Alkohole, insbesondere solche mit 4 bis 20 C-Atomen, wie

ein Butandiol,
ein Butylglykol,
ein Butyldiglykol,
ein Ethylenglykolether wie
Ethylenglykolmonobutylether,
Ethylenglykolmonoethylether,
Ethylenglykolmonomethylether,
Ethylglykolpropylether,
Ethylenglykolhexylether,

- Diethylenglykolmethylether,
Diethylenglykolether,
Diethylenglykolbutylether,
Diethylenglykolhexylether oder ein
- 5 Polypropylenglykolether wie
Propylenglykolmonomethylether,
Dipropylenglykolmonomethylether,
Tripropylenglykolmonomethylether,
Propylenglykolmonobutylether,
- 10 Dipropylenglykolmonobutylether,
Tripropylenglykolmonobutylether,
Propylenglykolmonopropylether,
Dipropylenglykolmonopropylether,
Tripropylenglykolmonopropylether,
- 15 Propylenglykolphenylether,
Trimethylpentandioldiisobutytrat,
ein Polytetrahydrofuran,
ein Polyetherpolyol und/oder ein Polyesterpolyol.
- 20 Eine Vernetzung kann beispielsweise mit bestimmten reaktiven Gruppen wie z.B. Isocyanat-, Isocyanurat- und/oder Melamingruppen erfolgen.

Vorzugsweise wird die Folgebeschichtung in einer Weise getrocknet, dass insbesondere vorhandene organische Polymerpartikel verfilmen können, so dass

25 eine weitgehend oder vollständig homogene Beschichtung gebildet wird. Die Trockentemperaturen können dabei in manchen Ausführungsformen so hoch gewählt werden, dass die organischen polymeren Bestandteile vernetzen können.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es in etlichen Ausführungsformen

30 bevorzugt, dass eine im Wesentlichen organische Partikel enthaltende Partikelschicht ausgebildet und beispielsweise beim Trocknen verfilmt und/oder vernetzt wird. Das Verfilmen erfolgt in manchen Ausführungsformen auch ohne Anwesenheit von Filmbildungshilfsmitteln. Hierbei können die Partikel der

Beschichtung, insbesondere wenn sie vorwiegend oder gänzlich als organische Polymere vorliegen, vorzugsweise zu einem im Wesentlichen geschlossenen oder zu einer geschlossenen Beschichtung verfilmt werden, insbesondere beim Trocknen. Hierbei ist es oft bevorzugt, dass die Trocknungstemperatur einer Beschichtung, die vorwiegend oder gänzlich aus organischen Polymeren bestehen, so gewählt wird, dass eine im Wesentlichen geschlossene oder eine geschlossene Beschichtung gebildet wird. Bei Bedarf kann zum Verfilmen mindestens ein Filmbildungshilfsmittel zugesetzt werden, insbesondere auf Basis von mindestens einem langkettigen Alkohol. Bei Ausführungsformen mit mehreren Partikelschichten übereinander werden vorzugsweise erst alle Partikelschichten aufgebracht und danach gemeinsam verfilmt und/oder vernetzt.

Der Gehalt an mindestens einem Filmbildungshilfsmittel kann in der wässrigen Zusammensetzung – insbesondere im Bad – 0,01 bis 50 g/L bezogen auf Feststoffe einschließlich Wirkstoffen, bevorzugt 0,08 bis 35 g/L, besonders bevorzugt 0,2 bis 25 g/L betragen. Das Gewichtsverhältnis der Gehalte an organischem Filmbildner zu Gehalten an Filmbildungshilfsmitteln in der wässrigen Zusammensetzung.

Hierbei ist es vielfach bevorzugt, dass das Trocknen, Verfilmen und/oder Vernetzen im Temperaturbereich von 5 bis 350 °C, vorzugsweise 80 bis 200 °C, besonders bevorzugt im Temperaturbereich von 150 bis 190°C bezogen auf die Ofentemperatur und/oder bezogen auf Peak-Metal-Temperature (PMT) erfolgt. Der gewählte Temperaturbereich ist weitgehend von der Art und Menge der organischen und gegebenenfalls auch der anorganischen Bestandteile und gegebenenfalls auch von ihren Filmbildungstemperaturen und/oder Vernetzungstemperaturen abhängig.

Vorzugsweise betrifft die Erfindung ein Verfahren, bei dem die wässrige Zusammensetzung und/oder die hieraus hergestellte organische Beschichtung einen Gehalt an mindestens einem Komplexbildner für Metallkationen oder einem Polymer, welches Metallkationen komplexierend modifiziert ist, aufweist.

Besonders bevorzugt ist das erfindungsgemäße Verfahren eines, bei dem die wässrige Zusammensetzung und/oder die hieraus hergestellte organische

Beschichtung einen Gehalt an mindestens einem Komplexbildner ausgewählt aus solchen auf Basis von Maleinsäure, Alendronsäure, Itaconsäure, Citraconsäure oder Mesaconsäure oder die Anhydride oder Halbester dieser Carbonsäuren aufweist.

5 Vorteilhafter Weise weist die wässrige Zusammensetzung und/oder die hieraus hergestellte organische Beschichtung einen Gehalt an mindestens einem Emulgator auf.

Besonders bevorzugt ist, dass die wässrige Zusammensetzung und/oder die hieraus hergestellte organische Beschichtung einen Gehalt an mindestens einem Emulgator aufweist.

10 Vorzugsweise enthält die wässrige Zusammensetzung und/oder die hieraus hergestellte organische Beschichtung ein Gemisch aus mindestens zwei verschiedenen Polyelektrolyten.

Besonders bevorzugt enthält die wässrige Zusammensetzung und/oder die hieraus hergestellte organische Beschichtung ein Gemisch aus zwei Pektinen.

15 Weiterhin bevorzugt enthält die wässrige Zusammensetzung und/oder die hieraus hergestellte organische Beschichtung mindestens ein Polysaccharid ausgewählt aus solchen mit einem Veresterungsgrad der Carboxyfunktion im Bereich von 5 bis 75 % bezogen auf die Gesamtzahl der Alkohol- und Carboxygruppen.

20 Ganz besonders bevorzugt enthält die wässrige Zusammensetzung und/oder die hieraus hergestellte organische Beschichtung mindestens ein Polysaccharid und/oder mindestens einem weiteren Polyelektrolyten ausgewählt aus solchen, mit einem Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 1.000.000 g/mol⁻¹.

25 Vorzugsweise enthält die wässrige Zusammensetzung und/oder die hieraus hergestellte organische Beschichtung mindestens ein Polysaccharid und/oder mindestens einem weiteren Polyelektrolyten ausgewählt aus solchen mit einem Amidierungsgrad der Carboxyfunktionen im Bereich von 1 bis 50 %, einem Epoxidierungsgrad der Carboxyfunktionen von bis zu 80 %.

Besonders bevorzugt ist in dem erfindungsgemäßen Verfahren, dass die Polyelektrolyte modifiziert werden oder modifiziert sind mit Haftung vermittelnden Haftgruppen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus chemischen Gruppen von multifunktionalen Epoxiden, Isocyanaten, primären Aminen, sekundären Aminen, 5 tertiären Aminen, quartären Aminen, Amiden, Imiden, Imidazolen, Formamiden, Michael-Reaktionsprodukten, Carbodiimiden, Carbenen, cyclischen Carbenen, Cyclocarbonaten, multifunktionalen Carbonsäuren, Aminosäuren, Nukleinsäuren, Methacrylamiden, Polyacrylsäuren, Polyacrylsäurederivaten, Polyvinylalkoholen, Polyphenolen, Polyolen mit mindestens einem Alkyl- und/oder Arylrest, Caprolactam, 10 Phosphorsäuren, Phosphorsäureestern, Epoxidestern, Sulfonsäuren, Sulfonsäureestern, Vinylsulfonsäuren, Vinylphosphonsäuren, Katechol, Silanen sowie den hieraus gebildeten Silanolen und/oder Siloxanen, Triazinen, Thiazolen, Thiazinen, Dithiazinen, Acetalen, Halbacetalen, Chinonen, gesättigten Fettsäuren, ungesättigten Fettsäuren, Alkyden, Estern, Polyestern, Ethern, Glykolen, cyclischen 15 Ethern, Kronenethern, Anhydriden, sowie von Acetylacetonen und von beta-Diketo-Gruppen, Carbonylgruppen und Hydroxy-Gruppen.

Vorteilhafter Weise werden als Kationen, die aus der metallischen Oberfläche herausgelöst werden/sind und/oder die der wässrigen Zusammensetzung zugesetzt werden/sind, Al, Cu, Fe, Mg, Ca und/oder Zn ausgewählt.

20 Besonders bevorzugt enthält die wässrige Zusammensetzung und/oder die hieraus hergestellte organische Beschichtung mindestens ein Additiv ausgewählt aus Additiven bestehend aus der Gruppe von Bioziden, Dispergierhilfsmitteln, Filmbildungshilfsmitteln, saure und/oder basische Hilfsmittel zum Einstellen des pH-Werts, Verdicker und Verlaufsmittel.

25 Ganz besonders bevorzugt werden vor dem Kontaktieren und Beschichten der metallischen Oberflächen mit einer wässrigen Zusammensetzung in Verfahrensstufe II. die metallischen Oberflächen gereinigt, gebeizt und/oder vorbehandelt.

Vorteilhafter Weise bildet die wässrige Zusammensetzung eine Beschichtung auf 30 Basis eines ionogenen Gels aus, bei dem der dabei oder später ausgebildete Trockenfilm eine Dicke von mindestens 1 µm aufweist.

Besonders bevorzugt wird die organische Beschichtung in 0,05 bis 20 Minuten im Tauchbad ausgebildet und weist nach dem Trocknen eine Trockenfilmdicke im Bereich von 5 bis 100 µm auf.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine wässrige Zusammensetzung, die in einer
5 Dispersion aus filmbildenden Polymeren und/oder einer Suspension von
filmbildenden anorganischen Partikeln mit einem Feststoffgehalt von 2 bis 40 Gew.-%
und einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 1000 nm mindestens einen
Polyelektrolyten in einer Menge von 0,01 bis 5,0 Gew.-% bezogen auf die gesamte
Masse des resultierenden Gemisches enthält, wobei die wässrige
10 Zusammensetzung einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 11 aufweist.

Vorzugsweise ist die wässrige Zusammensetzung eine, die in der Dispersion aus
filmbildenden Polymeren einen Gehalt an organischen Partikeln auf Basis von
Polyacrylaten, Polyurethanen, Polyepoxiden und/oder deren Hybriden, einen Gehalt
an mindestens einem Komplexbildner ausgewählt aus solchen auf Basis von
15 Maleinsäure, Alendronsäure, Itaconsäure, Citraconsäure oder Mesaconsäure oder
Anhydriden oder Halbestern dieser Carbonsäuren und mindestens einen
Polyelektrolyten auf Basis von Pektinen oder Gellan Gum aufweist.

Es hat sich gezeigt, dass aus den erfindungsgemäß beschichteten Oberflächen
anschließend im Wesentlichen geschlossene oder geschlossene Beschichtungen mit
20 einer Schichtdicke im Bereich von 5 nm bis 50 µm hergestellt werden können,
insbesondere im Bereich von 10 nm bis 40 µm, vorzugsweise von 15 nm bis 1 µm.
Entsprechende Schichtdicken können die einzelnen Beschichtungen vor und/oder
nach ihrer Verfilmung und/oder vor ihrer Vernetzung aufweisen.

25 Es hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäß beschichteten Oberflächen, aus
denen anschließend im Wesentlichen geschlossene oder geschlossene
Beschichtungen hergestellt wurden, auf deutlich einfachere und deutlich
kostengünstigere Weise hergestellt werden konnten als beispielsweise
Elektrotauchlack-, autophoretischen Tauchlack- oder Pulverlackbeschichtungen.

Ferner hat es sich gezeigt, dass derartige erfindungsgemäß hergestellte Beschichtungen Elektrotauchlack-, autophoretischen Tauchlack- oder Pulverlackbeschichtungen der heutigen industriellen Praxis in ihren Eigenschaften gleichwertig sein können.

5

Es wurde überraschend festgestellt, dass das erfindungsgemäße Verfahren, das kein oder im Wesentlichen kein elektrolytisches Verfahren ist, auch in dem Fall, dass es mit elektrischer Spannung geringfügig unterstützt wird, und es daher üblicherweise kein Anlegen einer äußeren elektrischen Spannung bedarf, in einfacher Weise und ohne aufwendige Steuerung betrieben werden kann. Dieses Verfahren kann in einem weiten Temperaturbereich und auch bei Raumtemperatur eingesetzt werden, wenn von der nachfolgenden Trocknung abgesehen wird.

10

Es wurde weiterhin festgestellt, dass bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bezüglich der Aufbringung des Aktivierungsmittels keine aufwendigen Steuerungsmaßnahmen erforderlich sind, um eine gleichmäßige und homogene Beschichtung zu erzielen, und dass bei geringem Chemikalienverbrauch hochwertige schützende Folgebeschichtungen gebildet werden, die eine Dicke im Bereich von 500 nm bis 30 µm erreichen.

20

Überraschend ist, dass es sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bezüglich der Abscheidung insbesondere der Folgebeschichtung um ein selbstregulierendes Verfahren handelt, bei dem keine aufwendigen Steuermaßnahmen erforderlich sind und bei geringem Chemikalienverbrauch hochwertige schützende Beschichtungen gebildet werden.

25

Weiterhin wurde festgestellt, dass die erfindungsgemäß abgeschiedenen Folgebeschichtungen eine homogene Schicht mit einer gleichmäßigen Trockenschichtdicke auf einem komplex geformten Werkstück ausbilden, vergleichbar mit der Qualität einer herkömmlich elektrophoretisch oder autophoretisch abgeschiedenen Lackschicht.

30

Die erfindungsgemäße Beschichtung kann vorzugsweise eingesetzt werden für beschichteten Substrate als Draht, Drahtgeflecht, Band, Blech, Profil, Verkleidung, Teil eines Fahrzeugs oder Flugkörpers, Element für ein Haushaltsgerät, Element im Bauwesen, Gestell, Leitplanken-, Heizkörper- oder Zaunelement, Formteil
5 komplizierter Geometrie oder Kleinteil wie z.B. Schraube, Mutter, Flansch oder Feder. Besonders bevorzugt wird sie im Automobilbau, im Bauwesen, für den Gerätebau, für Haushaltsgeräte oder im Heizungsbau eingesetzt. Die Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist besonders bevorzugt zur Beschichtung von Substraten, die Probleme bei der Beschichtung mit einem Elektrotauchlack bereitet
10 haben.

Die Erfindung wird nachfolgen an Hand von 4 Ausführungsbeispielen und 10 Vergleichsbeispielen näher erläutert. Dabei wurden als Substrate in Schritt I eingesetzt:

- 15 1: Elektrolytisch verzinktes Stahlblech mit einer Zink-Schichtauflage von 5µm, Blechdicke 0,81 mm;
2: Kaltgewalzter Stahl, Blechdicke ca. 0,8 mm;
3: Aluminiumlegierung der Güteklasse AC 170, Blechdicke ca. 1,0 mm
und folgende generellen Behandlungsschritte durchgeführt:

- 20 II. Alkalische Reinigung:
industriellen alkalischen Reiniger z.B. 30 g/L Gardoclean® S 5176 und 4 g/L Gardobond® Additiv H 7406 der Chemetall GmbH in Wasser vorzugsweise in Leitungs oder Trinkwasserqualität angesetzt. Die Bleche wurden 180 s im Spritzen bei 60 °C gereinigt und anschließend 120 s mit Stadtwasser und
25 120 s mit deionisiertem Wasser im Tauchen gespült.

- III. Beschichtung der Oberflächen mit erfindungsgemäßen Dispersionen für die Ausbildung der organischen Beschichtung:

Zusammensetzung der Dispersion A

5	DPE-Dispersion mit Maleinsäure	
	$\text{nfA}_{\text{theoretisch}}=40\%$	$\text{nfA}_{\text{praktisch}}=39\%$
	Chemikalie	[g]
	Stufe 1	
	H ₂ O	770
10	NH ₃ (25%)	6,24
	MS	5,06
	DPE	2,0531
	MMA	25,05
	APS	3,12
	H ₂ O	67,6
	Stufe 2	
	BMA	500
	HEMA	25

Abkürzungsverzeichnis:

15	NH ₃	Ammoniaklösung (25%)
	AS:	Acrylsäure
	DPE:	Diphenylethylen
	MMA:	Methylmethacrylat
	APS:	Ammoniumperoxodisulfat
20	BMA:	Butylmethacrylat
	HEMA:	Hydroxyethylmethacrylat
	MS:	Maleinsäure
	VTES:	Vinyltriethoxysilan
	nfA:	nichtflüchtiger Anteil (entspricht Festkörpergehalt)

25

Dispersion B

Anionisch stabilisierte Dispersion mit einer Filmbildungstemperatur von 25 °C, einem
 30 Festkörpergehalt von 49-51 %, einem pH von 7,0-8,0, einer Viskosität von 20 - 200
 mPas, einer Dichte von 1,04 g/cm³, einer Partikelgrösse von ca. 160 nm und -14 bis
 -18 mV. Die Dispersion wird für den weiteren Behandlungsgang mit vollentsalztem
 Wasser auf einen Festkörpergehalt von 10 % eingestellt.

Dispersion C

Nichtionisch stabilisierte Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 50-54%, einem pH von 5,0-6,0, einer Viskosität von 1500 - 3000 mPas und einer Dichte von 1,079 g/cm³. Die Tabellenangaben beziehen sich auf die Menge der Lösung pro Liter Formulierung und dem resultierenden Festkörpergehalt bezogen auf die Formulierung. Die Dispersion wird für den weiteren Behandlungsgang mit vollentsalztem Wasser auf einen Festkörpergehalt von 10 % eingestellt.

- Es wurde für die Vergleichsbeispiele 1 bis 3 ausschließlich die Dispersion A ohne Zugabe der für den erfindungsgemäßen Gebrauch in Frage kommenden Polyelektrolyte verwendet. Die Mischung wurde falls notwendig vor Benutzung mit Säure, vorzugsweise Salpeter- und/oder Phosphorsäure auf einen pH von 4 eingestellt. Für die Vergleichsbeispiele 4 bis 6 wurden ausschließlich die für den erfindungsgemäßen Gebrauch in Frage kommenden Polyelektrolyte verwendet. In dem Vergleichsbeispiel 7 wurden alle erfindungsgemäßen Bestandteile der wässrigen Lösung bis auf die komplexen Fluoride verwendet.

IV: Spülen der organischen Beschichtung:

- Das Spülen nach der organischen Beschichtung dient dazu, um nicht haftende Bestandteile der Formulierung und Anhäufungen der Formulierung zu entfernen und den Verfahrensgang wie in der Automobilindustrie üblich so realitätsnah wie möglich zu gestalten. Denn in der Automobilindustrie erfolgt das Spülen mit Wasser üblicherweise entweder durch ein Tauchspülen oder ein Spritzspülen.

V: Trocknen und/oder Vernetzen der Beschichtung:

- Trocknung oder Trocknung unter Verfilmung insbesondere der organischen polymeren Bestandteile: 175 °C für 15 Minuten.

- Parallele Untersuchungen mit Wirbelstrom-Messgerät und Rasterelektronenmikroskopie (REM) verdeutlichten, dass erfindungsgemäß Beschichtungen ausgebildet wurden, aus denen weitgehend geschlossene oder geschlossene Beschichtungen durch Kontaktieren der Oberflächen mit Dispersionen und/oder Formulierungen gebildet werden konnten.

Beispiel 1

Substrat 1 wurde mit einer Mischung 0,25 % Gew.-% bezogen auf die gesamte Menge des resultierenden Gemisches mit einem Pektin mit einem Molekulargewicht von ungefähr 70.000 g/mol, einem Amidierungsgrad von 0 %, einem Veresterungsgrad von 52 %, einem Epoxydierungsgrad von 0 %, einem Galakturonsäuregehalt von 87 % und 0,25 % Gew.-% bezogen auf die gesamte Menge des resultierenden Gemisches ein Pektin mit einem Molekulargewicht von ungefähr 70.000 g/mol, einem Amidierungsgrad von 0 %, einem Veresterungsgrad von 10 %, einem Epoxydierungsgrad von 0 %, einem Galakturonsäuregehalt von 85 % mit 99,5 Gew.-% der vorstehend beschriebenen Dispersion C gemischt. Der Mischung wurde 10,0 g/l 20 %iger Hexafluorozirkonsäure zugesetzt. Es wurde eine Trockenfilmdicke von 20 µm bis 25 µm gemessen mit einem Wirbelstrom-Messgerät und REM ermittelt.

Beispiel 2

Versuch 1 wurde mit Substrat 2 wiederholt und eine Trockenfilmdicke von 20 µm bis 25 µm mit REM ermittelt.

Beispiel 3

Versuch 1 wurde mit Substrat 3 wiederholt und eine Trockenfilmdicke von 5 µm bis 10 µm mit REM ermittelt.

Beispiel 4

Substrat 3 wurde mit einer Mischung von 0,25 % Gew.-% bezogen auf die gesamte Menge des resultierenden Gemisches ein Pektin mit einem Molekulargewicht von ungefähr 70'000 g/mol, einem Amidierungsgrad von 0 %, einem Veresterungsgrad von 52 %, einem Epoxydierungsgrad von 0 %, einem Galakturonsäuregehalt von 87 % und 0,25 % Gew.-% bezogen auf die gesamte Menge des resultierenden Gemisches ein Pektin mit einem Molekulargewicht von ungefähr 70'000 g/mol, einem Amidierungsgrad von 0 %, einem Veresterungsgrad von 10 %, einem Epoxydierungsgrad von 0 %, einem Galakturonsäuregehalt von 85 % mit 99,5 Gew.-%

% der Dispersion C gemischt. Der Mischung wurde 10,0 g/l 20 %iger Hexafluorotitansäure zugesetzt. Es wurde eine Trockenfilmdicke von 8 µm bis 10 µm gemessen mit einem Wirbelstrom-Messgerät und REM ermittelt.

5 Vergleichsbeispiel 1

Substrat 1 wurde mit der Dispersion A beschichtet. Es wurde keine Trockenfilmstärke mit REM ermittelt.

10 Vergleichsbeispiel 2

Substrat 2 wurde mit der Dispersion A beschichtet. Es wurde keine Trockenfilmstärke mit REM ermittelt.

15 Vergleichsbeispiel 3

Substrat 3 wurde mit der Dispersion A beschichtet. Es wurde keine Trockenfilmstärke mit REM ermittelt.

20 Vergleichsbeispiel 4

Die Beschichtung von Substrat 1 mit den in der Erfindungsbeschreibung genannten Polyelektrolyten ohne Mischung mit der Dispersion A ergab eine Trockenfilmstärke von 300 nm bis 500 nm.

25

Vergleichsbeispiel 5

Die Beschichtung von Substrat 2 mit den in der Erfindungsbeschreibung genannten Polyelektrolyten ohne Mischung mit der Dispersion A ergab eine Trockenfilmstärke von 300 nm bis 500 nm.

30

Vergleichsbeispiel 6

Die Beschichtung von Substrat 3 mit den in der Erfindungsbeschreibung genannten Polyelektrolyten ohne Mischung mit der Dispersion A ergab eine Trockenfilmstärke von 300 nm bis 500 nm.

5 Vergleichsbeispiel 7

Substrat 3 wurde mit einer Mischung 0,25 % Gew.-% bezogen auf die gesamte Menge des resultierenden Gemisches mit einem Pektin mit einem Molekulargewicht von ungefähr 70.000 g/mol, einem Amidierungsgrad von 0 %, einem
10 Veresterungsgrad von 52 %, einem Epoxydierungsgrad von 0 %, einem Galakturonsäuregehalt von 87 % und 0,25 % Gew.-% bezogen auf die gesamte Menge des resultierenden Gemisches ein Pektin mit einem Molekulargewicht von ungefähr 70.000 g/mol, einem Amidierungsgrad von 0 %, einem Veresterungsgrad von 10 %, einem Epoxydierungsgrad von 0 %, einem Galakturonsäuregehalt von 85
15 % mit 99,5 Gew.-% der vorstehend beschriebenen Dispersion A im Tauchen beschichtet. Es konnte keine Trockenfilmdicke ermittelt werden.

Vergleichsbeispiel 8

20 Substrat 1 wurde mit einer Mischung 0,25 % Gew.-% bezogen auf die gesamte Menge des resultierenden Gemisches mit einem Pektin mit einem Molekulargewicht von ungefähr 70.000 g/mol, einem Amidierungsgrad von 0 %, einem Veresterungsgrad von 52 %, einem Epoxydierungsgrad von 0 %, einem Galakturonsäuregehalt von 87 % und 0,25 % Gew.-% bezogen auf die gesamte
25 Menge des resultierenden Gemisches ein Pektin mit einem Molekulargewicht von ungefähr 70.000 g/mol, einem Amidierungsgrad von 0 %, einem Veresterungsgrad von 10 %, einem Epoxydierungsgrad von 0 %, einem Galakturonsäuregehalt von 85 % mit 99,5 Gew.-% der vorstehend beschriebenen Dispersion B gemischt. Der Mischung wurde 2,0 g/l 20 %iger Hexafluorozirkonsäure zugesetzt. Es wurde eine
30 Trockenfilmdicke von 55 µm bis 65 µm gemessen mit einem Wirbelstrom-Messgerät und REM ermittelt.

Vergleichsbeispiel 9

Vergleichsbeispiel 8 wurde mit Substrat 2 wiederholt und eine Trockenfilmdicke von 15 µm bis 25 µm mit REM ermittelt.

5

Vergleichsbeispiel 10

Vergleichsbeispiel 8 wurde mit Substrat 3 wiederholt und eine Trockenfilmdicke von 3 µm bis 4 µm mit REM ermittelt.

10

Die mikroskopischen Aufnahmen zeigen durchweg eine homogene Schichtbildung, was auf ein verlässliches, selbst regulierendes und gut kontrollierbares Beschichtungsverfahren hinweist.

15

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten von metallischen Oberflächen von Substraten umfassend die Schritte oder bestehend aus den Schritten:

- 5 I. Bereitstellen eines Substrats mit einer gereinigten, metallischen Oberfläche,
- II. Kontaktieren und Beschichten metallischen Oberflächen mit einer wässrigen Zusammensetzung in Form Dispersion und/oder Suspension,
- 10 III. gegebenenfalls Spülen der organischen Beschichtung und
- IV. Trocknen und/oder Einbrennen der organischen Beschichtung oder
- V. gegebenenfalls Trocknen der organischen Beschichtung und Beschichten mit einer gleichartigen oder weiteren Beschichtungszusammensetzung vor einem Trocknen und/oder
- 15 Einbrennen,

dadurch gekennzeichnet,

dass in Schritt II die Beschichtung mit einer wässrigen Zusammensetzung in Form Dispersion und/oder Suspension erfolgt, die ein komplexes Fluoride ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hexa- oder Tetrafluoriden der

20 Elemente Titan, Zirkon, Hafnium, Silizium, Aluminium und/oder Bor in einer Menge von $1,1 \cdot 10^{-6}$ mol/l bis 0,30 mol/l bezogen auf die Kationen enthält, wobei einer nichtionisch oder anionisch-nichtionisch stabilisierten Dispersion aus filmbildenden Polymeren und/oder einer Suspension aus filmbildenden anorganischen Partikeln mit einem Feststoffgehalt von 2 bis 40 Gew.-% und

25 einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 1000 nm, die im pH-Wertbereich von 0,5 bis 7,0 stabil ist, mindestens ein nichtionischer oder anionisch-nichtionischer Polyelektrolyt in einer Menge von 0,01 bis 5,0 Gew.-% bezogen auf die gesamte Masse des resultierenden Gemisches zugesetzt wird, wobei die wässrige Zusammensetzung einen pH-Wert im Bereich von 0,5 bis 7,0

30 aufweist und eine Beschichtung auf Basis eines ionogenen Gels ausbildet, welches aus der metallischen Oberfläche herausgelöste Kationen bindet und diese Kationen aus einer Vorbehandlungsstufe und/oder aus der Kontaktierung im Schritt II stammen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein komplexes Fluoride in einer Menge von $1,1 \cdot 10^{-5}$ mol/l bis 0,15 mol/l vorzugsweise $1,1 \cdot 10^{-4}$ mol/l bis 0,05 mol/l bezogen auf die Kationen enthält, wobei die wässrige Zusammensetzung einen pH-Wert im Bereich von 1,0 bis 6,0 vorzugsweise 1,5 bis 5,0 aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein anionische Polyelektrolyt ausgewählt ist aus den Gruppen **a)** Polysacchariden auf Basis von Glykogenen, Amylosen, Amylopektinen, Callosen, Agar, Alginen, Alginaten, Pektinen, Carrageenen, Cellulosen, Chitinen, Chitosanen, Curdlanan, Dextranen, Fruktanen, Kollagenen, Gellan Gum, Gummi Arabicum, Stärken, Xanthanen, Traganth, Karayanen, Tarakernmehlen und Glucomannanen; **b)** anionischen Polyelektrolyten natürlichen Ursprungs auf Basis von Polyaminosäuren, Kollagenen, Polypeptiden, Ligninen und/oder **c)** synthetischen anionischen Polyelektrolyten auf Basis von Polyaminosäuren, Polyacrylsäuren, Polyacrylsäuren-Copolymere, Acrylamid-Copolymere, Ligninen, Polyvinylsulfonsäure, Polycarbonsäuren, Polyphosphorsäuren oder Polystyrolen enthält oder daraus besteht.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der anionische Polyelektrolyt mindestens ein Polysaccharid auf Basis von Pektinen oder Gellan Gum enthält oder daraus besteht.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung und/oder die hieraus hergestellte organische Beschichtung ein Gemisch aus mindestens zwei verschiedenen nichtionische oder anionisch-nichtionische Polyelektrolyten enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung und/oder die hieraus hergestellte organische Beschichtung ein Gemisch aus zwei Pektinen enthält.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung und/oder die hieraus hergestellte organische Beschichtung mindestens ein anionisches Polysaccharid ausgewählt aus solchen mit einem Veresterungsgrad der Carboxyfunktion im Bereich von 5 bis 75 % bezogen auf die Gesamtzahl der Alkohol- und Carboxygruppen enthält.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung und/oder die hieraus hergestellte organische Beschichtung mindestens ein Polysaccharid und/oder mindestens einem weiteren Polyelektrolyten ausgewählt aus solchen mit einem Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 1.000.000 g/mol¹.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung und/oder die hieraus hergestellte organische Beschichtung mindestens ein Polysaccharid und/oder mindestens einem weiteren Polyelektrolyten ausgewählt aus solchen mit einem Amidierungsgrad der Carboxyfunktionen im Bereich von 1 bis 50 %, einem Epoxidierungsgrad der Carboxyfunktionen von bis zu 80 %.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyelektrolyte modifiziert werden oder modifiziert sind mit Haftung vermittelnden Haftgruppen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus chemischen Gruppen von multifunktionalen Epoxiden, Isocyanaten, primären Aminen, sekundären Aminen, tertiären Aminen, quartären Aminen, Amiden, Imiden, Imidazolen, Formamiden, Michael-Reaktionsprodukten, Carbodiimiden, Carbenen, cyclischen Carbenen, Cyclocarbonaten, multifunktionalen Carbonsäuren, Aminosäuren, Nukleinsäuren, Methacrylamiden, Polyacrylsäuren, Polyacrylsäurederivaten, Polyvinylalkoholen, Polyphenolen, Polyolen mit mindestens einem Alkyl- und/oder Arylrest, Caprolactam, Phosphorsäuren, Phosphorsäureestern, Epoxidestern, Sulfonsäuren, Sulfonsäureestern, Vinylsulfonsäuren, Vinylphosphonsäuren, Katechol, Silanen sowie den hieraus gebildeten Silanolen und/oder Siloxanen, Triazinen, Thiazolen, Thiazinen,

Dithiazinen, Acetalen, Halbacetalen, Chinonen, gesättigten Fettsäuren, ungesättigten Fettsäuren, Alkyden, Estern, Polyestern, Ethern, Glykolen, cyclischen Ethern, Kronenethern, Anhydriden, sowie von Acetylacetonen und von beta-Diketo-Gruppen, Carbonylgruppen und Hydroxy-Gruppen.

- 5 11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung und/oder die hieraus hergestellte organische Beschichtung einen Gehalt an mindestens einem Komplexbildner für Metallkationen oder einem Polymer, welches Metallkationen komplexierend modifiziert ist, aufweist.
- 10 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung und/oder die hieraus hergestellte organische Beschichtung einen Gehalt an mindestens einem Komplexbildner ausgewählt aus solchen auf Basis von Maleinsäure, Alendronsäure, Itaconsäure, Citraconsäure oder Mesaconsäure oder die Anhydride oder Halbester dieser Carbonsäuren aufweist.
- 15 13. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung und/oder die hieraus hergestellte organische Beschichtung mindestens eine Art von Kationen enthält, ausgewählt aus solchen auf Basis von kationisch wirkenden Salzen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Melaminsalzen, Nitrososalzen, Oxoniumsalzen, Ammoniumsalzen, Salzen mit quaternären Stickstoffkationen, Salzen von Ammoniumderivaten und Metallsalzen von Al, B, Ba, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Hf, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Sn, Ta, Ti, V, W, Zn und/oder Zr.
- 20 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Kationen, die aus der metallischen Oberfläche herausgelöst werden/sind und/oder die der wässrigen Zusammensetzung zugesetzt werden/sind, Al, Cu, Fe, Mg und/oder Zn ausgewählt werden.
- 25 15. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung und/oder die hieraus
- 30

hergestellte organische Beschichtung einen Gehalt an organischen Partikeln auf Basis von Polyacrylaten, Polyurethanen, Polyepoxiden und/oder deren Hybriden aufweist.

- 5 16. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung und/oder die hieraus hergestellte organische Beschichtung einen Gehalt an mindestens einem Emulgator aufweist.
- 10 17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung und/oder die hieraus hergestellte organische Beschichtung einen Gehalt an mindestens einem Emulgator aufweist.
- 15 18. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung und/oder die hieraus hergestellte organische Beschichtung mindestens ein Additiv ausgewählt aus Additiven bestehend aus der Gruppe von Bioziden, Dispergierhilfsmitteln, Filmbildungshilfsmitteln, saure und/oder basische Hilfsmittel zum Einstellen des pH-Wert, Verdicker und Verlaufsmittel enthält.
- 20 19. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung eine Beschichtung auf Basis eines ionogenen Gels ausbildet, und dass der dabei oder später ausgebildete Trockenfilm eine Dicke von mindestens 1 μm aufweist.
20. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Beschichtung in 0,05 bis 20 Minuten im Tauchbad ausgebildet wird und nach dem Trocknen eine Trockenfilmdicke im Bereich von 5 bis 100 μm aufweist.
- 25 21. Wässrige Zusammensetzung, die in einer anionisch stabilisierten Dispersion aus filmbildenden Polymeren und/oder einer Suspension aus filmbildenden anorganischen Partikeln mit einem Feststoffgehalt von 2 bis 40 Gew.-% und einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 1000 nm, die im pH-Wertbereich von 0,5 bis 7,0 stabil ist, mindestens einen Polyelektrolyten in einer Menge von

0,01 bis 5,0 Gew.-% bezogen auf die gesamte Masse des resultierenden Gemisches sowie ein komplexes Fluoride ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hexa- oder Tetrafluoriden der Elemente Titan, Zirkon, Hafnium, Silizium, Aluminium und/oder Bor in einer Menge von $1,1 \cdot 10^{-6}$ mol/l bis 0,30 mol/l bezogen auf die Kationen enthält, wobei die wässrige Zusammensetzung einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 11 aufweist.

22. Wässrige Zusammensetzung Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die in einer Dispersion aus filmbildenden Polymeren einen Gehalt an organischen Partikeln auf Basis von Polyacrylaten, Polyurethanen, Polyepoxiden und/oder deren Hybriden, einen Gehalt an mindestens einem Komplexbildner ausgewählt aus solchen auf Basis von Maleinsäure, Alendronsäure, Itaconsäure, Citraconsäure oder Mesaconsäure oder Anhydriden oder Halbestern dieser Carbonsäuren und mindestens einen anionischen Polyelektrolyten auf Basis von Pektinen oder Gellan Gum aufweist.

23. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 22 zur Beschichtung von Substraten, die Probleme bei der Beschichtung mit einem Elektrotauchlack bereitet haben.