(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 129 476 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
29.01.2014 Patentblatt 2014/05

(21) Anmeldenummer: **07857255.9**

(22) Anmeldetag: **05.12.2007**

(51) Int Cl.:
B05D 7/14 *(2006.01)* ***B05D 1/36*** *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2007/063332

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2008/116510 (02.10.2008 Gazette 2008/40)

(54) **MEHRFACH BESCHICHTETES METALLSUBSTRAT UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG**

MULTI-COATED METAL SUBSTRATE AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

SUBSTRAT MÉTALLIQUE À PLUSIEURS REVÊTEMENTS ET PROCÉDÉ DE FABRICATION DUDIT SUBSTRAT

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **28.03.2007 DE 10715393**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.12.2009 Patentblatt 2009/50

(73) Patentinhaber: **Henkel AG & Co. KGaA**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
- **HOLZMÜLLER, Manfred**
  76356 Weingarten (DE)
- **CORTELLARO, Simone**
  40593 Düsseldorf (DE)
- **JÜPTNER, Ulrich**
  40721 Hilden (DE)
- **ROTH, Marcel**
  40589 Düsseldorf (DE)
- **KUHM, Peter**
  40724 Hilden (DE)
- **DRONIOU, Patrick**
  F-92700 Colombes (FR)
- **CZIESLA, Pamela**
  56479 Stein-Neukirch (DE)
- **CORTELLARO, Giorgio**
  40593 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-96/02384

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 2 129 476 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Metallsubstrat, das zum Korrosionsschutz mindestens 2 unterschiedliche Beschichtungen aufweist, ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Metallsubstrats sowie die Verwendung eines solchen Metallsubstrats zur Herstellung von Gegenständen.

[0002] Unedle Metalle müssen gegen Korrosion geschützt werden. Dies trifft auf alle üblichen Konstruktionsmetalle wie Eisen, Stahl, Zink, Titan, Aluminium, Magnesium oder deren Legierungen zu. Üblicherweise werden diese Metalle mit einer oder mehreren anorganischen und/oder organischen Beschichtungen versehen. Neben dem Korrosionsschutz werden hierbei auch erwünschte ästhetische Effekte erzielt. Hierfür sind unterschiedliche Beschichtungstypen und Beschichtungsverfahren im Stand der Technik bekannt und verbreitet.

[0003] Beispielsweise ist es üblich, erforderlichenfalls gereinigte Metalloberflächen einer so genannten Konversionsbehandlung zu unterziehen. Hierbei bildet sich eine Beschichtung aus, in die Ionen der Metalloberfläche eingebaut sind. Beispiele hierfür sind: Chromatierung, schichtbildende oder nichtschichtbildende Phosphatierung oder eine Behandlung mit einer sauren wässrigen Lösung komplexer Fluoride mindestens eines der Elemente B, Si, Ti und/oder Zr. Zusätzlich können solche Konversionslösungen organische Polymere enthalten.

[0004] Für eine geringe oder nur temporäre korrosive Beanspruchung kann es ausreichen, sich auf eine solche Konversionsbehandlung zu beschränken. In der Regel werden die konversionsbehandelten Metalloberflächen jedoch mit einer oder mehreren organischen Beschichtungen unterschiedlicher Dicke überzogen. Diese organischen Beschichtungen enthalten in der Regel (vernetzte) organische Polymere. Bei geeigneter Wahl des organischen Beschichtungsmittels kann jedoch auch auf eine Konversionsbehandlung verzichtet werden. Dies heißt, man kann ein organisches Beschichtungsmittel auf Basis (vorzugsweise vernetzter oder vernetzender) Polymere auch unmittelbar auf eine blanke Metalloberfläche aufbringen. Für diesen Zweck sind unterschiedliche Typen organischer Beschichtungsmittel bekannt. Die Vernetzung der organischen Polymere erfolgt in der Regel durch einen oder mehrere der folgenden Reaktionstypen: Polymerisation von Verbindungen mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen, Ausbildung von UrethanBindungen durch Reaktion von Isocyanaten, ringöffnende Reaktion von Epoxiden, Bildung von Polyestern.

[0005] Solche Vernetzungsreaktionen können auf dem beschichteten Blech beim beispielsweise thermisch oder strahlenchemisch induzierten Aushärten der Beschichtung eintreten. Man kann jedoch auch Beschichtungsmittel verwenden, die bereits vernetzte organische Polymere enthalten, die in einem flüssigen Medium gelöst oder dispergiert sind. Die fertige Beschichtung entsteht durch so genannte "Trocknung" beim Verdampfen des flüssigen Mediums.

[0006] Die organischen Beschichtungsmittel bzw. hiermit gebildeten Beschichtungen können außer den organischen Polymeren weitere Komponenten enthalten, die die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Beschichtung verbessern. Beispielsweise werden häufig anorganische und/oder organische Pigmente zur Farbgebung, zum Einstellen der tribologischen Eigenschaften und/oder zum verbesserten Korrosionsschutz eingesetzt. Eine besondere Klasse von Pigmenten sind die so genannten "Leitfähigkeitspigmente". Diese verleihen der Beschichtung eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit, um das beschichtete Metallblech elektroschweißen und/oder mit einem Elektrotauchlack beschichten zu können. Beispiele solcher Leitfähigkeitspigmente sind: pulverförmige elementare Metalle wie beispielsweise Eisen, Zink, Aluminium, Nickel, Mangan, Magnesium oder deren Legierungen, Metallphosphide, Metallsulfide, Metalloxide, Grafit und Ruß. Derartige Beschichtungsmittel, mit denen leitfähige organische Beschichtungen auf Metallsubstraten ausgebildet werden können, werden weiter unten beschrieben.

[0007] Weiterhin sind so genannte "selbstabscheidende" Beschichtungsmittel bekannt. Beispiele hierfür sind in den Dokumenten WO 97/07163, US 6 312 820, WO 03/026888, WO 03/042275 und der dort zitierten Literatur beschrieben. Der Prozess der Selbstabscheidung (auch als autophoretische Abscheidung bezeichnet) beruht darauf, dass durch Einwirkung einer Säure in dem Beschichtungsmittel zwei- oder mehrwertige Metallionen aus der zu beschichtenden Metalloberfläche herausgelöst werden. Die gelösten Metallionen reagieren mit negativ geladenen Gruppen von im Beschichtungsmittel suspendierten organischen Polymeren. Hierdurch wird die Suspension der organischen Polymere destabilisiert, die suspendierten Polymerteilchen koagulieren und schlagen sich als Film auf der Metalloberfläche nieder. Dieser Prozess stoppt automatisch, wenn die Metalloberfläche vollständig mit dem Polymerfilm bedeckt ist, so dass kein weiterer Säureangriff auf die Metalloberfläche erfolgen kann. Die auf diese Weise entstandene Polymerschicht auf der Metalloberfläche wird in einem nachfolgenden Schritt eingebrannt und ausgehärtet. Hierdurch entstehen Schichten, die in der Regel eine Dicke im Bereich von 5 bis 25 μm aufweisen.

[0008] Die Ausbildung einer autophoretisch abgeschiedenen Beschichtung setzt also voraus, dass aus dem Substrat zwei- oder mehrwertige Metallionen herausgelöst werden können, welche die Polymeremulsion destabilisieren. Üblicherweise geschieht dies dadurch, dass man das selbstabscheidende Beschichtungsmittel auf eine blanke Metalloberfläche einwirken lässt. Eine Alternative hierzu, die zu einer zweifachen Beschichtung führt, ist in WO 96/02384 beschrieben. Gemäß diesem Dokument wird eine Metalloberfläche zunächst mit einer ersten Beschichtung überzogen, die ein pulverförmiges Metall enthält. Auf dieser ersten Schicht wird in einem zweiten Schritt eine zweite, selbstabscheidende Be-

schichtung abgeschieden. Dies ist offenbar dadurch möglich, dass bei der Einwirkung der im zweiten Beschichtungsmittel enthaltenen Säure aus dem pulverförmigen Metall in der ersten Beschichtung eine ausreichende Menge an zwei- oder mehrwertigen Metallionen herausgelöst wird, um das selbstabscheidende Beschichtungsmittel als zweite Beschichtung abzuscheiden. Für konkrete Beispiele an erstem und zweitem Beschichtungsmittel zur Ausbildung dieser doppelten Beschichtung wird auf das genannte Dokument verwiesen.

[0009] Die vorliegende Erfindung entwickelt die Lehre der WO 96/02384 weiter. Sie löst die Aufgabe, auf einer ersten Beschichtung nur dort eine zweite Beschichtung abzuscheiden, wo es aufgrund der erhöhten korrosiven Beanspruchung erforderlich ist. Hierdurch soll eine unnötige Beschichtung und damit ein unnötiger Materialverbrauch vermieden werden. In einer Fortbildung des erfindungsgemäßen Gedankens wird auch die weitergehende Aufgabe gelöst, Schnittkanten an vorbeschichteten Metallblechen mit einer ausreichenden korrosionsschützenden Beschichtung zu versehen. Hierdurch wird in gebördelten oder geflanschten Bereichen eines aus einem solchen Blech gefertigten Bauteils ein ausreichender Korrosionsschutz erzielt, ohne dass eine zusätzliche Versiegelung erforderlich ist.

[0010] In einem ersten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Metallblech mit einer Vorderseite und einer Rückseite, wobei sowohl die Vorderseite als auch die Rückseite eine erste Beschichtung mit einer mittleren Dicke im Bereich von 0,5 bis 10 μm aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Beschichtung der Vorderseite Partikel, die bei Einwirkung einer Säure zwei- oder mehrwertige Metallionen freisetzen, in einem solchen Mengenanteil enthält, dass ein selbstabscheidendes Beschichtungsmittel bei Kontakt mit der Vorderseite hierauf eine zweite Beschichtung bildet, während die erste Beschichtung der Rückseite keine Partikel, die bei Einwirkung einer Säure zwei- oder mehrwertige Metallionen freisetzen, in einer solchen Menge enthält, dass ein selbstabscheidendes Beschichtungsmittel bei Kontakt mit der Rückseite hierauf eine zweite Beschichtung bildet. Der Begriff des "selbstabscheidenden Beschichtungsmittels" und dessen Abscheidungsmechanismus wurde einleitend bereits erläutert.

[0011] Die Erfindung umfasst auch ein Metallblech wie vorstehend definiert, das auf der ersten Beschichtung der Vorderseite ein abgeschiedenes selbstabscheidendes Beschichtungsmittel aufweist. Dieses kann frisch abgeschieden und noch nicht ausgehärtet sein oder aber in ausgehärtetem Zustand vorliegen.

[0012] Unter "Metallblech" wird ein Blech mit beliebiger Form oder auch ein Metallband verstanden. Dabei kann, wie einleitend erwähnt, das Metallblech aus den üblichen Konstruktionsmetallen bestehen, wie beispielsweise Eisen bzw. Stahl, der verzinkt oder legierungsverzinkt oder aluminiert oder legierungsaluminiert sein kann, Zink, Aluminium, Magnesium, Titan sowie Legierungen, die zu mindestens 50 Gew.-% aus einem der genannten Metalle bestehen. Insbesondere kann das Metallblech aus elektrolytisch verzinktem oder im Schmelztauchverfahren verzinktem Stahl bestehen.

[0013] Die Begriffe "Vorderseite" und "Rückseite" sind durch die erfindungsgemäße Beschichtungsweise definiert: Als "Vorderseite" wird diejenige Seite des Metallblechs verstanden, die eine Beschichtung aus einem selbstabscheidenden Beschichtungsmittel erhalten soll oder erhalten hat. Bei der späteren Verwendung des beschichteten Metallblechs zur Herstellung von Gegenständen wie beispielsweise Fahrzeugen, bei denen das Metallblech so umgeformt oder gefügt wird, dass Hohlräume entstehen, liegt die Vorderseite auf der Außenseite dieser Hohlräume. Die Rückseite bildet die Innenseite der Hohlräume und ist dadurch weniger korrosiven Angriffen ausgesetzt und muss geringere ästhetische Bedürfnisse erfüllen. Für diese Zwecke ist die erste Beschichtung der Innenseite ausreichend und es ist keine weitere Überbeschichtung der ersten Beschichtung erforderlich. Zur Ersparnis von Material und Gewicht soll eine solche weitere Beschichtung sogar erfindungsgemäß vermieden werden. Entsprechendes gilt, wenn erfindungsgemäßes Metallblech durch Bördeln oder Flanschen gefügt wird: Hierbei kommt die Rückseite des Metallblechs auf die Innenseite des Flansches bzw. des Bördelfalzes zu liegen, während die Vorderseite des Metallblechs die Außenseite bildet.

[0014] Als "erste Beschichtung" wird dabei die erste Beschichtung der jeweiligen Seite verstanden, die auf die jeweilige Seite aufgebracht wird. Dies schließt jedoch nicht aus, dass die jeweilige Seite zuvor einer Konversionsbehandlung unterzogen wurde. Hierauf wird weiter unten eingegangen. Diese durch eine potentielle Konversionsbehandlung gebildete Schicht wird bei der Zählung der Beschichtungsreihenfolge außer Acht gelassen, da sie fakultativ und nicht zwingend ist. Erfindungsgemäß unterscheiden sich die ersten Beschichtungen der Vorder- und der Rückseite dadurch, dass sich auf der ersten Beschichtung der Vorderseite ein selbstabscheidendes Beschichtungsmittel (auch als autophoretisches Beschichtungsmittel oder als selbstabscheidendes bzw. autophoretisches Harz bezeichnet) abscheiden kann. Auf der ersten Beschichtung der Rückseite soll dies erfindungsgemäß nicht der Fall sein. Dies macht es erforderlich, dass sich die Zusammensetzung der ersten Beschichtung der Vorderseite von derjenigen der Rückseite unterscheidet.

[0015] Die erste Beschichtung der Vorderseite unterscheidet sich von der ersten Beschichtung der Rückseite zumindest dadurch, dass die erste Beschichtung der Vorderseite beim Einwirken der Säure des selbstabscheidenden Beschichtungsmittels zwei- oder mehrwertige Metallionen in einer solchen Menge freisetzen kann, dass durch diese die Harzdispersion des selbstabscheidenden Beschichtungsmittels destabilisiert wird, so dass sich dieses auf der ersten Beschichtung der Vorderseite niederschlägt. Demgegenüber soll die erste Beschichtung der Rückseite keine oder nur so wenige Partikel

enthalten, die bei Einwirkung der Säurekomponente des selbstabscheidenden Beschichtungsmittels zwei- oder mehrwertige Metallionen freisetzen können, dass deren Konzentration an der Rückseite nicht ausreicht, die Harzkomponente des selbstabscheidenden Beschichtungsmittels zum Abscheiden zu bringen.

[0016] Aufgrund dieses unterschiedlichen Aufbaus der ersten Beschichtung der Vorder- und der Rückseite kann das mit der jeweiligen ersten Beschichtung versehene Metallblech vollständig mit dem selbstabscheidenden Beschichtungsmittel in Kontakt gebracht werden. Dieses schlägt sich hierbei nur auf der Vorderseite, jedoch nicht auf der Rückseite nieder. Dies vereinfacht zum einen das zielgerichtete Aufbringen der zweiten Beschichtung nur auf die Vorderseite. Zum anderen kann es jedoch vorkommen, dass die erste Beschichtung der Rückseite Risse oder Fehlstellen aufweist, an denen im späteren Gebrauch ein korrosiver Angriff erfolgen kann. Da an solchen Fehlstellen die Säure des selbstabscheidenden Beschichtungsmittels angreifen und aus dem Metallsubstrat Metallionen herauslösen kann, scheidet sich die Harzkomponente des selbstabscheidenden Beschichtungsmittels an solchen Fehlstellen ab und überdeckt diese. Diese punktuelle Abscheidung des selbstabscheidenden Beschichtungsmittels an Fehlstellen in der ersten Beschichtung der Rückseite verbessert dort den Korrosionsschutz und ist daher erwünscht.

[0017] Die mittlere Dicke der ersten Beschichtung sowohl der Vorder- als auch der Rückseite soll jeweils mindestens 0,5 μm, vorzugsweise mindestens 1 μm betragen. Eine mittlere Dicke von mehr als 10 μm ist jedoch nicht erforderlich. Vorzugsweise liegt der Maximalwert der mittleren Dicke bei 5 μm und insbesondere bei 3 μm. Dabei berücksichtigt der Begriff "mittlere Dicke", dass die Oberfläche der ersten Beschichtung insbesondere der Vorderseite durch die Anwesenheit von Partikel uneben sein kann. Die erste Beschichtung soll also im Durchschnitt die genannte Dicke aufweisen, wobei lokale Abweichungen nach oben und nach unten je nach Verteilung der Partikel und deren Dicke möglich sind. Die mittlere Dicke lässt sich beispielsweise mit einer Wirbelstrommethode bestimmen. Alternativ kann sie an einem Querschnitt des beschichteten Blechs mit einem Rasterelektronenmikroskop ausgemessen werden. Weiterhin kann die mittlere Dicke dadurch bestimmt werden, dass man die Beschichtung ablöst und bei bekannter Dichte der Beschichtung aus der Gewichtsdifferenz die mittlere Dicke der Beschichtung berechnet.

[0018] Demnach muss also die erste Beschichtung der Vorderseite eine ausreichende Menge an Partikel enthalten, die bei Einwirkung einer Säure zwei- oder mehrwertige Metallionen freisetzen. Die erste Beschichtung der Rückseite sollte vorzugsweise überhaupt keine derartigen Partikel enthalten. In geringer Menge schaden solche Partikel in der ersten Beschichtung der Rückseite jedoch nicht. Es muss lediglich gewährleistet sein, dass bei der Einwirkung des selbstabscheidenden Beschichtungsmittels auf der Rückseite des Metallblechs nicht aus der ersten Beschichtung zwei- oder mehrwertige Metallionen in einer solchen Menge freigesetzt werden, dass sich dort die Harzkomponente des selbstabscheidenden Beschichtungsmittels niederschlägt. Diese Bedingungen werden beispielsweise erfüllt, wenn die erste Beschichtung der Vorderseite mindestens 10 Vol.%, vorzugsweise mindestens, mit steigender Präferenz, 20 Vol.%, 30 Vol.-%, 40 Vol.-% oder 50 Vol.-% an Partikel enthält, die bei Einwirkung einer Säure zwei- oder mehrwertige Metallionen freisetzen. Welchem Gewichtsanteil dies entspricht, hängt vom spezifischen Gewicht dieser Partikel ab, das sehr unterschiedlich sein kann. Umgekehrt ist es bevorzugt, dass die erste Beschichtung der Rückseite nicht mehr als 5 Vol.%, vorzugsweise nicht mehr als 3 Vol.-% und insbesondere nicht mehr als 1 Vol.-% an Partikel enthält, die bei Einwirkung einer Säure zwei- oder mehrwertiger Metallionen freisetzen.

[0019] Die Größe der Partikel, die bei Einwirkung einer Säure zwei- oder mehrwertige Metallionen freisetzen, muss so begrenzt sein, dass sie im Einklang mit der erwünschten mittleren Dicke der ersten Beschichtung stehen. In Richtung ihrer geringsten Ausdehnung sollen die Partikel die gewünschte mittlere Dicke der Beschichtung um nicht mehr als 100 % übersteigen. Vorzugsweise haben die Partikel an der Stelle ihrer geringsten Ausdehnung eine Dicke von nicht mehr als der erwünschten mittleren Dicke der Beschichtung, vorzugsweise liegt die Dicke der Partikel an der Stelle ihrer geringsten Ausdehnung darunter. Daher ist es bevorzugt, dass die Partikel, die bei Einwirkung einer Säure zwei- oder mehrwertige Metallionen freisetzen, eine kürzeste Achse mit einer Länge im Bereich von 0,01 bis 5 μm, vorzugsweise bis 3 μm aufweisen. Bei angenähert sphärischen Partikeln kann dies mit Lichtstreumethoden oder durch Filtration durch Filter definierter Porenweite festgestellt werden. Bei stark von der Kugelform abweichenden Partikeln wie beispielsweise Plättchen bestimmt man dies vorzugsweise durch Rasterelektronenmikroskopie. Bei exakt kugelförmigen Partikeln entspricht die Länge der kürzesten Achse dem Teilchendurchmesser. Bei plättchenförmigen Partikeln ist die kürzeste Achse diejenige, die auf der Plättchenebene senkrecht steht.

[0020] Die Partikel, die bei Einwirkung einer Säure zwei- oder mehrwertige Metallionen freisetzen, können aus unterschiedlichen Materialien bestehen. Beispielsweise können sie metallische Partikel sein, insbesondere Partikel aus Eisen, Zink, Nickel, Mangan, Magnesium oder Aluminium oder Legierungen, die mindestens 50 Gew.-% eines dieser Metalle enthalten. Weiterhin können die Partikel beispielsweise Verbindungen zwei- oder mehrwertiger Metalle wie insbesondere Phosphate, Oxide oder Hydroxide darstellen, aus denen die Metallionen bei Einwirkung einer Säure freigesetzt werden. Beispiele hiervon sind Phosphate, Oxide oder Hydroxide der vorstehend genannten Metalle, aber auch TiO_2, ZrO_2 und Calcium- oder Magnesiumphosphat.

[0021] Vorzugsweise enthält sowohl die erste Beschichtung auf Vorder- und Rückseite als auch die zweite

Beschichtung organische Polymere. Dabei können insbesondere in der ersten Beschichtung die Polymere unvernetzt sein. Beispiele hierfür sind: Polyvinylalkohol, Polymere oder Copolymere von Vinylpyrrolidon, Polymere oder Copolymere von Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure, Polyester, lineare Polyurethane, Polymere oder Copolymere von aminosubstituierten Polyvinylphenolen. Die Polymere können jedoch auch vor der Bildung der Beschichtung bereits vernetzt sein oder nach der Bildung der Beschichtung vernetzen. In ersterem Fall härten sie durch physikalische Trocknung beim Abdampfen des Lösungs- bzw. Suspendiermittels. Im zweiten Fall vernetzen sie durch chemische Reaktion, die beispielsweise durch Erwärmen oder durch Strahlung induziert werden kann.

[0022] Hierfür können jeweils vernetzte oder vernetzende organische Polymere verwendet werden, die im Stand der Technik für solche Beschichtungszwecke bekannt sind. Hierauf wurde einleitend bereits eingegangen. Die dort genannten Polymertypen, Vernetzungsund Härtungs- bzw. Trocknungsmechanismen lassen sich auf die im Rahmen dieser Erfindung einzusetzenden Beschichtungen bzw. Beschichtungsmittel übertragen.

[0023] Die erste Beschichtung kann mit Beschichtungsmitteln gebildet werden, die im Stand der Technik bekannt sind. Beispielsweise kann die erste Beschichtung der Vorderseite gemäß Ausführungsbeispielen 1 bis 3 von WO 96/02384 hergestellt werden. Für die erste Beschichtung der Vorderseite können auch Beschichtungsmittel herangezogen werden, die im Stand der Technik als "Schweißprimer" oder als "schweißbare Beschichtungen" bekannt sind. Diese enthalten in einer organischen Polymermatrix elektrisch leitfähige Pigmente, die der Beschichtung eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit verleihen, um die hiermit beschichteten Bleche elektroschweißbar zu machen. Sofern die hier verwendeten Leitfähigkeitspigmente Metalle oder Metallverbindungen wie beispielsweise Oxide darstellen, die beim Angriff einer Säure zwei- oder mehrwertige Metallionen freisetzen, sind solche schweißbare Beschichtungen als erste Beschichtung der Vorderseite im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignet. Beispielsweise sind solche bekannte schweißbare Beschichtungen geeignet, die als Leitfähigkeitspigment metallisches Zink, Aluminium, Eisen oder Eisenoxide enthalten.

[0024] Ein Beispiel eines solchen Beschichtungsmittels, das für die Bildung der ersten Beschichtung der Vorderseite verwendet werden kann, ist in WO 99/24515 beschrieben. Dieses Dokument offenbart leitfähige und schweißbare Korrosionsschutz-Zusammensetzungen auf Basis von (blockierten) Polyurethanharzen, Epoxidharzen sowie stickstoffhaltigen Härtern und leitfähigen Füllstoffen. Wählt man aus der in diesem Dokument angegebenen Auswahl an leitfähigen Füllstoffen Zink oder Aluminium aus, ist das entsprechende Beschichtungsmittel für den vorliegenden Zweck geeignet. Zur genaueren Zusammensetzung wird auf das genannte Dokument verwiesen.

[0025] WO 01/30923 beschreibt ebenfalls eine elektrisch leitfähige Beschichtung, die bei der Auswahl von Zink oder Aluminium als Leitfähigkeitspigment als erste Beschichtung der Vorderseite in der vorliegenden Erfindung dienen kann. Das hier verwendete organische Bindemittel zeichnet sich dadurch aus, dass es bereits bei einer relativ geringen Objekttemperatur im Bereich von 130 bis 159 °C aushärtet. Dieses Bindemittel kann beispielsweise ausgewählt sein aus Polyurethan/Acrylat-Copolymer-Dispersionen, Polyurethan/Polycarbonat-Dispersionen, Polyurethan/Polyester-Dispersionen und Acrylat/Copolymer-Dispersionen sowie Mischungen hiervon. Näheres zu geeigneten Zusammensetzungen kann den Ausführungsbeispielen dieses Dokuments entnommen werden, wobei das dort als Leitfähigkeitspigment eingesetzte Eisenphosphid durch Zink oder Aluminium zu ersetzen wäre. Man gelangt ebenfalls zu Zusammensetzungen, die als erste Beschichtung der Vorderseite eingesetzt werden können, wenn man in den Ausführungsbeispielen des genannten Dokuments das Eisenphosphid durch andere Komponenten wie beispielsweise metallisches Eisen oder Eisenoxid oder allgemein durch Metalle oder Metallverbindungen ersetzt, die beim Angriff einer Säure zwei- oder mehrwertige Metallionen freisetzen.

[0026] Weitere als erste Beschichtung der Vorderseite geeignete Beschichtungsmittel offenbart WO 01/85860, sofern man als Leitfähigkeitspigment Zink oder Aluminium wählt oder anstelle der dort genannten Leitfähigkeitspigmente ein Metall oder eine Metallverbindung einsetzt, die beim Angriff einer Säure zwei- oder mehrwertige Metallionen liefert. Gemäß diesem Dokument enthält das Beschichtungsmittel ein organisches Bindemittel, enthaltend mindestens ein Epoxidharz, mindestens einen Härter ausgewählt aus Cyanoguanidin, Benzoguanamin und plastifiziertem Harnstoffharz sowie mindestens ein Aminaddukt ausgewählt aus Polyoxialkylentriamin und Epoxidharz-Aminaddukten. Näheres zur Zusammensetzung kann dem genannten Dokument und insbesondere seinen Ausführungsbeispielen entnommen werden, wobei Eisenphosphid als Leitpigment durch die bereits beispielhaft genannten Metalle oder Verbindungen zu ersetzen wäre, die bei Einwirken einer Säure zwei- oder mehrwertige Metallionen freisetzen.

[0027] Die erste Beschichtung der Rückseite kann analog der vorstehend beschriebenen ersten Beschichtung der Vorderseite ausgebildet sein, wobei man jedoch im Gegensatz zu dort keine Pigmente einsetzt, die beim Einwirken einer Säure zwei- oder mehrwertige Metallionen freisetzen. Dies heißt, man verzichtet auf die in den vorstehend zitierten Dokumenten genannten Leitfähigkeitspigmente, oder man wählt diese aus Ruß oder Grafit aus. Dieses Vorgehen reduziert die Vielfalt der einzusetzenden Produkte, da man für die erste Beschichtung der Vorder- und der Rückseite das selbe Basisprodukt verwenden kann, wobei man dem Produkt zur Beschichtung der Vorderseite zusätzlich eines der genannten Pigmente zusetzt, die beim Einwirken einer Säure zwei- oder

mehrwertige Metallionen liefern.

[0028] Die Zusammensetzung des Mittels zum Abscheiden der ersten Beschichtung der Rückseite kann jedoch auch unabhängig von dem Mittel zum Abscheiden der ersten Beschichtung der Vorderseite gewählt werden. Generell kommen hierfür Beschichtungsmittel in Betracht, die im Stand der Technik als so genannte "Primer" bekannt sind. An diese ist lediglich die vorstehend genannte Bedingung über den maximalen Anteil an Partikel zu stellen, die bei Kontakt mit Säure zwei- oder mehrwertige Metallionen freisetzen. Beispielsweise kann ein Beschichtungsmittel eingesetzt werden, wie es in der deutschen Patentanmeldung DE 10 2006 039 633 beschrieben ist. Dieses enthält: Fluorokomplexionen von Titan und/oder Zirkon (die in die fertige Schicht so eingebaut werden, dass sie sich unter Einfluss einer Säure nicht in einem solchen Maße auflösen, dass sich ein selbstabscheidendes Beschichtungsmittel auf dieser Beschichtung abscheidet), mindestens ein Korrosionsschutzpigment sowie mindestens ein im pH-Bereich von 1 bis 3 wasserlösliches oder wasserdispergierbares organisches Polymer, das als solches in wässriger Lösung bei einer Konzentration von 50 Gew.-% einen pH-Wert im Bereich von 1 bis 3 aufweist. Nähere Informationen über den Aufbau dieses Polymers können dem genannten Dokument entnommen werden, ebenso konkrete Beispiele solcher Zusammensetzungen. Auf die dort als weitere fakultative Komponenten des Beschichtungsmittels genannten Kationen sollte jedoch verzichtet werden.

[0029] Als Mittel zum Abscheiden der ersten Beschichtung der Rückseite können weiterhin solche Zusammensetzungen ausgewählt werden, die in der deutschen Patentanmeldung 10 2007 001 653 beschrieben sind. Dabei muss man jedoch das dort jeweils mit verwendete Leitfähigkeitspigment entweder ganz weg lassen oder Ruß oder Grafit als Leitfähigkeitspigment auswählen. Weiterhin muss man auf die dort als fakultative Komponenten angeführten Pigmente verzichten, die unter Einwirkung einer Säure zweioder mehrwertige Metallionen freisetzen können.

[0030] Die zweite Beschichtung kann beispielsweise durch Einwirkung eines selbstabscheidenden Beschichtungsmittels aufgebracht werden, wie es in Beispiel 4 von WO 96/02384 beschrieben ist. Dieses stellt eine wässrige Lösung bzw. Suspension von Acrylharzlatex, Ruß, Eisenfluorid und Flusssäure dar und hat einen pH-Wert im Bereich von 1 bis 4. Zusätzlich enthält es Wasserstoffperoxid. Der Feststoffgehalt (Summe aus Harz und Ruß) liegt bei 4 bis 10 Gew.%. Weitere geeignete Mittel zum Erzeugen der zweiten Beschichtung sind in den zitierten Dokumenten WO 97/07163, US 6 312 820, WO 03/026888, WO 03/042275 und in den dort zitierten weiteren Dokumenten genannt. Beispielsweise können die selbstabscheidenden Beschichtungsmittel aus anionisch funktionalisierten Epoxidharzen bestehen, wie sie in WO 03/042275 näher beschrieben sind. Die anionische Funktionalisierung der Epoxidharze kann beispielsweise durch Einbau von Sulfonat-, Sulfat-, Phosphat-, Phosphonat- oder Carboxylat-Gruppen erfolgen. Vorzugsweise enthält diese Epoxidharz-Dispersion zusätzliche Härter, wie sie in dem genannten Dokument auf Seite 12, Zeile 25 bis Seite 14, Zeile 22 beschrieben sind. Zusätzlich enthält das selbstabscheidende Beschichtungsmittel einen dort so genannten "Selbstabscheidungsbeschleuniger", der die Metalloberfläche anlösen kann und hierdurch die Metallionen freisetzt, welche die Abscheidung des Harzes bewirken. Hierfür vorzugsweise auszuwählende Verbindungen sind in WO 03/042275 auf Seite 15, Zeile 19 bis Seite 16, Zeile 17 beschrieben. Insbesondere kommen für diesen Zweck Säuren in Frage, beispielsweise Fluorwasserstoffsäure, Hexafluorokieselsäure, Hexafluorotitansäure, Essigsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Peroxisäuren, Citronensäure oder Weinsäure. Weiterhin können diese Funktion Wasserstoffperoxid oder Eisen(II)-Ionen übernehmen. Derartige Substanzen sind allgemein als "Abscheidungsbeschleuniger" in selbstabscheidenden Beschichtungsmitteln bekannt und können auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden, unabhängig davon, welche organische Polymerkomponente das selbstabscheidende Beschichtungsmittel enthält.

[0031] Ein ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbares selbstabscheidendes Beschichtungsmittel enthält eine Mischung aus dispergiertem Epoxidharz und dispergiertem Acrylharz, wie sie in WO 03/026888 näher erläutert ist. Auch hierbei sind vorzugsweise zusätzlich Härter anwesend, wie sie in dem genannten Dokument auf Seite 7, Zeile 15 bis Seite 9, Zeile 23 näher beschrieben sind. Zusätzlich sind vorzugsweise wiederum "Selbstabscheidungsbeschleuniger" vorhanden, wie sie vorstehend beispielsweise aufgezählt wurden.

[0032] Selbstabscheidende Beschichtungsmittel können auch auf anderen anionisch funktionalisierten Harzen basieren. Beispielsweise können Polymere oder Copolymere von Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure eingesetzt werden. Eine weitere Gruppe selbstabscheidender Beschichtungsmittel enthält als Harzkomponente Poly(alkylenchlorid), beispielsweise das in US 6 312 820 näher beschriebene stabilisierte Vinylidenchloridharz. Dieses kann als Copolymer mit Vinylchlorid vorliegen. Anionisch funktionaliertes Polyvinylchlorid kann seinerseits als Basis eines selbstabscheidenden Beschichtungsmittels dienen.

[0033] Vorzugsweise enthält die zweite Beschichtung schwarze oder farbige Pigmente, insbesondere Ruß. Dies dient zum einen ästhetischen Zwecken und erlaubt zum anderen eine einfache optische Kontrolle der Gleichmäßigkeit und Geschlossenheit der zweiten Beschichtung. Zusätzlich zu diesen oder anstelle dieser schwarzen oder farbigen Pigmente kann die zweite Beschichtung weitere Pigmente enthalten. Beispiele sind lamellare oder nicht lamellare Pigmente, die insbesondere den Korrosionsschutz verbessern. Ein spezielles Beispiel hierfür sind calciumhaltige Silicate, die beispielsweise unter der Bezeichnung "Shieldex^{R}" bekannt sind.

Weiterhin kann die zweite Beschichtung Komponenten enthalten, die die Reibung herabsetzen und hierdurch die Umformbarkeit verbessern. Beispiele hierfür sind Wachse oder anorganische Pigmente mit Schichtstruktur wie beispielsweise Grafit oder Molybdänsulfid. Auch Schichtsilikate wie beispielsweise Talkum sind für diesen Zweck geeignet.

[0034] Die zweite Beschichtung der Vorderseite weist vorzugsweise eine mittlere Dicke mit einer Untergrenze von mindestens 5, vorzugsweise mindestens 10 μm und einer Obergrenze von 25, vorzugsweise von 20 μm auf. Beispielsweise kann die mittlere Dicke im Bereich von 11 bis 14 μm liegen. Zum Begriff der "mittleren Dicke" gelten die vorstehenden Ausführungen im Zusammenhang mit der mittleren Dicke der ersten Beschichtung entsprechend. Dies gilt auch für die Verfahren, die mittlere Dicke zu bestimmen.

[0035] Die erste Beschichtung kann unmittelbar auf eine blanke Metalloberfläche aufgebracht werden. Zur Verbesserung des Korrosionsschutzes und/oder der Haftfestigkeit der ersten Beschichtung auf der Metalloberfläche kann das Metallblech jedoch auf mindestens einer Seite unterhalb der ersten Beschichtung eine Konversionsschicht aufweisen. Hierdurch wird eine Schicht verstanden, die durch eine im Stand der Technik bekannte Konversionsbehandlung entsteht, wobei Metallionen aus dem Metallblech in die Beschichtung eingebaut werden. Bekannteste Beispiele solcher Konversionsbehandlungen sind: Chromatierung, schichtbildende oder nicht schichtbildende Phosphatierung sowie Einwirken einer sauren Lösung komplexer Fluoride insbesondere der Elemente B, Si, Ti und/oder Zr. Dabei können insbesondere letztere auch organische Polymere enthalten. Gebräuchliche Beispiele hierfür sind Polymere oder Copolymere von Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure, Polyvinylalkohol, Polyamine, Polyimine sowie aminosubstituierte Polyvinylphenole. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass das Metallblech vor der Abscheidung der ersten Beschichtung einer Konversionsbehandlung durch Einwirkung einer solchen Lösung komplexer Fluoride unterzogen wurde.

[0036] Bei dem Metallblech kann es sich um bereits geschnittene Stücke handeln, auf die nach dem Schneiden die entsprechenden Beschichtungen aufgebracht werden. Die Schnittkanten werden dann mit beschichtet. Vorzugsweise entsteht das erfindungsgemäße Metallblech jedoch dadurch, dass man auf Metallblech im Bandverfahren, erwünschtenfalls nach einer Konversionsbehandlung, auf Vorder- und Rückseite des Bandes die jeweils erste Beschichtung aufbringt. Zusätzlich kann auf die hierdurch zur Vorderseite werdende Seite des Bandes die zweite Beschichtung aufgebracht werden. In diesem Zustand kann das Band zum Anwender transportiert und dort verarbeitet, insbesondere geschnitten, durch Pressen umgeformt und zu Bauteilen gefügt werden. Aufgrund der erfindungsgemäßen Beschichtung ist zum Umformen durch Pressen eine verringerte Menge an Umformöl erforderlich. Auf Umformöl kann sogar vollständig verzichtet werden, was die nach dem Pressen erforderliche Reinigung vereinfacht und Material einspart.

[0037] Das erfindungsgemäß beschichtete Metallblech kann jedoch auch dadurch erhalten werden, dass man im Stahlwerk auf Metallband im Bandverfahren die erste Beschichtung der Vorder- und der Rückseite aufbringt und das Band in diesem Zustand zum Weiterverarbeiter transportiert. Dort wird das Metallband zu Blechen der erforderlichen Größe geschnitten, wobei Schnittkanten entstehen, die sich von der Vorder- zur Rückseite erstrecken. Dies geschieht auch, wenn Löcher in ein solches Metallblech gestanzt werden. Diese Schnittkanten sind dann frei von erster Beschichtung. Kommen solche Schnittkanten in das Innere eines Bördelfalzes oder eines Flansches zu liegen, sind sie wegen ihres ungeschützten Zustandes besonders empfindlich gegen Korrosion. Bringt man jedoch Metallblech, das auf Vorder- und Rückseite lediglich die erste Beschichtung aufweist, nach dem Schneiden oder Stanzen zum Abscheiden der zweiten Beschichtung mit dem selbstabscheidenden Beschichtungsmittel in Kontakt, scheidet sich dieses nicht nur auf der Vorderseite des Blechs, sondern auch auf den Schnittkanten ab, da auch dort zwei- oder mehrwertige Metallionen in ausreichender Menge in Lösung gehen. Hierdurch werden nicht nur die Vorderseite, sondern auch die Schnittkanten mit der zweiten Beschichtung überzogen (wobei die "zweite Beschichtung" auf der Schnittkante die einzige Beschichtung darstellt). Hierdurch erhalten die Schnittkanten einen ausreichenden Korrosionsschutz, so dass nach Bördeln oder Falzen keine weiteren Korrosionsschutzmaßnahmen erforderlich sind. In dieser speziellen Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Metallblech also dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine Kante aufweist, welche sich von der Vorderseite zur Rückseite erstreckt und welche keine Beschichtung entsprechend der ersten Beschichtung der Vorder- oder Rückseite, jedoch eine Beschichtung entsprechend der zweiten Beschichtung der Vorderseite aufweist.

[0038] Im weiteren Verarbeitungsprozess der aus dem erfindungsgemäßen Metallblech gefertigten Teile wie beispielsweise Teile von Fahrzeugkarosserien kann die zweite Beschichtung weiter überlackiert werden. Auf der ersten Beschichtung der Rückseite kann dies unterbleiben, wenn diese in das Innere von beim Zusammenfügen entstandenen Hohlräumen zu liegen kommt.

[0039] In einem zweiten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung einen Gegenstand, der zumindest teilweise aus dem erfindungsgemäßen Metallblech besteht. Dieser kann oberhalb der zweiten Beschichtung weitere Lackschichten aufweisen. Derartige Gegenstände können beispielsweise Fahrzeuge, Architekturelemente, Metallmöbel oder Haushaltsgeräte ("weiße Ware") oder jeweils Teile hiervon darstellen. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Gegenstände Bauteile von Flugzeugen oder Schiffen darstellen.

[0040] Zusätzlich betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines erfindungsgemäßen Metallblechs zur Herstellung der genannten Gegenstände. Wie bereits beschrieben, wird zur Herstellung dieser Gegenstände das erfindungsgemäße Metallblech umgeformt und gefügt und ggf. überlackiert.

[0041] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung liegt in einem Verfahren zur Herstellung eines vorstehend beschriebenen Metallblechs, wobei man ein unbeschichtetes Metallblech oder Metallband

a) erforderlichenfalls reinigt
b) erwünschtenfalls einer Konversionsbehandlung unterzieht,
c1) die Vorderseite mit einem ersten Beschichtungsmittel in Kontakt bringt, das nach Trocknen und/oder Einbrennen die erste Beschichtung der Vorderseite erzeugt,
c2) die Rückseite mit einem ersten Beschichtungsmittel in Kontakt bringt, das nach Trocknen und/oder Einbrennen die erste Beschichtung der Rückseite erzeugt,
wobei die Schritte c1) und c2) gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge ausgeführt werden können, und
d) das auf Vorder- und Rückseite mit der ersten Beschichtung versehene Metallblech mit einem selbstabscheidenden Beschichtungsmittel in Kontakt bringt, wodurch auf der Vorderseite die zweite Beschichtung ausgebildet wird,
e) die zweite Beschichtung trocknet und/oder einbrennt. Dabei wird unter "Trocknen" ein physikalisches Härten des Polymersystems durch Abdampfen des Lösungs- oder Suspensionsmittels verstanden. "Einbrennen" bezeichnet ein Aushärten des Polymersystems durch chemische Reaktionen, wie sie einleitend beispielsweise genannt wurden. Dieses Aushärten durch chemische Reaktion kann durch Erwärmen oder durch energiereiche Strahlung (so genannte "aktinische Strahlung" wie beispielsweise UV- oder Elektronenstrahlung) ausgelöst werden.

[0042] Für die Zusammensetzung des Metallblechs und der zu verwendenden Konversionslösungen und Beschichtungsmittel gelten die vorstehenden Ausführungen entsprechend.

[0043] Sofern die erste Beschichtung unmittelbar auf ein frisch hergestelltes Metallband, beispielsweise auf verzinktes Stahlband nach dem Verzinken aufgebracht wird, ist eine Reinigung nicht erforderlich. Wurde das Metallblech bzw. Metallband vor dem Aufbringen des ersten Beschichtungsmittels jedoch gelagert, transportiert oder eingeölt und hierdurch verschmutzt, kann es empfehlenswert sein, es vor dem Aufbringen des ersten Beschichtungsmittels zu reinigen. Solche Reinigungsprozesse sind im Stand der Technik vor einer Beschichtung üblich und bekannt. Insbesondere setzt man hierfür wässrige alkalische Reiniger ein. Erwünschtenfalls kann, wie vorstehend bereits erläutert, vor dem Auftrag des ersten Beschichtungsmittels eine Konversionsbehandlung vorgenommen werden.

[0044] Verfahren, insbesondere Bandverfahren, mit denen auf der Vorder- und der Rückseite des Metallblechs bzw. Metallbands das erste Beschichtungsmittel aufgebracht werden kann, sind im Stand der Technik ebenfalls bekannt und üblich. Da Vorder- und Rückseite unterschiedlich behandelt werden sollen, sind Tauchverfahren weniger geeignet. Vorzuziehen ist es, die Vorder- und die Rückseite getrennt (gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge) mit dem ersten Beschichtungsmittel der Vorder- bzw. der Rückseite in Kontakt zu bringen. Dies kann beispielsweise durch Besprühen und anschließendes Abquetschen oder durch Walzenauftrag geschehen. Durch Einstellen des Walzspaltes der Abquetsch- bzw. Auftragswalzen kann die Nassfilmdicke eingestellt werden, die nach dem Trocknen und/oder Einbrennen zur erwünschten Trockenfilmdicke führt. Wie in der Einleitung bereits beschrieben, sind unterschiedliche Verfahren zum Eintrocknen bzw. Einbrennen insbesondere organischer Beschichtungen im Stand der Technik bekannt. Diese können für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet werden.

[0045] Wie ebenfalls bereits erläutert kann der Auftrag der zweiten Beschichtung unmittelbar nach dem Eintrocknen bzw. Einbrennen der ersten Beschichtung im Teile- oder Bandverfahren erfolgen. Hierfür sind insbesondere Sprüh- oder Tauchverfahren geeignet. Dabei ist es bevorzugt, sowohl Vorder- als auch Rückseite mit dem selbstabscheidenden Beschichtungsmittel in Kontakt zu bringen, da hierdurch Fehler in der Beschichtung der Rückseite durch lokale Abscheidung des selbstabscheidenden Beschichtungsmittels ausgeglichen werden können.

[0046] Zwischen dem Aufbringen der jeweils ersten Beschichtung und der zweiten Beschichtung kann das Metallblech bzw. Metallband jedoch auch gelagert und/oder transportiert werden. Eine besondere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass man das Metallblech oder Metallband nach Aufbringen der jeweils ersten Beschichtung und vor dem Aufbringen der zweiten Beschichtung zerschneidet, so dass mindestens eine Kante entsteht, welche sich von der Vorderseite zur Rückseite erstreckt und welche keine Beschichtung entsprechend der ersten Beschichtung der Vorder- oder Rückseite aufweist. Bringt man das so zerschnittene Metallblech mit dem selbstabscheidenden Beschichtungsmittel in Berührung, scheidet sich nicht nur auf der Vorderseite, sondern auch auf der Schnittkante das zweite Beschichtungsmittel ab, so dass diese gegen Korrosion geschützt wird.

[0047] Sofern das Metallblech zwischen dem Aufbringen der ersten und der zweiten Beschichtung gelagert und/oder transportiert oder sogar beölt wird, wobei die erste Beschichtung verschmutzen kann, ist es empfehlenswert, das mit der ersten Beschichtung versehene Metallblech vor dem Aufbringen der zweiten Beschich-

tung zu reinigen, beispielsweise unter Verwendung handelsüblicher alkalischer Reiniger. Dies entspricht beispielsweise dem Vorgehen in Ausführungsbeispiel 4 von WO 96/02384.

[0048] Die vorliegende Erfindung vereinfacht also die Herstellung korrosionsgeschützter Bauteile durch Reduktion von Materialaufwand und Arbeitsschritten. Innenseiten von Hohlräumen, von Bördelfalzen und von Flanschen sind durch die erste Beschichtung der Rückseite ausreichend vor Korrosion geschützt. Zusätzliche Korrosionsschutzmaßnahmen wie bisher im Stand der Technik üblich sind an diesen Stellen nicht mehr nötig. In der besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Schnittkanten mit einer Schicht des selbstabscheidenden Beschichtungsmittels überdeckt und hierdurch vor Korrosion geschützt. Das Fluten von Hohlräumen mit Wachs oder eine elektrolytische Tauchbeschichtung sind nicht mehr erforderlich.

[0049] Bei geringen Korrosionsbeanspruchungen und ästhetischen Anforderungen wie beispielsweise im Maschinen- oder Anlagenbau kann die zweite Beschichtung der Vorderseite die endgültige Beschichtung darstellen. Zur Verbesserung von Korrosionsschutz und für höhere ästhetische Anforderungen wie beispielsweise im Fahrzeugbau kann die zweite Beschichtung überlackiert werden, beispielsweise wie im Automobilbau üblich mit Füller und Decklack. Die bisher übliche kathodische Elektrotauchlackierung als erster Lackierungsschritt kann jedoch eingespart werden. Vielmehr übernimmt die zweite Beschichtung die Funktion der elektrolytischen Tauchlackschicht.

Patentansprüche

1. Metallblech mit einer Vorderseite und einer Rückseite, wobei sowohl die Vorderseite als auch die Rückseite eine erste Beschichtung mit einer mittleren Dicke im Bereich von 0,5 bis 10 μm aufweist, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erste Beschichtung der Vorderseite mindestens 10 Volumen-% Partikel, die bei Einwirkung einer Säure zwei- oder mehrwertige Metallionen freisetzen, ausgewählt aus Partikel von Eisen, Zink, Nickel, Mangan, Magnesium oder Aluminium, aus Partikel von Legierungen, die mindestens 50 Gew.-% eines dieser Metalle enthalten, und aus Partikel von Verbindungen zwei- oder mehrwertiger Metalle enthält, so dass ein selbstabscheidendes Beschichtungsmittel bei Kontakt mit der Vorderseite hierauf eine zweite Beschichtung bildet, während die erste Beschichtung der Rückseite nicht mehr als 5 Volumen-% Partikel, die bei Einwirkung einer Säure zwei- oder mehrwertige Metallionen freisetzen, ausgewählt aus Partikel von Eisen, Zink, Nickel, Mangan, Magnesium oder Aluminium, aus Partikel von Legierungen, die mindestens 50 Gew.-% eines dieser Metalle enthalten und aus Partikel von Verbindungen zwei- oder mehrwertiger Metalle enthält.

2. Metallblech nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Partikel, die bei Einwirkung einer Säure zwei- oder mehrwertige Metallionen freisetzen, eine kürzeste Achse mit einer Länge im Bereich von 0,01 bis 5 μm aufweisen.

3. Metallblech nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erste Beschichtung der Vorderseite und/oder der Rückseite organische Polymere enthält.

4. Metallblech nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** es auf der Vorder- und/oder Rückseite unterhalb der ersten Beschichtung eine Konversionsschicht aufweist.

5. Metallblech nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** es auf der ersten Beschichtung der Vorderseite als zweite Beschichtung ein abgeschiedenes selbstabscheidendes Beschichtungsmittel aufweist.

6. Metallblech nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zweite Beschichtung organische Polymere enthält.

7. Metallblech nach einem oder beiden der Ansprüche 5 und 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zweite Beschichtung schwarze oder farbige Pigmente enthält.

8. Metallblech nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zweite Beschichtung eine mittlere Dicke im Bereich von 5 bis 25 μm, insbesondere im Bereich von 10 bis 20 μm aufweist.

9. Metallblech nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** es mindestens eine Kante aufweist, welche sich von der Vorderseite zur Rückseite erstreckt und welche keine Beschichtung entsprechend der ersten Beschichtung der Vorder- oder Rückseite, jedoch eine Beschichtung entsprechend der zweiten Beschichtung der Vorderseite aufweist.

10. Gegenstand, der zumindest teilweise aus Metallblech nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 besteht.

11. Verwendung eines Metallblechs nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung eines Gegenstandes nach Anspruch 10.

12. Verfahren zur Herstellung eines Metallblechs nach

einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** man ein unbeschichtetes Metallblech oder Metallband

a) erforderlichenfalls reinigt
b) erwünschtenfalls einer Konversionsbehandlung unterzieht,
c1) die Vorderseite mit einem ersten Beschichtungsmittel in Kontakt bringt, das nach Trocknen und/oder Einbrennen die erste Beschichtung der Vorderseite erzeugt,
c2) die Rückseite mit einem ersten Beschichtungsmittel in Kontakt bringt, das nach Trocknen und/oder Einbrennen die erste Beschichtung der Rückseite erzeugt, wobei die Schritte c1) und c2) gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge ausgeführt werden können, und
d) das auf Vorder- und Rückseite mit der ersten Beschichtung versehene Metallblech mit einem selbstabscheidenden Beschichtungsmittel in Kontakt bringt, wodurch auf der Vorderseite die zweite Beschichtung ausgebildet wird,
e) die zweite Beschichtung trocknet und/oder einbrennt.

13. Verfahren zur Herstellung eines Metallblechs nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** man gemäß Anspruch 12 verfährt und dabei das Metallblech oder Metallband zwischen den Schritten c) und d) zerschneidet, so dass mindestens eine Kante entsteht, welche sich von der Vorderseite zur Rückseite erstreckt und welche keine Beschichtung entsprechend der ersten Beschichtung der Vorder- oder Rückseite aufweist.

Claims

1. A metal sheet having a front side and a back side, wherein both the front side and the back side comprise a first coating having an average thickness in the range from 0.5 to 10 μm, **characterized in that** the first coating of the front side contains at least 10 vol% particles that, upon the action of an acid, release divalent or polyvalent metal ions selected from particles of iron, zinc, nickel, manganese, magnesium or aluminium, from particles of alloys that contain at least 50 wt% of one of said metals, and from particles of compounds of divalent or polyvalent metals, so that a self-depositing coating agent forms, upon contact with the front side, a second coating thereon, whilst the first coating of the back side contains no more than 5 vol% particles that, upon the action of an acid, release divalent or polyvalent metal ions selected from particles of iron, zinc, nickel, manganese, magnesium, or aluminium, from particles of alloys that contain at least 50 wt% of one of said metals, and from particles of compounds of divalent or polyvalent metals.

2. The metal sheet according to Claim 1, **characterized in that** the particles that release divalent or polyvalent metal ions upon the action of an acid have a shortest axis having a length in the range from 0.01 to 5 μm.

3. The metal sheet according to one of both of Claims 1 and 2, **characterized in that** the first coating of the front side and/or of the back side contains organic polymers.

4. The metal sheet according to one or more of Claims 1 to 3, **characterized in that** it comprises a conversion layer on the front side and/or back side beneath the first coating.

5. The metal sheet according to one or more of Claims 1 to 4, **characterized in that** it comprises on the first coating of the front side, as a second coating, a deposited self-depositing coating agent.

6. The metal sheet according to Claim 5, **characterized in that** the second coating contains organic polymers.

7. The metal sheet according to one or both of Claims 5 and 6, **characterized in that** the second coating contains black or coloured pigments.

8. The metal sheet according to one or more of Claims 5 to 7, **characterized in that** the second coating has an average thickness in the range from 5 to 25 μm, in particular in the range from 10 to 20 μm.

9. The metal sheet according to one or more of Claims 5 to 8, **characterized in that** it comprises at least one edge that extends from the front side to the back side and that does not comprise a coating corresponding to the first coating of the front side or back side, but does comprise a coating corresponding to the second coating of the front side.

10. An article that is made up at least in part of metal sheet according to one or more of Claims 1 to 9.

11. Use of a metal sheet according to one or more of Claims 1 to 9 for the manufacture of an article according to Claim 10.

12. A method for manufacturing a metal sheet according to one or more of Claims 5 to 9, **characterized in that** an uncoated metal sheet or metal strip
is cleaned if necessary,
is subjected, if desired, to a conversion treatment,

c1) the front side is brought into contact with a

first coating agent that, after drying and/or baking, generates the first coating of the front side,
c2) the back side is brought into contact with a first coating agent that, after drying and/or baking, generates the first coating of the back side,
wherein steps c1) and c2) can be carried out simultaneously or in any sequence, and
d) the metal sheet, equipped on the front side and back side with the first coating, is brought into contact with a self-depositing coating agent, with the result that the second coating is constituted on the front side,
e) the second coating is dried and/or baked.

13. A method for manufacturing a metal sheet according to Claim 9, **characterized in that** the procedure is in accordance with Claim 12, and the metal sheet or metal strip is **in that** context cut up between steps c) and d) so that at least one edge is produced which extends from the front side to the back side and which has no coating corresponding to the first coating of the front side or back side.

Revendications

1. Tôle métallique, dotée d'une face avant et d'une face arrière, la face avant ainsi que la face arrière présentant un premier revêtement d'une épaisseur moyenne dans la plage de 0,5 à 10 μm, **caractérisée en ce que** le premier revêtement de la face avant contient au moins 10% en volume de particules qui libèrent des ions métalliques divalents ou polyvalents sous l'effet d'un acide, choisies parmi les particules de fer, de zinc, de nickel, de manganèse, de magnésium ou d'aluminium, parmi les particules d'alliages qui contiennent au moins 50% en poids d'un de ces métaux et parmi les particules de composés de métaux divalents ou polyvalents, de telle sorte qu'un agent de revêtement d'auto-déposition, au contact avec la face avant, forme un deuxième revêtement sur celle-ci, alors que le premier revêtement de la face arrière ne contient pas plus de 5% en volume de particules qui libèrent des ions métalliques divalents ou polyvalents sous l'effet d'un acide, choisies parmi les particules de fer, de zinc, de nickel, de manganèse, de magnésium ou d'aluminium, parmi les particules d'alliages qui contiennent au moins 50% en poids d'un de ces métaux et parmi les particules de composés de métaux divalents ou polyvalents.

2. Tôle métallique selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** les particules, qui libèrent des ions métalliques divalents ou polyvalents sous l'effet d'un acide, présentent un axe le plus court d'une longueur dans la plage de 0,01 à 5 μm.

3. Tôle métallique selon l'une des revendications ou les deux revendications 1 et 2, **caractérisée en ce que** le premier revêtement de la face avant et/ou de la face arrière contient des polymères organiques.

4. Tôle métallique selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce qu'**elle présente une couche de conversion sur la face avant et/ou la face arrière, sous le premier revêtement.

5. Tôle métallique selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce qu'**elle présente, sur le premier revêtement de la face avant, comme deuxième revêtement, un agent de revêtement d'auto-déposition déposé.

6. Tôle métallique selon la revendication 5, **caractérisée en ce que** le deuxième revêtement contient des polymères organiques.

7. Tôle métallique selon l'une des revendications ou les deux revendications 5 et 6, **caractérisée en ce que** le deuxième revêtement contient des pigments noirs ou colorés.

8. Tôle métallique selon l'une ou plusieurs des revendications 5 à 7, **caractérisée en ce que** le deuxième revêtement présente une épaisseur moyenne dans la plage de 5 à 25 μm, en particulier dans la plage de 10 à 20 μm.

9. Tôle métallique selon l'une ou plusieurs des revendications 5 à 8, **caractérisée en ce qu'**elle présente au moins un bord qui s'étend de la face avant à la face arrière et qui ne présente pas de revêtement correspondant au premier revêtement de la face avant ou de la face arrière, mais un revêtement correspondant au deuxième revêtement de la face avant.

10. Objet, qui est constitué au moins partiellement de la tôle métallique selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 9.

11. Utilisation d'une tôle métallique selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 9 pour la fabrication d'un objet selon la revendication 10.

12. Procédé pour la production d'une tôle métallique selon l'une ou plusieurs des revendications 5 à 9, **caractérisé en ce qu'**on

a) nettoie, si nécessaire, une tôle ou une bande métallique
b) la soumet, le cas échéant, à un traitement de conversion,
c1) met en contact la face avant avec un premier agent de revêtement, qui génère, après sécha-

ge et/ou calcination, le premier revêtement de la face avant,
c2) met en contact la face arrière avec un premier agent de revêtement, qui génère, après séchage et/ou calcination, le premier revêtement de la face arrière, les étapes c1) et c2) pouvant être exécutées simultanément ou dans un ordre quelconque, et
d) met en contact la tôle métallique pourvue du premier revêtement sur la face avant et la face arrière avec un agent de revêtement d'autodéposition, suite à quoi le deuxième revêtement se forme sur la face avant,
e) sèche et/ou calcine le deuxième revêtement.

13. Procédé pour la production d'une tôle métallique selon la revendication 9, **caractérisé en ce qu'**on procède selon la revendication 12 et on découpe la tôle ou la bande métallique entre les étapes c) et d), de telle sorte qu'il se forme au moins un bord qui s'étend de la face avant à la face arrière et qui ne présente pas de revêtement correspondant au premier revêtement de la face avant ou de la face arrière.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 9707163 A **[0007] [0030]**
- US 6312820 B **[0007] [0030] [0032]**
- WO 03026888 A **[0007] [0030] [0031]**
- WO 03042275 A **[0007] [0030]**
- WO 9602384 A **[0008] [0009] [0023] [0030] [0047]**
- WO 9924515 A **[0024]**
- WO 0130923 A **[0025]**
- WO 0185860 A **[0026]**
- DE 102006039633 **[0028]**
- DE 102007001653 **[0029]**