

(19)



(11)

EP 2 296 829 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
13.02.2013 Patentblatt 2013/07

(51) Int Cl.:
B05D 5/06 (2006.01) B05D 3/10 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **09749640.0**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2009/003626

(22) Anmeldetag: **22.05.2009**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2009/141150 (26.11.2009 Gazette 2009/48)

(54) **BESCHICHTETE SUBSTRATE UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG**

COATED SUBSTRATE AND METHOD FOR ITS PRODUCTION

SUBSTRATS REVÊTUS ET LEUR PROCÉDÉ DE FABRICATION

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL
PT RO SE SI SK TR**

(30) Priorität: **23.05.2008 EP 08009472**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.03.2011 Patentblatt 2011/12

(73) Patentinhaber: **Koch, Matthias
59969 Bromskirchen (DE)**

(72) Erfinder: **Koch, Matthias
59969 Bromskirchen (DE)**

(74) Vertreter: **Metten, Karl-Heinz
Boehmert & Boehmert
Pettenkoferstrasse 20-22
80336 München (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-88/01637

EP 2 296 829 B1

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).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung beschichteter Substrate sowie solche beschichteten Substrate.

[0002] Nicht-metallische wie auch insbesondere metallische Substrate werden häufig mit einer oder mehreren Beschichtungen versehen, um einen besonderen dekorativen Effekt zu erzielen und/oder um das Substrat vor bestimmten äußeren Einflüssen zu schützen. Bei metallischen Substraten dienen Beschichtungen häufig dazu, den Korrosionsschutz zu erhöhen. Als dekorative Beschichtungssysteme haben sich insbesondere für metallische Substratoberflächen so genannte Metallic- und Effektlacke bewährt. Um den Metalleffekt (Flop) zu erhalten, bedarf es des Einsatzes von Metallpigmenten, beispielsweise Aluminiumpigmenten. Diese werden insbesondere in Form von Plättchen, Flakes oder Flocken eingesetzt. Damit die Aluminiumpigmente, wenn in wässrigen Beschichtungszusammensetzungen vorliegend, nicht unter Wasserstoffbildung reagieren, wird in der WO 88/01637 A1 vorgeschlagen, die eingesetzten Aluminiumpigmente zuvor mit einer Chromsäurelösung zu passivieren, die darüber hinaus einen wasserlöslichen Glykolether und ein wasserlösliches Glykol enthält. Gemäß der DE 44 32 225 A1 lässt sich der optische Eindruck einer Aluminiummetalloberfläche mit einem solchen Aluminiummetalleffektlack erzielen, der im wesentlichen aus entweder i) weißem Perlglanzpigment und Aluminiumpigment, ii) weißem Perlglanzpigment, Aluminiumpigment und Weißpigment, iii) Wismutoxichloridpigment oder iv) Wismutoxichloridpigment sowie Perlglanzpigment, Aluminiumpigment und/oder Weißpigment besteht. Gemäß der DE 195 26 478 A1 lassen sich auch nachträglich zu verformende Polymerfolien mit Effektlacken beschichten, wenn eine Bindemittelkombination auf der Basis eines elastischen Polyurethanharzes und eines harten Melaminharzes verwendet wird. Aus der DE 40 14 212 A1 gehen Effekt-Basislacke mit guter Haftung auf aus Polypropylen bestehenden Kunststoffsubstraten hervor, die bei Verwendung von Lacksystemen, enthaltend Bindemittel mit physikalischem Trocknungsvermögen, chlorierte Polyolefine mit einem Chlorgehalt von 15 bis 35 Gewichtsprozent und mit einem Molekulargewicht von 7000 bis 130000, Celluloseacetobutyrat, Effektpigment und Lösemittel, erhalten werden. In der DE 33 14 777 A1 wird ein Verfahren zum Lackieren von Kraftfahrzeugen beschrieben, mit dem eine Effekt-Lackierung in nur einem Arbeitsgang auf in üblicher Weise grundierte Metall-Karosserieteile aufgebracht werden kann. Hierfür ist es erforderlich, Lacke zu verwenden, die Kupfer-Phthalocyaninpigmente der beta-Modifikation enthalten, die zumindest zu 50 Gewichtsprozent aus Plättchen besteht, die mindestens 10 µm lang und mindestens 3 µm breit sind und wobei das Verhältnis von Länge zu Breite mindestens 3,3 : 1 ist und das Pigment zwischen 610 und 640 und zwischen 710 und 740 nm je ein Reflexionsmaximum aufweist. Ein sol-

cher Lack hat als Bindemittel ein Gemisch aus Acrylatharzen und/oder gesättigten Polyestern, jeweils mit einer OH-Zahl von 40 bis 200, und einer im wesentlichen äquivalenten Menge an damit vernetzenden aliphatischen Polyisocyanaten zu enthalten. Schließlich ist ein solcher Lack in einer einzigen Schicht mit einer Trockenschichtstärke von 30 bis 50 µm aufzutragen und zu härten. Zusätzlich ist dafür Sorge zu tragen, dass mindestens 90 Gewichtsprozent der Pigmentteilchen eine Länge zwischen 10 und 30 µm aufweisen und der Rest der Teilchen eine Länge von höchstens 50 µm aufweist. Ein besonders guter Auftrag einer Metalleffektlackdekorschicht gelingt nach der DE 197 35 540 C1 dann, wenn zunächst zum Zweck der Grundierung eine Füllerschicht aus einem vorvernetzbar Pulverlack mit einer Schichtdicke im Bereich von 30 µm bis 250 µm eingesetzt wird.

[0003] Die aus dem Stand der Technik bekannten Effektlacksysteme lassen noch stets Wünsche offen, insbesondere im Hinblick auf deren Haftvermögen und Korrosionsbeständigkeit. Zudem geht bislang eine Optimierung des Haftvermögens häufig zu Lasten des Dekoreffekts. Auch wird regelmäßig festgestellt, dass bei Erhöhung des Anteils der Metallpigmente, beispielsweise zur Erzeugung des Eindrucks einer durchgängigen Metalloberfläche, die Haftung der Dekorschicht auf dem Substrat nicht besonders gut ist.

[0004] Es wäre somit wünschenswert, auf Beschichtungssysteme und -verfahren zurückgreifen zu können, die nicht mit den Nachteilen des Stands der Technik behaftet sind. Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zu Grunde, ein Beschichtungsverfahren und -system zugänglich zu machen, mit dem substratunabhängig eine dekorativ einwandfreie Metalleffektbeschichtung mit sehr gutem Haftvermögen zur Unterlage erhalten werden kann. Der vorliegenden Erfindung lag ferner die Aufgabe zu Grunde, solche Metalleffektbeschichtungen zur Verfügung zu stellen, die mit einem hervorragenden Korrosionsschutz ausgestattet sind.

[0005] Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Substrats gefunden, umfassend

a) Zurverfügungstellung eines Substrats mit mindestens einer zumindest bereichsweise beschichtbaren Oberfläche,

d) zumindest bereichsweises Aufbringen mindestens einer Dekorlackschicht, enthaltend mindestens ein Bindemittel und metallische Partikel, enthaltend oder im wesentlichen bestehend aus - als erstem Metall - Aluminium, Gold, Silber, Blei, Vanadium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Palladium, Platin, Titan, Zink, Magnesium oder Legierungen dieser Metalle oder enthaltend oder im wesentlichen bestehend aus Messing, Bronze oder Edelstahl, und

e) Behandeln der Dekorlackschicht mit einem wäss-

rigen System, enthaltend mindestens eine Säure, ein Oxid, Doppeloxyd, Oxid-Hydrat, Sulfid, Halogenid, Nitrid, Carbid, Carbonitrid, Borid, Silicid, Oxihalogenid und/oder Salz eines Elements der 4. oder 5. Gruppe des Periodensystems der Elemente - als zweitem Metall - oder Mischungen hiervon.

[0006] Der Begriff "erstes Metall" soll im Sinne der vorliegenden Erfindung auch die vorangehend unter d) genannten Legierungen umfassen. Der Begriff "zweites Metall" soll im Sinne der vorliegenden Erfindung Elemente der 4. und 5. Gruppe des Periodensystems der Elemente bzw. Verbindungen dieser Elemente mit den vorangehend unter e) genannten Verbindungskomponenten, z. B. Oxide, umfassen.

[0007] Die metallischen Partikel stellen vorzugsweise plättchenförmige Metallpartikel, zum Beispiel plättchenförmige Aluminiumpartikel dar. In einer bevorzugten Ausgestaltung enthalten die metallischen, insbesondere plättchenförmige, Partikel oder bestehen im wesentlichen aus Aluminium, Aluminiumlegierungen, Eisen, Eisenlegierungen, Gold, Goldlegierungen, oder Kupfer oder Kupferlegierungen.

[0008] Insbesondere bevorzugt ist, dass die Reinheit der für die metallischen Partikel verwendeten Metalle, vorzugsweise des Aluminiums, mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 90 Gew.-%, am besten mindestens 99 Gew.-%, beträgt.

[0009] In den metallischen Partikeln der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen beschichteten Substrate, insbesondere in den an der Oberfläche bzw. im Oberflächenbereich der Bindemittel enthaltenden Dekorlackschicht befindlichen metallischen Partikel, liegt mindestens ein Oxid, Doppeloxyd, Oxid-Hydrat, Sulfid, Halogenid, Nitrid, Carbid, Carbonitrid, Borid, Silicid, Oxihalogenid und/oder Salz eines Elements der 4. oder 5. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder Mischungen hiervon vor. In einer Ausführungsform liegen die vorangehend genannten Verbindungen im wesentlichen gleichmäßig verteilt in den metallischen Partikeln, insbesondere in den metallischen Partikeln, die sich an der Oberfläche oder im Oberflächenbereich der Dekorlackschicht befinden, vor. Selbstverständlich kann sich die Konzentration dieser in die metallischen Partikel eingelagerten Verbindungen in einer weiteren Ausführungsform über die Dicke der Partikel auch kontinuierlich, stufenweise oder in sonstiger Weise, zum Beispiel sprunghaft, mehr oder weniger stark ausgeprägt ändern. Auch können in einer Ausführungsform diese Verbindungen im wesentlichen ausschließlich im Bereich der gesamten Oberfläche der metallischen Partikel oder im Bereich nur eines Teils der Oberfläche der metallischen Partikel vorliegen bzw. eingebettet sein. Die mit dem wässrigen System behandelten Partikel können demgemäß auch als eine vollständige oder bereichsweise innige Vermengung bzw. als ein gegebenenfalls auch nurphasenweiser metallischer Kompositpartikel, enthaltend das erste Metall, wie vorangehend beschrieben, und darin vorliegend

bzw. eingebettet mindestens eine Verbindung des zweiten Metalls, insbesondere mindestens eine Säure, ein Oxid, Doppeloxyd, Oxid-Hydrat, Sulfid, Halogenid, Nitrid, Carbid, Carbonitrid, Borid, Silicid, Oxihalogenid und/oder Salz des zweiten Metalls verstanden werden. Besonders vorteilhafte Eigenschaften insbesondere im Hinblick auf eine gute Anbindung bzw. Haftung der zu Beschichtungsfläche sowie auf guten Korrosionsschutz werden dann erzielt, wenn die eingelagerten bzw. eingebetteten Oxide Zirkoniumoxide, Titanoxide oder Hafniumoxide, die Oxifluoride Zirkoniumoxifluoride, Titanoxifluoride oder Hafniumoxifluoride, die Säuren Fluorzirkonsäure, Fluortitansäure oder Fluorhafniumsäure und die Salze Fluorzirkonate, Fluortitanate oder Fluorhafniate darstellen. Besonders bevorzugt liegen in den metallischen Partikeln oxidisch gebundenes Zirkonium, z.B. Oxide des Zirkoniums wie Zirkoniumdioxid, Zirkoniumoxifluoride und/oder Doppeloxyde des Zirkoniums, beispielsweise Aluminium/Zirkoniumoxide, vor.

[0010] Als geeignete Substrate kommen zum Beispiel Metalle, Edelmetalle, Metalllegierungen oder Glas, Keramik, Verbundfasermaterialien, Kohlenmaterialien, Kunststoffe, Holz oder Spanholz in Betracht.

[0011] Besonders geeignete Kunststoffe stellen z.B. PVC, Polyurethane, Polyester, z.B. PBT und PET, Polyolefine, insbesondere Polypropylen, Polyamide, Polystyrol, Styro(co)polymere, wie ABS, SAN, ASA oder MABS, und Polyoxyalkylene, z.B. POM, dar. In geeigneten Substraten können neben metallischen Komponenten oder Abschnitten auch nicht-metallische Komponenten bzw. Abschnitte vorliegen.

[0012] Grundsätzlich eignen sich als metallische Substrate Formkörper aus allen Metallen, Metalllegierungen und Edelmetallen. Als geeignete Substrate seien exemplarisch solche aus Aluminium, Eisen, Stahl, Edelstahl, Kupfer, Messing, Magnesium, Iridium, Gold, Silber, Palladium, Platin, Ruthenium, Molybdän, Nickel, Bronze, Titan, Zink, Blei, Wolfram oder Mangan sowie deren Legierungen genannt. Bevorzugte Metallsubstrate bzw. Metallsubstratoberflächen umfassen bzw. insbesondere bestehen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen, Magnesium oder Magnesiumlegierungen oder Titan oder Titanlegierungen oder aus Stahl oder Edelstahl. Besonders bevorzugt wird für die metallischen Substrate auf Aluminium und Aluminiumlegierungen zurückgegriffen. Auch Substrate aus Druckguss, z.B. Zinkdruckguss, sind besonders geeignet.

[0013] Bei einer bevorzugten Verfahrensvariante ist vorgesehen, dass das wässrige System mindestens eine Säure, ein Oxid, Doppeloxyd, Oxid-Hydrat, Halogenid, Oxyhalogenid oder Salz eines Elements der 4. oder 5. Gruppe, insbesondere des Titans oder des Zirkoniums, oder Mischungen hiervon enthält. Das wässrige System wird günstiger Weise auf einen pH-Wert im Bereich von 1,5 bis 6,5 eingestellt.

[0014] Bei der Behandlung der auf dem Substrat aufgetragenen Dekorlackschicht mit dem genannten wässrigen System werden die in dem wässrigen System vor-

liegenden Verbindungen der Elemente der 4. oder 5. Gruppe des Periodensystems der Elemente vorzugsweise in zumindest einen Teil der metallischen Partikel wenigstens partiell eingetragen bzw. eingebettet.

[0015] In einer Weiterentwicklung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist vorgesehen, dass die Dekorlackschicht mit dem wässrigen System unter Druck, insbesondere in Form von Flüssigkeitsstrahlen, beaufschlagt wird. Auf diese Weise gelingt in der Regel eine besonders effektive Eintragung bzw. Einbettung der vorangehend genannten Verbindungen der 4. und 5. Gruppe des Periodensystems der Elemente in zumindest einen Teil der metallischen Partikel der Dekorlackschicht.

[0016] Das wässrige System kann z.B. in Form einer Lösung, einer Suspension oder einer Emulsion vorliegen. Bevorzugt wird das wässrige System als Lösung eingesetzt, d.h. die vorangehend genannten Verbindungen, Salze und/oder Säuren liegen darin zumindest vor der Applikation im wesentlichen gelöst vor.

[0017] Der Leitwert des eingesetzten wässrigen Systems liegt vorzugsweise im Bereich von 100 bis 2000, besonders bevorzugt im Bereich von 150 bis 1500 und insbesondere im Bereich von 200 bis 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Geeigneter Weise liegt die Temperatur des wässrigen Systems beim Behandlungsvorgang des Substrats im Bereich von 15 bis 50°C, bevorzugt im Bereich von 20 bis 40°C. In der Regel reicht bereits eine Behandlungsdauer von 20 bis 120 Sekunden aus, um das erfindungsgemäße Substrat zu erhalten.

[0018] Als vorteilhaft in Bezug auf Haftvermögen und Korrosionsschutz hat sich unter anderem auch erwiesen, dass nach Verfahrensschritt d) und/oder nach Verfahrensschritt e) die beschichtete Oberfläche des Substrats einem Spülschritt mit, insbesondere vollentsalztem, Wasser unterzogen wird.

[0019] Hieran schließt sich vorzugsweise jeweils mindestens ein Trocknungsschritt zum Trocknen der Oberfläche an. Der Trocknungsschritt kann z.B. bei Temperaturen im Bereich von 120 bis 180°C, beispielsweise bei etwa 140°C, durchgeführt werden. Das zum Spülen eingesetzte Wasser verfügt vorzugsweise über einen Leitwert kleiner 60 mS/cm, vorzugsweise kleiner 50 mS/cm und insbesondere kleiner 35 mS/cm. Insbesondere der jeweils letzte Spülgang vor dem nachfolgenden Verfahrensschritt oder vor einem Trocknungsvorgang verfügt über die voranstehend genannten Leitwerte.

[0020] Der pH-Wert und/oder der Leitwert des wässrigen Systems werden für die Dauer der Behandlung der Metallschicht vorzugsweise im wesentlichen konstant gehalten, insbesondere innerhalb der vorangehend genannten Bereiche.

[0021] Das mit der Dekorlackschicht versehene Substrat kann z.B. mittels Eintauchens, Spülens oder Besprühens mit dem vorangehend beschriebenen wässrigen System, enthaltend mindestens eine der genannten Verbindungen des zweiten Metalls, behandelt werden. Bevorzugt wird die Dekorlackschicht unter erhöhtem Druck mit diesem wässrigen System beaufschlagt, bei-

spielsweise in Form von Hochdruckwasserstrahlen. Hierbei hat es sich als zweckmäßig erwiesen, eine Vielzahl an feinen Einzelwasserstrahlen auf das Substrat zu richten. Geeignete Drücke für die Beaufschlagung mit dem wässrigen System liegen z.B. oberhalb von 0,2 bar, vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 50 bar und besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 15, insbesondere von 0,9 bis 1,5 bar. Diese Drücke werden auf der Oberfläche der Metallschicht gemessen. Insbesondere mit dieser vorangehend beschriebenen Variante kann mindestens eine Säure, ein Oxid, Doppeloxid, Oxid-Hydrat, Sulfid, Halogenid, Nitrid, Carbid, Carbonitrid, Borid, Silicid, Oxyhalogenid und/oder Salz des zweiten Metalls, insbesondere eines Elements der 4. Gruppe des Periodensystems, vorzugsweise Zirkonium, Titan oder Hafnium, in die metallischen Partikel der Dekorlackschicht eingetragen werden.

[0022] Ohne an irgendeine Theorie gebunden zu sein, wird gegenwärtig angenommen, dass die Verbindungen des zweiten Metalls, die in dem wässrigen System z.B. als Säure oder Salz vorliegen, in den metallischen Partikeln in ein Oxid, Doppeloxid, Oxid-Hydrat oder Oxyhalogenid überführt vorliegen.

[0023] Geeignete Säuren, die auf ein Element der 4. Gruppe zurückgehen, umfassen z.B. Hydrofluorzirkonsäure (H_2ZrF_6), Fluortitansäure (H_2TiF_6) und Fluorhafniumsäure (H_2HfF_6). Selbstverständlich können auch Mischungen unterschiedlicher Säuren eingesetzt werden. Diese Fluorsäuren können sowohl im Reinzustand als auch enthaltend Verunreinigungen, beispielsweise Fluorsäure, eingesetzt werden. In den wässrigen Systemen können die Säuren z.B. in Mengen von bis zu 5 Gew.%, insbesondere von bis zu 3,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des wässrigen Systems, vorliegen. Fluorsäure kann in den wässrigen Systemen, z.B. in Mengen im Bereich von 0,1 bis 3 Gew.-%, ebenfalls zugegen sein. Unter den geeigneten Salzen wird bevorzugt auf Ammoniumzirkoniumcarbonat, das beispielsweise von der Firma Magnesium Electron Inc. unter der Markenbezeichnung Bacote 20 erhältlich ist, eingesetzt ($(\text{NH}_4)_2[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2] \cdot n \text{H}_2\text{O}$). Ferner können auch Alkalimetall- und Ammoniumfluorzirkonate, beispielsweise Na_2ZrF_6 , KZrF_6 , $(\text{NH}_4)\text{ZrF}_6$, ebenso wie Zirkoniumnitrate, Zirkoniumoxynitrate, Zirkoniumcarbonate, Zirkoniumfluoride oder Zirkoniumsulfat eingesetzt werden. Die Verbindungen basierend auf der 4. Gruppe können als solche oder in beliebiger Mischung miteinander eingesetzt werden. Das Gleiche trifft auf die Verbindungen der 5. Gruppe zu.

[0024] Selbstverständlich ist es ebenfalls möglich, den wässrigen Systemen neben den genannten Verbindungen oder deren Mischungen weitere Bestandteile zuzumischen. Hierfür kommen u.a. Salpetersäure, Fluorsäure, Phosphorsäure, Salze der genannten Säuren, Ammoniumbifluorid und Ammoniumsulfat in Betracht. Ein geeignetes Titansalz stellt z.B. Ammoniumtitanfluorid dar.

[0025] Bevorzugt enthält das wässrige System Fluoridionen in freier und/oder komplexierter Form. Als geeign-

nete komplexierte Fluoridionen seien Fluoroboratsalze und -säuren sowie Alkalimetall- und Ammoniumbifluoride genannt. Ganz allgemein sind komplexe Fluoride des Titans, Zirkoniums, Hafniums, Siliziums und/oder Bors besonders geeignet. Bevorzugt wird auf komplexe Fluoride als Zirkoniums zurückgegriffen.

[0026] Geeignete wässrige Systeme können vorzugsweise neben der Säure, einem Oxid, Doppeloxyd, Oxid-Hydrat, Sulfid, Halogenid, Nitrid, Carbid, Carbonitrid, Borid, Silicid, Oxyhalogenid und/oder Salz des zweiten Metalls, vorzugsweise basierend auf einem Element der 4. Gruppe des Periodensystems der Elemente (IUPAC; ehemals mit Gruppe IVb oder IV-B bezeichnet), insbesondere Zirkonium, Titan und/oder Hafnium, vorzugsweise Zirkonium, mindestens eine polymere Verbindung enthalten, die in der wässrigen Zusammensetzung gelöst, in Emulsionsform oder in Form ungelöster dispergierter Partikel vorliegen kann.

[0027] Unter den polymeren Verbindungen seien insbesondere die Polyacrylsäure sowie deren Salze und Ester genannt. Diese Säuren, Ester und Salze können in der wässrigen Lösung in gelöster oder in dispergierter Form vorliegen. Die Menge an Polymerkomponente kann in weiten Bereichen variiert werden und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 0,5 g pro Liter.

[0028] In einer weiteren Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Verfahren nach Verfahrensschritt a) und vor Verfahrensschritt d) als Verfahrensschritt b) das Aufbringen mindestens einer Konversionsschicht auf dem Substrat. Herkömmliche Konversionsschichten finden sich zum Beispiel in der US 2,825,697 und der US 2,928,763 beschrieben. Bei der Konversionsschicht kann es sich zum Beispiel auch um herkömmliche Passivierungsschichten auf der Basis von Nickel-, Chrom- und Zinkverbindungen handeln.

[0029] In einer weiteren Ausgestaltung umfasst das Verfahren ferner nach dem Verfahrensschritt a) und vor dem Verfahrensschritt d) als Verfahrensschritt c) das Aufbringen mindestens einer ersten und gegebenenfalls mindestens einer zweiten Grundierungsschicht auf dem Substrat. Hierbei ist von besonderem Vorteil, wenn mindestens eine erste und/oder mindestens eine zweite Grundierungsschicht zumindest bereichsweise auf der Konversionsschicht aufgebracht wird. Alternativ zur Aufbringung einer ersten und gegebenenfalls zweiten Grundierungsschicht oder zusätzlich zu der Aufbringung einer Grundierungsschicht kann eine vorgeschaltete mechanische Glättung der Metallsubstratoberfläche, beispielsweise mittels Schleifens und/oder Polierens bzw. Gleitschleifens, vorgesehen sein.

[0030] Die erste und/oder die zweite Grundierungsschicht kann bzw. können beispielsweise über ein Nasslackverfahren und/oder ein Pulverbeschichtungsverfahren aufgetragen werden. Geeignet sind zum Beispiel pulverförmige Polyesterharzverbindungen sowie Epoxid/Polyester-Pulver. Geeignete Epoxidharze als Grundierungsschichtmaterialien sind im Handel z.B. unter dem Markennamen "Valophene" bekannt. Als erste und

zweite Grundierungsschichten kommen auch solche basierend auf einem Urethanharz, wie in der US 4,431,711 beschrieben, in Betracht. Alternativ kann ebenfalls auf Polyester- oder Polyacrylatmaterialien, wie in der WO 2004/014646 A1 hervorgehoben, zurückgegriffen werden. Ganz besonders bevorzugt wird zum Zweck der Grundierung auf Nasslackverfahren zurückgegriffen. Besonders bevorzugt sind solche Grundierungsverfahren, bei denen die Härtung der Grundierungsschicht nicht thermisch, sondern mittels UV-Bestrahlung erfolgt. Bei der Härtung mittels UV-Strahlung ist regelmäßig keine zusätzliche Erwärmung erforderlich, auch wird im allgemeinen hierbei keine Wärme generiert. Geeignete Pulverlack-, Nasslack- und UV-härtende Beschichtungssysteme sowie deren Aufbringung sind dem Fachmann hinlänglich bekannt. Je nach Oberflächenbeschaffenheit (z.B. porös oder rau) können eine oder mehrere Grundierungsschichten aufgetragen werden, um die Oberfläche zu glätten. Insbesondere mit der ersten Grundierungsschicht, wie sie vorliegend insbesondere auf Metallsubstratoberflächen zum Einsatz kommen kann, wird im allgemeinen eine vorteilhafte Einglättung der Oberfläche erzielt. Die Grundierungsschicht stellt somit regelmäßig eine sogenannte Glättungsschicht dar. Mit einer Grundierungsschicht werden im allgemeinen sämtliche Winkelbereiche erreicht, so dass auch in diesen Bereichen Oberflächenrauigkeiten ausgeglichen werden können. Neben der Funktion der Glättung bzw. unabhängig hiervon hat es sich in einigen Ausführungsformen als vorteilhaft erwiesen, die erste bzw. zweite Grundierungsschicht zum Zwecke der Haftvermittlung vorzusehen. Auf diese Weise gelingt häufig eine besonders gute Anbindung der Dekorlackschicht an das beschichtende Substrat.

[0031] Ein weiterer Aspekt des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht ferner vor, dass die Dekorlackschicht gemäß Verfahrensschritt d) aufgetragen wird, bevor die erste und/oder zweite Grundierungsschicht vollständig ausgehärtet ist.

[0032] Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Verfahren ferner nach Verfahrensschritt e) als Verfahrensschritt f) das Aufbringen mindestens einer, insbesondere transparenten, Deckschicht umfassen.

[0033] Der Deck- bzw. Schutzschichtlack kann z.B. ein Klarlack oder ein transparentes Pulver sein und wird vorzugsweise über ein Nasslackverfahren bzw. ein Pulverbeschichtungsverfahren aufgetragen. Ferner sieht die Erfindung vor, dass die Deckschicht mindestens einen Farbstoff oder ein Pigment enthalten kann.

[0034] Bei der Deckschicht bzw. dem Decklack kann es sich im allgemeinen um ein-, zwei- oder mehrkomponentige Lacke handeln. Hierbei sind Klarlacke bevorzugt. Bei diesen Klarlacken kann es sich z.B. um chemisch vernetzende zweikomponentige, um einkomponentige wärmehärtende oder um UV-härtende Lacke handeln. Die Deck- bzw. Klarlackschicht kann in einem separaten Schritt im Anschluss an die Herstellung und Aushärtung

der Dekorlackschicht oder gemeinsam mit der Dekorlackschicht und/oder der ersten oder zweiten Grundierung ausgehärtet werden.

[0035] Zur Färbung des Substrats kann ferner als Deckschicht oder zusätzlich zur vorangehend beschriebenen Deckschicht insbesondere auch auf geeignete, dem Fachmann bekannte Lasuren zurückgegriffen werden. Hiermit lassen sich z.B. Messing-, Titan- und Goldtöne sowie individuelle Farbtöne wie rot, blau, gelb, grün, etc. und sämtliche Eloxalfarben ohne weiteres einstellen.

[0036] Von weiterem Vorteil ist zudem, dass sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren insbesondere dann besonders breite Spielräume bei der Farbgestaltung ergeben, wenn man die Farben bzw. Farbeffekte von Dekorlackschicht und Deckschicht sowie insbesondere von Grundierung, Dekorlackschicht und Deckschicht aufeinander abstimmt. Beispielsweise erhält man bei Verwendung einer dunkelfarbigen Grundierung, einer hochglänzenden Dekorlackschicht und einer transparenten Deckschicht Produkte mit mattiertem Chromglanz, ohne jedoch auf die Verwendung von Chrom angewiesen zu sein. Hierbei hat es sich als besonders vorteilhaft herausgestellt, wenn die Dekorlackschicht in einer Dicke aufgetragen wird, die noch stets leicht durchscheinend für die Farbe der Unterlage bzw. Grundierung ist. Hingegen erhält man selbst bei Verwendung einer noch geringfügig durchscheinenden, d. h. lasierenden Dekorlackschicht auf einer hellen Grundierung bzw. Unterlage und Einsatz einer transparenten Deckschicht ein hochglänzendes beschichtetes Substrat, beispielsweise eine Autofelge.

[0037] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auf das Substrat aufgebrachte Dekorlackschicht kann zum Beispiel eine sogenannte Effektlackschicht oder eine sogenannte Metallic-Lackschicht sein.

[0038] Selbstverständlich ist es ebenfalls möglich, dass nach dem Aufbringen einer ersten Dekorlackschicht diese Dekorlackschicht mit einem ersten wässrigen System gemäß Verfahrensschritt e) behandelt wird, dass auf die derart behandelte erste Dekorlackschicht eine zweite Dekorlackschicht, enthaltend metallische Partikel, enthaltend oder im wesentlichen bestehend aus Aluminium, Gold, Silber, Blei, Vanadium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Palladium, Platin, Titan, Zink, Magnesium oder Legierungen dieser Metalle oder enthaltend oder im wesentlichen bestehend aus Messing, Bronze oder Edelstahl, aufgebracht wird und dass diese zweite Dekorlackschicht mit einem zweiten wässrigen System, enthaltend mindestens eine Säure, ein Oxid, Doppeloxid, Oxid-Hydrat, Sulfid, Halogenid, Nitrid, Carbid, Carbonitrid, Borid, Silicid, Oxihalogenid und/oder Salz eines Elements der 4. oder 5. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder Mischungen hiervon, behandelt wird. Hierbei können die Verfahrensschritte d) und e) nicht nur zweimal in Folge durchlaufen werden, sondern können auch mehrmals, beispielsweise mindestens dreimal oder mindestens viermal hintereinander durchlaufen werden, um z.B. einen besonders intensiven

und durchgängigen Dekoreffekt, insbesondere Metallic-Effekt, zu erzielen. Bei jedem Beschichtungsschritt kann eine unterschiedliche Dekorlackschicht im Sinne der vorliegenden Erfindung aufgetragen werden. In einer vorteilhaften Ausgestaltung wird in jedem Auftragungsschritt die gleiche Dekorlackschicht aufgetragen. In gleicher Weise kann bei jedem Behandlungsschritt im Sinne der vorliegenden Erfindung ein unterschiedliches wässriges System im Sinne der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden. In einer vorteilhaften Ausgestaltung wird in jedem Behandlungsschritt das gleiche wässrige System eingesetzt.

[0039] Gemäß einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist vorgesehen, dass die im Verfahrensschritt d) aufzubringende Dekorlackschicht eine auszuhärtende bzw. auszutrocknende Dekorlackschicht darstellt und dass diese Dekorlackschicht vor deren vollständiger Aushärtung und/oder Trocknung mit dem wässrigen System gemäß Verfahrensschritt e) behandelt wird. Der Trocknungsschritt bei Dekorlackschichten ist auch als sogenannter Ablüftschrift bekannt.

[0040] Im allgemeinen können für die Dekorlackschicht wasserverdünnbare Beschichtungszusammensetzungen verwendet werden. Diese Beschichtungszusammensetzungen enthalten geeignete Bindemittel, beispielsweise Polyester-, Polylacrylat-, Polyurethan- oder Aminoplastharze, z. B. in wasserverdünnbarer Form.

[0041] Für die Beschichtungszusammensetzung der Dekorlackschicht kann auf Systeme zurückgegriffen werden, wie sie von gängigen, z. B. wässrigen, Dekorlacken bekannt sind. In einer Ausführungsform stellt die Beschichtungszusammensetzung für die Dekorlackschicht z.B. eine wässrige Polymerdispersion, enthaltend ein Acrylat-Copolymer und einen nicht assoziativ wirkenden Verdicker dar.

[0042] Zusätzlich zu den metallischen Partikeln können in den für die Dekorlackschicht verwendeten Beschichtungszusammensetzungen auch weitere Effektpigmente wie Perlglanzpigmente, LCP-Pigmente (liquid crystal polymer) oder OV-Pigmente (optical variable) verwendet werden. Übliche Perlglanzpigmente umfassen zum Beispiel metalloxidbeschichtete Metallpigmente, zum Beispiel titandioxidbeschichtetes, eisenoxidbeschichtetes oder mischoxidbeschichtetes Aluminium. Unter Perlglanzpigmente fallen ebenfalls beschichtete Glimmer. Bei OV-Pigmenten handelt es sich im allgemeinen um Pigmentplättchen mit einer speziellen mehrschichtigen Dünnschichtinterferenzstruktur, wobei die Schichten sich aus einer hochreflektierenden Metallschicht wie Aluminium oder Chrom, einer transparenten dielektrischen Schicht aus Titandioxid oder Siliciumdioxid und einer semitransparenten Metallschicht aus beispielsweise Nickel oder Aluminium zusammensetzen.

[0043] Des weiteren können in der Beschichtungszusammensetzung für die Dekorlackschicht auch Anteile an farbgebenden organischen und/oder anorganischen Pigmenten vorhanden sein.

[0044] Die für die Dekorlackschicht verwendeten Be-

schichtungszusammensetzungen enthalten in einer Ausführungsform Lösungsmittel in einer Menge von, bezogen auf die Beschichtungszusammensetzung, 20 bis 80, vorteilhafterweise 30 bis 70, insbesondere 40 bis 65 Gew.-% an Lösemitteln, z. B. Wasser.

[0045] Selbstverständlich können die Beschichtungszusammensetzungen für die Dekorlackschicht herkömmliche lacktechnische Additive enthalten. Exemplarisch sei verwiesen auf rheologiebeeinflussende Mittel, Verdicker, Antiabsetzmittel, Verlaufsmittel, Lichtschutzmittel, Antischaummittel, Netzmittel oder Mischungen dieser Komponenten.

[0046] Die Dekorlackschicht kann mit Hilfe bekannter Auftragsverfahren auf dem Substrat appliziert werden, beispielsweise mittels Sprühens, Walzens, Rakelns, Streichens, Roller Coatings, Flutens oder Tauchens. Für den Spritz- oder Sprühauftrag kann zum Beispiel auf bekannte Druckluft- oder Rotationszerstäubungsauftragsverfahren zurückgegriffen werden. In einer bevorzugten Ausgestaltung wird die Dekorlackschicht mittels Sprühens, insbesondere unter Anwendung von Druck, beispielsweise Druckluft, auf das Substrat aufgebracht. Bei dieser Art von Auftragung kommt es regelmäßig zu einem Konzentrationsgefälle an metallischen Partikeln innerhalb der Dekorlackschicht mit der Folge, dass die Konzentration an metallischen Partikeln in Richtung auf die Substratoberfläche abnimmt. Demgemäß liegt bei dieser Variante häufig der größte Teil der metallischen Partikel auf bzw. an sowie gegebenenfalls im oberflächennahen Bereich der Dekorlackschicht vor. Diese metallischen Partikel, insbesondere solche, die auf bzw. an der Oberfläche der Dekorlackschicht vorliegen, sind besonders geeignet für den Eintrag der vorangehend genannten Verbindungen der Elemente der 4. und 5. Gruppe des Periodensystems der Elemente durch Beaufschlagung mit dem beschriebenen wässrigen System im Sinne der vorliegenden Erfindung. Ohne an irgendeine Theorie gebunden zu sein, wird gegenwärtig angenommen, dass möglicherweise die vorangehend beschriebene Verteilung der metallischen Partikel innerhalb der Dekorlackschicht auf elektrostatische Reibungsphänomene zurückgehen könnte. Selbstverständlich wird der erfindungsgemäße Effekt z.B. auch dann erzielt, wenn die metallischen Partikel im Wesentlichen gleichförmig in der Dekorlackschicht verteilt vorliegen.

[0047] Geeignete metallische Partikel für die Dekorlackschicht können z. B. nasschemisch oder mittels CVD- oder PVD-Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch Aufbringung auf natürlich oder künstlich hergestellte mikrometergroße Plättchen. Alternativ kann man dünne Metallschichten auf geeigneten Unterlagen aufbringen, die in nachfolgenden Schritten erst abgelöst und dann auf eine geeignete Größe zerkleinert werden. Dieses kann beispielsweise mit Hilfe von Ultraschall geschehen, wie in der US 5,135,812 beschrieben.

[0048] Besonders geeignete metallische Partikel weisen Formfaktoren, das heißt Verhältnisse von mittlerer Längsausdehnung zur mittleren Dicke, in einem Bereich

von 10 bis 7.000, bevorzugt von 50 bis 10.000, und besonders bevorzugt von 70 bis 200 auf.

[0049] Bevorzugte mittlere Schichtdicken, der, insbesondere in Plättchenform vorliegenden, metallischen Partikel liegen in einem Bereich von 15 bis 1000 nm. Bevorzugt liegt der mittlere Durchmesser von, insbesondere von in Plättchenform vorliegenden, metallischen Partikeln im Bereich von 1 bis 500 μm , besonders bevorzugt im Bereich von 5 bis 100 μm . Als mittlerer Durchmesser wird hier der d_{50} -Wert der Summendurchgangsverteilung der Größenverteilungskurve, wie sie üblicherweise mittels Laserbeugungsverfahren (Frauenhoferbeugung) mittels geeigneter Geräte (beispielsweise Cilas 1064) gemessen wird, zugrunde gelegt.

[0050] Die Dekorlackschicht verfügt in der Regel vorzugsweise über eine Schichtdicke nicht oberhalb von 150 μm , vorteilhafterweise nicht oberhalb 80 μm , sowie vorzugsweise im Bereich von 1 bis 40 μm , weiter bevorzugt im Bereich von 2 bis 35 μm und besonders bevorzugt im Bereich von 3 bis 30 μm . Selbstverständlich können auch Schichtdicken oberhalb von 150 μm zum Einsatz kommen, z.B. im Bereich von 300 bis 450 μm , beispielsweise etwa 400 μm . Es ist hierbei vorzugsweise sicherzustellen, dass die metallischen Partikel in der Dekorlackschicht bei der Behandlung mit dem wässrigen System noch stets mit diesem in Kontakt treten können, beispielsweise weil die metallischen Partikel an oder in der Oberfläche vorliegen und/oder weil das wässrige System bzw. dessen Verbindungen des zweiten Metalls in die Dekorlackschicht eindringen können, z.B. weil diese noch nicht vollständig ausgehärtet oder ausgetrocknet ist.

[0051] Die Deckschicht verfügt in der Regel über eine Dicke im Bereich von 20 bis 30 μm .

[0052] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen beschichteten Substrate können beispielsweise verwendet werden als Zubehöerteil für den Automobilbau, Motorradbau, Fahrradbau oder Schiffbau, für Felgen, insbesondere Leichtmetallfelgen, Räder, insbesondere Leichtmetallräder oder als Bestandteil hiervon, für Sanitärreinigungsgegenstände, insbesondere als Armatur, oder als Bestandteil hiervon, für Karosserieinnen- oder Außenbauteile oder als Bestandteil hiervon, für Griffe oder Griffkomponenten, insbesondere Türgriffe oder als Bestandteil hiervon, für Profile oder Rahmen, insbesondere Fensterrahmen oder als Bestandteil hiervon, für Beschlagsysteme oder als Bestandteil hiervon, insbesondere Schilder und Türschilder, für Gehäuse oder als Verpackung oder als Bestandteil hiervon, für Innen- oder Außenbauteile von Schiffen oder als Bestandteil hiervon, für Schmuckgegenstände oder als Bestandteil hiervon, für Edelbauteile oder als Bestandteil hiervon, für Innen- oder Außenbauteile von Flugzeugen oder als Bestandteil hiervon, für Innen- oder Außenbauteile von Gebäuden oder als Bestandteil hiervon, für Heizkörper oder Rohre oder als Bestandteil hiervon, für Bauteile von Aufzügen oder als Bestandteil hiervon, für Bauteile von Elektronikkomponenten oder -Geräten oder

als Bestandteil hiervon, oder als Bauteil von Kommunikationskomponenten oder -Geräten, insbesondere Handys, oder als Bestandteil hiervon.

[0053] Mit der vorliegenden Erfindung lassen sich überraschender Weise Substrate erhalten, die mit Metallpartikeln enthaltenden Dekorlackbeschichtungen versehen sind, und die sich durch eine sehr gute Haftung der Dekorschicht auf dem Substrat auszeichnen, und zwar selbst bei hohen Konzentrationen an Metallpartikeln in der verwendeten Beschichtungszusammensetzung. Die erhaltenen beschichteten Substrate zeichnen sich darüber hinaus durch hervorragende Korrosionseigenschaften und einen sehr guten und beständigen Glanzeffekt aus.

[0054] Die in der vorstehenden Beschreibung, in den Ansprüchen sowie in den Zeichnungen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in jeder beliebigen Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich sein.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Substrats, umfassend

a) Zurverfügungstellung eines Substrats mit mindestens einer zumindest bereichsweise beschichtbaren Oberfläche,

d) zumindest bereichsweises Aufbringen mindestens einer Dekorlackschicht, insbesondere einer Effektlackschicht oder einer Metallic-Lackschicht, enthaltend mindestens ein Bindemittel und metallische Partikel, enthaltend oder im wesentlichen bestehend aus Aluminium, Gold, Silber, Blei, Vanadium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Palladium, Platin, Titan, Zink, Magnesium oder Legierungen dieser Metalle oder enthaltend oder im wesentlichen bestehend aus Messing, Bronze oder Edelstahl, wobei die metallischen Partikel insbesondere plättchenförmige Metallpartikel darstellen,

e) Behandeln der Dekorlackschicht mit einem wässrigen System, enthaltend mindestens eine Säure, ein Oxid, Doppeloxyd, Oxid-Hydrat, Sulfid, Halogenid, Nitrid, Carbid, Carbonitrid, Borid, Silicid, Oxihalogenid und/oder Salz eines Elements der 4. oder 5. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder Mischungen hiervon.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat aus Metallen, Edelmetallen oder Metalllegierungen oder aus Glas, Keramik, Verbundfasermaterialien, Carbonmaterialien, Kunststoff, Holz oder Spanholz gebildet ist oder diese Materialien umfasst und dass die metallischen Partikel Aluminium, Aluminiumlegierungen, Eisen,

Eisenlegierungen, Gold, Goldlegierungen, Kupfer oder Kupferlegierungen enthalten oder aus Aluminium, Aluminiumlegierungen, Eisen, Eisenlegierungen, Gold, Goldlegierungen, Kupfer oder Kupferlegierungen bestehen, und/oder dass das wässrige System mindestens eine Säure, ein Oxid, Doppeloxyd, Oxid-Hydrat, Halogenid, Oxyhalogenid oder Salz eines Elements der 4. oder 5. Gruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Titan oder Zirkonium, oder Mischungen hiervon enthält, und/oder

dass die Oxide Zirkoniumoxide, Titanoxide oder Hafniumoxide, die Oxifluoride Zirkoniumoxifluoride, Titanoxifluoride oder Hafniumoxifluoride, die Säuren Fluorzirkonsäure, Fluortitansäure oder Fluorhafniumsäure und die Salze Fluorzirkonate, Fluortitanate oder Fluorhafniate darstellen.

3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dekorlackschicht mit dem wässrigen System unter Druck, insbesondere in Form von Flüssigkeitsstrahlen, beaufschlagt wird.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, ferner umfassend nach Verfahrensschritt a) und vor Verfahrensschritt d) den Verfahrensschritt

b) Aufbringen mindestens einer Konversionsschicht auf dem Substrat, und/oder ferner umfassend nach Verfahrensschritt a) und vor Verfahrensschritt d) den Verfahrensschritt

c) Aufbringen mindestens einer ersten und gegebenenfalls mindestens einer zweiten Grundierungsschicht auf dem Substrat, und gegebenenfalls ferner umfassend nach Verfahrensschritt e) den Verfahrensschritt

f) Aufbringen mindestens einer, insbesondere transparenten, Deckschicht.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach Verfahrensschritt d) und/oder nach Verfahrensschritt e) die beschichtete Oberfläche des Substrats einem Spülschritt mit, insbesondere vollentsalztem, Wasser unterzogen wird.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach dem ersten Aufbringen einer ersten Dekorlackschicht gemäß Verfahrensschritt d) diese Dekorlackschicht mit einem ersten wässrigen System gemäß Verfahrensschritt e) behandelt wird, dass auf die derart behandelte erste Dekorlackschicht eine zweite Dekorlackschicht, enthaltend metallische Partikel, enthaltend oder im wesentlichen bestehend aus Aluminium, Gold, Silber, Blei, Vanadium, Mangan, Eisen, Gold, Kobalt, Nickel, Kupfer, Palladium, Platin, Titan, Zink,

- Magnesium oder Legierungen dieser Metalle oder enthaltend oder im wesentlichen bestehend aus Messing, Bronze oder Edelstahl, aufgebracht wird und dass diese zweite Dekorlackschicht mit einem wässrigen System, enthaltend mindestens eine Säure, ein Oxid, Doppeloxyd, Oxid-Hydrat, Sulfid, Halogenid, Nitrid, Carbid, Carbonitrid, Borid, Silicid, Oxihalogenid und/oder Salz eines Elements der 4. oder 5. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder Mischungen hiervon, behandelt wird.
7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die im Verfahrensschritt d) aufzubringende Dekorlackschicht eine auszuhärtende und/oder zu trocknende Dekorlackschicht darstellt und dass diese Dekorlackschicht vor deren vollständiger Aushärtung und/oder Abtrocknung mit dem wässrigen System gemäß Verfahrensschritt e) behandelt wird.
 8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Verfahrensschritt d) die Dekorlackschicht mit einer durchschnittlichen Dicke nicht oberhalb von 150 µm, vorzugsweise nicht oberhalb von 80 µm, aufgebracht wird.
 9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dekorlackschicht mittels Sprühens, insbesondere unter Anwendung von Druck, vorzugsweise Luftdruck, aufgebracht wird.
 10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dekorlackschicht in der Weise aufgetragen wird, dass zumindest ein Teil der metallischen Partikel sich an der Oberfläche der Dekorlackschicht befinden.
 11. Beschichtetes Substrat, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der vorangehenden Ansprüche.
 12. Beschichtetes Substrat, umfassend ein Substrat mit einer beschichtbaren Oberfläche und mindestens eine Dekorlackschicht auf der beschichtbaren Oberfläche, enthaltend mindestens ein Bindemittel und metallische Partikel, enthaltend oder im wesentlichen bestehend aus Aluminium, Gold, Silber, Blei, Vanadium, Mangan, Kobalt, Nickel, Kupfer, Palladium, Platin, Titan, Zink, Magnesium oder Legierungen dieser Metalle oder enthaltend oder im wesentlichen bestehend aus Messing, Bronze oder Edelstahl, wobei diese metallischen Partikel ein Oxid, Doppeloxyd, Oxid-Hydrat, Sulfid, Halogenid, Nitrid, Carbid, Carbonitrid, Borid, Silicid, Oxihalogenid oder Salz eines Elements der 4. oder 5. Gruppe des Periodensystems der Elemente enthalten.
 13. Substrat nach Anspruch 11 oder 12 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Partikel im wesentlichen aus Aluminium bestehen oder Aluminium enthalten, und/oder dass die Oxide Zirkoniumoxide, Titanoxide oder Hafniumoxide und die Oxifluoride Zirkoniumoxifluoride, Titanoxifluoride oder Hafniumoxifluoride darstellen und dass das Substrat ein Metallsubstrat oder ein Kunststoffsubstrat darstellt und/oder dass Zirkonium, Titan und/oder Hafnium in den metallischen Partikeln oxidisch gebunden vorliegen.
 14. Substrat nach einem der Ansprüche 11 bis 13, ferner umfassend mindestens eine, insbesondere transparente, Deckschicht, die auf die Dekorlackschicht folgt, insbesondere auf dieser vorliegt.
 15. Substrat nach einem der Ansprüche 11 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dekorlackschicht eine durchschnittliche Dicke nicht oberhalb von 150 µm, insbesondere nicht oberhalb von 80 µm, aufweist.
 16. Verwendung des Substrats nach einem der Ansprüche 11 bis 15 als Zubehörteil für den Automobilbau, Motorradbau, Fahrradbau oder Schiffbau, für Felgen, insbesondere Leichtmetallfelgen, Räder, insbesondere Leichtmetallräder oder als Bestandteil hiervon, für Sanitäreinrichtungsgegenstände, insbesondere als Armatur, oder als Bestandteil hiervon, für Karosserieinnen- oder Außenbauteile oder als Bestandteil hiervon, für Griffe oder Griffkomponenten, insbesondere Türgriffe oder als Bestandteil hiervon, für Profile oder Rahmen, insbesondere Fensterahmen oder als Bestandteil hiervon, für Beschlagssysteme oder als Bestandteil hiervon, insbesondere Schilder und Türschilder, für Gehäuse oder als Verpackung oder als Bestandteil hiervon, für Innen- oder Außenbauteile von Schiffen oder als Bestandteil hiervon, für Schmuckgegenstände oder als Bestandteil hiervon, für Edelbauteile oder als Bestandteil hiervon, für Innen- oder Außenbauteile von Flugzeugen oder als Bestandteil hiervon, für Innen- oder Außenbauteile von Gebäuden oder als Bestandteil hiervon, für Heizkörper oder Rohre oder als Bestandteil hiervon, für Bauteile von Aufzügen oder als Bestandteil hiervon, für Bauteile von Elektronikkomponenten oder -Geräten oder als Bestandteil hiervon, oder als Bauteil von Kommunikationskomponenten oder -Geräten, insbesondere Handys, oder als Bestandteil hiervon.
 17. Zubehörteil für den Automobilbau, Motorradbau, Fahrradbau oder Schiffbau, Felgen, insbesondere Leichtmetallfelgen, Räder, insbesondere Leichtmetallräder oder ein Bestandteil hiervon, Stoßstangen, Sanitäreinrichtungsgegenstände, insbesondere Armatur, oder ein Bestandteil hiervon, Karosserieinnen- oder Außenbauteile oder ein Bestandteil hier-

von, Griffe oder Griffkomponenten, insbesondere Türgriffe, oder ein Bestandteil hiervon, Profile oder Rahmen, insbesondere Fensterrahmen, oder ein Bestandteil hiervon, Beschlagsysteme oder ein Bestandteil hiervon, insbesondere Schilder und Türschilder, für Gehäuse oder als Verpackung oder ein Bestandteil hiervon, Innen- oder Außenbauteile von Schiffen oder ein Bestandteil hiervon, Schmuckgegenstände oder ein Bestandteil hiervon, Edelbauteile oder ein Bestandteil hiervon, Innen- oder Außenbauteile von Flugzeugen oder ein Bestandteil hiervon, Innen- oder Außenbauteile von Gebäuden oder ein Bestandteil hiervon, Heizkörper oder Rohre oder ein Bestandteil hiervon, Bauteile von Aufzügen oder ein Bestandteil hiervon, Bauteile von Elektronikkomponenten oder -Geräten oder ein Bestandteil hiervon, oder ein Bauteil von Kommunikationskomponenten oder -Geräten, insbesondere Handys, oder ein Bestandteil hiervon, jeweils umfassend mindestens ein Substrat gemäß einem der Ansprüche 11 bis 15.

Claims

1. A method for producing a coated substrate, comprising

- a) providing a substrate having at least one surface coatable at least in areas;
- d) applying at least in areas at least one decorative lacquer layer, particularly an effect lacquer layer or a metallic lacquer layer, including at least one binder and metallic particles including or substantially consisting of aluminum, gold, silver, lead, vanadium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, palladium, platinum, titanium, zinc, magnesium, or alloys of these metals or including or substantially consisting of brass, bronze or stainless steel, wherein the metallic particles are particularly plate-like metal particles;
- e) treating the decorative lacquer layer with an aqueous system including at least one acid, one oxide, double oxide, oxide hydrate, sulfide, halide, nitride, carbide, carbonitride, boride, silicide, oxyhalide and/or salt of an element of the 4th or 5th group of the periodic table of the elements or mixtures thereof.

2. The method according to claim 1, **characterized in that** the substrate is formed from metals, noble metals or metal alloys or from glass, ceramics, composite fiber materials, carbon materials, plastic, wood or chipboard or comprises these materials; and that the metallic particles include aluminum, aluminum alloys, iron, iron alloys, gold, gold alloys, copper or copper alloys or consist of aluminum, aluminum al-

loys, iron, iron alloys, gold, gold alloys, copper or copper alloys; and/or

that the aqueous system includes at least one acid, one oxide, double oxide, oxide hydrate, halide, oxyhalide or salt of an element of the 4th or 5th group of the periodic table of the elements, particularly titanium or zirconium, or mixtures thereof; and/or that the oxides are zirconium oxides, titanium oxides, or hafnium oxides, the oxyfluorides are zirconium oxyfluorides, titanium oxyfluorides, or hafnium oxyfluorides, the acids are fluorozirconic acids, fluorotitanic acids, or fluorohafnic acids and the salts are fluorozirconates, fluorotitanates, or fluorohafnates.

3. The method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the decorative lacquer layer is treated with the aqueous system under pressure, particularly in the form of liquid jets.

4. The method according to any one of the preceding claims, further comprising after process step a) and before process step d), the process step of

b) applying at least one conversion coating to the substrate; and/or further comprising after process step a) and before process step d), the process step of

c) applying at least one first and, where appropriate, at least one second priming coat to the substrate; and, where appropriate, further comprising after process step e), the process step of

f) applying at least one, particularly transparent, top coat.

5. The method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** after process step d) and/or after process step e), the coated surface of the substrate is subjected to a rinsing step with, particularly deionized, water.

6. The method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** after the first application of a first decorative lacquer layer in accordance with process step d), this decorative lacquer layer is treated with a first aqueous system in accordance with process step e); that a second decorative lacquer layer including metal particles including or substantially consisting of aluminum, gold, silver, lead, vanadium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, palladium, platinum, titanium, zinc, magnesium, or alloys of these metals or including or substantially consisting of brass, bronze or stainless steel is applied to the first decorative lacquer layer treated in this way; and that this second decorative lacquer layer is treated with an aqueous system including at least one acid, one oxide, double oxide, oxide hydrate, sulfide, halide, nitride, carbide, carbonitride, boride, silicide, oxyhalide and/or salt of an element

of the 4th or 5th group of the periodic table of the elements or mixtures thereof.

7. The method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the decorative lacquer layer to be applied in process step d) is a decorative lacquer layer to be hardened and/or dried; and that this decorative lacquer layer is treated with the aqueous system in accordance with process step e) before its complete hardening and/or drying.
8. The method according to any one of the preceding claims, **characterized in that**, in process step d), the decorative lacquer layer is applied with an average thickness not exceeding 150 μm , preferably not exceeding 80 μm .
9. The method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the decorative lacquer layer is applied by means of spraying, particularly by applying pressure, preferably air pressure.
10. The method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the decorative lacquer layer is applied in such a way that at least part of the metallic particles are at the surface of the decorative lacquer layer.
11. A coated substrate obtainable according to a method in accordance with any one of the preceding claims.
12. A coated substrate, comprising a substrate having a coatable surface and at least one decorative lacquer layer on the coatable surface, including at least one binder and metallic particles including or substantially consisting of aluminum, gold, silver, lead, vanadium, manganese, cobalt, nickel, copper, palladium, platinum, titanium, zinc, magnesium, or alloys of these metals or including or substantially consisting of brass, bronze or stainless steel, wherein these metallic particles include an oxide, double oxide, oxide hydrate, sulfide, halide, nitride, carbide, carbonitride, boride, silicide, oxyhalide and/or salt of an element of the 4th or 5th group of the periodic table of the elements.
13. A Substrate according to claim 11 or 12, **characterized in that** the particles substantially consist of aluminum or include aluminum; and/or that the oxides are zirconium oxides, titanium oxides, or hafnium oxides and the oxyfluorides are zirconium oxyfluorides, titanium oxyfluorides, or hafnium oxyfluorides; and that the substrate is a metal substrate or a plastic substrate; and/or that zirconium, titanium and/or hafnium are present in the metallic particles in oxidically bound form.
14. The substrate according to any one of claims 11 to

13, further comprising at least one, particularly transparent, top coat which follows the decorative lacquer layer, is particularly present thereon.

- 5 15. The substrate according to any one of claims 11 to 14, **characterized in that** the decorative lacquer layer has an average thickness not exceeding 150 μm , preferably not exceeding 80 μm .
- 10 16. Use of the substrate according to any one of claims 11 to 15 as an accessory for automobile construction, motorcycle construction, bicycle construction, or shipbuilding; for rims, particularly light metal rims, wheels, particularly light metal wheels, or as part thereof; for sanitary fixtures, particularly as fitting, or as part thereof; for internal or external components of car bodies or as part thereof; for handles or handle components, particularly door handles, or as part thereof; for profiles or frames, particularly window frames, or as part thereof; for hardware systems or as part thereof, particularly plates or door plates; for housings or as packaging or as part thereof; for internal or external components of ships or as part thereof; for decorative objects or as part thereof; for precious components or as part thereof; for internal or external components of aircrafts or as part thereof; for internal or external components of buildings or as part thereof; for heaters or pipes or as part thereof; for components of lifts or as part thereof; for components of electronic appliances or devices or as part thereof, or as component of communication appliances or devices, particularly mobile phones, or as part thereof.
- 15 17. An accessory for automobile construction, motorcycle construction, bicycle construction, or shipbuilding, rims, particularly light metal rims, wheels, particularly light metal wheels, or any part thereof, bumpers, sanitary fixtures, particularly fitting, or any part thereof, for internal or external components of car bodies or any part thereof, for handles or handle components, particularly door handles, or any part thereof, profiles or frames, particularly window frames, or any part thereof, hardware systems or any part thereof, particularly plates or door plates, for housings or as packaging or any part thereof, internal or external components of ships or any part thereof, decorative objects or any part thereof, precious components or any part thereof, internal or external components of aircrafts or any part thereof, internal or external components of buildings or any part thereof, radiators or pipes or any part thereof, components of lifts or any part thereof, components of electronic appliances or devices or any part thereof, or any component of communication appliances or devices, particularly mobile phones, or any part thereof, each comprising at least one substrate in accordance with any one of claims 11 to 15.
- 20 25 30 35 40 45 50 55

Revendications

1. Procédé pour la production d'un substrat revêtu, comprenant

a) la fourniture d'un substrat ayant au moins une surface revêtable au moins par zones ;
 d) l'application, au moins par zones, d'au moins une couche décorative de peinture, notamment d'une couche de peinture d'effet ou d'une couche de peinture métallisée, contenant au moins un liant et des particules métalliques contenant ou sensiblement composé d'aluminium, d'or, d'argent, plomb, vanadium, manganèse, fer, cobalt, nickel, cuivre, palladium, platine, titane, zinc, magnésium ou des alliages de ces métaux ou contenant ou sensiblement composé de laiton, de bronze ou d'acier inoxydable, dans lequel les particules métalliques constituent notamment des particules métalliques en paillettes ;

e) le traitement de la couche décorative de peinture avec un système aqueux contenant au moins un acide, un oxyde, oxyde double, hydrate d'oxyde, sulfure, halogénure, nitrure, carbure, carbonitrure, borure, siliciure, oxyhalogénure et/ou sel d'un élément du 4^e ou 5^e groupe du tableau périodique des éléments ou des mélanges de ceux-ci.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le substrat est formé de métaux, métaux précieux ou d'alliages métalliques ou de verre, céramique, matériaux renforcés par des fibres, matériaux carbonés, plastiques, bois ou panneaux d'aggloméré or comprend de tels matériaux ; et que les particules métalliques contiennent de l'aluminium, des alliages d'aluminium, du fer, des alliages de fer, de l'or, des alliages d'or, du cuivre ou des alliages de cuivre ou sont composés d'aluminium, d'alliages d'aluminium, de fer, d'alliages de fer, d'or, d'alliages d'or, de cuivre ou d'alliages de cuivre ; et/ou que le système aqueux contient au moins un acide, un oxyde, oxyde double, hydrate d'oxyde, halogénure, oxyhalogénure ou sel d'un élément du 4^e ou 5^e groupe du tableau périodique des éléments, notamment du titane ou du zirconium, ou des mélanges de ceux-ci ; et/ou que les oxydes constituent des oxydes de zirconium, oxydes de titane ou des oxydes d'hafnium, les oxyfluorures constituent des oxyfluorures de zirconium, des oxyfluorures de titane ou des oxyfluorures d'hafnium, les acides constituent des acides fluorozirconiques, des acides fluorotitaniques ou des acides fluorohafniques et les sels constituent des fluorozirconates, fluorotitanates ou fluorohafniates.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications

précédentes, **caractérisé en ce que** la couche décorative de peinture est traitée avec un système aqueux sous pression, notamment sous forme de jets de liquide.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre, après l'étape de procédé a) et avant l'étape de procédé d), l'étape de procédé de

b) l'application d'au moins une couche de conversion sur le substrat ; et/ou comprenant en outre, après l'étape de procédé a) et avant l'étape de procédé d), l'étape de procédé de

c) l'application d'au moins une première et, le cas échéant, d'au moins une seconde couche de fond sur le substrat ; et, le cas échéant, comprenant en outre, après l'étape de procédé e), l'étape de procédé de

f) l'application d'au moins une couche de recouvrement, notamment transparente.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, après l'étape de procédé d) et/ou après l'étape de procédé e), la surface revêtue du substrat est soumise à une étape de rinçage avec de l'eau, notamment déionisée.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, après la première application d'une première couche décorative de peinture conformément à l'étape de procédé d), cette couche décorative de peinture est traitée avec un premier système aqueux conformément à l'étape de procédé e) ; qu'une seconde couche décorative de peinture contenant des particules métalliques contenant ou sensiblement composés d'aluminium, d'or, d'argent, plomb, vanadium, manganèse, fer, cobalt, nickel, cuivre, palladium, platine, titane, zinc, magnésium ou des alliages de ces métaux ou contenant ou sensiblement composés de laiton, bronze ou d'acier inoxydable est appliquée sur la première couche décorative de peinture traitée de telle manière ; et que cette seconde couche décorative de peinture est traitée avec un système aqueux contenant au moins un acide, un oxyde, oxyde double, hydrate d'oxyde, sulfure, halogénure, nitrure, carbure, carbonitrure, borure, siliciure, oxyhalogénure et/ou sel d'un élément du 4^e ou 5^e groupe du tableau périodique des éléments ou des mélanges de ceux-ci.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche décorative de peinture à appliquer dans l'étape de procédé d) constitue une couche décorative de peinture à durcir et/ou à sécher ; et que cette couche décorative de peinture est traitée avec le système aqueux

conformément à l'étape de procédé e) avant son durcissement et/ou séchage complet.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, dans l'étape de procédé d), la couche décorative de peinture est appliquée à une épaisseur moyenne non supérieure à 150 μm , de préférence non supérieure à 80 μm . 5
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche décorative de peinture est appliquée au moyen de pulvérisation, notamment en appliquant de la pression, de préférence de la pression d'air. 10
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche décorative de peinture est appliquée de sorte qu'au moins une partie des particules métalliques soit à la surface de la couche décorative de peinture. 15
11. Substrat revêtu pouvant être obtenu selon un procédé conformément à l'une quelconque des revendications précédentes. 20
12. Substrat revêtu, comprenant un substrat ayant une surface revêtable et au moins une couche décorative de peinture sur la surface revêtable, contenant au moins un liant et des particules métalliques contenant ou sensiblement composé d'aluminium, d'or, d'argent, plomb, vanadium, manganèse, cobalt, nickel, cuivre, palladium, platine, titane, zinc, magnésium ou des alliages de ces métaux ou contenant ou sensiblement composé de laiton, de bronze ou d'acier inoxydable, dans lequel ces particules métalliques contiennent un oxyde, oxyde double, hydrate d'oxyde, sulfure, halogénure, nitrure, carbure, carbonitrure, borure, siliciure, oxyhalogénure ou sel d'un élément du 4^e ou 5^e groupe du tableau périodique des éléments. 25
13. Substrat selon la revendication 11 ou 12, **caractérisé en ce que** les particules sont sensiblement composés d'aluminium ou contiennent de l'aluminium ; et/ou que les oxydes constituent des oxydes de zirconium, des oxydes de titane ou des oxydes d'hafnium et les oxyfluorures constituent des oxyfluorures de zirconium, des oxyfluorures de titane ou des oxyfluorures d'hafnium ; et que le substrat constitue un substrat métallique ou un substrat plastique ; et/ou que le zirconium, le titane et/ou l'hafnium sont présents dans les particules métalliques sous forme combinée par voie d'oxydation. 30
14. Substrat selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, comprenant en outre au moins une couche de recouvrement, notamment transparente qui succède à la couche décorative de peinture, est notam- 35

ment présente sur celle-ci.

15. Substrat selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, **caractérisé en ce que** la couche décorative de peinture a une épaisseur moyenne non supérieure à 150 μm , de préférence non supérieure à 80 μm . 40
16. Utilisation d'un substrat selon l'une quelconque des revendications 11 à 15 comme accessoire pour la construction automobile, la construction des motocycles, la construction des bicyclettes ou la construction navale, pour des jantes, notamment des jantes en métal léger, des roues, notamment des roues en métal léger, ou comme élément de celles-ci, pour des appareils sanitaires, notamment comme robinetterie, ou comme élément de ceux-ci, pour des composants intérieurs ou extérieurs de carrosseries ou comme élément de ceux-ci, pour des poignées ou composants de poignées, notamment des poignées de porte, ou comme élément de ceux-ci, pour des profils ou châssis, notamment châssis de fenêtre, ou comme élément de ceux-ci, pour des systèmes de garniture ou comme élément de ceux-ci, notamment des plaques ou plaques de porte, pour des boîtiers ou comme emballage ou comme élément de ceux-ci, pour des composants intérieurs ou extérieurs de navires ou comme élément de ceux-ci, pour des objets décoratifs ou comme élément de ceux-ci, pour des composants précieux ou comme élément de ceux-ci, pour des composants intérieurs ou extérieurs d'avions ou comme élément de ceux-ci, pour des composants intérieurs ou extérieurs de bâtiments ou comme élément de ceux-ci, pour des radiateurs ou tuyaux ou comme élément de ceux-ci, pour des composants d'ascenseurs ou comme élément de ceux-ci, pour des composants de dispositifs ou appareils électroniques ou comme élément de ceux-ci ou comme composant de dispositifs ou appareils de communication, notamment des portables, ou comme élément de ceux-ci. 45
17. Accessoire pour la construction automobile, la construction des motocycles, la construction des bicyclettes ou la construction navale, des jantes, notamment des jantes en métal léger, des roues, notamment des roues en métal léger, ou tout élément de ceux-ci, des appareils sanitaires, notamment la robinetterie, ou tout élément de ceux-ci, des composants intérieurs ou extérieurs de carrosseries ou tout élément de ceux-ci, des poignées ou composants de poignées, notamment des poignées de porte, ou tout élément de ceux-ci, des profils ou châssis, notamment des châssis de fenêtre, ou tout élément de ceux-ci, des systèmes de garniture ou tout élément de ceux-ci, notamment des plaques ou plaques de porte, pour des boîtiers ou comme emballage ou tout élément de ceux-ci, des composants intérieurs ou extérieurs de navires ou tout élément de ceux-ci, des 50

objets décoratifs ou tout élément de ceux-ci, des composants précieux ou tout élément de ceux-ci, des composants intérieurs ou extérieurs d'avions ou tout élément de ceux-ci, des composants intérieurs ou extérieurs de bâtiments ou tout élément de ceux-ci, des radiateurs ou tuyaux ou tout élément de ceux-ci, des composants d'ascenseurs ou tout élément de ceux-ci, des composants de dispositifs ou appareils électroniques ou tout élément de ceux-ci ou tout composant de dispositifs ou appareils de communication, notamment des portables, ou tout élément de ceux-ci, chacun comprenant au moins un substrat conformément à l'une quelconque des revendications 11 à 15.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

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 8801637 A1 [0002]
- DE 4432225 A1 [0002]
- DE 19526478 A1 [0002]
- DE 4014212 A1 [0002]
- DE 3314777 A1 [0002]
- DE 19735540 C1 [0002]
- US 2825697 A [0028]
- US 2928763 A [0028]
- US 4431711 A [0030]
- WO 2004014646 A1 [0030]
- US 5135812 A [0047]