(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0102468
(43) 공개일자 2017년09월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 22/06 (2006.01) *C23C 22/40* (2006.01)
C23C 22/42 (2006.01) *C23C 22/46* (2006.01)
C23C 22/53 (2006.01) *C23C 22/83* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 22/06 (2013.01)
C23C 22/40 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7017106
(22) 출원일자(국제) 2015년12월22일
심사청구일자 2017년06월21일
(85) 번역문제출일자 2017년06월21일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2015/080979
(87) 국제공개번호 WO 2016/107791
국제공개일자 2016년07월07일
(30) 우선권주장
14200636.0 2014년12월30일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
에발트 되르켄 아.게.
독일연방공화국 디-58313 헤르데케베트스트라세 58
(72) 발명자
뮐러 멜라니
독일 58119 하겐 노이어 쉴로스베크 23
로스 마르셀
독일 40589 뒤셀도르프 암 네트헤스펠트 21
클뤼펠 잉고
독일 44791 보훔 오베르호프스트라쎄 14
(74) 대리인
송봉식, 박진우, 정삼영

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **실란-변형된 실리케이트 화합물을 포함하는 패시베이션 조성물**

(57) 요 약

발명은 실란-변형된 실리케이트의 제조 방법에 관한 것이다. 최적의 부식 보호 특성을 얻기 위하여, 발명에 따르는 실란 화합물은 실리케이트 화합물의 존재하에 8 이상의 pH 값에서 적어도 부분적으로 가수분해되거나 및/또는 축합된 후 산 첨가에 의해 7 이하로 pH 값이 설정된다. 발명은 추가로 금속 기판을 위한 수성 산성 패시베이션 조성물 및 그 패시베이션 조성물로 코팅된 금속 기판에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C23C 22/42 (2013.01)
C23C 22/46 (2013.01)
C23C 22/53 (2013.01)
C23C 22/83 (2013.01)
C23C 2222/20 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

산성 수용액에, 알칼리성 pH 범위에서 실란-변형된 실리케이트 화합물을 포함하는, 금속성 기판을 위한 패시베이션 조성물로서,

- 적어도 하나의 실란을 적어도 하나의 실리케이트의 존재하에 8 이상의 pH에서 적어도 부분적으로 가수분해하거나 및/또는 축합하는 단계, 및

- 산을 첨가함으로써 7 이하의 pH로 조정하는 단계

에 의해 얻을 수 있는 패시베이션 조성물.

청구항 2

제1 항에 있어서, 무기 또는 유기산 또는 산들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 패시베이션 조성물.

청구항 3

제1 항 또는 제2 항에 있어서, 유기 또는 무기 인-함유 산 또는 그런 인-함유 산들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 패시베이션 조성물.

청구항 4

제1 항 내지 제3 항 중 어느 한 항에 있어서, 패시베이션 조성물은 2 내지 5의 pH로 조정되는 것을 특징으로 하는 패시베이션 조성물.

청구항 5

제1 항 내지 제4 항 중 어느 한 항에 있어서, 사용된 실란의 적어도 20 중량%가 실리케이트에 공유 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 패시베이션 조성물.

청구항 6

제1 항 내지 제5 항 중 어느 한 항에 있어서, 실리케이트 화합물로서 리튬 폴리실리케이트, 나트륨, 칼륨 또는 NH4 물유리를 개별적으로 또는 서로와의 혼합물로 또는 다른 실리케이트와의 혼합물로 포함하는 것을 특징으로 하는 패시베이션 조성물.

청구항 7

제1 항 내지 제4 항 중 어느 한 항에 있어서, 규소 원자와 탄소 원자 사이에 적어도 하나의 결합 (Si-C 결합)을 가지는 실란이 사용되는 것을 특징으로 하는 패시베이션 조성물.

청구항 8

제1 항 내지 제7 항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 실리케이트에 적어도 부분적으로 공유 결합되어 있는, 에폭시-기능성, 비닐-기능성, 아미노-기능성, 아크릴-기능성, 우레아-기능성, 하이드록시-기능성 또는 티올-기능성 실란을 개별적으로 또는 혼합물로 포함하는 것을 특징으로 하는 패시베이션 조성물.

청구항 9

제1 항 내지 제8 항 중 어느 한 항에 있어서, 티타늄 화합물 또는 지르코늄 화합물 또는 이들 화합물의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 패시베이션 조성물.

청구항 10

제9 항에 있어서, 티타늄 및/또는 지르코늄 화합물은 적어도 부분적으로 실란에 결합되고, 실란은 실리케이트에 공유 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 패시베이션 조성물.

청구항 11

제1 항 내지 제10 항 중 어느 한 항에 있어서, 2-, 3- 또는 4-가 금속 양이온을 개별적으로 또는 혼합물로 포함하는 것을 특징으로 하는 패시베이션 조성물.

청구항 12

제1 항 내지 제11 항 중 어느 한 항에 있어서, 특히 바나데이트, 몰리브데이트, 텅스테이트, 티타네이트, 지르코네이트, 망가네이트 및 그것들의 중축합물을 포함하는 군으로부터 선택된, 스트론튬, 바나듐, 몰리브덴, 티타늄, 지르코늄, 망간 및 텅스텐의 음이온성 금속 화합물을 개별적으로 또는 혼합물로 포함하는 것을 특징으로 하는 패시베이션 조성물.

청구항 13

제1 항 내지 제12 항 중 어느 한 항에 있어서, 5 중량% 미만, 바람직하게는 0.3 중량% 미만의 알코올 함량을 가지는 것을 특징으로 하는 패시베이션 조성물.

청구항 14

- 적어도 하나의 실란을 적어도 하나의 실리케이트의 존재하에 8 이상의 pH에서 적어도 부분적으로 가수분해 및/또는 축합하는 단계, 및

- 산을 첨가함으로써 7 이하의 pH로 조정하는 단계를 포함하는,

실란-변형된 실리케이트의 사용 방법.

청구항 15

제14 항에 있어서, 실란의 가수분해 및/또는 축합이 pH를 7 이하로 조정한 후에 실리케이트의 존재하에 계속되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

알칼리성 pH 범위에서 실란-변형되고 산성 수용액으로 적용되는, 건조된 실리케이트 화합물을 포함하는 패시베이션 조성물로 코팅된 금속성 기판.

청구항 17

제16 항에 있어서, 1 nm 내지 550 nm의 코팅의 층 두께를 가지는 것을 특징으로 하는 금속성 기판.

청구항 18

제16 항 또는 제17 항에 있어서, 적어도 하나의 추가 코팅, 특히 알칼리성 패시베이션을 가지는 것을 특징으로 하는 금속성 기판.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 실란-변형된 실리케이트 화합물을 포함하는 패시베이션 (passivation) 조성물 및 또한 실란-변형된 실리케이트의 제조 방법 및 이 패시베이션 조성물로 코팅된 금속성 기판에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 금속성 기판의 항-부식성 코팅을 위한 공지의 패시베이션 조성물에서, 실리케이트 및 실란이 빈번하게 사용된다. 실란-변형된 실리케이트 화합물이 개별적인 실란과 실리케이트의 혼합물보다 항-부식성 코팅에 더 적합한 것으로 밝혀졌다. 실리케이트 용액에서 단량체 실란의 알칼리성 가수분해에 의해 얻어진 실란-변형된 실리케이트 화합물은, 예를 들면 물유리 (water glasses)에서, EP 2 216 371 A1의 교시에서와 같이, 알칼리 범위에서 적용된다. 산성, 콜로이드성 실리카 입자를 함유한 코팅은 산성 실리카 졸에서 실란 (silananes)의 산성 가수분해에 의해 얻어진다. DE 198 14 605 A1은 사용된 실리케이트 화합물에 따라 알칼리성 또는 산성 가수분해를

개시하고, KR 10 2005 005 9816 A는 강력한 산성 pH에서 실란 및 실리케이트의 가수분해 및 후속되는 덜 산성인 pH에서의 패시베이션 조성물의 조정을 개시한다. 그러나, 물유리의 경우, 산에서의 가수분해는 덜 산성인 pH로의 후속적인 조정이 이어지는 경우라도 가능하지 않은데, 왜냐하면 실리케이트가 응집할 것이기 때문이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 선행 기술로부터 공지된 대체물 중 어느 것도 실란-변형된 실리케이트 화합물의 잠재적인 항-부식 효과를 완전하게 탐색하지 못하였다. 그러므로, 실란-변형된 실리케이트 화합물을 사용하여 제조된 개선된 패시베이션 조성물 및 실란-변형된 실리케이트 화합물을 사용하기 위한 개선된 방법을 제시하는 것이 본 발명의 목적이다.

과제의 해결 수단

[0004] 산성 수용액에서, 알칼리 pH 범위에서 실란-변형된 실리케이트 화합물을 포함하는, 금속성 기판에 대한 발명에 따르는 패시베이션 조성물은, 적어도 하나의 실리케이트의 존재하에 8 이상의 pH에서 적어도 하나의 실란을 적어도 부분적으로 가수분해하거나 및/또는 축합한 후, 산을 첨가함으로써 7 이하의 pH로 조정함으로써 얻을 수 있다.

[0005] 발명에 따르면, 실란-변형된 실리케이트의 제조 방법은 실리케이트 화합물의 존재하에 실란을 적어도 부분적으로 가수분해하는 단계 및 가수분해된 실란을 실리케이트로 8 이상의 pH에서 적어도 부분적으로 축합함으로써 실란-변형된 실리케이트를 얻는 단계, 그런 다음 산을 첨가함으로써 7 이하의 pH로 조정하는 단계를 포함하는 단계들에 의해 수행된다.

[0006] 발명의 작동의 맥락에서, 알칼리성 가수분해에 의해 형성된 실란-변형된 실리케이트 화합물은 우수한 항-부식 효과를 가지는 것으로 밝혀졌다. 실란 또는 실록산은 알칼리성 매질에서 가수분해 및/또는 축합에 의해 실리케이트에 측쇄로서 공유적으로 결합된다. 용어 가수분해 및 축합이 또한 본 발명의 설명의 맥락에서 개별적으로 사용되는 경우에, 그것들은 각각 실란-변형된 실리케이트 화합물을 제조하는 동안 발생하는 모든 반응을 나타낸다. 그러나, 항-부식 효과는 만약 이들 알칼리성-가수분해된 실란-변형된 실리케이트 화합물을 가지는 패시베이션 조성물이 또한 알칼리성 pH에서 금속성 기판에 적용된다면 완전히 드러나지 않는다. 그러나, 만약 7 이하의 pH로의 발명에 따르는 산성화가 알칼리성 매질에서 부분적인 또는 완전한 가수분해 또는 축합을 따른다면, 알칼리성 매질에서 실란-변형된 실리케이트를 포함하는, 산성 수성 패시베이션 조성물의 추가의 개선된 항-부식 효과가 관찰된다.

[0007] 발명의 예상외의 효과는, 알칼리성 매질에서 실란 또는 실록산 또는 그것의 혼합물로 가수분해되었거나 축합된 물유리가 물유리의 침전 없이 7 이하의 pH로 산성화될 수 있다는 것이다. 이것은 특히 리튬 실리케이트 또는 리튬 폴리실리케이트를 사용할 때 및 리튬 실리케이트 또는 리튬 폴리실리케이트를 포함하는 물유리의 혼합물을 사용할 때 명백하다. 발명에 따라, 산과의 혼합물에서, 알칼리성 매질에서 실란의 가수분해 및/또는 축합에 의해 생성된 실란-변형된 실리케이트 화합물을 포함하는 패시베이션 조성물은 pH 7 이하의 pH 값, 전형적으로 최대 pH 6 또는 pH 5까지의 산성 pH 값에서 효과적인 항-부식 코팅으로서 사용될 수 있다. 2 내지 4의 pH 값은 바람직하게는 산성화에 대해 설정되고, 그것은 실란-변형된 실리케이트 화합물의 침전 또는 응집 없이 이루어지고 유지될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 본 발명에 따르는 산성 수성 패시베이션 조성물로 이루어진 개선된 부식 보호에 대한 가능한 이유로서, 발명에 따르는 산성 패시베이션 조성물이 기판의 금속 표면을 부식시키고, 그런 다음 기판의 표면으로부터 용해된 금속 이온이 패시베이션에 통합되는 것을 알 수 있다. 그런 금속 이온은 패시베이션 층에서, 예를 들면 GD-OES (백열광 방전 광방사 분광학)에 의해, 예컨대 아연, 철 및/또는 마그네슘 실리케이트의 형태로 검출 가능한 아연, 철 및/또는 마그네슘 이온에 의해 검출될 수 있다. 발명에 따르는 패시베이션 조성물의 산에 의해 영향을 받는, 기판의 금속 표면의 부식은 화학적으로 규정된 표면을 생성하고 산성 정화 단계로서 명백하게 인지될 수 있다. 또한, 금속 표면은 평평하고 패시베이션 층의 부착이 개선된다.

[0009] 유익한 효과는 이미 실리케이트의 존재하에 실란의 단지 부분적인 가수분해 또는 축합이 알칼리성 수용액에서 이루어질 때 나타난다. 그러나, 빈번하게, 실란-변형된 실리케이트 화합물을 형성하기 위한 실리케이트의 존재하에 실란의 가수분해 또는 축합은 알칼리성 상태에서 완전하게 수행된다. 실란 및 실리케이트의 알칼리성 수용

액에서의 부분적인 가수분해는, 만약 완전한 가수분해가 바람직하다면, 7 이하의 pH로의 산성화 후에 계속될 수 있다. 그러므로 발명은 실란-변형된 실리케이트 화합물이 패시베이션 조성물의 필요조건에 개별적으로 각각 적응될 수 있도록 변화-풍부한 방법 제어를 허용한다.

[0010] 7 이하의 pH, 즉 산성 pH 값으로 조정하는 것은 완전하게 또는 부분적으로 가수분해된 또는 축합된, 실란-변형된 실리케이트 화합물을 포함하는 알칼리성 수용액에 산을 첨가함으로써 발명에 따르는 패시베이션 조성물에 대해 수행된다. pH는 무기 또는 유기 산으로 또는 산들의 혼합물로 조정될 수 있다. 산을 첨가한 후의 pH는 바람직하게는 pH 2 내지 pH 5의 값으로 조정된다. 인을 함유한 산, 예컨대 2인산, 포스폰산 또는 다이포스폰산 또는 이들 산의 혼합물은 바람직하게 산성화를 위해 사용된다. 유익한 것은, 예를 들면 (1-하이드록시에탄-1,1-다이일)비스포스폰산, 2-포스포노부탄-1,2,4-트라이카르복실산, 아미노트라이메틸렌포스폰산, 에틸렌다이아민테트라메틸렌포스폰산, 헥사메틸렌다이아민테트라메틸렌포스폰산, 하이드록시에틸아미노다이메틸렌포스폰산, 2-포스포노부탄-1,2,3-트라이카르복실산, 비스헥사메틸렌트라이아민펜타메틸렌포스폰산, 다이에틸렌트라이아민펜타메틸렌포스폰산 또는 1-하이드록시에탄-(1,1-다이포스폰산) [HEDP], 그것들의 혼합물 또는 인산 또는 포스폰산과 그것들의 혼합물의 사용이다. 이들 산의 발명에 따르는 패시베이션 조성물에의 사용은 항-부식 효과에 대해 긍정적인 효과를 나타낸다. 다르게는, 또는 인-함유 산과의 혼합물에서, 무기산, 예컨대 질산 또는 황산이 사용될 수 있을 뿐 아니라, 유기산, 예컨대, 예를 들면 아세트산, 아크릴산, 옥살산, 시트르산, 푸마르산, 벤조산, 석신산, 말레산, 살리실산, 아미노살리실산, 니코틴산, 포름산, 말산, 타르타르산, 아스코르브산, 프로판산, 락트산 및 프탈산이 사용될 수 있다. 발명에 따르는 방법의 특히 유리한 구체예에 따르면, 산성화는 이 기판에 대한 최적의 pH에서 금속성 기판과 일직선으로 수행된다. 이런 물질-특이적 최적은 몇몇 배향 실험에 의해 측정될 수 있다.

[0011] 발명에 따르는 수성 산성 패시베이션 조성물을 제조하기 위하여, 리튬 폴리실리케이트를 사용하는 것이 특별히 언급된다. 만약 리튬 폴리실리케이트가 실란-변형된 실리케이트 화합물을 제조하기 위해 수용액에 사용된다면, 상기 pH 9 내지 pH 12의 알칼리성 pH가 추가의 개입 없이 설정되며, 그것은 알칼리성 매질에서 완전한 또는 부분적인 가수분해가 쉽게 이루어지기에 충분하다. 그러나, 나트륨, NH_4 및/또는 칼륨 실리케이트와 같은 물유리가 또한 그 자체로 또는 서로와의 혼합물로, 특히 리튬 폴리실리케이트와의 혼합물로, 발명에 따르는 방법에 대해 및 발명에 따르는 패시베이션 조성물을 제조하기 위해 사용되기에 적합하다.

[0012] 패시베이션 조성물에 사용되는 발명에 따르는 실란-변형된 실리케이트 화합물을 제조하기 위하여, 에폭시-기능성, 페녹시-기능성, 비닐-기능성 또는 아미노-기능성 실란을 사용하는 것이 유리하다. 특히, 알킬알콕시실란, 이 경우 모노-, 다이- 또는 트라이알킬알콕시실란이 개별적으로 또는 실리케이트와 조합된 혼합물로서 항-부식 코팅을 형성하기에 적합하다. 특히 적어도 하나의 Si-C 결합, 즉 규소 원자와 탄소 원자 사이의 결합을 가지는 실란을 사용하는 것이 언급된다. 다양한 실란은 서로와의 혼합물로 사용될 수 있다. 특히 적합한 실란은 메타크릴옥시메틸트라이메톡시실란, 메타크릴옥시메틸트라이에톡시실란, 3-아미노프로필메틸다이메톡시실란, 3-아미노프로필트라이에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸다이메톡시실란 및 3-메르캅토프로필트라이메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트라이메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트라이메톡시실란, N-사이클로헥실-3-아미노프로필트라이메톡시실란, N-사이클로헥실아미노메틸트라이에톡시실란, 3-아미노프로필트라이에톡시실란, 3-(2-아미노메틸아미노)프로필트라이에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸다이메톡시실란, 3-아미노프로필트라이메톡시실란, 3-우레이도프로필트라이메톡시실란, 비닐트라이메톡시실란, 비닐다이메톡시메틸실란, 비닐트라이에톡시실란, 비닐트라이아세톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트라이메톡시실란, (메타크릴옥시메틸)메틸다이메톡시실란, 메타크릴옥시메틸트라이메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트라이아세톡시실란, N-메틸[3-(트라이메톡시실릴)프로필] 카바메이트, N-트라이메톡시실릴메틸-O-메틸카바메이트, N-다이메톡시(메틸)실릴메틸-O-메틸카바메이트, 트리스[3-(트라이메톡시실릴)프로필] 아이소시아누레이트, 3-글리시독시프로필트라이메톡시실란, 3-글리시독시프로필트라이에톡시실란, 메틸트라이메톡시실란, 메틸트라이에톡시실란, 다이메틸다이메톡시실란, 다이메틸다이에톡시실란, 트라이메틸에톡시실란, 아이소옥틸트라이메톡시실란, 아이소옥틸트라이에톡시실란, 헥사데실트라이메톡시실란, (사이클로헥실)메틸다이메톡시실란, 다이사이클로펜틸다이메톡시실란, 페닐트라이에톡시실란, 트라이아세톡시에틸실란, 1,2-비스(트라이에톡시실릴)에탄이다.

[0013] 실란은 개별적으로 또는 다른 실란과의 혼합물로 사용된다. 실란을 단량체로서 사용하는 것을 언급할 수 있지만, 올리고머, 즉 실록산이 또한 사용될 수 있고 또는 실리케이트 또는 실리케이트의 혼합물의 존재하에 실란과 실록산의 혼합물이 가수분해되거나 및/또는 축합될 수 있다. 본 발명의 맥락에서, 만약 실란-변형된 실리케이트가 언급되거나 기술된다면, 따라서 실록산-변형된 실리케이트의 사용 또한 언제나 의도되고 포함된다. 수

성 패시베이션 조성물에서 및 금속성 기판 상의 건조된 코팅으로서, 실란-변형된 또는 실록산-변형된 실리케이트는 통상적인 분석 방법으로, 전형적으로 예를 들면 이온 크로마토그래피, 겔 여과 크로마토그래피, 적외선 분광분석, 질량 분광분석에 의해 또는 NMR 분광분석에 의해 검출 가능하다. 특히, 실란-변형된 실리케이트 염기 골격의 공유 Si-O-Si-R 결합 (Si: 규소, O: 산소, R = 수소 또는 유기 라디칼)이 검출된다.

[0014] 대체 구체예에 따르면, 실란-변형된 실리케이트는 또한 알칼리성 pH 범위에서 반응성 유기 측면 기에 의해 서로에 교차결합된 실란을 가지는 올리고머 또는 중합체가 사용되는 방식으로 가수분해 또는 축합에 의해 제조될 수 있다. 실리케이트를 변형시키기 위해 사용된 이들 올리고머 또는 중합체는 1 내지 3개의 반응성 유기 측면 기, 바람직하게는 단지 하나의 반응성 측면 기를 포함한다. 또한, 실란으로부터 형성된 이들 올리고머 또는 중합체는 다른 측면 기, 바람직하게는 알콕시 또는 실란올 기를 가진다. 측면 기의 바람직한 반응성 기는 에폭시, 아민, 아크릴레이트, 아이소시아네이트, 알코올, 산 또는 에스테르 기를 포함하는 군으로부터 선택된다. 측면 사슬에 반응성 기를 가지는 실란으로 구성된 올리고머 또는 중합체의 혼합물은 상기 언급된 것들과 상이하고 또한 사용될 수 있다. 교차결합은 또한 이중 및 삼중 결합이 존재하는 경우 측면 기에 의해 수행될 수 있다. 만약 실리케이트가 실란을 기반으로 한 올리고머 또는 중합체로 변형되는 것으로 의도된 것이라면, 먼저 실란의 가수분해 또는 축합에 의하여 올리고머 또는 중합체를 제조하고 계속해서 실리케이트, 바람직하게는 리튬 폴리실리케이트의 존재하에 실란-변형된 실리케이트를 제조하기 위해 알칼리성 가수분해 또는 축합을 제조하는 것이 권장된다.

[0015] 상기에서 기술된 것과 같이 제1 단계에서 실란-변형된 실리케이트가 제2 단계에서 예를 들면 테트라알콕시실란, 테트라메톡시실란과의 추가의 반응에 의해 추가로 변형되는 것이 발명의 별개의 유리한 구체예로서 간주될 수 있다. 이미 실란-변형된 실리케이트의 추가의 변형은, 예를 들면 다음의 효과 중 하나 이상을 이루기 위해 수행된다: 분자량이 증가되고, 교차결합 밀도가 증가되며 및/또는 반응성이 증가된다. 테트라알콕시실란을 사용한 후속되는 가수분해는 실란 변형의 제1 단계의 맥락에서 본원에서 기술된 것과 동일한 조건하에서 일어난다.

[0016] 실란 및 실리케이트는 다음의 비율로 수용액에서 사용된다: 실란 또는 실록산은 가수분해 및/또는 축합에 대해 사용된 실리케이트 및 실란의 총 양을 기준으로, 1 중량% 내지 99 중량%의 양으로 사용될 수 있다. 그러나, 단지 소량, 예를 들면 20 중량% 까지의 양을 가지는 실란-변형된 실리케이트 화합물은 이미 상당히 개선된 부식 보호를 나타낸다. 특히 적합한 것은 실란의 비율이 20 중량% 이상, 바람직하게는 40 중량% 내지 60 중량%인 실란-변형된 실리케이트이다. 실란-변형된 실리케이트의 제조에서, 실란 및 실리케이트는 각각 0.1:1 내지 2.5:1, 바람직하게는 0.4 내지 1:1의 중량 비율로 유리하게 사용된다. 이 경우, 실란은 단일 화합물로서 또는 실란들의 화합물로서 사용될 수 있고, 실리케이트에도 동일하게 적용되며, 리튬 실리케이트의 사용이 바람직하고, 둘 다 개별적으로 및 실리케이트 혼합물로 사용될 수 있다. 발명에 따르는 방법에 의해 생성된 패시베이션 조성물의 고체 함량은 1% 내지 70%이다. 고체 함량은 유리하게는 1% 내지 50%이고, 2% 내지 40%가 특히 유리하다.

[0017] 8 이상의 pH에서 수용액에서 실리케이트 및 실란 또는 실록산의 조합된 가수분해 및 축합에 의하여 먼저 실란-변형된 또는 실록산-변형된 실리케이트가 형성된다. 가수분해는 7 이하의 pH로 산성화된 후에 선택적으로 지속될 수 있다. 두 번째로, 설비에서 알칼리성 및 선택적으로 산성 가수분해에 의해 이탈된 알코올이 제거되어, 휘발성 유기 화합물이 적거나 (VOC-빈약) 휘발성 유기 화합물이 없는 (VOC-없음) 수성 산성 조성물이 제공될 수 있다. 가수분해에 의해 이탈된 알코올은, 예를 들어, 한외막 여과 또는 역 삼투에 의해서뿐 아니라 증류에 의해, 예를 들면 진공 증류에 의해 제거될 수 있다. 금속성 기판을 패시베이팅하기 위해 발명에 따르는 전형적인 수성 알칼리성 또는 산성화된 조성물은 최대 1 중량%의 알코올, 바람직하게는 최대 0.3 중량%의 알코올을 포함한다. 알코올의 제거는 또한 실란 및 실리케이트를 가진 실란의 가수분해 또는 축합 반응을 촉진한다.

[0018] 알칼리성 매질에서의 가수분해 및 축합은 보통 다음의 조건하에서 진행된다: 가수분해 및 축합은 실온에서, 통상적으로 여러 시간, 최대 12시간까지에 걸쳐, 실란 또는 실란 혼합물이 일정하게 교반되면서 실리케이트에 느리게 첨가됨으로써 일어난다. 첨가가 완료된 후, 혼합물은 유리하게 추가의 기간 동안 교반된다. 변환은 1 내지 48시간에 걸쳐 수행될 수 있다. 가수분해 또는 축합의 완료 후 추가의 교반은 또한 적어도 1시간에 걸쳐 이루어지지만, 또한 24시간까지 지속되어 예를 들면 적용 특성을 개선시킬 수 있다.

[0019] 산성화는 일반적으로 실온에서 또한 수행된다. 산 또는 산 혼합물은 완전하게 또는 부분적으로 가수분해된 및/또는 축합된 실리케이트-실란 혼합물에 일정하게 교반되면서 느리게 첨가된다; 산성화는 또한 1 내지 10시간 동안 일어날 수 있다. 이 경우, pH는 계속해서 모니터링되고 원하는 pH에 도달될 때 첨가는 종결된다. 산성화 후에도, 교반은 유익하게는 추가로 1 내지 24시간 동안 계속되어 적용 특성을 개선시킨다.

[0020] 다르게는, 알칼리성 실란-실리케이트 가수분해물을 최대 6개월까지, 유익하게는 최대 3개월까지 보관하고, 그

후에 산성화하는 것이 가능하다. 그러므로 산성화된, 완전하게 또는 부분적으로 알칼리성 가수분해된 또는 축합된 실란-변형된 실리케이트의 제조를, 품질을 떨어뜨리지 않으면서 산성화가 시간 오프셋으로 수행될 수 있을 정도로 분리시키는 것이 가능하다. 3 또는 6개월의 보관 시간 후 및 후속되는 산성화시에, 우수한 항-부식 특성을 가지는 가수분해물 또는 축합물이 또한 얻어진다.

[0021] 발명의 유익한 발달에 따라, 패시베이션 조성물은 하나 이상의 티타네이트 및/또는 지르코네이트 화합물을 포함한다. 티타네이트 및/또는 지르코네이트 화합물은 실리케이트의 존재하에 또는 실란과 티타네이트 및/또는 지르코네이트 화합물 사이에서의 반응에서만 사전에 실란으로 가수분해되거나 축합될 수 있다. 만약 티타네이트 및/또는 지르코네이트 화합물이 사전에 실란 또는 실록산으로 완전하게 또는 부분적으로 가수분해되거나 축합된다면, 이것은 예를 들면 US 5,849,110에서 개시된 것과 같이 수행될 수 있다. 만약 티타네이트 및/또는 지르코네이트 화합물이 실리케이트의 존재하에 첨가된다면, 이것은 이미 알칼리성 가수분해에서 또는 단지 산성화 후에만 시행될 수 있다. 티타네이트 및/또는 지르코네이트 화합물은 실란-변형된 실리케이트 기본 골격에 나중에 그것이 첨가되는 것보다 덜한 정도로 포함된다; 그러므로 포함은 티타네이트 및/또는 지르코네이트 화합물이 실란-변형된 실리케이트 화합물의 산성화 후에만 첨가될 때, 특히 가수분해 또는 축합이 이 시점에서 거의 완료되는 경우에 가장 낮다. 그럼에도 불구하고, 항-부식 효과의 개선은 티타네이트 또는 지르코네이트 또는 티타네이트 및/또는 지르코네이트의 혼합물의 나중의 첨가로도 관찰될 수 있다. 티타네이트 및/또는 지르코네이트는 빈번하게 나노입자의 형태로 존재한다.

[0022] 만약 티타네이트 및/또는 지르코네이트 화합물이 실리케이트에 실란과 동시에 첨가된다면, 티타네이트 및/또는 지르코네이트 화합물과 실리케이트 사이의 공유 결합의 형성이 또한 가능하며, 그것은 실란과 실리케이트 사이의 공유 결합과 비교할만하다. 실리케이트에 결합되어 있는 실란 기에 대한 공유 결합이 또한 가능하며, 발명의 범주 내에서 바람직하다. 그러므로 그 결과의 중합체는 단순화게 표시하면, 측면-사슬에 구조 엘레먼트 "물유리-Si-O-Ti-R" 또는 "물유리-Si-O-Zr-R"을 가지며, 여기서 동일한 문자는 상기 나타낸 것과 동일한 의미를 가지고, Ti는 티타늄이며 Zr은 지르코늄이다.

[0023] 특히 적합한 티타네이트 및 지르코네이트는 모노알킬트라이알콕시 티타네이트, 다이알킬다이알콕시 티타네이트, 트라이알킬모노알콕시 티타네이트 및 테트라알콕시 티타네이트, 예컨대 테트라-n-부틸 티타네이트, 티타늄 트라이아이소스테아로일아이소프로폭시드, 아이소프로필 트라이올레일 티타네이트, 아이소프로필 다이메타크릴 아이소스테아로일 티타네이트, 티타늄 트리스(도데실벤젠설포네이트)아이소프로폭시드, 티타늄 트리스(다이옥틸포스페이토)아이소프로폭시드, 티타늄 트라이메타크릴레이트 메톡시에톡시에톡시드, 트리스(아크릴레이토-O)(프로판-2-올레이토)티타늄, 티타늄, 비스[2-[(2-아미노에틸)아미노-kN]에탄올레이토-kO][2-[(2-아미노에틸)아미노]에탄올레이토-kO](2-프로판올레이토), 비스(다이옥틸포스페이토-O")[에탄-1,2-다이올레이토(2-)-O,O']티타늄 및 다이(다이옥틸피로포스페이토) 에틸렌 티타네이트이다. 티타늄 및/또는 지르코늄 화합물은 또한 패시베이션 조성물을 제조하기 위하여 복합체 또는 염의 형태로 첨가될 수 있다.

[0024] 이 목적을 위하여, 티타늄 화합물, 지르코늄 화합물 또는 티타늄, 지르코늄 또는 티타네이트 및 지르코늄 화합물의 혼합물이 실란과 실온에서 혼합된다. 이 경우에, 각각 개별적으로 또는 혼합물로서 사용되는 티타네이트 및/또는 지르코네이트를 포함하여, 티타늄 및/또는 지르코늄 화합물의 비율은, 실란 및 티타늄 및 지르코늄 화합물의 총 양을 기준으로, 0.01 중량% 내지 50 중량%이다. 계속해서, 리튬 폴리실리케이트 또는 다른 실리케이트 또는 실리케이트의 혼합물 중의 이 혼합물 (전형적으로: 실란, 티타네이트, 지르코네이트)은 교반되면서 한 방울씩 (dropwise) 첨가되고, 추가의 기간 동안 교반되며 계속해서 산성화된다. 다르게는, 티타늄 또는 지르코늄 화합물, 전형적으로 티타네이트, 지르코네이트 또는 이들 첨가물의 혼합물은 산성화 후에 실온에서 첨가될 수 있다. 이 경우, 혼합물은 마찬가지로 교반되면서 한 방울씩 첨가되고 그런 다음 추가로 1 내지 24시간 동안 교반이 계속된다.

[0025] 실란, 실란 및 티타네이트 및/또는 지르코네이트의 혼합물, 및 또한 실리케이트들의 혼합물을 사용하는 발명에 따르는 방법의 성능은, 무엇보다도, 금속성 기판 상에서 생성되는 패시베이션 층의 교차결합 밀도를 조정하기 위해 사용될 수 있다. 예를 들어 패시베이션 조성물의 고체 함량에 의해 영향을 받을 수 있는 패시베이션 층의 교차결합 밀도 및 그것의 두께는 금속성 기판에 적용되고 건조되는 패시베이션의 부식 특성에 영향을 미친다. 더 높은 교차결합된 필름이 또한 더 낮은 필름 두께를 가지는 양호한 부식 보호를 제공할 수 있다. 또한, 패시베이션의 금속성 기판에의 부착은, 특히 패시베이션의 금속성 기판의 표면의 OH 기에 대한 공유 결합에 의해 개선된다. 금속성 기판의 표면에 대한 개선된 부착은 아마도 티타네이트 및/또는 지르코네이트의 첨가에 의해 지지된다.

[0026] 발명에 따라 제조된 실란-변형된 실리케이트 화합물은 금속성 기판에 적용되는 산성 수성 패시베이션 조성물을 제조하기 위해 사용된다. 그러므로 액체 패시베이션 조성물은 초기에 물, 산 및 실란-변형된 실리케이트 화합물을 포함한다. 그러나, 그것은 또한 예를 들어 적용된 코팅의 보관 안정성, 처리 특성 또는 항-부식 효과를 개선시키는 첨가제를 함유할 수 있다.

[0027] 이들 첨가제는 알칼리성 가수분해 동안과 산성화 동안 또는 후에 첨가될 수 있다. 특히 산성화 후의 첨가제의 첨가가 언급된다. 전형적인 첨가제는 촉매, 습윤제, 부식 억제제, 안정화제 및 소포제이다. 개별적인 첨가제들이 발명에 따르는 조성물에서의 효과에 대해 아래에서 보다 상세하게 설명된다:

[0028] 금속 스트론튬, 몰리브덴, 바나듐, 티타늄, 지르코늄, 망간 및/또는 텅스텐의 금속-산소 화합물이 수성 산성 패시베이션 조성물에서 부식 억제제로서 유익하게 사용된다. 수성 산성 조성물에 다음 성분들 중 하나 이상을 사용하는 것이 언급된다: 상기 언급된 금속들의 염 또는 산화물, 바나데이트, 몰리브데이트, 티타네이트, 지르코네이트, 망가네이트, 스트론튬의 염 및 산화물 및 그것들의 중축합물, 특히 칼륨 오르토바나데이트, 칼륨 메타바나데이트, 나트륨 오르토바나데이트, 나트륨 메타바나데이트, 나트륨 텅스테이트, 나트륨 파라텅스테이트, 바나딜 설페이트 및 바나듐 펜트옥사이드, 및 또한 나트륨 몰리브데이트 및 칼륨 몰리브데이트. 패시베이션을 위해 수성 산성 조성물에서 분리되고 그로써 몰리브덴, 바나듐 및/또는 텅스텐 이온을 방출시키는 금속 몰리브덴, 바나듐 및/또는 텅스텐의 화합물들이 발명에 따라 사용된다. 몰리브덴, 바나듐 및 텅스텐 이온은 금속성 기판에 적용된 코팅에 포함되고 코팅의 매우 양호한 부식 보호를 제공하는 효과를 나타낸다.

[0029] 금속성 기판의 패시베이션을 위한 바람직한 대체 조성물에 따르면, 인산 또는 인산의 혼합물이 표면-활성 물질로서 사용된다. 특히 유기 포스폰산, 예를 들면 (1-하이드록시에탄-1,1-다이일)비포스폰산, 2-포스포노부탄-1,2,4-트라이카르복실산, 아미노트라이메틸렌포스폰산, 에틸렌다이아민테트라메틸렌포스폰산, 헥사메틸렌다이아민테트라메틸렌포스폰산, 하이드록시에틸아미노다이메틸렌포스폰산, 2-포스포노부탄-1,2,3-트라이카르복실산, 비스헥사메틸렌트라이아민펜타메틸렌포스폰산 또는 다이에틸렌트라이아민펜타메틸렌포스폰산 또는 그것들의 혼합물을 사용하는 것이 언급된다.

[0030] 포스폰산의 염의 사용 또한 발명의 맥락에서 유익한 것으로 증명될 수 있다. 특히 적합한 것은 아래에 열거된 포스포네이트들로, 그것들은 각각 개별적으로 또는 달리 혼합물로 사용된다: 4나트륨 (1-하이드록시에탄-1,1-다이일)비포스포네이트, 3나트륨 (1-하이드록시에탄-1,1-다이일)비포스포네이트, 5나트륨 에틸렌다이아민테트라메틸렌 포스포네이트 또는 7나트륨 다이에틸렌트라이아민펜타메틸렌 포스포네이트. 이들 염은 수성, 산성 패시베이션 조성물에서 분해되어서, 포스포네이트가 표면-활성 물질로서 활용될 수 있다. 포스폰산 및 그것의 유도체는 또한 산성 수성 조성물에서 바나듐 및 텅스텐 화합물과 함께 유익하게 사용될 수 있다. 여기서, 표면-활성 물질로서의 포스폰산 또는 포스포네이트의 사용은 성공적인 것으로 증명되었다.

[0031] 포스포네이트의 첨가는 보다 빠른 산성화 또는 적은 산을 사용하는 산성화를 허용한다. 특히, 포스포네이트와 인산의 조합은 양호한 부식 특성을 가지는 패시베이션 조성물의 제조에 적합한 것으로 증명된다.

[0032] 발명에 따르는 방법의 맥락에서, 만약 금속성 물질에 대한 산성 수성 패시베이션 조성물이 이가, 삼가 또는 사가 금속 이온을 포함하는 군의 하나 이상의 원소 또는 화합물을 가진다면 바람직하다. 발명의 유익한 대체 구체예에 따르면, 상기 기술된 조성물의 실란-변형된 실리케이트와 이가, 삼가 또는 사가 금속 양이온 또는 그런 금속 양이온의 혼합물을 가지는 패시베이션 조성물이 제공된다. 칼슘, 마그네슘, 아연, 망간, 코발트, 니켈, 크롬, 알루미늄, 스트론튬, 바륨, 갈륨, 인듐, 게르마늄, 주석, 납, As, Sb, 비스무스, 셀레늄, 텔루륨, 티타늄, 바나듐, 세륨, 란타늄, 지르코늄, 몰리브덴, 스칸듐, 이트륨, 탄탈륨, 철, 구리, 카드뮴 및 텅스텐의 양이온 또는 이들 금속 양이온의 혼합물을 사용하는 것이 언급될 수 있다. 특히 바람직한 것은 삼가 양이온으로서의 알루미늄 및 철과, 이가 양이온으로서의 마그네슘, 아연 및 망간이다. 금속 양이온은 또한 패시베이션 조성물에 산의 염으로서, 바람직하게는 산성화에 사용된 산의 염으로서 도입될 수 있다. 전형적으로, 예를 들어 인산에서 금속을 녹임으로써 얻어진 포스포네이트 또는 비포스포네이트가 사용될 수 있다. 상기 언급된 원소들의 염이 사용될 때 바람직한 음이온은 포스페이트 또는 포스포네이트 외에, 아세테이트, 클로라이드, 니트레이트, 설페이트 및 카보네이트이다. 이들 원소 또는 그것의 화합물, 바람직하게는 그것의 염 및 산화물을 첨가함으로써, 발명에 따르는 패시베이션의 항부식 특성에 대한 추가의 개선이 이루어진다.

[0033] 이가, 삼가 또는 사가 금속 이온을 가지는 물유리가 첨가될 때 실리케이트가 침전하기 때문에, 그리고 금속 수산화물 또는 금속 산화물이 이 혼합물로부터 동시에 침전하기 때문에, 실란-변형된 실리케이트를 포함하는 산성화된 패시베이션 조성물이 이가 및 삼가 금속 양이온에 대한 양호한 분해 용량을 가지는 것은 기술분야의 통상

의 지식을 가진 사람들에게는 놀라운 일이다.

[0034] 발명에 따르는 금속성 기판에 대한 수성 산성 패시베이션 조성물은 일반적으로 모든 금속성 표면 또는 기판에 적합하지만, 특히 강 (steel), 철, 알루미늄 또는 아연의 표면을 가진 제작품에 잘 맞고, 또한 특히 표면에 금속 알루미늄 및 아연 중 하나 또는 둘 다와 추가의 금속과의 합금이 장착되어 있는 제작품에 적합하다. 전형적으로 적합한 것은, 예를 들면, 아연-알루미늄 합금, 추가의 금속, 예컨대 예를 들면 철 또는 마그네슘과의, 예를 들면 아연-철 합금과의 알루미늄 합금 또는 아연 합금이고, 그것들은 모두 항-부식 코팅이 장착될 수 있다. 적용된 금속 또는 합금의 코팅의 층 두께는 5 μm 내지 100 μm이다. 기판에 적용된 금속 합금은 별개의 층으로서 나타난다. 상기에서 기술된 것과 같이, 금속 이온은 발명에 따르는 산성 패시베이션에 의해 패시베이션 층에 통합되고, 예를 들면 Zn/Fe 실리케이트로서 검출될 수 있다. 실란-변형된 실리케이트 화합물을 포함하는 수성 산성 패시베이션 조성물에 대한 전형적인 용도는 전기분해적으로 아연도금된 조각 상품 또는 벌크 상품, 특히 스크류 및 펀칭된 벤트 부품, 및 코일 코팅의 패시베이션, 즉 스트립 강의 패시베이션이다.

[0035] 발명에 따르는 패시베이션 조성물은 단일 코팅으로서 금속성 기판에 적용될 수 있다. 그러나, 이 패시베이션 조성물은 또한 추가의 코팅 조성물과 함께 적용될 수 있고, 예를 들면 본 발명에 따르는 산성 패시베이션은 알칼리성 패시베이션으로 코팅될 수 있다.

[0036] 실란-변형된 실리케이트를 제조하기 위한 발명에 따르는 방법의 상세한 내용은 아래에서 작업 실시예를 참조로 더욱 상세하게 설명된다.

[0037] 본 발명의 맥락에서, 다르게 기술되지 않는 한, 성분들의 양 또는 비율은 언제나 100% 물질 및 표 1에 열거된 총 조성물을 기준으로 한다.

[0038] 표 1은, 좌측 칼럼에서, 물 외에 먼저 작업 실시예와 함께 사용된 실란을 나타내고, 그 아래의 줄에 알칼리성 축합 및 가수분해를 수행하기 위해 사용된 특히 적합한 실리케이트들을 열거한다. 그런 다음 그 아래 라인들에, 완전히 또는 부분적으로 알칼리성-가수분해된 실란 또는 실록산 및 실란-변형된 실리케이트를 산성화하기 위해 사용된 다양한 유기 및 무기 산들이 이어진다. 마지막으로, 표면-활성 시스템으로서 사용된 포스폰산들이 열거된다. 두 경우에, 나트륨 퍼망가네이트가 사용된다.

[0039] 표의 끝에는, 개별적인 실험에서 사용된 부식 억제제, 이 경우 바나데이트, 바나딜 설페이트, 텅스테이트 및 몰리브데이트가 열거되어 있다.

[0040] 표 1에 열거된 산성화된, 알칼리성-가수분해된 및 축합된 실란-변형된 실리케이트의 제조를 위해, 각각의 경우에 모든 방법 단계들이 실온에서 수행되었음이 주지되어야 한다. 실리케이트 성분, 즉 개별적인 실리케이트 또는 실리케이트들의 혼합물은 초기에 대전되었다. 실리케이트 성분의 조성에 따라 9 내지 12의 pH 값, 즉 알칼리성 pH가 수립되었다. 선택적으로 티타네이트 또는 지르코네이트가 첨가되어 있는 실란 성분, 즉 개별적인 실란 또는 실란의 혼합물이 교반과 함께 한 방울씩 첨가되었다. 실란 성분은 각각의 경우에 3시간의 기간에 걸쳐 한 방울씩 첨가되었다; 실란 성분의 한 방울씩의 첨가가 완료된 후에, 혼합물은 다시 추가로 3시간 동안 교반된다. 방출된 알코올은 증류에 의해 제거되어서 가수분해물은 0.3 중량% 미만의 알코올 함량을 가진다. 이 방법 단계의 끝에서, 실란 성분은 대부분 가수분해되고 실리케이트로 축합되지만, 여전히 산성 환경에서의 일부의 약간의 가수분해가 알칼리성 가수분해와 비교하여 가능하다는 것이 배제될 수 없다. 항-부식 특성을 가지는 패시베이션 조성물의 제조를 위해, 가수분해가 알칼리성 상태에서 완전하게 진행될 필요는 없는 것으로 밝혀졌다. 또한 가수분해를 알칼리성 상태에서 단지 부분적으로, 예를 들어 절반 또는 2/3 수행한 후에 산성 환경에서 가수분해를 완료하는 것도 가능하다.

[0041] 그런 다음 산 성분이 이 알칼리성 가수분해물에 첨가되고, 다시 3시간의 기간에 걸쳐 교반된다. pH는 산 또는 산의 혼합물을 첨가함으로써 4 이하로 설정하는 것이 바람직하다. 최대 4의 원하는 pH에 도달한 후에, 혼합물은 추가로 3시간 동안 교반된다. 후속적인 산성화 없이 사용된 알칼리성 가수분해에 의해 제조된 실란-변형된 실리케이트를 사용한 참조 실험, 및 산성 가수분해 및 축합에 의해 얻어진 실란-변형된 실리케이트를 사용한 참조 실험은 실온에서 가수분해에 의해 동일한 방식으로 얻어졌다.

[0042] 이 제조 과정의 결과로서 얻어진 패시베이션 조성물 및 또한 참조 조성물은 각각의 경우에 고온-침지 아연도금된 강 플레이트 (DC 54 Z 100) 상에 나이프-코팅되고 DIN EN ISO 9227에 따라 염 분무시험이 수행되고, 처음에 백청이 형성되는지 평가되었다. 시험당 10개의 시트를 각각 코팅하였다; 표 1 내지 3에 기록된 결과들은 평균 값이다. 고온 침지 아연도금된 강 시트는 알칼리성 탈지에 의해 정화된 후, 산으로 세정되고 그런 다음 탈이온수로 세정된 후에 패시베이션 조성물이 적용된다. 평가에서, 실험의 평가는 알칼리성-가수분해된 실란-실리케이

트 축합물을 사용한 참조 시험 "참조 1"을 기준으로 한다. "참조 1"로 코팅된 시트는 48시간의 백청에 대한 저항을 나타냈다. 24시간 내지 48시간의 백청 저항을 나타낸 시험 결과들을 만족할만한 결과 (0)로 등급을 매겼고, 48시간 이상에서 72시간까지의 백청 저항을 나타낸 시험 결과들은 양호한 결과 (+)로서 등급을 매겼으며 72시간 이상의 백청 저항을 나타낸 시험 결과들은 우수한 (++) 것으로 등급을 매겼다.

[0043] 알칼리성 가수분해에 대해, 실란 성분은 실리케이트 성분에 대해 0.16:1 내지 2.1:1의 비율로 사용되었다. 최상의 부식 보호 결과는 실란 성분의 실리케이트 성분에 대한 중량 비율이 0.4:1 내지 1:1로 조정되었을 때 이루어졌다.

[0044] 표 1에 표시된 실험들을 수행하기 위하여, 부식 억제제는 알칼리성 가수분해 동안 개별적으로 또는 혼합물로, 총 조성물을 기준으로 0.1 중량% 내지 5 중량%의 양으로 첨가되었다. 그러나, 그것들은 또한 산성화 동안 또는 후에만 동등한 효과로 첨가될 수 있다.

[0045] 표면-활성 물질은 산성화 동안 총 조성물을 기준으로, 0.1 중량% 내지 2 중량%의 양으로 첨가된다.

[0046] 이 방법으로 제조된 실란-변형된 실리케이트는 아연도금된 철 시트 위에 나이프-코팅에 의해 적용되었다. 아연도금된 철 시트상에서 검출될 수 있는 건조층은 다른 표시가 없는 한, 대략 150 nm의 층 두께를 가진다.

[0047] 발명에 따르는 방법을 실행한 실험 1 내지 30에 추가하여, 실란의 알칼리성 가수분해 및 실리케이트로의 축합은 참조 실험으로서 후속되는 산성화 없이 수행되었다. 그렇게 얻어진 실란-변형된 실리케이트는 또한 용융 형태로 아연도금된 철 시트에 적용되었고, 발명에 따라 제조된 실란-변형된 실리케이트로 코팅된 아연도금된 철 시트는 선행 기술에 따르는 결과와 비교되었다. 적어도 동등한 결과, 그러나 우선적으로 유의미하게 개선된, 어떤 경우에는 우수한 항-부식 보호 값이 발명에 따르는 알칼리성-가수분해된 및 축합된 및 산성화된 실란-변형된 실리케이트에 의해 이루어진 것으로 밝혀졌다.

[0048] 실란 성분 및 실리케이트 성분은 광범위한 비율 내에서 서로에 관련하여 사용도는 것이 국한되지 않을 수 있다. 실란-변형된 실리케이트의 패시베이션 조성물을 제조하기 위해 사용된 실란 및 실리케이트 성분의 비율은 또한 매우 넓은 한계 내에서 달라질 수 있고, 그로써 광범위한 적용 필요조건에 대해 조정될 수 있다. 저 비율의 실란 및 실리케이트 성분을 사용하는 실험 (실험 16 내지 18)이 부식 억제제를 사용하지 않았음에도 우수한 부식 보호 결과를 제공한 것은 가치있다. 실험 16 내지 18에 따라 제조된 패시베이션 조성물을 사용하여, 특히 예를 들어 150 nm 미만의 얇은 코팅이 제조될 수 있다. 특히 실란 및 실리케이트 성분의 단지 작은 비율을 가지는 - 그로써 5% 미만의 낮은 고체 함량을 가지는 - 제형은, 예컨대 실험 13 및 21을 실험 16 내지 18과 비교할 때 산성화를 위한 포스폰산의 사용의 유익한 효과를 나타낸다.

[0049] 만약 더 높은 층 두께를 가지는 코팅이 바람직하다면, 총 조성물 중의 실란과 실리케이트의 비율은 99%까지 증가될 수 있다. 실험 번호 28은 각각 30 중량%의 실란 및 실리케이트 성분의 비율에 대해 만족할만한 부식 보호 결과를 나타낸다.

[0050] 매우 양호한 부식 보호 결과는 총 조성물 중의 실란 및 실리케이트 성분의 비율이 20 중량% 내지 40 중량%, 특히 30 중량% 내지 35 중량%인 때 (예컨대 실험 6, 7, 10, 12)에 이루어진다. 발명에 따르는 방법에 의해 얻어진 패시베이션 조성물의 고체 함량은 바람직하게는 3% 내지 66%이고, 특히 3.1% 내지 36%인 것이 유익하다.

[0051] 사용된 실리케이트와 관련하여, 리튬 폴리실리케이트가 예를 들면 나트륨 물유리 단독과 달리, 일반적으로 양호하고 우수한 부식 보호 결과를 생성하는 것이 주지되어야 한다.

[0052] 사용된 산 중에서, 유기 산이 원칙적으로 무기 산만큼 적합하다. 그러나, 특히 양호한 내지 우수한 부식 보호 결과는 인 함유물 및/또는 포스폰산이 첨가될 때 이루어진다. 이 목적을 위해, 부식 억제제로서 언급된 포스폰산 또는 포스포네이트가 또한 알칼리성-가수분해된 실란-변형된 실리케이트를 산성화하는 데 적합하고 심지어 만족할만한 부식 보호 결과를 이루기 위해 0.1 중량% 및 1 중량%의 적은 양으로도 적합한 것 (이런 관점에서 예컨대 실험 3, 7, 15 및 20 참조)이 주지되어야 한다. 이것은 포스포네이트가 종종 포스포네이트의 첨가 후에 pH가 낮아지는 것을 유도하는 산성 잔류 기능성을 가지고 있다는 사실에 의한 것이다.

표 1

[0053] 9 내지 11의 pH에서 알칼리성 가수분해 및 pH 4로의 후속되는 산성화에 의해 얻어진 실란-변형된 실리케이트를 제조하기 위한 제형들

(고체) 비율 성분/변이체	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
물	48	53	59	54	65	61	64	72	75	68
실란 성분										
메타크릴옥시메틸트라이에톡시 실란					10					
N-[3-(트라이메톡시실릴)프로필] 에틸렌다이아민						5			7	15
3-아미노프로필트라이에톡시실란		25								
비닐트라이에톡시실란	30								2	
비닐트라이메톡시실란				23						
메틸트라이메톡시실란						1				
3-메르캅토프로필트라이메톡시 실란								7		
CoatOSil MP 200			10							
3-글리시딜옥시프로필트라이메톡시실란							10			
3-아미노프로필메틸다이에톡시 실란								3		
N-(2-아미노에틸)-3-아미노 프로필메틸다이메톡시실란									1	
실리케이트 성분										
리튬 폴리실리케이트 (23%)	21			19			23			15
나트륨 물유리 (30%)		20				30			13	
콜로이드상 실리케이트 (30%)			30		23			15		
산										
시트르산				2						
옥살산										1
살리실산						2				
석신산								2		
HNO_3 65%	1									
황산 95%		1								
인산 85%							1			
포스폰산 50%									1	
부식 억제제										
나트륨 바나데이트				1						
칼륨 바나데이트									1	
바나딜 설페이트		1								
나트륨 텅스테이트							1			
나트륨 몰리브데이트							1			
칼륨 몰리브데이트								1		

표면-활성 물질										
1-하이드록시에탄-1,1-다이포스폰산						1				
아미노트리스(메틸렌포스폰산)										
에틸렌다이아민테트라(메틸렌포스폰산)					2					
다이에틸렌트라이아민펜타(메틸렌포스폰산)				1						
헥사메틸렌다이아민테트라(메틸렌포스폰산)										
하이드록시에틸아미노다이(메틸렌포스폰산)										1
2-포스포노부탄-1,2,4-트라이카르복실산			1							
비스(헥사메틸렌트라이아민펜타(메틸렌포스폰산))										
나트륨 퍼망가네이트										
총	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
부식 보호 특성	0	0	+	+	0	+	++	0	+	++

[0054]

표 2

[0055] 9 내지 11의 pH에서 알칼리성 가수분해 및 pH 4로의 후속되는 산성화에 의해 얻어진 실란-변형된 실리케이트를 제조하기 위한 제형들

(고체) 비율 성분/변이체	**11**	**12**	**13**	**14**	**15**	**16**	**17**	**18**	**19**	**20**
물	94.8	67.5	96	96.9	97	93.9	93.5	93.5	59.9	77.9
실란 성분										
메타크릴옥시메틸트라이에톡시실란										1
N-[3-(트라이메톡시실릴)프로필]에틸렌다이아민		20			1		2			
3-아미노프로필트라이에톡시실란										
비닐트라이에톡시실란	2									
비닐트라이메톡시실란		1								
메틸트라이메톡시실란						0.1				0.1
3-메르캅토프로필트라이메톡시실란										
CoatOSil MP 200	2		1.5					2	15	5
3-글리시딜옥시프로필트라이메톡시실란				1						
3-아미노프로필메틸다이에톡시실란						2				
N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸다이메톡시실란										
실리케이트 성분										
리튬 폴리실리케이트 (23%)		10		1		2	2.5	2	20	
나트륨 물유리 (30%)										
콜로이드상 실리케이트 (30%)			1.5		1					15
산										
시트르산										
옥살산									5	
살리실산										
석신산										
HNO_3 65%	1									
황산 95%						1				
인산 85%			1							
포스폰산 50%		1.5		1			2	1.5		

부식 억제제										
나트륨 바나데이트										
칼륨 바나데이트										
바나딜 설페이트	0.1			0.1						
나트륨 텅스테이트										
나트륨 몰리브데이트										
칼륨 몰리브데이트										

표면-활성 물질										
1-하이드록시에탄-1,1-다이포스폰산	0.1				1	1		1		
아미노트리스(메틸렌포스폰산)										
에틸렌다이아민테트라(메틸렌포스폰산)										
다이에틸렌트라이아민펜타(메틸렌포스폰산)										
헥사메틸렌다이아민테트라(메틸렌포스폰산)										
하이드록시에틸아미노다이(메틸렌포스폰산)										
2-포스포노부탄-1,2,4-트라이카르복실산										
비스(헥사메틸렌트라이아민펜타(메틸렌포스폰산))										1
나트륨 퍼망가네이트									0.1	
총	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
부식 보호 특성	+	++	0	++	0	+	++	++	+	0

[0056]

표 3

[0057] 9 내지 11의 pH에서 알칼리성 가수분해 및 pH 4로의 후속되는 산성화에 의해 얻어진 실란-변형된 실리케이트를 제조하기 위한 제형들

(고체) 비율 성분/변이체	**21**	**22**	**23**	**24**	**25**	**26**	**27**	**28**	**29**	**30**	**참조 1**
물	95	85.5	84	76	74	67	83	34	57.3	64	79
실란 성분											
메타크릴옥시메틸트라이에톡시실란			5								
N-[3-(트라이메톡시실릴)프로필]에틸렌다이아민		2.5						30			10
3-아미노프로필트라이에톡시실란											
비닐트라이에톡시실란				10							
비닐트라이메톡시실란											
메틸트라이메톡시실란		1					1				
3-메르캅토프로필트라이메톡시실란											
CoatOSil MP 200	1					5				10	10
3-글리시딜옥시프로필트라이메톡시실란							5		10		
3-아미노프로필메틸다이에톡시실란					10						
N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸다이메톡시실란						1					
실리케이트 성분											
리튬 폴리실리케이트 (23%)		5	5		10		5	30	25	15	
나트륨 물유리 (30%)						22				2	
콜로이드산 실리케이트 (30%)	2			10						3	
산											
시트르산						2					

옥살산							5				
살리실산						2					
석신산					5						
HNO_3 65%	1							5			
황산 95%											
인산 85%		5		3					7.5		
포스폰산 50%			5							5	
부식 억제제											
나트륨 바나데이트		0.5									
칼륨 바나데이트											1
바나딜 설페이트										1	
나트륨 텅스테이트		0.5									
나트륨 몰리브데이트											
칼륨 몰리브데이트											

표면-활성 물질											
1-하이드록시에탄-1,1-다이포스폰산	1										
아미노트리스(메틸렌포스폰산)			1								
에틸렌다이아민테트라(메틸렌포스폰산)								1			
다이에틸렌트라이아민펜타(메틸렌포스폰산)						1					
헥사메틸렌다이아민테트라(메틸렌포스폰산)				1							
하이드록시에틸아미노다이(메틸렌포스폰산)											
2-포스포노부탄-1,2,4-트라이카르복실산					1						
비스(헥사메틸렌트라이아민펜타(메틸렌포스폰산))							1				
나트륨 퍼망가네이트									0.2		
총	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
부식 보호 특성	**0**	**+**	**++**	**0**	**+**	**0**	**+**	**0**	**++**	**++**	**0**

[0058]

[0059] 참조 1: 알칼리성 실란-실리케이트 가수분해물

[0060] 대체 작업 실시예에 따라, 발명에 따르는 패시베이션 조성물을 먼저 GLYMO 3-글리시딜옥시프로필트라이메톡시실란 (Evonik) 및 DAMO n-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트라이메톡시실란 (Evonik)을 혼합하고; 각각의 경우에 100% 물질로, 1:1의 비율로 혼합하고, 30℃에서 24시간 동안 분위기 습도하에 또는 선택적으로 물을 첨가하면서 (1%) 교반함으로써 제조한다. 그렇게 얻어진 실란을 기반으로 한 올리고머 또는 중합체를 발명에 따라, 실리케이트 고체를 기준으로 30:70 올리고머:실리케이트의 비율로 첨가한다. 본 작업 실시예에 대해, 23%의 고체를 가지는 리튬 폴리실리케이트를 사용한다. 가수분해 또는 축합으로 형성된 메탄올은 증류되고, 가수분해 또는 축합의 완료 후에, pH는 산 또는 염의 첨가에 의해 발명에 따라 4로 조정된다. 본 작업 실시예에 대해, HEDP (1-하이드록시에탄(1-1-다이포스폰산))이 사용된다.