



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 20 765 A1** 2004.11.25

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 20 765.1**

(22) Anmeldetag: **09.05.2003**

(43) Offenlegungstag: **25.11.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C09D 5/08**
C23F 15/00, C09D 183/04

(71) Anmelder:
Degussa AG, 40474 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:
**Albert, Philipp, Dr., 79539 Lörrach, DE; Müh,
Ekkehard, Dr., 79115 Freiburg, DE; Just, Eckhard,
79618 Rheinfelden, DE; Kränzler, Thomas,
Dipl.-Ing., 88682 Salem, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

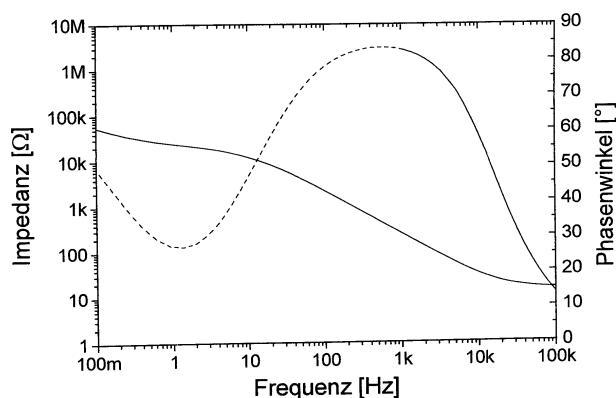
(54) Bezeichnung: **Mittel zur Beschichtung von Metallen zum Schutz vor Korrosion**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mittel zur Beschichtung von Metallen zum Schutz vor Korrosion, welches

(i) ein auf Siliciumverbindungen basierendes Sol,
(ii) mindestens ein aminoalkylfunktionelles Alkoxysilan und/oder

(iii) mindestens ein Umsetzungsprodukt der Komponenten (i) und (ii) enthält,

wobei der Gehalt an aminoalkylfunktioneller Silankomponente aus (ii) und (iii) in Summe 0,01 bis 15 Gew.-% beträgt, gerechnet als das jeweils eingesetzte Aminoalkoxysilan und bezogen auf den SiO₂-Gehalt des Sols gemäß (i), ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Mittels sowie dessen Verwendung.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mittel auf der Basis von Silanen zur Beschichtung von Metall zum Schutz vor Korrosion, dessen Herstellung und dessen Verwendung.

Stand der Technik

[0002] Korrosionsschutzmittel für Metalle sowie Haftverbesserer (nachfolgend Primer genannt) auf der Basis von Organosilanen bzw. SiO_2 -Sol sind lange bekannt und vielfältig beschrieben. Leider lassen die bekannten Systeme immer noch Wünsche offen.

[0003] Gängige Verfahren zur Herstellung von Korrosionsschutzschichten auf metallischen Oberflächen sind unter anderem die Chromatierung, Phosphatierung, Lackierung und Anodisierung.

[0004] Die technische Bedeutung der Chromatierung nimmt gegenwärtig aufgrund toxikologischer Probleme und damit einhergehender Neueinstufung der Chromate immer weiter ab (EU-Richtlinie 2000/53/EG). Von allgemein hohem Interesse ist deshalb trotz der guten Korrosionsschutzeigenschaften der Chromatierung die Entwicklung neuer chromfreier Systeme.

[0005] Verfahren zum Phosphatieren von Eisen, Stahl, Zink und Aluminium sind seit langem Stand der Technik. Die Phosphatierung in Kombination mit einer Lackierung bietet bereits einen durchaus akzeptablen Korrosionsschutz, während die beiden Systeme für sich alleine noch nicht zu den gewünschten Ergebnissen führen.

[0006] Elektrolytisch erzeugte oxidische Schutzschichten auf Metallen, wie Aluminium oder Titan, bieten zwar einen ausreichenden Korrosionsschutz, weisen aber mit zunehmender Oxidschichtdicke Sprödigkeit auf und benötigen einen hohen Energieaufwand zu ihrer Herstellung.

[0007] Aktuelle Entwicklungen versuchen, perfekte Monolayerschichten auf den Metalloberflächen abzuscheiden oder arbeiten mit Konversionsschichten aus Cer [Galvanotechnik 92 (12), 2001, 3243].

[0008] Weitere Ansätze zur Vermeidung von Chromaten(VI) sind Chrom(III)-haltige Formulierungen, die damit nicht als schwermetallfrei gelten können.

[0009] Umweltfreundliche Korrosionsschutzschichten können mit Silanen und silanbasierten Sol-Gel-Kondensaten erzielt werden (US 5 200 275). Zur Oberflächenbeschichtung werden dabei die Metallsubstrate zunächst entfettet und gereinigt. Die Reinigungsschritte können die Behandlung mit organischen Lösemitteln sowie alkalische und saure Beizprozesse beinhalten [Metalloberfläche, 29 (10), 1975, 517]. Die Silane werden in wässrigen oder zumindest Wasser enthaltenden Lösungen hydrolysiert und anschließend durch Eintauchen, Sprühen und/oder Schleuderapplikationen mit der Metalloberfläche in Kontakt gebracht. Die Härtung bzw. Kondensation erfolgt an der Luft bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur. Die dabei erzielten Schichtdicken sind üblicherweise zwischen 10 und 100 nm (US 5 750 197).

[0010] Sol-Gel-Systeme (nachfolgend auch als Sol bezeichnet) werden mit Hilfe eines sauren oder basischen Katalysators aus hydrolysierbaren Siliciumverbindungen oft in Kombination mit entsprechenden Al-, Ti- bzw. Zr-Prekursoren hergestellt. Die Silane werden dazu gemeinsam in einem Lösemittel hydrolysiert, wobei das Lösemittel in der Regel ein Alkohol ist, der auch bei der Hydrolyse der Verbindungen entsteht. Das Aufbringen der Beschichtungszusammensetzung auf die metallischen Substrate kann wiederum durch ein bereits oben genanntes Beschichtungsverfahren erfolgen. Die Beschichtungszusammensetzung wird bevorzugt in Trockenschichtdicken von 1 bis 50 μm aufgebracht und sieht keine abschließende Beschichtung mit einem Decklack vor (DE 198 13 709).

[0011] EP 1 130 066 offenbart gegen Korrosion geschützte Metalloberflächen, die mit einer Silanzusammensetzung vorbehandelt und nachfolgend mit einer Polyamidformmasse extrusionsbeschichtet sind. Die angewendete wasser- sowie alkoholhaltige Silanzusammensetzung basiert unter anderem auf Hydrolysaten, Kondensaten bzw. Cokondensaten, ausgehend von funktionelle Gruppen tragenden Alkoxysilanen Q, wie Aminoalkylalkoxysilane, und Alkoxysilanen M, wie Alkyl-, Alkenylalkoxysilanen sowie Tetraalkoxysilanen, wobei die Summe der Komponenten M und Q in einem molaren Verhältnis von $0 \leq M/Q < 20$ stehen.

Aufgabenstellung

[0012] Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein weiteres Mittel zur Erzeugung einer Schicht auf einer metallischen Oberfläche zum Schutz vor Korrosion bereitzustellen. Ein besonderes Anliegen war es, speziell die Oberfläche von Aluminium oder einer Aluminiumlegierung durch eine Beschichtung vor Korrosion zu schützen. Ein weiteres Anliegen war es, eine möglichst wirkungsvolle und trotzdem umweltfreundliche Lösung zu finden.

[0013] Die gestellte Aufgabe wird erfindungsgemäß entsprechend den Angaben der Patentansprüche gelöst.

[0014] Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Morphologie von hydrophoben Solbeschichtungen durch Zusatz von geringen Mengen einer hydrophilen Komponente verbessert werden kann. Während die aus nur hydrophoben Komponenten aufgebauten Beschichtungen Poren aufweisen, sind durch Zusatz von geringen Mengen einer hydrophilen Komponente, insbesondere Aminosilanen, sehr dichte, porenarme bzw. porenfreie Schichten herstellbar. Geeigneterweise setzt man dem Beschichtungssol die hydrophile Komponente nur in sehr geringen Konzentrationen, ≤ 15 Gew.-%, bezogen auf den SiO_2 -Gehalt des Sols, zu, da die Schicht ansonsten in wässrigen Medien anquillt und Korrosion auftreten kann.

[0015] Die Wirkungsweise der vorliegenden Lehre kann auch daran erkannt werden, dass bei einem System mit einem höheren Porenanteil durch eine einfache Erhöhung der Schichtdicke zwar der elektrische Durchtrittswiderstand angehoben werden kann, die Porosität aber erhalten bleibt.

[0016] Unter Anwendung eines erfindungsgemäßen Mittels erhältliche Beschichtungen zum Schutz von Metallen vor Korrosion sind in der Regel sehr dünne hydrophobe, transparente Schichten mit Barrierewirkung. Sie steilen insbesondere eine besonders wirkungsvolle Barrierschicht für Elektrolytlösungen dar und bewirken somit in vorteilhafter Weise einen passiven Korrosionsschutz für Metalle, insbesondere für Aluminium und Aluminiumlegierungen.

[0017] Unter Einsatz des vorliegenden Mittels erhältliche Beschichtungen eignen sich darüber hinaus hervorragend für Primeranwendungen und können sowohl nach einer weiteren Behandlung mit einem entsprechenden funktionellen Silan als auch direkt mit einem zusätzlichen Deck- bzw. Farblack beschichtet werden. Mindestens eine funktionelle Gruppe des Silans ist vorzugsweise so zu wählen, dass eine chemische Anbindung zum Lack erfolgen kann, geeigneterweise Aminosilane für Urethan- oder Epoxidlacke, wie 3-Aminopropyltrimethoxysilan oder auch 3-Glycidylxypropyltrialkoxysilane, doppelbindungshaltige Silane, wie 3-Methacryloxypropyltrialkoxysilan oder Vinyl-trialkoxysilane, für radikalisch härtende Lacksysteme, wobei Alkoxy hier und nachfolgend vorzugsweise für Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy sowie 2-Methoxyethoxy steht.

[0018] Mit einer solchen Beschichtung, die unter Einsatz des erfindungsgemäßen Mittels erhältlich ist, werden im Korrosionstest, vor allen Dingen bei Aluminium, praktisch keine Lackunterwanderungen am Ritz beobachtet. Die erfindungsgemäßen Beschichtungen bieten so durch Ausbildung sehr dünner Barrierschichten einen guten passiven Korrosionsschutz. Diese erfindungsgemäß dünne Korrosionsschutzschicht bedeckt auch raue Oberflächen erstaunlich gut, wie z. B. mechanisch beschliffene Aluminiumbleche. Daher können derartige Schichten neben der Chromatierung auch die üblicherweise nachfolgende kathodische Tauchlackierung (KTL) ersetzen.

[0019] Die erfindungsgemäße Sol-Gel-Beschichtung kann ebenfalls als stabiles Trägersystem für andere bzw. weitere silanbasierte Beschichtungssysteme verwendet werden, wie Wasser und Schmutz abweisende Perfluoralkylsilanschichten, beispielsweise unter Anwendung von u. a. Tridecafluor-1,1,2-tetrahydrooctyltriethoxysilanen, entsprechenden Zubereitungen, Kondensaten oder Cokondensaten, wie sie auch aus EP 0 838 467 B1, EP 0 846 717 B1, EP 0 846 716 B1, EP 1 033 395 A2 und EP 1 101 787 A2 zu entnehmen sind.

[0020] Die Vorteile des vorliegenden Mittels sowie der bei Anwendung des Mittels erhaltenen, im Wesentlichen porenfreien Beschichtungen sind:

- hervorragender Korrosionsschutz von Metalloberflächen selbst bei Schichtdicken unter $1\ \mu\text{m}$ auch ohne weiteren Lackaufbau,
- extrem hohe elektrische Durchtrittswiderstände,
- vergleichsweise umweltfreundliche Zusammensetzung,
- eine Möglichkeit zum Verzicht auf Chromatierung,
- einfache und wirtschaftliche Anwendung des Mittels,
- wirkungsvolle Beschichtung, sowohl mechanisch als auch chemisch, insbesondere auch unter Einfluss

von Feuchtigkeit in Verbindung mit Salz,

– besonders gute Hafteigenschaften am Metall sowie weiterer Beschichtungen, wie Lack- oder Kunststoffbeschichtungen.

[0021] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Mittel zur Beschichtung von Metallen zum Schutz vor Korrosion, welches

- (i) ein auf Siliciumverbindungen basierendes Sol,
- (ii) mindestens ein aminoalkylfunktionelles Alkoxysilan und/oder
- (iii) mindestens ein Umsetzungsprodukt der Komponenten (i) und (ii) enthält,

wobei der Gehalt an aminoalkylfunktioneller Silankomponente aus (ii) und (iii) in Summe 0,01 bis 15 Gew.-% beträgt, gerechnet als das jeweils eingesetzte Aminoalkylalkoxysilan und bezogen auf den SiO_2 -Gehalt des Sols gemäß (i).

[0022] Bevorzugt weist das erfindungsgemäße Mittel einen Gehalt an aminoalkylfunktioneller Silankomponente aus (ii) und (iii) von 0,02 bis 10,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,04 bis 4,0 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,06 bis 1,6 Gew.-%, insbesondere 0,08 bis 1,0 Gew.-%, gerechnet als das jeweils eingesetzte Aminoalkylalkoxysilan und bezogen auf den SiO_2 -Gehalt des Sols gemäß (i), auf.

[0023] Geeigneterweise enthält das erfindungsgemäße Mittel mindestens ein aminoalkylfunktionelles Alkoxysilan aus der Reihe 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl-methyldimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl-methyldiethoxysilan, N,N-Di(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, N,N-Di(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilan, N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyltriethoxysilan, N-Methyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-Methyl-3-aminopropyltriethoxysilan, N-(n-Butyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-(n-Butyl)-3-aminopropyltriethoxysilan, N-Cyclohexyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-Cyclohexyl-3-aminopropyltriethoxysilan, N-Phenyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyl-methyldimethoxysilan, 3-Aminopropyl-methyldiethoxysilan, Bis(3-trimethoxysilylpropyl)amin, Bis(3-triethoxysilylpropyl)amin.

[0024] Im erfindungsgemäßen Mittel beträgt der Gehalt an Komponente (i) vorzugsweise 0,25 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt sind 5 bis 30 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 8 bis 25 Gew.-%, insbesondere 10 bis 15 Gew.-%, gerechnet als SiO_2 und bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Mittels, wobei alle Bestandteile der Zusammensetzung des Mittels in Summe 100 Gew.-% ergeben.

[0025] Ferner weist das erfindungsgemäße Mittel vorzugsweise einen Gehalt an Wasser, Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol, Methoxypropanol, Butylglykol oder einen Gehalt an einem Gemisch aus mindestens zwei der zuvor genannten Löse- bzw. Verdünnungsmittel auf. So kann im erfindungsgemäßen Mittel der Gehalt an Löse- bzw. Verdünnungsmittel 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 50 Gew.-% betragen, wobei der Gehalt auf die Gesamtzusammensetzung des vorliegenden Mittels bezogen ist.

[0026] Weiterhin kann das erfindungsgemäße Mittel mindestens einen Korrosionsinhibitor enthalten, beispielsweise anorganische Korrosionsinhibitoren auf Basis von Boraten, Phosphorsilikaten sowie Zirkoniumkomplexe oder organische Korrosionsinhibitoren, wie Ammoniumbenzoat, Benzothiazolylthiobernsteinsäure oder Ammoniumsalze von Fettsäuren, um nur einige zu nennen. Geeigneterweise enthält das erfindungsgemäße Mittel 0,05 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-% an Korrosionsinhibitor, wobei der Gehalt auf die Gesamtzusammensetzung des vorliegenden Mittels bezogen ist.

[0027] Auch kann das erfindungsgemäße Mittel mindestens ein organisches Harz und/oder mindestens ein Polymer enthalten, beispielsweise Bisphenol A, Epoxidharze, wie Bisphenol-A-diglycidylether sowie Polyester, Polyacrylate, Polyether oder Polyurethane.

[0028] Bevorzugt enthält das erfindungsgemäße Mittel 0,05 bis 20 Gew.-%, besonders vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, ganz besonders vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% an Harz, Polymer oder einem Gemisch aus Harz und Polymer, wobei der Gehalt auf die Gesamtzusammensetzung des vorliegenden Mittels bezogen ist.

[0029] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Mittels zur Beschichtung von Metall zum Schutz vor Korrosion, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man

- im ersten Schritt aus mindestens einem Alkoxysilan in an sich bekannter Weise ein Sol erzeugt,
- im zweiten Schritt dem Sol aus dem ersten Schritt mindestens ein aminoalkylfunktionelles Alkoxysilan in einer Menge von 0,01 bis 15 Gew.-%, gerechnet als das jeweils eingesetzte Aminoalkylalkoxysilan und bezogen auf den SiO_2 -Gehalt des eingesetzten Sols, gegebenenfalls ein Verdünnungsmittel und gegebenenfalls Wasser zusetzt.

[0030] Bevorzugt setzt man dabei im ersten Schritt mindestens ein Alkoxysilan aus der Reihe Tetramethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Propyltrimethoxysilan, Isopropyltrimethoxysilan, Octyltrimethoxysilan, Hexadecyltrimethoxysilan, Octadecyltrimethoxysilan, Tetraethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Propyltriethoxysilan, Isopropyltriethoxysilan, Octyltriethoxysilan, Hexadecyltriethoxysilan, Octadecyltriethoxysilan oder ein Gemisch aus mindestens zwei der zuvor genannten Alkoxysilane ein.

[0031] Zur Herstellung des Sols hydrolysiert man das Alkoxysilan gezielt und lässt das Hydrolysat gegebenenfalls unter guter Durchmischung zum Sol reagieren. Die Umsetzung kann man gegebenenfalls in Gegenwart eines Hydrolysekatalysators, beispielsweise einer organischen oder mineralischen Säure, wie Essigsäure, Zitronensäure oder Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, oder einer Base, wie Natriummethanolat, Natriumethanolat, Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxid, Ammoniak oder organische Amine, beispielsweise Alkylamine, durchführen. Dabei kann der Hydrolysekatalysator im Gemisch mit dem hier zur Hydrolyse eingesetzten Wasser eingebracht werden. Darüber hinaus kann man bereits dem Hydrolysegemisch oder dem erhaltenen Sol ein Verdünnungs- bzw. Lösemittel zusetzen, beispielsweise einen zur Alkoxygruppe des eingesetzten Alkoxysilans korrespondierenden Alkohol.

[0032] Geeigneterweise führt man die Sol-Herstellung unter guter Durchmischung des Reaktionsansatzes durch. Bevorzugt stellt man das Sol durch Zugabe einer der oben genannten Säuren auf einen pH-Wert von 1 bis 5 ein.

[0033] Beispielsweise kann ein Sol aus 50 bis 100 Gew.-Teilen mindestens eines Alkoxysilans, beispielsweise aus Methyltrialkoxysilan und/oder Tetraalkoxysilan, 0,01 bis 5 Gew.-Teilen Säure, beispielsweise Phosphorsäure, 5 bis 150 Gew.-Teilen Wasser und gegebenenfalls 10 bis 200 Gew.-Teilen Alkohol, beispielsweise Ethanol, erhalten werden, wobei man Hydrolyse und Nachreaktion geeigneterweise unter Rühren bei einer Temperatur von 10 bis 80°C über eine Zeit von 10 Minuten bis 5 Tagen durchführt.

[0034] Beim erfindungsgemäßen Verfahren setzt man dem Sol aus dem ersten Schritt nun das Aminoalkylalkoxysilan zu. Geeigneterweise wird der Ansatz gut durchmischt.

[0035] Ferner wird bevorzugt, dass man im zweiten Schritt Wasser in einer Menge von 0,001 bis 100 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 1,0 bis 50 Gew.-Teile, ganz besonders bevorzugt 2,0 bis 10 Gew.-Teile, pro 100 Gew.-Teile Sol aus dem ersten Schritt zusetzt.

[0036] Weiterhin kann man im zweiten Schritt mindestens ein Löse- bzw. Verdünnungsmittel aus der Reihe Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol, Methoxypropanol, Butylglykol in einer Menge von 0,001 bis 10 000 Gew.-Teilen, vorzugsweise 50 bis 900 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 100 bis 300 Gew.-Teile, pro 100 Gew.-Teile Sol aus dem ersten Schritt zusetzen.

[0037] Im Allgemeinen führt man das erfindungsgemäße Verfahren derart durch, dass man ein gegebenenfalls wässriges bzw. alkoholhaltiges Sol auf der Basis von Alkoxysilanen in an sich bekannter Weise herstellt, ein Aminoalkylalkoxysilan zusetzt und reagieren lässt.

[0038] Geeigneterweise lässt man das im zweiten Schritt erhaltene Produktgemisch zusätzlich bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 60°C, vorzugsweise 20 bis 30°C, über 1 Minute bis 24 Stunden, vorzugsweise 10 bis 60 Minuten, unter guter Durchmischung reagieren.

[0039] Eine so erhaltene, in der Regel klare, opalisierende bis milchige Zubereitung kann nun wie erhalten oder in verdünnter Form als Mittel zur Beschichtung von Metalloberflächen zum Schutz vor Korrosion eingesetzt werden. Dazu kann man die zu beschichtende Metalloberfläche vorreinigen, beispielsweise mechanisch durch Schleifen oder chemisch durch Ätzen, und anschließend das erfindungsgemäße Mittel aufbringen, beispielsweise durch Tauchen, Streichen, Sprühen, Rakeln. Geeigneterweise wird die so behandelte Metalloberfläche thermisch, vorzugsweise bis 220°C, insbesondere bis 200°C, getrocknet, wodurch eine in der Regel harte, klare und gut auf dem Metall haftende Beschichtung erhalten wird.

[0040] Somit ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung eines erfindungsgemäßen Mittels als Korrosionsschutzmittel für ein Metall aus der Reihe Aluminium, Aluminiumlegierungen, Magnesium, Magnesiumlegierungen, Zink, Zinklegierungen, Titan, Titanlegierungen, Eisen, Eisenlegierungen, verzinktes Eisenblech, verzinkte Eisenlegierung, Zinn, Zinnlegierungen, Kupfer, Kupferlegierungen, Silber, Silberlegierungen.

[0041] Ferner ist Gegenstand die Verwendung eines erfindungsgemäßen Mittels, indem man das Mittel auf die gegebenenfalls gereinigte bzw. vorbehandelte Metalloberfläche aufbringt, die aufgetragene Schicht trocknet bzw. aushärtet und gegebenenfalls auf die so erhaltene Beschichtung eine oder mehrere Lack- und/oder Kunststoffschichten aufbringt.

[0042] Weiterhin ist Gegenstand die Verwendung eines erfindungsgemäßen Mittels, indem man das Mittel auf eine gegebenenfalls gereinigte bzw. vorbehandelte Metalloberfläche aufbringt, trocknet bzw. aushärtet, auf die so erzeugte Korrosionsschutzschicht einen Haftvermittler auf Silanbasis aufbringt, vorzugsweise auf der Basis eines Aminosilans, eines Glycidylalkylsilans, eines Acrylsilans, eines Vinylsilans oder einer entsprechenden Mischung daraus, den aufgetragenen Haftvermittler (Primer) trocknet und auf die so erhaltene Beschichtung eine oder mehrere Lack- und/oder Kunststoffschichten, wie Farblack sowie Decklacke, aufbringt. Bevorzugt wählt man dabei den Primer aus der Reihe 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl-methyldimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl-methyldiethoxysilan, N,N-Di(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, N,N-Di(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilan, N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyltriethoxysilan, N-Methyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-Methyl-3-aminopropyltriethoxysilan, N-(n-Butyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-(n-Butyl)-3-aminopropyltriethoxysilan, N-Cyclohexyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-Cyclohexyl-3-aminopropyltriethoxysilan, N-Phenyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyl-methyldimethoxysilan, 3-Aminopropyl-methyldiethoxysilan, Bis(3-trimethoxysilylpropyl)amin, Bis(3-triethoxysilylpropyl)amin, wobei das Aminosilan geeigneterweise als alkoholische und/oder wässrige Primerlösung mit einem Gehalt an Aminosilan von 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Lösung, eingesetzt werden kann. Desweiteren kann man bei Anwendung eines Polyurethan- oder Epoxidlackes β -(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethyltrimethoxysilan, 3-Glycidylalkoxypropyltrimethoxy- oder 3-Glycidylalkoxypropyltriethoxysilan als Primer bzw. Haftvermittler verwenden. Ferner kann man für radikalisch härtende Lacke 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan oder eine Mischung daraus als Haftvermittler vorteilhaft anwenden.

[0043] Insbesondere kann man das erfindungsgemäße Mittel vorteilhaft im Automobilbau, im Maschinenbau, im Schiffsbau, im Flugzeugbau oder für Teile zum Hausbau verwenden.

[0044] Somit wird erfindungsgemäß ein neues Mittel bereit gestellt, das in vorteilhafter Weise eine Beschichtung von Metallen zum Schutz vor Korrosion ermöglicht. Insbesondere ermöglicht das erfindungsgemäße Mittel den Schutz von Aluminium und Aluminiumlegierungen vor Korrosion, wobei die erfindungsgemäß erzeugte Korrosionsschutzschicht eine ausgezeichnete Haftung direkt auf dem metallischen Untergrund besitzt und darüber hinaus auf diese Korrosionsschutzschicht vorteilhaft in einfacher und wirtschaftlicher Weise weitere Schichten mit hervorragender Haftung oder weiteren besonderen Eigenschaften, wie Hydrophobie sowie Oleophobie, aufgebracht werden können.

[0045] Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert ohne den Gegenstand zu beschränken.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1

1.1 Herstellung der Beschichtungsformulierung:

[0046] 120 g Tetraethoxysilan (DYNASIL® A) und 300 g Methyltriethoxysilan (DYNASYLAN® MTES) wurden in einem Vierhalskolben mit mechanischem Rührer, Rückflusskühler, Tropftrichter und Thermometer vorgelegt. Unter intensivem Rühren wurden 42 g deionisiertes Wasser innerhalb von 5 Minuten zugetropft und mit 138 g Isopropanol verdünnt. Der pH-Wert wurde mit Phosphorsäure auf 3,5 eingestellt. Die zunächst trübe Mischung wurde weitere 5 Stunden gerührt. Es resultierte ein klares Sol.

[0047] Das konzentrierte Sol wurde in Portionen aufgeteilt, jeweilig gemäß Tabelle 1 mit N-Butyl-aminopropyltrimethoxysilan (DYNASYLAN® 1189) gemischt, mit Isopropanol verdünnt, mit deionisiertem Wasser aktiviert und 30 Minuten gerührt.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Beschichtungsformulierungen 1A bis 1E

Proben- bezeichnung	Beschichtungssol aus 1.1 [g]	DYNASYLAN® 1189 [g]	Isopropanol [g]	Wasser [g]
A	100,00	0,0	95	5
B	90,00	10,00	95	5
C	99,50	0,50	95	5
D	99,90	0,10	95	5
E	99,95	0,05	95	5
F ^{*)}	0	2	198	0

^{*)}: Die Lösung wurde mit Essigsäure auf pH 4 eingestellt.

1.2 Reinigung der Metalle:

[0048] Alle Bleche wurden mit organischen Lösemitteln entfettet, in verdünnter (10 %) alkalischer Reinigungslösung (CARELA® SP, R. Späne GmbH) bei 70°C 10 bis 20 Sekunden gebeizt und anschließend mit deionisiertem Wasser abgespült. Die Bleche wurden ferner 5 Minuten in verdünnter (0,0016 mol/l) Salpetersäure dekapiert, mit deionisiertem Wasser gespült und getrocknet.

1.3 Aufbringen der Beschichtungen:

[0049] Nach 1.2 gereinigte Testbleche (Aluminium-Legierung 6016: AlMg_{0,4}Si_{1,2}) wurden 5 Minuten in die aktivierten Beschichtungssole A bis E sowie in Lösung F getaucht. Die Bleche wurden senkrecht aufgestellt um überschüssiges Sol abtropfen zu lassen. Nach kurzem Antrocknen bei Raumtemperatur wurde 10 Minuten bei 200°C gehärtet. Es entstand eine transparente Beschichtung, die eine Dicke von weniger als 1 µm aufwies. Die Bleche wurden im Folgenden abhängig von der Beschichtungslösung als 1A bis 1F bezeichnet. Die Probe 1A(2) wurde wiederholt mit dem Beschichtungssol A beschichtet.

1.4 Testung der Bleche:

[0050] Die nach 1.3 beschichteten Bleche 1A bis 1F wurden in oxidierend wirkenden Korrosionslösungen (Lösung aus NaCl und H₂O₂ in VE-Wasser gemäß DIN 50 905) in geschlossenen Korrosionskammern bei 50°C gelagert. Dabei wurde die Korrosionslösung täglich erneuert. Als Vergleichsproben wurden auch unbeschichtete Bleche dem Korrosionstest unterzogen.

[0051] Während die beschichteten Bleche keinen Oberflächenangriff aufwiesen, trat an der unbehandelten Vergleichsprobe bereits nach wenigen Tagen in der Korrosionslösung eine starke Oxidation auf. Auch nach 30 Tagen in der Korrosionslösung zeigte das mit Lösung E beschichtete Blech nur geringe Flächenkorrosion; in Abstufung hierzu folgten nach optischer Beurteilung dann die Bleche mit der Barrierschicht gemäß D, A, C, B und F, vgl. Tabelle 1.

[0052] Die Beschichtungsqualität der nach 1.3 beschichteten Bleche wurde ferner mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) untersucht [Mansfeld, F., „Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) as a New Tool for Investigation Methods of Corrosion Protection“, Electrochimica Acta 35 (10), Seiten 1533 bis 1544, 1990]. Dabei wurde die Impedanz der Beschichtung auf dem Blech bei unterschiedlichen Wechselspannungsfrequenzen gemessen. **Abb. 1** zeigt den Kurvenverlauf der Probe 1A. Dem Fachmann wird aus dem geringen initialen Durchtrittswiderstand und dem Kurvenverlauf des Phasenwinkels (gestrichelte Linie) ersichtlich, dass es sich um eine poröse Beschichtung handelt. Die Probe 1A(2), die zweifach mit der Lösung A be-

schichtet wurde, wies zwar entsprechend der erhöhten Schichtdicke erhöhte Impedanzwerte auf, zeigte aber immer noch den für poröse Schichten charakteristischen Phasenwinkelverlauf. Die Spektren dieser Proben änderten sich durch eine 2-tägige Lagerung in Salzwasser nicht.

[0053] Durch Zusatz der hydrophilen Aminosilankomponente änderte sich der Kurvenverlauf deutlich. **Abb. 2** zeigt den Kurvenverlauf einer mit 1 Gew.-% DYNASYLAN® 1189 (bezogen auf das Beschichtungssol) beschichteten Probe. Dem Fachmann wird aus dem erhöhten initialen Durchtrittswiderstand und dem Kurvenverlauf des Phasenwinkels (gestrichelte Linie) ersichtlich, dass es sich um eine deutlich dichtere Beschichtung mit wenigen Poren handelt. Diese Beschichtung quoll bei Exposition in wässrigen Lösungen unter Verminderung des Durchtrittswiderstands jedoch an. Wurde die Konzentration an hydrophilem Aminosilan niedrig genug gewählt, konnte ein Optimum bezüglich hoher Durchtrittswiderstände und geringer Quellbarkeit eingestellt werden.

Beispiel 2

2.1 Aufbringen der Beschichtungen:

[0054] Unbehandelte Testbleche (Aluminium-Legierung 6016: $\text{AlMg}_{0,4}\text{Si}_{1,2}$) und oberflächlich angeschliffene Aluminiumbleche derselben Legierung wurden nach 1.2 gereinigt. Unbehandelte Aluminiumbleche wurden 5 Minuten in das aktivierte Beschichtungssol E, oberflächlich angeschliffene Aluminiumbleche in das aktivierte Beschichtungssol A getaucht. Die Bleche wurden senkrecht aufgestellt, um überschüssiges Sol abtropfen zu lassen. Nach kurzem Antrocknen bei Raumtemperatur wurde 10 Minuten bei 200°C gehärtet. Zur Haftungsvermittlung wurden die Bleche ein zweites Mal mit der Lösung F (Primer) beschichtet. Tauchdauer und Trocknungsprozedur wurden analog dem 1. Beschichtungsschritt durchgeführt. Dabei betrug die Gesamtschichtdicke des Silansystems weniger als 1 µm. Zum besseren Vergleich wurden auch Bleche nur mit der Lösung F beschichtet und 10 Minuten bei 200°C getrocknet.

[0055] Die silanbeschichteten Bleche wurden mit einem 2K-Polyurethanlack (Standex GmbH) lackiert und 60 Minuten bei 60°C getrocknet. Dabei betrug die Dicke der Lackschicht ca. 25 µm.

2.2 Testung der Bleche:

[0056] Nach 240 Stunden Belastung im Salzsprühnebelklima (CASS-Test, DIN 50 021) betrug die Unterwanderung der Lackschicht am Ritz 0,09 mm für die mit E beschichteten Bleche, 0,17 mm für die mit A beschichteten, beschliffenen Bleche und 0,41 mm für die nur mit F beschichteten Bleche. Nicht silanisierte, lackierte Vergleichsbleche wiesen nach dem CASS-Test eine Unterwanderung der Lackschicht von 2,65 mm auf. Ebenfalls geprüfte gelbchromatierte, lackierte Aluminiumbleche zeigten eine Lackunterwanderung von 0,70 mm.

[0057] Somit weisen Bleche E im Vergleich zu den übrigen lackbeschichteten Blechen praktisch keine Unterwanderung und damit das beste Testergebnis auf.

Patentansprüche

1. Mittel zur Beschichtung von Metallen zum Schutz vor Korrosion, welches

- (i) ein auf Siliciumverbindungen basierendes Sol,
 - (ii) mindestens ein aminoalkylfunktionelles Alkoxysilan und/oder
 - (iii) mindestens ein Umsetzungsprodukt der Komponenten (i) und (ii) enthält,
- wobei der Gehalt an aminoalkylfunktioneller Silankomponente aus (ii) und (iii) in Summe 0,01 bis 15 Gew.-% beträgt, gerechnet als das jeweils eingesetzte Aminoalkylalkoxysilan und bezogen auf den SiO_2 -Gehalt des Sols gemäß (i).

2. Mittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an aminoalkylfunktioneller Silankomponente aus (ii) und (iii) von 0,02 bis 10,0 Gew.-%, gerechnet als das jeweils eingesetzte Aminoalkylalkoxysilan und bezogen auf den SiO_2 -Gehalt des Sols gemäß (i).

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch mindestens ein aminoalkylfunktionelles Alkoxysilan aus der Reihe 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl-methyldimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl-methyldiethoxysilan, N,N-Di(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, N,N-Di(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilan, N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-ami-

nopropyltrimethoxysilan, N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyltriethoxysilan, N-Methyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-Methyl-3-aminopropyltriethoxysilan, N-(n-Butyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-(n-Butyl)-3-aminopropyltriethoxysilan, N-Cyclohexyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-Cyclohexyl-3-aminopropyltriethoxysilan, N-Phenyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyl-methyldimethoxysilan, 3-Aminopropyl-methyldiethoxysilan, Bis(3-trimethoxysilylpropyl)amin, Bis(3-triethoxysilylpropyl)amin.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3 gekennzeichnet durch einen Gehalt an Komponente (i) von 0,25 bis 40 Gew.-%, gerechnet als SiO_2 und bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Mittels.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4 gekennzeichnet durch einen Gehalt an Wasser, Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol, Methoxypropanol, Butylglykol oder einen Gehalt an einem Gemisch aus mindestens zwei der zuvor genannten Löse- bzw. Verdünnungsmittel.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5 gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Korrosionsinhibitor.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6 gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem organischen Harz.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7 gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Polymer.

9. Verfahren zur Herstellung eines Mittels zur Beschichtung von Metall zum Schutz vor Korrosion nach einem der Ansprüche 1 bis 8,

dadurch gekennzeichnet, dass man

- im ersten Schritt aus mindestens einem Alkoxysilan in an sich bekannter Weise ein Sol erzeugt,
- im zweiten Schritt dem Sol aus dem ersten Schritt mindestens ein aminoalkylfunktionelles Alkoxysilan in einer Menge von 0,01 bis 15 Gew.-%, gerechnet als das jeweils eingesetzte Aminoalkylalkoxysilan und bezogen auf den SiO_2 -Gehalt des eingesetzten Sols, gegebenenfalls ein Verdünnungsmittel und gegebenenfalls Wasser zusetzt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man im zweiten Schritt Wasser in einer Menge von 0,001 bis 100 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Sol aus dem ersten Schritt einsetzt.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass man im zweiten Schritt mindestens ein Löse- bzw. Verdünnungsmittel aus der Reihe Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol, Methoxypropanol, Butylglykol in einer Menge von 0,001 bis 10 000 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Sol aus dem ersten Schritt einsetzt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man das im zweiten Schritt erhaltene Produktgemisch zusätzlich bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 60°C und über 1 Minute bis 24 Stunden unter guter Durchmischung reagieren lässt.

13. Verwendung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder einem Mittel, erhalten nach einem der Ansprüche 9 bis 12, als Korrosionsschutzmittel für ein Metall aus der Reihe Aluminium, Aluminiumlegierungen, Magnesium, Magnesiumlegierungen, Zink, Zinklegierungen, Titan, Titanlegierungen, Eisen, Eisenlegierungen, verzinktes Eisenblech, verzinkte Eisenlegierung, Zinn, Zinnlegierungen, Kupfer, Kupferlegierungen, Silber, Silberlegierungen.

14. Verwendung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 8, eines Mittels, erhalten nach einem der Ansprüche 9 bis 12, oder nach Anspruch 13, indem man das Mittel auf die gegebenenfalls gereinigte bzw. vorbehandelte Metalloberfläche aufbringt, die aufgetragene Schicht trocknet bzw. aushärtet und gegebenenfalls auf die so erhaltene Beschichtung eine oder mehrere Lack- und/oder Kunststoffschichten aufbringt.

15. Verwendung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 8, eines Mittels, erhalten nach einem der Ansprüche 9 bis 12, oder nach Anspruch 13 oder 14, indem man das Mittel auf eine gegebenenfalls gereinigte bzw. vorbehandelte Metalloberfläche aufbringt, trocknet bzw. aushärtet, auf die so erzeugte Korrosionsschutzschicht eines Haftvermittlers auf Silanbasis aufbringt, den aufgetragenen Haftvermittler trocknet und auf die so erhaltene Beschichtung eine oder mehrere Lack- und/oder Kunststoffschichten aufbringt.

16. Verwendung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 8, eines Mittels, erhalten nach einem der Ansprüche 9 bis 12, oder nach einem der Ansprüche 13 bis 15, indem man das Mittel auf eine gegebenenfalls vorbehandelte Metalloberfläche aufbringt, trocknet bzw. aushärtet und auf die so erzeugte Schicht eine fluoral-kylfunktionelle Siliciumverbindung aufbringt.

17. Verwendung eines Mittels nach einem der Ansprüche i bis 8, eines Mittels, erhalten nach einem der Ansprüche 9 bis 12, oder nach einem der Ansprüche 13 bis 16 im Automobilbau, im Maschinenbau, im Schiffsbau, im Flugzeugbau oder für Teile zum Hausbau.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

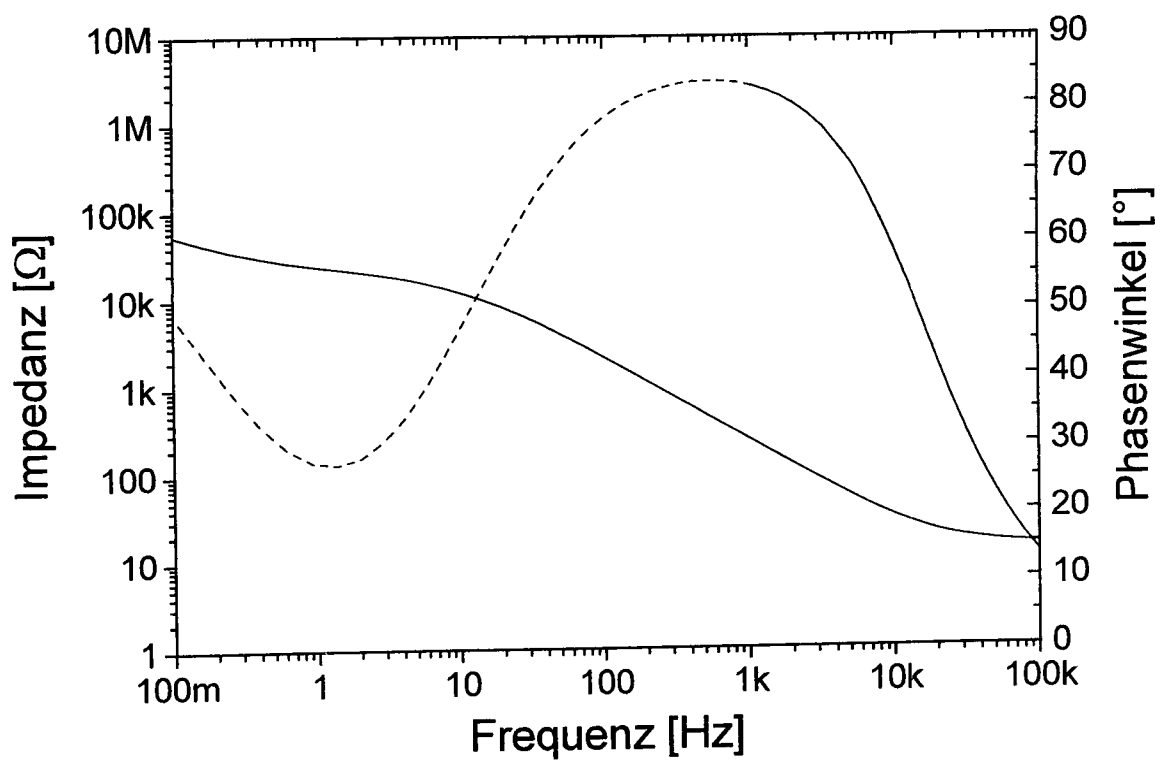


Abb. 1 EIS-Spektrum der Probe 1A (poröse Beschichtung)

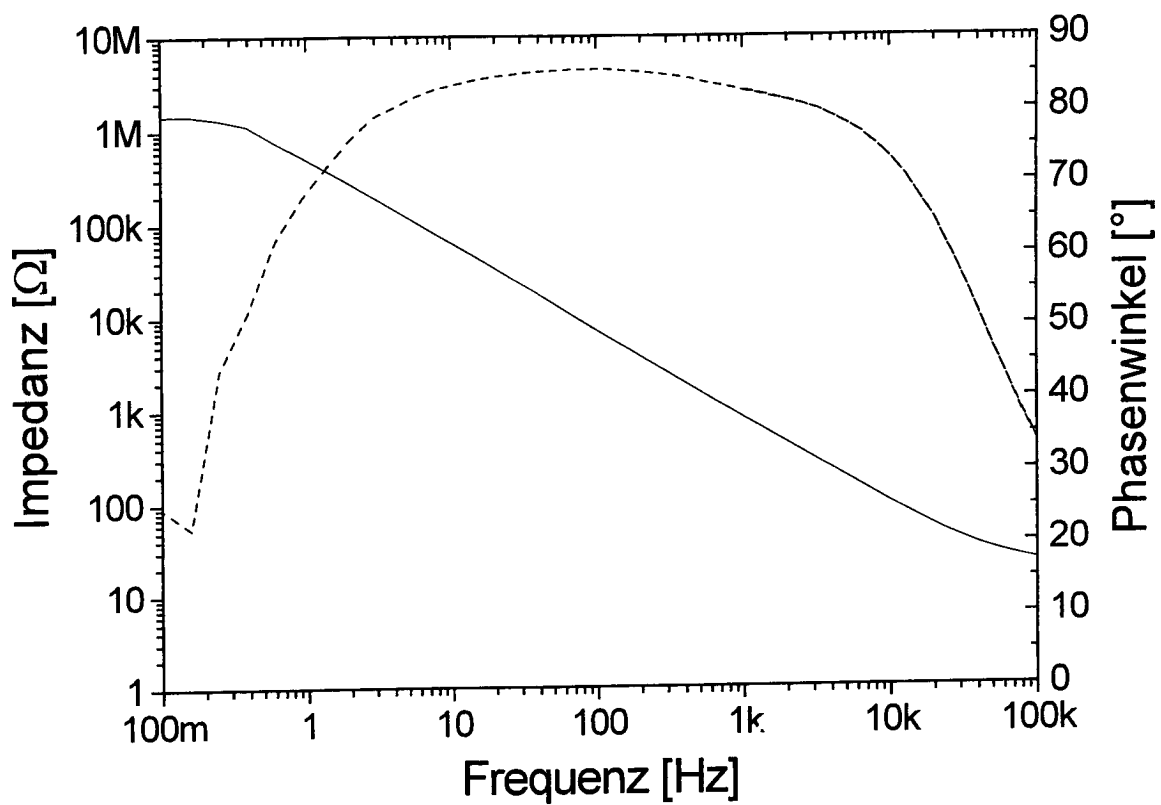


Abb. 2 EIS-Spektrum einer Probe mit 1 % DS 1189 (bezogen auf das Beschichtungssol, dichte Beschichtung)