



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 35 859 T2** 2008.04.30

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 163 297 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 35 859.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB00/00343**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 902 723.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2000/046310**

(86) PCT-Anmeldetag: **04.02.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **10.08.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **19.12.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **08.08.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.04.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C09D 4/00** (2006.01)

C09D 183/14 (2006.01)

C23C 22/02 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

245601 05.02.1999 US

(73) Patentinhaber:

Chemetall PLC, Bletchley, Milton Keynes, GB

(74) Vertreter:

Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80803 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(72) Erfinder:

BROWN, Kevin Brent Intern, Bletchley Milton Keynes MK1 1PB, GB; BINES, Erwin Barry, Bletchley Milton Keynes MK1 1 PB, GB; SONG, Jun, Romulus, MI 481734, US; TANG, Nie Boston Scientific Corporation, Maple Grove, MN 55311, US

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG VON METALLEN MIT EINER MISCHUNG VON AMINO-SILANEN UND MULTISILYLIERTEN FUNKTIONELLEN SILANEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**Hintergrund der Erfindung**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Metallbehandlung. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit eines Metalls. Das Verfahren zeigt einen besonderen Nutzen, wenn das Metall anschließend angestrichen werden soll oder Arbeitsgänge; wie die Bindung von Gummi an Metalle oder die Bindung von Metallen an Metalle, nach der Silanbehandlung durchgeführt werden sollen. Das Verfahren umfasst das Aufbringen einer Lösung enthaltend ein oder mehrere Aminosilane in Mischung mit einem oder mehreren Multisilyl-funktionellen Silanen auf ein Metallsubstrat, um eine korrosionsbeständige Beschichtung zu bilden. Das Verfahren ist für den Einsatz auf Oberflächen aus kaltgewalztem Stahl, Zink, Eisen, Aluminium und Aluminiumlegierung besonders geeignet.

Beschreibung des verwandten Standes der Technik

[0002] Die meisten Metalle sind für irgendeine Form von Korrosion anfällig, insbesondere atmosphärische Korrosion, einschließlich der Bildung von verschiedenen Arten von Rost. Eine solche Korrosion kann die Qualität derartiger Metallsubstrate und auch die der daraus hergestellten Produkte merklich beeinflussen. Obwohl die Korrosion häufig von den Metallsubstraten entfernt werden kann, sind diese Verfahren häufig zeitaufwendig, teuer und können die Unversehrtheit des Metalls weiter verringern. Wenn Polymerbeschichtungen, wie Lacke, Klebstoffe oder Gummis (Kautschuke), auf die Metallsubstrate aufgebracht werden, kann die Korrosion des Metallgrundmaterials außerdem einen Haftverlust zwischen der Polymerbeschichtung und dem Grundmetall bewirken. Diese Hafteinbuße zwischen einer Beschichtung und dem Grundmetall kann gleichermaßen zur Korrosion des Metalls führen.

[0003] Mit Metall überzogene Stahlbleche, wie verzinkter Stahl, werden z.B. in vielen Industrien eingesetzt, einschließlich der Automobil-, Bau- und Geräteindustrie. In den meisten Fällen wird der verzinkte Stahl angestrichen oder auf andere Weise mit einer Polymerschicht beschichtet, um ein haltbares und optisch gefälliges Produkt zu erhalten. Verzinkter Stahl, insbesondere feuerverzinkter Stahl, bildet aber häufig während der Lagerung und des Transports "Weißrost". Weißrost (auch als "Lagerflecken" bezeichnet) wird typischerweise durch Feuchtigkeitskondensation auf der Oberfläche des verzinkten Stahls verursacht, die mit dem Zinküberzug reagiert. Weißrost ist optisch unansehnlich und verschlechtert die Fähigkeit des verzinkten Stahls, anschließende Verfahrensschritte einzugehen, wie einen Anstrich oder eine andere Beschichtung mit einem Polymer. Daher muss die Zinkoberfläche des verzinkten Stahls vor einer solchen Beschichtung vorbehandelt werden, um den vorhandenen Weißrost zu entfernen und seine erneute Bildung unterhalb der Polymerschicht zu verhindern. Verschiedene Verfahren werden derzeit nicht nur zur Verhinderung der Bildung von Weißrost während des Transports und der Lagerung, sondern auch zur Verhinderung der Bildung von Weißrost unterhalb einer Polymerbeschichtung (z.B. eines Lacks) eingesetzt.

[0004] Es ist gut belegt, dass die Verhinderung der Bildung von Weißrost auf feuerverzinktem Stahl während der Lagerung und des Transports durch Behandlung der Oberfläche des Stahls mit einem Chromat-Dünnschicht erreicht werden kann. Obwohl derartige Chromatschichten eine Beständigkeit gegenüber der Bildung von Weißrost liefern, ist Chrom sehr toxisch und im Hinblick auf die Umwelt unerwünscht.

[0005] Es ist auch bekannt, eine Phosphatpassivierung in Verbindung mit einer Chromatspülung einzusetzen, um die Lackhaftung zu verbessern und Korrosionsschutz zu liefern. Es wird angenommen, dass die Chromatspülung die Poren in der Phosphatschicht bedeckt, wodurch die Korrosionsbeständigkeit und das Haftvermögen verbessert werden. Es ist aber wiederum sehr wünschenswert, den Einsatz von Chromat ganz zu vermeiden. Leider ist die Phosphatpassivierung im allgemeinen ohne die Chromatspülung aber nicht wirksam.

[0006] Aluminiumlegierungen sind besonders korrosionsanfällig, da die Legierungselemente, die zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Metalls eingesetzt werden (z.B. Kupfer, Magnesium und Zink), die Korrosionsbeständigkeit verringern.

[0007] Kürzlich sind verschiedene Techniken zur Vermeidung des Einsatzes von Chromat vorgeschlagen worden. Diese beinhalten die Schritte der Bereitstellung einer wässrigen, alkalischen Lösung umfassend ein anorganisches Silicat und ein Metallsalz in einer Menge, um ein Stahlblech zu beschichten, gefolgt von der Behandlung der Silicatbeschichtung mit einem organofunktionellen Silan (US-Patent Nr. 5108793).

[0008] Im US-Patent 5292549 wird das Spülen des Metallblechs mit einer wässrigen Lösung enthaltend ge-

ringe Konzentrationen eines organofunktionellen Silans und eines Vernetzungsmittels gelehrt, um einen temporären Korrosionsschutz bereitzustellen. Das Vernetzungsmittel vernetzt das organofunktionelle Silan, um einen dichteren Siloxanfilm zu bilden. Der Verhältnisbereich von Silan zu Vernetzer liegt bei 20:1 bis 2:1.

[0009] WO 98/30735 offenbart ein Verfahren zur Vermeidung von Korrosion unter Verwendung von 2 Behandlungslösungen, die gesondert aufgebracht werden. Mit der ersten Lösung wird ein Multisilyl-funktioneller Silan-Vernetzer eingesetzt, während mit der zweiten Lösung ein organofunktionelles Silan eingesetzt wird.

[0010] In dem US-Patent Nr. 5433976 wird das Spülen eines Metallblechs mit einer alkalischen Lösung enthaltend ein gelöstes Silicat oder Aluminat, ein organofunktionelles Silan und ein Vernetzungsmittel gelehrt, um eine unlösliche Kompositschicht enthaltend Siloxan zu bilden.

[0011] WO 98/19798 betrifft ein Verfahren zur Vermeidung der Korrosion von Metallblechen, das durch Aufbringen einer Lösung enthaltend ein oder mehrere hydrolysierte Vinylsilane auf das Metallblech bewirkt wird. Das Verfahren ist als Vorbehandlungsschritt vor dem Lackieren von verzinktem Stahl besonders geeignet, da die Vinylfunktionalität die Haftung zwischen der Metalloberfläche und der Lackschicht fördert. Ein Nachteil besteht aber darin, dass die Vinylsilane sich nicht besonders gut an die Metalloberfläche binden.

[0012] US-Re. 34675 (Reissue von US 4689085) beschreibt Haftvermittler- und Primerzusammensetzungen, die einen herkömmlichen Silan-Haftvermittler und eine Bis(trialkoxo)-Organoverbindung umfassen, und teilweise hydrolysierte Produkte dieser Mischungen.

Zusammenfassung der Erfindung

[0013] Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Bereitstellung einer Langzeitkorrosionsbeständigkeit für ein Metallsubstrat.

[0014] Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Bereitstellung einer korrosionsbeständigen Langzeitbeschichtung für ein Metallblech-Substrat, bei dem im wesentlichen ein einstufiges Behandlungsverfahren verwendet wird.

[0015] Noch ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung einer Behandlungslösung zur Bereitstellung einer Beschichtung für die Korrosionsbeständigkeit eines Metallsubstrats, wobei die Behandlungszusammensetzung vor der Lackierung nicht entfernt werden muss.

[0016] Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung einer Behandlungsbeschichtung und -lösung zur Förderung der Bindung von Gummi an Metall.

[0017] Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung einer Behandlungslösung zur Förderung der Bindung von Metall an Metall unter Verwendung von Klebstoffen.

[0018] Die vorstehenden Ziele können entsprechend einem Aspekt der vorliegenden Erfindung durch Bereitstellung der Verwendung einer Lösung bestehend aus einem oder mehreren hydrolysierten oder teilweise hydrolysierten Aminosilanen, einem oder mehreren hydrolysierten oder teilweise hydrolysierten Multisilyl-funktionellen Silanen, einem Lösungsmittel und gegebenenfalls einer Säure zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit eines Metallsubstrats bewerkstelligt werden, indem ein Verfahren durchgeführt wird, das aus folgenden Schritten besteht:

- (a) Reinigen eines Metallsubstrats durch Lösungsmittel und/oder alkalisches Reinigen;
- (b) Auftragen einer Langzeitbeschichtung direkt auf die gereinigte Substratoberfläche durch Kontaktieren des Metallsubstrats mit der Lösung und im wesentlichen Entfernen des Lösungsmittels; und
- (c) Anhaften einer Polymerbeschichtung direkt auf die Langzeitbeschichtung der Silane.

[0019] Das Metallsubstrat wird bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

- Stahl;
- Stahl, überzogen mit einem Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Zink, Zinklegierung, Aluminium und Aluminiumlegierung;
- Eisen;
- Zink und Zinklegierungen;
- Aluminium; und
- Aluminiumlegierung.

[0020] Die Anmelder haben festgestellt, dass die Korrosionsbeständigkeit von Metall, insbesondere kaltgewalztem Stahl, Stahl, der überzogen ist mit einem Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zink, Zinklegierung, Aluminium und Aluminiumlegierung, Aluminium und Aluminiumlegierung für sich und Eisen, durch Aufbringen einer Behandlungslösung enthaltend ein oder mehrere hydrolysierte oder teilweise hydrolysierte Aminosilane auf das Metall verbessert werden kann, wobei die Behandlungslösung zusätzlich ein oder mehrere Multisilyl-funktionelle Silane mit entweder 2 oder 3 trisubstituierten Silylgruppen enthält, wobei das oder die Multisilylfunktionellen Silane zumindest teilweise hydrolysiert worden sind. Die Behandlungslösung bildet eine Beschichtung mit Langzeitkorrosionsbeständigkeit beim Härten.

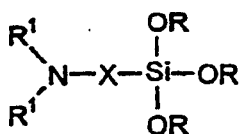
[0021] Die Bereitstellung einer Beschichtung für Langzeitkorrosionsbeständigkeit ist überraschenderweise üblichen Behandlungen auf Chromatbasis überlegen und vermeidet das Problem der Entsorgung von Chrom. Außerdem liefert die Beschichtung eine überlegene Haftung des Metallsubstrats an Lack-, Gummi-, Klebstoff- oder anderen Polymerschichten.

[0022] Zusätzlich zu den obigen korrosionsvermeidenden Eigenschaften des Behandlungsverfahrens der vorliegenden Anmeldung hat der Anmelder auch festgestellt, dass die oben genannten Beschichtungen einen besonderen Nutzen für die Unterstützung der Bindung von Gummi an Metall und der Bindung von Metall an Metall unter Verwendung von Klebstoffen zeigen.

[0023] Die Behandlungsverfahren der vorliegenden Erfindung können bei einer Vielzahl von Metallsubstraten eingesetzt werden, insbesondere einschließlich kaltgewalzten Stahls, Stahl, überzogen mit einem Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zink, Zinklegierung, Aluminium und Aluminiumlegierung, Aluminium und Aluminiumlegierung für sich und Eisen. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung wird durch Aufbringen einer Behandlungslösung enthaltend ein oder mehrere hydrolysierte oder teilweise hydrolysierte Aminosilane auf das Metall durchgeführt, wobei die Behandlungslösung zusätzlich ein oder mehrere Multisilylfunktionelle Silane mit entweder 2 oder 3 trisubstituierten Silylgruppen enthält, wobei das oder die Multisilyl-funktionellen Silane zumindest teilweise hydrolysiert worden sind.

[0024] Wie hier verwendet bedeutet der Ausdruck "substituierte" aliphatische oder aromatische Gruppe eine aliphatische oder aromatische Gruppe, worin das Kohlenstoffgerüst ein Heteroatom, das sich im Grundgerüst befindet, oder ein Heteroatom oder eine Heteroatom enthaltende Gruppe, die an dem Kohlenstoffgerüst gebunden ist, aufweisen kann.

[0025] Die bevorzugten Aminosilane, die in der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, weisen jeweils eine einzelne trisubstituierte Silylgruppe auf, wobei die Substituenten einzeln ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkoxy, Acyloxy und Aryloxy. Somit können die Aminosilane, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, die allgemeine Struktur



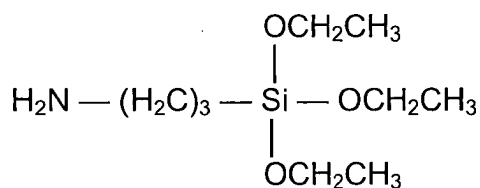
aufweisen, worin R ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, bevorzugt C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₂₄-Acyl, bevorzugt C₂-C₄-Acyl, und jedes R gleich oder verschieden sein kann. R wird bevorzugt einzeln ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Ethyl, Methyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl und Acetyl.

X ist eine Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer Bindung und einer substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, olefinischen oder aromatischen Gruppe. X wird bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer Bindung, C₁-C₆-Alkylen, C₂-C₆-Alkenylen, C₁-C₆-Alkylen, substituiert mit mindestens einer Aminogruppe, C₂-C₆-Alkenylen, substituiert mit mindestens einer Aminogruppe, Arylen und Alkylarylen.

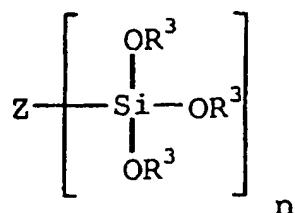
R¹ ist eine Gruppe, die einzeln ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkyl, substituiert mit mindestens einer Aminogruppe, C₂-C₆-Alkenyl, substituiert mit mindestens einer Aminogruppe, Arylen und Alkylarylen. R¹ wird bevorzugt einzeln ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Ethyl, Methyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl und Acetyl.

[0026] Das besonders bevorzugte Aminosilan, das in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung eingesetzt

wird, ist γ -Aminopropyltriethoxysilan, das als γ -APS bezeichnet wird, und folgende Struktur aufweist:



[0027] Es können mehr als ein Multisilyl-funktionelles Silan in der Behandlungslösung eingesetzt werden. Das oder jedes Multisilyl-funktionelle Silan weist mindestens 2 trisubstituierte Silylgruppen auf, wobei die Substituenten einzeln ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkoxy und Acyloxy. Das Multisilyl-funktionelle Silan der vorliegenden Erfindung besitzt bevorzugt die allgemeine Struktur

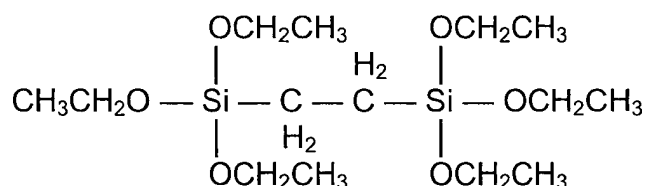


worin Z ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer Bindung, einer aliphatischen oder aromatischen Gruppe; jedes R^3 ist eine Alkyl- oder Acylgruppe und n ist 2 oder 3.

[0028] Jedes R^3 wird ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, C_1 - C_{24} -Alkyl, bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_{24} -Acyl, bevorzugt C_2 - C_4 -Acyl, und kann gleich oder verschieden sein. Vorzugsweise wird jedes R^3 einzeln ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Ethyl, Methyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl und Acetyl.

[0029] Vorzugsweise wird Z ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer Bindung, einem C_1 - C_6 -Alkylen, C_2 - C_6 -Alkenylen, C_1 - C_6 -Alkylen, substituiert mit mindestens einer Aminogruppe, C_2 - C_6 -Alkenylen, substituiert mit mindestens einer Aminogruppe, Arylen und Alkylarylen. Wenn Z eine Bindung ist, umfasst das multifunktionelle Silan zwei trisubstituierte Silylgruppen, die direkt miteinander verbunden sind.

[0030] Das bevorzugte Multisilyl-funktionelle Silan ist 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethan, das als BTSE bezeichnet wird und folgende Struktur aufweist:



[0031] Andere geeignete multifunktionelle Silane beinhalten 1,2-Bis(trimethoxysilyl)-ethan (TMSE) und 1,6-Bis(trialkoxysilyl)hexane (einschließlich 1,6-Bis(trimethoxysilyl)hexane), 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethylen, 1,4-Bis(trimethoxysilyl)benzol und Bis(trimethoxysilyl)propylamin.

[0032] Die vorstehend beschriebenen Amino- und multifunktionellen Silane müssen zumindest teilweise und bevorzugt vollständig hydrolysiert sein, so dass die Silane an der Metalloberfläche gebunden werden. Während der Hydrolyse werden die Alkyl- oder Acylgruppen (d.h. die Gruppen "R" und "R³") durch ein Wasserstoffatom ersetzt. Wie hier verwendet bedeutet der Ausdruck "teilweise hydrolysiert" einfach, dass nur ein Teil der Alkyl- oder Acylgruppen am Silan durch ein Wasserstoffatom ersetzt worden ist. Die Silane sollten bevorzugt in einem Ausmaß hydrolysiert sein, dass mindestens zwei der Alkyl- oder Acylgruppen an jedem Molekül durch ein Wasserstoffatom ersetzt worden sind. Die Hydrolyse der Silane kann durch bloßes Mischen der Silane mit Wasser bewerkstelligt werden, gegebenenfalls einschließlich eines Lösungsmittels, wie eines Alkohols, um die Löslichkeit zu verbessern.

[0033] Ein bedeutsamer Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass die Behandlungslösung direkt auf die Oberfläche des Metalls aufgebracht werden kann, ohne dass eine darunter liegende Schicht aus Silicaten, Aluminat oder einer anderen Beschichtung notwendig ist. Ein anderer bedeutsamer Vorteil sind der Nutzen und die Bequemlichkeit einer einstufigen Behandlung für den Nutzer.

[0034] Die vorliegende Erfindung ist besonders zweckmäßig, wenn nach der Behandlung des Metallsubstrats das Metallsubstrat lackiert oder mit einem Polymer, wie einem Klebstoff oder einem Gummi, beschichtet werden soll. Dies kann nach einer oder mehreren Silanbehandlungen und vorteilhafterweise nach Härten dieser Silanbehandlung(en) erfolgen.

[0035] Der pH der Lösung wird auch vorzugsweise unter etwa 7 und am meisten bevorzugt zwischen etwa 3 und etwa 6 gehalten, um die Hydrolyse zu verbessern. Der pH kann z.B. durch Zugabe einer Säure, wie Essig-, Oxal-, Ameisen- oder Propionsäure, eingestellt werden. Wenn man den pH auf über etwa 7 ansteigen lässt, kann das hydrolysierte multifunktionelle Silan über eine Kondensationsreaktion zu polymerisieren beginnen. Wenn man dies zulässt, wird die Korrosionsbeständigkeit deutlich verringert, da das Silan nicht stark an die Metalloberfläche binden kann.

[0036] Die Konzentration der Multisilyl-funktionellen Silane, wie BTSE, in der Lösung sollte zwischen etwa 0,1% und etwa 10%, bevorzugt mehr als 0,1%, sein. Bevorzugter ist eine Konzentration zwischen etwa 0,4% und etwa 3%, wobei etwa 2% am meisten bevorzugt ist.

[0037] Die Konzentration der Aminosilane in der Lösung sollte zwischen etwa 0,1 und 10% sein. Bevorzugter ist eine Konzentration zwischen etwa 0,2% und etwa 2% und am meisten bevorzugt ist etwa 1%.

[0038] Das Verhältnis zwischen den Aminosilanen und den Multisilyl-funktionellen Silanen ist für die Bereitstellung einer langfristigen Korrosionsbeständigkeit wichtig. Der Ausdruck "langfristig" wie hier verwendet steht in Relation zu einer Beschichtung mit "temporärem Korrosionsschutz", wie dem, der im US-Patent 5292549 offenbart ist, in dem angegeben wird, dass "der Siloxanfilm durch Spülen des metallüberzogenen Stahlblechs in einer alkalischen Lösung vor der Beschichtung des Blechs mit einer Phosphatpassivierung und einem Lack entfernt werden kann". Im Kontext der Korrosionsbeständigkeit bedeutet "langfristig" eine Beschichtung, die einem Abwaschen oder Entfernen widersteht. Die vorliegende Erfindung zeigt überlegene Eigenschaften auf einer Metalloberfläche und widersteht einer Entfernung durch eine alkalische Lösung. Dieser Aspekt kann abgeschätzt werden, indem eine alkalische Spüllösung verwendet wird, wie in Beispiel 9 dargelegt, um zu versuchen, die Beschichtungen der vorliegenden Erfindung zu entfernen. Die Verhältnisse von Aminosilanen und den Multisilyl-funktionellen Silanen, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, liegen im Bereich von 4:1-1:8, bevorzugt 2:1-1:4 und bevorzugter ist ein Verhältnis von größer als 1:2.

[0039] Obwohl eine konzentriertere Lösung eine größere Filmdicke auf dem Metall liefert, ergibt sich dies auf Kosten von erhöhten Kosten. Außerdem sind dickere Filme häufig schwach und brüchig. Die Filmdicke liegt im allgemeinen im Bereich von 0,05 bis 0,2 µm.

[0040] Es sollte angemerkt werden, dass die Konzentrationen der hier diskutierten und beanspruchten Silane alle im Hinblick auf das Verhältnis zwischen der Menge an eingesetzten nicht hydrolysierten Multisilyl-funktionellen Silanen (d.h. vor der Hydrolyse) und dem Gesamtvolumen der Behandlungslösungskomponenten (d.h. Silane, Wasser, gegebenenfalls Lösungsmittel und pH-einstellenden Säuren) gemessen werden. Außerdem beziehen sich die Konzentrationen auf die Gesamtmenge von zugegebenen nicht hydrolysierten Multisilyl-funktionellen Silanen, da mehrfache Silane gegebenenfalls in dieser Behandlungslösung eingesetzt werden können.

[0041] Die Lösungstemperatur ist nicht kritisch. Temperaturen bis hinunter auf 0°C sollten zufriedenstellend sein. Es gibt keine Notwendigkeit, die Lösung zu erwärmen, aber eine Temperatur zwischen 15 und 60°C für das Behandlungsbad während der Behandlung ist zufriedenstellend. Höhere Temperaturen können die Polymerisation des Silans bewirken (d.h. sie können die Badlebensdauer verkürzen) und weisen keinen Vorteil auf.

[0042] Da die Löslichkeit in Wasser von einigen der eingesetzten Silane begrenzt sein kann, kann die Behandlungslösung gegebenenfalls ein oder mehrere Lösungsmittel, wie Alkohole, enthalten, um die Silanlöslichkeit zu verbessern. Der Alkohol kann auch die Stabilität der Behandlungslösung und auch die Benetzbarkeit des Metallsubstrats verbessern. Der Einsatz von Alkoholen oder anderen nicht wässrigen Lösungsmitteln, wie Aceton, ist auch für Metallsubstrate besonders geeignet, die bei Kontakt mit Wasser zur Korrosion neigen (wie galvanischer Korrosion von bestimmten Legierungen, einschließlich CRS). Besonders bevorzugte Alkohole beinhalten Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol und Isomere davon. Die eingesetzte Menge hängt von der Löslichkeit der speziellen Multisilyl-funktionellen Silane in der Behandlungslösung ab und daher liegt der Konzentrationsbereich von Alkohol zu Wasser in der Behandlungslösung der vorliegenden Erfindung im Bereich von 1:99 bis 99:1 (bezogen auf das Volumen). Es sollte genügend Wasser vorliegen, um zumindest eine teilweise Hydrolyse des Silans zu gewährleisten, und somit ist es bevorzugt, dass mindestens 5 Teile Wasser für

jeweils 95 Teile Alkohol eingesetzt werden. Alkohole können aber ganz weggelassen werden, wenn das oder die Silane in Wasser löslich sind. Wenn Alkohole eingesetzt werden, sind Methanol und Ethanol die bevorzugten Alkohole.

[0043] Die Herstellung der Behandlungslösung selbst ist unkompliziert. Die nicht hydrolysierten Aminosilane werden durch Verdünnen mit Wasser vorhydrolysiert, um eine gewünschte Konzentration zu erhalten. Der pH kann mit einer Säure wie vorstehend beschrieben eingestellt werden. BTSE wird durch Verwendung eines ähnlichen Verfahrens vorhydrolysiert und die Lösungen werden gemischt und der pH unter Verwendung einer Säure eingestellt. Alkohol kann gegebenenfalls eingesetzt werden, um nach Bedarf die Löslichkeit oder die Stabilität zu unterstützen. In der Praxis werden die Bäder mit den in der Erfindung eingesetzten Silanen ergänzt. Diese können vorhydrolysiert und vorgemischt als mit Wasser verdünnbares Konzentrat zugeführt werden.

[0044] Das zu behandelnde Metallsubstrat wird vor dem Auftrag der vorstehend beschriebenen Behandlungszusammensetzung der vorliegenden Erfindung bevorzugt mit Lösungsmittel und/oder alkalisch gereinigt (durch im Stand der Technik wohlbekannte Techniken). Die Behandlungslösung kann dann entweder durch Tauchen des Metalls in die Lösung (auch als "Spülen" bezeichnet), Sprühen der Lösung auf die Oberfläche des Metalls oder sogar Wischen oder Bürsten der Behandlungslösung auf das Metallsubstrat auf das gereinigte Metall aufgebracht werden. In der Tat kann jedes Verfahren, das einen im wesentlichen gleichmäßigen Film auf der Oberfläche hinterlässt, in wirksamer Weise eingesetzt werden. Wenn das bevorzugte Auftragverfahren des Tauchens eingesetzt wird, ist die Dauer des Tauchens nicht kritisch, da sie im allgemeinen die sich ergebende Filmdicke nicht beeinflusst. Es ist bevorzugt, dass die Tauchzeit zwischen etwa 2 s und etwa 50 min, bevorzugt zwischen etwa 0,5 min und 2 min, liegt, um eine vollständige Beschichtung des Metalls zu gewährleisten.

[0045] Die Silanbehandlungsbeschichtung kann bei einer Temperatur zwischen etwa 40 und 180°C gehärtet werden. Die Härtingszeit hängt von der Härtungstemperatur ab, obwohl diese Dauer nicht kritisch ist. Es ist ausreichend, den Gegenstand nur in der kürzestmöglichen Zeit zu trocknen. Niedrigere Temperaturen würden die Trocknungszeiten übermäßig verlängern. Nach der Härtung kann eine zweite Behandlungslösung aufgebracht werden oder die erste Behandlungslösung kann erneut aufgebracht werden und nach Bedarf gehärtet werden.

[0046] Die Härtingszeiten können zwischen 0,5 min und 1 h liegen, bevorzugt wird aber eine Härtungsdauer zwischen etwa 0,5 min und 3 min verwendet. Die Härtung wird schließlich bei einer genügenden Dauer sogar bei Raumtemperatur stattfinden. Das Metallsubstrat kann sofort angestrichen werden, dies ist aber nicht wesentlich.

[0047] Die nachstehenden Beispiele demonstrieren einige der überlegenen und unerwarteten Ergebnisse, die durch Einsatz der Verfahren der vorliegenden Erfindung erhalten werden.

[0048] Standardvorbehandlungen, Vergleichsvorbehandlungen und Prüfungen, die bei der Bewertung der Wirksamkeit der vorliegenden Erfindung verwendet wurden, sind wie folgt:

Prüfung:

[0049] Die beschleunigten Korrosionstests waren BS 6496 Essigsäuresalz-Sprühnebel für Aluminium und BS 6497 Essigsäuresalz-Sprühnebel für Zink, ASTM B117 Neutralsalz-Sprühnebel für Stahl und Zink. Diese beiden Verfahren wurden für Tests von 1.000 h angewendet.

[0050] Ein kürzerer Test wurde eingeführt, um den Auswahlprozess zu beschleunigen, und es wurde festgestellt, dass er eine enge Korrelation der Ergebnisse innerhalb der Sätze von Testsubstraten zum Salzsprühnebelverfahren ergibt. Dieser kürzere Test umfasste das Eintauchen von zerkratzten Tafeln in eine 2 Gew.-% Natriumchlorid-Lösung bei 55°C, pH $7 \pm 0,25$, für 5 Tage und die Prüfung des Grads an Lackablösung.

[0051] Die Lackhaftung wurde durch Reverse Impact (ruckartiges Abreißen eines Klebebandes) nach BS 3900 Teil E3 und eine modifizierte Tiefungsprüfung bewertet, wobei der Lackfilm bis zum Metallsubstrat in einem Gittermuster von orthogonalen Linien mit einem Abstand von 1,5 mm geritzt wurde, um 100 einzelne Quadrate von Lack zu bilden, gefolgt von einem Tiefziehen entsprechend BS 3900 Teil E4 auf eine festgelegte Tiefe. Nach dem Tiefziehen wird ein Klebeband angebracht, um den Grad an Lackablösung nachzuweisen, der durch die Metallverformung herbeigeführt wird. Der Verlust wird als Zahl von abgelösten Quadraten (= Prozent des Gittermusters) ausgedrückt.

[0052] Aluminiumtafeln mit einer Pulverlackbeschichtung wurden auch einem Druckkochtest nach BS 6496 Abs. 17 unterworfen.

Konzentrate:

[0053] Vorbehandlungskemikalien werden gewöhnlich als Konzentrat geliefert, das mit Wasser verdünnt wird, um die Arbeitslösung zu bilden. Zwei konzentrierte Lösungen sind bislang hergestellt worden, die stabile Lagerungseigenschaften gezeigt haben:

- 1) 4 Vol.-% BTSE + 2 Vol.-% APS in Ethanol + Wasser.
- 2) 8 Vol.-% BTSE + 4 Vol.-% APS in Ethanol + Wasser.

[0054] Es wurde festgestellt, dass eine Mischung von 20 Vol.-% BTSE + 10 Vol.-% APS unbrauchbar war, da die Lösung nach 4 Tagen gelierte. Obwohl das Gel bei Rühren mit Wasser unter Bildung einer gleichmäßigen klaren Lösung dispergierte, wäre die Lieferung eines Konzentrats als Gel für die meisten Endverbraucher unpraktisch.

[0055] Eine Probe im technischen Maßstab für eine Behandlungslösung wird nachstehend ausgeführt:

(a)	BTSE	94,8 kg
(b)	APS	46,5 kg
(c)	Eisessig	12,6 kg
(d)	denaturierter Industrialkohol	38,8 kg
(e)	entmineralisiertes Wasser	807,3 kg

1. BTSE wird vorhydrolysiert durch Mischen von BTSE mit (d), gefolgt von der Zugabe von 146,5 kg entmineralisiertem Wasser und 0,3 kg Eisessig unter Rühren. Die Lösung wird in einem Kessel mit Deckel kontinuierlich gerührt, um den Verlust an denaturiertem Industrialkohol zu unterdrücken. Die Lösung wird nach Rühren für 6 h bei 20 bis 25°C klar und eine Phase, wonach der Rührvorgang abgebrochen werden kann. Die Zeit bis zur vollständigen Hydrolyse kann in Abhängigkeit vom Isomerenverhältnis in BTSE variieren, daher wird zur Sicherstellung der vollständigen Hydrolyse dieser Vormischung vorzugsweise 3 Tage gelagert.

2. 400 kg entmineralisiertes Wasser werden unter Rühren zusammen mit APS zum Hauptmischkessel gegeben.

3. Nach 30 min werden 11,8 kg Eisessig zu 2. unter Rühren gegeben. Der pH liegt im Bereich von 7,0 bis 7,5, obwohl bei Bedarf weiterer Eisessig zugegeben werden kann.

4. 260,8 kg entmineralisiertes Wasser werden in einen gesonderten Kessel gegeben und das Hydrolysat von 1. wird unter Rühren zugegeben.

5. 4. wird zur Lösung von 3. unter Rühren zugegeben. Dies ergibt eine klare Lösung mit einem pH von 6,3.

6. Eine ausreichende Menge von dem restlichen Eisessig wird zu 5. gegeben, um den pH in einen Bereich von 6,0 bis 6,1 zu bringen.

[0056] Nach der Reinigung muss das Metall gründlich mit Wasser gespült werden. Ein Mitschleppen von Reinigungsmittel in die Silanbehandlungslösung kann die chemische Ausgewogenheit zerstören und kann zu einem übermäßigen Verbrauch der Silane führen. Es wird bevorzugt entmineralisiertes Wasser in der Spülung unmittelbar vor der Silanbehandlung verwendet, um die Lebensdauer der Arbeitslösung zu verlängern.

[0057] Das Arbeitsvolumen des Tanks sollte bestimmt werden und er sollte mit entmineralisiertem Wasser gefüllt werden, bis er zu 70% voll ist.

[0058] Die Silanbehandlungslösung wird mit einer Rate von 200 l pro 1.000 l Arbeitslösung zugegeben und anschließend das restliche entmineralisierte Wasser, das notwendig ist, um die Lösung auf das Arbeitsvolumen zu bringen, und die Lösung wird gründlich gemischt. Der pH der Lösung kann geprüft werden, um zu verifizieren, dass er innerhalb des Bereichs liegt.

[0059] Besonders bevorzugte Anwendungsarten sind Sprühen und Tauchen. Bei beiden Arten der Silanaufbringung folgt eine Ablaufzeit, die es ermöglicht, dass Überschüssige Lösung abfließt. Dies führt zu einer dünneren Beschichtung, was weniger brüchige Schichten und ein besseres kosmetisches Aussehen an den Rändern ergibt und geringere Mengen der Behandlungszusammensetzungscomponenten verbraucht. Die abgelaufene Behandlungslösung wird dann bevorzugt wieder zurück in das Behandlungsbad geführt, wodurch Abwasser verringert und übermäßiger Verlust der Zusammensetzungscomponenten verhindert wird. Für Coil-Coating-Anwendungen sind entweder Quetschwalzen- oder Chemcoater-Auftragstechniken bevorzugt.

[0060] Die Härungszeit für diese Beschichtungen ist nicht kritisch und wie oben erwähnt von der Härungs-temperatur abhängig. Härungszeiten können so lange wie 5 h betragen, obgleich kürzere Zeiten aus wirtschaftlichen Gründen vorzuziehen sind.

[0061] Da der Behandlungsbehälter im allgemeinen im konstanten Gebrauch ist und wiederverwendbar ist, ist es üblich, die Konzentration der BTSE/APS-Behandlungslösung aufrechtzuerhalten, damit die Lösung optimale Resultate liefert. Übliche Titrierverfahren sollten verwendet werden, um die Konzentration der Behandlungslösung zu steuern.

[0062] Ein Beispiel für ein solches Verfahrens wird nachstehend ausgeführt:

- 1) Man nehme etwa 50 ml der BTSE/APS-Lösung, wie oben hergestellt.
- 2) 20 ml des Bads in eine Flasche pipettieren und 5 bis 10 Tropfen der Indikatorlösung (BDH '4.5' Indikator) hinzufügen.
- 3) Mit 0.1 N Schwefelsäurelösung titrieren, bis die Lösung die Farbe von Blau in Grau wechselt. Die Zahl ml der verwendeten Schwefelsäurelösung als "A." notieren.
- 4) Verwendung der folgenden Gleichung, um die Konzentration der BTSE/APS-Lösung zu bestimmen.

Konzentration von BTSE/APS (% Vol./Vol.) = $2,2 \times A$

[0063] Es ist auch wichtig, dass der pH oft und regelmäßig überwacht wird.

[0064] Der pH der Arbeitslösung kann mit einem pH-Messgerät gemessen werden. Der pH sollte im allgemeinen im Bereich von 4,0 bis 6,5 gehalten werden, aber bei der Verarbeitung von Stahl sollte der pH vorzugsweise im Bereich von 5,8 bis 6,5 gehalten werden.

Zyklischer Ermüdungsversuch:

[0065] Ein typischer zyklischer Ermüdungsversuch wären 500.000 Zyklen bei einer angelegten Kraft im Zyklus von +/- 1.200 N bei einer Frequenz von 8 Hz. Alle Varianten durchliefen diesen Test ohne Versagen.

Beispiel 1: Elektrophoreselack

[0066] Prüftafeln von 0,15 m × 0,10 m (6 Zoll × 4 Zoll) wurden mit Pyroclean® 1055 (ein silizierter Metall-Allzweckreiniger) 3,5 min bei 55°C sprühgereinigt. Die Tafeln wurden dann in folgender Weise für die Standards verarbeitet, gegen die die Silanvorbehandlungen bewertet wurden:

Stahl: Dieser wurde in 2 g/l Parcolene® X für 30 s bei Umgebungstemperatur konditioniert, 3 min bei 50°C in Bonderite® 26SF (ein trikationisches Zinkphosphat) eingetaucht, um eine feine kristalline Zinkphosphatschicht von etwa 2,1 g/m² herzustellen. Nachspülung in Parcolene® 86 (eine Chrom-III-Lösung) mit 1,5 g/l, gefolgt von Spülen und Trocknen.

Zink: (galvanisch verzinkt (EZ) und feuerverzinkt (HDG)) – Es wurden die gleichen Prozessbedingungen wie oben verwendet. Die in Tabelle 1 gezeigte Silanmischung ist (1) 2 Vol.-% BTSE + 1 Vol.-% γ-APS.

Tabelle 1

Elektrophorese-lack	Korrosion (mm Lack verlust × % Ritzlinie)			
	Stahl		elektrolytisch	
	Bonderite® 26SF	Silanmischung (1)	Bonderite® 26SF	Silanmischung (1)
1.000 h Salzsprühnebel	0	1-3 × 100	–	–
120 h heiße Salztränke	0	0	2 × 75	1-4 × 100

Beispiel 2: Pulverlackbeschichtung

Stahl: Eine Reinigungs-Beschichtungs-Vorrichtung wurde verwendet, welche die Metalloberfläche gleichzeitig

reinigt und phosphatiert. Die Tafeln wurden mit Pyrene® 2-68 bei 60°C 3 min besprüht, um ein Eisenphosphat-Beschichtungsgewicht von 1,1 g/m² zu erhalten. Diese Beschichtung erhielt eine Nachspülung mit Pyrene Eco Seal® 800 mit 5 g/l.

Zink (EZ & HDG): Eine Reinigungs-Beschichtungs-Vorrichtung wurde wie vorstehend verwendet, aber eine, die für Zink und Aluminium eingestellt ist. Die Tafeln wurden mit Pyrene® 2-69 bei 60°C für 3 min besprüht, um ein Beschichtungsgewicht auf Stahl von 0,65 g/m² zu erhalten. Die Phosphatierung wurde mit Pyrene Eco Seal® 800 mit 5 g/l nachgespült.

Aluminium: Die gleiche Verarbeitung wie oben für Zink.

[0067] Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse der 1.000 h-Salzsprühnebel-Prüfung bei pulverlackiertem Stahl, Feuerverzinkung und Aluminium. Die in Tabelle 2 Silanmischung (1) ist 2 Vol.-% BTSE + 1 Vol.-% γ -APS.

Tabelle 2: 1.000 h-Salzsprühnebel-Prüfung bei pulverlackiertem Stahl, Feuerverzinkung und Aluminium

	Ergebnisse 1.000 h-Salzsprühprüfung Korrosion (mm Lackverlust × % Ritzlinie)					
Pulverlackierung	Stahl		Feuerverzinkung		Aluminium	
Typ	Pyrene® 2-68	Silanmisch. (1)	Pyrene® 2-68	Silanmisch. (1)	Pyrene® 2-69	Silanmisch. (1)
Polyester/Epoxy	5-6 × 100	1,2 × 100	totaler Lackverlust	2 × 10	–	–
Polyester	–	–	1-8 × 100	2-6 × 20	0	0

[0068] Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse der Haftprüfung auf Pulverlacksschichten. Die in Tabelle 3 gezeigte Silanmischung (1) ist 2 Vol.-% BTSE + 1 Vol.-% γ -APS.

Tabelle 3: Haftprüfung auf Pulverlacksschichten

	Stahl	Feuerverzinkung		Aluminium	
Polyester-Pulverlack		Pyrene® 2-69	Silanmisch. (1)	Pyrene® 2-69	Silanmisch. (1)
Lackverlust (%)	kA	100	0	36074	0

[0069] Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse von unterschiedlichen Verhältnissen BTSE/APS in einer 120 h heißen Salztränke bei Zink

Tabelle 4: 120 h heiße Salztränke bei Zink

Silanzusammensetzung	120 h heiße Salztränke bei Zink (mm Lackverlust × % Ritzlinie)
2% BTSE + 2% APS	1-2 × 80
2% BTSE + 1% APS	1 × 100
2% BTSE + 0,5% APS	1-3 × 90
2% BTSE + 0,25% APS	> 10 × 100
2% BTSE + 0,3% APS	1 × 100
1% BTSE + 2% APS	1 × 90
0,5% BTSE + 2% APS	1 × 40

BEISPIEL 3: Silanvorbehandlung

[0070] Die Herstellung der Silanlösung (2% Vol./Vol. BTSE + 1% Vol./Vol. γ -APS und 2% Vol./Vol. BTSE + 0,5% Vol./Vol. γ -APS) war wie folgt:

BTSE wurde folgendermaßen vor dem Einsatz hydrolysiert:

3 Volumenteile BTSE wurden mit 4 Volumenteilen entmineralisiertem Wasser und 17 Volumenteilen denaturiertem Industriealkohol gemischt. Diese Mischung wurde 7 Tage stehengelassen. γ -APS wurde vor dem Einsatz hydrolysiert, indem 5% Vol./Vol. Wasser zugegeben, gemischt und für 24 h stehengelassen wurde. Die Lösung wurde dann mit entmineralisiertem Wasser verdünnt, um 0,5 und 1% Vol./Vol. γ -APS zu ergeben, und der pH wurde mit Essigsäure auf 6 eingestellt. Genügend hydrolysiertes BTSE wurde dann zum neutralisierten γ -APS gegeben, um 2% BTSE zu ergeben.

[0071] Für den Auftrag auf Stahl als Vorbehandlung ist festgestellt worden, dass der pH der Silanlösung einige Güteklassen und/oder Oberflächenausführungen von Stahl durch Verursachung von Rost beeinträchtigen kann. Wir haben festgestellt, dass Aufträge von einer Lösung bei pH 6 durchweg für alle Varianten, die wir bis jetzt betrachtet haben, zuverlässig waren. Für eine einfache Arbeitsweise wurde dieser pH auch für Zink und Aluminium angewendet, obwohl niedrigere pH-Werte toleriert werden konnten, wenn Silane auf diese Substrate aufgebracht werden.

[0072] Die Substrate werden 30 s in die Lösung eingetaucht, man ließ für einen kurzen Zeitraum abtropfen und trocknete dann in einem Ofen bei 85°C.

[0073] Die elektrophoretisch lackierten Tafeln wurden mit einer Schicht mit einer Dicke von 30 μ m beschichtet, während die mit Pulverlack beschichteten Komponenten Lackfilme von 60 bis 90 μ m erhielten. Die Tafeln wurden dann einer beschleunigten Korrosionsprüfung und einer Lackfilm-Haftungsprüfung unterzogen.

Beispiel 4: Coil-Coat-Aufträge auf drei Substrate

[0074] ACT CRS-, Baycoat feuerverzinkte Stahl (HDG)- und Galvalume®-Tafeln wurden mit γ -APS/BTSE behandelt. Die Kontrolltafeln wiesen eine B1000 P60 DIW für CRS und eine Chromatbehandlung auf der Baycoat-Fertigung für HDG und Galvalume auf. Galvalume-Tafeln wurden mit Grundierung (m856-016) und Deckschicht (22-20752) lackiert; HDG-Tafeln wurden mit Grundierung (PMY 0154) und Deckschicht (SPG 0068), hergestellt von Lilly Industries, lackiert; CRS-Tafeln wurden mit 80G Newell White Polyester (408-1-w976), hergestellt von Specialty Coating Company, lackiert. Es handelt sich dabei jeweils um Lacke auf Polyesterbasis.

[0075] Tabelle 5 führt die Korrosionstestergebnisse (Salzsprühtest, Ergebnisse (mm) (Polyester-Coillack)) für die folgenden Zusammensetzungen auf.

1. γ -APS 0,5 Vol.-% + BTSE 2 Vol.-%, pH = 5
2. γ -APS 1 Vol.-% + BTSE 2 Vol.-%, pH = 5
3. γ -APS 2 Vol.-% + BTSE 0,5 Vol.-%, pH = 5
4. Kontrollbehandlung

Tabelle 5: Salzsprühnebel-Testergebnisse (mm)

Behandlungslösung	Galvalume® 744 h		HDG 1.080 h	CRS 336 h
	Rand	Ritze	Ritze	Ritze
1	2,0 \pm 0,3	0	4,4 \pm 0,2	3,6 \pm 0,4
2	1,6 \pm 0,1	0	4,1 \pm 0,3	0,9 \pm 0,1
3	3,5 (0,7)	0	9,6 (1,6)	6,5 (0,5)
4	4,1 (1,1)	0,1 (0,1)	12,3 (2,3)	28,9 (12,4)
3	3,4 \pm 0,6	0	7,0 \pm 1,0	4,4 \pm 0,4

Beispiel 5: Behandlung für CRS

[0076] Die Behandlung, die zur Behandlung von kaltgewalzten ACT-Stahltafeln verwendet wurde, war eine Lösung aus 2 bis 6% γ -APS, 0,5 bis 2% BTSE, 0,01 bis 0,1% Essigsäure, 5 bis 15% Alkohol und 80 bis 90% entionisiertem Wasser. Lack von River Valley (Polyester-Basis) war die Deckschicht für die mit Silan behandelten und mit Zinkphosphat/Chrom behandelten Tafeln (von ACT erworben). Die Tafeln wurden in einer Salzsprühkammer 216 h geprüft. Tabelle 6 zeigt die Testergebnisse.

Tabelle 6: Salzsprühnebeltest-Ergebnisse von mit River Valley lackierten CRS-Tafeln

Behandlung	Kriechstrecke, mm
γ -APS/BTSE	$0,7 \pm 0,3$
Zinkphosphat/Chrom	$1,0 \pm 0,2$

Beispiel 6

[0077] Testtafeln aus Aluminiumlegierung Güte 5251 wurden unter Verwendung von γ -APS/BTSE folgendermaßen verarbeitet:

1. Die Aluminiumbleche wurden in Pyroclean 630 durch Tauchen gereinigt (25 g/l, 70°C, 5 min). (Pyroclean® 630 ist ein siliziertes, alkalisches, nicht ätzendes Reinigungsmittel).

2. Die Bleche wurden mit kaltem Wasser gespült.

Anmerkung: BTSE wurde vor Einsatz folgendermaßen hydrolysiert:

3 Volumenteile BTSE wurden mit 4 Volumenteilen entmineralisiertem Wasser und 17 Volumenteilen denaturiertem Industrialkohol gemischt. Diese Mischung wurde 7 Tage stengelassen.

3. γ -APS wurde vor dem Einsatz hydrolysiert, indem 5% Vol./Vol. Wasser zugegeben, gemischt und für 24 h stengelassen wurde. Die Lösung wurden dann mit entmineralisiertem Wasser verdünnt, um 0,5 und 1% Vol./Vol. γ -APS zu ergeben, und der pH wurde mit Essigsäure auf 6 eingestellt. Genügend hydrolysiertes BTSE wurde dann zum neutralisierten γ -APS gegeben, um 2% BTSE zu ergeben. Die gereinigten und gespülten Bleche wurden 30 s in diese BTSE/ γ -APS-Lösungen getaucht.

4. Die Tafeln wurden dann bei 80°C getrocknet.

[0078] Als Vergleich wurden 5251 Tafeln folgendermaßen mit einer Chromatvorbehandlung verarbeitet:

1. Durch Eintauchen in Pyroclean 71 gereinigt (25 g/l, 70°C, 5 min). (Pyroclean 71 ist ein nicht siliziertes, alkalisches, nicht ätzendes Reinigungsmittel.)

2. Abspülen mit kaltem Wasser.

3. Eintauchen in Aluma Etch 701 (40 g/l Additiv Aluma® 701, 50°C, 2 min).

4. Abspülen mit kaltem Wasser.

5. Eintauchen in 10% Vol./Vol. Salpetersäure (um nach der Ätzung verbliebene Flecken zu entfernen).

6. Abspülen mit kaltem Wasser.

7. Eintauchen in Bonderite 711® (15 g/l, 40°C, 4 min, Beschichtungsgewicht 0,74 g/m² (Bonderite 711 ist für ein Verfahren gestaltet, das eine gelbe Chromatpassivierung ergibt, die für die Überlackierung geeignet ist).

8. Abspülen mit kaltem Wasser.

9. Abspülen mit entmineralisiertem Wasser.

10. Trocknen mit einem Druckluftstrom.

[0079] Sowohl die chromatierten als auch die mit Silan behandelten Tafeln wurden lackiert mit:

(a) einem flüssigen Zweikomponenten-Lack (von dem angenommen wird, dass es sich um ein Polyurethan handelt), der in der Aluminium-Bauindustrie verwendet wird, hergestellt durch Mischen von 6 Teilen Lack mit 1 Teil Härter, und Härten für 3 min bei 120°C, um eine Lackfilmdicke von 50 µm zu ergeben.

(b) einem Polyester-Pulverlack, der bei 200°C Metalltemperatur für 10 min gehärtet wird, um eine Lackfilm-Minimaldicke von 60 µm zu ergeben.

[0080] Die Tafeln wurden 1.000 h dem BS 6496 Essigsäuresalz-Sprühnebel ausgesetzt, die mit dem flüssigen Zweikomponentenlack angestrichenen Tafeln wurden den Haftungstests 4 mm Reverse Impact und 3 mm und 7 mm Erichsen-Tiefung/1,5 mm Gitterschnitt unterworfen. Die Ergebnisse für diese Tests sind in den Tabellen 7 bzw. 8 gezeigt.

Tabelle 7: 1.000 h Essigsäuresalz-Sprühnebeltest

	flüssiger Zweikomponentenlack		Pulverlack	
	Lackentfernung		Lackentfernung	
	mm × %	mm × %	mm × %	mm × %
Bonderite® 711 (Chromat)	2,5 × 5	2,5 × 20	0	0
BTSE 2%/γ-APS 1%	0	0	0	0
BTSE 2%/γ-APS 0,5%	0	2 × 10	0	0

Tabelle 8: Haftungstests Reverse Impact und 3 mm und 7 mm Erichsen-Tiefung/1,5 mm Gitterschnitt

	flüssiger Zweikomponentenlack		
	Reverse Impact	Erichsen/Gitterschnitt	
		3 mm Tiefung % Haftung	7 mm Tiefung % Haftung
Bonderite® 711 (Chromat)	teilweise Entfernung auf 10 mm	100	100
BTSE 2%/γ-APS 1%	teilweise Entfernung auf 10 mm	100	95
BTSE 2%/γ-APS 0,5%	teilweise Entfernung auf 10 mm	100	100

Beispiel 7: Vorbehandlung von Bandaluminium

[0081] Testtafeln aus Aluminium (Legierungsklassen 3005 und 3105) wurden folgendermaßen verarbeitet:

1. Eintauchen in Pyroclean 630 (25 g/l, 70°C, 5 min).
2. Abspülen mit kaltem Wasser.
3. Eintauchen in die Silanlösung für 10 s, Durchführen durch Gummiquetschwalzen, um überschüssige Flüssigkeit zu entfernen, und Ofentrocknung bei 80°C.

Verwendete Silanlösungen:

BTSE 2% + APS 1%, pH 4,9
 BTSE 2% + APS 0,5%, pH 5,0

[0082] Als Kontrolle wurden Testtafeln 3005 und 3105 wie vorstehend gereinigt und gespült und mit einem Chromüberzug/Spül-Verfahren wie folgt beschichtet. Accomet C® (ein Chrom enthaltender Prozess ohne Spülung, geliefert von Albright and Wilson) wurde auf 12,5% Vol./Vol. verdünnt, über die Tafeln gegossen, die dann gedreht wurden, um überschüssige Flüssigkeit zu entfernen, und es wurde bei 105°C getrocknet. Das Chrom-Beschichtungsgewicht auf den Tafeln betrug 45 mg Cr/m².

[0083] Die Tafeln wurden mit Polycoat-Polyesterlack von Bollig and Kemper lackiert. Die Tafeln wurden mit einer Metall-Peaktemperatur von 243°C für 40 s gehärtet. Die Trockenfilmdicke betrug 17 µm.

[0084] Die Tafeln wurden dem 1.000 h einem BS 6496 Essigsäuresalz-Sprühnebel und einem T-Biege-Hafttest (gemäß Spezifikation ECCA-T20 [1992]) unterworfen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 9 und 10 gezeigt.

Tabelle 9: 1.000 h Essigsäuresalz-Sprühnebel

	Lackentfernung	
	3005 Legierung	3105 Legierung
	mm × %	mm × %
Accomet C (Cr ohne Spülung)	1 × 10	1 × < 5
BTSE 2%/γ-APS 1%	1 × 5	0
BTSE 2%γ-APS 0,5%	1 × 10	1 × 5

Tabelle 10: T-Biegung

	3005 Legierung		3105 Legierung	
	OT	½ T	OT	½ T
Accomet C (Cr ohne Spülung)	nur Rissbildung	keine Entfernung	nur Rissbildung	keine Entfernung
BTSE 2%/ γ-APS 1%	nur Rissbildung	keine Entfernung	nur Rissbildung	keine Entfernung
BTSE 2% γ-APS 0,5%	nur Rissbildung	keine Entfernung	nur Rissbildung	keine Entfernung

Beispiel 8: Gummibindung

[0085] Die derzeitige Praxis bei der Bindung von Metall an Gummi, wie sie in großem Umfang in der Automobilindustrie für Dämpfer und Antivibrationsanlagen verwendet wird, besteht in der Phosphatierung der Metallteile und dann der Aufbringung einer Grundierung und anschließend einer Deckschicht, an die der Gummi gebunden wird. Mit verarbeiteten Teilen, die von verschiedenen Herstellern geliefert wurden, haben die Anmelder belegt, dass ein Silanauftrag auf die Metalloberfläche gefolgt von einer Deckschicht (keine Grundierung) eine Metall-Gummi-Bindung mit einer Festigkeit und Haltbarkeit ergibt, die dem derzeitigen System entspricht.

[0086] Die Metallteile sind mit zwei unterschiedlichen Silanmischungen (2% BTSE + 0,5% γ-APS, pH 5,5, 2% BTSE + 1% APS, pH 5,5) beide bei Umgebungstemperatur für 30 s und anschließender Trocknung bei 100°C verarbeitet worden und einem zyklischen Ermüdungstest unterzogen worden, um die Festigkeit und der Art des Versagens der Kompositstruktur zu bestimmen.

Messungen der Bruchfestigkeit:

2% BTSE	+ 0,5% APS	7.834 N
2% BTSE	+ 1,0% APS	8.635 N

[0087] In allen Fällen trat das Versagen im Gummi und nicht in einer Metall-Gummi-Grenzfläche auf. Für die derzeitige Praxis ist ein Wert von > 3.500 N erforderlich.

BEISPIEL 9: Bewertung der Langzeitkorrosionsbeständigkeit

[0088] CRS, HDG 70G und Aluminium 3003 wurden als Testsubstrate ausgewählt. Der alkalische Reiniger Brent Chem clean 1111 (AC1111), der mit Parker 338 ähnlich ist, wurde als Reinigungsmittel für CRS und HDG ausgewählt. Die Substrate wurden mit AC 1111 (mit 15 g/l) für 2 min bei 140°F gespült. Da ein starker, nicht inhibierter, alkalischer Reiniger, wie AC 1111, Aluminium angreift und löst, wurde AC 1220 zur Reinigung von Aluminium 3003 ausgewählt. AC 1220 wurde mit 5 Vol.-% bei 130°F verwendet. Die Substrate wurden mit APS/BTSE-Lösung wie in Beispiel 3 hergestellt behandelt und dann 30 min bei 220°F gehärtet. Seit Jahren wird die Infrarot-Spektroskopie als eines der mächtigsten Werkzeuge zur Untersuchung von Molekülstruktur und Zusammensetzung angesehen. Es ist gut belegt, dass die Siloxangruppe eine einzigartige Absorption bei etwa 1.000 cm⁻¹ im IR-Spektrum aufweist. Daher wurde Nicolet AVATAR-360 FTIR zur Charakterisierung der Filme verwendet, die auf der Metalloberfläche mit UPS/BTSE vor und nach alkalischer Reinigung abgeschieden waren. Nachdem die IR-Spektren aufgenommen wurden, wurden diese Substrate mit dem oben angege-

benen Reinigungsmittel gewaschen. Es wurden wieder IR-Spektren aufgenommen. Die Spektren vor und nach der Reinigung für die gleiche Behandlung und für das gleiche Substrat wurden verglichen. Wenn die Absorption der Siloxangruppe nach der Reinigung verschwindet, weist dies darauf hin, dass der Siloxanfilm entfernt worden ist.

Bewertungsergebnisse:

[0089] Die IR-Spektren wiesen darauf hin, dass das alkalische Reinigungsmittel die Siloxanfilme auf CRS und HDG nicht entfernen kann, und das Silicat-Reinigungsmittel auch die Siloxanfilme auf Aluminium nicht entfernen kann. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 gezeigt.

Tabelle 11: Siloxanabsorption im IR-Spektrum

	Aluminium		HDG		CRS	
	vorher	nachher	vorher	nachher	vorher	nachher
γ -APS/BT-SE	ja	ja	ja	ja	ja	ja

Patentansprüche

1. Verwendung einer Lösung bestehend aus einem oder mehreren hydrolysierten oder teilweise hydrolysierten Aminosilanen, einem oder mehreren hydrolysierten oder teilweise hydrolysierten Multisilyl-funktionellen Silanen, einem Lösungsmittel und gegebenenfalls einer Säure zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit eines Metallsubstrats durch Durchführung eines Verfahrens, das aus folgenden Schritten besteht:

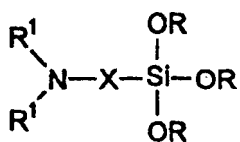
- (d) Reinigen eines Metallsubstrats durch Lösungsmittel und/oder alkalisches Reinigen;
- (e) Auftragen einer Langzeitbeschichtung direkt auf die gereinigte Substratoberfläche durch Kontaktieren des Metallsubstrats mit der Lösung und im wesentlichen Entfernen des Lösungsmittels; und
- (c) Anhaften einer Polymerbeschichtung direkt auf die Langzeitbeschichtung der Silane.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das Metallsubstrat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:

- Stahl;
- Stahl, überzogen mit einem Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Zink, Zinklegierung, Aluminium und Aluminiumlegierung;
- Eisen;
- Zink und Zinklegierungen;
- Aluminium; und
- Aluminiumlegierung.

3. Verwendung nach Anspruch 1, ferner umfassend den Schritt der Härtung der Silanbeschichtung nach Schritt (b) bei einer Temperatur zwischen 40 und 180°C.

4. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Aminosilane die Struktur



aufweisen, worin R ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, C₂-C₂₄-Acyl und jedes R gleich oder verschieden sein kann;

X eine substituierte oder unsubstituierte C₁-C₂₄-aliphatische oder C₆-C₂₄-aromatische Gruppe ist; und jedes R¹ individuell ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, einer substituierten oder unsubstituierten C₁-C₂₄-aliphatischen, C₂-C₂₄-olefinischen oder C₆-C₂₄-aromatischen Gruppe.

5. Verwendung nach Anspruch 4, wobei jedes R eine C₁-C₆-Alkyl- oder C₂-C₄-Acylgruppe ist, bevorzugt individuell ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Ethyl, Methyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl und Acetyl.

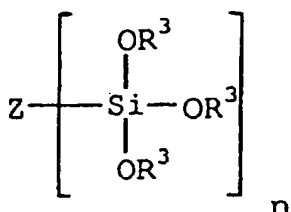
6. Verwendung nach Anspruch 4, wobei X ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer Bindung,

C₁-C₆-Alkylen, C₂-C₆-Alkenylen, C₁-C₆-Alkylen, substituiert mit mindestens einer Aminogruppe, C₂-C₆-Alkenylen, substituiert mit mindestens einer Aminogruppe, Arylen und Alkylarylen.

7. Verwendung nach Anspruch 4, wobei jedes R¹ eine Gruppe ist, die individuell ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkyl, substituiert mit mindestens einer Aminogruppe, C₂-C₆-Alkenyl, substituiert mit mindestens einer Aminogruppe, Arylen und Alkylarylen.

8. Verwendung nach Anspruch 4, wobei jedes R¹ individuell ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Ethyl, Methyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl und Acetyl.

9. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das Multisilyl-funktionelle Silan die allgemeine Struktur



aufweist, worin Z ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer Bindung, C₁-C₆-Alkylen, C₂-C₆-Alkenylen, C₁-C₆-Alkylen, substituiert mit mindestens einer Aminogruppe, C₂-C₆-Alkenylen, substituiert mit mindestens einer Aminogruppe, Arylen und Alkylarylen;

R³ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl und C₂-C₂₄-Acyl und gleich oder verschieden sein kann; und n 2 oder 3 ist.

10. Verwendung nach Anspruch 9, wobei R³ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl und C₂-C₄-Acyl und gleich oder verschieden sein kann.

11. Verwendung nach Anspruch 10, wobei R³ jeweils individuell ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl und Acetyl.

12. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das Aminosilan γ-Aminopropyltriethoxysilan ist.

13. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das multifunktionelle Silan 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethan ist.

14. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Lösung zusätzlich eine Säure umfasst.

15. Verwendung nach Anspruch 14, wobei die Säure ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Essig-, Oxal-, Ameisen- oder Propionsäure.

16. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das Lösungsmittel ein organisches Lösungsmittel umfasst.

17. Verwendung nach Anspruch 16, wobei das Lösungsmittel ein Alkohol ist.

18. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das Lösungsmittel Wasser umfasst.

19. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Polymerbeschichtung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einem Lack, einem Gummi und einem Klebstoff.

20. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Konzentration der Multisilylfunktionellen Silane in der Lösung zwischen 0,1% und 10% beträgt.

21. Verwendung nach Anspruch 20, wobei die Konzentration zwischen 0,4% und 3% beträgt.

22. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Konzentration der Aminosilane in der Lösung zwischen 0,1 und 10% beträgt.

23. Verwendung nach Anspruch 22, wobei die Konzentration zwischen 0,2 und 2% beträgt.

24. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das Verhältnis von Aminosilanen zu Multisilyl-funktionellen Sila-

nen im Bereich von 4:1-1:8 liegt.

25. Verwendung nach Anspruch 24, wobei das Verhältnis im Bereich von 2:1-1:4 liegt.

26. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das Metallsubstrat in die Behandlungslösung getaucht wird, die in einem Aufnahmegefäß dargeboten wird.

27. Verwendung nach Anspruch 26, wobei die Tauchzeit des Metallsubstrats in der Behandlungslösung zwischen 2 s und 50 min beträgt.

28. Verwendung nach Anspruch 26, wobei man die überschüssige Behandlungslösung vom Metallsubstrat ablaufen lässt und in das Aufnahmegefäß zurückführt.

29. Verwendung nach Anspruch 26, wobei das Bad mit Komponenten der Behandlungslösung ergänzt wird, um eine im wesentlichen konsistente Behandlungslösung aufrecht zu halten.

30. Verwendung nach Anspruch 1, wobei der pH-Wert der Lösung im Bereich von 3 bis unter 7 liegt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen