



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101815757 A

(43) 申请公布日 2010.08.25

(21) 申请号 200880107823.7

C09D 5/08 (2006.01)

(22) 申请日 2008.09.17

C09D 183/06 (2006.01)

(30) 优先权数据

C09D 183/08 (2006.01)

102007045186.7 2007.09.21 DE

B05D 7/16 (2006.01)

F16D 65/02 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.03.19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/062361 2008.09.17

(87) PCT申请的公布数据

W02009/040281 DE 2009.04.02

(71) 申请人 赢创德固赛有限责任公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 B·博鲁普 B·斯坦德克

C·瓦斯默 M·纳德 C·琼克

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 石克虎 李连涛

(51) Int. Cl.

C09D 4/00 (2006.01)

权利要求书 3 页 说明书 6 页 附图 3 页

(54) 发明名称

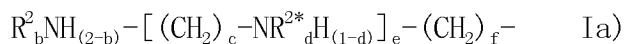
基于硅烷的用于金属表面的无残渣、形成层的含水密封体系

(57) 摘要

本发明涉及一种用于涂覆金属表面的组合物,该组合物包含具有氨基官能团和连位二羟基烷基官能团和/或环氧官能团的水溶性基本完全水解的聚硅氧烷,涉及其的制备方法,涉及该组合物用于涂覆金属表面的用途,并且涉及用其处理的组件,更特别是制动钳。

1. 用于涂覆金属表面的组合物,其包含具有氨基官能团和连位二羟基烷基官能团和 / 或环氧官能团的水溶性的、基本完全水解的聚硅氧烷、水,任选地包含酸和 / 或任选的助剂,并且基本不含有机溶剂,并且其中聚硅氧烷中的每一个硅带有至少一个官能团。

2. 权利要求 1 的组合物,特征在于,所述聚硅氧烷具有通式 Ia 的氨基官能团



- 其中 $b = 0, 1$ 或 2 ; $1 \leq c \leq 6$; $d = 0$ 或 1 ; $0 \leq e \leq 6$, $1 \leq f \leq 6$, 并且 R^2 和 / 或 R^{2*} 是苄基或乙烯基,和

- 作为连位二羟基烷基官能团或环氧官能团,含环氧丙氧基丙基、3-(2,3-二羟基丙氧基)丙基、2-(3,4-环氧基环己基)乙基或 2-(3,4-二羟基环己基)乙基,和

- 任选地,作为另外的官能团,含具有 1-16 个 C 原子的线型、支化和 / 或环状的烷基,和 / 或烯基。

3. 权利要求 1 和 2 其中一项的组合物,特征在于 pH 大于 8。

4. 权利要求 1-3 任一项的组合物,特征在于聚硅氧烷含量为 0.5-20 重量%。

5. 权利要求 1-4 任一项的组合物,特征在于其不含胶体和 / 或硅酸盐。

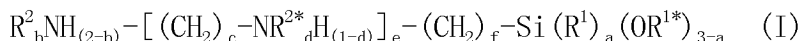
6. 权利要求 1-5 任一项的组合物,特征在于所述聚硅氧烷与金属表面交联形成层。

7. 权利要求 6 的组合物,特征在于聚硅氧烷与 Cr(III) 化合物交联。

8. 权利要求 6 或 7 其中一项的组合物,特征在于形成的层没有粒状残渣。

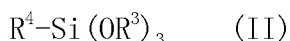
9. 制备权利要求 1-8 任一项的组合物的方法,其包括让基本完全水解的氨基官能硅氧烷与连位二羟基烷基官能和 / 或环氧官能硅氧烷反应,该氨基官能硅氧烷基于以下组分:

- A 摩尔通式 I 的氨基烷基烷氧基硅烷



- 其中 $a = 0$ 或 1 , $b = 0, 1$ 或 2 , $1 \leq c \leq 6$, $d = 0$ 或 1 , $0 \leq e \leq 6$, $1 \leq f \leq 6$, 并且 R^2 和 / 或 R^{2*} 是苄基或乙烯基,和其中 R^1 和 / 或 R^{1*} 是甲基、乙基、丙基或异丙基,

- 任选地与 B 摩尔通式 II 的烷基烷氧基硅烷和 / 或烯基烷氧基硅烷



- 其中 R^4 是具有 1-16 个 C 原子的线型、支化或环状的烷基,或者烯基,和 R^3 是甲基、乙基、丙基或异丙基,以 $0 < A/B \leq 2$ 的摩尔比,

- 在水的存在下和任选地在酸的存在下反应,并且除去已经存在或形成的醇;

并且其中所述连位二羟基官能和 / 或环氧官能硅氧烷基于通式 III 的被缩水甘油基氧基丙基或 2-(3,4-环氧基环己基)乙基取代的烷氧基硅烷



- 其中 $g = 0$ 或 1 并且 R^5 是缩水甘油基氧基丙基、3-(2,3-二羟基丙氧基)丙基、2-(3,4-环氧基环己基)乙基或 2-(3,4-二羟基环己基)乙基, R^6 是甲基或乙基,并且 R^{6*} 是甲基、乙基、丙基或异丙基,

- 在水 / 酸混合物的存在下反应,并且除去已经存在或形成的醇。

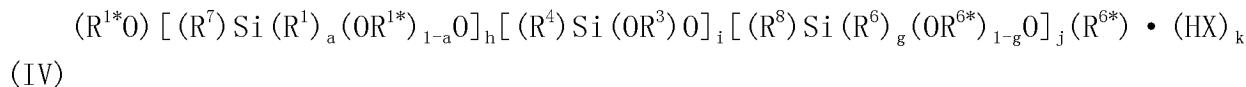
10. 权利要求 9 的方法,特征在于氨基官能硅氧烷与连位二羟基烷基官能和 / 或环氧基官能的硅氧烷的比例为 1 : 4-4 : 1。

11. 权利要求 9 或 10 其中一项的方法,特征在于 pH 大于 8。

12. 权利要求 9-11 任一项的方法,特征在于 pH 为 8.5-10。

13. 可根据权利要求 9-12 任一项得到的组合物。

14. 权利要求 1-8 任一项的组合物,其包含水溶性的、基本完全水解的聚硅氧烷,特征在于其包括衍生自通式 I 和 III 以及任选的 II 的硅烷的通式 IV 的聚硅氧烷

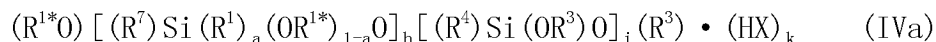


其中 R^{1*} 、 R^3 和 / 或 R^{6*} 是氢, R^1 是甲基、乙基、丙基或异丙基, R^4 彼此独立地是具有 1-16 个 C 原子的线型、支化或环状的烷基, 和 / 或烯基, R^6 是甲基或乙基,

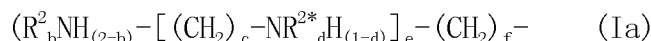
$-R^8$ 衍生自 R^5 , 其中 R^5 是缩水甘油基氧基丙基、3-(2,3-二羟基丙氧基)丙基、2-(3,4-环氧基环己基)乙基或 2-(3,4-二羟基环己基)乙基, 并且 R^7 衍生自氨基官能团 $(R^2_bNH_{(2-b)} - [(CH_2)_c - NR^{2*}_dH_{(1-d)}]_e - (CH_2)_f -$, $b = 0, 1$ 或 $2, 1 \leq c \leq 6, d = 0$ 或 $1, 0 \leq e \leq 6, 1 \leq f \leq 6$, 并且其中 R^2 和 / 或 R^{2*} 是苄基或乙烯基,

- 其中 $a = 0$ 或 $1, g = 0$ 或 $1, 1 \leq h, 0 \leq i, 1 \leq j$ 和 $0 \leq k$, HX 是酸, X 是无机或有机酸根, 并且该组合物基本不含有有机溶剂。

15. 包含由第一组分和第二组分组成的密封体系的试剂盒, 该第一组分包含衍生自通式 I 的硅烷和任选的式 II 的硅烷的通式 IVa 的水溶性的、基本完全水解的聚硅氧烷



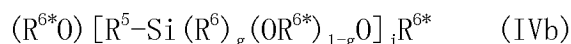
- 其中 R^{1*} 和 / 或 R^3 是氢, R^1 是甲基、乙基、丙基或异丙基, 和 R^4 彼此独立地是具有 1-16 个 C 原子的线型、支化或环状的烷基, 和 / 或烯基, 和 R^7 衍生自氨基官能团 Ia



$b = 0, 1$ 或 $2, 1 \leq c \leq 6, d = 0$ 或 $1, 0 \leq e \leq 6, 1 \leq f \leq 6$, 并且其中 R^2 和 / 或 R^{2*} 是苄基或乙烯基,

- 其中 $a = 0$ 或 $1, 1 \leq h, 0 \leq i$ 和 $0 \leq k$, HX 是酸, X 是无机或有机酸根, 并且该组合物基本不含有有机溶剂,

并且第二组分包含衍生自通式 III 的硅烷的通式 IVb 的水溶性、基本完全水解的聚硅氧烷



- 其中 R^{6*} 是氢并且 R^6 是甲基或乙基, R^5 衍生自缩水甘油基氧基丙基、3-(2,3-二羟基丙氧基)丙基、2-(3,4-环氧基环己基)乙基或 2-(3,4-二羟基环己基)乙基,

- 其中 $g = 0$ 或 $1, j \geq 1$, 并且该组合物基本不含有有机溶剂。

16. 权利要求 1-8 或者 13 或 14 任一项的组合物用于处理、改性或涂覆金属表面的用途。

17. 权利要求 16 的用途, 特征在于所述金属表面包含 $Cr(III)$ 化合物。

18. 用于制备金属组件的方法, 通过用权利要求 1-8 或者 13 或 14 任一项的组合物处理或改性它们而实施。

19. 权利要求 18 的方法, 特征在于所述组件在它们的表面上具有 $Cr(III)$ 化合物。

20. 权利要求 18 或 19 的方法, 特征在于所述组件是制动钳。

21. 可根据权利要求 18-20 任一项得到的制动钳。

22. 具有金属表面的组件, 特征在于其具有基于具有氨基官能团和 / 或连位二羟基烷基官能团和 / 或环氧官能团的聚硅氧烷的交联的涂层。

23. 权利要求 22 的组件,特征在于所述涂层与包含 Cr(III) 化合物的表面交联。
24. 权利要求 22 和 23 其中一项的组件,特征在于其在侵蚀性液体中工作。
25. 权利要求 24 的组件,特征在于所述液体包括石油衍生物、硅酮、二醇、DOT 3、DOT 4 和 / 或这些液体的混合物。
26. 制动钳,特征在于其具有基于具有氨基官能团和连位二羟基烷基官能团和 / 或环氧官能团的聚硅氧烷的交联的涂层。
27. 权利要求 26 的制动钳,特征在于所述涂层与包含 Cr(III) 化合物的表面交联。

基于硅烷的用于金属表面的无残渣、形成层的含水密封体系

[0001] 本发明涉及一种用于涂覆金属表面的组合物,该组合物包含具有氨基官能团和连位二羟基烷基官能团和 / 或环氧官能团的水溶性、基本完全水解的聚硅氧烷,涉及其的制备方法,涉及该组合物用于处理金属表面的用途,并且涉及用其处理的组件,更特别是制动钳。

[0002] 金属涂覆的组件,尤其是用锌或锌合金涂覆的组件通常经钝化并且随后密封。使用的密封剂包括水玻璃,有机化合物例如丙烯酸酯、聚氨酯或环氧化物,以及其与钛酸酯、钛螯合物或硅烷的混合物。如 DE4138218A1 中所述,硅烷通常以与有机溶剂混合物中的钛酸酯的混合物使用。

[0003] DE 198 14 605A1 涉及一种在胶体硅石(**Kieselsäure**)和 / 或胶体硅酸盐的存在下基于硅烷衍生物的含水密封剂。

[0004] DE 10 2004 037 045A1 同样公开了一种基于缩水甘油基氧基丙基烷氧基硅烷、含水硅溶胶、有机酸和交联剂的反应的含水组合物。

[0005] 上述密封体系的缺点是它们相对于侵蚀性溶剂例如二醇的化学稳定性不足,或者在硅烷体系固化后形成研磨残渣。出于许多原因,有机溶剂的使用是不希望的。这些包括 VOC 法规、增加的燃烧风险和与含溶剂的密封体系加工相关的健康风险,当例如为了进行交联必须在升高的温度下加工时,由于挥发性升高特别引起上述问题。

[0006] 迄今,化学稳定性不足的有机-基体系不能用于在上述侵蚀性溶剂中工作的组件。这类组件的例子是在基于二醇体系中工作的制动部件。

[0007] 然而,由于基于水玻璃或胶体硅石例如硅溶胶的体系的使用,因此在使用它们密封的组件随后的使用中粉末状残渣也是有问题的,并且减少了该组件的寿命。此外,基于水玻璃的密封体系不具有任何所说的自愈合效果。

[0008] 本发明的目标是开发出基于含水硅烷体系的不形成粒状残渣并且具有增加的化学抗性的用于金属表面的密封体系。此外,该体系应该不含有机溶剂。

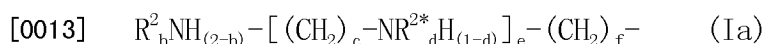
[0009] 该目标根据权利要求得以解决。

[0010] 本发明的用于涂覆金属表面的密封体系是一种组合物,其包含具有氨基官能团和连位二羟基烷基官能团和 / 或环氧官能团的水溶性、基本完全水解的聚硅氧烷,和水,任选地包含酸和 / 或任选的助剂,其中聚硅氧烷中的每一个硅带有至少一个官能团;更特别地,该组合物基本不含有机溶剂。特别优选的组合物基于具有氨基官能团和连位二羟基官能团和 / 或由其衍生的基团的基本完全水解的聚硅氧烷,水,任选的酸和 / 或至少一种助剂,聚硅氧烷中的每一个硅带有至少一个官能团,并且该组合物基本不含有机溶剂。更特别地,该组合物不含氟官能硅氧烷。本发明的含水组合物的聚硅氧烷优选不含烷氧基并且以具有硅烷醇基团的官能化硅氧烷的形式存在。如果溶剂含量少于 5 重量%,优选少于 1 重量%,更优选少于 0.5 重量%或甚至少于 0.1 重量%,则组合物被认为基本不含有机溶剂,对于有机溶剂还提到醇。二羟基烷基官能团还理解为二羟基烷基醚官能团。

[0011] 假定本发明的聚硅氧烷能够通过氨基官能团与金属表面或与金属钝化层反应或

交联;特别地,氨基官能聚硅氧烷能与氧化的铬(III)化合物反应。特别有利的是二氨基官能化合物,例如 N-2- 氨乙基 -3- 氨丙基官能硅烷的交联。此外,例如聚硅氧烷可以通过硅烷醇官能团进入与金属表面上或钝化层上的相应羟基官能团的缩合反应。

[0012] 在本发明的实施方案中,组合物中的聚硅氧烷具有通式 Ia 的氨基官能团



[0014] 其中 $b = 0, 1$ 或 $2, 1 \leq c \leq 6, d = 0$ 或 $1, 0 \leq e \leq 6$, 更特别地 $e = 0$ 或 $1, 1 \leq f \leq 6$, 并且 R^2 和 / 或 R^{2*} 是苄基或乙烯基;特别地,聚硅氧烷具有含 1-16 个 C 原子的线型、支化和 / 或环状烷基,或者烯基,例如乙烯基作为另外的官能团,优选的烷基是甲基、乙基、丙基和 / 或正辛基,和 / 或聚硅氧烷具有环氧丙氧基丙基、3-(2,3- 二羟基丙氧基) 丙基、2-(3,4- 环氧基环己基) 乙基或 2-(3,4- 二羟基环己基) 乙基作为连位二羟基烷基官能团或环氧官能团。本发明的组合物包含基于硅上有 N-2- 氨乙基 -3- 氨丙基和甲基的硅氧烷与具有环氧丙氧基丙基和 / 或更特别地具有 3-(2,3- 二羟基丙氧基) 丙基的硅氧烷反应的聚硅氧烷。氨基官能硅氧烷可以通过 N-2- 氨乙基 -3- 氨丙基三甲氧基硅烷和甲基三乙氧基硅烷在水和任选的酸的存在下反应,并且随后除去醇而获得。

[0015] 其它的氨基官能硅氧烷基于例如 3- 氨丙基三乙氧基硅烷、3- 氨丙基甲基二乙氧基硅烷的反应或者 3- 氨丙基三乙氧基硅烷与烷基官能烷氧基硅烷,例如甲基三乙氧基硅烷的反应,或者氨丙基三乙氧基硅烷与乙烯基官能烷氧基硅烷在水和任选的酸的存在下反应并且随后除去醇。

[0016] 因此,被 3- 缩水甘油基氧基丙基和 / 或更特别地被 3-(2,3- 二羟基丙氧基) 丙基取代的硅氧烷可以通过 3- 缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷或 3- 缩水甘油基氧基丙基三乙氧基硅烷在水 / 酸混合物的存在下水解和缩合,随后除去醇而获得。

[0017] 形成的氨基官能和 3-(2,3- 二羟基丙氧基) 丙基官能的和 / 或 3- 环氧丙氧基丙基官能的水溶性硅氧烷可以彼此反应得到包含水溶性聚硅氧烷的本发明组合物。

[0018] 优选的组合物基于得自 Degussa 的 Hydrosil 2776(二氨基烷氧基硅烷和甲基烷氧基硅烷的共缩合物)、Hydrosil 2781(氨基烷氧基硅烷和乙烯基烷氧基硅烷的共缩合物)、Hydrosil 2627(氨基烷氧基硅烷和烷基烷氧基硅烷的共缩合物)和 / 或 Hydrosil 1151(来自氨基丙基三烷氧基硅烷的产物)与 Hydrosil 2926(来自环氧基烷氧基硅烷的产物)和 / 或 2759(环氧基烷氧基硅烷与作为添加剂的二醇的产物)的反应。例如 EP 0953591A1 中所述,这些产物和缩合物可以通过使相应的硅烷在合适的溶剂中在水的存在下和任选地在酸的存在下反应,并且随后除去水解的醇和任选存在的有机溶剂来制备,该专利的公开内容的整体构成本专利说明书内容的一部分。

[0019] 此外,优选的组合物具有大于 8,更特别为 8-10,更优选 8.5-10 的 pH,更特别地,不通过加入碱金属化合物或碱土金属化合物调节 pH。因此该组合物不含碱金属化合物和碱土金属化合物。此外,优选该组合物具有对于施涂在金属表面上而言特别有利的特定聚硅氧烷含量。原因是仅在该聚硅氧烷含量情况下,才能实现透明、无裂纹和 / 或无颗粒的涂层形成。组合物中的聚硅氧烷含量为 0.5-20 重量%,更特别为 1.5-10 重量%,优选 2.5-5 重量%。

[0020] 正如已经在开头提及的,涂层中的粒状残渣限制了用其涂覆的组件在随后的应用中的寿命。因此,特别优选的是包含具有氨基官能团和连位二羟基烷基官能团和 / 或环氧

官能团的聚硅氧烷的组合物不含胶体和 / 或硅酸盐。如果其不含硅溶胶,即不含胶体无定形二氧化硅,则组合物被认为不含胶体。更特别地,所述组合物不含包含 400-1000nm 范围的颗粒的胶体;更特别地,组合物中的颗粒小于 35nm 和 / 或为 0.5-35nm,优选 0.5-25nm。粒径分布可以以本身已知的方式借助于激光衍射(Coulter LS 粒度测量仪)测定。

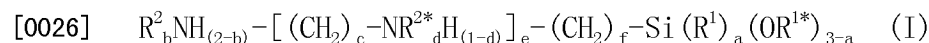
[0021] 该组合物处于透明液体的形式。此外,根据本发明的混合物中的更特别地具有相应聚硅氧烷含量的所得组合物可以在室温下稳定并且可加工达数月。在例如将用常规金属预处理溶液处理的金属组件浸入基于纯氨基官能取代的硅氧烷的溶液组合物中的情况下,在数小时内在组合物中形成沉淀,并且使得组合物很大程度上不可用。当环氧丙氧基丙基烷氧基硅烷单独用于稀的含水混合物中时,与使用根据本发明的混合物相比,提供了显著更低程度的腐蚀保护。

[0022] 为了在钝化,尤其是含 Cr(III) 钝化,更优选具有 Cr(III) 氧化物的金属表面上形成作为腐蚀保护形式的特别化学稳定的层,开发了根据本发明的组合物。对于必须在侵蚀性溶剂例如制动液中工作的组件,为了提高组件的寿命,化学抗性特别重要。另一个因素是在经受严重摩擦或研磨过程的组件上,涂层立刻获得裂纹或者完全损坏。金属组件例如含铁组件的腐蚀保护通常通过例如用涂覆金属例如锌,或者用锌合金例如 Zn-Fe、Zn-Co 或 Zn-Ni 合金涂覆基础金属,随后施加钝化来实现。钝化通常用含钴 (Co) 的 Cr(III) 氧化物实施,其中可能溶解有来自涂层金属的锌。随后为了密封的目的,在该层体系上施加根据本发明的组合物,以通过聚硅氧烷与含铬 (III) 的钝化层,更优选与 Cr(III) 氧化物化学交联形成化学和机械极其抗性的层,该钝化层中还可以溶解有 Co 化合物和 Zn 化合物。

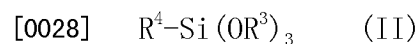
[0023] 根据本发明的组合物中聚硅氧烷的特征在于它们基于缩合的氨基官能硅氧烷和连位二羟基烷基官能硅氧烷;在该混合物中胺任选地已经与二醇反应。这些聚硅氧烷进而例如通过氨基官能团与金属表面和 / 或通过硅烷醇基团与羟基而反应或交联,其中发生缩合反应并且形成强的化学交联和形成具有金属表面的层,即本发明的聚硅氧烷与金属表面交联而形成层。在本上下文中,如果聚硅氧烷与 Cr(III) 化合物,更优选与 Cr(III) 氧化物交联,则特别优选。更特别地,基于氨基官能硅氧烷的化合物与氧化的铬 (III) 化合物反应。以该方式,可以获得提供持久腐蚀保护的化学和机械极其抗性的涂层。具体来说,保护机理在于在钝化物上形成有机硅酸盐转化层。在本上下文中,特别优选该层不含粒状残渣。特别地如果其的固体颗粒具有 400-1000nm,更特别地大大超过 40nm 的尺寸,则粒状残渣被认为是胶体,即硅溶胶 (SiO₂),和 / 或无机硅酸盐例如聚硅酸锂。

[0024] 本组合物还可以包含另外的添加剂或助剂。例如,可以加入着色剂、摩擦改性剂、润湿剂、消泡剂、缓冲剂或有机粘合剂。

[0025] 本发明还提供一种制备根据本发明的组合物的方法。该方法包括让基本完全水解的氨基官能硅氧烷与环氧官能和 / 或连位二羟基烷基官能硅氧烷反应,该氨基官能硅氧烷基于 A 摩尔通式 I 的氨基烷基烷氧基硅烷

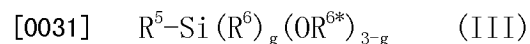


[0027] 其中 a = 0 或 1, b = 0、1 或 2, 1 ≤ c ≤ 6, d = 0 或 1, 0 ≤ e ≤ 6, 更特别地 e = 0 或 1, 1 ≤ f ≤ 6, 并且 R² 和 / 或 R^{2*} 是苄基或乙烯基, 并且其中 R¹ 和 / 或 R^{1*} 是甲基、乙基、丙基或异丙基, 任选地与 B 摩尔通式 II 的烷基烷氧基硅烷和 / 或烯基烷氧基硅烷



[0029] 其中 R^4 是具有 1-16 个 C 原子的线型、支化或环状烷基, 或者烯基, 更特别为乙烯基, 并且 R^3 是甲基、乙基、丙基或异丙基, 以 $0 < A/B \leq 2$ 的摩尔比在水的存在下和任选地在酸的存在下, 更特别地在碱性范围内在小于 11 的 pH- 优选 pH 可以为 8-11, 更特别为 8.5-10.0- 并且特别优选 pH 为 9.0-10.0 下反应, 并且除去已经存在或形成的醇;

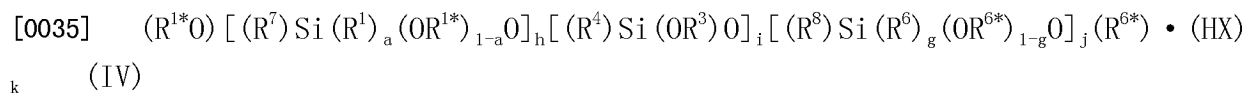
[0030] 并且其中连位二羟基官能和 / 或环氧官能硅氧烷基于通式 III 的被缩水甘油基氧基丙基、3-(2,3- 二羟基丙氧基) 丙基、2-(3,4- 环氧基环己基) 乙基和 / 或 2-(3,4- 二羟基环己基) 乙基取代的烷氧基硅烷



[0032] 其中 $g = 0$ 或 1 并且 R^5 是 3- 缩水甘油基氧基丙基、3-(2,3- 二羟基丙氧基) 丙基、2-(3,4- 二羟基环己基) 乙基或 2-(3,4- 环氧基环己基) 乙基, R^6 是甲基或乙基, 并且 R^{6*} 是甲基、乙基、丙基或异丙基, 在水 / 酸混合物的存在下, 更特别地在 1-8 的 pH 下反应, 并且除去已经存在或形成的醇。在两种所述反应的上下文中的醇优选被除去至低于 5 重量%, 优选少于 1 重量%, 更优选少于 0.5 重量%或甚至少于 0.1 重量%的水平。在一个优选实施方案中, 氨基官能硅氧烷与连位二羟基烷基官能和 / 或环氧官能硅氧烷的比例 (摩尔比) 为 1 : 4-4 : 1, 更优选 1 : 2-2 : 1。有利的是将组合物的 pH 调节至超过 8 的水平, 更特别为 8.5-10 的水平。

[0033] 本发明进一步提供了可根据上述方法通过让基本完全水解的氨基官能硅氧烷与连位二羟基烷基官能和 / 或环氧官能硅氧烷反应获得, 并且更特别地具有 0.5-20 重量%, 优选 1.5-10 重量%, 更优选 2.5-5 重量%的聚硅氧烷含量和 / 或 8-11, 优选 8.5-10 的 pH 的组合物。在交联之前, 这些组合物是透明的, 并且在交联后它们形成了没有展现出裂纹或粒状残渣的透明、化学抗性的涂层。此外, 在根据本发明的更特别地具有相应聚硅氧烷含量的混合物中, 得到的组合物至少特别地在作为用于润湿金属组件的溶液组合物应用期间稳定。相反, 不基于根据本发明的混合物的常规氨基官能组合物通常在与相应预处理的金属组件接触后在仅几小时内形成沉淀, 并且使得组合物不可用。我们假定该沉淀的形成归因于与加工引起的、通过金属组件引入相应的溶液组合物中的金属预处理溶液的夹带杂质或残渣反应。

[0034] 本发明的另一个主题涉及包含水溶性、基本完全水解的聚硅氧烷的组合物, 其中通式 IV 的聚硅氧烷衍生自通式 I 和 III 以及任选的 II 的硅烷



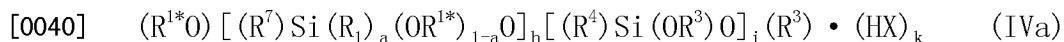
[0036] 其中 R^{1*} 、 R^3 和 / 或 R^{6*} 是氢, R^1 是甲基、乙基、丙基或异丙基, R^4 彼此独立地是具有 1-16 个 C 原子的线型、支化或环状烷基, 和 / 或烯基, 例如乙烯基, R^6 是甲基或乙基, R^8 衍生自 R^5 , 其中 R^5 是 3- 缩水甘油基氧基丙基、3-(2,3- 二羟基丙氧基) 丙基、2-(3,4- 环氧基环己基) 乙基或 2-(3,4- 二羟基环己基) 乙基, 并且 R^7 衍生自通式 Ia 的氨基官能团



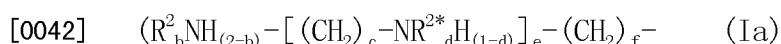
[0038] 其中 $b = 0, 1$ 或 2, $1 \leq c \leq 6$, $d = 0$ 或 1, $0 \leq e \leq 6$, $1 \leq f \leq 6$, 并且其中 R^2 和 / 或 R^{2*} 是苄基或乙烯基, 更特别地氨基官能团对应于 3- 氨基丙基, 其中 $e = 0$, 或者对应于 N-2- 氨基乙基 -3- 氨基丙基, 其中 $e = 1$; 其中 $a = 0$ 或 1, $g = 0$ 或 1, $1 \leq h$, $0 \leq i$, $1 \leq j$ 和 $0 \leq k$, 更特别地 $1 \leq i$, HX 是酸, 其中 X 是无机或有机酸根, 并且该组合物基本不含有机溶

剂。当其的溶剂含量少于 5 重量%，优选少于 1 重量%，更优选少于 0.5 重量%或甚至少于 0.1 重量%时，组合物被认为基本不含有机溶剂例如醇。作为酸，可以使用常规的有机或无机酸，例如甲酸、乙酸、硝酸、盐酸、磷酸或硫酸。

[0039] 另外要求保护了一种包含由第一组分和第二组分组成的密封体系的试剂盒，该第一组分包含衍生自通式 I 和任选的 II 的硅烷的通式 IVa 的水溶性、基本完全水解的聚硅氧烷

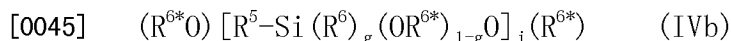


[0041] 其中 R^{1*} 和 / 或 R^3 是氢， R^1 是甲基、乙基、丙基或异丙基，和 R^4 彼此独立地是具有 1-16 个 C 原子的线型、支化或环状烷基，和 / 或烯基，更特别为乙烯基，并且 R^7 衍生自氨基官能团 Ia



[0043] $b = 0, 1$ 或 $2, 1 \leq c \leq 6, d = 0$ 或 $1, 0 \leq e \leq 6, 1 \leq f \leq 6$ ，并且其中 R^2 和 / 或 R^{2*} 是苄基或乙烯基，更特别地氨基官能团对应于 3-氨基丙基，其中 $e = 0$ ，或者对应于 N-2-氨基乙基-3-氨基丙基，其中 $e = 1$ ；其中 $a = 0$ 或 $1, 1 \leq h, 0 \leq i$ ，更特别地 $1 \leq i$ 和 $0 \leq k$ ，更优选 $k = 0$ 。HX 是酸，X 是无机或有机酸根，并且该组合物基本不含有机溶剂 - 特别优选基于 N-2-氨基乙基-3-氨基丙基三烷氧基硅烷和甲基三烷氧基硅烷， $1 \leq h$ 和 $1 \leq i$ 反应的聚硅氧烷共缩合物，并且

[0044] 第二组分包含衍生自通式 III 的硅烷的通式 IVb 的水溶性、基本完全水解的聚硅氧烷



[0046] 其中 R^{6*} 是氢并且 R^6 是甲基或乙基，和 R^5 衍生自 3-缩水甘油基氧基丙基、3-(2,3-二羟基丙氧基)丙基、2-(3,4-环氧基环己基)乙基或 2-(3,4-二羟基环己基)乙基，其中 $g = 0$ 或 $1, 1 \leq j$ ，并且该组合物基本不含有机溶剂。特别优选基于 3-环氧丙氧基丙基 - 和 / 或 3-(2,3-二羟基丙氧基)丙基 - 三烷氧基硅烷， $1 \leq j$ ，的反应的聚硅氧烷。

[0047] 本发明的组合物可用于处理、改性或涂覆金属表面，更特别为展现出金属氧化物和 / 或金属氢氧化物的表面。

[0048] 进一步要求保护了一种通过用根据本发明的组合物处理或改性它们而制造金属组件，更特别为制动钳的方法。例如，将组件或其部分用组合物润湿，并且随后在组件表面上进行聚硅氧烷的交联，固化和形成层或薄膜。组件或其部分借助于常规施涂方法例如浸涂、喷涂、旋转浸涂等润湿。进行润湿的温度并不关键，并且润湿可以在室温和在升高的温度下进行。优选在 5-100°C，优选在 15-60°C 下操作。随后的聚硅氧烷固化或交联可以在 40-150°C，优选在 50-150°C 进行。为了干燥和 / 或固化，可以采用常规的空气循环或真空系统。

[0049] 本发明另外提供了具有金属表面的组件，更优选具有包含 Cr(III) 化合物例如 Cr(III) 氧化物的表面的组件，更特别为制动组件，例如制动钳，更特别为盘式制动器的那些。所述的制动钳通常安装在普通的汽车中。它们优选通过上述方法获得。这些组件，并且更优选制动钳，更特别地具有包含 Cr(III) 化合物、Cr(III) 氧化物的表面，特点在于它们具有基于含氨基官能团和 / 或连位二羟基烷基官能团和 / 或环氧官能团的聚硅氧烷交联的涂层。此外，这些表面还可以包含钴和 / 或锌。当以预期的方式使用时，本发明的组件，更

特别为制动钳在基于石油衍生物、硅酮和 / 或二醇的侵蚀性制动液,更特别为 DOT 3 或 DOT 4 制动液 (DOT = Department of Transportation, 制动液的 US 标准) 中工作。例如 DOT 4 可以基于以下组成:乙二醇醚、乙二醇醚硼酸盐 / 酯、聚乙二醇,和抑制剂,其可以更特别为三甘醇单丁醚、二甘醇、二甘醇单己醚、二甘醇单丁醚、二甘醇单甲醚,和脂族胺。

[0050] 下面通过以下实施例解释本发明。

实施例:

[0051] 实施例 1

[0052] 预先置入 200g Dynasylan®HYDROSIL 2926 并且向其中加入 3600g 水(蒸馏)。随后伴随着搅拌加入 200g Dynasylan®HYDROSIL 2776。在 1 小时静置时间后,将得到的产物备用。

[0053] 实施例 2

[0054] 将 100g Dynasylan®HYDROSIL 2627 和 300g Dynasylan®HYDROSIL 2926 混合并且加入 3600g 蒸馏水。在 1 小时静置时间后,产物可使用。

[0055] 用于施加到制动钳上的工作例:

[0056] 实施例 3

[0057] 将制动钳浸入实施例 2 下描述的钝化溶液中,并且在浸渍浴中约 2 分钟后再从溶液中取出。通过离心分离除去过量部分的钝化溶液。随后将制动钳在 120°C 干燥。即使在干燥后,由钝化溶液形成的层也保持透明,并且制动钳上没有沉积物或粒状残渣。

[0058] 实施例 4

[0059] 将制动钳浸入实施例 1 下描述的钝化溶液中,并且在浸渍浴中约 2 分钟后再从其中取出。通过滴干除去过量的钝化溶液。随后将制动钳在约 60°C 干燥。即使在干燥后,制动部件上由钝化溶液得到的层也是透明的,并且不存在沉积物。

[0060] 图 1 示出了根据实施例 3 和 4 的具有涂层的两个制动钳。在组件的金属表面上交联后,这些涂层完全没有粒状残渣。这些涂层透明、无流挂(frei von Nasen)并且不剥落。

[0061] 图 2 表示在根据 DIN EN ISO 9227NSS 的 120 小时盐雾试验后的金属板,该板用根据实施例 1 的组合物涂覆。即使在通过石屑预先破坏随后盐雾试验后,该板在 216 小时也没有表现出涂层腐蚀。

[0062] 图 3a、3b 和 3c 示出了根据实施例 3 和 4 的具有涂层的制动钳,其即使在根据 DIN EN ISO 92277 NSS 的 744 小时持久的盐雾试验后也完全没有展现出红锈形成。

[0063] 下面参照附图中所示的工作实施例解释本发明。

[0064] 图 1 示出了涂覆的制动钳的视觉外观。

[0065] 图 2 示出了在 120 小时盐雾试验后,用基于 Dynasylan®HYDROSIL2776 和 Dynasylan®HYDROSIL 2926 的 1 : 1 混合物的聚硅氧烷混合物涂覆的金属板。

[0066] 图 3a 示出了在 216 小时盐雾试验后的涂覆的制动钳。

[0067] 图 3b 示出了在 480 小时盐雾试验后的涂覆的制动钳。

[0068] 图 3c 示出了在 744 小时盐雾试验后的涂覆的制动钳。

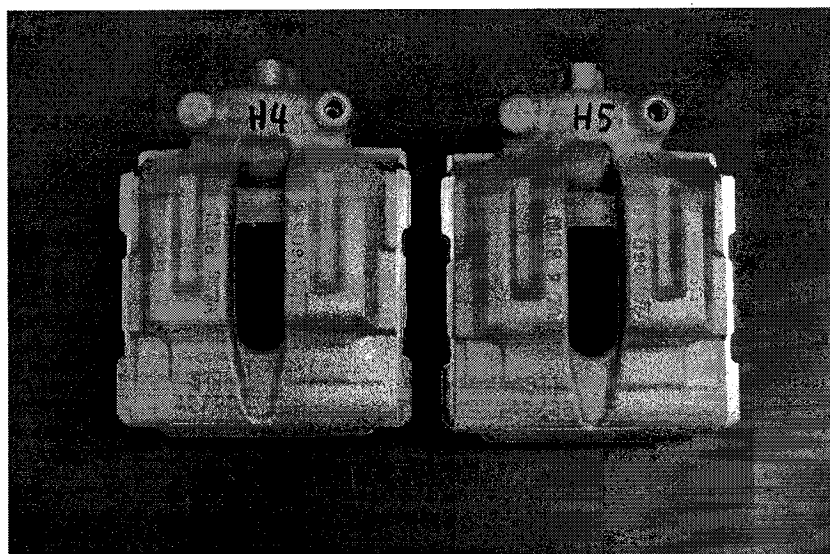


图 1



图 2



图 3a



图 3b

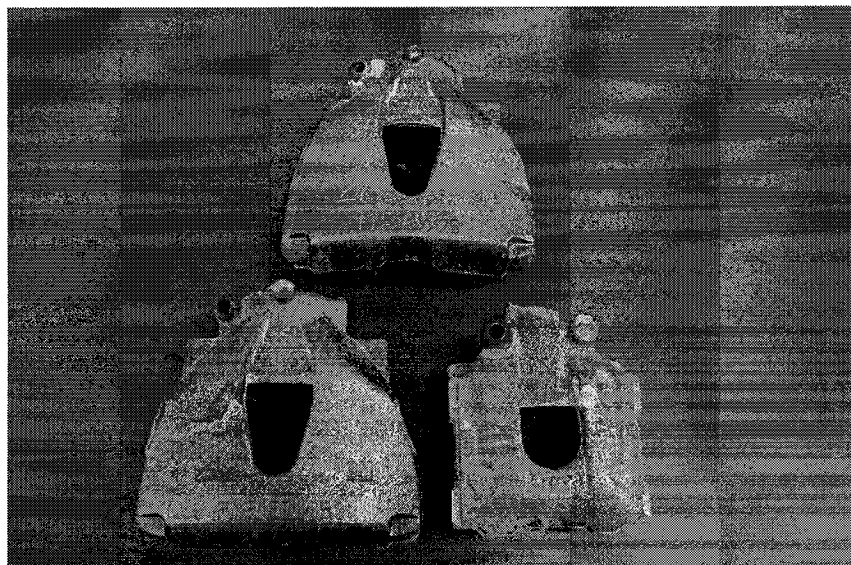


图 3c