

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. Mai 2006 (04.05.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/045398 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09D 5/08 (2006.01) **C09D 129/14** (2006.01)
C09D 143/04 (2006.01) **C09D 183/04** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/010540

(22) Internationales Anmeldedatum:

29. September 2005 (29.09.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2004 052 420.3
28. Oktober 2004 (28.10.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **WACKER-CHEMIE GMBH** [DE/DE]; Hanns-Sei-
del-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SANDMEYER, Frank**
[DE/DE]; Forststrasse 1c, 84508 Burgkirchen (DE). **SE-
BALD, Martin** [DE/DE]; Innstrasse 18c, 84533 Haiming
(DE).

(74) Anwälte: **FRITZ, Helmut** usw.; Wacker-Chemie GmbH,
Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CHROMATE-FREE PREPARATION FOR ANTI-CORROSIVE COATINGS ON METALS

(54) Bezeichnung: CHROMATFREIE ZUBEREITUNG FÜR KORROSIONSSCHÜTZENDE ÜBERZÜGE AUF METALLEN

(57) Abstract: The invention relates to a preparation containing: A) an organic polymer that can be obtained by polymerizing olefinically unsaturated monomers; B) at least one siloxane oligomer or siloxane polymer comprised of at least two repeating units of general formula (1) $[A^1_z R^1_p SiO_{(4-p-z)/2}]$ in which: A^1 represents a hydrogen radical or hydrocarbon radical, which contains up to 18 C atoms and, in addition, can contain heteroatoms selected from O, S, Si, Cl, F, Br, P or N atoms; R^1 represents hydroxy radicals, a phosphonic acid radical, a phosphonic acid ester radical or an alkoxy radical or aryloxy radical with up to 18 C atoms, and; z and p each represent the values 0, 1, 2 or 3; C) a pulverized inorganic metal oxide, which can be wetted, at most in part, with water, and which has a covalent bonding portion in the metal/oxygen bond, and; D) an organic solvent. The invention also relates to the use of this preparation as a chromate-free anti-corrosive coating on metals.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist eine Zubereitung enthaltend A) organisches Polymer erhältlich durch Polymerisation olefinisch ungesättigter Monomere, B) mindestens ein Siloxan-oligomer oder Siloxanpolymer aus mindestens 2 Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel $[A^1_z R^1_p SiO_{(4-p-z)/2}]$, wobei A^1 Wasserstoff- oder Kohlenwasserstoffrest, der bis zu 18 C-Atome enthält und zusätzlich Heteroatome ausgewählt aus O-, S, Si, Cl, F, Br, P oder N-Atomen enthalten kann, R^1 Hydroxyreste, Phosphonsäurerest, Phosphonsäureesterrest oder Alkoxy- oder Aryloxyrest mit bis zu 18 C-Atomen und z und p jeweils die Werte 0, 1, 2 oder 3 bedeuten, C) pulverisiertes anorganisches höchstens teilweise mit Wasser benetzbares Metalloxid mit einem kovalenten Bindungs-Anteil in der Metall-Sauerstoff-Bindung und D) organisches Lösemittel und deren Verwendung als chromatfreier Korrosionsschutzüberzug auf Metallen.



WO 2006/045398 A1

Chromatfreie Zubereitung für korrosionsschützende Überzüge auf Metallen

Die Erfindung betrifft Zubereitungen aus organischem Polymer,
5 Siloxan, Metalloxid und Lösungsmittel und deren Verwendung als chromatfreie Korrosionsschutzüberzüge auf Metallen.

Korrosion verursacht jedes Jahr erhebliche volkswirtschaftliche Schäden. Es besteht ein Bedarf an Beschichtungsstoffen, die ei-
10 nen hochwertigen Korrosionsschutz für das zu schützende Objekt bieten und auf Dauer sicher gewährleisten. Als sehr effektive Korrosionsinhibitoren haben sich in der Vergangenheit Chrom(VI)-verbindungen erwiesen. Da Cr(VI)-verbindungen toxiko-
logisch und umwelttechnisch sehr kritisch zu sehen sind, wurde
15 ihre weitere Verwendung durch diverse Verordnungen, wie zum Beispiel die EU Altautoverordnung stark eingeschränkt oder auch verboten.

Mittlerweile wurden verschiedene Vorgehensweisen zur Vermeidung
20 von Chromatverbindungen im Korrosionsschutz vorgeschlagen, die sich mit der Beschichtung von Metalloberflächen mit Zubereitungen befassen, wie sie im nachfolgend beschriebenen Stand der Technik wiedergegeben sind:

25 EP 1 130 131 A2 beansprucht eine Zubereitung zur korrosionsschützenden Oberflächenbehandlung, die aus einem Gemisch von organofunktionellen Silanen, wasserdispergierbarer Kieselsäure, Gruppe IV Übergangsmetallverbindungen, einer Thiocarbonylkomponente und einem wasserlöslichen Acrylatharz besteht. Die Zubereitung wird als besonders wirksam auf verschiedenen eisen- und
30 aluminiumbasierenden Metalllegierungen beschrieben. Sie eignet sich zur Verwendung als Grundierung unter Beschichtungen.

US 5 077 332 lehrt, dass eine Zubereitung bestehend aus einem
35 Polyvinylbutyralharz, einer Mischung von korrosionsinhibieren-

den Boratsalzen und Phosphatsalzen, und wenigstens einer weiteren Komponente, die sich aus folgender Auswahl rekrutiert:

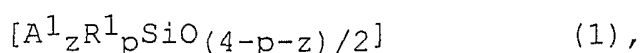
- organofunktionelles Silan,
- hydrophobe Kieselsäure,
- 5 - inerter Füllstoff,
- einem weiteren Pigment, das farbgebende Funktion hat,
- einem Pigment Netz- und Dispergiermittel und
- einem Lösemittelgemisch wie n-Butanol und Isopropanol

eine sehr gute Basisformulierung für einen chromatfreien Korrosionsschutzprimer ergibt, aus der durch Zugabe von Phosphorsäure als Katalysator die auftragsfertige Korrosionsschutzprimerformulierung entsteht.

15 Gegenstand der Erfindung ist eine Zubereitung enthaltend

A) organisches Polymer erhältlich durch Polymerisation olefinisch ungesättigter Monomere,

B) mindestens ein Siloxanoligomer oder Siloxanpolymer aus mindestens 2 Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (1)



wobei

A^1 Wasserstoff- oder Kohlenwasserstoffrest, der bis zu 18 C-

25 Atome enthält und zusätzlich Heteroatome ausgewählt aus O-, S, Si, Cl, F, Br, P oder N-Atomen enthalten kann,

R^1 Hydroxyreste, Phosphonsäurerest, Phosphonsäureesterrest oder Alkoxy- oder Aryloxyrest mit bis zu 18 C-Atomen und

z und p jeweils die Werte 0, 1, 2 oder 3 bedeuten,

30 C) pulverisiertes anorganisches höchstens teilweise mit Wasser benetzbares Metalloxid mit einem kovalenten Bindungs-Anteil in der Metall-Sauerstoff-Bindung und

D) organisches Lösemittel.

Die Zubereitung ergibt einen chromatfreien hervorragend korrosionsschützenden Überzug auf Metallen.

Die Zubereitung ist die entweder als solche verwendbar zur korrosionsschützenden Grundierung von Metallen, oder als chromatfreier korrosionsschützender additiver Zusatz zu Beschichtungsstoffen für Metallbeschichtungen oder die als Basismischung zur Herstellung von chromatfreien Korrosionsschutzgrundierung für Metalle. Als Metalle kommen vor allem Stähle und Aluminium sowie deren Legierungen und Gußeisen in Frage. Die Metalloberflächen können dabei galvanisch vorbehandelt sein oder auch nicht.

Das organische Polymer (A) wird vorzugsweise erhalten durch Polymerisation oder Copolymerisation eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe umfassend Vinylaromaten, Methacryl- oder Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, einem oder mehreren olefinisch ungesättigten hydrolysierbaren oder nicht hydrolysierbaren Gruppen tragenden Silanen sowie den gegebenenfalls aus den hydrolysierbaren Gruppen durch Hydrolyse der hydrolysierbaren Gruppen erhältlichen Hydrolysate und den daraus durch Kondensation dieser Hydrolysate zu erhaltenden olefinisch ungesättigten Gruppen tragenden Siloxanen oder Siliconharzen, Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, Diene und Vinylhalogenide.

Geeignete Methacrylsäureester- oder Acrylsäureestermonomere sind beispielsweise Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-, iso- und t-Butylacrylat, n-, iso- und t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Norbornylacrylat. Besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-, iso- und t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Norbornylacrylat.

Geeignete Vinylestermonomere sind Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen. Bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyl Laurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 11 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9® (Vinylester einer α -verzweigten Monocarbonsäure mit 9 C-Atomen) oder VeoVa10® (Vinylester einer α -verzweigten Monocarbonsäure mit 10 C-Atomen), (Marken der Firma Shell). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

Geeignete Vinylaromaten sind beispielsweise Styrol oder α -Methylstyrol. Bevorzugt ist Styrol.

Geeignete Olefine und Diene sind Ethylen, Propylen, 1,3-Butadien und Isopren. Bevorzugt ist Ethylen. Geeignete Vinylhalogenide sind Vinylchlorid, Tetrafluorethylen, Difluorethylen, Hexylperfluorethylen, 3,3,3-Trifluorpropen, Perfluorpropylvinylether, Hexafluorpropylen, Chlortrifluorethylen, Vinylfluorid.

20

Gegebenenfalls können noch 0.01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0.01 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomeren, Hilfsmonomere copolymerisiert werden. Beispiele für Hilfsmonomere sind Acryl- und Methacrylsäure.

Weitere Hilfsmonomere sind ethylenisch ungesättigte Monocarbonsäuren wie Crotonsäure, und Dicarbonsäuren wie Fumarsäure und Maleinsäure; ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide und -nitrile, vorzugsweise Acrylamid und Acrylnitril; Mono- und Diester der Fumarsäure und Maleinsäure wie die Diethyl-, und Diisopropylester sowie Maleinsäureanhydrid; ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure. Als weitere Hilfsmonomere können polymerisierbare Epoxide, wie Glycidyl-

30

acrylat, Glycidylmethacrylat, Allylglycidether, Vinylglycid-
ether, Vinylcyclohexenoxid, Limonenoxid, Myrcenoxid, Caryophyl-
lenoxid eingesetzt werden.

- 5 Geeignete Silancomonomere zur Herstellung silanmodifizierter
Polymerer (A) sind beispielsweise ethylenisch ungesättigte Si-
liciumverbindungen der allgemeinen Formel (2)



10

wobei

R die Bedeutung aliphatischer oder cycloaliphatischer C₁- bis
C₁₈-Alkylrest, C₁- bis C₁₈-Arylrest, C₁- bis C₁₈-Aryloxy oder
C₁- bis C₁₈-Alkoxyrest, oder Halogen wie Cl oder Br hat,

- 15 R² die Bedeutung CH₂=CR⁴-(CH₂)₀₋₁ oder CH₂=CR⁴CO₂(CH₂)₁₋₃ hat,

R³ ein unverzweigter oder verzweigter, gegebenenfalls substi-
tuierter Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 3
C-Atomen, ein gegebenenfalls substituierter Arylrest mit 1 bis
18 C-Atomen, vorzugsweise 6 bis 12 C-Atomen, oder ein Acylrest

- 20 mit 2 bis 12 C-Atomen ist, wobei R³ gegebenenfalls durch eine
Ethergruppe unterbrochen sein kann, und

R⁴ für H oder CH₃ steht,

e die Werte 0, 1 oder 2 und

f die Werte 1, 2 oder 3 bedeuten.

25

Bevorzugt sind γ-Acryl- bzw. γ-Methacryloxypropyltri(alkoxy)si-
lane, α-Methacryloxymethyltri(alkoxy)silane, α-
Methacryloxymethyldi(alkoxy)methylsilane, α-Methacryloxymethyl-
alkoxydimethylsilane, γ-Methacryloxypropyl-methyldi(alkoxy)si-
30 lane, γ-Methacryloxypropyl-dimethyl(alkoxy)silane, Vinyl-
alkyldi(alkoxy)silane, Vinyl-di(alkyl)alkoxysilane und Vinyl-

tri(alkoxy)silane, wobei als Alkoxygruppen beispielsweise Methoxy-, Ethoxy-, Methoxyethylen, Ethoxyethylen-, Methoxypropylenglykolether- bzw. Ethoxypropylenglykolether-Reste eingesetzt werden können. Ebenfalls bevorzugt sind Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltripropoxysilan, Vinyltriisopropoxysilan, Vinyltris-(1-methoxyisopropoxy)-silan, Vinyltributoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan, Methacryloxymethyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyl-tris(2-methoxyethoxy)-silan, Vinyltrichorsilan, Vinylmethyldichlorsilan, Vinyltris-(2-methoxyethoxy)silan, Trisacetoxylvinylsilan.

Das organische Polymer (A) kann auch ein Polyvinylacetal sein, erhältlich mittels Verseifung eines Vinylester-Polymerisats erhältlich durch Polymerisation oder Copolymerisation eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen und gegebenenfalls einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide und Carbonsäurenitrile, Monoester der Fumarsäure und Maleinsäure, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren und jeweils deren Salze, ethylenisch ungesättigten hydrolysierbare oder nicht hydrolysierbare Gruppen tragenden Silanen sowie den gegebenenfalls aus den hydrolysierbaren Gruppen durch Hydrolyse der hydrolysierbaren Gruppen erhältlichen Hydrolysate und den durch Teilkondensation oder Kondensation dieser Hydrolysate zu erhaltenden ethylenisch ungesättigte Gruppen tragenden Siloxanen oder Siliconharzen und anschließender Acetalisierung des damit erhaltenen Polyvinylalkohols mit einem oder mehreren Aldehyden aus der Gruppe umfassend aliphatische und aromatische Aldehyde, mit 1 bis 15 C-Atomen.

Das Siloxanoligomer oder Siloxanpolymer (B) weist vorzugsweise mindestens 5, insbesondere mindestens 10 und vorzugsweise höchstens 1000, insbesondere höchstens 100

Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (1) auf. Das

5 Siloxanoligomer oder Siloxanpolymer (B) ist vorzugsweise bei 25°C flüssig und weist vorzugsweise Viskositäten von 0,5 bis 500 000 mPa·s, insbesondere 2 bis 80 000 mPa·s auf.

Die Kohlenwasserstoffreste **A¹** bedeuten vorzugsweise aliphatische lineare oder verzweigte oder cycloaliphatische Reste oder Phenylreste. Die Kohlenwasserstoffreste **A¹** weisen vorzugsweise 1 bis 10, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatome auf. Besonders bevorzugte Kohlenwasserstoffreste **A¹** sind Phenyl-, Vinyl-, n-Propyl-, Ethyl- und insbesondere Methylrest. Wenn die Kohlenwasserstoffreste **A¹** Heteroatome enthalten, sind N-Atome bevorzugt.

Ebenfalls bevorzugte Kohlenwasserstoffreste **A¹** sind die Heteroatome enthaltenden Reste, die funktionelle Gruppen aufweisen können, die ausgewählt werden aus Mercaptogruppe, Isocyanatogruppe, wobei die Isocyanatogruppe gegebenenfalls zum Schutze vor chemischen Reaktionen reaktionsblockiert sein kann, Hydroxygruppe, Epoxygruppe, vorzugsweise Allylglycidylgruppe, 2-(3,4-Epoxycyclohexyl)gruppe, Morpholinogruppe, Piperazinogruppe, eine primären, sekundären oder tertiären Aminogruppe mit einem oder mehreren Stickstoffatomen, wobei die Stickstoffatome durch Wasserstoff oder einwertige aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffreste substituiert sein können, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureanhydridgruppe, Aldehydgruppe, Urethangruppe, Harnstoffgruppe, Phosphonsäuremonoestergruppe, Phosphonsäurediestergruppe, Phosphonsäuregruppe, Methacryloyloxygruppe, Acryloyloxygruppe.

Ebenfalls bevorzugte Kohlenwasserstoffreste **A¹** weisen die Formel $-C(=O)-R^2$ auf, wobei **R²** einen einwertigen linearen oder verzweigten aliphatischen oder einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest oder einen einwertigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest bedeutet, vorzugsweise mit 1 bis 18, insbesondere mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

Bevorzugte Epoxygruppen enthaltende Reste **A¹** weisen die allgemeine Formel (3)



auf, in der

R⁵ einen zweiwertigen C₁- bis C₁₈-Kohlenwasserstoffrest, der durch Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, vorzugsweise C₂-, C₃-, C₄-, C₅- oder C₆-Kohlenwasserstoffrest,

R⁷ ein Wasserstoffatom oder einen gegebenenfalls Fluor-, Chlor- oder Brom-substituierten C₁- bis C₁₈-

Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise C₂-, C₃-, C₄-, C₅- oder C₆-Kohlenwasserstoffrest und

d die Werte 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeuten.

In der allgemeinen Formel (1) bedeuten die Alkoxy- oder Aryloxyreste **R¹** vorzugsweise aliphatische lineare oder verzweigte oder cycloaliphatische über ein Sauerstoffatom an das Siliciumatom gebundene Reste oder Phenyloxyreste. Die Reste **R¹** weisen vorzugsweise 1 bis 6, insbesondere 1 bis 3 Kohlenstoffatome auf. Besonders bevorzugte Reste **R¹** sind Ethoxy- und Methoxyreste.

Die Zubereitungen enthalten vorzugsweise 10 bis 500 Gew.-Teile, insbesondere 50 bis 200 Gew.-Teile Siloxanoligomer oder Siloxanpolymer (B), bezogen auf 100 Gew.-Teile organisches Polymer (A).

5

Das Metalloxid (C) ist vorzugsweise ein bei 50 °C festes Oxid der Haupt- und Nebengruppenelemente, wie der 3. Hauptgruppe, insbesondere Bor-, Aluminium-, Gallium- und Indiumoxid, der 4. Hauptgruppe, insbesondere Siliciumdioxid, Germaniumdioxid, und
10 Zinnoxid sowie -dioxid, Bleioxid und -dioxid, und ein Oxid der 4. Nebengruppe, insbesondere Titandioxid, Zirkonoxid und Hafniumoxid. Bevorzugt handelt es sich bei dem Metalloxid (C) um Aluminium(III)-, Titan(IV)- und Silicium(IV)oxide, wie nasschemisch hergestellte, beispielsweise gefällte Kieselsäuren oder
15 Kieselgele, oder in Prozessen bei erhöhter Temperatur hergestellte Aluminiumoxide, Titandioxide oder Siliciumdioxide, wie zum Beispiel pyrogen hergestellte Aluminiumoxide, Titandioxide oder Siliciumdioxide oder Kieselsäuren, wobei zum Teil mit Wasser benetzbare Kieselsäure besonders bevorzugt ist.

20

Die Zubereitungen enthalten vorzugsweise 5 bis 200 Gew.-Teile, insbesondere 10 bis 100 Gew.-Teile Metalloxid (C), bezogen auf 100 Gew.-Teile organisches Polymer (A).

25 Das organische Lösemittel (D) ist vorzugsweise ein Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische mit einem Siedepunkt bzw. Siedebereich von bis zu 120° C bei 0,1 MPa. Beispiele für solche Lösungsmittel sind Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Amylalkohol, i-Amylalkohol; Ether, wie Dioxan,
30 Tetrahydrofuran, Diethylether, Di-isopropylether, Diethylenglycoldimethylether; chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, 1,2-Dichlorethan, Trichlorethylen; Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, n-Hexan, He-

xan-Isomerengemische, Heptan, Oktan, Waschbenzin, Petrolether, Benzol, Toluol, Xylol; Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Di-isopropylketon, Methyl-isobutylketon (MIBK); Ester, wie Ethylacetat, Butylacetat, Propylpropionat, Ethylbutyrat, Ethyl-
5 isobutyrat; Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol, oder Gemische dieser Lösungsmittel.

Die Bezeichnung Lösungsmittel bedeutet nicht, daß sich alle Komponenten in diesem lösen müssen. Beispielsweise kann das Me-
10 talloxid (C) suspendiert sein.

Die Zubereitungen enthalten vorzugsweise 50 bis 2000 Gew.-Teile, insbesondere 100 bis 1000 Gew.-Teile Lösungsmittel (D), bezogen auf 100 Gew.-Teile organisches Polymer (A).

15 Die Zubereitungen können zusätzlich Silan (E) der allgemeinen Formel (4)



20 enthalten, wobei

R^8 die Bedeutungen von R^1 aufweist,

A^2 die Bedeutungen von A^1 aufweist und

n eine Zahl im Wert von 1, 2, 3 oder 4 bedeutet.

25 Silan (E) kann einzeln oder als Silanmischung eingesetzt werden. Silanhydrolysate, Teilkondensate und Kondensate der Silane (E) sind Bestandteile der Siloxankomponente (B). Diese Teil- / Kondensate können auch Harze und Öle sein. Bevorzugte Silane
30 (E) weisen Aminogruppe enthaltende Reste der allgemeinen Formel (3) auf.

Weitere bevorzugte Silane (E) sind beispielsweise solche, die geeignet sind als Silancomonomere zur Herstellung silanmodifizierter Polymerer (A) wie oben beschrieben und darüber hinaus, solche der allgemeinen Formel (5)



in der

R⁹ die Bedeutung aliphatischer oder cycloaliphatischer C₁- bis C₁₈-Alkylrest, C₁- bis C₁₈-Arylrest, C₁- bis C₁₈-Aryloxy oder C₁- bis C₁₈-Alkoxyrest, oder Halogen wie Cl oder Br hat,

R⁸ die Bedeutung -SR¹¹, -R¹²_h-NR¹¹₂-, -R¹²_h-NR¹¹-R¹²_h-NR¹¹₂, -R¹²_h-NR¹¹-R¹²_h-NR¹¹-R¹²_h-NR¹¹₂, -P(=O)(OR¹¹)(OR¹¹), morpholino, -NR¹¹-C(=O)(OR¹¹), -NR¹¹-C(=O)NR¹¹₂, -R¹²_h-OR¹¹, -(CH₂)_h-CHO, -(CH₂)_h-COOH, piperazino, -(CH₂)_h-NCO, oder die Bedeutung des Rests der allgemeinen Formel (3) hat,

R¹⁰ ein unverzweigter oder verzweigter, gegebenenfalls substituierter Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 3 C-Atomen, ein gegebenenfalls substituierter Arylrest mit 1 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise 6 bis 12 C-Atomen, oder ein Acylrest mit 2 bis 12 C-Atomen ist, wobei die Alkylreste gegebenenfalls durch eine Ethergruppe unterbrochen sein können,

Z ein Sauerstoffatom bedeutet oder eine chemische Bindung ist, wobei je Silan mindestens jeweils ein **Z** ein Sauerstoffatom bedeutet und

R¹¹ Wasserstoff oder die Bedeutungen von **R¹⁰** haben und

R¹² einen unverzweigten oder verzweigten, gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise

1 bis 3 C-Atomen, einen gegebenenfalls substituierten Arylenrest mit 1 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise 6 bis 12 C-Atomen bedeutet, wobei die Alkylenreste gegebenenfalls durch eine Ethergruppe unterbrochen sein können,

- 5 **h** eine ganze Zahl von 0 bis 10, vorzugsweise von 0 bis 3,
e die Werte 0, 1 oder 2 und
f die Werte 1, 2 oder 3 bedeuten.

Bevorzugt sind

- 10 γ -Acryl- bzw. γ -Methacryloxypropyltri(alkoxy)silane,
 α -Acryl- bzw. α -Methacryloxymethyltri(alkoxy)silane,
 γ -Acryl- bzw. γ -Methacryloxypropyl-methyldi(alkoxy)silane,
 α -Acryl- bzw. α -Methacryloxymethyldi(alkoxy)methylsilane,
 γ -Acryl- bzw. γ -Methacryloxypropylalkoxydimethylsilane,
15 α -Acryl- bzw. α -Methacryloxymethylalkoxydimethylsilane,
 γ -Acryl- bzw. γ -Methacryloxypropyl-dimethyl(alkoxy)silane,
Vinylalkyldi(alkoxy)silane, Vinyltri(alkoxy)silane und Vinyltri(alkoxy)silane, Vinyltri(acetoxy)silan, Glycidyl-
oxypropyltri(alkoxy)silane, Glycidyl-
oxypropyldi(alkoxy)alkylsilane,
20 Glycidyl-
oxypropyl(alkoxy)dialkylsilane, Mercaptopropyltri(-
alkoxy)silane, Mercaptopropyldi(alkoxy)alkylsilane, Mercap-
topropyl(alkoxy)dialkylsilane,
(Phosphonatopropyl)tri(alkoxy)silane, (Phosphonatopro-
pyl)methyldi(alkoxy)silane, (Phosphonatopropyl)dimethyl(-
25 alkoxy)silane, (Dialkylphosphonatopropyl)tri(alkoxy)silane,
(Dialkylphosphonatopropyl)methyldi(alkoxy)silane, (Dial-
kylphosphonatopropyl)dimethyl(alkoxy)silane, (Phosphonato-
methyl)tri(alkoxy)silane, (Phosphonomethyl)di(-
alkoxy)methylsilane, (Phosphonomethyl)(alkoxy)dimethylsilan,
30 (Dialkylphosphonomethyl)tri(alkoxy)silane, (Dialkylphosphona-
tomethyl)di(alkoxy)methylsilane, (Dialkylphosphonato-
methyl)di(alkoxy)dimethylsilane, (Morpholinomethyl)tri(alkoxy)silane,
(Morpholinomethyl)di(alkoxy)methylsilane, (Morpholinomethyl)(-

alkoxy)dimethylsilane, (Morpholinopropyl)tri(alkoxy)silane,
(Morpholinopropyl)di(alkoxy)methylsilane, (Morpholinopro-
pyl)(alkoxy)dimethylsilane, (Piperazinomethyl)trialkoxysilan,
(Piperazinomethyl)di(alkoxy)methylsilan, (Piperazino-
5 methyl)(alkoxy)dimethylsilan, (Piperazinopro-
pyl)tri(alkoxy)silan, (Piperazinopropyl)di(alkoxy)methylsilan,
(Piperazinopropyl)(alkoxy)dimethylsilan, wobei als Alkoxy-
gruppen beispielsweise Methoxy-, Ethoxy-, Methoxyethylen, Eth-
oxyethylen-, Methoxypropylenglykoether- bzw. Ethoxypropylen-
10 glykoether-Reste eingesetzt werden können.

Ebenfalls bevorzugt sind Vinyltrimethoxysilan, Vinyl-
triethoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, 3-Methacryloxypropyltri-
methoxysilan, 3-Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan, Methac-
15 ryloxymethyltrimethoxysilan, Glycidylxypropyltriethoxysilan,
Glycidylxypropyltrimethoxysilan, 2-(3,4-Epoxy cyclohexyl)-6-
ethyltriethoxysilan $[(O)(\text{cycloC}_6\text{H}_9)(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_3]$ und $[2-(3,4-$
Epoxy cyclohexyl)-6-ethyltrimethoxysilan
 $[(O)(\text{cycloC}_2\text{H}_9)(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OMe})_3]$.

20

Die Zubereitungen enthalten vorzugsweise 5 bis 2000 Gew.-Teile,
insbesondere 20 bis 1000 Gew.-Teile Silan (E), bezogen auf 100
Gew.-Teile organisches Polymer (A).

25 Für die Beschichtung auf Aluminium enthält die Zubereitung vor-
zugsweise Pigmente (F). Beispiele für Pigmente (F) sind Erdpig-
mente, wie Kreide, Ocker, Umbra, Grünerde, Mineralpigmente, wie
Titandioxid, Chromgelb, Mennige, Zinkgelb, Zinkgrün, Cadmium-
rot, Kobaltblau, organische Pigmente, wie Sepia, Kasseler
30 Braun, Indigo, Azo-Pigmente, Antrachinoide-, Indigoide-, Diox-
azin-, Chinacridon-, Phthalocyanin-, Isoindolinon- und Alkali-
blau-Pigmente.

Die Zubereitungen können noch Zusatzstoffe (G) enthalten, die vorzugsweise 1 bis 500 Gewichtsteile ausmachen. Geeignete Zusatzstoffe (G) sind beispielsweise Alkylorthotitanate, Alkylborsäureester, Pigmentnetz- und Dispergiermittel, Antischaummittel, Korrosionsschutzpigmente, weitere Metalloxide, die nicht identisch ist mit dem Metalloxid (C) sind und keine Korrosionsschutzpigmente sind, Metallcarbonate, organische Harze, die nicht identisch sind mit dem organischen Polymer (A) und Wasser. 0,1 - 10 Gew-% bezogen auf die gesamte Zubereitung Wasser (G) sind bevorzugt. Wasser kann beispielsweise durch die Lösemittel (D) eingeschleppt werden.

Die Zubereitungen enthalten vorzugsweise 5 bis 2000 Gew.-Teile, insbesondere 20 bis 1000 Gew.-Teile Zusatzstoffe (G), bezogen auf 100 Gew.-Teile organisches Polymer (A).

Die relativen Anteile der Bestandteile (A) bis (F) werden vorzugsweise so gewählt, dass eine niederviskose bis pastöse Mischung erhalten wird, die sich auf einer Oberfläche nach Methoden nach Stand der Technik gleichmäßig in Form dünner Filme verteilen lässt, wobei die Methoden nach Stand der Technik z.B. Verspritzen, Verstreichen, Rakeln oder Spachteln oder weitere wie sie zur Beschichtung von Untergründen mit Beschichtungstoffen angewendet werden, sein können und die Auswahl der ggf. funktionelle Gruppen tragenden Zubereitungsbestandteile (A) bis (F) so erfolgt, dass keine solchen literaturbekannten chemischen Reaktionen zwischen diesen Komponenten in der Zubereitung stattfinden, die dazu führen, dass die Zubereitung in einen Zustand versetzt wird, der es nicht mehr gestattet die Zubereitung durch besagte Methoden zum Verteilen der Zubereitung in Form dünner Filme auf einem Substrat zu verteilen.

Die erfindungsgemäße Zubereitung eignet sich besonders gut zum Einsatz als Korrosionsschützender Überzug auf Metallen. Dabei kann die erfindungsgemäße Zubereitung ohne weitere Veränderung unmittelbar auf dem Metall aufgetragen werden. Sie kann aber
5 auch durch Zugabe weiterer Komponenten weiter formuliert werden und in formulierter Form zum Zwecke des Korrosionsschutzes verwendet werden. Die erfindungsgemäße Zubereitung kann auch in kleinen Mengen von vorzugsweise 0,1 - 2% Gew.-%, insbesondere 0,1 - 10 Gew.-% als additiver Zusatz zu einer sonstigen
10 Formulierung zugegeben werden, wobei die so erhaltene Zubereitung zum Zwecke des Korrosionsschutzes verwendet wird.

Außer zum Zwecke des Korrosionsschutzes auf Metallen kann die erfindungsgemäße Zubereitung auch zur Manipulation von weiteren
15 Eigenschaften von Zubereitungen die die erfindungsgemäße Zubereitung enthalten oder von Festkörpern oder Filmen, die aus Zubereitungen erhalten werden, die die erfindungsgemäße Zubereitung enthalten, dienen wie z.B.:

- Steuerung des elektrischen Leitfähigkeit und des elektrischen
20 Widerstandes
- Steuerung der Verlaufseigenschaften einer Zubereitung
- Steuerung des Glanzes eines feuchten oder gehärteten Filmes oder eines Objektes
- Erhöhung der Bewitterungsbeständigkeit
- 25 - Erhöhung der Chemikalienresistenz
- Erhöhung der Farbtonstabilität
- Reduzierung der Kreidungsneigung
- Reduzierung oder Erhöhung der Haft- und Gleitreibung auf Festkörpern oder Filmen erhalten aus Zubereitungen, die er-
30 findungsgemäße Zubereitung enthaltend
- Stabilisierung oder Destabilisierung von Schaum in der Zubereitung, die die erfindungsgemäße Zubereitung enthält
- Verbesserung der Haftung der Zubereitung die die erfindungsgemäße Zubereitung enthält zu Substraten auf oder zwischen

die die Zubereitung die die erfindungsgemäße Zubereitung enthält, aufgetragen wird,

- Steuerung des Füllstoff- und Pigmentnetz- und -dispergierverhaltens,

- 5 - Steuerung der rheologischen Eigenschaften der Zubereitung, die die erfindungsgemäße Zubereitung enthält,

- Steuerung der mechanischen Eigenschaften, wie z.B. Flexibilität, Kratzfestigkeit, Elastizität, Dehnbarkeit, Biegefähigkeit, Reißverhalten, Rückprallverhalten, Härte, Dichte, Weiterreißfestigkeit, Druckverformungsrest, Verhalten bei verschiedenen Temperaturen, Ausdehnungskoeffizient, Abriebfestigkeit sowie weiterer Eigenschaften wie der Wärmeleitfähigkeit, Brennbarkeit, Gasdurchlässigkeit, Beständigkeit gegen Wasserdampf, Heißluft, Chemikalien, Bewitterung und Strahlung, der Sterilisierbarkeit, von Festkörpern oder Filmen erhältlich aus der Zubereitung die die erfindungsgemäße Zubereitung enthält

- 15 - Steuerung der elektrischen Eigenschaften, wie z.B. dielektrischer Verlustfaktor, Durchschlagfestigkeit, Dielektrizitätskonstante, Kriechstromfestigkeit, Lichtbogenbeständigkeit, Oberflächenwiderstand, spezifischer Durchschlagswiderstand,

- 20 - Flexibilität, Kratzfestigkeit, Elastizität, Dehnbarkeit, Biegefähigkeit, Reißverhalten, Rückprallverhalten, Härte, Dichte, Weiterreißfestigkeit, Druckverformungsrest, Verhalten bei verschiedenen Temperaturen von Festkörpern oder Filmen erhältlich aus der Zubereitung die die erfindungsgemäße Zubereitung enthält

- 30 Beispiele für Anwendungen, in denen die erfindungsgemäße Zubereitung eingesetzt werden kann, um die oben bezeichneten Eigenschaften zu manipulieren sind die Herstellung von Beschichtungsstoffen und Imprägnierungen und daraus zu erhaltenden Beschichtungen und Überzügen auf Substraten, wie Metall, Glas, Holz, mineralisches Substrat, Kunst- und Naturfasern zur Her-

stellung von Textilien, Teppichen, Bodenbelägen, oder sonstigen aus Fasern herstellbaren Gütern, Leder, Kunststoffe wie Folien, Formteilen. Die erfindungsgemäße Zubereitung kann bei entsprechender Auswahl der Zubereitungskomponenten außerdem als Additiv zum Zwecke der Entschäumung, der Verlaufsförderung, Hydrophobierung, Hydrophilierung, Füllstoff- und Pigmentdispersion, Füllstoff- und Pigmentbenetzung, Substratbenetzung, Förderung der Oberflächenglätte, Reduzierung des Haft- und Gleitwiderstandes auf der Oberfläche der aus der additivierten Zubereitung erhältlichen ausgehärteten Masse eingesetzt werden. Die erfindungsgemäße Zubereitung kann in flüssiger oder in ausgehärteter fester Form in Elastomermassen eingearbeitet werden. Hierbei kann sie zum Zwecke der Verstärkung oder zur Verbesserung anderer Gebrauchseigenschaften wie der Steuerung der Transparenz, der Hitzebeständigkeit, der Vergilbungsneigung, der Bewitterungsbeständigkeit.

Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf. In allen Formeln ist das Siliciumatom vierwertig.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind, falls jeweils nicht anders angegeben, alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, alle Temperaturen 20°C und alle Drücke 1,013 bar (abs.).

Beispiele:

Im Folgenden wird die Präparation von erfindungsgemäßen Zubereitungen beschrieben. Die erfindungsgemäßen Zubereitungen werden zur Herstellung von Korrosionsschutzüberzügen verwendet. Die Anwendungseigenschaften werden ermittelt durch eine Korrosionsschutzprüfung gemäß VDA 621-415, wobei 6 Prüfcyclen durchgeführt wurden. Als Kennzahl wurde die Unterrostung gemäß VDA 621-415 in mm bestimmt.

Als Prüfsubstrate wurden kaltgewalzte, nicht geschliffene Stahlpanels der Firma Q-PANEL verwendet.

Zur Durchführung der Prüfung wurde die jeweilige erfindungsgemäße Zubereitung selbst als Korrosionsschutzprimer verwendet oder ein Korrosionsschutzprimer formuliert unter Verwendung der jeweiligen erfindungsgemäßen Zubereitung und weiterer Bestandteile.

Die Korrosionsschutzprüfung erfolgte mit beschichteten Substraten, wobei die Beschichtung aus einem Dreischichtaufbau aus Korrosionsschutzprimer, Füller und Topcoat bestand. Die Beschichtungen wurden sämtlich durch Rakeln aufgetragen. Die Korrosionsschutzprimer bestehend aus oder enthaltend eine erfindungsgemäße Zubereitung, wurden wenn im jeweiligen Beispiel nicht anders angegeben aufgerakelt, wobei das Rakel so gewählt wurde, dass nach Ablüften flüchtiger Bestandteile bei Umgebungstemperatur von $23 \pm 2^\circ\text{C}$ eine Trockenschichtdicke im Bereich von 10 - 15 μm erhalten wurde. Die Korrosionsschutzprimer, bestehend aus oder enthaltend eine erfindungsgemäße Zusammensetzung wurden vor dem Auftrag weiterer Schichten 60 Minuten bei Umgebungstemperatur von $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ablüften lassen. Danach wurden die weiteren Schichten aufgetragen. Die weiteren Schichten waren der Füller Sikken® Autocryl Filler Multi Use HS (60 μm Trockenschichtdicke) und der Topcoat® Autocryl Plus (30 μm Trockenschichtdicke) der Firma AKZO NOBEL COATINGS BV, Sassenheim, Holland.

Beispiel 1: Herstellung einer erfindungsgemäßen Zubereitung und Prüfung der Korrosionsschutzeigenschaften

25 Teile Xylol, 25 Teile Additol XL 270 (Alkylammoniumsalze, Netz- und Dispergiermittel, Hersteller: Surface Specialties) und 20 Teile Wacker HDK®H18 (hochhydrophobe pyrogene Kieselsäure, Hersteller Wacker Silicones, Burghausen) werden mit einem

schnell drehenden Dissolver (12 m/s, 15 min) zu einer Paste dispergiert (Mischung 1).

50 g PIOLOFORM®BR 18 (Polyvinylbutyral, Hersteller Wacker Polymer Systems GmbH, 84489 Burghausen) werden in 200 g Ethanol aufgelöst. Zu dieser Lösung gibt man 60 g SILRES®MSE 100 (Methylester oligomerer Methyلكieselsäuren, Hersteller Wacker Silicones, Burghausen) und danach unter Rühren mit einem Dissolver (Rotationsgeschwindigkeit 8 m/s) 57 g Mischung 1, 42 g Heucophos ZPZ (Zinkphosphat Pigment, Hersteller Fa. Heubach), 24 g Kronos 2190 (Titandioxid Pigment, Hersteller Fa. Kronos), 25 g Bayferrox 130 M (Eisenoxidrot Pigment, Hersteller Fa. Bayer), 25 g Talkum Steopac (Talk, Hersteller Fa. Naintsch) und 10,5 g Trimethoxyglycidylloxypropylsilan sowie 3,6 g Titanetetraäthylat. 8 beschichtete Stahl Q-Panels wurden der Korrosionsschutzprüfung gemäß VDA 621-415 unterzogen. Als Mittelwert für die Unterwanderung wurden 3,6 mm gemessen.

Beispiel 2: Herstellung einer erfindungsgemäßen Zubereitung und Prüfung der Korrosionsschutzeigenschaften

25 Teile Xylol, 25 Teile Additol XL 270 (Alkylammoniumsalze, Netz- und Dispergiermittel, Hersteller: Surface Specialties) und 20 Teile Wacker HDK®H18 (hochhydrophobe pyrogene Kieselsäure, Hersteller Wacker Silicones, Burghausen) werden mit einem schnell drehenden Dissolver (12 m/s, 15 min) zu einer Paste dispergiert (Mischung 1).

50 g PIOLOFORM®BR 18 (Polyvinylbutyral, Hersteller Wacker Polymer Systems GmbH, 84489 Burghausen) werden in 200 g Ethanol aufgelöst. Zu dieser Lösung gibt man 60 g Trasil (Ethylester oligomerer Methyلكieselsäuren, Hersteller Wacker Silicones, Burghausen) und danach unter Rühren mit einem Dissolver (Rotationsgeschwindigkeit 8 m/s) 57 g Mischung 1, 42 g Heucophos ZPZ (Zinkphosphat Pigment, Hersteller Fa. Heubach), 24 g Kronos

2190 (Titandioxid Pigment, Hersteller Fa. Kronos), 25 g Bayfer-
rox 130 M (Eisenoxidrot Pigment, Hersteller Fa. Bayer), 25 g
Talkum Steopac (Talk, Hersteller Fa. Naintsch), 10,5 g Tri-
methoxyglycidylloxypropylsilan und 3,6 g Triethylborat.

5 8 beschichtete Stahl Q-Panels wurden der Korrosionsschutzprü-
fung gemäß VDA 621-415 unterzogen. Als Mittelwert für die Un-
terwanderung wurden 3,8 mm gemessen.

10 Vergleichsbeispiel 1: Korrosionsschutzeigenschaften eines chro-
mat-VI-haltigen Korrosionsschutzprimers

Als Beispiel für einen chromat-VI haltigen Korrosionsschutzpri-
mer wurde das Produkt Sikkens Korrosionsschutzprimer CR der
Firma AKZO NOBEL COATINGS BV, Sassenheim, Holland verwendet.

15 Dieses Produkt wurde ohne Vorbehandlung des Substrates durch
Rakeln in einer Schichtdicke von 10 - 15 µm aufgetragen und mit
dem oben bezeichneten Füller und Topcoat wie oben angegeben ü-
berbeschichtet. Die Zubereitung des Korrosionsschutzprimers CR
und die Aushärtung erfolgte gemäß den Empfehlungen des techni-
schen Merkblattes zu diesem Produkt.

20 8 beschichtete Stahl Q-Panels wurden der Korrosionsschutzprü-
fung gemäß VDA 621-415 unterzogen. Als Mittelwert für die Un-
terwanderung wurden 3,8 mm gemessen.

25 Vergleichsbeispiel 2: Verwendung eines Korrosionsschutzprimers
hergestellt gemäß einer empfohlenen Richtrezeptur zur Herstel-
lung von Polyvinylbutyralbasierenden Korrosionsschutzprimern.
Ein nicht erfindungsgemäßer Korrosionsschutzprimer wurde wie
folgt nach einer veröffentlichten Richtrezeptur hergestellt: 25
30 Teile n-Butanol, 25 Teile 1-Methoxypropan-2-ol, 20 Teile Xylol
und 20 Teile PIOLOFORM®BR 18 (Polyvinylbutyral, Hersteller Wa-
cker Polymer Systems GmbH, 84489 Burghausen) werden miteinander
zu einer klaren Lösung gemischt (Mischung 1).

25 Teile Xylol, 25 Teile Additol XL 270 (Alkylammoniumsalze,
35 Netz- und Dispergiermittel, Hersteller: Surface Specialties)

und 20 Teile Wacker HDK[®]H15 (teilhydrophobe pyrogene Kieselsäure) werden mit einem schnell drehenden Dissolver (12 m/s, 15 min) zu einer Paste dispergiert (Mischung 2).

31 Teile n-Butanol werden mit 31 Teilen 1-Methoxypropan-2-ol und 38 Teilen Xylol gemischt (Mischung 3).

500 Teile Mischung 1 werden mit 140 Teilen Beckopox EM 140 (Epoxidharz, Hersteller Surface Specialties) gemischt. Zu dieser Bindemittelmischung gibt man unter Rühren mit einem Dissolver (Rotationsgeschwindigkeit 8 m/s) 70 Teile Heucophos ZPZ (Zinkphosphat Pigment, Hersteller Fa. Heubach), 40 Teile Kronos 2190 (Titandioxid, Hersteller Fa. Kronos), 50 Teile Bayferrox 130 M (Eisenoxidrot Pigment, Hersteller Fa. Bayer), 50 Teile Talkum Steopac (Talk, Hersteller Fa. Naintsch), 114 Teile Mischung 2 und 36 Teile 85%-iger Phosphorsäure in n-Butanol (Mischungsverhältnis 1 Teil Phosphorsäure zu 3 Teilen n-Butanol).

Durch Zugabe von Mischung 3 wird die Viskosität dieses Korrosionsschutzprimer für die Anwendungsart (per Rakel) angepasst.

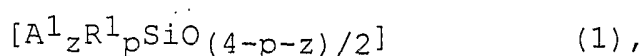
Der Korrosionsschutzprimer wird so aufgetragen, dass eine Trockenfilmstärke von etwa 12 µm erhalten wird. Die Filmbildung erfolgt nach dem Auftrag durch Ablüften des Lösemittels und Lagern bei Raumtemperatur von 23 +/- 2°C für 16 Stunden. Der übrige Schichtaufbau wird hergestellt, wie oben beschrieben.

8 beschichtete Stahl Q-Panels wurden der Korrosionsschutzprüfung gemäß VDA 621-415 unterzogen. Als Mittelwert für die Unterwanderung wurden 8,4 mm gemessen.

Patentansprüche

1. Zubereitung enthaltend

- A) organisches Polymer erhältlich durch Polymerisation olefinisch ungesättigter Monomere,
- B) mindestens ein Siloxanoligomer oder Siloxanpolymer aus mindestens 2 Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (1)



wobei

A¹ Wasserstoff- oder Kohlenwasserstoffrest, der bis zu 18 C-Atome enthält und zusätzlich Heteroatome ausgewählt aus O-, S, Si, Cl, F, Br, P oder N-Atomen enthalten kann,

R¹ Hydroxyreste, Phosphonsäurerest, Phosphonsäureesterrest oder Alkoxy- oder Aryloxyrest mit bis zu 18 C-Atomen und **z** und **p** jeweils die Werte 0, 1, 2 oder 3 bedeuten,

C) pulverisiertes anorganisches höchstens teilweise mit Wasser benetzbares Metalloxid mit einem kovalenten Bindungs-Anteil in der Metall-Sauerstoff-Bindung und

D) organisches Lösemittel.

2. Zubereitung nach Anspruch 1, wobei das organische Polymer (A) erhalten wird durch Polymerisation oder Copolymerisation eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe umfassend Vinylaromaten, Methacryl- oder Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, einem oder mehreren olefinisch ungesättigten hydrolysierbaren oder nicht hydrolysierbaren Gruppen tragenden Silanen sowie den gegebenenfalls aus den hydrolysierbaren Gruppen durch Hydrolyse der hydrolysierbaren Gruppen erhältlichen Hydrolysate und den daraus durch Kondensation dieser Hydrolysate zu erhaltenden olefinisch ungesättigte Gruppen tragenden Siloxanen oder Siliconhar-

zen, Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkyl-carbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, Diene und Vinylhalogenide.

- 5 3. Zubereitung nach Anspruch 1 und 2, wobei das Siloxanoligomer oder Siloxanpolymer (B) Epoxygruppen enthaltende Reste **A**¹ der allgemeinen Formel (3) aufweist,



in der

R⁵ einen zweiwertigen C₁- bis C₁₈-Kohlenwasserstoffrest, der durch Sauerstoffatome unterbrochen sein kann,

15 **R**⁷ ein Wasserstoffatom oder einen gegebenenfalls Fluor-, Chlor- oder Brom-substituierten C₁- bis C₁₈-Kohlenwasserstoffrest und

d die Werte 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeuten.

- 20 4. Zubereitungen nach Anspruch 1 bis 3, welche 10 bis 500 Gew.-Teile Siloxanoligomer oder Siloxanpolymer (B), bezogen auf 100 Gew.-Teile organisches Polymer (A) enthalten.

25 5. Zubereitungen nach Anspruch 1 bis 4, bei denen das Metalloxid (C) ausgewählt wird aus Aluminium(III)-, Titan(IV)- und Silicium(IV)oxid.

30 6. Zubereitungen nach Anspruch 1 bis 5, welche 5 bis 200 Gew.-Teile Metalloxid (C), bezogen auf 100 Gew.-Teile organisches Polymer (A) enthalten.

7. Zubereitungen nach Anspruch 1 bis 6, bei denen das organische Lösemittel (D) vorzugsweise ein Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch mit einem Siedepunkt bzw. Siedebereich von bis zu 120° C bei 0,1 MPa ist.

5

8. Zubereitungen nach Anspruch 1 bis 7, welche 50 bis 2000 Gew.-Teile Lösungsmittel (D), bezogen auf 100 Gew.-Teile organisches Polymer (A) enthalten.

- 10 9. Zubereitungen nach Anspruch 1 bis 8, welche zusätzlich Silan (E) der allgemeinen Formel (4)



15 enthalten, wobei

- R^8 die Bedeutungen von R^1 gemäss Anspruch 1 aufweist,
 A^2 die Bedeutungen von A^1 gemäss Anspruch 1 aufweist und
 n eine Zahl im Wert von 1, 2, 3 oder 4 bedeutet.

- 20 10. Zubereitungen nach Anspruch 1 bis 98, welche 5 bis 2000 Gew.-Teile Silan (E), bezogen auf 100 Gew.-Teile organisches Polymer (A) enthalten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/010540

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D5/08 C09D143/04 C09D129/14 C09D183/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 086 974 A (WACKER-CHEMIE GMBH) 28 March 2001 (2001-03-28) paragraph '0038! - paragraph '0039! paragraph '0049! paragraph '0051! paragraph '0069! claims 1,4,16,18	1-5,7-10
X	EP 0 189 890 A (WACKER-CHEMIE GMBH) 6 August 1986 (1986-08-06) page 4, paragraph 1 example 1	1,2,5, 7-9
X	WO 2004/058907 A (THE SHERWIN-WILLIAMS COMPANY; DOSHI, JUGAL, K) 15 July 2004 (2004-07-15) page 8, line 22 - page 9, line 8 claims 1,3,9-13	1,2,5,9
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 January 2006

Date of mailing of the international search report

03/02/2006

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Matthijssen, J-J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/010540

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 418 274 A (EIKHENBAUM ET AL) 23 May 1995 (1995-05-23) column 1, line 8 - line 11 claim 1	1,2,4-8
P,X	----- EP 1 506 982 A (HODEN SEIMITSU KAKO KENKYUSHO CO., LTD) 16 February 2005 (2005-02-16) paragraph '0001! examples 11-13 claims 1,4,8-12 -----	1,2,5-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/010540

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1086974	A	28-03-2001	AT 229993 T	15-01-2003
			AU 745890 B2	11-04-2002
			AU 4261900 A	04-01-2001
			BR 0002850 A	28-11-2000
			CA 2310283 A1	24-12-2000
			CN 1279250 A	10-01-2001
			DE 60001036 D1	30-01-2003
			DE 60001036 T2	30-04-2003
			ES 2188447 T3	01-07-2003
			JP 3533154 B2	31-05-2004
			JP 2001031767 A	06-02-2001
			NO 20003306 A	27-12-2000
			SG 90131 A1	23-07-2002
			US 2002156187 A1	24-10-2002
			US 6344520 B1	05-02-2002
EP 0189890	A	06-08-1986	CA 1268676 A1	08-05-1990
			DE 3503276 A1	07-08-1986
			JP 1495213 C	16-05-1989
			JP 61181876 A	14-08-1986
			JP 63043433 B	30-08-1988
			US 4649066 A	10-03-1987
WO 2004058907	A	15-07-2004	AU 2003297440 A1	22-07-2004
			BR 0316867 A	18-10-2005
			CA 2509837 A1	15-07-2004
			EP 1585795 A1	19-10-2005
US 5418274	A	23-05-1995	RU 2036214 C1	27-05-1995
EP 1506982	A	16-02-2005	CN 1594472 A	16-03-2005
			US 2005037227 A1	17-02-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC/EP2005/010540

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

C09D5/08 C09D143/04 C09D129/14 C09D183/04

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 086 974 A (WACKER-CHEMIE GMBH) 28. März 2001 (2001-03-28) Absatz '0038! - Absatz '0039! Absatz '0049! Absatz '0051! Absatz '0069! Ansprüche 1,4,16,18	1-5,7-10
X	EP 0 189 890 A (WACKER-CHEMIE GMBH) 6. August 1986 (1986-08-06) Seite 4, Absatz 1 Beispiel 1	1,2,5, 7-9
X	WO 2004/058907 A (THE SHERWIN-WILLIAMS COMPANY; DOSHI, JUGAL, K) 15. Juli 2004 (2004-07-15) Seite 8, Zeile 22 - Seite 9, Zeile 8 Ansprüche 1,3,9-13	1,2,5,9
	----- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Januar 2006

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03/02/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Matthijssen, J-J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/010540

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 418 274 A (EIKHENBAUM ET AL) 23. Mai 1995 (1995-05-23) Spalte 1, Zeile 8 - Zeile 11 Anspruch 1	1,2,4-8
P,X	EP 1 506 982 A (HODEN SEIMITSU KAKO KENKYUSHO CO., LTD) 16. Februar 2005 (2005-02-16) Absatz '0001! Beispiele 11-13 Ansprüche 1,4,8-12	1,2,5-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/010540

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1086974	A	28-03-2001	AT 229993 T	15-01-2003
			AU 745890 B2	11-04-2002
			AU 4261900 A	04-01-2001
			BR 0002850 A	28-11-2000
			CA 2310283 A1	24-12-2000
			CN 1279250 A	10-01-2001
			DE 60001036 D1	30-01-2003
			DE 60001036 T2	30-04-2003
			ES 2188447 T3	01-07-2003
			JP 3533154 B2	31-05-2004
			JP 2001031767 A	06-02-2001
			NO 20003306 A	27-12-2000
			SG 90131 A1	23-07-2002
			US 2002156187 A1	24-10-2002
			US 6344520 B1	05-02-2002
EP 0189890	A	06-08-1986	CA 1268676 A1	08-05-1990
			DE 3503276 A1	07-08-1986
			JP 1495213 C	16-05-1989
			JP 61181876 A	14-08-1986
			JP 63043433 B	30-08-1988
			US 4649066 A	10-03-1987
WO 2004058907	A	15-07-2004	AU 2003297440 A1	22-07-2004
			BR 0316867 A	18-10-2005
			CA 2509837 A1	15-07-2004
			EP 1585795 A1	19-10-2005
US 5418274	A	23-05-1995	RU 2036214 C1	27-05-1995
EP 1506982	A	16-02-2005	CN 1594472 A	16-03-2005
			US 2005037227 A1	17-02-2005