



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 16 390 T2 2005.10.27**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 163 296 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 16 390.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB00/00350**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 901 796.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/46311**

(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: **01.12.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **27.10.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C09D 4/00**
C09D 183/14, C23C 22/02

(30) Unionspriorität:
245602 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, Bletchley, Milton Keynes MK1 1PB, GB; BINES, Erwin Barry, Bletchley, Milton Keynes MK1 1PB, GB; SONG, Jun, Romulus, US; TANG, Nie, Maple Grove, US

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG VON METALLEN MIT EINER MISCHUNG VON UREIDO-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. Genauer betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Metallbehandlung, um die Korrosionsbeständigkeit zu verbessern. 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 Ureidosilane in Mischung mit einem oder mehreren Multisilyl-funktionellen Silanen auf ein Metallsubstrat. 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 Chromatisierungen 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 (z.B. Kupfer, Magnesium und Zink) eingesetzt werden, 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 zwei 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 durchgeführt 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] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Verwendung einer Lösung enthaltend ein oder mehrere hydrolysierte oder teilweise hydrolysierte Ureidosilane, ein oder mehrere hydrolysierte oder teilweise hydrolysierte Multisilyl-funktionelle Silane und ein Lösungsmittel zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit eines Metallsubstrats offenbart, wobei das Metallsubstrat mit der Lösung kontaktiert wird, um eine Beschichtung zu bilden.

[0014] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine Zusammensetzung umfassend mindestens ein Ureidosilan und mindestens ein Multisilyl-funktionelles Silan offenbart.

[0015] Die Verwendung der Lösung wird hier unter Bezugnahme auf ein Verfahren zur Behandlung eines Metallsubstrats gemäß dieser Verwendung weiter beschrieben.

[0016] Ein Vorteil der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von einem Metallsubstrat.

[0017] Die vorliegende Erfindung stellt eine Beschichtung für eine langfristige Korrosionsbeständigkeit eines Metallblech-Substrats bereit, bei der ein einstufiges Behandlungsverfahren eingesetzt wird.

[0018] Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass die Behandlungszusammensetzung vor der Lackierung nicht entfernt werden muss. Noch ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass die Beschichtung die Bindung von Gummi an Metall gefördert wird und eine Behandlungslösung zur Förderung der Bindung von Metall an Metall unter Verwendung von Klebstoffen bereitgestellt wird.

[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] Ein signifikanter Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass die Behandlungslösung direkt auf die Oberfläche des Metalls aufgebracht werden kann, ohne dass es einer darunterliegenden Schicht aus Silicaten, Aluminat oder einer anderen Beschichtung bedarf. Ein anderer signifikanter Vorteil ist der Nutzen einer einstufigen Behandlung.

[0021] Die vorliegende Erfindung ist besonders geeignet, wenn nach einer Behandlung des Metallsubstrats das Metallsubstrat lackiert oder mit einem Polymer, wie einem Klebstoff oder einem Gummi (Kautschuk), beschichtet werden soll. Dies kann nach einer oder mehreren Silanbehandlungen und vorteilhafterweise nach der Härtung der Silanbehandlung(en) erfolgen.

[0022] Die Silan-Behandlungslösung kann auch ein oder mehrere organofunktionelle Silane beinhalten, die zumindest teilweise hydrolysiert worden sind.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG VON BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0023] Die Anmelder haben festgestellt, dass die Korrosion 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 Ureidosilane auf das Metall verhindert werden kann, wobei die Behandlungslösung zusätzlich ein oder mehrere Multisilyl-funktionelle Silane mit entweder zwei oder drei trisubstituierten Silylgruppen enthält und das oder die Multisilyl-funktionellen Silane zumindest teilweise hydrolysiert worden sind.

[0024] Die verbesserte Korrosionsbeständigkeit, die durch diese Beschichtungen geliefert wird, ist den üblichen Behandlungen auf Chromatbasis überraschenderweise überlegen und vermeidet das Problem mit der Entsorgung von Chrom. Außerdem liefert die Beschichtung eine überlegene Haftung des Metallsubstrats an Lack-, Gummi-, Klebstoff- oder andere Polymerschichten.

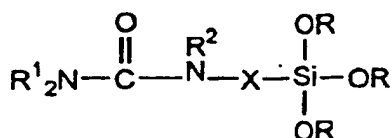
[0025] Der Anmelder hat auch festgestellt, dass die oben genannte Behandlungslösung eine besondere Zweckmäßigkeit für den Anwender bei der Verbesserung der Bindung von Gummi an Metall und der Bindung von Metall an Metall unter Verwendung von Klebstoffen zeigt.

[0026] Wie hier verwendet meint der Ausdruck "Ureidosilan" ein Silan mit einer trisubstituierten Silylgruppe, wobei die Substituenten einzeln ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkoxy und Acyloxy, und einer Ureidogruppe.

[0027] 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 Ureidosilane auf das Metall durchgeführt, wobei die Behandlungslösung zusätzlich ein oder mehrere Multisilylfunktionelle Silane mit entweder zwei oder drei trisubstituierten Silylgruppen enthält und das oder die Multisilyl-funktionellen Silane zumindest teilweise hydrolysiert worden sind.

[0028] Wie hier verwendet meint der Ausdruck "multifunktionelles Silan" ein Silan mit zwei oder drei trisubstituierten Silylgruppen (d.h. bi- oder trifunktionell), wobei die Substituenten einzeln ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Alkoxy und Acyloxy.

[0029] Die bevorzugten Ureidosilane, 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 Ureidosilane, 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.

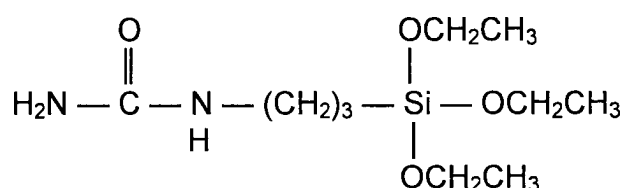
[0030] X ist eine Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer Bindung und einer substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, olefinischen oder aromatischen Gruppe. X wird bevorzugt ausgewählt aus

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.

[0031] R¹ und R² sind Gruppen, die einzeln ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkyl, substituiert mit mindestens einer Aminogruppe, C₁-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.

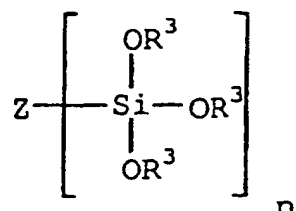
[0032] Wie hier verwendet bedeutet der Ausdruck "substituierte" aliphatische oder aromatische Gruppe eine aliphatische oder aromatische Gruppe, worin das Kohlenstoffgerüst ein Heteroatom, das sich im Grundgerüst befindet, oder ein Heteroatom oder eine Heteroatom enthaltende Gruppe, die an dem Kohlenstoffgerüst gebunden ist, aufweisen kann.

[0033] Das besonders bevorzugte Ureidosilan, das in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung eingesetzt wird, ist γ -Ureidopropyltriethoxysilan, das als γ -UPS bezeichnet wird, und folgende Struktur aufweist:



[0034] Technisch hergestelltes γ -UPS ist keine reine Verbindung, sondern enthält sowohl Methoxy- als auch Ethoxygruppen, die an das gleiche Siliciumatom gebunden sind. Bei vollständiger Hydrolyse ist die Identität der Silane gleich, aber in teilweise hydrolysierten Mischungen kann die Zusammensetzung der Behandlungslösungen variieren.

[0035] Es können mehr als ein Multisilyl-funktionelles Silan eingesetzt werden und das Multisilyl-funktionelle Silan weist mindestens zwei 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

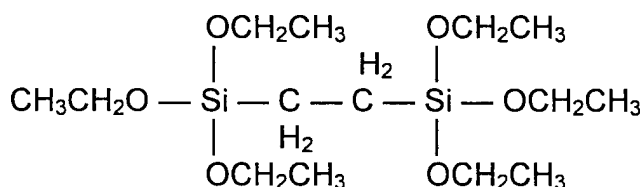


worin Z ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus entweder einer Bindung oder einer aliphatischen oder aromatischen Gruppe, jedes R³ eine Alkyl- oder Acylgruppe ist und n 2 oder 3 ist.

[0036] Jedes R³ wird ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, bevorzugt C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₂₄-Acyl, bevorzugt C₂-C₄-Acyl, und kann gleich oder verschieden sein. Vorzugsweise wird jedes R³ einzeln ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Ethyl, Methyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl und Acetyl.

[0037] Vorzugsweise wird Z ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer Bindung, einem 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. Wenn Z eine Bindung ist, umfasst das multifunktionelle Silan zwei trisubstituierte Silylgruppen, die direkt miteinander verbunden sind.

[0038] Das bevorzugte Multisilyl-funktionelle Silan ist Bis(triethoxysilyl)ethan, das als BTSE bezeichnet wird und folgende Struktur aufweist:



[0039] Andere geeignete Multisilyl-funktionelle Silane beinhalten 1,2-Bis(trimethoxysilyl)ethan (TMSE) und 1,6-Bis(trialkoxysilyl)hexane (einschließlich 1,6-Bis(trimethoxysilyl)hexane), 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethylene, 1,4-Bis(trimethoxysilylethyl)benzol und 1,2-Bis(trimethoxysilylpropyl)amin.

[0040] Die vorstehend beschriebenen Ureido- und Multisilyl-funktionellen Silane müssen zumindest teilweise und bevorzugt vollständig hydrolysiert sein, so dass die Silane an die 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 Acetylgruppen an jedem Molekül durch 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.

[0041] 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 Multisilyl-funktionelle Silan über eine Kondensationsreaktion mit der Polymerisation beginnen. Wenn man dies zulässt, wird die Korrosionsbeständigkeit deutlich verringert, da das Silan nicht stark an die Metalloberfläche binden kann.

[0042] Die Konzentration der Multisilyl-funktionellen Silane, wie BTSE, in der Lösung sollte zwischen etwa 0,01% und etwa 5%, bevorzugt mehr als 0,1%, sein. Bevorzugter ist eine Konzentration zwischen etwa 0,4% und etwa 3%, wobei etwa 0,5% am meisten bevorzugt ist. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt die Konzentration der Multisilyl-funktionellen Silane in der Lösung zwischen etwa 0,1% und 10%, bevorzugt zwischen etwa 0,2% und etwa 2% und am meisten bevorzugt weniger als 1.

[0043] Die Konzentration der Ureidosilane in der Lösung sollte zwischen etwa 0,1 und 10% sein. Bevorzugter ist eine Konzentration zwischen etwa 0,2% und etwa 3% und am meisten bevorzugt ist etwa 2%. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist eine Konzentration von weniger als 1 % bevorzugt.

[0044] Das Verhältnis zwischen den Ureidosilanen und den Multisilyl-funktionellen Silanen bestimmt die Art des erhaltenen Korrosionsschutzes. Ein hohes Verhältnis von Multisilyl-funktionellen Silanen zu Ureidosilanen liefert eine langfristige Korrosionsbeständigkeit. Der Ausdruck "langfristig" wie hier verwendet steht in Relation zu einer Beschichtung mit "temporärem Korrosionsschutz", wie dem, der im Patent US 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 kann durch eine alkalische Lösung nicht entfernt werden. Dieser Aspekt kann abgeschätzt werden, indem eine alkalische Spüllösung verwendet wird, wie in Beispiel 10 dargelegt, um zu versuchen, die Beschichtungen der vorliegenden Erfindung zu entfernen. Ein geringes Verhältnis von Multisilyl-funktionellen Silanen zu Ureidosilanen in der Beschichtungslösung führt zur Bereitstellung einer temporären korrosionsbeständigen Beschichtung, die z.B. vor dem Auftrag einer weiteren Polymerschicht entfernt werden kann. Diese Entfernung wäre der Einsatz einer alkalischen Spüllösung wie vorstehend diskutiert und in Beispiel 7 dargelegt.

[0045] Das Verhältnis von BTSE zu γ -UPS liegt im Bereich von etwa 1:1 bis 1:10, bevorzugt im Bereich von 1:1 bis 1:8 und am meisten bevorzugt ist ein Verhältnis von 1:4. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt das Verhältnis von BTSE zu γ -UPS vorzugsweise im Bereich von 1:2 bis 1:5.

[0046] Obwohl eine konzentriertere Lösung eine höhere 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 .

[0047] 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.

[0048] 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 von 40°C ist zufriedenstellend. Höhere Temperaturen können die Polymerisation des Silans bewirken (d.h. sie können die Topfzeit verkürzen) und weisen keinen Vorteil auf. 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 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.

[0049] Die Herstellung der Behandlungslösung selbst ist unkompliziert. Die nicht hydrolysierten Ureidosilane 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.

[0050] 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 30 min, bevorzugt zwischen etwa 0,5 min und 2 min, liegt, um eine vollständige Beschichtung des Metalls zu gewährleisten.

[0051] Wenn das Metall nicht mit einem Polymer wie einem Lack beschichtet werden soll und insbesondere im Fall von Aluminium und Aluminiumlegierungen, sollte die Silanbeschichtung vorteilhafterweise im Anschluss an das vorstehend beschriebene Auftragverfahren gehärtet werden. Die Härtung polymerisiert die hydrolysierten Silanolgruppen. Das Metall kann trockengeblasen oder vor Ort getrocknet werden.

[0052] Die Silanbehandlungsbeschichtung kann bei einer Temperatur zwischen etwa 40 und 180°C gehärtet werden. Die Härtungszeit 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. Die Härtungszeiten 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.

[0053] Im Anschluss an die Härtung kann eine zweite Beschichtung der Silanbehandlungslösung aufgebracht und dann auf die gleiche Weise gehärtet werden. Die zweite oder folgende Silanbehandlungslösung kann auch ein oder mehrere organofunktionelle Silane zusätzlich oder als Alternative zu dem Ureidosilan und den Multi-silyl-funktionellen Silanen enthalten, die zumindest teilweise hydrolysiert worden sind. Das organofunktionelle Silan hat vorzugsweise eine trisubstituierte Silylgruppe, worin die Substituenten einzeln ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkoxy, Acyloxy und Aryloxy, und mindestens eine organofunktionelle Gruppe. Diese organofunktionelle Gruppe kann ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Amino (mit irgendeiner Anzahl von Aminogruppen), Vinyl, Epoxy, Mercapto, Cyanato, Methacrylat und Vinylbenzyl. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt die Tauchzeit bevorzugt zwischen etwa 1 s und etwa 20 min und bevorzugter zwischen etwa 10 s und 2 min.

[0054] Die nachstehenden Beispiele demonstrieren einige der überlegenen und unerwarteten Ergebnisse, die durch Einsatz der Verfahren der vorliegenden Erfindung erhalten werden.

[0055] Folgende Standardvorbehandlungen, Vergleichsvorbehandlungen und Prüfungen wurden bei der Bewertung der Wirksamkeit der vorliegenden Erfindung verwendet:

Prüfung:

[0056] 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.

[0057] 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.

[0058] 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 Erstziehen entsprechend BS 3900 Teil E4 auf eine festgelegte Tiefe. Nach dem Erstziehen 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.

[0059] Aluminiumtafeln mit einer Pulverlackbeschichtung wurden auch einem Druckkochtest nach BS 6496 Abs. 17 unterworfen.

Zyklischer Ermüdungsversuch:

[0060] Ein typischer zyklischer Ermüdungsversuch sind 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

[0061] Prüftafeln von 6 Zoll × 4 Zoll wurden mit Pyroclean® 1055 (ein silizierter Reiniger für mehrere Metalle) 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 Zinkphosphatbeschichtung von etwa 2,1 g/m² herzustellen. Nachspülung in Parcolene® 86 (eine Chrom(qlII)-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) 1 Vol.-% BTSE + 2 Vol.-% UPS.

TABELLE 1: Korrosionsbeständigkeitstests, die auf elektrophoretisch beschichteten Substraten durchgeführt wurden

	Korrosion (mm Lackverlust x % Ritzlinie)	
Elektrophoreselack	Aluminium	
	Bonderite® 26SF	Silanmischung (1)
1.000 h Salzsprühnebel	-	-
120 h Tränkung mit heißem Salz	2 - 3 x 85	1 x 20

BEISPIEL 2: Pulverlackbeschichtung

Stahl: Eine Reinigungs-Beschichtungsvorrichtung 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-Beschichtungsvorrichtung 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. Der Phosphatüberzug wurde mit Pyrene Eco Seal 800 mit 5 g/l nachgespült.

Aluminium: Die gleiche Verarbeitung wie oben für Zink. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt. Die Silanmischung (1) ist 2 Vol.-% γ -UPS + 1 Vol.-% BTSE.

TABELLE 2: Korrosionsbeständigkeitstests, die an pulverlackbeschichteten Substraten durchgeführt wurden

Pulverlackierung	Korrosion (mm Lackverlust x % Ritzlinie)			
	HDG		Aluminium	
Test	Pyrene 2-69 + Ecoseal 800	Silanmischung (1)	Pyrene 2-69 + Ecoseal 800	Silanmischung (1)
Neutralsalz-Sprühnebel, 984 h	2 x 80	1 x 60	---	---
Essigsäuresalz-Sprühnebel, 984 h	---	---	0 x 100	0 x 100
Lackverlust (%)	65	0	0	0

BEISPIEL 3: Silanvorbehandlung

[0062] Die Herstellung der Silanlösung war wie folgt:

BTSE wurde folgendermaßen vor dem Einsatz hydrolysiert:

3 Volumenteile BTSE wurden mit 4 Volumenteilen entmineralisiertem Wasser und 17 Volumenteilen methyliertem Industriespiritus gemischt. Diese Mischung wurde 7 Tage stehengelassen.

γ -UPS wurde vor dem Einsatz hydrolysiert, indem Silquest A1160 (eine 50% Lösung von γ -UPS in Methanol) genommen wurde, entmineralisiertes Wasser zugegeben wurde, um eine 40% Lösung von γ -UPS zu erhalten, und für 1 h stehengelassen wurde. Die γ -UPS-Lösungen wurden dann auf 2% verdünnt und der pH mit Essigsäure auf 6 eingestellt. Genügend hydrolysiertes BTSE wurde dann zum neutralisierten γ -UPS gegeben, um eine Konzentration von 1 % zu ergeben.

[0063] 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 beeinträchtigt werden 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.

[0064] Die Substrate werden 30 s in die Lösung, die 2% γ -UPS und 1 % BTSE enthält, eingetaucht, man ließ für einen kurzen Zeitraum abtropfen und trocknete dann in einem Ofen bei 85°C.

[0065] Die elektrophoretisch lackierten Tafeln wurden mit einer Schicht mit einer Dicke von 30 μm beschichtet, während die mit Pulverlack beschichteten Komponenten Lackfilme von 60 bis 90 μm erhielten. Die Tafeln wurden dann einer beschleunigten Korrosionsprüfung und einer Lackfilm-Haftungsprüfung unterzogen.

BEISPIEL 4: Korrosionsverhalten von γ -UPS/BTSE auf kaltgewalztem Stahl

[0066] Das Korrosionsverhalten von γ -UPS/BTSE auf kaltgewalztem Stahl ist für verschiedene Lacksysteme betrachtet worden. Die Silanlösung enthielt 4% γ -UPS, 0,5% BTSE, 5% Ethanol, 0,02% Säure und etwa 90% entionisiertes Wasser. Die Markenbezeichnungen und die Harzbasis dieser Lacke sind in folgender Tabelle aufgeführt. Die ersten drei Lacke sind Lacke auf Lösungsmittelbasis und Ferro ist ein Pulverlack.

TABELLE 3: Liste der Lacksysteme

Markenbezeichnung	Harzbasis
Hanna	Acryl
Sheboygan	Polyester + Melamin
River Valley	Polyester
Ferro	Polyester

[0067] Übliche kaltgewalzte Stahlbleche (Abmessung 4 Zoll \times 6 Zoll) von ACT (Advanced Coating Technologies, Inc., Hillsdale, Michigan) wurden mit der (γ -UPS/BTSE)-Lösung behandelt. Die behandelten Tafeln und Kontrolltafeln wurden mit den in obiger Tabelle aufgelisteten Lacken lackiert. Die Kontrolltafeln wurden mit Zinkphosphat und Chrom-Abdichtspülung von ACT behandelt. Auf der lackierten Oberfläche jeder Tafel wurde ein Querritze angebracht. Die geritzten Tafeln wurden für eine bestimmte Zeit in eine Salzsprühnebel-Testkammer gestellt. Die Stunden im Test wurden aus vorherigen Versuchen bestimmt. Das Korrosionsverhalten wurde durch Messen der Kriechstrecke entlang der Ritze bewertet. Die Tafeln mit kleinerer Kriechstrecke wurden als solche mit besserer Korrosionsbeständigkeit angesehen. Tabelle 4 listet die Kriechstrecke aller geprüften Tafeln auf.

TABELLE 4: Salzsprühnebel-Testergebnisse von kaltgewalzten Tafeln

Lackbezeichnung	h im Test	Kontrolltafel Kriechstrecke, mm	γ -UPS/BTSE-behandelte Tafel Kriechstrecke, mm
Hanna	360	$2,9 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,2$
Sheboygan	312	$1,4 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0,4$
River Valley	216	$1,1 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,1$
Ferro	600	$1,5 \pm 0,5$	$2,0 \pm 0,4$

[0068] Es ist ersichtlich, dass γ -UPS/BTSE Zinkphosphat/Chrom in den obigen Lacksystemen überlegen war.

BEISPIEL 5: Behandlung von verzinkten Stahltafeln

[0069] Eine γ -UPS/BTSE-Behandlungslösung, die mit der in Beispiel 1 genannten Behandlungslösung identisch war, wurde auch zur Behandlung von verzinkten Stahltafeln von ACT verwendet. Die gleichen Lacksysteme und Testverfahren wurden zur Bewertung des Verhaltens eingesetzt. Tabelle 5 gibt die Korrosionstestergebnisse der verzinkten Tafeln wieder.

TABELLE 5: Salzsprühnebel-Testergebnisse von verzinkten Tafeln

Lackbezeichnung	h im Test	Kontrolltafel Kriechstrecke, mm	γ -UPS/BTSE-behandelte Tafel Kriechstrecke, mm
Hanna	360	$3,0 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,3$
Sheboygan	312	$0,6 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,4$
River Valley	216	$2,0 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$
Ferro	600	$2,8 \pm 0,3$	$2,2 \pm 0,2$

BEISPIEL 6: Coil-Coat-Aufträge auf drei Substrate

[0070] ACT CRS-, Baycoat feuerverzinkte Stahl (HDG)- und Galvalume®-Tafeln wurden mit γ -UPS/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 80 g Newell White Polyester (408-1-w976), hergestellt von Specialty Coating Company, lackiert. Es handelt sich dabei jeweils um Lacke auf Polyesterbasis.

[0071] Tabelle 6 führt die Korrosionstestergebnisse für die folgenden Behandlungslösungen auf.

1. γ -UPS 2 Vol.-% + BTSE 0,25 Vol.-%, pH = 5
2. γ -UPS 2 Vol.-% + BTSE 0,5 Vol.-%, pH = 5
3. γ -UPS 2 Vol.-% + BTSE 1 Vol.-%, pH = 5
4. Kontrollbehandlung

TABELLE 6: Salzsprühnebel-Testergebnisse (mm)

Behandlungslösung	Galvalume® 744 h		HDG 1.080 h	CRS 336 h
	Rand	Ritze	Ritze	Ritze
1	$2,2 \pm 0,2$	0	$6,0 \pm 0,7$	$3,8 \pm 0,4$
2	$1,8 \pm 0,1$	0	$1,6 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,3$
3	$1,6 \pm 0,1$	0	$2,0 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,8$
4	$3,4 \pm 0,6$	0	$7,0 \pm 1,0$	$4,4 \pm 0,4$

BEISPIEL 7

[0072] Testtafeln aus Aluminiumlegierung Güte 5251 wurden unter Verwendung von γ -UPS/BTSE folgendermaßen verarbeitet:

1. Die Aluminiumbleche wurden in Pyroclean 630 tauchgereinigt (25 g/l, 70°C, 5 min). (Pyroclean 630 ist ein siliziertes, alkalisches, nicht ätzendes Reinigungsmittel).
2. Die Bleche wurden mit kaltem Wasser gespült.
BTSE wurde vor Einsatz folgendermaßen hydrolysiert: 3 Volumenteile BTSE wurden mit 4 Volumenteilen entmineralisiertem Wasser und 17 Volumenteilen methyliertem Industriespiritibus gemischt. Diese Mischung wurde 7 Tage stehengelassen.
3. Die Bleche wurden 30 s in Lösungen mit (a) BTSE 1 % Vol./Vol. und γ -UPS 2% Vol./Vol. und (b) BTSE 0,5 % Vol./Vol. und γ -UPS 2% Vol./Vol. eingetaucht. Beide Lösungen wurden bei einem pH von 4 bis 5 verwendet.
 γ -UPS wurde vor dem Einsatz hydrolysiert, indem Silquest A1160 (eine 50% Lösung von γ -UPS in Methanol) genommen wurde, entmineralisiertes Wasser zugegeben wurde, um eine 40% Lösung von γ -UPS zu erhalten, und 1 h stehen gelassen wurde. Die γ -UPS-Lösungen wurden dann auf 2% verdünnt und der pH mit Essigsäure auf 6 eingestellt. Ausreichend hydrolysiertes BTSE wurde dann zum neutralisierten γ -UPS gegeben, um eine Konzentration von 1 % zu ergeben.
4. Die Tafeln wurden dann bei 80°C getrocknet.

[0073] 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.

[0074] Sowohl die chromatierten als auch die mit Silan behandelten Tafeln wurden lackiert mit:

- (a) einem flüssigen Zweikomponenten-Polyurethanlack, der in der Aluminium-Bauindustrie verwendet wird, hergestellt durch Mischen von 6 Teilen Lack mit 1 Teil Härter, und Härten für 30 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.
- 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 (ruckartiges Abreißen eines Klebebandes) und 3 mm und 7 mm Erichsen-Tiefung/1,5 mm Gitterschnitt unterworfen.

TABELLE 7: 1.000 h Essigsäuresalz-Sprühnebeltest

	flüssiger Zweikomponentenlack		Pulverlack	
	Lackentfernung		Lackentfernung	
	mm x %	mm x %	mm x %	mm x %
Bonderite 711 (Chromat)	2,5 x 5	2,5 x 20	0	0
BTSE 1%/γ-UPS 2%	2 x <5	2 x <5	0	0
BTSE 0,5%/γ-UPS 2%	3 x 25	3 x 20	0	5 x 20

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 1%/γ-UPS 2%	teilweise Entfernung auf 10 mm	100	100
BTSE 0,5%/γ-UPS 2%	teilweise Entfernung auf 10 mm	100	100

BEISPIEL 8: Vorbehandlung von Bandaluminium

[0075] 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.

[0076] Verwendete Silanlösungen:

BTSE 1%
BTSE 0,5%

+ UPS 2%, pH 4,5
+ UPS 2%, pH 4,5

[0077] Zum Vergleich wurden Testtafeln 3005 und 3105 wie vorstehend gereinigt und gespült und mit einem Chromüberzug mit folgenden Spülverfahren beschichtet.

[0078] 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 bei 105°C getrocknet wurden. Das Chrom-Beschichtungsgewicht auf den Tafeln betrug 45 mg Cr/m².

[0079] Die Tafeln wurden mit Polycoat-Polyesterlack von Bollig and Kemper lackiert.

[0080] Die Tafeln wurden mit einer Metall-Peaktemperatur von 243°C für 40 s gehärtet. Die Trockenfilmdicke betrug 17 µm.

[0081] Die Tafeln wurden 1.000 h einem BS 6496 Essigsäuresalz-Sprühnebel und einem T-Biegungs-Hafttest (gemäß ECCA-T20 [1992] Spezifikation) unterworfen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 9 und 10 gezeigt.

TABELLE 9: 1.000 h Essigsäuresalz-Sprühnebel

	Lackentfernung	
	3005 Legierung	3105 Legierung
	mm x %	mm x %
Accomet C (Cr ohne Spülung)	1 x 10	1 x <5
BTSE 1% UPS 2%	4 x 30 - 40	<1 x <1
BTSE 0,5% UPS 2%	3 x <10	<1 x <1

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 1% UPS 2%	nur Rißbildung	keine Entfernung	nur Rißbildung	keine Entfernung
BTSE - 0,5% UPS 2%	nur Rißbildung	keine Entfernung	nur Rißbildung	keine Entfernung

BEISPIEL 9: Gummibindung

[0082] 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 Grundbeschichtung und anschließend einer Deckschicht, an die der Gummi gebunden wird. Mit verarbeiteten Teilen, die von verschiedenen Herstellern geliefert wurden, haben die Anmelden belegt, dass ein Silanauftrag auf die Metalloberfläche gefolgt von einer Deckschicht (keine Grundbeschichtung) eine Metall-Gummi-Bindung mit einer Festigkeit und Haltbarkeit ergibt, die dem derzeitigen System entspricht.

[0083] Die Metallteile sind mit der folgenden Silanmischung 2% γ-UPS + 0,25% BTSE, pH 5, Umgebungstemperatur für 30 s und anschließend Trocknung bei 100°C verarbeitet worden und einem zyklischen Ermüdungstest unterzogen worden, um die Festigkeit und der Art des Versagens der Kompositstruktur zu bestimmen.

[0084] Messungen der Bruchfestigkeit:

2% UPS + 0,25% BTSE 8.691 N

[0085] 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 10: Bewertung der Langzeitkorrosionsbeständigkeit

[0086] 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 γ -UPS/BTSE (2% bzw. 0,5%)-Lösung 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 angegebenen 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:

[0087] Die IR-Spektren weisen 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 -UPS/BTSE	ja	ja	ja	ja	ja	Ja

Patentansprüche

1. Verwendung einer Lösung enthaltend ein oder mehrere hydrolysierte oder teilweise hydrolysierte Ureidosilane, ein oder mehrere hydrolysierte oder teilweise hydrolysierte Multisilyl-funktionelle Silane und ein Lösungsmittel zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit eines Metallsubstrats, wobei das Metallsubstrat mit der Lösung kontaktiert wird, um eine Beschichtung zu bilden.

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

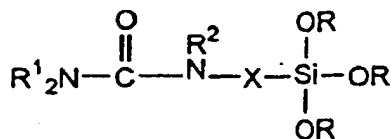
- kalt gewalztem Stahl
- Stahl, überzogen mit einem Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Zink, Zinklegierung, Aluminium und Aluminiumlegierung,
- Eisen
- Aluminium und
- Aluminiumlegierung.

3. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Beschichtung bei einer Temperatur zwischen etwa 40 und 180°C gehärtet wird.

4. Verwendung nach Anspruch 1, wobei eine zweite Behandlungslösung enthaltend ein oder mehrere hydrolysierte oder teilweise hydrolysierte Ureidosilane und ein oder mehrere hydrolysierte oder teilweise hydrolysierte Multisilyl-funktionelle Silane auf das genannte, eine Beschichtung tragende Metallblech aufgebracht wird.

5. Verwendung nach Anspruch 1, wobei eine zweite Behandlungslösung enthaltend ein oder mehrere hydrolysierte oder teilweise hydrolysierte organofunktionelle Silane auf das genannte, eine Beschichtung tragende Metallsubstrat aufgebracht wird.

6. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Ureidosilane die allgemeine Struktur



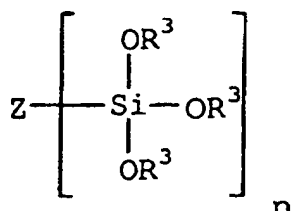
aufweisen, worin R ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, bevorzugt C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₂₄-Acyl, bevorzugt C₂-C₄-Acyl, worin R jeweils gleich oder verschieden sein kann, X ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer Bindung, C₁-C₆-Alkylen, C₂-C₆-Alkenylen, C₁-C₆-Alkylen, substituiert mit mindestens einer Aminogruppe, C₂-C₆-Alkenylen, substituiert mit mindestens einer Aminogruppe, Arylen und Alkylarylen, und R¹ und R² Gruppen sind, die individuell ausgewählt sind 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.

7. Verwendung nach Anspruch 5, wobei jedes R individuell ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Ethyl, Methyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl und Acetyl, wobei jedes R gleich oder verschieden sein kann.

8. Verwendung nach Anspruch 6, wobei R¹ und R² individuell ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Ethyl, Methyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl und Acetyl.

9. Verwendung nach Anspruch 6, 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.

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



aufweist, worin Z ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer Bindung, Wasserstoff, 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 und R³ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl und C₂-C₂₄-Acyl, bevorzugt C₂-C₄-Acyl, und gleich oder verschieden sein kann, und n 2 oder 3 ist.

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

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

13. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das Ureidosilan im wesentlichen γ-Ureidopropyltriethoxysilan ist.

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

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

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

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

18. Verwendung nach Anspruch 11, wobei das Lösungsmittel ein Alkohol ist.
19. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das Lösungsmittel Wasser umfasst.
20. Verwendung nach Anspruch 1, wobei eine Polymerbeschichtung auf die Beschichtung aufgebracht wird.
21. Verwendung nach Anspruch 20, wobei die Polymerbeschichtung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einem Lack, einem Gummi und einem Klebstoff und die Polymerbeschichtung bevorzugt an der Beschichtung haftet.
22. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Konzentration der Multisilylfunktionellen Silane in der Lösung zwischen etwa 0,1 % und etwa 10%, bevorzugt zwischen etwa 0,2% und etwa 2%, am meisten bevorzugt weniger als 1, beträgt.
23. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Konzentration der Ureidosilane in der Lösung zwischen etwa 0,1 und 10%, bevorzugter zwischen etwa 0,2 und etwa 3%, am meisten bevorzugt weniger als 1, beträgt.
24. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das Verhältnis von Ureidosilanen zu Multisilyl-funktionellen Silanen im Bereich von 1:1 – 1:10, bevorzugt im Bereich von 1:1 – 1:8, am meisten bevorzugt im Verhältnis von 1:2 – 1:5, liegt.
25. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Tauchzeit des Metallsubstrats in der Behandlungslösung zwischen etwa 1 s und etwa 20 min, bevorzugt zwischen etwa 10 s und 2 min, beträgt.
26. Zusammensetzung umfassend mindestens ein Ureidosilan und mindestens ein Multisilyl-funktionelles Silan, wobei das Verhältnis von Ureidosilanen zu Multisilyl-funktionellen Silanen im Bereich von 1:1 – 1:10 liegt.
27. Zusammensetzung nach Anspruch 26, wobei das Verhältnis im Bereich von 1:1 – 1:8, bevorzugt im Bereich von 1:2 – 1:5, liegt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen