



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 698 23 847 T2 2005.04.28

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 015 662 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 698 23 847.8

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/EP98/00084

(96) Europäisches Aktenzeichen: 98 901 951.8

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 98/030735

(86) PCT-Anmeldetag: 08.01.1998

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 16.07.1998

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 05.07.2000

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 12.05.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 28.04.2005

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C23F 11/00  
B05D 7/00

(30) Unionspriorität:

781126 09.01.1997 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(73) Patentinhaber:

University of Cincinnati, Cincinnati, Ohio, US

(72) Erfinder:

VAN OOIJ, J., Wim, Fairfield, US; SUBRAMANIAN,  
Vijay, Cincinnati, US; ZHANG, Chumbin, Troy, US

(74) Vertreter:

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

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VERHINDERUNG DER KORROSION VON METALLEN UNTER VERWENDUNG  
VON 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 eingelebt, 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

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verhindern der Korrosion von Metall. Noch genauer umfasst das Verfahren das Aufbringen einer ein oder mehrere multifunktionelle Silane enthaltenden Lösung auf ein Metallsubstrat. Wenn das Metall angestrichen werden soll, kann dieser Behandlung das Aufbringen einer Lösung eines organofunktionellen Silans folgen. Das Verfahren ist besonders nützlich für die Behandlung von kaltgewalztem Stahl, Aluminium und Aluminiumlegierungen.

**[0002]** Die meisten Metalle sind anfällig für Korrosion, insbesondere atmosphärische Korrosion. Derartige Korrosion beeinträchtigt die Qualität solcher Metalle deutlich, ebenso wie diejenige der daraus hergestellten Produkte. Obwohl diese Korrosion manchmal von dem Metall entfernt werden kann, sind derartige Schritte teuer und können ferner die Verwendbarkeit des Endproduktes verringern. Wenn überdies Polymerbeschichtungen wie Farben, Klebstoffe oder Kautschuke auf das Metall aufgebracht werden, kann Korrosion des Basismetallmaterials einen Verlust von Haftung zwischen der Polymerbeschichtung und dem Basismetall verursachen. Ein Verlust von Haftung zwischen der Polymerbeschichtung und dem Basismetall kann gleichfalls zu Korrosion des Metalls führen. Aluminiumlegierungen sind besonders anfällig für Korrosion, da die zum Verbessern der mechanischen Eigenschaften des Metalls verwendeten Legierungselemente (zum Beispiel Kupfer, Magnesium und Zink) die Korrosionsfestigkeit verringern.

**[0003]** Verfahren des Standes der Technik zum Verbessern der Korrosionsfestigkeit von Metall, insbesondere Metallblech, beinhalten das Passivieren der Oberfläche durch eine starke Chromatbehandlung. Derartige Behandlungsverfahren sind jedoch nicht wünschenswert, weil das Chrom in hohem Maß toxisch, krebserregend und unter dem Umweltschutzaspekt unerwünscht ist. Es ist auch bekannt, eine Phosphat-Umwandlungsbeschichtung in Verbindung mit einer Chromatspülung zu verwenden, um die Haftung der Farbe zu verbessern und für Korrosionsschutz zu sorgen. Es wird angenommen, dass die Chromatspülung die Poren in der Phosphatbeschichtung bedeckt und dadurch die Korrosionsfestigkeit und das Haftungsverhalten verbessert. Wieder ist es jedoch höchst wünschenswert, die Verwendung von Chromat ganz und gar zu beseitigen. Unglücklicherweise ist die Phosphat-Umwandlungsbeschichtung im allgemeinen ohne die Chromatspülung nicht wirksam.

**[0004]** Neuerdings sind verschiedene Verfahren zum Beseitigen der Verwendung von Chromat vorgeschlagen worden. Diese beinhalten die Schritte des Bereitstellens einer wässrigen alkalischen Lösung, die ein anorganisches Silikat und ein Metallsalz in einer Menge um ein Metallblech zu beschichten, umfasst, gefolgt von dem Behandeln der Silikatbeschichtung mit einem organofunktionellen Silan (U.S. Patent Nr. 5 108 793). U.S. Patent 5 292 549 lehrt das Spülen von Metallblech mit einer wässrigen Lösung, die niedrige Konzentrationen eines organofunktionellen Silans und eines Vernetzungsmittels, wie Bistrimethoxysilylethan, in der gleichen Lösung enthält, um für zeitweiligen Korrosionsschutz zu sorgen. Das Vernetzungsmittel vernetzt das organofunktionelle Silan, um einen dichteren Siloxanfilm zu bilden. In einer Ausführungsform wird eine Lösung eines organofunktionellen Silans zum Behandeln einer Metalloberfläche verwendet, gefolgt vom Aufbringen einer zweiten, ein Vernetzungsmittel enthaltenden Behandlungslösung. Ein bedeutender Nachteil der Verfahren dieses Patentes ist, dass das organofunktionelle Silan sich nicht gut mit der Metalloberfläche verbindet und deshalb die Beschichtung leicht weggespült werden kann.

**[0005]** U.S. Patent Nr. 5 393 353 beschreibt ein Verfahren zum Herstellen einer Oberfläche aus einer chromfreien, schwarzen Zink-Nickel Legierung, die mindestens etwa 8% Nickel in der Legierung enthält. Das Verfahren umfasst das Inkontaktbringen der Oberflächen mit einer wässrigen Säurelösung einer anorganischen Säure, vorzugsweise einer Phosphorsäure, wobei die Lösung wahlweise zusätzlich mindestens ein Silan, wie Bistrimethoxysilylethan enthält.

**[0006]** U.S. Patent Nr. 4 689 085 beschreibt Kupplungsmittel und Primerzusammensetzungen, umfassend ein herkömmliches Silankupplungsmittel und eine Disilyl-Vernetzungsmittelverbindung in der gleichen Zusammensetzungslösung.

**[0007]** U.S. Patent Nr. 5 433 976 lehrt das Spülen eines Metallblechs mit einer alkalischen Lösung, enthaltend ein gelöstes Silikat oder Aluminat, ein organofunktionelles Silan und ein Vernetzungsmittel, um eine unlösliche, Siloxan enthaltende Verbundschicht zu erzeugen.

**[0008]** Kojima et al., Kogakubu Kenkyu Hokoku (Chiba Daigaku) 1986, 37(2), 35–40 offenbart das Aufbringen von Silanbeschichtungen, wie 1,2-Bis(trimethoxysilyl)ethan-Beschichtungen, auf in Materialien für Linsen verwendetes Allyldiglycolcarbonat.

**[0009]** Die Wasserlöslichkeit einiger Silane kann begrenzt sein, was Probleme der Löslichkeit in der wässrigen Lösung erzeugt. Außerdem unterliegen einige Metallsubstrate bei Kontakt mit Wasser besonders der Korrosion, daher kann eine wässrige Lösung in einigen Fällen nicht wünschenswert sein.

**[0010]** Es sind auch verschiedene andere Verfahren zur Verhinderung der Korrosion von Metallblechen vorgeschlagen worden. Viele dieser vorgeschlagenen Verfahren sind jedoch ineffizient oder benötigen zeitraubende, energieineffiziente mehrstufige Abläufe. Daher besteht ein Bedarf für ein einfaches, wenig kostendes Verfahren zur Verhinderung der Korrosion von Metallen, insbesondere Metallblech und gegossene(s) Aluminium oder Aluminiumlegierungen, einschließlich derjenigen Fälle, bei denen eine Polymerbeschichtung, wie Farbe, auf das Metall aufgebracht werden soll.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0011]** Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, ein verbessertes Verfahren zur Verhinderung der Korrosion von Metallen bereitzustellen.

**[0012]** Es ist ein anderes Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Verhinderung der Korrosion von Metallen bereitzustellen, wobei die verwendeten Behandlungszusammensetzungen nicht vor dem Anstreichen oder dem Beschichten mit einem anderen Polymer, wie Klebstoff- oder Kautschukbeschichtungen, entfernt werden müssen.

**[0013]** Die vorstehenden Ziele können gemäß einem Aspekt der vorliegenden Erfindung erreicht werden, indem ein Verfahren zum Behandeln eines Metallsubstrates bereitgestellt wird, umfassend die Schritte:

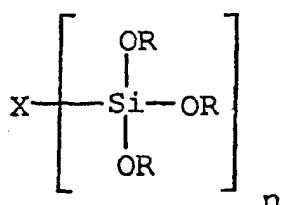
- (a) Bereitstellen eines Metallsubstrates;
- (b) Aufbringen einer Beschichtung aus mindestens einer ersten Behandlungslösung direkt auf die Oberfläche des Metalls, wobei die erste Behandlungslösung mindestens 0,1 Vol.-% mindestens eines Silans umfasst, wobei das Silan nur aus multifunktionellem Silan mit zwei oder drei trisubstituierten Silylgruppen besteht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkoxy und Acetoxy, wobei das multifunktionelle Silan mindestens teilweise hydrolysiert wurde und wobei die erste Behandlungslösung einen pH-Wert von weniger als 7 hat, mit der Maßgabe, dass die Behandlungslösung keine anderen Silane enthält.

**[0014]** In einem zweiten Aspekt stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Behandeln eines Metallsubstrates bereit, umfassend die Schritte:

- (a) Bereitstellen eines Metallsubstrates;
- (b) Aufbringen mindestens einer Beschichtung aus mindestens einer ersten Behandlungslösung auf die Oberfläche des Metalls, um eine beschichtete Metalloberfläche zu ergeben, wobei die erste Behandlungslösung mindestens 0,1 Vol.-% mindestens eines Silans umfasst, wobei das Silan nur aus multifunktionellem Silan mit zwei oder drei trisubstituierten Silylgruppen besteht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkoxy und Acetoxy, wobei das multifunktionelle Silan mindestens teilweise hydrolysiert wurde und wobei die erste Behandlungslösung einen pH-Wert von weniger als 7 hat, mit der Maßgabe, dass die Behandlungslösung keine anderen Silane enthält; und
- (c) Aufbringen einer Polymerbeschichtung auf die beschichtete Metalloberfläche.

**[0015]** Der pH-Wert der ersten Behandlungslösung von weniger als 7 stellt richtige Hydrolyse sicher. Ein bedeutender Vorteil der vorliegenden Erfindung ist, dass die erste Behandlungslösung ohne eine darunter liegende Schicht aus Silikat, Aluminat oder einer anderen Beschichtung, wie bei vielen der Behandlungsverfahren des Standes der Technik erforderlich, direkt auf die Oberfläche des Metalls aufgebracht werden kann.

**[0016]** Es kann mehr als ein multifunktionelles Silan verwendet werden, und jedes kann umfassen:



wobei X entweder eine Bindung, eine aliphatische oder aromatische Gruppe ist, jedes R eine Alkyl- oder Acetylgruppe ist und n 2 oder 3 ist. Vorzugsweise ist jedes R unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Ethyl, Methyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek-Butyl, tert-Butyl und Acetyl. X kann aus-

gewählt sein aus der Gruppe bestehend aus: C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, mit mindestens einer Aminogruppe substituiertem C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, mit mindestens einer Aminogruppe substituiertem C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, Benzyl und mit C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl substituiertem Benzyl. Das bevorzugte multifunktionelle Silan ist 1,2-Bis-(triethoxysilyl)ethan (BT-SE).

**[0017]** Die Beschichtung aus multifunktionellem Silan wird auch vorzugsweise zwischen einer Minute und 2 Stunden lang bei einer Temperatur zwischen 60°C und 250°C gehärtet. Nach der Härtung kann die erste Behandlungslösung wiederum aufgebracht und wie gewünscht gehärtet werden.

**[0018]** Wenn das Metallsubstrat angestrichen oder mit einem anderen Polymer wie einem Klebstoff oder Kautschuk beschichtet werden soll, kann nach der Aufbringung der ersten Behandlungslösung eine zweite Behandlungslösung aufgebracht werden. Diese zweite Behandlungslösung enthält mindestens ein (und möglicherweise mehrere) organofunktionelle(s) Silan(e), das/die mindestens teilweise hydrolysiert worden war(en). Das organofunktionelle Silan hat vorzugsweise eine trisubstituierte Silylgruppe, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkoxy und Acetoxy, und mindestens eine organofunktionelle Gruppe. Die organofunktionelle Gruppe kann aus der Gruppe bestehend aus: Amino (mit irgendeiner Anzahl von Aminoresten), Vinyl, Ureido, Epoxy, Mercapto, Cyanato, Methacrylato und Vinylbenzyl ausgewählt sein.

**[0019]** Besonders bevorzugte organofunktionelle Silane beinhalten: γ-APS, γ-MPS, γ-UPS, γ-GPS, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan und Vinyltriacetoxysilan. Die Verfahren der vorliegenden Erfindung sind besonders geeignet zum Behandeln von Aluminium oder Aluminiumlegierungen (sowohl in Blechform wie gegossen). Für diese Materialien ist das bevorzugte organofunktionelle Silan (wenn verwendet) ein Vinylsilan. Die gesamte Konzentration der zum Herstellen der Behandlungslösung verwendeten unhydrolysierten organofunktionellen Silane sollte in der ersten Behandlungslösung größer als 0,1 Vol.-% (noch bevorzugter größer als 1%, und idealerweise zwischen etwa 2% und etwa 5%) sein, bezogen auf das Gesamtvolumen der Komponenten der Behandlungslösung. Das Härteln kann zwischen einer Minute und 2 Stunden lang bei einer Temperatur zwischen 60°C und 250°C durchgeführt werden.

**[0020]** Die Verfahren der vorliegenden Erfindung können auch in effizienter Weise auf kaltgewalzten Stahl (CRS, cold-rolled steel) angewendet werden, insbesondere wenn der CRS angestrichen werden soll. Für CRS ist γ-APS das bevorzugte organofunktionelle Silan. Die gesamte Konzentration der zum Herstellen der ersten Behandlungslösung verwendeten unhydrolysierten multifunktionellen Silane kann zwischen 0,1 und 10 Vol.-% sein, bezogen auf das Gesamtvolumen der Komponenten der ersten Behandlungslösung, und die gesamte Konzentration der zum Herstellen der zweiten Behandlungslösung verwendeten unhydrolysierten organofunktionellen Silane kann zwischen 0,1 und 10 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen der Komponenten der zweiten Behandlungslösung, sein. Der pH-Wert der ersten Behandlungslösung sollte weniger als 7 betragen, und die gesamte Konzentration der zum Herstellen der ersten Behandlungslösung verwendeten unhydrolysierten multifunktionellen Silane liegt vorzugsweise zwischen 1% und 5%.

#### AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

**[0021]** Die Anmelder haben herausgefunden, dass Korrosion von Metall, insbesondere von kaltgewalztem Stahl („CRS“), Aluminium und Aluminiumlegierungen verhindert werden kann, indem eine Behandlungslösung, wie in Anspruch 1 definiert, aufgetragen wird. Auf diese kann eine Behandlungslösung folgen, die eines oder mehrere organofunktionelle Silane enthält, die ebenfalls mindestens teilweise hydrolysiert wurden, insbesondere wenn das Metall mit einem Polymer, wie Farbe, beschichtet werden soll. Der durch diese Beschichtungen bereitgestellte Korrosionsschutz ist überraschenderweise herkömmlichen Behandlungen auf Chromatbasis überlegen und umgeht das Problem der Entsorgung von Chrom. Wenn außerdem die zweite, ein organofunktionelles Silan verwendende Lösung auf das Metall aufgebracht wird, muss die Beschichtung aus organofunktionellem Silan vor dem Anstreichen oder dem Aufbringen eines anderen Polymers (wie Klebstoffen oder Kautschuken) nicht entfernt werden. Im Gegenteil sorgt die Beschichtung aus organofunktionellem Silan für verbesserte Haftung der Farbe und stellt zusammen mit dem multifunktionellen Silan hervorragenden Korrosionsschutz unter der Schicht aus Farbe bereit.

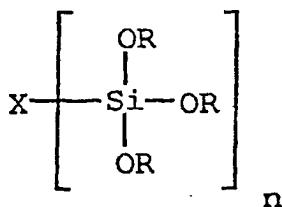
**[0022]** Der Ausdruck „multifunktionelles Silan“ bedeutet ein Silan mit zwei oder drei trisubstituierten Silylgruppen (das heißt ein bi- oder trifunktionelles), wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkoxy und Acetoxy. Der Ausdruck „organofunktionelles Silan“ bezieht sich auf ein Silan, das eine einzige trisubstituierte Silylgruppe und einen organofunktionalen Rest hat, der mit der Farbe oder anderen Polymerbeschichtung (wie Klebstoffe und Kautschuke), die über das organofunktionelle Silan

aufgebracht werden kann, reagiert.

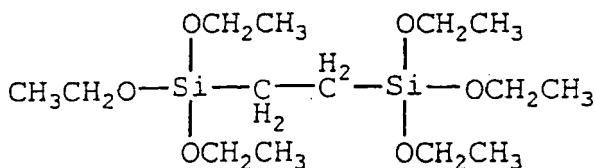
**[0023]** Während nicht gewünscht wird, durch die Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, dass die Silanolgruppen des hydrolysierten multifunktionellen Silans sich sehr stark und sehr schnell mit den Oxiden auf der Oberfläche des Metalls verbinden. Darüber hinaus beschichtet das multifunktionelle Silan die Metalloberfläche gut, wodurch die Fähigkeit des multifunktionellen Silans, die Metalloberfläche zu passivieren, weiter verbessert wird. Die organofunktionellen Silane der vorliegenden Erfindung verbinden sich andererseits nicht gut mit der Metalloberfläche, sogar wenn sie in der vorstehend erörterten, in U.S. Patent Nr. 5 292 549 beschriebenen Art vernetzt sind. Diese organofunktionellen Silane werden sich jedoch mit einer Beschichtung aus einem multifunktionellen Silan der vorliegenden Erfindung verbinden, die vorher auf die Metalloberfläche aufgebracht worden war (in erster Linie durch die Silanolgruppen des hydrolysierten organofunktionellen Silans). Der organofunktionelle Rest ist dann frei, sich mit Farbe oder anderen Polymerbeschichtungen (wie Klebstoffen oder Kautschuken) zu verbinden. Auf diese Weise haben die Anmelder herausgefunden, dass wenn ein organofunktionelles Silan der vorliegenden Erfindung verwendet wird, es erst auf das Metall aufgebracht werden sollte, nachdem eine Beschichtung eines multifunktionellen Silans der vorliegenden Erfindung auf das Metall aufgebracht wurde.

**[0024]** Die Behandlungsverfahren der vorliegenden Erfindung können an jedem aus einer Vielfalt von Metallen verwendet werden, einschließlich CRS, Aluminium (sowohl in Blechform wie gegossen) und Aluminiumlegierung (sowohl in Blechform wie gegossen). Es sollte angemerkt werden, dass der Ausdruck „Metallblech“ sowohl fortlaufendes Rollenmaterial wie auch abgeschnittene Längen bedeutet.

**[0025]** Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten multifunktionellen Silane haben jeweils zwei oder drei trisubstituierte Silylgruppen, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkoxy und Acetoxy, sind. Folglich können die multifunktionellen Silane, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, die allgemeine Struktur:



aufweisen, wobei X entweder eine Bindung, eine aliphatische (gesättigte oder ungesättigte) oder aromatische Gruppe ist, n 2 oder 3 ist und jedes R eine Alkyl- oder Acetylgruppe ist. Jedes R innerhalb des multifunktionellen Silans kann gleich oder verschieden sein, und folglich kann das multifunktionelle Silan sowohl Alkoxy- wie auch Acetoxyreste beinhalten. Zum Beispiel kann jedes R unabhängig voneinander aus der Gruppe bestehend aus: Ethyl, Methyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek-Butyl, tert-Butyl und Acetyl ausgewählt sein. X ist vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus: einer Bindung, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl (geradkettig oder verzweigt), C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl (geradkettig oder verzweigt), mit mindestens einer Aminogruppe substituiertem C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, mit mindestens einer Aminogruppe substituiertem C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, Benzyl und mit C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl substituiertem Benzyl ausgewählt. In dem Fall, dass X eine Bindung ist, umfasst das multifunktionelle Silan zwei trisubstituierte Silylgruppen, die direkt aneinander gebunden sind, wobei die Substituenten unabhängig voneinander aus der aus Alkoxy und Acetoxy bestehenden Gruppe (wie Hexamethoxydisilan) ausgewählt sind. Ein besonders bevorzugtes multifunktionelles Silan ist 1,2-Bis-(triethoxysilyl)ethan, (auf das hierin nachfolgend als „BTSE“ Bezug genommen wird), welches die folgende Formel hat:



**[0026]** Andere geeignete multifunktionelle Silane beinhalten 1,2-Bis-(trimethoxysilyl)ethan (TMSE) und 1,6-Bis-(trialkoxydisilyl)hexane (einschließlich 1,6-Bis-(trimethoxysilyl)hexan), 1,2-Bis-(triethoxysilyl)ethylen, 1,4-Bis-(trimethoxysilylethyl)benzol, und 1,2-Bis-(trimethoxysilylpropyl)amin.

**[0027]** Die vorstehend beschriebenen multifunktionellen Silane müssen mindestens teilweise, und bevorzugt vollständig, hydrolysiert sein, so dass das Silan sich mit der Metalloberfläche verbindet. Während der Hydro-

lyse werden die Alkyl- oder Acetylgruppen (das heißt der Rest „R“) durch ein Wasserstoffatom ersetzt. Wie hierin verwendet, bedeutet der Ausdruck „teilweise hydrolysiert“ einfach, dass nur ein Teil der Alkyl- oder Acetylgruppen an dem Silan durch ein Wasserstoffatom ersetzt wurden. Die multifunktionellen Silane sollten bis zu dem Ausmaß hydrolysiert werden, dass mindestens zwei der Alkyl- oder Acetylgruppen an jedem Molekül durch ein Wasserstoffatom ersetzt wurden. Die Hydrolyse des multifunktionellen Silans kann durch bloßes Mischen des Silans mit Wasser, wahlweise einschließlich eines Lösungsmittels wie eines Alkohols, um die Löslichkeit zu verbessern, erreicht werden. Der pH-Wert der Lösung wird unter 7, und in dem Fall von BTSE noch bevorzugter zwischen 4 und 6 gehalten, um die Hydrolyse zu verbessern. Der pH-Wert kann durch den Zusatz einer Säure, wie Essig-, Oxal-, Ameisen- oder Propionsäure eingestellt werden. Wenn der pH-Wert auf über 7 ansteigen gelassen wird, kann das hydrolysierte multifunktionelle Silan über eine Kondensationsreaktion zu polymerisieren beginnen. Wenn man dies geschehen lässt, wird die Korrosionsfestigkeit bedeutend verringert, weil das Silan sich nicht stark mit der Metalloberfläche verbinden kann.

**[0028]** Die Konzentration der multifunktionellen Silane wie BTSE in der Lösung sollte zwischen 0,1% und 10%, vorzugsweise größer als 1% betragen. Noch bevorzugter wird eine Konzentration von zwischen 2% und 5% bevorzugt. Obwohl eine konzentriertere Lösung eine größere Filmdicke auf dem Metall bereitstellt, geht dies zu Lasten erhöhter Kosten. Außerdem sind dicke Filme häufig schwach und spröde. Es sollte angemerkt werden, dass die Konzentrationen der hierin erörterten und beanspruchten Silane alle ausgedrückt als das Verhältnis zwischen der Menge an eingesetzten unhydrolysierten multifunktionellen Silanen (das heißt vor der Hydrolyse) und dem gesamten Volumen der Komponenten der Behandlungslösung (das heißt Silane, Wasser, gegebenenfalls Lösungsmittel und Mittel zur Einstellung des pH-Wertes) gemessen werden. Außerdem beziehen sich die Konzentrationen auf die gesamte Menge der zugesetzten nicht hydrolysierten multifunktionellen Silane, da in dieser Behandlungslösung wahlweise mehrere Silane verwendet werden können.

**[0029]** Da die Löslichkeit einiger der verwendeten Silane in Wasser begrenzt sein kann, kann die Behandlungslösung wahlweise eines oder mehrere Lösungsmittel, wie Alkohole, beinhalten, um die Löslichkeit der Silane zu erhöhen. Der Alkohol kann auch die Stabilität der Behandlungslösung erhöhen, ebenso wie die Be-netzbarkeit des Metallsubstrates. Die Verwendung von Alkohol oder anderen nicht-wässrigen Lösungsmitteln wie Aceton ist ebenfalls besonders nützlich für Metallsubstrate, die bei bloßem Kontakt mit Wasser der Korro-sion unterliegen (wie der galvanischen Korrosion bestimmter Legierungen, einschließlich CRS). Besonders bevorzugte Alkohole beinhalten: Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol und Isomere davon. Die verwendete Men-ge wird von der Löslichkeit der jeweiligen multifunktionellen Silane in der Behandlungslösung abhängen, und daher liegt der Konzentrationsbereich von Alkohol zu Wasser in der Behandlungslösung der vorliegenden Er-findung in dem Verhältnis von 1 : 99 bis 99 : 1 (an Volumen). Es sollte ausreichend Wasser vorhanden sein, um mindestens partielle Hydrolyse des Silans sicher zu stellen, und daher ist es vorzuziehen, dass auf jeweils 95 Teile Alkohol mindestens 5 Teile Wasser verwendet werden. Alkohole können jedoch gänzlich weggelassen werden, wenn das/die Silane) in Wasser löslich ist/sind. Wenn Alkohole verwendet werden, sind Methanol und Ethanol die bevorzugten Alkohole.

**[0030]** Das Behandlungsverfahren selbst ist unkompliziert. Das/die nicht hydrolysierte(n) multifunktionelle(n) Silan(e), Wasser, Alkohol (wenn benötigt) und eine kleine Menge Essigsäure (wie zum Einstellen des pH-Wertes benötigt) werden miteinander kombiniert. Alternativ könne andere Säuren verwendet werden, um den pH-Wert wie benötigt einzustellen. Die Lösung wird dann bei Raumtemperatur gerührt, um das/die Silan(e) mindestens teilweise zu hydrolysieren. Diese Hydrolyse kann bis zu einigen Stunden brauchen, um vollständig zu werden, und ihr Abschluss wird dadurch bewiesen, dass die Lösung vollständig klar bleibt, wenn einer kleinen Probe der Lösung Wasser zugesetzt wird.

**[0031]** Das zu behandelnde Metallsubstrat wird vorzugsweise mit Lösungsmittel und/oder Alkali gereinigt (mittels nach dem Stand der Technik gut bekannter Verfahren), bevor die vorstehend beschriebene Behandlungszusammensetzung der vorliegenden Erfindung aufgetragen wird, und dann trocknen gelassen. Das Metall kann vor dem Beschichten mit dem multifunktionellen Silan insbesondere in dem Fall von Aluminiumlegie-rungen vorerwärmmt werden (vorzugsweise auf eine Temperatur zwischen 60°C und 250°C), da gefunden wur-de, dass dieses Vorerwärmen den von der vorliegenden Erfindung bereitgestellten Korrosionsschutz bedeu-tend verbessert. Die Behandlungslösung kann jedoch bei Raumtemperatur gehalten werden. Die Behandlungslösung kann dann direkt auf das gereinigte Metall (das heißt mit keinen anderen Schichten zwischen dem Metall und der Behandlungszusammensetzung der vorliegenden Erfindung), entweder durch Eintauchen des Metalls in die Lösung (worauf auch als „Spülen“ Bezug genommen wird), Sprühen der Lösung auf die Oberflä-che des Metalls oder sogar durch Wischen oder Bürsten der Behandlungslösung auf das Metallsubstrat, auf-getragen werden. Wenn das bevorzugte Aufbringverfahren des Eintauchens verwendet wird, ist die Dauer des Eintauchens nicht kritisch, da sie im allgemeinen keinen Einfluss auf die sich ergebende Filmdicke hat. Es wird

bevorzugt, dass die Eintauchzeit zwischen 2 Sekunden und 30 Minuten liegt, vorzugsweise zwischen 1 und 2 Minuten, um vollständige Beschichtung des Metalls sicherzustellen.

**[0032]** Wenn das Metall nicht mit einem Polymer wie Farbe beschichtet werden soll, und insbesondere in dem Fall von Aluminium und Aluminiumlegierungen, sollte die Beschichtung aus multifunktionellem Silan nach dem vorstehend beschriebenen Aufbringungsverfahren gehärtet werden. Härteten polymerisiert die hydrolysierten Silanolgruppen. Das beschichtete Metall muss vor dem Härteten nicht getrocknet werden, da das Härteten selbst die Oberfläche trocknet. Alternativ kann das Material trockengeblasen oder vor Ort getrocknet werden. Das Härteten kann zwischen 1 Minute und 2 Stunden lang bei Temperaturen zwischen 60°C und 250°C durchgeführt werden, jedoch findet Härtung irgendwann einmal sogar bei Raumtemperaturen während eines ausreichenden Zeitraums statt. Vorzugsweise wird das Härteten etwa 10 Minuten lang bei einer Temperatur von 200°C durchgeführt.

**[0033]** Nach dem Härteten wird vorzugsweise eine zweite Beschichtung aus dem/den multifunktionellen Silan(en) aufgetragen, und dann in der gleichen Art gehärtet. Das Metallsubstrat kann vor dem Aufbringen der zweiten Beschichtung gekühlt werden, jedoch haben die Anmelder hervorragende Ergebnisse durch Auftragen der zweiten Beschichtung ohne vorheriges Abkühlen des Substrates erhalten (das heißt, indem das gehärtete Metallsubstrat lediglich durch Eintauchen des erwärmten Substrates in die Behandlungslösung mit Raumtemperatur abgeschreckt wurde). Zusätzliche Beschichtungen können in gleicher Weise aufgetragen werden, jedoch wurde gefunden, dass zwei Beschichtungen einen mehr als ausreichenden Schutz bereitstellen, der mindestens dem durch herkömmliche Vorbehandlungen mit Chrom bereitgestellten gleichkommt.

**[0034]** Es wurde gezeigt, dass das vorstehende Behandlungsverfahren mehr leistet als das von anderen vorgeschlagene mit der Sol-Gel-Technik, und in der Tat an die Leistung einer schweren Chromatbeschichtung herankommt. Diese Methode wurde für besonders vorteilhaft für Aluminiumlegierungen befunden, einschließlich 2024-T3, 7075, 356 und 380. Der Silanfilm ist typischerweise zwischen etwa 100 und etwa 1000 Angström dick (abhängig von der Silankonzentration und den verwendeten Lösungsmitteln) und gewährt im Fall der Aluminiumlegierung 2024-T3 Korrosionsfestigkeit gegenüber 175 Stunden oder noch längerem Eintauchen in 3%ige belüftete Salzlösung. Zum Vergleich stellt ein unbehandeltes Blech aus 2024-T3 weniger als 12 Stunden lang Korrosionsfestigkeit bereit. Es wird angenommen, dass der Film kovalente, nicht-hydrolysierbare Bindungen mit dem Metalloxid bildet und auch in hohem Maß hydrophob ist, was zu dem guten Korrosionsverhalten beiträgt. Der Film ist vollständig stabil in Luft, ist farblos, ist porenfrei (besonders wenn eine zweite Beschichtung aufgetragen wird) und stellt einen in unerwarteter Weise hervorragenden Korrosionsschutz bereit.

**[0035]** Wenn das Metall angestrichen oder mit einem anderen Polymer (wie Klebstoffen oder Kautschuk) beschichtet werden soll, folgt auf das Aufbringen der Behandlungslösung aus multifunktionellem/n Silan(en) vorzugsweise das Aufbringen einer zweiten Behandlungslösung, die eines oder mehrere organofunktionelle Silane enthält, die mindestens teilweise hydrolysiert wurden. Das/die organofunktionelle(n) Silan(e) werden sich nicht nur mit der Beschichtung aus multifunktionellem Silan verbinden, sondern der organofunktionelle Rest wird sich auch mit der darüber aufgetragenen Farbe oder anderen Polymerbeschichtung verbinden. Es können zuerst mehrere Schichten aus dem/den multifunktionellen Silan(en) aufgebracht werden, die letzte Schicht aus dem/den multifunktionellen Silan(en) sollte jedoch nur teilweise gehärtet (oder überhaupt nicht gehärtet) werden, um sicherzustellen, dass das/die organofunktionelle(n) Silan(e) sich (mittels der Silanolgruppe an dem hydrolysierten organofunktionellen Silan) mit der Schicht aus multifunktionellem Silan verbinden. Mit anderen Worten, wenn zwei Beschichtungen aus einem multifunktionellen Silan wie BTSE aufgebracht werden, kann die erste Beschichtung wie vorstehend beschrieben gehärtet werden, während die zweite Beschichtung ungehärtet gelassen wird. Dann wird ein organofunktionelles Silan über die zweite, ungehärtete Schicht aus BTSE aufgebracht. Auf diese Weise wird die Beschichtung aus organofunktionellem Silan mit der Beschichtung aus multifunktionellem Silan reagieren und sich deshalb mit ihr verbinden, und Farbe oder andere Polymere werden sich mit der Beschichtung aus organofunktionellem Silan verbinden. Diese Methode ist besonders geeignet für CRS, Aluminium und Aluminiumlegierungen.

**[0036]** Für diese oberste Beschichtung können verschiedene Arten von organofunktionellen Silanen verwendet werden. Diese enthalten eine einzige trisubstituierte Silylgruppe, wobei die Substituenten unabhängig voneinander aus der Gruppe bestehend aus Alkoxy und Acetoxy und mindestens einem freien organofunktionellen Rest, der mit der Farbe oder anderen Polymerbeschichtung (wie Klebstoffen oder Kautschuk) reagiert, ausgewählt sind. Noch bevorzugter ist die trisubstituierte Silylgruppe an einem Ende des organofunktionellen Silans, und der organofunktionelle Rest ist an dem entgegengesetzten Ende. Der organofunktionelle Rest kann zum Beispiel Amino (mit irgendeiner Anzahl von Aminoresten), Vinyl, Ureido, Epoxy (einschließlich Glycidoxy), Mercapto, Cyanato, Methacrylato und Vinylbenzyl sein. Besonders geeignete organofunktionelle Silane bein-

halten:  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxsilan ( $\gamma$ -APS);  $\gamma$ -Mercaptopropyltrimethoxsilan ( $\gamma$ -MPS);  $\gamma$ -Ureidopropyltrialkoxysilan ( $\gamma$ -UPS);  $\gamma$ -Glycidoxypolypropyltrimethoxysilan ( $\gamma$ -GPS); und irgendeines aus einer Vielfalt von Vinylsilanen (das heißt ein organofunktionelles Silan, wobei der organofunktionelle Rest eine Vinylgruppe ist), einschließlich Vinyltrimethoxysilan (VS), Vinyltriethoxysilan, Vinyltriacetoxyssilan. Für Aluminium und Aluminiumlegierungen wird irgendeines der vorstehend erwähnten Vinylsilane (insbesondere VS) bevorzugt, während  $\gamma$ -APS für CRS bevorzugt wird.

**[0037]** Das Aufbringen der organofunktionellen Silane kann in einer Weise ähnlich der für die multifunktionellen Silane beschriebenen erfolgen. Daher sollte das organofunktionelle Silan mindestens teilweise, und vorzugsweise vollständig, hydrolysiert sein. Dies kann durch bloßes Mischen des/der organofunktionelle(n) Silan(s/e) mit Wasser und richtige Aufrechterhaltung des pH-Wertes erreicht werden. Bei einigen organofunktionellen Silanen wird Hydrolyse bei einem alkalischen pH-Wert erfolgen, und daher sollte der pH-Wert auf der optimalen Höhe gehalten werden, welche die Hydrolyse beschleunigt und die Kondensation des organofunktionellen Silans begrenzt. Zum Beispiel beträgt der „natürliche“ pH-Wert einer wässrigen Lösung von  $\gamma$ -APS 10,4. Der Ausdruck „natürlicher pH-Wert“ bezieht sich auf den pH-Wert einer 1%igen (an Volumen) wässrigen Lösung von  $\gamma$ -APS. Bei diesem pH-Wert ist das  $\gamma$ -APS vollständig hydrolysiert und deshalb muss der pH-Wert nicht verringert werden. In gleicher Weise beträgt der natürliche pH-Wert von  $\gamma$ -UPS etwa 8,1, und das  $\gamma$ -UPS ist vollständig hydrolysiert. Für  $\gamma$ -MPS,  $\gamma$ -GPS und Vinylsilane sollte der pH-Wert unter etwa 7 gehalten werden. Wiederum kann eine Säure wie Essig-, Oxal-, Ameisen- oder Propionsäure verwendet werden, um den pH-Wert aufrecht zu halten, und verschiedene Arten von Lösungsmitteln, wie Alkohole, können verwendet werden, um die Löslichkeit zu verbessern. Die Konzentrationen der organofunktionellen Silane werden in der vorstehend beschriebenen Weise berechnet, und es wird bevorzugt, dass in dieser zweiten Behandlungslösung zwischen 0,1% und 10% an organofunktionelle(m/n) Silan(en) verwendet werden. Noch bevorzugter werden zwischen 1% und 5% an organofunktionelle(m/n) Silan(en) verwendet. Es sollte betont werden dass, wie vorstehend der Fall war, mehrere organofunktionelle Silane verwendet werden können.

**[0038]** Das Verfahren der Aufbringung des organofunktionellen Silans ist ähnlich dem vorstehend beschriebenen. Folglich wird die zweite Behandlungslösung, die das/die organofunktionelle(n) Silan(e) enthält, auf das Metall aufgebracht, unmittelbar nachdem die letzte Schicht aus multifunktionelle(m/n) Silan(en) aufgebracht und vorzugsweise nur teilweise gehärtet wurde. Die Aufbringung kann mittels Sprühen, Eintauchen oder anderen den Fachleuten gut bekannten Mitteln erfolgen. Eine einzige Beschichtung aus dem/den organofunktionellen Silan(en) ist ausreichend, und das Substrat kann dann bei Raumtemperatur vor der Aufbringung von Farbe oder einer anderen Polymerbeschichtung getrocknet werden.

**[0039]** Durch die Verwendung dieses doppelten Überzugs aus einem multifunktionellen Silan(en), gefolgt von organofunktionelle(m/n) Silan(en) wird nicht nur ein hervorragender Korrosionsschutz bereitgestellt, sondern auch hervorragende Haftung von Farbe. Die Farbe oder andere Polymerbeschichtung kann direkt über das/die organofunktionelle(n) Silan(e) aufgebracht werden. Darüber hinaus kann das organofunktionelle Silan abhängig von der Art der zu verwendenden Farbe oder des Polymers ausgewählt werden, daher können die Verfahren der vorliegenden Erfindung genau auf die besondere Anwendung zugeschnitten werden.

**[0040]** Die nachstehenden Beispiele demonstrieren einige der überlegenen und unerwarteten, durch das Verwenden der Verfahren der vorliegenden Erfindung erhaltenen Ergebnisse.

#### BEISPIEL 1

**[0041]** Eine 3%ige Lösung von hydrolysiertem BTSE wurde wie folgt hergestellt. 3 ml BTSE wurden unter magnetischem Rühren 0,3 ml Essigsäure zugesetzt. Dann wurden dieser Lösung 3 ml Wasser zugesetzt, gefolgt von 94 ml Methanol. Diese Reihenfolge der Zugabe wird bevorzugt, weil die frühe Verwendung von Essigsäure dazu verhilft, die Kondensation des BTSE zu verhindern. Proben von 2024-T3 (2,5 cm × 10 cm) wurden dann mittels Ultraschall 15 Minuten lang in Hexanen, 15 Minuten lang in Aceton und 15 Minuten lang in Methanol Lösungsmittel-gereinigt. Die Proben wurden dann ungefähr 100 Sekunden lang (bei Raumtemperatur) in die 3%ige BTSE-Lösung eingetaucht und dann mit Luft trockengeblasen. Nach dem Trocknen wurden die beschichteten Proben dann 15 Minuten lang bei 100°C gehärtet. Die Schritte aus Eintauchen/Trocknen/Härten wurden dann zwei weitere Male wiederholt, so dass insgesamt drei Schichten BTSE auf den Proben abgelagert wurden.

**[0042]** Die mit BTSE beschichteten Proben (wie vorstehend hergestellt), unbehandelte Proben und mit einem herkömmlichen Chromatisierungsverfahren behandelte Proben wurden dann teilweise in eine 3%ige NaCl-Lösung eingetaucht, und die Wasserlinie wurde zum Nachweis der Korrosion überwacht. Korrosion begann auf

den unbehandelten Proben in weniger als 12 Stunden zu erscheinen, und in 100 bis 150 Stunden auf den chromatisierten Proben. Die mit BTSE beschichteten Proben zeigten nach 175 Stunden keine Korrosion.

## BEISPIEL 2

**[0043]** Die Schritte von Beispiel 1 wurden wiederholt, jedoch wurde die Anzahl der aufgebrachten Überzüge und die Verwendung eines Härtungsschrittes und die Härtungstemperatur in der in der nachstehenden Tabelle gezeigten Weise verändert. Die Proben wurden auch vor der Aufbringung der ersten Beschichtung aus BTSE auf die angezeigte Temperatur vorerwärmpt. Der von der BTSE-Beschichtung bereitgestellte Korrosionsschutz wurde dann gemessen, indem Standardprüfungen der elektrochemischen Polarisation unter Verwendung einer 3%igen NaCl-Lösung durchgeführt wurden. Der Spannungsbereich wurde von -200 mV bis +200 mV verändert, mit einer Abtastgeschwindigkeit von 1 mV/s. Die Ergebnisse dieser Prüfungen werden nachstehend gezeigt, wobei die Korrosionsgeschwindigkeit in Millimeter pro Jahr angegeben wird. Bei diesen Beispielen wurden die Proben vor der Aufbringung der ersten BTSE-Beschichtung auf die Härtungstemperatur vorerwärmpt, und wurden zwischen der Härtung und der Aufbringung einer zweiten Beschichtung aus BTSE nicht abgekühlt.

Probe		Korrasionsgeschwindigkeit (mm/Jahr)
100°C Vorerwärmung und Härtung	Einzelüberzug	0,578 ( $1,83 \times 10^{-8}$ mm/sec)
	Einzelüberzug mit Härtung	0,038 ( $1,20 \times 10^{-9}$ mm/sec)
	Doppelter Überzug mit Härtung zwischen den Überzügen	0,221 ( $1,7 \times 10^{-9}$ mm/sec)
	Doppelter Überzug mit Härtung nach den Überzügen	0,021 ( $6,60 \times 10^{-10}$ mm/sec)
150°C Vorerwärmung und Härtung	Einzelüberzug	0,134 ( $4,24 \times 10^{-9}$ mm/sec)
	Einzelüberzug mit Härtung	0,013 ( $4,12 \times 10^{-10}$ mm/sec)
	Doppelter Überzug mit Härtung zwischen den Überzügen	0,031 ( $9,83 \times 10^{-10}$ mm/sec)
	Doppelter Überzug mit Härtung nach den Überzügen	0,015 ( $4,71 \times 10^{-10}$ mm/sec)
200°C Vorerwärmung und Härtung	Einzelüberzug	0,043 ( $1,36 \times 10^{-9}$ mm/sec)
	Einzelüberzug mit Härtung	0,017 ( $5,39 \times 10^{-10}$ mm/sec)
	Doppelter Überzug mit Härtung zwischen den Überzügen	0,004 ( $1,27 \times 10^{-10}$ mm/sec)
	Doppelter Überzug mit Härtung nach den Überzügen	0,004 ( $1,27 \times 10^{-10}$ mm/sec)
Chromatiert (Standard- Chromat- behandlung)		0,004 ( $1,27 \times 10^{-10}$ mm/sec)
		0,003 ( $9,51 \times 10^{-11}$ mm/sec)
		0,007 ( $2,22 \times 10^{-10}$ mm/sec)
		0,003 ( $9,51 \times 10^{-11}$ mm/sec)

## BEISPIEL 3

**[0044]** Fadenförmige Korrosion tritt an metallischen Oberflächen auf, die mit einem dünnen organischen Film (wie Farbe) beschichtet wurden. Das Muster des Angriffs ist durch das Auftreten feiner Filamente gekennzeichnet, die aus einer oder mehreren Quellen in halb zufälligen Richtungen hervorgehen. Die Initialisierungsquelle ist gewöhnlich eine Fehlstelle oder ein mechanischer Kratzer in der Beschichtung. Die Filamente sind feine, aus Korrosionsprodukten zusammengesetzte Tunnels unter der ausgebeulten, oder abgeplatzten Beschichtung.

**[0045]** Proben von gegossener A1356-Legierung, die dafür bekannt ist, empfindlich für fadenförmige Korrosion zu sein, wurden mit einer BTSE-Lösung in der vorstehend beschriebenen Weise und wie in der nachstehenden Tabelle angegeben behandelt. Es wurde eine 3%ige BTSE-Lösung bei einem pH-Wert von 5 verwendet. Außerdem wurde eine der Proben nach der Aufbringung von BTSE mit einer 3%igen Lösung von Vinylsilan (bei einem pH-Wert von 5) beschichtet. Die getrockneten Proben wurden dann mit einer klaren Beschichtung aus Polyesterpulver angestrichen, und dem beschleunigten GM 4476P-Kupfer-Essigsäure-Salzsprühtest unterworfen. Die Proben wurden periodisch auf fadenförmige Korrosion untersucht. Wie in der nachstehenden Tabelle angezeigt, stellten die Behandlungsverfahren der vorliegenden Erfindung hervorragenden Schutz gegen fadenförmige Korrosion bereit, der sogar die mit einer Standard-Chromatbehandlung (Chromatbehandlung CHEM COTE 3530, erhältlich von Brent America, INC.) erhaltenen Ergebnisse übertraf.

Behandlungsverfahren	Initiierung der fadenförmigen Korrosion
Keine Behandlung vor dem Anstreichen	< 1 Tag
Standard-Chromatierung	1 Woche
Überzug mit BTSE-Lösung, 15 Minuten lang Härtung bei 100°C, Abkühlen auf Raumtemperatur, Überzug mit BTSE, 15 Minuten lang Härtung bei 100°C, Abkühlen auf Raumtemperatur.	keine nach 4 Wochen
15 Minuten lang Vorerwärmen auf 200°C, Überzug mit BTSE-Lösung, 15 Minuten lang Härtung bei 200°C, Überzug mit BTSE, 15 Minuten lang Härtung bei 200°C.	keine nach 4 Wochen
15 Minuten lang Vorerwärmen auf 200°C, Überzug mit BTSE-Lösung, 15 Minuten lang Härtung bei 200°C, Überzug mit Vinylsilan, 15 Minuten lang Härtung bei 200°C.	keine nach 4 Wochen

## BEISPIEL 4

**[0046]** Proben von CRS (10 cm × 15 cm × 0,5 mm) wurden gemäß den Verfahren der vorliegenden Erfindung behandelt, mit einer Polyurethan-Pulverfarbe (6570 µm dick) beschichtet, und dann 10 Minuten lang bei 200°C gehärtet. Um das Unterkriechen zu messen, das wiederum anzeigend für das Ausmaß der Farbhaftung und des Korrosionsschutzes ist, wurde ein Anreißwerkzeug vom Bleistifttyp mit Karbidspitze verwendet, um in jeder Probe eine 7 cm lange Einritzung zu erzeugen. Die Einritzung war ausreichend tief, um das Basis-Metall freizulegen. Die eingeritzten Platten wurden dann zwei Wochen lang einer cyclischen Korrosionsprüfung (GM 9540P) und/oder einer 25 Tage langen Salzsprühpprüfung (ASTM B117) unterworfen. Am Ende dieses Zeitraums wurde ein Stück starkes, industrielles Klebeband über jeder Einritzung befestigt und dann von der Platte abgezogen. Dann wurde die mittlere Breite des Abblätterns der Farbe gemessen und die folgenden Ergebnisse wurden erhalten:

Behandlungsverfahren (vor dem Anstreichen)	Unterkriechen der Einritzung (mm)
Nur alkalische Reinigung	30,0 (GM 9540P)
Nur alkalische Reinigung	23,1 (ASTM B117)
Alkalische Reinigung, gefolgt von einer Eisenphosphat-Behandlung	14,5 (GM 9540P)
Alkalische Reinigung, gefolgt von einer Eisenphosphat-Behandlung	51,0 (ASTM B117)
Alkalischer Reiniger, Wasserspülen, Eisenphosphat, Wasserspülen und Chromatspülen.	5,0 (GM 9540P)
Alkalischer Reiniger, Wasserspülen, Eisenphosphat, Wasserspülen und Chromatspülen.	2,2 (ASTM B117)
2 Minuten lang in 2%ige BTSE-Lösung (pH 6) eingetaucht, trockengeblasen, 30 Sekunden lang in 5%ige γ-APS (pH 10,5) eingetaucht, trockengeblasen.	2,5 (GM 9540P)
2 Minuten lang in 2%ige BTSE-Lösung (pH 6) eingetaucht, trockengeblasen, 30 Sekunden lang in 5%ige γ-APS (pH 10,5) eingetaucht, trockengeblasen, 10 Minuten lang bei 200°C gehärtet.	2,6 (ASTM B117)

**[0047]** In den vorstehenden Beispielen wurde der alkalische Reiniger CHEM CLEAN 1353, das Eisenphosphat CHEM COTE 3029 und die Chromatspülung CHEM SEAL 3603 verwendet. Alle diese Produkte sind von Brent America, Inc. kommerziell erhältlich.

**[0048]** Die vorstehenden Ergebnisse demonstrieren eindeutig, dass die Behandlungsverfahren der vorliegenden Erfindung wirksam bei der Behandlung von CRS vor dem Anstrich sind.

#### BEISPIEL 5

**[0049]** Die Verfahren von Beispiel 4 wurden wiederholt, jedoch wurde eine Polyesterpulverfarbe (60 µm dick) aufgebracht und dann 10 Minuten lang bei 200°C gehärtet.

**[0050]** Die Ergebnisse sind wie nachstehend gezeigt.

Behandlungsverfahren (vor dem Anstreichen)	Unterkriechen der Einritzung (mm)
Nur alkalische Reinigung	32,0 (GM 9540P)
Nur alkalische Reinigung	34,1 (ASTM B117)
Alkalische Reinigung, gefolgt von einer Eisenphosphat-Behandlung	23,0 (GM 9540P)
Alkalische Reinigung, gefolgt von einer Eisenphosphat-Behandlung	52,4 (ASTM B117)
Alkalischer Reiniger, Wasserspülen, Eisenphosphat, Wasserspülen und Chromatspülen.	4,0 (GM 9540P)
Alkalischer Reiniger, Wasserspülen, Eisenphosphat, Wasserspülen und Chromatspülen.	2,2 (ASTM B117)
2 Minuten lang in 2%ige BTSE-Lösung (pH 6) eingetaucht, trockengeblasen, 30 Sekunden lang in 5%ige $\gamma$ -APS (pH 10,5) eingetaucht, trockengeblasen.	3,0 (GM 9540P)
2 Minuten lang in 2%ige BTSE-Lösung (pH 6) eingetaucht, trockengeblasen, 30 Sekunden lang in 5%ige $\gamma$ -APS (pH 10,5) eingetaucht, trockengeblasen.	1,4 (ASTM B117)

**[0051]** Die vorstehenden Ergebnisse zeigen noch einmal die Wirksamkeit der Behandlungsverfahren der vorliegenden Erfindung. Darüber hinaus haben die Anmelder auch herausgefunden, dass leichte Variationen im pH-Wert, der Eintauchzeit, den Konzentrationen und dem Alter der Lösungen keine Auswirkung auf die Leistung der Behandlungsverfahren der vorliegenden Erfindung hatten. Außerdem können die behandelten CRS-Platten vor dem Anstreichen mindestens 30 Tage lang in Umgebungsbedingungen ohne einen Verlust an Leistung gelagert werden. Es wird angenommen, dass die Behandlung mit BTSE/ $\gamma$ -APS den Stahl passiviert, und deshalb die Ausbildung von Korrosion in der Atmosphäre verhindert.

**[0052]** Wie durch die vorstehenden Ergebnisse angezeigt, stellen die Behandlungsverfahren der vorliegenden Erfindung einen bedeutenden Schutz gegen Korrosion bereit, verglichen sowohl mit unbehandelten Platten ebenso wie mit den mit dem Phosphat/Chromat-Behandlungsverfahren des Standes der Technik behandelten. Diese Ergebnisse zeigen eindeutig, dass die Behandlungsverfahren der vorliegenden Erfindung nicht nur hervorragende Korrosionsfestigkeit, sondern auch hervorragende Farbhaftung bereitstellen.

**[0053]** Die vorstehende Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen ist in keiner Weise erschöpfend in Bezug auf die in der vorliegenden Erfindung möglichen Variationen und wurde nur zu Zwecken der Veranschaulichung und Beschreibung geboten. Zusätzlich zu der Bereitstellung von Korrosionsschutz verbessern die Behandlungsverfahren der vorliegenden Erfindung auch die Farb- oder Polymerhaftung und die Hydrophobie. Die Beschichtungen sind auch farblos, homogen und verhältnismäßig weich (das heißt, nicht spröde). Es können außer Farbe unterschiedliche Arten von Polymerbeschichtungen über die Beschichtungen der vorliegenden Erfindung aufgebracht werden. Außerdem ist BTSE lediglich ein beispielhaftes multifunktionelles Silan, das verwendet werden kann. Folglich wird beabsichtigt, dass die vorliegende Erfindung durch die hieran angehängten Ansprüche definiert sein soll.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung eines Metallsubstrates, umfassend die Schritte:  
 (a) Bereitstellen eines Metallsubstrates;

(b) Aufbringen einer Beschichtung aus mindestens einer ersten Behandlungslösung direkt auf die Oberfläche des Metalls, wobei die erste Behandlungslösung mindestens 0,1 Vol.-% mindestens eines Silans umfasst, wobei das Silan nur aus multifunktionellem Silan mit zwei oder drei trisubstituierten Silylgruppen besteht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkoxy und Acetoxy, wobei das multifunktionelle Silan mindestens teilweise hydrolysiert wurde und wobei die erste Behandlungslösung einen pH-Wert von weniger als 7 hat, mit der Maßgabe, dass die Behandlungslösung keine anderen Silane enthält.

2. Verfahren zur Behandlung eines Metallsubstrates, umfassend die Schritte:

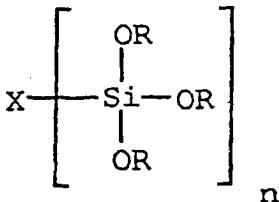
(a) Bereitstellen eines Metallsubstrates;

(b) Aufbringen mindestens einer Beschichtung aus mindestens einer ersten Behandlungslösung auf die Oberfläche des Metalls, um eine beschichtete Metalloberfläche zu ergeben, wobei die erste Behandlungslösung mindestens 0,1 Vol.-% mindestens eines Silans umfasst, wobei das Silan nur aus multifunktionellem Silan mit zwei oder drei trisubstituierten Silylgruppen besteht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkoxy und Acetoxy, wobei das multifunktionelle Silan mindestens teilweise hydrolysiert wurde und wobei die erste Behandlungslösung einen pH-Wert von weniger als 7 hat, mit der Maßgabe, dass die Behandlungslösung keine anderen Silane enthält; und

(c) Aufbringen einer Polymerbeschichtung auf die beschichtete Metalloberfläche.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, wobei die Polymerbeschichtung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Farben, Klebstoffen oder Kautschukbeschichtungen.

4. Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das mindestens eine multifunktionelle Silan umfasst:



wobei X ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus entweder einer Bindung, einer aliphatischen oder aromatischen Gruppe; jedes R eine Alkyl- oder Acetylgruppe ist, und n 2 oder 3 ist.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, wobei jedes R unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus: Ethyl, Methyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek-Butyl, tert-Butyl und Acetyl.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, wobei X ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus: einer Bindung, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, mit mindestens einer Aminogruppe substituiertem C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, mit mindestens einer Aminogruppe substituiertem C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, Benzyl und mit C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl substituiertem Benzyl.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, wobei das multifunktionelle Silan 1,2-Bis-(triethoxysilyl)ethan ist.

8. Verfahren gemäß Anspruch 6 oder 7, wobei das Metall ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus: kaltgewalztem Stahl, Aluminium und Aluminiumlegierung.

9. Verfahren gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, ferner umfassend den Schritt, die Beschichtung nach Schritt (b) zwischen einer Minute und 2 Stunden lang bei einer Temperatur zwischen 60°C und 250°C zu härten.

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, ferner umfassend den Schritt des Aufbringens einer zweiten Beschichtung mit der ersten Behandlungslösung als Teil von Schritt (b) nach dem Schritt des Härtens.

11. Verfahren gemäß Anspruch 10, ferner umfassend den Schritt des Härtens der zweiten Beschichtung.

12. Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 10, ferner umfassend den Schritt des Aufbringens einer zweiten Beschichtung nach Schritt (b) umfassend eine zweite Behandlungslösung nach dem Aufbringen der ersten Behandlungslösung, wobei die zweite Behandlungslösung mindestens ein organofunktionelles Silan umfasst, das eine einzige trisubstituierte Silylgruppe und eine organofunktionelle Gruppe hat, wobei das organofunktionelle Silan mindestens teilweise hydrolysiert wurde.

13. Verfahren gemäß Anspruch 12, wobei das mindestens eine organofunktionelle Silan eine trisubstituierte Silylgruppe, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkoxy und Acetoxy, und mindestens eine organofunktionelle Gruppe hat.

14. Verfahren gemäß Anspruch 13, wobei die organofunktionelle Gruppe ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus: Amino, Vinyl, Ureido, Epoxy, Mercapto, Cyanato, Methacrylato und Vinylbenzyl.

15. Verfahren gemäß Anspruch 14, wobei das mindestens eine organofunktionelle Silan ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilan,  $\gamma$ -Mercaptopropyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -Ureidopropyltrialkoxysilan,  $\gamma$ -Glycidoxypolypropyltrimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan und Vinyltriacetoxy-silan.

16. Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 4 bis 7, wobei das Metall vor der Aufbringung der ersten Behandlungslösung auf eine Temperatur zwischen 60°C und 250°C vorerwärm wird.

17. Verfahren gemäß irgendeinem vorhergehendem Anspruch, wobei das Metallsubstrat aus Aluminium oder Aluminiumlegierung ausgewählt ist.

18. Verfahren gemäß Anspruch 17, wobei die gesamte Konzentration der multifunktionellen Silane in der Behandlungslösung größer als 0,2 Vol.-% ist, bezogen auf das Gesamtvolumen der Bestandteile der Behandlungslösung.

19. Verfahren gemäß Anspruch 18, wobei die gesamte Konzentration der multifunktionellen Silane in der Behandlungslösung zwischen 2% und 5% ist.

20. Verfahren gemäß Anspruch 12, ferner umfassend den Schritt des Aufbringens nach Schritt (b) einer letzten Beschichtung mit einer Lösung, enthaltend das mindestens eine organofunktionelle Silan, das mindestens teilweise hydrolysiert wurde.

21. Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 12 bis 16 zum Vorbehandeln von kaltgewalztem Stahl, umfassend die Schritte:

(a) Bereitstellen einer ersten Behandlungslösung, im Wesentlichen bestehend aus dem mindestens einen multifunktionellen Silan, das mindestens teilweise hydrolysiert wurde, wobei das multifunktionelle Silan mindestens zwei Trialkoxysilylgruppen hat;

(b) Bereitstellen einer zweiten Behandlungslösung, umfassend das mindestens eine multifunktionelle Silan, das mindestens teilweise hydrolysiert wurde;

(c) Aufbringen einer Beschichtung mit der ersten Behandlungslösung direkt auf die Oberfläche des Stahls; und

(d) danach Aufbringen einer Beschichtung mit der zweiten Behandlungslösung auf den Stahl.

22. Verfahren gemäß Anspruch 21, wobei die gesamte Konzentration der multifunktionellen Silane in der ersten Behandlungslösung zwischen 0,1 und 10 Vol.-% ist, bezogen auf das Gesamtvolumen der Bestandteile der ersten Behandlungslösung, und wobei die gesamte Konzentration der multifunktionellen Silane in der zweiten Behandlungslösung zwischen 0,1 und 10 Vol.-% ist, bezogen auf das Gesamtvolumen der Bestandteile der zweiten Behandlungslösung

23. Verfahren gemäß Anspruch 21 oder 22, wobei das mindestens eine organofunktionelle Silan  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilan ist und die Gesamtkonzentration der multifunktionellen Silane in der Behandlungslösung zwischen 1 und 5 Vol.-% ist.

24. Behandlungslösung mit einem pH-Wert von weniger als 7, umfassend mindestens 0,1 Vol.-% mindestens eines Silans in einer wässrigen Alkohollösung, wobei das Silan nur aus multifunktionellem Silan mit mindestens zwei oder drei trisubstituierten Silylgruppen besteht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkoxy und Acetoxy, wobei der Konzentrationsbereich von Alkohol zu Wasser in dem Verhältnis von 1 : 99 bis 99 : 1 ist, wobei die Gesamtkonzentration der multifunktionellen Silane in der Behandlungslösung zwischen 2 und 5 Vol.-% ist, bezogen auf das Gesamtvolumen der Bestandteile der Behandlungslösung, mit der Maßgabe, dass die Behandlungslösung keine anderen Silane enthält.

25. Zusammensetzung gemäß Anspruch 24, wobei eine Menge einer schwachen Säure der Lösung zuge-

DE 698 23 847 T2 2005.04.28

setzt wird, um den pH-Wert einzustellen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen