



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 16 736 T2 2006.01.05**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 177 260 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C09D 1/02 (2006.01)**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 16 736.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP00/02547**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 912 633.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/55261**

(86) PCT-Anmeldetag: **17.03.2000**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **21.09.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **06.02.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **15.12.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **05.01.2006**

(30) Unionspriorität:

99302127 18.03.1999 EP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(73) Patentinhaber:

**Akzo Nobel Coatings International B.V.,
Arnhem/Arnhem, NL**

(72) Erfinder:

**DAVIES, Gerald Howard, Jesmond,
Newcastle-upon-Tyne NE2 2HD, GB; JACKSON,
Paul Anthony, Hebburn, Tyne & Wear, GB;
MCCORMACK, Peter Joseph, Heaton,
Newcastle-upon-Tyne NE6 5XP, GB; BANIM,
Fiachra, Balbriggan, County Dublin, IE**

(74) Vertreter:

**Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln**

(54) Bezeichnung: **GRUNDIERUNG VON STAHL**

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

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Grundierung von Stahl. Insbesondere bezieht sie sich auf die Beschichtung halbfertiger Stahlprodukte, die anschließend durch wärmeintensive Verfahren verarbeitet und überstrichen werden sollen. Solche halbfertigen Stahlprodukte werden in der Schiffsbauindustrie und für andere großtechnische Strukturen wie Ölproduktions-Plattformen verwendet und schließen Stahlplatten, z.B. einer Dicke von 6–75 mm, Stäbe, Träger und verschiedene Stahlteilstücke ein, die als Versteifungsglieder verwendet werden. Das wichtigste wärmeintensive Verfahren ist das Schweißen, im Wesentlichen alle derartigen halbfertigen Stahlprodukte werden geschweißt. Andere wichtige wärmeintensive Verfahren sind das Schneiden, z.B. autogenes Brennschneiden, Plasmaschneiden oder Laserschneiden und die Wärme-Verschalung, wobei der Stahl während des Erwärmens zu einer Form gebogen wird. Diese Stahlprodukte werden während der Lagerung vor der Konstruktion und während der Konstruktion oft der Witterung ausgesetzt, und sie werden im Allgemeinen mit einer Schicht beschichtet, die als "Fertigungsgrundierung" oder "Vor-Konstruktionsgrundierung" bezeichnet wird, um zu vermeiden, dass eine Korrosion des Stahls erfolgt, bevor der Stahlkonstruktion, z.B. einem Schiff, der vollständige Anstrich einer Antikorrosionsfarbe verliehen wurde, wodurch das Problem vermieden wird, Stahlprodukte zu überstreichen oder Stahlkorrosionsprodukte zu entfernen. In den meisten großen Schiffswerften wird die Fertigungsgrundierung als eine von verschiedenen Behandlungen aufgetragen, die in einer Produktionsstraße durchgeführt werden, in der der Stahl z.B. vorgewärmt, sandgestrahlt oder strahlgeputzt wird, um Walzzunder und Korrosionsprodukte zu entfernen, einer Fertigungsgrundierung unterzogen wird und durch eine Trocknungskabine geführt wird. Alternativ dazu kann die Fertigungsgrundierung durch einen gewerblichen Grundierer oder einen Stahlhersteller aufgetragen werden, bevor der Stahl einer Schiffswerft oder einer anderen Konstruktionsstelle geliefert wird.

[0002] Obwohl der Hauptzweck der Fertigungsgrundierung darin besteht, einen temporären Korrosionsschutz während der Konstruktion bereitzustellen, wird es von den Schiffsbauern bevorzugt, wenn die Fertigungsgrundierung nicht entfernt zu werden braucht, sondern während und nach der Fertigung auf dem Stahl verbleiben kann. Mit der Fertigungsgrundierung beschichteter Stahl muss somit ohne Entfernen der Fertigungsgrundierung schweißbar sein und mit den Typen an schützenden, antikorrosiven Beschichtungen überstreichbar sein, die im Allgemeinen bei Schiffen und anderen Stahlkonstruktionen verwendet werden, wobei eine gute Haftung zwischen der Grundierung und dem anschließend aufgetragenen Anstrich vorliegt. Der mit einer Fertigungsgrundierung versehene Stahl sollte vorzugsweise ohne irgendeine signifikante nachteilige Auswirkung auf die Qualität der Schweißstelle oder auf die Geschwindigkeit des Schweißverfahrens schweißbar sein und sollte für die Fertigungsgrundierung ausreichend wärmebeständig sein, um seine antikorrosiven Eigenschaften in Bereichen beizubehalten, die während der Verschalung oder während des Schweißens der gegenüberliegenden Fläche des Stahlsubstrats erwärmt werden.

[0003] Kommerziell erfolgreiche Fertigungsgrundierungen, die heute erhältlich sind, sind Beschichtungen auf Lösungsmittel-Basis, die auf vorhydrolysierten Tetraethylorthosilicat-Bindemitteln und Zinkpulver basieren. Solche Beschichtungen enthalten einen großen Anteil an flüchtigem organischen Lösungsmittel, typischerweise etwa 650 g/l, um das Lackbindemittel zu stabilisieren und das Produkt zu befähigen, als dünner Film aufgetragen zu werden, typischerweise einer Dicke von etwa 20 µm. Die Freisetzung von flüchtigem organischen Lösungsmittel kann für die Umgebung schädlich sein und sie wird in vielen Ländern durch die Gesetzgebung geregelt. Es besteht ein Bedarf an einer Fertigungsgrundierung, die kein flüchtiges organisches Lösungsmittel oder eine sehr geringe Menge desselben freisetzt. Beispiele solcher Beschichtungen werden in US-A-4,888,056 und JP-A-7-70476 beschrieben.

[0004] JP-A-6-200188 betrifft Fertigungsgrundierungen und erwähnt die Möglichkeit der Verwendung eines wässrigen Bindemittels vom Alkalisilicatesalz-Typ. Beschichtungen, die wässriges Alkalimetallsilicat und Zinkpulver umfassen, werden auch in GB-A-1226360, GB-A-1007481, GB-A-997094, US-A-4,230,496 und JP-A-55-106271 vorgeschlagen. Alkalisilicat-Bindemittel für antikorrosive Beschichtungen werden auch in US-A-3,522,066, US-A-3,620,784, US-A-4,162,169 und US-A-4,479,824 erwähnt. Wir haben gefunden, dass Grundierungen, die auf einem wässrigen Alkalisilicat-Bindemittel, das Zinkpulver enthält, basieren, einen zweckmäßigen Korrosionsschutz ergeben können und ein Schweißen der Stahloberflächen, die mit diesen Grundierungen bedeckt sind, ermöglichen, sie aber Anlass zu Problemen geben, wenn sie überstrichen werden. Die wässrigen Silicate enthalten eine große Menge an Alkalimetallkationen, die notwendig sind, um das Silicat in wässriger Lösung zu halten, und diese Ionen liegen noch in der Beschichtung vor, nachdem sie getrocknet ist. Wir haben gefunden, dass, wenn Grundierungen, die diese großen Mengen an Alkalimetallionen enthalten, mit irgendeiner konventionellen organischen Beschichtung bestrichen werden und dann in Wasser eingetaucht werden, eine Blasenbildung (lokale Delaminierung der Beschichtung) erfolgt. Wir haben Tests durchgeführt, die zeigen, dass dieses Problem reduziert werden kann, wenn die Beschichtung eine gewisse

Zeitspanne nach dem Auftragen der Fertigungsgrundierung der Witterung ausgesetzt wird oder vor dem Überstreichen gewaschen wird. Diese Verfahren sind jedoch mit der Verwendung in den heutigen Schiffswerften hoher Produktivität inkompatibel.

[0005] Wässrige Kieselsäuresole, die einen sehr geringen Gehalt an Alkalimetallionen aufweisen, sind im Handel erhältlich, aber Beschichtungen, die auf solchen Solen basieren, haben normalerweise eine sehr geringe (anfängliche) Filmfestigkeit in Form der Adhäsion, Kohäsion, Härte und Abriebbeständigkeit und Wasserbeständigkeit. Diese schlechten physikalischen Eigenschaften der Beschichtung macht sie während der Handhabung oder der weiteren Verarbeitung gegenüber Beschädigungen anfällig. Dies bringt es mit sich, dass möglicherweise eine beträchtliche Reparatur der Beschichtung notwendig wird, und zwar mit großen Auswirkungen auf die Kosten. Vorgeschlagene Verbesserungen für Kieselsäuresol-Beschichtungen werden in US-A-3,320,082 – in dem ein mit Wasser nicht mischbares organisches Amin zugegeben wird –, GB-A-1541022 – in dem ein wasserlösliches Acrylamid-Polymer zugegeben wird –, und GB-A-1485169 – in dem ein quartäres Ammonium- oder Alkalimetallsilicat zugegeben wird –, beschrieben, aber solche Beschichtungen haben keine guten physikalischen Eigenschaften erreicht, die denjenigen von Beschichtungen ähnlich sind, die auf Alkalimetallsilicaten basieren. Beschichtungen auf der Basis von Kieselsäuresolen weisen geringe Grade der Blasenbildung auf, wenn sie überstrichen/eingetaucht werden. Obwohl der Gehalt an wasserlöslichem Salz und der osmotische Druck niedrig sind, kann dennoch eine Blasenbildung erfolgen, da die Beschichtung aufgrund ihrer schlechten physikalischen Eigenschaften einen geringen Widerstand gegenüber der Blaseninitiierung/dem Blasenwachstum aufweist.

[0006] Es besteht ein Bedarf an einer Fertigungsgrundierung auf wässriger Basis mit niedrigem Alkalimetallionen-Gehalt, die eine verbesserte Haftung an Substrate und eine verbesserte Filmfestigkeit aufweist, und zwar in Form der Eigenschaften, die oben diskutiert wurden, um der Blaseninitiierung/dem Blasenwachstum zu widerstehen.

[0007] Weiterhin besteht ein Bedarf an einer blasenfreien Fertigungsgrundierung auf wässriger Basis, die eine schnelle Bildung der physikalischen Eigenschaften der Beschichtung nach dem Auftragen der Grundierung aufzeigt, um die Handhabung und die weitere Verarbeitung des Substrats ohne Risiko einer Beschädigung der Beschichtung zu ermöglichen.

[0008] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung für das Grundieren von Stahl, der hergestellt und überstrichen werden soll, stellt eine Lösung für die oben erwähnten Probleme/Nachteile bereit. Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung für die Grundierung eines Stahlsubstrats mit einer Grundierungsschicht, die Zinkpulver und/oder eine Zinklegierung sowie ein Siliciumoxid- oder Silicat-Bindemittel umfasst, ist dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel ein wässriges Kieselsäuresol mit einem $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ -Stoffmengenverhältnis, wobei M die Gesamtheit der Alkalimetall- und Ammoniumionen darstellt, von wenigstens 6:1 umfasst und dass die Grundierungsbeschichtung, nachdem sie soweit getrocknet ist, dass sie handtrocken ist, mit einer Filmstärkungslösung behandelt wird.

[0009] Für den Zweck der vorliegenden Erfindung ist eine Filmstärkungslösung eine Lösung, die die Filmfestigkeit einer Grundierungsschicht verstärkt und/oder die Ausbildung der Filmfestigkeit mit der Zeit beschleunigt.

[0010] Das Bindemittel basiert auf einem wässrigen Kieselsäuresol. Solche Sole sind von Akzo Nobel unter dem eingetragenen Warenzeichen "Bindzil" oder von DuPont unter dem eingetragenen Warenzeichen "Ludox" erhältlich, obwohl in der Literatur in Bezug auf dieselben betont wird, dass konventionelle Qualitäten von kolloidalem Siliciumdioxid keine guten Filmbildner sind. Verschiedene Sol-Qualitäten sind erhältlich, die unterschiedliche Teilchengrößen der kolloidalen Siliciumdioxid-Teilchen haben und verschiedene Stabilisatoren enthalten. Die Teilchengröße des kolloidalen Siliciumdioxids kann z.B. im Bereich von 3 bis 100 nm liegen; Teilchengrößen zum unteren Ende dieses Bereichs hin, z.B. 5 bis 10 nm, werden bevorzugt. Das Kieselsäuresol hat vorzugsweise ein $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ -Stoffmengenverhältnis von wenigstens 25:1, besonders bevorzugt von wenigstens 50:1 und kann ein $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ -Stoffmengenverhältnis von 200:1 oder mehr haben. Weiterhin ist es möglich, eine Mischung von zwei oder mehreren Kieselsäuresolen zu verwenden, die unterschiedliche $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ -Stoffmengenverhältnisse aufweisen, wobei das $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ -Stoffmengenverhältnis der Mischung wenigstens 25:1 ist. Das Sol kann durch Alkali, z.B. Natrium-, Kalium- oder Lithiumhydroxid oder quartäres Ammoniumhydroxid, oder durch ein wasserlösliches organisches Amin wie Alkanolamin stabilisiert werden. Die Beschichtungszusammensetzung sollte vorzugsweise von irgendeinem Ammonium-stabilisierten Kieselsäuresol im Wesentlichen frei sein, da das Vorliegen eines Ammonium-stabilisierten Sols ein Gelieren der Zusammensetzung ergeben könnte, insbesondere wenn das Bindemittel hauptsächlich aus Ammonium-stabilisiertem Kieselsäuresol besteht und die Beschichtungszusammensetzung auch Zinkpulver enthält.

[0011] Das Kieselsäuresol kann mit einer geringen Menge an Alkalimetallsilicat vermischt werden, z.B. Lithiumsilicat, Natriumlithiumsilicat oder Kaliumsilicat, oder mit Ammoniumsilicat oder einem quartären Ammoniumsilicat. Andere Beispiele für geeignete Sol-Silicat-Blends oder Mischungen können in US-A-4,902,442 gefunden werden. Die Zugabe eines Alkalimetallsilicats oder eines Ammoniumsilicats kann die anfänglichen filmbildenden Eigenschaften des Kieselsäuresols verbessern, aber die Menge an Alkalimetallsilicat sollte hinreichend gering sein, um ein $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ -Stoffmengenverhältnis des Bindemittel-Sols von wenigstens 6:1, vorzugsweise von wenigstens 8:1 und am meisten bevorzugt von mehr als 15:1 zu haben.

[0012] Das Kieselsäuresol kann alternativ oder zusätzlich dazu ein gelöstes oder dispergiertes organisches Harz enthalten. Das organische Harz ist vorzugsweise ein Latex, z.B. ein Styrol-Butadien-Copolymer-Latex, ein Styrol-Acryl-Copolymer-Latex, ein Vinylacetat-Ethylen-Copolymer-Latex, eine Polyvinylbutyral-Dispersion, eine Silicon/Siloxan-Dispersion oder eine Latex-Dispersion auf Acrylbasis. Beispiele geeigneter Latex-Dispersionen, die verwendet werden können schließen die folgenden ein: XZ94770 und XZ94755 (beide von Dow Chemicals), Airflex® 500, Airflex® EP3333 DEV, Airflex® CEF 52 und Flexcryl® SAF34 (alle von Air Products), Primal® E-330DF und Primal® MV23 LO (beide von Rohm & Haas) und Silres® MP42 E, Silres® M50E und SLM 43164 (alle von Wacker Chemicals). Wasserlösliche Polymere wie Acrylamid-Polymere können verwendet werden, werden aber weniger bevorzugt. Das organische Harz wird vorzugsweise mit bis zu 35 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf Siliciumdioxid, verwendet. Größere Mengen können eine Porosität der Schweißstelle während des anschließenden Schweißens verursachen. Es wurde gefunden, dass die Zugabe eines organischen Harzes die Adhäsion/Kohäsion, die im Gitterschnitt-Test gemessen wird, verbessert.

[0013] Alternativ dazu kann das Kieselsäuresol ein Silan-Kupplungsmittel enthalten, das Alkoxysilan-Gruppen und einen organischen Rest enthält, der eine funktionelle Gruppe wie eine Amino-, Epoxid- oder Isocyanatgruppe enthält. Das Silan-Kupplungsmittel ist vorzugsweise ein Aminosilan wie γ -Aminopropyltriethoxysilan oder γ -Aminopropyltrimethoxysilan oder ein partielles Hydrolysat derselben, obwohl ein Epoxysilan wie γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan auch verwendet werden kann. Das Silan-Kupplungsmittel liegt vorzugsweise in einer Menge von bis zu 30 Gew.-% vor, z.B. 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf Siliciumdioxid.

[0014] Die Grundierung enthält vorzugsweise Zinkpulver, das vorzugsweise eine volumengemittelte mittlere Teilchengröße von 2 bis 12 μm hat; und am meisten bevorzugt handelt es sich um das Produkt, das im Handel als Zinkstaub verkauft wird, der eine mittlere Teilchengröße von 2 bis 8 μm hat. Das Zinkpulver schützt den Stahl durch einen galvanischen Mechanismus und kann auch eine Schutzschicht von Zink-Korrosionsprodukten bilden, die den Korrosionsschutz verstärken, der durch die Beschichtung gegeben ist. Das gesamte Zinkpulver oder ein Teil desselben kann durch eine Zink-Legierung ersetzt werden. Die Menge an Zinkpulver und/oder -Legierung beträgt im Allgemeinen wenigstens 10 % und kann bis zu 90 Vol.-% der Beschichtung auf Trockenfilm-Basis ausmachen. Das Zinkpulver und/oder die Zink-Legierung kann im Wesentlichen die Gesamtheit der Pigmentierung der Beschichtung ausmachen oder kann z.B. bis zu 70 %, z.B. 25 bis 55 Vol.-%, der Beschichtung auf Trockenfilm-Basis umfassen, wobei die Beschichtung auch einen Hilfskorrosionsinhibitor enthält, der z.B. Folgendes sein kann: ein Molybdat, Phosphat, Wolframat oder Vanadat, wie in US-A-5,246,488 beschrieben wird, und/oder ein Füllstoff wie Siliciumdioxid, calcinierter Ton, Aluminiumoxidsilicat, Talkum, Baryte oder Glimmer. Andere Pigmente können jedoch in Verbindung mit Pigmenten auf Zinkbasis verwendet werden. Beispiele dieser anderen Nichtzink-Pigmente schließen leitfähige Streckmittel wie Dieisenphosphid (Ferrophos®), glimmerartiges Eisenoxid usw. ein. Die Verwendung dieser leitfähigen Nichtzink-Pigmente kann eine Reduktion des Zinkgehalts ermöglichen, während ein wirksamer Korrosionsschutz beibehalten wird. Um optimale Beschichtungseigenschaften zu erhalten, sollten Streckmittel mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 3 μm , vorzugsweise von weniger als 2 μm , und Pigmente geringer Größe verwendet werden.

[0015] Vorzugsweise ist die Pigment-Volumen-Konzentration der Beschichtung wenigstens gleich der kritischen Pigment-Volumen-Konzentration, wie es für Zinksilicatgrundierungen üblich ist, zum Beispiel das 1,0- bis 1,5fache der kritischen Pigment-Volumen-Konzentration. Die Pigment-Volumen-Konzentration (PVC) ist der Volumenprozentgehalt an Pigment in dem trockenen Anstrichfilm. Die kritische Pigment-Volumen-Konzentration (CPVC) ist normalerweise als die Pigment-Volumen-Konzentration definiert, bei der gerade genügend Bindemittel vorliegt, um eine vollkommen adsorbierte Bindemittelschicht auf den Pigment-Oberflächen bereitzustellen und alle Zwischenräume zwischen den Teilchen in einem eng gepackten System zu füllen. Die kritische Pigment-Volumen-Konzentration kann bestimmt werden, indem man trockenes Pigment mit einer gerade ausreichenden Menge an Leinöl befeuchtet, um eine kohärente Masse zu bilden. Dieses Verfahren ergibt einen Wert, der als die "Ölabsorption" bekannt ist, aus dem die kritische Pigment-Volumen-Konzentration berechnet werden kann. Das Verfahren zur Bestimmung der Ölabsorption wird in British Standards 3483 (BS3483) beschrieben.

[0016] Der Feststoffgehalt der Grundierung beträgt im Allgemeinen wenigstens 15 Vol.-% und liegt vorzugsweise im Bereich von 20 bis 35 Vol.-%. Der Volumen-Feststoffgehalt ist der theoretische Wert, der auf der Basis aller Komponenten, die in der Beschichtungszusammensetzung vorliegen, berechnet wird. Die Beschichtung hat vorzugsweise eine derartige Viskosität, dass sie durch konventionelle Beschichtungsauftragsgeräte, wie Sprühauftragsgeräte, insbesondere luftlose Sprühauftragsgeräte oder Sprühauftragsgeräte eines großen Volumens und eines niedrigen Druckes (HVL), leicht aufgetragen werden kann, um eine Beschichtung mit einer Trockenfilmdicke von weniger als 40 µm, vorzugsweise zwischen 12 und 25 bis 30 µm zu ergeben.

[0017] Gegebenenfalls kann die Beschichtungszusammensetzung weitere Additive umfassen, die dem Fachmann wohlbekannt sind, z.B. Viskositätsregler (Organotone, Xanthan-Gum, Cellulose-Verdickungsmittel usw.), Entschäumungsmittel (insbesondere wenn Latex-Modifizierungsmittel vorliegen) und Verlängerungsmittel der Verarbeitungszeit wie Chromate (z.B. Natriumdichromat). Wenn keine Verlängerungsmittel der Verarbeitungszeit vorliegen, hat die Beschichtungszusammensetzung normalerweise eine Verarbeitungszeit zwischen 2 und 4 Stunden. Üblicherweise ist es ausreichend, nur eine geringe Menge (0,0125 bis 0,025 Gew.-%, bezogen auf den flüssigen Anstrich) an Natriumdichromat zuzufügen, um eine Verarbeitungszeit von mehr als 24 Stunden zu erhalten. Größere Mengen führen normalerweise zu schlechten Eigenschaften der Beschichtung.

[0018] Normalerweise wird das Beschichtungssystem als ein Zwei- (oder Mehr)-Komponentensystem bereitgestellt.

[0019] Es ist möglich, die Beschichtungszusammensetzung kurz vor dem Auftragen der Beschichtung herzustellen, z.B. indem man alle Komponenten der Beschichtungszusammensetzung kurz vor dem Auftragen zuführt und gründlich vermischt. Ein solches Verfahren kann auch als on-line-Mischen der Komponenten, die in der Beschichtungszusammensetzung vorliegen, bezeichnet werden. Dieses Verfahren ist insbesondere für Beschichtungszusammensetzungen geeignet, die eine eingeschränkte Verarbeitungszeit haben.

[0020] Bevor sie mit der Filmstärkungslösung behandelt wird, wird die Grundierung bis zu dem Grad getrocknet, dass sie handtrocken ist. Die Zeitspanne bis zur Handtrockenheit ist im Allgemeinen etwa 10 bis 15 Minuten bei Umgebungstemperaturen von 15 bis 20 °C oder 3 bis 4 Minuten bei 40 °C für eine Schicht einer Trockenfilmdicke (dft) von 15 bis 20 µm. Die Trocknungszeit hängt auch von dem Luftstrom und der Filmdicke ab. Bei 35 °C und einem Luftstrom von 0,5 m/s ist die Trocknungszeit für eine Beschichtung einer Trockenfilmdicke von 20 µm etwa 2 Minuten. Die Zeitspanne kann weiter reduziert werden, indem man die Lufttemperatur erhöht.

[0021] Im Allgemeinen kann die Trocknungszeit reduziert werden, indem man die Substrattemperatur erhöht, die Lufttemperatur erhöht, einen Luftstrom verwendet oder irgendeine Kombination derselben verwendet.

[0022] Es wird bevorzugt, das Trocknen der Grundierung bei 10–60 °C, vorzugsweise bei 25–50 °C, in einem Umluftstrom, vorzugsweise in einem Luftstrom von wenigstens 0,1 m/s durchzuführen, insbesondere wenn die Grundierung, Trocknung und das Auftragen der Filmstärkungslösung in einem on-line-Verfahren durchgeführt werden sollen. Das Erreichen eines schnellen Trocknens ist für das on-line-Auftragen in Schiffswerften und Stahlwerken sehr wichtig.

[0023] Ein Auftragen der Behandlungslösung, bevor die Grundierung handtrocken ist, ergibt keine Filmstärkung.

[0024] Die Lösung, die die Filmfestigkeit der Grundierung erhöht, kann im Allgemeinen eine wässrige Lösung eines anorganischen Salzes sein oder eine Lösung eines Materials sein, das reaktive Silicium-enthaltende Gruppen aufweist. Die Zunahme der Filmfestigkeit kann durch eine signifikante Zunahme der Härte, der Abriebbeständigkeit und üblicherweise der Adhäsion nachgewiesen werden. Die Härte kann mit Hilfe des Bleistift-Härtetests von British Standard 3900, Part E19 (1999) (Bleistift-Härte, die notwendig ist, um die Beschichtung einzuritzen) gemessen werden. Die Abriebbeständigkeit kann unter Verwendung des Tests des zweifachen Reibens gemessen werden, bei dem die Beschichtung automatisch gerieben wird, wobei derselbe trocken oder wasserfeucht durchgeführt werden kann. Obwohl eine signifikante Zunahme sowohl der Trocken- als auch der Nass-Abriebbeständigkeit als eine Zunahme der Filmfestigkeit der Grundierung angesehen werden würde, haben wir gefunden, dass die Behandlung gemäß der Erfindung im Allgemeinen sowohl die Trocken- als auch die Nass-Abriebbeständigkeit erhöht. Die Adhäsion kann durch einen Gitterschnitt-Test gemessen werden, wie er in British Standard 3900, Part E6 (1992), beschrieben wird.

[0025] Die Menge der Filmstärkungslösung, die auf die Grundierungsschicht aufgetragen wird, liegt im Allgemeinen im Bereich von 0,005–0,2 l pro m², vorzugsweise von 0,01–0,08 l/m² grundierter Oberfläche (l/m²), für Beschichtungen, die mit einer Standard-Trockenfilmdicke (15–20 µm) aufgetragen werden. Eine solche Menge an Lösung kann zweckmäßigerweise durch Sprühen aufgetragen werden. Es ist überflüssig darauf hinzuweisen, dass die Konzentration oder das Volumen der Nachbehandlungslösung erhöht werden sollte, wenn die Beschichtung in einer größeren Dicke aufgetragen wird, d.h. in einer Trockenfilmdicke von >20 µm.

[0026] Früher wurde ein Waschvorgang als Nachbehandlung für Zinksilicatbeschichtungen auf der Basis eines Alkalimetallsilicat-Bindemittels vorgeschlagen, aber dies beinhaltete die Auftragung größerer Wassermengen, um lösliche Alkalimetallsalze von Beschichtungen mit SiO₂/M₂O-Verhältnissen von etwa 3:1 bis 4:1 abzuwaschen. Die Sprühauftragung einer äquivalenten Menge Wasser allein oder das mitlaufende Durchführen der Grundierung durch eine Dampfkammer mit typischen Bandgeschwindigkeiten (d.h. eine Einwirkungszeit von < 2 min) ergibt keine ausreichende Filmstärkung.

[0027] Ohne dass wir uns auf eine bestimmte Theorie, die die Filmstärkung erklärt, festlegen wollen, gilt anscheinend Folgendes: Wenn die Behandlungslösung eine wässrige anorganische Salzlösung ist, findet entweder eine Auflösung und erneute Fällung von Siliciumdioxid statt, oder das Salz wirkt als Verstärkungsmittel zwischen den Solteilchen. Wenn die Behandlungslösung reaktive Siliciumdioxid-Spezies enthält, können diese zwischen den Kieselsäuresolteilchen abgeschieden werden, um die Bindung der Solteilchen zu verbessern. Wir haben gefunden, dass dieselben Stärkungsmaterialien, wenn man sie bei oder vor der Auftragung auf das Substrat zu der Grundierungszusammensetzung gibt, den gebildeten Grundierungsfilm nicht stärken.

[0028] Wenn die Filmstärkungslösung eine wässrige Lösung eines anorganischen Salzes ist, hat sie im Allgemeinen eine Konzentration von wenigstens 0,01 M und vorzugsweise von wenigstens 0,03 M. Die Konzentration der anorganischen Salzlösung kann bis zu 0,5 M oder 1 M oder noch mehr betragen. Das anorganische Salz kann Folgendes sein: das Salz eines einwertigen Kations wie Alkalimetall- oder Ammoniumsalz, eines zweiwertigen Kations wie Zink, Magnesium, Calcium, Kupfer(II) oder Eisen(II), eines dreiwertigen Kations wie Aluminium oder Cer(III) oder eines vierwertigen Kations wie Cer(IV) und eines einwertigen Anions wie Halogenid, z.B. Fluorid, Chlorid oder Bromid, oder Nitrat, oder eines mehrwertigen Anions wie Sulfat oder Phosphat. Mischungen der oben erwähnten Salze können auch verwendet werden. Beispiele für Lösungen anorganischer Salze, die sich als wirksam erwiesen haben, sind Magnesiumsulfat, Zinksulfat, Kaliumsulfat, Aluminiumsulfat, Eisensulfat, Cer(IV)sulfat, Kupfersulfat, Natriumchlorid und Kaliumchlorid, obwohl Chloride möglicherweise nicht bevorzugt werden, und zwar wegen ihrer Neigung zur Beschleunigung der Korrosion. Die Konzentration der Lösung des anorganischen Salzes bezogen auf das Gewicht liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5–20 Gew.-%.

[0029] Ein Beispiel für ein Material, das aktive Silicium-enthaltende Gruppen aufweist, ist ein Silicat. Die Filmstärkungslösung kann eine Alkalimetallsilicat-Lösung sein, z.B. eine Kaliumsilicat- oder Lithiumsilicat-Lösung oder eine Ammoniumsilicat-Lösung, oder sie kann ein Alkalimetallsiliconat sein, z.B. eine Alkylsiliconat-Lösung. Die bevorzugte Konzentration einer solchen Lösung liegt im Bereich von 0,5–20 Gew.-%.

[0030] Wenn die Filmstärkungslösung eine Lösung eines anorganischen Salzes oder eines Alkalimetallsilicates ist, erhöht das zugegebene Material den Salzgehalt der Zinksilicat-Grundierung. Dies wird häufig die osmotische Triebkraft erhöhen, wenn die Beschichtung überstrichen wird, und somit die Möglichkeit einer osmotischen Blasenbildung, wenn das beschichtete Substrat eingetaucht wird. Die aufgetragene Menge an anorganischem Salz oder Alkalimetallsilicat-Salz ist hinreichend gering, damit das SiO₂/M₂O-Stoffmengenverhältnis der Grundierung oberhalb von 6:1, vorzugsweise oberhalb von 8:1 und am meisten bevorzugt oberhalb von 10:1 gehalten wird. Um dies zu erreichen, ist die aufgetragene Menge an anorganischem Salz oder Alkalimetallsilicat in der Filmstärkungslösung vorzugsweise geringer als 10 g/m² auf Trockengewichtsbasis, am meisten bevorzugt geringer als 5 g/m², für eine Beschichtung mit einer Trockenfilmdicke von 15–20 µm.

[0031] Ein alternatives Beispiel für ein Material mit reaktiven Silicium-enthaltenden Gruppen ist ein Alkoxysilan oder ein Acyloxysilan, z.B. Acetoxysilan. Dies kann z.B. Folgendes sein: ein Tetraalkoxysilan (Alkylorthosilicat) wie Tetraethoxysilan oder Tetraisopropoxysilan oder ein Trialkoxysilan wie Methyltrimethoxysilan (MTMS von Aldrich) oder Bistrimethoxysilanethan. Das Alkoxysilan kann zusätzliche funktionelle Gruppen enthalten, z.B. kann ein Trialkoxysilan die Formel RSi(OR¹)₃ haben, in der die R¹-Gruppe C₁₋₃-Alkyl ist und R eine Alkyl- oder Arylgruppe ist, die mit einer Amino-, Alkylamino-, Dialkylamino-, Amid-, Halogen-, Carbamat-, Epoxid-, Isocyanat-, Aziridin-, Sulfonat-, Carboxylat-, Phosphat- oder Hydroxygruppe substituiert ist. Bevorzugte Beispiele sind Aminosilane wie Triethoxysilylpropylamin (Aminosilane A1100 von Witco), Trimethoxysilylpropylamin (Aminosilane A1110 von Witco), Trimethoxysilylpropylethylendiamin (Aminosilane A1120 von Witco),

Trimethoxysilylpropyldiethylentriamin (Aminosilane A1130 von Witco) oder Bistrimethoxysilylpropylethylendiamin. Weiterhin kann das Alkoxysilan ein Bis(trialkoxysilan) sein, z.B. eine Alkylen- oder Polydimethylsilankette, die mit $-\text{SiOR}'_3$ -Gruppen bestückt ist. Das Alkoxysilan kann wenigstens teilweise hydrolysiert sein, z.B. ein teilweise hydrolysiertes Tetraalkoxysilan, oder es kann ein hydrolysiertes Alkyltrialkoxysilan oder ein Aminoalkyltrialkoxysilan verwendet werden. Das Alkoxysilan wird vorzugsweise aus einer wässrigen Lösung aufgetragen, obwohl die wässrige Lösung ein mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel, z.B. einen Alkohol wie Ethanol, enthalten kann.

[0032] Weiterhin wurde gefunden, dass Orthosilicate in diesem Verfahren auch sehr wirksame Eigenschaftsverbesserer sind. Wässrige Lösungen von Tetramethylorthosilicat (TMOS) und Tetraethylorthosilicat (TEOS) sind effektive Nachbehandlungsmittel. Bessere Ergebnisse werden erhalten, wenn TMOS oder TEOS bei einem pH von 1 bis 2 hydrolysiert werden. Bei diesem pH kann die Verarbeitungszeit der Nachbehandlungslösung sogar 7 Tage überschreiten.

[0033] Die Konzentration an Alkoxysilan oder an Orthosilicaten in der Behandlungslösung liegt vorzugsweise im Bereich von 1–25 Gew.-%.

[0034] Die Verwendung von Alkoxysilanen und/oder Orthosilicaten in der Nach-Behandlungslösung wird bevorzugt, weil durch diese Verbindungen der Fertigungsgrundierung ein Gehalt an wasserlöslichen Salzen von praktisch Null hinzugefügt wird.

[0035] Die Auftragung der Behandlungslösung und vorzugsweise auch das Trocknen der behandelten Grundierung, bis die Beschichtung wiederum handtrocken ist, kann in einem on-line-Verfahren nach der Grundierung des Stahls und dem Trocknen der Grundierung bis zur Handtrockenheit durchgeführt werden. Die Menge an aufgetragener Filmstärkungslösung ist vorzugsweise 0,005–0,2 l/m² grundierter Oberfläche, am meisten bevorzugt 0,08 l/m² oder weniger, wenn die Beschichtung "on line" behandelt und getrocknet wird, und zwar für eine Beschichtung mit einer Trockenfilmdicke von 15–20 µm. Die Trocknungszeit für diese Beschichtung, die mit einer solchen Menge an Filmstärkungslösung behandelt wurde, beträgt im Allgemeinen etwa 5–10 Minuten bei 15–20 °C oder etwa 1,5–2 Minuten bei 40 °C. Die Trocknungszeit kann weiterhin reduziert werden, indem man das grundierte Substrat in einem Luftstrom anordnet.

[0036] Im Allgemeinen kann die Trocknungszeit reduziert werden, indem man die Substrattemperatur erhöht, die Lufttemperatur erhöht, einen Luftstrom verwendet oder indem man irgendeine Kombination derselben verwendet.

[0037] Die Behandlungslösung wird vorzugsweise aufgetragen und bei einer Temperatur im Bereich von 10–60 °C, vorzugsweise von 25–50 °C in einem Umluftstrom, vorzugsweise einem Luftstrom von wenigstens 0,1 m/s getrocknet. Die Behandlungslösung kann durch ein Standard-Sprühaufragsgerät aufgetragen werden, z.B. durch luftloses Sprühen oder HVLP-Sprühen oder durch einfaches Zerstäubungssprühen, indem man einfach eine zweite Spritzpistole weiter abwärts von der Sprüheinrichtung, die die Grundierung aufträgt, in der Fertigungsgrundierungsanlage anbringt. Alternativ dazu kann die Lösung unter Verwendung einer Nebelbeschichtungstechnik aufgetragen werden. Die Behandlungslösung kann auf beide Seiten eines Substrats aufgetragen werden, z.B. auf beide Seiten einer Stahlplatte zur Verwendung beim Schiffsbau, und zwar unabhängig von der Orientierung des Substrats; das Volumen der Lösung, die notwendig ist, um den Film zu verfestigen, ist derartig, dass die Lösung ohne abzurutschen oder abzutropfen auf die Unterseite einer Platte aufgetragen werden kann. Andere Auftragsverfahren wie das Auftragen mit einer Walze sind möglich, werden aber nicht bevorzugt. Die behandelte Grundierungsschicht muss nur noch auf dem Substrat trocknen gelassen werden und erfordert kein anschließendes Waschen oder Erwärmen; sobald die behandelte Grundierung trocken ist, kann das beschichtete Produkt normal gehandhabt werden.

[0038] Das Behandlungsverfahren gemäß der Erfindung erhöht die Härte, die Kohäsion und die Abriebbeständigkeit der Fertigungsgrundierung, ohne dass der Nachteil der Blasenbildung beim Überstreichen eingeführt wird. Weiterhin beschleunigt das Behandlungsverfahren die Entwicklung dieser vorteilhaften Eigenschaften. Dies verbessert die Beständigkeit gegenüber einer Beschädigung während der Handhabung und Fabrikation in einer Schiffswerft oder einem Stahlwerk. Zusätzlich zu diesen Vorteilen weist das grundierte Substrat die Leistungsfähigkeit auf, die auf dem Markt der Fertigungsgrundierung erforderlich ist, nämlich eine Korrosionsbeständigkeit von 6 Monaten im Außenbereich, ausgezeichnete Schweiß-/Schneide-Eigenschaften und Bestreichbarkeit mit einer großen Vielfalt von Grundierungen ohne Blasenbildung oder Nadelstichbildung.

[0039] Wenn zum Beispiel eine Kieselsäuresolbeschichtung mit Zink als Füllstoff mit einer Filmstärkungslö-

sung nachbehandelt wird, wird die Trockenabriebfestigkeit wenigstens auf das Fünffache und die Nassabriebfestigkeit gewöhnlich auf das Zehnfache oder mehr erhöht. Die Bleistifthärte ändert sich typischerweise von 2B nach H oder härter. Das $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ -Stoffmengenverhältnis der Grundierung kann zum Beispiel von 50–200 auf 15–35 reduziert sein, wenn die aufgetragene Filmstärkungslösung eine anorganische Salzlösung oder eine Alkalimetallsilicatlösung ist, aber bei einer normalen Trockenfilmdicke von 15–20 μm für Fertigungsgrundierungen ist dies immer noch oberhalb des Niveaus, wo es zu einer erheblichen Blasenbildung kommt. Das $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ -Stoffmengenverhältnis kann auf einem noch höheren Niveau gehalten werden, wenn die Filmstärkungslösung eine Alkoxysilanlösung ist. Die behandelten Grundierungen können mit einer Amin-gehärteten Epoxyharz-Schicht oder irgendeiner hochbeanspruchbaren Beschichtung wie einem Polyurethan mit einer Filmdicke von 100 μm oder 200 μm bestrichen werden, und nach dem siebentägigen Härtenlassen können sie während einer Zeitspanne von über 6 Monaten (längste Testperiode bisher) bei 40 °C ohne Blasenbildung in Süß- oder Meerwasser eingetaucht werden.

[0040] Die Erfindung wird unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele erklärt.

[0041] Die Verbindungen, die als Ausgangsmaterial in den Beispielen verwendet wurden, haben folgenden Ursprung:

Ludox® SM	ein Kieselsäuresol einer Konzentration von 30 Gew.-%, durchschnittliche Teilchengröße 7 nm, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Stoffmengenverhältnis von 50:1 von DuPont
XZ 94770	organischer Styrol/Butadien-Latex mit 50 Vol.-% Feststoffen von Dow Chemicals
Huber 90C	calciniertes Aluminiumsilicat-Streckmittel-Pigment einer mittleren Teilchengröße von 0,7 μm von JM Huber/Marlow Chemicals
Satintone® W	calciniertes Aluminiumsilicat-Streckmittel-Pigment einer mittleren Teilchengröße von 1,4 μm von Lawrence Industries
Zinkstaub	Metallpulver einer mittleren Teilchengröße von 7 μm von Trident Alloys

Beispiele 1 bis 7

[0042] Eine Grundierungsbeschichtung mit einer Feststoff-Konzentration von 25 Vol.-% wurde aus den folgenden Bestandteilen hergestellt. Die Grundierungsbeschichtung hatte eine Pigment-Volumen-Konzentration von 74,6 %, was das 1,3fache der kritischen Pigment-Volumen-Konzentration darstellt ($\lambda = 1,3$).

Komponente	Gew.-%
Ludox	25,8
Wasser	20,4
Bentonitton-Thixotropiermittel	0,2
Zinkstaub	45,5
Satintone	8,1

[0043] Eine Grundierung wurde hergestellt, indem man das Kieselsäuresol mit Wasser und Thixotropiermittel vermischte, und das sich ergebende Bindemittel wurde kurz vor dem Auftragen auf den Stahl mit den Pigmenten vermischt, wie es bei Zinksilicat-Beschichtungen üblich ist. Die erhaltene Grundierungsbeschichtung wurde auf Stahlbleche einer Größe von 15 cm × 10 cm mit einer Trockenfilmdicke von 15–20 μm aufgetragen. Die Grundierung wurde über Nacht unter Umgebungsbedingungen (20 °C, 35% rel. Feucht.) trocknen gelassen.

[0044] Dann wurden die Bleche mit verschiedenen Filmstärkungslösungen besprüht. Die anorganischen Salze hatten eine Konzentration von 5 Gew.-%, und die siliciumhaltigen Lösungen hatten eine Konzentration von 8 Gew.-%, und 0,2 g der Lösung wurden auf jedes Blech gesprüht. Man ließ die behandelten Bleche bei 15–20 °C/35% rel. F. trocknen, und nach 24 Stunden wurden sie auf Bleistifthärte (British Standard 3900, Teil E19 = BS 3900:E19), Gitterschnitt-Test (British Standard 3900, Teil E6 = B5 3900:E6) auf einer Skala von 0 (keine Haftung) bis 5 (100% Haftung) und Abriebfestigkeit (Doppelreibtest) getestet. Beim Doppelreibtest wird die behandelte Oberfläche mit ein paar Tropfen Wasser benetzt (bei Nass-Doppelreibtests) und dann mit einem Wattebausch abgerieben, wobei man leichten Druck anwendete. Ein Durchgang hin und zurück ist ein Doppelreibvorgang. Die Ergebnisse sind als Zahl der Doppelreibvorgänge bis zur Entfernung der Beschichtung ausgedrückt. Wenn die Beschichtung 100 Doppelreibvorgänge überlebt, wird die endgültige Trockenfilmdicke (dft) mit dem Anfangswert verglichen. Wenn die Trockenfilmdicke um mehr als 25% reduziert wird, wird das Ergebnis als > 100 ausgedrückt. Wenn die Trockenfilmdicke um weniger als 25% reduziert wird, wird das Ergebnis als » 100 ausgedrückt. Dieselben Tests wurden in Vergleichsexperimenten an (C1) einer unbehandelten Grundierung und (C2) einer Grundierung, die mit 0,2 g Wasser besprüht worden war, durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Additiv und Konzentration	Mechanische Eigenschaften der behandelten Beschichtungen		
		Doppelreibvorgänge	Bleistift-härte	Haftung im Gitterschnitttest
C1	Kontrolle	22/8	2B	0
C2	Wasser (aufgesprüht)	35/12	B	1
1	5% Kaliumchlorid	»100/»100	6-9H	2-3
2	5% Kaliumsulfat	»100/50	H-2H	3
3	5% Zinksulfat	»100/50-100	6H	4
4	8% Kaliumsilicat	»100/»100	5H	3-4
5	8% TEOS/Wasser (pH = 2)	»100/50	5H	1
6	8% TEOS/Alkohol	»100/100	HB	1
7	5% Aminosilan A1110/Wasser	»100/»100	6H	2-3

[0045] Die Kaliumsilicatlösung von Beispiel 4 hatte ein $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ -Stoffmengenverhältnis von 3,9:1.

[0046] In Beispiel 5 wurde Tetraethylorthosilicat (TEO5) verwendet, das bei pH = 2 partiell in Wasser hydrolysiert wurde.

[0047] In Beispiel 6 wurde in Ethanol gelöstes TEO5 verwendet.

Beispiele 8 und 9

[0048] Grundierungsbeschichtungen wurden unter Verwendung der Zubereitung von Beispiel 1 hergestellt, aber mit den folgenden Kieselsäuresolen, die anstelle von Ludox SM verwendet wurden:

Beispiel 8 – Ludox® AM (von DuPont), ein Sol der Teilchengröße 12 nm und mit einem $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von 125:1.

Beispiel 9 – Bindzil® 5080 (von Akzo Nobel/Eka Chemicals), ein polydisperses Sol mit einer mittleren Teilchengröße von 40 nm und einem $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von 225:1.

[0049] Der Wassergehalt in den Zusammensetzungen der Beispiele 8 und 9 wurde so eingestellt, dass man

denselben Siliciumdioxid-Feststoffgehalt im Trockenfilm erhält wie in Beispiel 1.

Beispiel 10

[0050] Eine Grundierungsbeschichtung wurde auf der Basis von Ludox SM Kieselsäuresol und Zink, aber mit der unten gezeigten Zubereitung hergestellt. Die Beschichtung hatte eine Pigment-Volumen-Konzentration von 81% ($\lambda = 1,3$).

Komponente	Gew.-%
Ludox SM Sol (30 Gew.-% Feststoffe)	19,0
Wasser	24,7
Bentonit-Ton-Thixotropiermittel	0,2
Zinkstaub	45,0
Satintone-Pigment	3,4
"Molywhite" Molybdat-Pigment	7,7

Beispiel 11

[0051] Eine Grundierungsbeschichtung wurde unter Verwendung der Bestandteile von Beispiel 1 hergestellt, wobei aber die Menge jeder Nichtzink-Pigmentkomponente proportional reduziert wurde, so dass die Pigment-Volumen-Konzentration gleich der kritischen Pigment-Volumen-Konzentration war.

[0052] Die Beschichtungen der Beispiele 8 bis 11 wurden auf Stahlbleche aufgetragen und trocknen gelassen, wie es in Beispiel 1 beschrieben ist. Dann wurden die Bleche mit 0,2 g einer 8-Gew.-%igen Kaliumsilicat-lösung besprüht, wie sie in Beispiel 4 verwendet wurde. Die Bleche wurden so getestet, wie es in Beispiel 1 beschrieben ist, außer dass kein Vergleich mit einem mit Wasser besprühten grundierten Blech vorgenommen wurde. Die Ergebnisse sind unten in den Tabellen 2a und 2b gezeigt.

Tabelle 2a

Beispiel Nr.	Sol/Zubereitung	Mechanische Eigenschaften der unbehandelten Beschichtungen		
		Doppelreibtest trocken/nass	Bleistifthärte	Haftung im Gitterschnitttest
8	Ludox AM/ $\lambda = 1,3$	30/10	2B	2
9	Bindzil 5080/ $\lambda = 1,3$	4/1	H	3
10	Ludox SM/ $\lambda = 1,3$	10/4	4B	1
11	Ludox SM/ $\lambda = 1,0$	20/5	B	0

Tabelle 2b

Beispiel Nr.	Sol/Zubereitung	Mechanische Eigenschaften der behandelten Beschichtungen		
		Doppelreibtest trocken/nass	Bleistifthärte	Haftung im Gitterschnitttest
8	Ludox AM/ $\lambda = 1,3$	100/75-100	H-3H	2
9	Bindzil 5080/ $\lambda = 1,3$	100/40-100	4H	3-4
10	Ludox SM/ $\lambda = 1,3$	»100/80-100	5H	3
11	Ludox SM/ $\lambda = 1,0$	»100/80	HB	0

[0053] Die Beispiele 4, 8, 9 und 10 zeigen, dass für eine Vielzahl von Solen und Beschichtungszusammensetzungen eine Filmstärke erreicht wird, wobei bessere behandelte Beschichtungen von Solen mit kleinerer Teilchengröße erhalten wurden.

[0054] Die Beispiele 4 und 11 zeigen, dass die besten Ergebnisse bei einer höheren als der kritischen Pigment-Volumen-Konzentration erreicht werden.

Beispiele 12 bis 15

[0055] Die Beschichtungen der Beispiele 8 bis 11 wurden auf Stahlbleche aufgetragen und trocknen gelassen, wie es in Beispiel 1 beschrieben ist. Dann wurden die Bleche mit 0,2 g einer 5-Gew.-%igen Kaliumchloridlösung besprüht. Die Bleche wurden so getestet, wie es in Beispiel 1 beschrieben ist, außer dass kein Vergleich mit einem mit Wasser besprühten grundierten Blech vorgenommen wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3

Beispiel Nr.	Behandlung	Mechanische Eigenschaften der behandelten Beschichtungen		
		Doppelreibtest trocken/nass	Bleistifthärte	Haftung im Gitterschnitttest
12	8 + 5% Kaliumchlorid	100/50	5H	3
13	9 + 5% Kaliumchlorid	100/10	3H	3
14	10 + 5% Kaliumchlorid	»100/20-30	2H	2
15	11 + 5% Kaliumchlorid	»100/50	HB	0-1

Beispiele 16 bis 19

[0056] Das Verfahren von Beispiel 4 wurde wiederholt, wobei man verschiedene Konzentrationen der Kaliumsilicatlösung verwendete. Die Bleche wurden nach dem Trocknen getestet, und die Ergebnisse sind unten in Tabelle 4 gezeigt. Diese Ergebnisse zeigen, dass eine Stärkungswirkung auch dann erreicht wird, wenn man Kaliumsilicat bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% verwendet, wobei die Wirkung mit der Konzentration bis zu 4% zunimmt.

Tabelle 4

Beispiel Nr.	Kaliumsilicat- Konzentration	Mechanische Eigenschaften der behandelten Beschichtungen		
		Doppelreibtest trocken/nass	Bleistifthärte	Haftung im Gitterschnitttest
4	8 Gew.-%	»100/»100	5H	3-4
16	4 Gew.-%	»100/»100	5H	3-4
17	2 Gew.-%	»100/60	6H	3-4
18	1 Gew.-%	»100/40	2H	4
19	0,5 Gew.-%	100/20	HB	4

Beispiel 20

[0057] Um eine mehr praxisbezogene Anwendung der Filmstärkungslösung zu simulieren, wurde Beispiel 4 wiederholt, wobei das Kaliumsilicat nach nur 10 Minuten oder 30 Minuten Trocknen der Grundierung bei 20 °C aufgetragen wurde.

[0058] Die Trocknungszeit von 10 Minuten bei 20 °C war bei einigen Blechen ausreichend, um handtrocken zu werden, aber andere waren nicht teilweise feucht (d.h., sie hatten kein Oberflächenwasser, aber fühlten sich wenigstens über einen Teil des Bleches feucht an). Alle Bleche, die 30 Minuten lang bei 20 °C getrocknet wurden, waren handtrocken. Beim Testen, wie es in Beispiel 1 beschrieben ist, wurden merklich unterschiedliche Ergebnisse erhalten, je nachdem, ob das grundierte Blech handtrocken war, wenn das Kaliumsilicat aufgetragen wurde, wie unten in Tabelle 5 gezeigt ist.

Beispiel 21

[0059] Beispiel 20 wurde wiederholt, wobei die Grundierung jedoch bei 40 °C ohne zusätzliche Luftströmung getrocknet wurde. Es wurde beobachtet, dass die Grundierung in 3 oder 4 Minuten handtrocken wurde. Bleche, die 4 Minuten lang bei 40 °C getrocknet worden waren, wurden so getestet, wie es in Beispiel 1 beschrieben ist, und die Ergebnisse sind unten in Tabelle 5 enthalten.

Tabelle 5

Beispiel Nr.	Trocknungszeit und -temperatur	Erscheinungsbild nach Auftragen des Additivs	Doppelreibtest trocken/nass	Bleistift- härte	Haftung im Gitter- schnitttest
20	10 min bei 20 °C	teilweise feucht	13/4	2B	0
	10 min bei 20 °C	trocken	»100/»100	6H	3-4
	30 min bei 20 °C	völlig trocken	»100/»100	6H	3-4
21	4 min bei 40 °C	völlig trocken	»100/»100	3H	4

Beispiele 22 und 23

[0060] Eine Hybridgrundierung aus Kieselsäuresol und organischem Harz wurde aus den folgenden Bestandteilen hergestellt und auf Stahlbleche aufgetragen, wie es in Beispiel 1 beschrieben ist.

Komponente	Menge (Gew.-%)
Ludox SM Sol (30 Gew.-% Feststoffe)	19,8
Dow 94770 Styrol-Butadien-Latex (50% Feststoffe)	3,6
Wasser	23,0
Bentonitton-Thixotropiermittel	0,2
Satintone	8,1
Zink	45,5

[0061] Bleche wurden mit 0,2 g einer 8-Gew.-%igen Kaliumsilicatlösung (Beispiel 22) oder einer 5-Gew.-%igen wässrigen Aminosilanlösung (Beispiel 23) besprüht und trocknen gelassen und getestet, wie es in Beispiel 1 beschrieben ist. Die erhaltenen Ergebnisse sind unten in Tabelle 6 gezeigt:

Tabelle 6

Beispiel Nr.	Behandlung	Mechanische Eigenschaften		
		Doppelreibtest trocken/nass	Bleistifthärte	Haftung im Gitterschnitttest
(Vergleich)	unbehandelt	»100/20-60	B	4
22	8% Kaliumsilicat	»100/»100	6H	4
23	5% Aminosilan (A1110)	»100/>100	2H	5

Beispiele 24 bis 26

[0062] Um die Wirkung von verschiedenen Trocknungsbedingungen vor der Behandlung mit einer Filmstärkungslösung zu veranschaulichen, wurde das in Beispiel 1 beschriebene Fertigungsbeschichtungssystem auf ein Blech aufgetragen, wie es in Beispiel 1 beschrieben ist, und unter verschiedenen Trocknungsbedingungen (Temperatur, relative Feuchtigkeit, Luftströmung) mit 0,3 g einer 5%igen Lösung von Zinksulfat nachbehandelt. Die mechanischen Eigenschaften wurden einen Tag nach der Auftragung der Beschichtung gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 gezeigt.

Tabelle 7

Beispiel Nr.	Trocknungs- bedingungen	Gesamt- trocknungs- zeit (s)	Mechanische Eigenschaften		
			Doppelreibtest trocken/nass	Bleistifthärte	Haftung im Gitterschnitttest
24	20 °C/30% RF	1200	»100/50-100	6H	4
25	30 °C/30% RF/ 0,5 m/s	240	»100/»100	5H	4
26	Heizgebläse	130	»100/»100	6H	3

Beispiele 27 bis 31

[0063] Um die Wirkung einer schnellen Entwicklung der mechanischen Eigenschaften zu veranschaulichen, wurden mehrere Beschichtungszusammensetzungen hergestellt, die mit verschiedenen Lösungen nachbehandelt wurden.

Beispiel 27

[0064] Eine Grundierung mit einer Feststoffkonzentration von 28 Vol.-% wurde aus den folgenden Bestandteilen hergestellt. Die Grundierungsbeschichtung hatte eine Pigment-Volumen-Konzentration von 74,6%, das ist das 1,3fache der kritischen Pigment-Volumen-Konzentration ($\lambda = 1,3$).

Komponente	Gew.-%
Ludox® SM	27,3
Wasser	15,8
Bentonitton-Thixotropiermittel	0,2
Zinkstaub	48,2
Satintone	8,6

[0065] Eine Grundierung wurde hergestellt, indem man das Kieselsäuresol mit Wasser und Thixotropiermittel mischte, und das resultierende Bindemittel wurde unmittelbar vor der Auftragung auf den Stahl mit den Pigmenten gemischt, wie es bei Zinksilicat-Beschichtungen üblich ist. Die erhaltene Grundierungsbeschichtung wurde auf Stahlbleche einer Größe von 15 cm × 10 cm mit einer Trockenfilmdicke von 15–20 µm aufgetragen. Die Grundierung wurde bei 30 °C, 30% relativer Feuchtigkeit in einem Luftstrom von 0,5 m/s trocknen gelassen, und als sie handtrocken waren, wurden die Bleche on-line mit 0,3 g verschiedener Lösungen besprüht.

[0066] Die behandelte Beschichtung wurde bei 25 °C, 75% relativer Feuchtigkeit trocknen gelassen und 10 Minuten sowie 1 Stunde nach der Auftragung der verschiedenen Lösungen auf physikalische Eigenschaften getestet. Die Ergebnisse der Tests sind in Tabelle 8A und 8B gezeigt.

Tabelle 8A

Beispiel Nr.	Additiv und Konzentration	Mechanische Eigenschaften 10 Minuten nach der Behandlung		
		Doppelreibtest trocken/nass	Bleistifthärte	Haftung im Gitterschnitttest
27a	5% Zinksulfat	»100/27-45	3-4H	3
27b	2% Aluminiumsulfat	»100/50-100	2H	1
27c	5% TMOS (pH 2)	»100/45-70	H	1
27d	5% Aminosilan A1120	»100/19-31	HB	0

Tabelle 8B

Beispiel Nr.	Additiv und Konzentration	Mechanische Eigenschaften 1 Stunde nach der Behandlung		
		Doppelreibtest trocken/nass	Bleistifthärte	Haftung im Gitterschnitttest
27a	5% Zinksulfat	»100/»100	5H	4-5
27b	2% Aluminiumsulfat	»100/»100	4-5H	0-4
27c	5% TMOS (pH 2)	»100/»100	3H	1-2
27d	5% Aminosilan A1120	»100/30-50	H	0

Beispiel 28

[0067] Eine Grundierungsbeschichtung mit einer Feststoffkonzentration von 28 Vol.-% wurde aus den folgenden Bestandteilen hergestellt. Die Grundierung hatte eine Pigment-Volumen-Konzentration von 74,6%, das ist das 1,3fache der kritischen Pigment-Volumen-Konzentration ($\lambda = 1,3$).

Komponente	Gew.-%
Ludox® SM	22,0
XZ 94770	1,5
Wasser	19,1
Bentonitton-Thixotropiermittel	0,2
Zinkstaub	48,6
Satintone	8,6

[0068] Eine Grundierung wurde hergestellt, indem man das Kieselsäuresol mit Wasser und Thixotropiermittel mischte, und das resultierende Bindemittel wurde unmittelbar vor der Auftragung auf den Stahl mit den Pigmenten gemischt, wie es bei Zinksilicat-Beschichtungen üblich ist. Die erhaltene Grundierungsbeschichtung wurde auf Stahlbleche einer Größe von 15 cm × 10 cm mit einer Trockenfilmdicke von 15–20 µm aufgetragen. Die Grundierung wurde bei 30 °C, 30% relativer Feuchtigkeit in einem Luftstrom von 0,5 m/s trocknen gelassen, und als sie handtrocken waren, wurden die Bleche on-line mit 0,3 g verschiedener Lösungen besprüht.

[0069] Die behandelte Beschichtung wurde bei 25 °C, 75% relativer Feuchtigkeit trocknen gelassen und 10 Minuten sowie 1 Stunde nach der Auftragung der verschiedenen Lösungen auf physikalische Eigenschaften getestet. Die Ergebnisse der Tests sind in Tabelle 9A und 9B gezeigt.

Tabelle 9A

Beispiel Nr.	Additiv und Konzentration	Mechanische Eigenschaften 10 Minuten nach der Behandlung		
		Doppelreibtest trocken/nass	Bleistifthärte	Haftung im Gitterschnitttest
28a	5% Zinksulfat	»100/60-100	6H	4-5
28b	2% Aluminiumsulfat	»100/35-70	5H	3-4
28c	5% TMOS (pH 2)	»100/19-31	H	3
28d	5% Aminosilan A1120	»100/14-22	2H	2

Tabelle 9B

Beispiel Nr.	Additiv und Konzentration	Mechanische Eigenschaften 1 Stunde nach der Behandlung		
		Doppelreibtest trocken/nass	Bleistifthärte	Haftung im Gitterschnitttest
28a	5% Zinksulfat	»100/»100	6H	5
28b	2% Aluminiumsulfat	»100/»100	6H	3-4
28c	5% TMOS (pH 2)	»100/35-50	4H	3-4
28d	5% Aminosilan A1120	»100/35-40	3H	2-3

Beispiel 29

[0070] Eine Grundierungsbeschichtung mit einer Feststoffkonzentration von 28 Vol.-% wurde aus den folgenden Bestandteilen hergestellt. Die Grundierungsbeschichtung hatte eine Pigment-Volumen-Konzentration von 68,4%, das ist das 1,2fache der kritischen Pigment-Volumen-Konzentration ($\lambda = 1,2$).

Komponente	Gew.-%
Ludox® SM	27,6
XZ 94770	1,8
Wasser	15,1
Bentonitton-Thixotropiermittel	0,2
Zinkstaub	48,9
Satintone	6,4

[0071] Eine Grundierung wurde hergestellt, indem man das Kieselsäuresol mit Wasser und Thixotropiermittel mischte, und das resultierende Bindemittel wurde unmittelbar vor der Auftragung auf den Stahl mit den Pigmenten gemischt, wie es bei Zinksilicat-Beschichtungen üblich ist. Die erhaltene Grundierungsbeschichtung wurde auf Stahlbleche einer Größe von 15 cm × 10 cm mit einer Trockenfilmdicke von 15–20 µm aufgetragen. Die Grundierung wurde bei 30 °C, 30% relativer Feuchtigkeit in einem Luftstrom von 0,5 m/s trocknen gelassen, und als sie handtrocken waren, wurden die Bleche on-line mit 0,3 g verschiedener Lösungen besprüht.

[0072] Die behandelte Beschichtung wurde bei 25 °C, 75% relativer Feuchtigkeit trocknen gelassen und 10 Minuten sowie 1 Stunde nach der Auftragung der verschiedenen Lösungen auf physikalische Eigenschaften getestet. Die Ergebnisse der Tests sind in Tabelle 10A und 10B gezeigt.

Tabelle 10A

Beispiel Nr.	Additiv und Konzentration	Mechanische Eigenschaften 10 Minuten nach der Behandlung		
		Doppelreibtest trocken/nass	Bleistifthärte	Haftung im Gitterschnitttest
29a	5% Zinksulfat	»100/»100	6H	4-5
29b	2% Aluminiumsulfat	»100/»100	2-5H	1-2
29c	5% TMOS (pH 2)	»100/60-100	3H	3-4
29d	5% Aminosilan A1120	»100/35-60	H-2H	1-2

Tabelle 10B

Beispiel Nr.	Additiv und Konzentration	Mechanische Eigenschaften 1 Stunde nach der Behandlung		
		Doppelreibtest trocken/nass	Bleistifthärte	Haftung im Gitterschnitttest
29a	5% Zinksulfat	»100/»100	6H	4-5
29b	2% Aluminiumsulfat	»100/»100	2-5H	2-3
29c	5% TMOS (pH 2)	»100/»100	3H	3-4
29d	5% Aminosilan A1120	»100/>100	H-2H	1-2

Beispiel 30

[0073] Eine Grundierungsbeschichtung mit einer Feststoffkonzentration von 28 Vol.-% wurde aus den folgenden Bestandteilen hergestellt. Die Grundierungsbeschichtung hatte eine Pigment-Volumen-Konzentration von 71,5%, das ist das 1,4fache der kritischen Pigment-Volumen-Konzentration ($\lambda = 1,4$).

Komponente	Gew.-%
Ludox® SM	24,7
XZ 94770	1,6
Wasser	17,2
Bentonitton-Thixotropiermittel	0,2
Zinkstaub	48,7
Huber 90C	7,6

[0074] Eine Grundierung wurde hergestellt, indem man das Kieselsäuresol mit Wasser und Thixotropiermittel mischte, und das resultierende Bindemittel wurde unmittelbar vor der Auftragung auf den Stahl mit den Pigmenten gemischt, wie es bei Zinksilicat-Beschichtungen üblich ist. Die erhaltene Grundierungsbeschichtung

wurde auf Stahlbleche einer Größe von 15 cm × 10 cm mit einer Trockenfilmdicke von 15–20 µm aufgetragen. Die Grundierung wurde bei 30 °C, 30% relativer Feuchtigkeit in einem Luftstrom von 0,5 m/s trocknen gelassen, und als sie handtrocken waren, wurden die Bleche on-line mit 0,3 g verschiedener Lösungen besprüht.

[0075] Die behandelte Beschichtung wurde bei 25 °C, 75% relativer Feuchtigkeit trocknen gelassen und 10 Minuten sowie 1 Stunde nach der Auftragung der verschiedenen Lösungen auf physikalische Eigenschaften getestet. Die Ergebnisse der Tests sind in Tabelle 11A und 11B gezeigt.

Tabelle 11A

Beispiel Nr.	Additiv und Konzentration	Mechanische Eigenschaften 10 Minuten nach der Behandlung		
		Doppelreibtest trocken/nass	Bleistifthärte	Haftung im Gitterschnitttest
30a	5% Zinksulfat	»100/»100	3H	5
30b	2% Aluminiumsulfat	»100/»100	2-3H	4-5
30c	5% TMOS (pH 2)	»100/»100	4-6H	3-4
30d	5% Aminosilan A1120	»100/»100	2-4H	4

Tabelle 11B

Beispiel Nr.	Additiv und Konzentration	Mechanische Eigenschaften 1 Stunde nach der Behandlung		
		Doppelreibtest trocken/nass	Bleistifthärte	Haftung im Gitterschnitttest
30a	5% Zinksulfat	»100/»100	4-5H	5
30b	2% Aluminiumsulfat	»100/»100	6H	4-5
30c	5% TMOS (pH 2)	»100/»100	3H	3-4
30d	5% Aminosilan A1120	»100/>100	3H	3-4

Beispiel 31

[0076] Eine Grundierungsbeschichtung mit einer Feststoffkonzentration von 28 Vol.-% wurde aus den folgenden Bestandteilen hergestellt. Die Grundierungsbeschichtung hatte eine Pigment-Volumen-Konzentration von 76,0%, das ist das 1,4fache der kritischen Pigment-Volumen-Konzentration ($\lambda = 1,4$).

Komponente	Gew.-%
Ludox® SM	20,7
XZ 94770	1,3
Wasser	19,9
Bentonitton-Thixotropiermittel	0,2
Zinkstaub	48,3
Huber 90C	6,1
"Molywhite" Molybdat-Pigment	3,5

[0077] Eine Grundierung wurde hergestellt, indem man das Kieselsäuresol mit Wasser und Thixotropiermittel mischte, und das resultierende Bindemittel wurde unmittelbar vor der Auftragung auf den Stahl mit den Pigmenten gemischt, wie es bei Zinksilicat-Beschichtungen üblich ist. Die erhaltene Grundierungsbeschichtung wurde auf Stahlbleche einer Größe von 15 cm × 10 cm mit einer Trockenfilmdicke von 15–20 µm aufgetragen. Die Grundierung wurde bei 30 °C, 30% relativer Feuchtigkeit in einem Luftstrom von 0,5 m/s trocknen gelassen, und als sie handtrocken waren, wurden die Bleche on-line mit 0,3 g verschiedener Lösungen besprüht.

[0078] Die behandelte Beschichtung wurde bei 25 °C, 75% relativer Feuchtigkeit trocknen gelassen und 10 Minuten sowie 1 Stunde nach der Auftragung der verschiedenen Lösungen auf physikalische Eigenschaften getestet. Die Ergebnisse der Tests sind in Tabelle 12A und 12B gezeigt.

Tabelle 12A

Beispiel Nr.	Additiv und Konzentration	Mechanische Eigenschaften 10 Minuten nach der Behandlung		
		Doppelreibtest trocken/nass	Bleistifthärte	Haftung im Gitterschnitttest
31a	5% Zinksulfat	»100/30-70	4H	3-4
31b	2% Aluminiumsulfat	»100/30-60	2-3H	3
31c	5% TMOS (pH 2)	»100/60-75	2H	2
31d	5% Aminosilan A1120	»100/30-60	2H	1

Tabelle 12B

Beispiel Nr.	Additiv und Konzentration	Mechanische Eigenschaften 1 Stunde nach der Behandlung		
		Doppelreibtest trocken/nass	Bleistifthärte	Haftung im Gitterschnitttest
31a	5% Zinksulfat	»100/»100	6H	5
31b	2% Aluminiumsulfat	»100/»100	3H	4-5
31c	5% TMOS (pH 2)	»100/»100	5H	4
31d	5% Aminosilan A1120	»100/»100	4H	3

[0079] Um die Wirkung einer Nachbehandlung mit Filmstärkungslösung unter typischen Bedingungen der Fertigungsgrundierungsstraße zu veranschaulichen, wurde die Grundierung von Beispiel 1 auf Stahlbleche abgezogen und bei 30 °C/30% relativer Feuchtigkeit/0,5 m/s getrocknet. Als sie handtrocken waren, wurden die Bleche mit verschiedenen Lösungen besprüht und bei 20 °C/50% relativer Feuchtigkeit gelagert. Die mechanischen Eigenschaften wurden 1 Stunde sowie 1 Tag nach dem Besprühen mit den Lösungen gemessen. Die Ergebnisse als mechanische Eigenschaften sind in den Tabellen 13A (1 Stunde) und 13B (1 Tag) angegeben.

Tabelle 13A

Beispiel Nr.	Additiv und Konzentration	Mechanische Eigenschaften 1 Stunde nach der Behandlung		
		Doppelreibtest trocken/nass	Bleistifthärte	Haftung im Gitterschnitttest
32	5% Kaliumsilicat	»100/»100	5H	4
33	5% Aminosilan A1120	»100/75	2H	0
34	5% TMOS (pH 2)	»100/50	5H	2-3
35	5% TEOS (pH 2)	»100/50	2H	2
36	5% Zinksulfat	»100/40	5H	3-4
37	2,5% Aluminiumsulfat	»100/50	4H	1
38	2% Ammoniumsulfat	»100/»100	4H	2
39	5,8% Cer(IV)sulfat	»100/»100	7H	4
40	2% Aluminiumnitrat	»100/70	6H	0

Tabelle 13B

Beispiel Nr.	Additiv und Konzentration	Mechanische Eigenschaften 1 Tag nach der Behandlung		
		Doppelreibtest trocken/nass	Bleistifthärte	Haftung im Gitterschnitttest
32	5% Kaliumsilicat	»100/»100	8H	4
33	5% Aminosilan A1120	»100/»100	3H	1
34	5% TMOS (pH 2)	»100/»100	7H	3-4
35	5% TEOS (pH 2)	»100/»100	6H	2
36	5% Zinksulfat	»100/»100	5H	3-4
37	2,5% Aluminiumsulfat	»100/»100	6H	2
38	2% Ammoniumsulfat	»100/»100	6H	3
39	5,8% Cer(IV)sulfat	»100/»100	7H	4
40	2% Aluminiumnitrat	»100/»100	6H	1

[0080] Beschichtungen aus der in Beispiel 1 beschriebenen Zusammensetzung wurden durch HVLP-Sprühen auf strahlgereinigte Stahlbleche einer Größe von 15 cm × 10 cm aufgetragen und mit einer Filmstärkungslösung behandelt, sobald sie handtrocken waren. Nach 7 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur wurde die Grundierung mit einer Deckschicht aus 150 µm dft einer kommerziellen Epoxy-Amin-Antikorrosionsgrundierung versehen.

[0081] Nachdem man die Epoxy-Amin-Grundierung 7 Tage lang härten gelassen hatte, wurden die Bleche in Süßwasser von 40 °C und Meerwasser von 40 °C eingetaucht und nach 4 Monaten Eintauchen auf Blasenbildung untersucht. Kontroll/Vergleichsbeschichtungen, die eine kommerzielle Zinksilicat-Fertigungsgrundierung auf Lösungsmittelbasis (Beispiel 47) und eine wässrige Fertigungsgrundierung auf Zinksilicatbasis mit einem Alkalisilicat-Bindemittel, SiO₂/K₂O-Stoffmengenverhältnis 3,9:1 (Beispiel 48), umfassten, wurden ebenfalls getestet. Die Ergebnisse sind unten in Tabelle 14 gezeigt.

Tabelle 14

Beispiel Nr.	Additiv und Konzentration	Blasenbildung	
		40 °C Süßwasser	40 °C Meerwasser
41	0,3 g 5%iges Zinksulfat	+	+
42	0,9 g 5%iges Zinksulfat	+	+
43	0,3 g 2,5%iges Aluminiumsulfat	+	+
44	0,9 g 2,5%iges Aluminiumsulfat	+	+
45	0,3 g 5%iges A1120	+	+
46	0,3 g 5%iges TMOS (pH 2)	+	+
47*	(Fertigungsgrundierung auf Lösungsmittelbasis)	+	+
48*	(Fertigungsgrundierung auf Wasserbasis, SiO ₂ /K ₂ O- Stoffmengenverhältnis 3,9:1)	–	–

* Vergleichsbeispiel

+ keine Blasenbildung

– starke Blasenbildung

Patentansprüche

1. Verfahren zur Grundierung von Stahl, der geformt und mit einem Überzug versehen werden soll, wobei der Stahl bei dem Verfahren mit einer Grundierungsbeschichtung grundiert wird, die ein Siliciumoxid- oder Silicat-Bindemittel und Zinkpulver und/oder eine Zinklegierung umfasst, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Bindemittel ein wässriges Kieselsäuresol mit einem SiO₂/M₂O-Stoffmengenverhältnis, wobei M die Gesamtheit der Alkalimetall- und Ammoniumionen darstellt, von wenigstens 6:1 umfasst und dass die Grundierungsbeschichtung, nachdem sie soweit getrocknet ist, dass sie handtrocken ist, mit einer Filmstärkungslösung behandelt wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die handtrockene Grundierungsbeschichtung mit der Filmstärkungslösung besprüht wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel ein Kieselsäuresol mit einem SiO₂/M₂O-Stoffmengenverhältnis von wenigstens 25:1 ist.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Grundierungsbeschichtung weiterhin ein organisches Harz umfasst.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass kurz vor der Auftragung alle Komponenten der Beschichtungszusammensetzung hinzugefügt werden und gründlich gemischt wird.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die handtrockene Grundierungsbeschichtung mit einer Lösung eines Silicats oder Alkoxysilans behandelt wird.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung in einer Menge von 0,005 bis 0,2 Liter pro Quadratmeter der grundierten Oberfläche auf den handtrockenen grundierten Stahl aufgetragen wird.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die handtrockene Grundierungsbeschichtung mit einer wässrigen Lösung eines anorganischen Salzes mit einer Konzentration von wenigstens 0,01 M behandelt wird.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Grundierung des Stahls, das Trocknen der Grundierungsbeschichtung, bis sie handtrocken ist, und das Auftragen der Behandlungslösung nacheinander in einem kontinuierlichen Fertigungsprozess durchgeführt werden.
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Grundierungsbeschichtung bei einer Temperatur von 10 bis 60 °C in einem Gebläsestrom getrocknet wird.
11. Verwendung einer wässrigen Lösung eines anorganischen Salzes mit einer Konzentration von wenigstens 0,01 M als Sprühbehandlung für einen Stahl, der mit einer Grundierungsbeschichtung grundiert ist, die Zinkpulver und/oder eine Zinklegierung sowie ein wässriges Kieselsäuresol mit einem $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ -Stoffmengenverhältnis, wobei M die Gesamtheit der Alkalimetall- und Ammoniumionen darstellt, von wenigstens 6:1 umfasst.
12. Verwendung einer Silikat-, Alkoxysilan- oder Acyloxysilan-Lösung als Sprühbehandlung für einen Stahl, der mit einer Grundierungsbeschichtung grundiert ist, die Zinkpulver und/oder eine Zinklegierung sowie ein wässriges Kieselsäuresol mit einem $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ -Stoffmengenverhältnis, wobei M die Gesamtheit der Alkalimetall- und Ammoniumionen darstellt, von wenigstens 6:1 umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen