

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6502905号
(P6502905)

(45) 発行日 平成31年4月17日(2019.4.17)

(24) 登録日 平成31年3月29日(2019.3.29)

(51) Int.Cl.	F 1
B 3 2 B 15/04 (2006.01)	B 3 2 B 15/04 Z
C 0 9 D 5/08 (2006.01)	C 0 9 D 5/08
C 0 9 D 5/00 (2006.01)	C 0 9 D 5/00 D
C 0 9 D 1/00 (2006.01)	C 0 9 D 1/00
C 0 9 D 201/00 (2006.01)	C 0 9 D 201/00

請求項の数 12 外国語出願 (全 55 頁)

(21) 出願番号 特願2016-182721 (P2016-182721)
 (22) 出願日 平成28年9月20日(2016.9.20)
 (65) 公開番号 特開2017-71215 (P2017-71215A)
 (43) 公開日 平成29年4月13日(2017.4.13)
 審査請求日 平成28年11月29日(2016.11.29)
 (31) 優先権主張番号 15189174.4
 (32) 優先日 平成27年10月9日(2015.10.9)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 501241173
 エーヴァルト デルケン アーゲー
 ドイツ連邦共和国 デー-58313 ヘル
 デク ヴェッターシュトラッセ 58
 (74) 代理人 110000545
 特許業務法人大貫小竹国際特許事務所
 (72) 発明者 ロート マルセル
 ドイツ D-40589 デュッセルドル
 フ アム ネットスフェルト 21
 (72) 発明者 オヴィクザレク カイ
 ドイツ D-58313 ヘルデッケ ヴ
 ェッターシュトラッセ 55
 (72) 発明者 メルテンス ハイケ
 ドイツ D-58097 ハーゲン シャ
 ルンホルストシュトラッセ 18
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 腐食防止コーティング

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属基板(2)上に陰極高温腐食保護を生成するために、少なくとも2つの層を具備する高温腐食防止コーティングにおいて、

前記少なくとも2つの層が、

a) 陰極腐食防止コーティングの形の第1の層(3)であって、

前記第1の層(3)が、金属粒子を具備する無機ベースマトリクスに基づいて形成され、

前記金属粒子が、純亜鉛及び/若しくは亜鉛合金に基づいて形成され、且つ、

前記無機ベースマトリクスが、ケイ素酸化物、チタン酸化物及び/若しくはジルコニウム酸化物を具備するもの、及び

b) 酸素障壁コーティングの形の第2の層(4)であって、

前記第2の層(4)が、無機ベースマトリクスを具備し、

該無機ベースマトリクスがケイ素酸化物、チタン酸化物及び/若しくはジルコニウム酸化物を具備し、

前記第2の層(4)が、該第2の層(4)に基づいて45~80重量%の範囲内のアルミニウム粒子を具備し、前記第2の層(4)は、さらに他の金属粒子を具備することができるもの；

であることを特徴とするコーティング。

【請求項2】

前記コーティングが、0.5 ~ 200 μm の範囲内の層厚を有することを特徴とする請求項1記載のコーティング。

【請求項3】

前記第1の層(3)が、0.1 ~ 180 μm の範囲内の層厚を有することを特徴とする請求項1又は2記載のコーティング。

【請求項4】

前記第1の層(3)が、該第1の層に基づいて、60 ~ 95重量%の範囲内の金属粒子画分を有することを特徴とする請求項1 ~ 3のいずれか1つに記載のコーティング。

【請求項5】

前記亜鉛合金が、亜鉛 - ビスマス合金、亜鉛アルミニウム合金及び/若しくは亜鉛 - アルミニウム - マグネシウム合金から選択されることを特徴とする請求項1 ~ 4のいずれか1つに記載のコーティング。

10

【請求項6】

前記第1の層(3)が、小板形状金属粒子としての亜鉛薄膜を具備することを特徴とする請求項1 ~ 5のいずれか1つに記載のコーティング。

【請求項7】

前記第1の層(3)の無機ベースマトリクスが有機的に改質されることを特徴とする請求項1 ~ 6のいずれか1つに記載のコーティング。

【請求項8】

前記第2の層(4)が、0.1 ~ 50 μm の範囲内の層厚を有することを特徴とする請求項1 ~ 7のいずれか1つに記載のコーティング。

20

【請求項9】

前記無機ベースマトリクスが、有機的に改質されることを特徴とする請求項8記載のコーティング。

【請求項10】

前記無機ベースマトリクスが、該無機ベースマトリクスに基づいて、0.01 ~ 50重量%の範囲内の炭素含有量を有することを特徴とする請求項8又は9記載のコーティング。

【請求項11】

金属基板に、高温腐食コーティングを生成する方法において、
(A) 第1の方法段階において、腐食防止コーティング及び/若しくは陰極腐食防止層を生成するためのコーティング組成物が金属基板上に適用されて、陰極腐食防止層を与えること、

30

前記陰極腐食防止層が、金属粒子を具備する無機ベースマトリクスの基づいて形成されること、

前記金属粒子が、純亜鉛及び/若しくは亜鉛合金に基づいて形成されること、及び、
前記無機ベースマトリクスが、ケイ素酸化物、チタン酸化物及び/若しくはジルコニウム酸化物を具備すること、且つ、

(B) 第2の方法段階において、酸素障壁層を生成するための腐食防止コーティングが、基板に、特に陰極腐食防止層に適用されて、酸素障壁層を与えること、

40

前記酸素障壁層が、無機ベースマトリクスを具備すること、
前記無機ベースマトリクスが、ケイ素酸化物、チタン酸化物及び/若しくはジルコニウム酸化物によって形成されること、

前記酸素障壁層が、該酸素障壁層に基づいて45 ~ 80重量%の量のアルミニウム粒子を具備することを特徴とする方法。

【請求項12】

請求項1 ~ 10のいずれか1つに記載の腐食防止コーティング及び付加的に接着促進層を具備することを特徴とするコーティングされた基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、腐食防止、特に温度曝露中及び後における金属基板の腐食防止の技術分野に関する。

【0002】

特に、本発明は、コーティング、特に金属基板上に、陰極高温腐食保護を生成するための高温腐食防止コーティングに関する。

【0003】

さらに、本発明は、陰極腐食防止層を生成するための第1のコーティング組成物に関し、且つ、酸素障壁層を生成するための第2のコーティング組成物に関する。

【0004】

さらにまた、本発明は、金属基板上に高温腐食防止コーティングを生成する方法に関する。

【0005】

さらに、本発明は、腐食防止コーティングを具備するコーティングされた金属基板に関する。

【0006】

さらにまた、本発明は、陰極腐食防止コーティングの温度安定性を改善するための酸素障壁層の使用に関する。

【0007】

最後に、本発明は、陰極腐食防止コーティングの温度安定性を改善するためのコーティング組成物の使用に関する。

【背景技術】

【0008】

金属上の腐食の兆候は、産業の全ての分野にわたって観察され、機械、車両、工業プラント、さらには建物の寿命又は耐用年数が、使用される金属の腐食特性に、決定的に依存することから、非常に重要である。腐食は、金属部品を交換したり改装したりしなければならないこと、常に時間、材料及びコストを伴う作用であることを意味する。

【0009】

DIN EN ISO 8044によれば、腐食は、その金属の特性において変化を導き、且つ、その金属、その周囲、若しくは金属が使用されている技術システムの機能について著しく不利な効果を導く、金属とその環境との間の物理化学的相互作用である。一般的に、金属腐食は、金属酸化層の形成を伴う、付加的に電解質水溶液の存在における、特に酸素による金属酸化である電気化学的プロセスを具備する。

【0010】

腐食プロセスが、多くの場合、金属又は金属部材の寿命又は耐久年数を決定することから、金属の腐食感受性及び腐食速度を減少させる必要がある。腐食から金属を保護する1つの方法は、環境事象及びこれによる腐食から金属を防護することを目的とする - コーティング、例えば防護コーティングのような - 受動的システムを使用することである。別の方法は、防護のための金属部材が、 - 電気化学的プロセスが使用されている - 陰極の機能を果たし、且つ、これによって形成された金属若しくは金属イオンの酸化を迅速に減少させる能動的システムを使用することである。この陰極腐食防止は、一方で、外部電圧の印加によって得られる；しかしながら他方で、防護のための金属部材が、いわゆるより低い電気化学的標準電位を有するより卑な金属と電気的に接触することも可能である。前記2つの金属は、より卑な金属が、犠牲陽極として参照され且つ酸化される陽極であると同時に、そこで還元が実行されるより貴な金属が陰極である電気化学的システムを形成する。

【0011】

陰極腐食防止の1つの特別な形は、防護のための金属と比べてより卑である金属で、防護のための金属部品をコーティングすることである。金属、特に鋼板のコーティングの特に広い範囲の形は、亜鉛メッキのそれである。亜鉛メッキについて、鋼、特に鋼板は、通常、溶融亜鉛メッキとして知られるプロセスにおいて、溶融亜鉛の槽に浸漬させることに

10

20

30

40

50

よって成分亜鉛でコーティングされ、溶融亜鉛メッキ鋼 - H D G S のシートが製造されるものである。

【 0 0 1 2 】

さらに、亜鉛メッキの幅広い可能性は、鋼板又は鋼部材が、亜鉛イオンを有する電解液槽に外部電圧を印加することによって、亜鉛の層でコーティングされる電気亜鉛被覆若しくは電気亜鉛メッキである。

【 0 0 1 3 】

上述した両方のプロセスは、結果として均一で耐久性のある亜鉛被膜を生じ、金属部材の寿命を十分に延ばすことができるが、適用の所定の条件下では、一連の不利益点を示す。

10

【 0 0 1 4 】

高強度鋼の場合、被覆プロセスにおける水素の形成は、水素脆化の可能性による不利益点である可能性がある。コーティングのための複雑な形態又はバルク材料は、順に、例えば、凹んだ領域が亜鉛で満たされるか、微細な構造の表面形態が亜鉛で塞がれるので、不利益点なしに溶融亜鉛メッキを施すことができない。

【 0 0 1 5 】

さらに、純成分亜鉛のコーティングは、温度負荷下で満足のいく結果を示さない。これら満足のいかない結果は、一方で、約 4 2 0 の亜鉛の低い溶解温度により、他方で、前記溶解温度より低い良好な温度ですら大気酸素による酸化亜鉛への亜鉛の促進された酸化によるものである。

20

【 0 0 1 6 】

溶融亜鉛メッキ若しくは電気亜鉛メッキが施された金属部品の少なくともいくつかの不利益点を避けるために、亜鉛フレークコーティングと呼ばれるものが、実際によく使用される。亜鉛フレークコーティングは、亜鉛薄膜、いわゆる主に無機バインダーにおける薄片状亜鉛顔料を含む。バインダーと亜鉛薄膜との混合は、通常分散の形で、保護のために金属部品に適用され、それに続いて前記バインダーが架橋され、5 ~ 1 5 μ m の厚さを有する不浸透性で均質の層を生成するものである。バインダーマトリクスへの亜鉛粒子の埋め込みにもかかわらず、亜鉛フレークコーティングは、電気伝導性を示し、且つ、高いカソード防食を確保する；特に D I N E N I S O 9 2 2 7 によるスクライブマークの付いた塩水噴霧試験において、亜鉛フレークコーティングは、亜鉛メッキ若しくは電気亜鉛メッキが施された金属部品に対して十分に改善された腐食抵抗を示す。

30

【 0 0 1 7 】

亜鉛フレークコーティングは、通常、亜鉛薄膜が埋め込まれた二酸化ケイ素若しくは二酸化チタンの主に無機のマトリクスからなる。亜鉛フレークプライマーとも呼ばれる対応するコーティング組成物の形で基板に適用される代表的な亜鉛フレークコーティングは、例えば特許文献 1 (W O 2 0 0 7 / 1 3 0 8 3 8 A 2) に記載されている。

【 0 0 1 8 】

通常の状態下で、電気亜鉛メッキ、溶融亜鉛メッキ若しくは亜鉛フレークコーティングによって得られるコーティングは、腐食に対して高い防護レベルを提供する；しかしながら、上昇した温度で、亜鉛コーティング、特に亜鉛フレークコーティングによって生じた陰極腐食防止は、急激に減少するか、短い温度曝露の後ですら完全に損なわれる。例えば、亜鉛フレークプライマーで処理された鋼パネルは、数時間にわたる 2 0 0 での温度曝露、又は、3 0 0 での促進された温度曝露の後で、それに続く D I N E N I S O 9 2 2 7 によるスクライブマークの付いた塩水噴霧試験を受けると、もはや腐食防止を示さず、又は、少なくとも十分な腐食防止を示さず、二酸化亜鉛を形成するための亜鉛の酸化に起因して陰極保護を提供しないという事実を示している。

40

【 0 0 1 9 】

そのため、従来技術において、亜鉛コーティングの温度安定性を向上させるための試みは成されてなかった。例えば、いくつかの場合において、陰極腐食防止に関する不利益点なしに、それに続く熱成形操作の間、9 0 0 の温度までコーティングされた鋼部品の短

50

い加熱を可能にするために、実質的にほんのわずかなマンガンを含む亜鉛合金のコーティングが使用される。しかしながら、実質的に大量のマンガンの使用は、このプロセスを高価にする。さらにまた、この種の陰極腐食防止は、短期間の温度負荷に対してのみ抵抗力を有する。長期間にわたって、陰極腐食防止は、上昇した温度では維持されることができない。

【0020】

亜鉛含有コーティングの温度安定性は、最初に亜鉛層が鋼基板に適用され、それに続く熱処理によって、定義された鉄亜鉛合金が、基板の表面に得られる合金化溶融亜鉛メッキプロセスと呼ばれるものによって得られる。鉄亜鉛合金は、合金化純亜鉛コーティングよりも温度負荷及び機械的ストレスに対してあまり敏感でないが、それらは、急速に表面赤さびを示し、その後のコーティングの場合に、高価で手のかかる清掃を必要とする。赤さびに対する感性に関して、合金化溶融亜鉛メッキ鋼基板は、美的魅力の低い表面を有し、これによって、さらなるコーティングなしに、ビジュアル部門における適用がしばしば除外される。合金化溶融亜鉛メッキコーティングのさらなる不利益点は、鉄亜鉛合金の生成が、技術的及びエネルギーの立場から高価で不便である方法において、不活性ガスの雰囲気下で、実行されることであり、高温でのコーティングが、純亜鉛の場合よりも少ないにもかかわらず、腐食の増加傾向を示すものである。

10

【0021】

特許文献2 (DE 10 2012 005 806 A1) は、亜鉛粒子を具備する第1の層と、この層の上方でアルミニウムを具備する第2の層を有する2層コーティングシステムを記載する。2つの層は、バインダーとして、エポキシド改質アルコキシシランを含む。その目的は、最適な触媒の選択を介して、両層の同時の硬化を達成することであり、これによって、陰極腐食防止特性を有する良好に接着されたコーティングを生成すると言われている。しかしながら、このコーティングは、なお陰極腐食防止が劇的に減少若しくはだめになることなしに、短期間の約300の温度負荷にのみ耐えられる。

20

【0022】

それゆえに、従来技術において、相対的に長く継続する温度負荷及びそれに続くそのような温度負荷の場合においてすら、陰極腐食防止効果を維持する亜鉛コーティングに特に基づいた最適な能動的腐食防止に欠けている。この種の高温抵抗腐食防止コーティングは、例えば、温度曝露領域における内燃機関、排気システム及びネジシステム、エネルギー再生プラント又は産業用プラントに使用される金属部品の寿命又は耐用年数において、十分な向上を達成することができるであろう。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0023】

【特許文献1】WO 2007/130838 A2

【特許文献2】DE 10 2012 005 806 A1

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0024】

そのため、本発明の目的は、上記に概説され従来技術に関連して生じる問題点及び不利益点が少なくとも大きく回避されるか、少なくとも減少される高温腐食防止コーティングを提供することである。

40

【0025】

本発明のさらなる目的は、相対的に長く継続する温度負荷若しくは断続的な温度負荷の下で、高いレベルの腐食防止、特に陰極腐食防止を可能にするコーティングを提供することである。特にこの目的は、前記コーティングが、DIN EN ISO 9227によるスクライプマークが付いた塩水噴霧試験における温度曝露に続いて著しく良好な結果を提供することを確保することである。

【0026】

50

最後に、本発明のさらなる目的は、多様な応用のために汎用的に使用されると同時に、著しい高温腐食防止を可能にするコーティングを提供するものとして理解される。

【課題を解決するための手段】

【0027】

本発明の第1の様相によれば、本発明の主題は、請求項1による陰極高温腐食防止を生じるためにコーティング、特に高温腐食防止コーティングである；この発明のこの様相についてのさらなる利益的具体例は、関連する従属請求項の主題である。

【0028】

また、本発明の第2の様相によれば、本発明のさらなる主題は、陰極腐食防止コーティングを生成するためのコーティング組成物である。

10

【0029】

さらに、本発明の第3の様相によれば、本発明の更に別の主題は、酸素障壁コーティングを生成するためのコーティング組成物である。

【0030】

さらにまた、本発明の第4の様相によれば、本発明の別の主題は、請求項12による、金属基板上に高温腐食防止コーティングを生成するための方法である。

【0031】

また、本発明の第5の様相によれば、本発明によって提供されるものは、請求項13による、腐食防止コーティングを具備するコーティングされた基板である。

【0032】

20

本発明のさらなる主題は、請求項14による、陰極腐食防止コーティングの高温安定性を達成するための酸素障壁コーティングの使用である。

【0033】

最後に、本発明の更に別の主題は、請求項15による、陰極腐食防止コーティングの温度安定性を改善するための酸素障壁コーティング組成物の使用である。

【0034】

本発明の1つの様相についてだけ以下に引用された特徴、特色、見解及び具体例、且つ利益点等は、不必要な重複を避けるために、明確な言及の必要なしに、本発明の他の様相についてそのまま自明的に適用されることは、容易に理解されるであろう。

【0035】

30

さらに、以下に引用される値、数字及び範囲が、それぞれの値、数字及び範囲の列挙を制限するものとはみなされないこと；その技術分野における通常の知識を有する者は、特別な場合、若しくは特別な使用について、本発明の範囲から逸脱することなしに、引用された範囲及び列挙から離れることができることも、容易に理解されるであろう。

【0036】

さらに、下記に引用されたいずれかの値/パラメータの明細は、原則的に、標準化され、明確に引用された測定方法を使用して、又は、その技術分野における通常の知識を有する者にとってそれ自体身近な測定方法を使用して決定されたものである。

【0037】

さらに、全ての重量ベース若しくは容量ベースのパーセンテージは、合計100%をもたらすような方法において、その技術分野における通常の知識を有する者によって選択されるであろう；しかしながら、これは自明である。

40

【0038】

上記を条件として、本発明は、更に詳細に説明される。

【0039】

それゆえに、本発明の第1の様相によれば、本発明の主題は、金属基板上に陰極高温腐食防止を生成するためのコーティング、特に高温腐食防止コーティングであり、少なくとも2つの層を具備するものにおいて、前記コーティングが、

(a) 陰極腐食防止コーティングの形の第1の層、及び、

(b) さらなる腐食防止コーティングの形の、特に酸素障壁コーティングの形の第2の

50

層

を有する。

【0040】

それゆえに、本発明に関連して、陰極腐食防止層及び別の腐食防止層、特に陰極高温腐食防止を提供するための酸素障壁層を具備し、金属基板が、温度曝露の間だけでなく、同様に繰り返しの温度曝露の場合においてもそれを介して防護され、その陰極腐食効果を失うことのないコーティングを使用することが可能である。それにゆえに、本発明のコーティングは、相対的に長く継続する温度曝露の場合だけでなく、それに代わって、例えば自動車のエンジンに生じるような断続的な温度曝露の場合でも同様に、陰極腐食防止を可能にする。

10

【0041】

本発明の目的のための酸素障壁層は、気体、特に酸素による酸化から、金属、特に鉄及び/若しくは鋼を保護し、好ましくは高温で行われる腐食防止層若しくは腐食防止コーティングである。特に、基板、及び第1の陰極保護層の酸化のために要求される酸素の浸透は、さらにコーティングされない腐食防止コーティング、又は、例えばワニス若しくは塗装による別の方法でコーティングされた腐食防止コーティングと比較して、防止されるか、少なくとも十分に抑制されるものである。

【0042】

最適な酸素障壁コーティングは原則的に公知であり、通例、金属の加熱成形において、特に、例えば、プレス焼き入れ鋼と呼ばれるプレス硬化鋼の加工工程におけるような鋼の加熱成形において使用される。プレス硬化鋼の加工において、酸素障壁層を有する金属基板は、約950℃まで加熱され、圧力下で成形（形成）される。前記酸素障壁層は、いわゆる金属表面の酸化である金属表面のスケールの形成を防止し、そのため、スケール防止層若しくはスケール防止コーティングと呼ばれる。スケールの形成は、スケール層が、次のコーティングに備えて高価で不便なクリーニング工程を必要とすることから、金属基板のそれに続く処理若しくはその使用の妨げになる。スケール層の形成は、部品の寸法を変え、且つ、スケールの黒い、壊れやすい層は、部品の美的な表面品質に影響を与える。少なからず、スケール層の剥離は、機械的加工操作において汚染の形の問題を引き起こす可能性がある。

20

【0043】

本発明に関連して、優れた結果が、特に亜鉛ベースの通常の陰極腐食防止コーティングによって、且つそれに適用されたスケール防止コーティングによって、得られることが明らかである。これは、金属上の亜鉛コーティング、例えば電気亜鉛メッキ及び溶融亜鉛メッキされた鋼、且つ、特に鋼上の亜鉛フレークコーティングが、温度曝露で、急激にそれらの陰極腐食防止効果を失うことにおいて驚くべきことである。陰極腐食保護の喪失は、一方で、亜鉛の酸化、他方で、コーティングの亀裂及びコーティングの部分的な層間剥離の事例に起因する。特に、10µmの層厚で、DIN EN ISO 9227によるスクライプマークを使用する塩水噴霧試験における1000時間以上のスクライプマークで、通例赤さび抑制を示す亜鉛フレークコーティングは、低いレベルの陰極腐食防止のみを示すか、約300℃の温度曝露の後もはや陰極腐食防止を示さず、この欠点は、前記スクライプマーク及びその表面の両方に適用される。

30

40

【0044】

本発明の目的のために使用される少なくとも2層のコーティングは、本発明のコーティングを有する金属基板が、例えばDIN EN ISO 9227によるスクライプマークを使用する塩水噴霧試験における500℃以上の相対的に長期に継続した温度曝露の後も、著しい陰極腐食防止効果をまだ示すものである。

【0045】

これに関連して、特に驚くべき事実は、成分亜鉛の溶融温度以上の温度まで本発明によってコーティングされた基板の延長された若しくは繰り返しの加熱においてすら、本発明のコーティングの陰極腐食防止効果は、維持される。

50

【0046】

既に上述されたように、標準的な市販されている陰極腐食防止コーティング、同様に標準的な市販されている酸素障壁コーティング、特にスケール防止コーティングを使用すると、著しい結果を得ることが可能となる。特に互いに2つの層を微調整することは、さらに高温での陰極腐食防止を大幅に改善することができる。

【0047】

特に、500以上の温度でコーティングされた金属基板の相対的に長く継続した加熱の後も、陰極腐食防止が維持されることが、本発明に関連して出現するものである。それ故に、本発明のコーティングを有する基板は、陰極腐食防止が減少若しくは完全になくなることなしに、使用される純亜鉛若しくは亜鉛合金の溶融点以上である温度まで加熱することができるとのである。

10

【0048】

金属基板は、通例、アルミニウム及び鉄、好ましくは鉄から選択された少なくとも1つの金属を具備するものであるか、それらの合金からなるものである。本発明の好ましい具体例によれば、基板は鋼からなる。

【0049】

本発明に関して、第1の層は、第2の層と基板との間に設けられるという一般的な条件がある。

【0050】

特に良好な結果は、本発明に関して、第2の層が第1の層に直接適用される場合に、得られるものである。それゆえに、本発明のコーティングは、基板に対して、プライマー若しくは下塗り及び上塗りからなる2層コーティングとして適用されることが好ましい。変換層のような例えば接着促進層であるさらなる層が、前記コーティングと前記基板との間に設けられることが、ここで提供される。

20

【0051】

前記コーティングが基板に適用される厚みに関連する限り、厚みは広い範囲で変化可能である。しかしながら、特に良好な結果は、前記コーティングは、0.5~200µm、特に1~180µm、好ましくは2~150µm、より好ましくは3~120µm、非常に好ましくは4~100µmの範囲内の層厚を有する場合に、得られるものである。第1の層が、亜鉛フレークコーティングの形で基板に適用される場合、前記コーティングは、通例、1~30µm、特に2~20µm、好ましくは3~15µm、より好ましくは4~10µmの範囲の層厚を有するものである。したがって、特に亜鉛フレークコーティングが使用される場合、本発明のコーティングは、低い層厚だけを有し、基板上のそのような輪郭は、見え続け、それらの独自性及び限定を失わない。その上、本発明のコーティングは、汎用的に使用され、容易に再コーティング又はコーティングすることができるものである。

30

【0052】

既に上述したように、本発明のコーティングは、著しい腐食防止効果を所有する。通例、本発明に関して、少なくとも500時間、特に600時間、好ましくは800時間、より好ましくは900時間、非常に好ましくは1000時間の期間内で30日間にわたって、300の先温度曝露の後、DIN EN ISO 4628による評価でのDIN EN ISO 9227によるスクライプマークでの塩水噴霧試験において、コーティングを有する基板上に、スクライプマークで形成される赤さびがなく且つ/又は観察されるコーティングの剥離が提供されるものである。本発明の目的のために、DIN EN ISO 9227基準は、いわゆる09/2012、2012年9月からの標準のバージョンに常に関するものであり、DIN EN ISO 4628基準は、いわゆる09/2013、2013年3月からの標準のバージョンに常に関するものである。

40

【0053】

さらに、本発明に関して、500~3000時間、特に600~2500時間、好ましくは800~2000時間、より好ましくは900~1800時間、非常に好ましくは1

50

000～1500時間の期間内で、30時間にわたって、300 での先温度曝露の後、DIN EN ISO 4628による評価でのDIN EN ISO 9227によるスクライプマークでの塩水噴霧試験において、通例、コーティングを有する基板上に、赤さびがスクライプマークに形成されず且つ/又はコーティングの剥離が観察されない。

【0054】

一般的に、30日にわたる300 での先温度曝露の後、DIN EN ISO 4628による評価でのDIN EN ISO 9227によるスクライプマークでの塩水噴霧試験において、本発明のコーティングを有する基板は、付加的な酸素障壁層のない陰極腐食防止コーティングと比較して、2回のテスト期間、特に5回のテスト期間、好ましくは10回のテスト期間、より好ましくは20回のテスト期間の後でのみ、スクライプマーク

10

【0055】

本発明の1つの好ましい具体例によって、48時間にわたって450 での先温度曝露の後、DIN EN ISO 4628による評価でのDIN EN ISO 9227によるスクライプマークでの塩水噴霧試験において、少なくとも80時間、特に100時間、好ましくは150時間、より好ましくは200時間、非常に好ましくは250時間の期間内で、赤さびがスクライプマークに形成されず且つ/又はコーティングの剥離が観察されない。

【0056】

48時間にわたる450 での先温度曝露の後、DIN EN ISO 4628による評価でのDIN EN ISO 9227によるスクライプマークでの塩水噴霧試験において、コーティングを有する基板上に、80～1000時間、特に100～800時間、好ましくは150～600時間、より好ましくは200～500時間、非常に好ましくは250～350時間の期間内で、赤さびがスクライプマークに形成されず且つ/又はコーティングの剥離が観察されない。

20

【0057】

48時間にわたる450 での先温度曝露の後、DIN EN ISO 4628による評価でのDIN EN ISO 9227によるスクライプマークでの塩水噴霧試験において、本発明のコーティングを有する基板は、付加的な酸素障壁層のない陰極腐食防止コーティングと比較して、3回のテスト期間、特に5回のテスト期間、好ましくは10回のテスト期間、20回のテスト期間の後でのみスクライプマークでの赤さび形成を示す。

30

【0058】

それ故に、本発明に関連して、48時間にわたる500 での先温度曝露の後、DIN EN ISO 4628による評価でのDIN EN ISO 9227によるスクライプマークでの塩水噴霧試験において、少なくとも80時間、特に100時間、好ましくは150時間、より好ましくは200時間、非常に好ましくは250時間の期間内に、赤さびがスクライプマーク上に形成されず且つ/又はコーティングの剥離が観察されない。

【0059】

同様に、48時間にわたる500 での先温度曝露の後、DIN EN ISO 4628による評価でのDIN EN ISO 9227によるスクライプマークでの塩水噴霧試験において、コーティングを有する基板上に、80～1000時間、特に100～800時間、好ましくは150～500時間、より好ましくは200～450時間、非常に好ましくは250～350時間の期間内で、赤さびはスクライプマーク上に形成されず且つ/又はコーティングの剥離が観察されない。

40

【0060】

一般的に、本発明のコーティングを有する基板は、48時間にわたる500 での先温度曝露の後、DIN EN ISO 4628による評価でのDIN EN ISO 9227によるスクライプマークでの塩水噴霧試験において、2回のテスト期間、特に3回のテスト期間、好ましくは5回のテスト期間、より好ましくは10回のテスト期間、非常に好ましくは20回のテスト期間の後でのみ、付加的酸素障壁層なしの陰極腐食防止コーテ

50

ィングと比較して、スクライブマーク上の赤さびの形成を示す。

【0061】

それゆえに、本発明のコーティングは、事実、使用される犠牲金属、特に亜鉛及び適当な亜鉛合金の熔融温度以上にある温度で及び/若しくは温度曝露の後、陰極腐食防止を可能にする。これは、特に、ベース犠牲金属が、高温時に、増加し且つ急速な腐食に晒されるので、非常に驚くべきことである。

【0062】

特に、この結果は、本発明に関連して好ましく使用される亜鉛フレークシステムに関して特に驚くべきことである。理論的に拘束されることなしに、亜鉛フレークシステムの温度曝露の後の改善された腐食防止は、亜鉛含有コーティングシステムにおいて、通例、主に無機ベースの不活性バインダーが、一方で、亜鉛粒子が熔融の間それらの形状を維持するか、少なくとも1つだけの亜鉛島がバインダー内に存在し、他方で、亜鉛が付加的に酸素障壁層との組合せにおいてバインダーによって酸素に対して保護されることを確保するという事実に貢献することができるものである。

10

【0063】

一般的に、本発明のコーティングの第1の層は、0.1~180 μ m、特に0.5~150 μ m、好ましくは1~140 μ m、より好ましくは2~110 μ m、非常に好ましくは2~90 μ mの範囲内の層厚を有する。もし第1の層が、基板に対して亜鉛フレークコーティングの形で適用する場合、第1の層は、通例、0.1~25 μ m、特に1~15 μ m、好ましくは2~10 μ m、より好ましくは4~8 μ mの層厚を有するものである。

20

【0064】

本発明に関連して、前記第1の層は、亜鉛、アルミニウム、マグネシウム、ビスマス、スズ、ニッケル及びマンガン、並びにそれらの混合物及び合金の群から選択される少なくとも1つの金属を具備することが、通例、提供されるものである。前記第1の層の金属は、亜鉛、アルミニウム又はマンガン並びにそれらの混合物及び合金を具備することが好ましい。陰極腐食防止を可能にするために、使用される金属は、基板材料よりも低い電気化学的標準電位を有しなければならないか、前記基板が、不動態化、特に自己不動態化の結果として、コーティングの金属が酸化されるような方法で、酸化から保護されなければならない。基板に関して、上述された金属は、基板の代わりに腐食するいわゆる犠牲金属、又は、犠牲電極を形成する。

30

【0065】

良好な結果は、第1の層が亜鉛及び/若しくは亜鉛合金を具備する場合に、得られる。亜鉛及び亜鉛合金は、経済的に有利な条件下で、最も効果的な腐食防止、特に高温腐食防止を確保する。

【0066】

さらに、本発明に関連して、その周囲に面するコーティング表面が、少なくとも実質的に鉄、特に鉄亜鉛合金を含んでいないことが好ましい。本発明の目的のために好んで使用される前記陰極腐食防止層は、鉄亜鉛合金、特に合金化熔融亜鉛メッキコーティングでないことが好ましい。

【0067】

さて、第1の層の形成に関して、単独若しくは複数の金属が、多様な用法において、基板に適用される。しかしながら、本発明に関して、特に良好な結果は、第1の層が、電解若しくは熔融亜鉛メッキによって適用される亜鉛層に基づいて形成される場合に、得られるものである。

40

【0068】

熔融亜鉛メッキの場合、処理される基板が、液体亜鉛の槽に浸漬されてその後冷却され、基板上に薄い亜鉛コーティングを残す。電気亜鉛メッキとも呼ばれる電解亜鉛メッキについて、コーティングされる基板は、亜鉛イオンを含む電解液槽に浸漬される。陰極として働く金属基板への外部電圧の印加は、金属基板に、亜鉛の均一な層を沈着させる。熔融亜鉛メッキ及び電気亜鉛メッキ若しくは電解亜鉛メッキの両方は、能動的な陰極腐食防止

50

を有する亜鉛コーティング鋼基板の製造において通例処理される。

【0069】

最適な結果は、本発明に関連して、第1の層が、金属粒子、特に金属抗腐食顔料を具備するマトリクスに基づいて形成される場合に、得られるものである。これに関連して、少なくともいくつかの金属粒子が亜鉛及び/若しくは亜鉛合金を含む場合に、特に適切であることが証明されている。本発明の目的のためのマトリクスは、金属粒子の囲み且つ完全に湿らせる硬化したバインダーである。本発明の目的のためのマトリクスは、好ましくは付加的に有機的に改質された二酸化ケイ素、二酸化チタン及び二酸化ジルコニウムに基づいて形成された付加的に小さい有機画分を有する無機システム、又は、無機-有機ハイブリッド材料を具備する。

10

【0070】

第1の層における金属粒子の量に関して、それは、もちろん広い範囲で変化可能である。しかしながら、本発明の目的のために、特に良好な結果は、前記第1の層が、第1の層に基づいて、少なくとも50重量%、特に少なくとも60重量%、好ましくは少なくとも70重量%の金属粒子を具備する場合に、得られるものである。

【0071】

同様に、特に良好な結果は、前記第1の層が、第1の層に基づいて、50~95重量%、特に60~95重量%、好ましくは70~90重量%の範囲内の金属粒子画分を具備する場合に、得られるものである。

【0072】

組成物、若しくはそれらの化学的組成物における金属粒子の画分が、陰極腐食防止効果の生成に重要であるだけでなく、同様の粒子の形態が、達成される腐食防止に重要な影響を有することが明らかになった。

20

【0073】

通例、第1の層は、小板形状及び/若しくは粒状、特に球状の金属粒子を具備する。第1の層が、小板形状金属粒子の場合が好ましい。従来技術の言語内において、小板形状金属粒子は、フレーク又は薄層とも呼ばれている。小板形状金属粒子は、以下に厚さとして参照される1つの空間的方向における十分に低い範囲を有する；他の2つの空間的方向における範囲は、以下に径として参照される。粒状金属粒子は、不規則な形状の金属粒子であるのに対して、球状金属粒子は、ほぼ球形状を有する。球状金属粒子の使用は、粒状金属粒子の使用にわたって好ましいものである。

30

【0074】

本発明によって使用される金属粒子の大きさは、他の条件によって広い範囲で同様に变化することができる。しかしながら、特に良好な結果は、小板形状金属粒子が、50~1000µm、特に60~750µm、好ましくは80~600µm、より好ましくは100~500µmの厚さを有する場合に、得られるものである。

【0075】

前記小板形状金属粒子が、1~25µm、特に2~20µm、好ましくは5~18µm、より好ましくは5~15µmの径を有することが提供される。

【0076】

さらに、本発明に関して、粒状、特に球状金属粒子が、500nm~20µm、特に500nm~10µm、好ましくは500nm~5µmの範囲内の粒径を有する場合が、好ましいものである。上述したサイズの金属粒子で、著しい腐食防止コーティングが、正確な定量的調和と共に得られるものである。

40

【0077】

一般的に、金属粒子は、純亜鉛及び/若しくは亜鉛合金に基づいて形成される。本発明に関連して好ましく使用される亜鉛合金について、亜鉛合金は、亜鉛-ピスマス合金、亜鉛-アルミニウム合金、及び/若しくは、亜鉛-アルミニウム-マグネシウム合金、特に亜鉛-アルミニウム合金及び/若しくは亜鉛-アルミニウム-マグネシウム合金、好ましくは、亜鉛-アルミニウム-マグネシウム合金からなる群から選択されるものである。

50

【0078】

本発明の好ましい具体例によれば、第1の層は、特に純亜鉛及び/若しくは上述した亜鉛合金に基づく小板形状金属粒子としての亜鉛薄層を具備するものである。

【0079】

特に良好な結果は、亜鉛 - アルミニウム - マグネシウム合金に基づいた小板形状金属粒子によって得られることが明らかになり、マグネシウムが、特に通例、迅速な腐食を起こすことは驚くべきことである。しかしながら、驚くべきことに、亜鉛 - アルミニウム - マグネシウム合金に基づく小板形状金属粒子を具備する腐食防止コーティングによって、十分に改善された腐食保護が達成される。亜鉛 - アルミニウム - マグネシウム合金に基づく小板形状金属粒子を有するコーティングシステムは、付加的な酸素障壁層がない場合ですら、温度曝露の下ですら、従来の亜鉛フレークシステムに対して、十分に改善された腐食防止特性を示すものである。しかしながら、酸素障壁層は、複数の要因によってこれらのシステムの温度安定性を向上させるものである。

10

【0080】

本発明に関連して、第1の層が、亜鉛フレークコーティングに基づいて形成されることを提供することができる。本発明の目的のために、特に亜鉛フレークコーティングで、特に高温曝露下において、特に良好な腐食防止効果が達成される。

【0081】

さらに、第1の層が、第1の層に基づいて、0.5 ~ 10重量%、特に1 ~ 8重量%、好ましくは1 ~ 5重量%の量で少なくとも1つのフィラーを具備することを提供することができる。

20

【0082】

使用することができるフィラーは、ほとんどの場合、適用条件下で不活性及び安定した粒子状物質、特に無機鉱物、ガラス、セラミック物質、及び金属である。しかしながら、特に良好な結果は、前記フィラーが、金属、特にAl、Sn、Ni、Mn、Bi、W又はステンレス鋼並びにそれらの混合物及び合金から選択され、好ましくはAl、より好ましくはアルミニウムフレークである場合に、得られることが明らかになった。

【0083】

良好な結果は、前記フィラーが、窒化ホウ素、炭化タングステン及びガラスからなる群から選択される場合に、等しく得られるものである。前記フィラーは、金属フィラーに代えて、若しくは金属フィラーと共に使用されるものである。

30

【0084】

本発明の好ましい具体例によれば、第1の層が得られるコーティング組成物は、超高固体組成物と呼ばれるものであり、いわゆる100重量%、特に95重量% ~ 100重量%の固体画分を有するコーティング組成物である。超高固体組成物は、該組成物に基づいて5重量%までの溶媒画分を有することができる。この溶媒画分は、普通粘度を調整するため、前記コーティング組成物の適用性を改善するための手助けをする。コーティングは、超高固体組成物から得られる場合、別の好ましい範囲が、金属粒子の量のために選択されなければならない。

【0085】

本発明のコーティングの第1の層が、95重量% ~ 100重量%の固体画分を有するコーティング組成物から得られる場合、第1の層が、第1の層に基づいて、少なくとも35重量%、特に少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも70重量%、より好ましくは少なくとも80重量%の金属粒子を具備することが適切であることが証明された。

40

【0086】

同様に、この具体例によれば、第1の層は、第1の層に基づいて、35 ~ 95重量%、特に50 ~ 95重量%、好ましくは70 ~ 90重量%、80 ~ 90重量%の範囲内の金属粒子の画分を有することができるものである。

【0087】

特に良好な結果は、この具体例において、第1の層が、第1の層に基づいて、35 ~ 9

50

5重量%、特に50～90重量%、好ましくは70～90重量%、より好ましくは80～90重量%の量の粒状、特に球状、金属粒子を具備する場合に、得られるものである。ここで、金属粒子が、亜鉛若しくは亜鉛合金、好ましくは成分亜鉛に基づいて形成された場合、適切であると証明された。特に良好な結果は、この具体例によれば、粒状若しくは球状金属粒子が亜鉛ダストに基づいて形成される場合に、得られるものである。

【0088】

さらに、この具体例によれば、第1の層は、第1の層に基づいて、0.1～50重量%、特に0.2～25重量%、好ましくは0.3～10重量%、より好ましくは0.5～5重量%の量で、小板形状金属粒子を具備することを提供することができるものである。特に良好な結果は、これに関連して、小板形状金属粒子が、亜鉛若しくは亜鉛合金、好ましくは成分亜鉛に基づいて形成される場合に、得られるものである。最適な亜鉛合金は、特に亜鉛フレークプライマーのための上述した合金である。

10

【0089】

それ故に、95～100重量%の固体含有量を有するコーティング組成物が使用される場合、溶媒ベース若しくは水ベースのコーティング組成物と比較して、球状金属粒子を使用することが好ましい。球状金属粒子が、小板形状金属粒子の場合よりも、コーティング組成物の粘度があまり増加させないので、これは、特に、その目的が、例えば噴霧適用によって適用される低粘度のコーティング組成物を得ることである場合に、そうである。

【0090】

上記に観察したように、本発明のコーティングの第1の層は、無機ベースマトリクスを有することができるものである。これに関連して、前記無機ベースマトリクスは、有機的に改質され、いわゆる有機ラジカルを含む且つ/又は無機フレームワークに接着される有機官能基を含む場合に、利益的であることが証明された。この効果は、第1の層に向上した柔軟性を含み、これによって、全体としてのコーティングにおいて、例えば、コーティングの剥離、且つ/又は、基板からの離脱、又は、コーティングにおけるクラックの形成を防止するものである。

20

【0091】

通例、第1の層の無機ベースマトリクスは、無機酸化物、特にケイ素、チタン及び/若しくはジルコニウムの酸化物、好ましくは二酸化ケイ素及び/若しくは二酸化チタンを具備するか、少なくとも実質的に上述した酸化物からなる。上述した無機酸化物は、無機ベースマトリクスの骨格を形成し、且つ、前記無機ベースマトリクスは、該当する酸化物の混合物及び/若しくは共縮合物から構成されることも可能である。

30

【0092】

通例、第1の層の無機ベースマトリクスは、シラン、ポリシラン、シラン加水分解物、ポリシロキサン、シリコネート、チタネート、ポリチタネート、ジルコネート及びそれらの混合物から、無機若しくは有機基の縮合反応及び/若しくは有機基の重合反応、特に無機基の縮合反応によって、得られるものである。ここで、特に良好な結果は、有機ベースマトリクスが、シラン、シラン加水分解物、ポリシロキサン、チタネート、ポリチタネート及びそれらの混合物から得られる場合に、達成される。

【0093】

これらの縮合及び/若しくは重合反応は、温度的に、又は、電磁放射によって誘起される。これに関連して、縮合及び/若しくは重合の為に必要な全ての反応物質若しくは触媒が、すぐに使えるコーティング組成物内に既に存在していることが可能である。これに代わって、化学的反応の開始のためのそれぞれの反応物質及び/若しくは触媒が、コーティング組成物での基板のコーティングの直前又は直後までに付加されないことが可能であり、又は、例えば、大気中の水分のように、コーティング組成物に拡散することが可能である。

40

【0094】

本発明に関連する重合反応は、無機マトリクスを形成するそれぞれの分子及び/若しくは粒子の架橋を生じる官能性有機基の反応に関連する。重合反応は、例えば、アクリレー

50

ト、ビニル基又はエポキシドのようなオレフィンを介して実行されることができる。本発明に関連する縮合反応は、それぞれの分子及び/若しくは粒子間で、水の脱離によって、結合が形成される2つ以上の分子及び/若しくは粒子の反応である。有機基の縮合反応の例は、エステル化又はアミド化である。無機基の縮合反応の例は、チタネート及び/若しくはアルコキシシラン並びにジルコネートの加水分解から由来し、且つ、高分子無機酸化物、特に二酸化ケイ素、二酸化チタン及び酸化ジルコニウムの形成を生じる無機酸化誘導体の反応である。無機化合物、特に二酸化ケイ素、二酸化チタン及び/若しくは酸化ジルコニウムの高い画分は、ここで、温度曝露に対する抵抗力を有する特に耐性コーティングを生じると共に、有機基の所定の画分は、コーティングに所望の柔軟性を与えるために必要である。純粋無機ベースコーティングは、非常の脆く、実質的な機械的負荷が発生したときに損傷され、陰極腐食防止の減少又は損失を生じる。

10

【0095】

さて、前記第1の層の無機ベースマトリクスの量に関して、それは、もちろん広い範囲で変化することが可能である。しかしながら、特に良好な結果は、第1の層が、第1の層に基づいて、5~45重量%、特に5~40重量%、好ましくは10~30重量%、より好ましくは10~20重量%の量で、無機ベースマトリクスを具備する場合に、得られるものである。

【0096】

本発明の好ましい具体例によれば、無機ベースマトリクスは、有機ラジカルによって改質される。これに関連して、有機ラジカルは、アルキル、アリル及びオレフィンラジカル並びにそれらの混合物及び反応生成物から選択される場合に適切であることが証明された。

20

【0097】

本発明の更に好ましい具体例によれば、前記有機ラジカルは、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルラジカル、特に $C_1 \sim C_5$ アルキルラジカル、好ましくは $C_1 \sim C_3$ アルキルラジカル、より好ましくは C_1 及び/若しくは C_2 アルキルラジカルである。

【0098】

同様に、前記有機ラジカルは、 $C_6 \sim C_{20}$ アリルラジカル、特に $C_6 \sim C_{15}$ アリルラジカル、好ましくは $C_6 \sim C_{10}$ アリルラジカルであることが好ましい。

【0099】

さらにまた、前記有機ラジカルは、 $C_2 \sim C_{10}$ オレフィンラジカル、特に $C_2 \sim C_8$ オレフィンラジカル、好ましくは $C_2 \sim C_5$ オレフィンラジカル、より好ましくは $C_2 \sim C_3$ オレフィンラジカル、非常に好ましくはビニルラジカルであることを提供することができる。上述された有機基について、同時に柔軟性を有する特に耐性のある無機ベースマトリクスを得られることが可能となるものである。前記有機ラジカルが、メチル及び/若しくはエチルラジカル且つ/又はビニルラジカルである場合が、特に好ましいものである。

30

【0100】

本発明に関連して、さらに、有機ラジカルが、付加的に、特にアルコール、エーテル、チオール、アミン、アルデヒド、ケトン、エステル、アミド、ウレタン及び/若しくはカルボン酸、好ましくは、アルコール、アミン及び/若しくはカルボン酸から選択された極性化学基を有することを提供することができる。

40

【0101】

本発明のコーティングの第1の層は、通例、室温又は高温時に架橋する溶媒含有及び/若しくは水ベースコーティング組成物によって、得られる。この架橋は、コーティング組成物に存在する化学成分によって、又は、-特に溶媒ベースシステムの場合-大気中の水分への曝露によって実行される。

【0102】

しかしながら、さらに、-既に上述したように-本発明のコーティングの第1の層が、95~100重量%の固体画分を有するコーティング組成物から、いわゆる超高固体コー

50

ティング組成物と呼ばれるものから、取得されることも可能である。もし本発明のコーティングの第1の層が、95～100重量%の固体画分を有するコーティング組成物によって得られるならば、前記第1の層は、第1の層に基づいて、通例、5～65重量%、特に5～50重量%、好ましくは10～30重量%、より好ましくは10～20重量%の量で、無機ベースマトリクスを具備するものである。一般的に、組成物に基づいて95～100重量%の固体画分を有するコーティング組成物は、大気中の水分への曝露において架橋されるものである。

【0103】

さて、本発明のコーティングの第2の層に関して、それは、酸素障壁コーティングの形で形成されることが好ましい。

10

【0104】

一般的に、本発明のコーティングの第2の層は、0.1～50 μm 、特に0.5～40 μm 、好ましくは0.7～30 μm 、より好ましくは1～10 μm 、非常に好ましくは1～5 μm 、特に好ましくは1～3 μm の範囲内の層厚を有する。

【0105】

本発明のコーティングの第2の層、特に酸素障壁コーティングは、複数の材料から構成されることが可能である。これによって、例えば、前記第2の層が、金属だけからなる酸素障壁コーティング、特に溶融アルミメッキによって適用されるアルミニウム層であることが可能となる。

【0106】

20

本発明に関連して、本発明のコーティングの第2の層が、無機ベースマトリクス、特に硬化バインダー若しくは硬化バインダーシステムを具備することを提供することができる。本発明に関連して、前記第2の層が、第2の層に基づいて、50～100重量%、特に60～100重量%、好ましくは65～95重量%、より好ましくは70～85重量%の量で無機ベースマトリクスを具備する場合に、適当であることが見いだされた。本発明のコーティングの第2の層は、全体的に若しくはほとんど全体的に無機ベースマトリクス、いわゆる一連の若しくは架橋されたバインダーからなり、それによって、クリアコートその他位置で存在することが可能となるものである。

【0107】

一般的に、第2の層の無機ベースマトリクスは、無機酸化物、特にケイ素、チタン、及び/若しくはジルコニウムの酸化物によって、好ましくは二酸化ケイ素及び/若しくは二酸化チタン、より好ましくは二酸化ケイ素によって形成される。これに関連して、例えば、混合酸化物、及び/若しくは、同じようにケイ素 - 、チタン - 及びジルコニウム含有前駆物質の共縮合物の共同使用が提供される。しかしながら、無機酸化物が、少量の二酸化チタンを付加的に含む二酸化ケイ素であることが好ましい。

30

【0108】

本発明の好ましい具体例によれば、前記無機ベースマトリクスは、付加的に改質される。無機ベースマトリクスの有機改質は、結果として、順に、第2の層の柔軟性の向上、より良い酸素障壁層、及びこれによるコーティングの剥離若しくは層間剥離、並びにコーティング内のクラッキングを防止する。

40

【0109】

本発明に関連して、特に良好な結果は、バインダーが、有機ラジカル、特にアルキル、アリル及びオレフィンラジカル及びそれらの混合物並びに反応生成物から選択される有機ラジカルによって改質される場合に、得られるものである。これに関連して、有機ラジカルが、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキルラジカル、特に $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ アルキルラジカル、好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ アルキルラジカル、より好ましくは C_1 及び/若しくは C_2 アルキルラジカルであることが提供される。

【0110】

同様に、前記有機ラジカルは、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリルラジカル、特に $\text{C}_6 \sim \text{C}_{15}$ アリルラジカル、好ましくは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリルラジカルであることを提供することができる。

50

【 0 1 1 1 】

さらに、前記有機ラジカルが、 $C_2 \sim C_{10}$ オレフィンラジカル、特に $C_2 \sim C_8$ オレフィンラジカル、好ましくは $C_2 \sim C_5$ オレフィンラジカル、より好ましくは C_2 及び/若しくは C_3 オレフィンラジカル、非常の好ましくはビニルラジカルであることが可能である。

【 0 1 1 2 】

特に良好な結果は、前記有機ラジカルが、メチル及び/若しくはエチルラジカル並びにメチルフェニルラジカルから選択される場合に、本発明に関連して得られるものである。

【 0 1 1 3 】

一般的に、第2の層の無機ベースマトリクスは、シラン、ポリシラン、シラン加水分解物、ポリシロキサン、シリコネート、シリケート、チタネート、ポリチタネート、ジルコネート及びアルミニウム二水素フォスフェイト、特にシラン、シラン加水分解物及びポリシロキサン、及びそらの混合物から取得可能である。二酸化ケイ素に基づく無機ベースマトリクスは、特に、高温時でガスに対する高い不透過性を示すと同時に、コーティングの良好な柔軟性を示すものである。

10

【 0 1 1 4 】

第2の層の無機ベースマトリクスは、第1の層の無機ベースマトリクスのように、有機及び無機基の重合反応及び縮合反応によって得られることができるものである。

【 0 1 1 5 】

本発明の1つの好ましい具体例によれば、第2の層の無機ベースマトリクスは、無機基の縮合反応によって得られる。そのため、第2の層の無機ベースマトリクスは、例えば、対応するアルコキシ化合物の加水分解によって、得られる無機水酸化物の縮合反応によって生成されることが好ましい。この方法において、特に耐性のあるコーティングが得られ、それは高温時の耐酸化性でもある。高温時、有機基を介するコーティング組成物のそれぞれの分子及び/若しくは粒子の架橋において、炭素鎖の少なくとも部分的な酸化が観察され、コーティングの腐食防止効果において低下を生じるものである。

20

【 0 1 1 6 】

さらに、本発明に関連して、第2の層の無機ベースマトリクスが、無機ベースマトリクスに基づいて、50重量%以下、特に40重量%以下、好ましくは35重量%以下、より好ましくは30重量%以下の炭素含有量を有する場合に、得られるものである。

30

【 0 1 1 7 】

また、前記第2の層の無機ベースマトリクスが、無機ベースマトリクスに基づいて、0.01~50重量%、特に0.05~40重量%、好ましくは0.1~35重量%、より好ましくは0.1~30重量%の範囲内の炭素含有量を有することも好ましい。

【 0 1 1 8 】

あまりに高いカーボン画分、特に相対的に長い鎖の炭素ラジカルが、高温時で、有機成分の酸化を生じ、コーティングの構造及びこれによる腐食防止効果を弱めることが明らかになったが、無機ベースマトリクスにおける所定のカーボン画分は、-既に上記に観察されたように-前記コーティングに、必要な柔軟性を与えるために利益的であり且つ必要とされるものである。

40

【 0 1 1 9 】

良好な機械的特性を有する完全に炭素を含まないマトリクスは、第2の層のためのコーティング組成物のバインダーが、ポリシロキサン、特に水ガラス、好ましくはナトリウム及び/若しくはカリウム水ガラス、又は、アルミニウム二水素フォスフェイトから選択される場合に、得ることが可能である。

【 0 1 2 0 】

第2の層の無機ベースマトリクスは、-第1の層のように-溶媒ベース若しくは水ベースのコーティング組成物から、又は、コーティング組成物に基づいて、95~100重量%の固体含有量を有する超高固体コーティング組成物から、取得可能である。

【 0 1 2 1 】

50

すでに明らかにされたように、本発明のコーティングの第2の層は、金属粒子なしに、いわゆるクリアコートで形成されることも可能であり、これによって、従来技術において使用される腐食防止コーティングにおいて十分な改善である高温での腐食防止を達成する。前記第2の層は、不活性セラミック若しくはガラスペース粒子、特にフレークを有することも可能である。しかしながら、第2の層が金属粒子を具備する場合、陰極腐食防止の温度安定性において更に十分な改善を達成することができるものである。

【0122】

本発明に関連して、第2の層が、金属粒子を具備することは利益的である。この場合、第2の層が、第2の層に基づいて、少なくとも5重量%、特に少なくとも10重量%、好ましくは少なくとも15重量%の金属粒子を具備することが提供されるものである。

10

【0123】

前記第2の層が、第2の層に基づいて、5~50重量%、特に10~40重量%、好ましくは15~30重量%の範囲内の金属粒子の画分を有することが好ましい。

【0124】

特に良好な結果は、前記第2の層が、第2の層に基づいて、35~95重量%、特に45~80重量%、好ましくは55~70重量%の範囲内の金属粒子の画分を具備する場合に、得られることができるものである。

【0125】

本発明のコーティングの第2の層が、金属粒子を具備する場合、これら金属粒子は、通例、亜鉛、アルミニウム及び/若しくはマグネシウム並びにそれらの合金に基づいて形成される。ここで、金属粒子が、アルミニウム粒子であることが特に好ましい。

20

【0126】

前記第2の層が、小板形状及び/若しくは粒状金属粒子、特に球状金属粒子、好ましくは小板形状金属粒子を具備するという規定を同様に設けることができる。小板形状金属粒子、特にアルミニウムフレークが、著しい酸素障壁を構成し、子温ですら、陰極腐食防止層の酸化を効果的に防止することは明らかとなった。

【0127】

これに関連して、小板形状金属粒子が、10~1000nm、特に25~750nm、好ましくは40~600nm、より好ましくは50~500nmの厚さを有することが適当であることが見いだされた。

30

【0128】

前記小板形状金属粒子が、50nm~25 μ m、特に100nm~20 μ m、好ましくは250nm~15 μ m、より好ましくは500nm~10 μ m、非常に好ましくは1~8 μ m、特に好ましくは3~5 μ mの直径を有することが、同様に好ましいものである。

【0129】

さて、使用される金属粒子の大きさに関連して、それは、広い範囲で変化可能である。しかしながら、特に良好な結果は、50~1000nm、特に60~750nm、好ましくは80~600nm、より好ましくは100~500nmの厚さを有する場合に得られるものである。

【0130】

同様に、前記小板形状金属粒子が、1 μ m~25 μ m、特に2 μ m~20 μ m、好ましくは5~18 μ m、より好ましくは5~15 μ mの直径を有する場合に、利益的である。

40

【0131】

本発明のコーティングの第2の層が、粒状及び/若しくは球状金属粒子を具備する場合、これらの粒子は、通例、50nm~10 μ m、特に500nm~5 μ m、好ましくは500nm~3 μ mの範囲内の直径を有する。

【0132】

前記第2の層が、さらなる粒子、特にフィラーを具備することが提供される。第2の層がフィラーを具備する場合、その量は、広い範囲で変化可能である。しかしながら、第2の層が、第2の層に基づいて、0.5~10重量%、特に1~8重量%、好ましくは2~

50

5重量%の量でフィラーを具備することが適当であることが見いだされた。

【0133】

これに関連するフィラーは、温度安定性且つ酸素安定性並びに不活性であるべきであり、それらは、コーティングの他の構成成分、基板若しくは環境、特に大気中の酸素と適用条件下で反応するべきでないことを意味する。良好な結果は、フィラーが、炭化タングステン、窒化ホウ素、ガラス粒子、リン化鉄、二酸化ジルコニウム、ステンレス鋼及びそれらの混合物から選択される場合に得られるものである。

【0134】

本発明の第2の様相によって、本発明によって提供されるものは、温度曝露の後の強化された腐食防止を有する陰極腐食防止コーティングを生成するためのコーティング組成物であり、

(a) 少なくとも1つのマトリクス形成物、

(b) 金属粒子、及び

(c) 付加的に、添加剤及び補助剤

を具備する。

【0135】

ここで、本発明に関連して、マトリクス形成物は、金属粒子と付加的に添加剤及び補助剤とを具備し且つ固くと共に、架橋及び/若しくは硬化で、金属粒子及び付加的に補助剤が埋め込まれる固体マトリクスを形成するバインダーを意味する。陰極腐食防止コーティングを生成するためのコーティング組成物の硬化及び/若しくは架橋において、マトリクス形性物は、本発明のコーティングの第1の層の無機ベースマトリクスを形成することが好ましい。

【0136】

本発明の目的のために、マトリクス形成物は、好ましくは無機ベースマトリクスの一部を形成するコーティング組成物の全ての構成成分及び/若しくは化合物を包含する必要がある。ここで、特に、本発明に関連して、本出願人は、例えばテトラブチルチタネートのようなシランベースシステム及び/若しくはポリシロキサンベースシステムのための典型的な架橋剤が、それ自体、硬化及び/若しくは架橋されたバインダーの且つ/又は無機ベースマトリクスの原則的な構成成分である可能性があることを発見したので、バインダーと架橋剤との間に区別はない。それ故に、前記マトリクス形成物は、所望の架橋及び/若しくは硬化回数で、最大均質性のコーティングの存在の基準によって選択される。

【0137】

結果として、主な要因は、前記マトリクスの一部に、所望の硬化及び架橋特性を設定するために、お互いに互換性のある反応比率を有するマトリクス形成物を選択することである。

【0138】

本発明のコーティング組成物は、通例、分散の形で存在する。本発明の目的の為の分散は、特に分散媒体の連続相、及び、分散媒体に微細に且つ均質に分布される分散物質の非連続相の少なくとも2つの相の混合物、特に均質混合物である。

【0139】

これに関連して、前記組成物が、有機溶媒及び/若しくは水を具備し、且つ、前記組成物が、該組成物に基づいて、95~100重量%の固体含有量を有することを提供することができる。

【0140】

前記コーティング組成物が有機溶媒及び/若しくは水を具備する場合、前記コーティング組成物は、該組成物に基づいて0.5~60重量%、特に1~50重量%、好ましくは2~40重量%、より好ましくは5~30重量%の量で、それらを具備するものである。

【0141】

使用可能な有機溶媒は、全ての最適な有機溶媒である。特に最適なものは、芳香族及び脂肪族炭化水素並びに極性有機溶媒であり、例えばアセトン、アルコール、特にC₁~C

10

20

30

40

50

20 アルコール、好ましくはC₂ ~ C₁₀ アルコール、より好ましくはC₂ ~ C₈ アルコールであり、ニトリル若しくはニトロ混合物であり、特にニトロプロパンである。

【0142】

コーティング組成物は、該組成物に基づいて、少なくとも30重量%、特に少なくとも40重量%、好ましくは少なくとも45重量%、より好ましくは少なくとも50重量%の金属粒子を、具備するものである。

【0143】

同様に、前記コーティング組成物が、該組成物に基づいて、35 ~ 95重量%、特に40 ~ 80重量%、好ましくは45 ~ 70重量%、より好ましくは50 ~ 60重量%の範囲内の金属粒子画分を有する場合は、好ましい。

【0144】

さらに、本発明に関連して、良好な結果は、少なくともいくつかの金属粒子が、亜鉛及び/若しくは亜鉛合金を具備する場合に、得られるものである。

【0145】

本発明の1つの好ましい具体例によれば、前記コーティング組成物は、小板形状及び/若しくは粒状、特に小板形状の金属粒子を具備する場合に得られるものである。

【0146】

さて、使用される金属粒子の大きさに関して、それは、広い範囲で変化可能である。しかしながら、特に良好な結果は、50 ~ 1000 nm、特に60 ~ 750 nm、好ましくは80 ~ 600 nm、より好ましくは100 ~ 500 nmの厚さを有する場合に、得られるものである。

【0147】

同様に、前記小板形状金属粒子が、1 ~ 25 μm、特に2 ~ 20 μm、好ましくは5 ~ 18 μm、より好ましくは5 ~ 15 μmの直径を有する場合に、利点を有する。

【0148】

本発明のコーティング組成物が、粒状金属粒子、特に球状金属粒子を具備する場合、本発明に関連して、粒状、特に球状金属粒子が、500 nm ~ 20 μm、特に500 nm ~ 10 μm、好ましくは500 nm ~ 5 μmの範囲内の粒子径を有する場合は、好ましいものである。

【0149】

さらに、前記組成物が、少なくとも1つのフィラー、特に不活性フィラーを、該組成物に基づいて、0.1 ~ 10重量%、特に0.5 ~ 8重量%、好ましくは0.5 ~ 5重量%の量で、具備することを提供することができる。特にコーティング組成物において使用されるものは、本発明のコーティングの第1の層について上記に引用されたフィラーである。

【0150】

さて、前記無機ベースマトリクスを生成するためのマトリクス形成物に関して、それは、通例、シラン、ポリシラン、シラン加水分解物、ポリシロキサン、シリコネート、ポリシリケート、チタネート、ポリチタネート及びジルコネート、特にシラン、シラン加水分解物、ポリシロキサン、チタネート及びポリチタネート、及びそれらの混合物から選択される。

【0151】

さらに、本発明の目的のために、前記マトリクス形成物が、有機的に改質される場合は、好ましいものである。

【0152】

本発明に関連して、マトリクス形成物が、有機及び/若しくは無機基の縮合反応を介して架橋及び/若しくは硬化することを提供することができる。また、前記マトリクス形成物が、有機基の重合反応を介して架橋及び/若しくは硬化することを提供することができる。しかしながら、本発明に関連して、前記マトリクス形成物が、上述したように特に無機基の縮合反応を介して架橋及び/若しくは硬化する場合は、好ましい。

10

20

30

40

50

【0153】

特に良好な結果は、本発明に関連して、前記マトリクス形成物が、有機ラジカルで、少なくとも部分的に改質される場合に得られるものである。これに関して、前記有機ラジカルが、アルキル、アリル及びオレフィンラジカルから選択される場合に、適当であることが証明された。

【0154】

前記マトリクス形成物が、アルキルラジカルを含む場合、それらは、通例、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルラジカル、特に $C_1 \sim C_5$ アルキルラジカル、好ましくは $C_1 \sim C_3$ アルキルラジカル、より好ましくは C_1 及び/若しくは C_2 アルキルラジカルから選択されるものである。

10

【0155】

前記マトリクス形成物が、アリルラジカルを含む場合、それらは、通例、 $C_6 \sim C_{20}$ アリルラジカル、特に $C_6 \sim C_{15}$ アリルラジカル、好ましくは $C_6 \sim C_{10}$ アリルラジカルから選択されるものである。

【0156】

前記マトリクス形成物が、オレフィンラジカルを含む場合、それらは、通例、 $C_2 \sim C_{10}$ オレフィンラジカル、特に $C_2 \sim C_8$ オレフィンラジカル、好ましくは $C_2 \sim C_5$ オレフィンラジカル、より好ましくは C_2 及び/若しくは C_3 オレフィンラジカル、非常に好ましくはビニルラジカルから選択されるものである。

20

【0157】

特に良好な結果は、本発明に関連して、マトリクス形成物が、メチル及び/若しくはエチルラジカル且つ/又はビニルラジカルを具備する場合に、得られるものである。

【0158】

さらに、本発明に関連して、前記有機ラジカルが、付加的に、特に水酸基、エーテル、チオール、アミン、アルデヒド、ケトン及び/若しくはカルボン酸、好ましくは水酸基、エーテル、アミン及び/若しくはカルボン酸から選択された極性化学基を有することを提供することができる。

【0159】

本発明の1つの好ましい具体例によれば、前記マトリクス形成物は、一般化学式 I のシランから選択される。

30



ここで、

R = アルキル、特に $C_1 \sim C_5$ アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_3$ アルキル、より好ましくは C_1 及び/若しくは C_2 アルキル；

アリル、特に $C_6 \sim C_{20}$ アリル、好ましくは $C_6 \sim C_{15}$ アリル、より好ましくは $C_6 \sim C_{10}$ アリル；

オレフィン、特に末端オレフィン、好ましくは $C_2 \sim C_{10}$ オレフィン、より好ましくは $C_2 \sim C_8$ オレフィン、非常に好ましくは $C_2 \sim C_5$ オレフィン、特に好ましくは C_2 及び/若しくは C_3 オレフィン、より特に好ましくはビニルを有するもの；

アミン、特に $C_2 \sim C_{10}$ アミン、好ましくは $C_2 \sim C_8$ アミン、より好ましくは $C_2 \sim C_5$ アミン、非常に好ましくは C_2 及び/若しくは C_3 アミン；

40

カルボン酸、特に $C_2 \sim C_{10}$ カルボン酸、好ましくは $C_2 \sim C_8$ カルボン酸、より好ましくは $C_2 \sim C_5$ カルボン酸、非常に好ましくは C_2 及び/若しくは C_3 カルボン酸；

アルコール、特に $C_2 \sim C_{10}$ アルコール、好ましくは $C_2 \sim C_8$ アルコール、より好ましくは $C_2 \sim C_5$ アルコール、非常に好ましくは C_2 及び/若しくは C_3 アルコール；

X = ハロゲン化物、特に塩化物及び/若しくは臭化物；

アルコキシ、特に $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、特に好ましくは C_1 及び/若しくは C_2 アルコキシ；且つ

50

$n = 1 - 4$, 好ましくは 2 又は 3
である。

【 0 1 6 0 】

これに関連して、前記マトリクス形成物が、一般化学式 (I a) のシランから選択されることが適切であることが見いだされた。



ここで、

R = $C_1 \sim C_3$ アルキル、特に C_1 及び / 若しくは C_2 アルキル ;
 $C_6 \sim C_{15}$ アリル、特に $C_6 \sim C_{10}$ アリル ;
 C_2 及び / 若しくは C_3 オレフィン、特にビニル ;

10

X = アルコキシ、特に $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、非常に好ましくは C_1 及び / 若しくは C_2 アルコキシ ; 且つ

$n = 2$ 又は 3
である。

【 0 1 6 1 】

特に良好な結果は、本発明の関連して、前記マトリクス形成物が、アルキルシラン、特にトリアルコキシアルキルシラン、ジアルコキシジアルキルシラン、及び / 若しくはアルコキシトリアルキルシランから、且つ / 又は、ビニルシラン、特にトリアルコキシビニルシラン、ジアルコキシジビニルシラン及び / 若しくはアルコキシトリビニルシランから選択される場合に、得られるものである。これは、一般化学式 I 及び I a によるシランの特別な真実である。

20

【 0 1 6 2 】

同様に、前記マトリクス形成物が、シラン加水分解物、ポリシロキサン、特にアルキルポリシロキサン、好ましくは $C_1 \sim C_3$ アルキルポリシロキサン及び / 若しくは $C_1 \sim C_3$ アルコキシアルキルポリシロキサンから、且つ / 又は、ビニルポリシロキサンから、且つ、ポリチタネートから、選択される場合が、好ましいものである。これに関して、特に良好な結果は、前記マトリクス形成物が、 $200 \sim 200,000$ g / mol、特に $500 \sim 150,000$ g / mol、好ましくは $1,000 \sim 100,000$ g / mol、より好ましくは $2,000 \sim 75,000$ g / mol、非常に好ましくは $5,000 \sim 50,000$ g / mol の範囲内の重量平均分子量 M_w を有する場合に、得られるものである。

30

【 0 1 6 3 】

さらに、本発明に関連して、良好な結果は、一般化学式 II のチタネートから選択される場合に、得られるものである。



ここで、

X = ハロゲン化物、特に塩化物及び / 若しくは臭化物 ;
アルコキシ、特に $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、より好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、
である。

40

【 0 1 6 4 】

これに関して、前記マトリクス形成物が、一般化学式 II a のチタネートから選択される場合に適当であることが証明された。



ここで、

X = アルコキシ、特に $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、より好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、
である。

50

【0165】

さらに、同様に、これに関連して、前記マトリクス形成物が、一般化学式 I I I のジルコネートから選択されることが可能である。



ここで、

X = ハロゲン化物、特に塩化物及び/若しくは臭化物；

アルコキシ、特に C₁ ~ C₈ アルコキシ、好ましくは C₁ ~ C₆ アルコキシ、より好ましくは C₁ ~ C₄ アルコキシ、
である。

【0166】

特に良好な結果は、前記マトリクス形成物が、一般化学式 I I I a のジルコネートから選択される場合に、得られるものである。

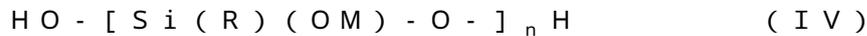


ここで、

X = アルコキシ、特に C₁ ~ C₈ アルコキシ、好ましくは C₁ ~ C₆ アルコキシ、より好ましくは C₁ ~ C₄ アルコキシ、
である。

【0167】

さらに、本発明の関連して、マトリクス形成物として、シリコネートを使用することが可能である。この場合、特に良好な結果は、一般化学式 I V のシリコネートが使用される場合に、得られるものである。



ここで、

n = 1 ~ 6、特に 1 ~ 3、好ましくは 1；

R = C₁ ~ C₁₀ アルキル及び/若しくは C₆ ~ C₁₅ アリル、
特に C₁ ~ C₈ アルキル及び/若しくは C₆ ~ C₁₂ アリル、
好ましくは C₁ ~ C₆ アルキル及び/若しくは C₆ ~ C₁₀ アリル、
より好ましくは C₁ ~ C₄ アルキル、
非常に好ましくは C₁ ~ C₃ アルキル；

M = 一価の金属、

特に、アルカリ金属、好ましくはナトリウム若しくはカリウム、
である。

【0168】

これに関して、シリコネートは、ナトリウム・メチルシリコネート、カリウム・メチルシリコネート、ナトリウム・プロピルシリコネート及びカリウム・プロピルシリコネートから選択されることが適当であると証明された。

【0169】

さらに、前記マトリクス形成物が、二酸化ケイ素、特にシリカ、二酸化チタン及び/若しくは酸化ジルコニウムから選択されることが可能である。前記コーティング組成物が、マトリクス形成物として、二酸化ケイ素、二酸化チタン及び/若しくは酸化ジルコニウムを具備する場合、それらは、通例、コーティング組成物中に粒子の形で、ほんの少量、特にコーティング組成物に基づいて、0.1 ~ 10 重量%、好ましくは 0.2 ~ 5 重量%、より好ましくは 0.5 ~ 2 重量%の量で、存在するものである。

【0170】

本発明の関連して、特に良好な結果は、コーティング組成物が、少なくとも2つの異なるマトリクス形成物、特に2つの反応性マトリクス形成物を具備する場合に、得られるものである。それ故に、本発明の目的のための反応性マトリクス形成物は、反応性官能化学基を有するマトリクス形成物である。これらは、例えば、加水分解性基若しくは重合性基

10

20

30

40

50

であることが可能である。官能化学基は、架橋の条件下で、他のマトリクス形成物の分子若しくはマトリクス形成物粒子と反応が起こることを可能にしなければならない。

【0171】

それぞれのマトリクス形成物の反応性は、均一な架橋が実行され、金属粒子及び他の添加剤の均質な取り込みを可能にするように、選択されるものである。

【0172】

特に良好な結果は、本発明に関連して、前記コーティング組成物が、ケイ素化合物に基づく少なくとも1つのマトリクス形成物と、チタン化合物に基づく1つのマトリクス形成物とを具備する場合に、得られるものである。

【0173】

通例、前記コーティング組成物は、該組成物に基づいて、1~45重量%、特に2~40重量%、好ましくは5~30重量%、より好ましくは5~20重量%の量で、前記マトリクス形成物を具備する。

【0174】

前記組成物が、少なくとも1つの有機ポリマー、特に不活性ポリマー、好ましくは有機ポリマーを具備することを提供することができる。

【0175】

前記組成物が、有機ポリマーを具備する場合、それは、組成物に基づいて0.1~10重量%、特に0.2~5重量%、好ましくは0.5~1重量%の量で、前記ポリマーを具備するものである。

【0176】

ここで、特に良好な結果は、前記有機ポリマーが、ポリテトラフルオロエテン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、好ましくはポリフッ化ビニリデンから選択される場合に、得られるものである。

【0177】

さて、本発明のコーティング組成物の粘度に関して、それは広い範囲で変化可能である。しかしながら、前記組成物が、1~50,000 mPa s、特に2~10,000 mPa s、好ましくは5~1,000 mPa s、より好ましくは5~500 mPa s、非常に好ましくは10~100 mPa sの範囲内の、20 で、ブルックフィールド法による動的粘度を有することが適当であることが見出された。

【0178】

さらに、本発明の目的のために、前記コーティング組成物が、さらなる添加剤及び/若しくは補助剤を具備することを提供することができる。陰極腐食防止層を生成するための本発明のコーティング組成物が、他の添加剤及び/若しくは補助剤を具備する場合、それらは、通例、レオロジー添加剤、防腐剤、安定剤、酸及び/若しくは塩基、界面活性剤、脱泡成分、塗膜形成剤、ワックス、活性生体含有物、pH安定剤及びpH改質剤の群から選択されるものである。

【0179】

本発明に関連して、前記組成物が、高温で及び/若しくは照射によって、特に高温で架橋及び/若しくは硬化されることを提供することができる。前記組成物が架橋及び/若しくは硬化する温度に関して、それらは広い範囲で変化可能である。それにもかかわらず、前記組成物が、30~350、好ましくは50~300、より好ましくは100~250、非常に好ましくは100~200の範囲内の温度で架橋及び/若しくは硬化することが適当であると証明された。通例、前記組成物、特にマトリクス形成物が、1分~2時間、特に2分~1時間、好ましくは3~30分、より好ましくは4~20分、非常に好ましくは5~15分の時間内で、架橋及び/若しくは硬化するものである。高温時に、本発明の前記コーティング組成物は、非常に短い時間で硬化し、非常に高い処理能力は、例えば工業製品において可能である。

【0180】

本発明のさらなる具体例によれば、前記組成物、特に前記マトリクス形成物は、室温で

10

20

30

40

50

架橋及び/若しくは硬化するものである。室温で硬化するシステムは、それらの大きさの都合上、工業プラント及び/若しくは鉄骨構造の部品のような加熱及び/若しくは照射されることができない基板に著しく最適である。本発明のコーティング及びコーティング組成物が、これに関して、特に存在する設備及び建築物における腐食防止を更新するために最適である。

【0181】

前記組成物及び/若しくは前記マトリクス形成物が、室温で架橋及び/若しくは硬化する場合、1分～2時間、特に2分～1時間、好ましくは3～45分、より好ましくは5～30分の時間で、架橋及び/若しくは硬化するものである。

【0182】

室温で架橋する組成物、特にマトリクス形成物の場合、架橋が大気中水分によって開始されることを提供することができるものである。

【0183】

本発明の1つの特別な具体例によれば、前記コーティング組成物は、該組成物に基づいて、95～100重量%の固体画分を有するものである。この具体例によれば、本発明のコーティング組成物は、溶媒なし及び/若しくは水なし、又は、少しの溶媒及び/若しくは少しの水の超高固体コーティング組成物の形である。組成物に基づいて95～100重量%の固体画分を有する本発明のコーティング組成物は、室温で、及び/若しくは大気中水分への曝露で硬化する。溶媒の完全な欠如は、一方で環境保護及び他方でその法令義務の観点から好ましいものである。

【0184】

通例、組成物に基づいて95～100重量%の固体画分を有する本発明のコーティング組成物は、液体の形であり、完全硬化及び/若しくは架橋を受ける。それ故に、それは、水ベース及び溶媒ベースのシステムのように、特にスプレー適用によって加工される。その粘度の点について、それは溶媒ベース及び水ベースシステムに対応する。超高固体コーティング組成物の特に最適なマトリクス形成物は、特に上述した重量平均分子量 M_w を有する、アルキルポリシロキサン樹脂、特にアルコキシアルキルシロキサン樹脂である。

【0185】

陰極腐食防止層を生成するための本発明のコーティング組成物が、該組成物に基づいて95～100重量%の固体画分を有するコーティング組成物の形である場合に、特に良好な結果は、前記組成物が、該組成物に基づいて、少なくとも35重量%、特に少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも70重量%、より好ましくは少なくとも80重量%の金属粒子を具備する時に得られるものである。

【0186】

前記組成物が、該組成物に基づいて、35～95重量%、特に50～95重量%、好ましくは70～90重量%、より好ましくは80～90重量%の範囲内の金属粒子の画分を有することが同様に最適であることが証明された。

【0187】

この特別な具体例によれば、前記組成物が、粒状、特に球状の金属粒子を、コーティング組成物に基づいて35～95重量%、特に50～90重量%、好ましくは70～90重量%、より好ましくは80～90重量%で、具備するものである。これに関して、金属粒子が亜鉛若しくは亜鉛合金、好ましくは成分亜鉛に基づいて形成される場合が好ましい。

【0188】

さらに、この具体例にしたがって、前記コーティング組成物が、小板形状金属粒子、特に亜鉛薄膜を、該組成物に基づいて、0.1～50重量%、特に0.2～25重量%、好ましくは0.3～10重量%、より好ましくは0.5～5重量%の量で、具備することができるものである。これに関して、小板形状金属粒子が、亜鉛若しくは亜鉛合金、好ましくは成分亜鉛に基づいて形成される場合が利益的であることが証明された。

【0189】

さらに、この具体例によれば、前記組成物が、前記マトリクス形成物を、該組成物に基づいて、5～65重量%、特に5～50重量%、好ましくは10～30重量%、より好ましくは10～20重量%の量で、具備することを提供することができるものである。

【0190】

陰極腐食防止コーティングを生成するための本発明のコーティング組成物に関する更なる詳細に関して、本発明のコーティングに関して上述された観察を参照することが可能であり、それは、陰極腐食防止コーティングを生成するための本発明のコーティング組成物に関して対応して適用することができるものである。

【0191】

本発明の第3の様相によれば、本発明のために、無機ベースマトリクス及び付加的に補助剤及び添加剤を具備する酸素障壁コーティングを生成するためのコーティング組成物が提供されるものである。

10

【0192】

一般的に、前記コーティング組成物は、0.1～60 μ m、特に0.5～50 μ m、好ましくは0.7～35 μ m、より好ましくは1～10 μ m、非常の好ましくは1～5 μ m、特に好ましくは1～3 μ mの範囲内の層厚で適用されるものである。

【0193】

前記コーティング組成物は、露例、分散の形を取る。

【0194】

これに関して、前記組成物が、有機溶媒及び/若しくは水を具備し、且つ/又は、前記組成物が、該組成物に基づいて、95～100重量%の固定画分を有するコーティング組成物の形を取ることを提供することができる。考慮された有機溶媒は、全ての適当な溶媒、特に陰極腐食防止層を生成するためのコーティング組成物に関連して述べられたそれらのものである。

20

【0195】

第2のコーティング組成物は、水ベースシステム、又は、該組成物に基づいて95～100重量%の固定含有量を有するシステムの形を取り、好ましくは水ベースシステムの形である。水ベースシステムは、環境に優しく、有機溶媒を収集し再生するための高価で不便な装置を設ける必要がなくなるものである。さらに、水ベースシステムの使用は、火災の危険度がなく、大気中への、特に吸気への健康に有害な有機溶媒の放出がないことから、職場の安全性を背景に広い範囲で使用することが可能となる。

30

【0196】

前記コーティング組成物が、有機溶媒及び/若しくは水を具備する場合、前記コーティング組成物は、コーティング組成物に基づいて、30～90重量%、特に40～80重量%、好ましくは50～75重量%の量で、有機溶媒及び/若しくは水を具備する。しかしながら、特に結果として生じるコーティングの温度安定性に関する最高の結果は、特にコーティング組成物に基づいて、10重量%以下、特に5重量%以下、好ましくは3重量%以下、より好ましくは1重量%以下の有機溶媒を含む場合に得られるものである。

【0197】

本発明のコーティング組成物の粘度に関して、当然広い範囲で変化可能である。しかしながら、特に良好な結果は、1～50,000mPas、特に2～10,000mPas、好ましくは5～1000mPas、より好ましくは5～500mPas、非常に好ましくは10～100mPasの範囲内の20 μ でのブルックフィールド法による動的粘度を有する場合に、得られるものである。

40

【0198】

さらに、本発明に関連して、前記コーティング組成物が、該組成物に基づいて10～100重量%、特に15～90重量%、好ましくは20～80重量%、より好ましくは25～70重量%、非常に好ましくは20～60重量%の量で、マトリクス形成物を具備することを提供することができるものである。

【0199】

50

本発明の1つの好ましい具体例によれば、前記マトリクス形性物は、シラン、ポリシラン、シラン加水分解物、ポリシロキサン、シリコネート、シリケート、チタネート、ポリチタネート及びジルコネート、特にシラン、シラン加水分解物、ポリシロキサン及びシリケート、且つそれらの混合物から選択される。上述したマトリクス形成物は、対応する無機酸化物、特にケイ素、チタン及びジルコニウムの酸化物を与えるために、ガス腐食層の形成に関して好ましいケイ素ベースの試薬と反応する。

【0200】

好ましい具体例によれば、前記コーティング組成物のマトリクス形成物は、酸素障壁層1を生成するために、有機的に改質されるものである。

【0201】

一般的に、酸素障壁層を生成するためのコーティング組成物のマトリクス形成物は、無機及び/若しくは有機基の縮合反応を介して且つ/又は有機化学基の重合反応を介して、架橋及び/若しくは硬化する。しかしながら、前記マトリクス形成物が、無機基の縮合反応を介して、架橋及び/若しくは硬化する場合に、好ましいものである。この方法において、特に、抵抗性、気密性、且つ、特に、酸素安定性の酸素障壁層が、入手できるものである。それにもかかわらず、前記マトリクス形成物の所定の小さい有機改質は、有機基が、コーティングに柔軟性を与える傾向があるために、利益的である。

【0202】

それゆえに、本発明に関連して、マトリクス形成物は、有機ラジカルによって改質される場合に、好ましいものである。この場合、有機ラジカルは、アルキル、アリル及びオレフィンラジカル、特にアルキル及びアリルラジカル、及びそれらの混合物から利益的に選択される。

【0203】

気体腐食層を生成するための前記コーティング組成物が、アルキルラジカルを具備する場合、アルキルラジカルは、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルラジカル、特に $C_1 \sim C_5$ アルキルラジカル、好ましくは $C_1 \sim C_3$ アルキルラジカル、より好ましくは C_1 及び/若しくは C_2 アルキルラジカルであることが適当であると証明された。

【0204】

同様に、前記アリルラジカルが、 $C_6 \sim C_{20}$ アリルラジカル、特に $C_6 \sim C_{15}$ アリルラジカル、好ましくは $C_6 \sim C_{10}$ アリルラジカルである場合に、利益的である。

【0205】

さらにまた、前記オレフィンラジカルが、 $C_2 \sim C_{10}$ オレフィンラジカル、特に $C_2 \sim C_8$ オレフィンラジカル、好ましくは $C_2 \sim C_5$ オレフィンラジカル、より好ましくは C_2 及び/若しくは C_3 オレフィンラジカル、非常に好ましくはビニルラジカルであることを提供することができる。

【0206】

しかしながら、本発明に関連して、有機ラジカルが、メチル及び/若しくはエチルラジカル且つ/又はメチルフェニルラジカルである場合に、特に好ましいことが証明された。

【0207】

本発明に関連して、良好な結果は、前記マトリクス組成物が一般化学式Iのシランから選択される場合に得られるものである。



ここで、

R = アルキル、特に $C_1 \sim C_5$ アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_3$ アルキル、より好ましくは C_1 及び/若しくは C_2 アルキル；

アリル、特に $C_6 \sim C_{20}$ アリル、好ましくは $C_6 \sim C_{15}$ アリル、より好ましくは $C_6 \sim C_{10}$ アリル；

オレフィン、特に末端オレフィン、好ましくは $C_2 \sim C_{10}$ オレフィン、より好ましくは $C_2 \sim C_8$ オレフィン、非常に好ましくは $C_2 \sim C_5$ オレフィン、特に好ましくは C_2 及び/若しくは C_3 オレフィン、より特に好ましくはビニルを有するもの；

10

20

30

40

50

アミン、特に $C_2 \sim C_{10}$ アミン、好ましくは $C_2 \sim C_8$ アミン、より好ましくは $C_2 \sim C_5$ アミン、非常に好ましくは C_2 及び/若しくは C_3 アミン；

カルボン酸、特に $C_2 \sim C_{10}$ カルボン酸、好ましくは $C_2 \sim C_8$ カルボン酸、より好ましくは $C_2 \sim C_5$ カルボン酸、非常に好ましくは C_2 及び/若しくは C_3 カルボン酸；

アルコール、特に $C_2 \sim C_{10}$ アルコール、好ましくは $C_2 \sim C_8$ アルコール、より好ましくは $C_2 \sim C_5$ アルコール、非常に好ましくは C_2 及び/若しくは C_3 アルコール；

X = ハロゲン化物、特に塩化物及び/若しくは臭化物；

アルコキシ、特に $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、特に好ましくは C_1 及び/若しくは C_2 アルコキシ；且つ

10

n = 1 - 4, 好ましくは2又は3

である。

【0208】

本発明に関連して、良好な結果は、前記マトリクス形成物が、一般化学式I aのシランから選択される場合に、得られるものである。



ここで、

R = $C_1 \sim C_3$ アルキル、特に C_1 及び/若しくは C_2 アルキル；

$C_6 \sim C_{15}$ アリル、特に $C_6 \sim C_{10}$ アリル；

C_2 及び/若しくは C_3 オレフィン、特にビニル；

20

X = アルコキシ、特に $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、非常に好ましくは C_1 及び/若しくは C_2 アルコキシ；且つ

n = 2又は3

である。

【0209】

前記コーティング組成物のマトリクス形成物は、アルキルシラン、特にトリアルコキシアルキルシラン、ジアルコキシアルキルシラン及び/若しくはアルコキシトリアルキルシラン、且つ/又は、アリルシラン、特にトリアルコキシアリルシラン、ジアルコキシアリルシラン及び/若しくはアルコキシトリアルリルシランを具備するものである。

30

【0210】

本発明に関連して、非常に良好な結果は、前記マトリクス形成物が、シラン加水分解物、ポリシロキサン、特にアルキルポリシロキサン、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシアルキルポリシロキサン及び/若しくはアリルポリシロキサン、好ましくは $C_6 \sim C_{10}$ アリルポリシロキサン及び $C_6 \sim C_{10}$ アルコキシアリルポリシロキサンから選択される場合に、得られるものである。これに関して、特に良好な結果は、前記マトリクス形成物が、200 ~ 2000, 000 g/mol、特に500 ~ 1500, 000 g/mol、好ましくは1,000 ~ 1000, 000 g/mol、より好ましくは2,000 ~ 750, 000 g/mol、非常に好ましくは5,000 ~ 50,000 g/molの範囲内の重量平均分子量 M_w を有する場合に、得られるものである。

40

【0211】

これに関して、前記コーティング組成物が、マトリクス形成物として、アルコキシメチルシリコン樹脂及び/若しくはアルコキシメチルフェニルシリコン樹脂を具備することが適当であると証明された。

【0212】

さらに、本発明に関連して、前記マトリクス形成物が、一般化学式I Iのチタネートから選択されることを提供することができるものである。



50

ここで、

X = ハロゲン化物、特に塩化物及び/若しくは臭化物；
アルコキシ、特に C₁ ~ C₈ アルコキシ、好ましくは C₁ ~ C₆ アルコキシ、より好ましくは C₁ ~ C₄ アルコキシ、
である。

【0213】

これに関して、前記マトリクス形成物が、一般化学式 I I a のチタネートから選択される場合に適当であることが証明された。



ここで、

X = アルコキシ、特に C₁ ~ C₈ アルコキシ、好ましくは C₁ ~ C₆ アルコキシ、より好ましくは C₁ ~ C₄ アルコキシ、
である。

【0214】

同様に、前記マトリクス形成物が、一般化学式 I I I のジルコネートから選択されることを提供することができるものである。



ここで、

X = ハロゲン化物、特に塩化物及び/若しくは臭化物；
アルコキシ、特に C₁ ~ C₈ アルコキシ、好ましくは C₁ ~ C₆ アルコキシ、より好ましくは C₁ ~ C₄ アルコキシ、
である。

【0215】

ここで、特に良好な結果は、前記マトリクス形成物が、一般化学式 I I I a のジルコネートから選択される場合に、得られるものである。



ここで、

X = アルコキシ、特に C₁ ~ C₈ アルコキシ、好ましくは C₁ ~ C₆ アルコキシ、より好ましくは C₁ ~ C₄ アルコキシ、
である。

【0216】

さらに、本発明の関連して、マトリクス形成物として、シリコネートを使用することが可能である。この場合、特に良好な結果は、一般化学式 I V のシリコネートが使用される場合に、得られるものである。



ここで、

n = 1 ~ 6、特に 1 ~ 3、好ましくは 1；

R = C₁ ~ C₁₀ アルキル及び/若しくは C₆ ~ C₁₅ アリル、
特に C₁ ~ C₈ アルキル及び/若しくは C₆ ~ C₁₂ アリル、
好ましくは C₁ ~ C₆ アルキル及び/若しくは C₆ ~ C₁₀ アリル、
より好ましくは C₁ ~ C₄ アルキル、
非常に好ましくは C₁ ~ C₃ アルキル；

M = 一価の金属、
特に、アルカリ金属、好ましくはナトリウム若しくはカリウム、
である。

【0217】

これに関して、シリコネートは、ナトリウム・メチルシリコネート、カリウム・メチル

10

20

30

40

50

シリコネート、ナトリウム・プロピルシリコネート及びカリウム・プロピルシリコネートから選択されることが適当であると証明された。

【0218】

前記マトリクス形成物が、ポリシリケート、特に水ガラス、好ましくはナトリウム及び/若しくはカリウム水ガラス、又はリン酸二水素アルミニウムから選択されることもできるものである。上述したマトリクス形成物について、全体的に炭素なしのマトリクスが得られ、良好な機械的特性を有するものである。

【0219】

前記マトリクス形成物が、シリカ、二酸化チタン及び酸化ジルコニウムから選択されることを提供することができ、これらのマトリクス形成物は、通例、粒子の形であり、特に少量で、好ましくは、コーティング組成物に基づいて、0.1~10重量%、好ましくは1~5重量%の量で、使用されるものである。マトリクス形成物として、シリカ、二酸化チタン及び酸化ジルコニウムが使用される場合に、コーティング組成物は、通例、少なくとも1つのさらなるマトリクス形成物を具備し、コーティングの必要な凝集性を確保することができるものである。

10

【0220】

本発明に関連して、前記コーティング組成物は、複数の異なるマトリクス形成物、特に反応性マトリクス形成物を具備することが可能である。これに関して、特に良好な結果は、コーティング組成物が、独占的にシリコンベースマトリクス形成物を具備する場合に、

20

【0221】

本発明の1つの好ましい具体例によれば、前記コーティング組成物は、金属粒子を具備する。

したがって、1つの好ましいコーティング組成物は、

(a) 少なくとも1つの無機ベースマトリクス形成物、

(b) 金属粒子、及び

(c) 付加的に補助剤及び添加剤、

を具備する。

【0222】

気体腐食層を生成するための本発明のコーティング組成物が、金属粒子を具備する場合、その量は、広い範囲で変化可能である、しかしながら、組成物に基づいて、少なくとも1重量%、特に少なくとも2重量%、好ましくは少なくとも5重量%の金属粒子を具備する場合に、好ましいことが証明された。

30

【0223】

特に良好な結果は、前記第2のコーティング組成物が、該組成物に基づいて、1~50重量%、特に2~30重量%、好ましくは5~20重量%、より好ましくは5~15重量%の範囲内の金属粒子画分を具備する場合にも、得られるものである。

【0224】

これに関して、前記組成物が、小板形状及び/若しくは粒状、特に球状金属粒子、好ましくは特に上述したような小板形状金属粒子を具備することを提供することができるものである。

40

【0225】

本発明に関連して、特に良好な結果は、前記組成物が、亜鉛、アルミニウム及び/若しくはマグネシウム並びにそれらの合金、好ましくは小板形状アルミニウム粒子を具備する場合に、得られるものである。

【0226】

一般的に、コーティング組成物における添加剤及び/若しくは補助剤が、レオロジー添加剤、防腐剤、安定剤、酸及び/若しくは塩基、界面活性剤、脱泡成分、塗膜形成剤、ワックス、活性生体含有物、pH安定剤及びpH改質剤の群から選択されることが提供される。

50

【0227】

さらにまた、本発明に関連して、前記組成物が、高温で及び/若しくは照射で、好ましくは高温で架橋及び/若しくは硬化することを提供することができるものである。前記組成物が、高温で架橋する場合、前記組成物が架橋及び/若しくは硬化する温度は、広い範囲で変化可能である。しかしながら、特に良好な結果は、10~250、特に15~150、好ましくは20~100の範囲内の温度で、硬化及び/若しくは架橋する場合に、得られるものである。それゆえに、本発明に関連して、室温で、特に20~30の範囲の温度において硬化及び/若しくは架橋するシステムを提供することが可能である。室温で硬化及び/若しくは架橋するシステムによってもたらされる利点は、特別な設備若しくは装置が、前記コーティング組成物の硬化及び/若しくは架橋のために必要ないということである。

10

【0228】

前記組成物が、高温で架橋及び/若しくは硬化する場合、前記組成物は、通例、1分~2時間、特に2分~1時間、好ましくは3~30分、より好ましくは4~20分、非常に好ましくは5~15分の時間内で、架橋及び/若しくは硬化する。

【0229】

しかしながら、前記組成物が、室温で硬化及び/若しくは架橋することを提供することができるものである。この具体例は、それらの大きさの理由で、コーティングされた基板が、オープン内に持ち込むことができず、又は、輻射ヒータによる加熱されない場合、特に利益的である。同様に、大量のエネルギーを節約することができる。

20

【0230】

前記組成物が室温で架橋及び/若しくは硬化する場合、前記組成物は、1分から2時間、特に2分~1時間、好ましくは3~45分、より好ましくは5~30分の時間内で架橋及び/若しくは硬化するものである。

【0231】

本発明の目的のために、室温で架橋する水ベースのコーティング組成物は、気体腐食層の生成のために好ましいものである。

【0232】

本発明の1つの好ましい具体例によれば、気体腐食層を生成するためのコーティング組成物が、該組成物に基づいて、95~100重量%の固体画分を有するものである。この特別な具体例によれば、本発明のコーティング組成物は、溶媒のない若しくは溶媒の少ない超高固体コーティング組成物として形成される。前記組成物に基づいて95~100重量%の固体画分を有するコーティング組成物は、通例、開始剤としての大気中の水分への曝露によって架橋する。

30

【0233】

既に上記に観察されるように、本発明に関連して、95~100重量%の固体画分を有するコーティング組成物は、形において利益的に液体であり、粘度において、水ベース及び/若しくは溶媒ベースのシステムの間には相違がないものである。しかしながら、粘度を調整するために、95重量%~100重量%の固体画分を有するコーティング組成物は、5重量%までの溶媒若しくは水を含むものである。

40

【0234】

本発明の関連して、この特別な具体例によれば、前記コーティング組成物が、該組成物に基づいて、50~100重量%、特に60~100重量%、好ましくは70~95重量%、より好ましくは75~90重量%の量で、前記マトリクス形成物を具備する場合に、適当であることが見出された。

【0235】

この具体例によれば、前記コーティング組成物が、該組成物に基づいて、少なくとも5重量%、特に少なくとも10重量%、好ましくは少なくとも15重量%の金属粒子を具備することを提供することができるものである。

【0236】

50

さらにまた、良好な結果は、前記コーティング組成物が、該コーティング組成物に基づいて5～50重量%、特に10～30重量%、好ましくは15～25重量%の範囲内で金属粒子の画分を具備する場合に、得られるものである。

【0237】

本発明のこの様相に関する更なる詳細について、気体腐食層を生成するための本発明のコーティング組成物に関して対応して適用する本発明の他の様相に関する所見を参照することができる。

【0238】

本発明の第4の様相によれば、本発明は、金属基板上に高温腐食防止コーティングを生成する方法であり、ここで、

(A) 第1の方法段階において、腐食防止コーティング及び/しくは陰極腐食防止コーティングを生成するためのコーティング組成物が、陰極腐食防止層を与えるために、金属基板に適用され、且つ、

(B) それに続く第2の方法段階において、第2の腐食防止コーティング及び/若しくは酸素障壁層を生成するためのコーティング組成物が、酸素障壁層を与えるために、基板上に、特に第1の腐食防止層に適用される。

【0239】

本発明の方法は、方法段階(A)において、通例、前記腐食防止コーティング及び/若しくは前記コーティング組成物が、基板に対して、0.1～180 μ m、特に0.5～150 μ m、好ましくは1～140 μ m、より好ましくは2～90 μ m、非常に好ましくは3～40 μ mの範囲内の層厚で適用されるように、実行されるものである。

【0240】

方法段階(A)における前記コーティング組成物が、基板上に垂鉛フレークコーティングの形で適用される場合に、前記コーティングは、通例、0.1～25 μ m、特に1～15 μ m、好ましくは2～10 μ m、より好ましくは4～8 μ mの範囲内の層厚を有する。

【0241】

本発明の目的のために、方法段階(A)において、金属垂鉛の層が、基板上に、陰極腐食層として、特に溶融垂鉛メッキ若しくは電気垂鉛メッキによって、適用されることができるものである。

【0242】

本発明の1つの好ましい具体例によれば、方法段階(A)において、特に上述したように、金属粒子を具備する第1のコーティング組成物が、陰極腐食防止層を生成するために、基板上に適用され、且つ、それに続いて架橋及び/若しくは硬化するものである。

【0243】

さて、方法段階(A)における実際のコーティング作業に関して、それは、いろいろな方法において実行することができるものである。しかしながら、本発明に関連して、方法段階(A)において、前記腐食防止コーティング及び/若しくはコーティング組成物が、スプレー、ディップコーティング、スピコーティング、ディップ-スピコーティング、ナイフコーティング若しくはロールコーティングによって、特に、スプレー、ディップコーティング若しくはディップ-スピコーティングによって、好ましくはスプレーによって、基板上に適用される場合に、適当であることが証明された。スプレーは、相対的に大きい対象物に、特に著しく適しているのに対して、例えばネジのように比較的小さい対象物については、ディップ-スピコーティングが、コーティングのための多様な基板が、同時にコーティング可能なことから、ディップ-スピコーティングが好ましいものである。

【0244】

本発明に関連して、方法段階(A)において、前記コーティング組成物が、室温で硬化及び/若しくは架橋されることを提供することができるものである。前記コーティング組成物が、室温で架橋及び/若しくは硬化される場合、これは、通例、上記と同一の時間内において実行されるものである。

10

20

30

40

50

【0245】

しかしながら、方法段階（A）における前記コーティング組成物が、高温で及び／若しくは照射で、好ましくは高温で架橋及び／若しくは硬化することもできるものである。これに関して、前記コーティング組成物は、30～350、好ましくは50～300。より好ましくは100～250、非常に好ましくは150～200の範囲の温度で、架橋及び／若しくは架橋する場合に、利益的であることが証明された。

【0246】

前記コーティング組成物が、高温で架橋及び／若しくは硬化する場合、これは、通例、上述した期間内で実行される。

【0247】

本発明に関連して、方法段階（B）は、通例、腐食防止コーティングによって実行され、且つ／又は、前記コーティング組成物は、0.1～60µm、特に0.5～50µm、好ましくは0.7～35µm、より好ましくは1～10µm、非常に好ましくは1～5µm、特に好ましくは1～3µmの範囲内の層厚で、基板に適用されるものである。

【0248】

一般的に、本発明のコーティングの第2の層は、0.1～50µm、特に0.5～40µm、好ましくは0.7～30µm、より好ましくは1～10µm、非常に好ましくは1～5µm、特に好ましくは1～3µmの範囲内の層厚を有する。

【0249】

特に良好な結果は、方法段階（B）において、特に上述したようなコーティング組成物が、気体腐食層を生成するために基板に適用され、且つ、それに続いて架橋し及び／若しくは硬化することが実行される場合に、得られるものである。

【0250】

通例、方法段階（B）において、前記コーティングは、酸素障壁コーティングによって実行され、前記コーティング組成物が、基板、特に陰極腐食防止層に、スプレー、ディップコーティング、スピニングコーティング、ディップ-スピニングコーティング、ナイフコーティング若しくはロールコーティングによって、特に、スプレー、ディップコーティング若しくはディップ-スピニングコーティングによって、好ましくはスプレーによって、基板上に適用される。

【0251】

本発明の目的のために、方法段階（B）において、前記コーティング組成物が、室温で架橋及び／若しくは硬化する場合が、好ましいものである。これに関して、架橋及び／若しくは硬化作業は、1分～2時間、特に1分～60分、好ましくは3～45分、より好ましくは5～30分の時間で、通例的に実行される。

【0252】

しかしながら、本発明の目的のために、方法段階（B）における前記コーティング組成物が、高温で及び／若しくは照射によって、好ましくは高温で架橋及び／若しくは硬化することを提供することができるものである。方法段階（B）におけるコーティング組成物が、高温で架橋及び／若しくは硬化する場合、前記温度は、通例、30～350、好ましくは50～150、より好ましくは40～200の範囲内である。

【0253】

ここで、前記コーティング組成物が、1分～2時間、特に2分～1時間、好ましくは3～30分、より好ましくは4～20分、非常に好ましくは5～15分の時間内で架橋及び／若しくは硬化する場合が、好ましいものである。

【0254】

さらに、本発明の関連して、前記基板が、第1の方法段階（A）に先立つ予備方法段階においてコーティングのために準備されることを提供することができるものである。

【0255】

これに関して、前記基板が、特に脱脂によって洗浄される場合に、利点があることが証明された。これは、例えば、有機溶剤による処理、ブラスティング、研磨、酸洗、特に酸

10

20

30

40

50

及び/若しくはアルカリによるものによって、好ましくは有機溶剤による処理、ブラスティング及び/若しくは研磨によって、達成される。有機溶媒による処理、ブラスティング及び/若しくは研磨は、酸処理に続いて生じる水素脆化を防止する。

【0256】

本発明の1つの特別な具体例によれば、接着促進層が、特に基板が既に洗浄された後に、且つ、方法段階(A)における陰極腐食防止コーティング及び/若しくはコーティング組成物の適用の前に、基板に適用されることを提供することができるものである。

【0257】

接着促進層は、本発明のコーティング及び基板の間の接着を改善するだけでなく、前記陰極腐食防止層と基板との間の電氣的接触を減少させるものである。それにもかかわらず本発明に関連して、特定の接着促進層若しくはプライマーは、陰極防止効果において減少が全く観察されることなしに、使用されることが可能となるものである。

10

【0258】

本発明の関連して、前記接着促進層が、クロム(III)化合物、チタン化合物及び/若しくはジルコニウム化合物を具備する溶液で、基板を処理することによって、変換層の形で生成される場合が、好ましいものである。そのような変換層は、良好な接着促進剤であるが、付加的にそれらは、陰極腐食防止を減少させないか、少なくともわずかにのみ減少させるものである。前記接着促進層が、リン酸塩化すること、特にリン酸鉄化すること若しくはリン酸亜鉛化することによって生成されることもできるものである。接着促進層は、本発明に関連して、シリケートベース先処理若しくは適当なシランでの処理によって生成されることもできるものである。

20

【0259】

本発明のこの様相におけるさらに延長した詳細に関して、本発明の他の様相に関する上述した所見を参照して、本発明の方法に関して対応して適用することができるものである。

【0260】

本発明の第5の様相によれば、本発明によって、上記に定義されたようなコーティングと、付加的に接着促進層を具備するコーティングされた基板を提供するものである。

【0261】

本発明のこの様相におけるさらに延長した詳細に関して、本発明の他の様相に関する上述した所見を参照して、本発明のコーティングされた基板に関して対応して適用することができるものである。

30

【0262】

本発明の第6の様相によれば、本発明によって、特に上述されたような酸素障壁層の使用、又は、一部の陰極腐食防止コーティングに高温耐性を達成するための酸素障壁コーティング組成物の使用が提供されるものである。

【0263】

本発明のこの様相におけるさらに延長した詳細に関して、本発明の他の様相に関する上述した所見を参照して、本発明の使用に関して対応して適用することができるものである。

40

【0264】

本発明の第7の様相によれば、本発明によって、陰極腐食防止コーティングの温度安定性を改善するためのコーティング組成物の使用、好ましくは上記に定義されたような、特に酸素障壁コーティング組成物の使用を提供するものである。

【0265】

本発明のこの様相におけるさらに延長した詳細に関して、本発明の他の様相に関する上述した所見を参照して、本発明による使用に関して対応して適用することができるものである。

【図面の簡単な説明】

【0266】

50

【図 1】図 1 は、本発明のコーティング 1 を有する金属基板 2 を示すものである；

【図 2】図 2 は、亜鉛 - アルミニウム - マグネシウム合金に基づく薄膜を有する陰極腐食防止コーティングを有する鋼シートを示し、48 時間、400 の先温度曝露の後、D I N E N I S O 9 2 2 7 によるスクライプマークでの塩水噴霧試験の下記する実施を示すものである；

【図 3】図 3 は、純亜鉛に基づく薄膜を有する陰極腐食防止コーティングを有する鋼シートを示し、48 時間、400 の先温度曝露の後、D I N E N I S O 9 2 2 7 によるスクライプマークでの塩水噴霧試験の下記する実施を示すものである；

【図 4】図 4 は、陰極腐食防止コーティング及び酸素障壁コーティングを有する鋼基板を示し、48 時間、400 の先温度曝露の後、D I N E N I S O 9 2 2 7 によるスクライプマークでの塩水噴霧試験の下記する実施を示すものである；

【図 5】図 5 は、陰極腐食防止コーティングを有する鋼シートを示し、48 時間、500 の先温度曝露の後、D I N E N I S O 9 2 2 7 によるスクライプマークでの塩水噴霧試験の下記する実施を示すものである；且つ、

【図 6】図 6 は、淫欲腐食防止コーティング及び酸素障壁コーティングを有する鋼シートを示し、48 時間、500 の先温度曝露の後、D I N E N I S O 9 2 2 7 によるスクライプマークでの塩水噴霧試験の下記する実施を示すものである。

【発明を実施するための形態】

【0267】

図 1 は、本発明のコーティング 1 を有する金属基板 2 を示す。本発明のコーティング 1 は、好ましくは金属粒子、特に亜鉛薄膜を具備する陰極腐食防止層 3 と、好ましくはアルミニウムフレークを具備する酸素障壁層 4 とからなる。前記陰極腐食防止層 3 の金属粒子は、好ましくは有機的に改質された二酸化ケイ素及び二酸化チタンに基づく有機ベースマトリクスに取り込まれると同時に、気体腐食層 4 のアルミニウムフレークは、気体腐食層 4 のマトリクス材料に基づいて、50 重量%より少ない炭素含有量を有する好ましくは有機的に改質された二酸化ケイ素防護層に埋め込まれる。前記コーティング 1 及び基板 2 は、付加的に接着促進層 5 を介して接続される。

【0268】

それに代えて、又は、付加的に、図 1 に示される具体例によれば、陰極腐食防止層 3 と酸素障壁層 4 との間に配され、特に接着促進及び/若しくは酸素障壁特性を有するさらなる層が存在することができるものである。コーティング 1 の多数重なった構造は、特に加熱及び冷却作業の間の、熱的拡張及び縮小によって生じるひび割れを最小限にすることができる。

【0269】

本発明は、例によって、また、限定されない方法によって、実施例によって、下記に説明されるものである。

【実施例】

【0270】

下記の実験に関して、陰極腐食防止を有するコーティングシステムがスチールシート及びネジに適用され、それらの錆止め特性のための調査がなされ、それに続いて温度曝露がなされる。

【0271】

いろいろな組合せが、下記にベースコートと呼ばれる陰極腐食防止コーティング、下記にトップコートと呼ばれる酸素障壁層について調査され、陰極腐食防止コーティングに基づいてのみコーティングシステムと比較される。

【0272】

I . ベースコート

調査されるベースコート処方が、及びそれらの適用及び硬化状態が下記に特定される。時点が指摘され、赤さびの発生が、先の温度曝露なしに、D I N E N I S O 9 2 2 7 による塩水噴霧試験において指摘される。

【 0 2 7 3 】

例 1 :

純亜鉛顔料に基づく溶媒ベース亜鉛フレークプライマー

適用： スプレー若しくはディップ - スピンコーティング

硬化： 熱的に： 200 で30分

乾燥膜厚： 6 ~ 8 μm

【 0 2 7 4 】

【表 1】

表 1 : ベースコート 1 の組成

結合剤成分	重量部
トリメトキシビニルシラン	9. 8
チタン・エチルヘキノレート (テトラ-2-エチルヘキシルチタネート)	24. 9
n-ブチルポリチタネート (チタネート-テトラブタノレート、重合体)	36. 8
アルコール	14. 5
沈降防止剤	11. 4
湿潤及び分散添加剤	2. 6
結合剤合計	100. 0
亜鉛フレーク	50. 00
赤サビ (h 塩水噴霧テスト)	2000

【 0 2 7 5 】

例 2 :

純亜鉛顔料に基づく水性の亜鉛フレークプライマー

適用： スプレー若しくはディップ - スピンコーティング

硬化： 熱的に： 200 で30分

乾燥膜厚： 6 ~ 8 μm

【 0 2 7 6 】

10

20

30

【表 2】

表 2 : ベースコート 2 の組成

結合剤成分	重量部
ジプロピレングリコール (DPG)	5.25
エポキシシランオリゴマー	10.00
エトキシ化イソトリデカノール	4.00
1-ニトロプロパン	0.75
亜鉛フレーク (DPG内)	50.00
脱塩水	32.00
オルトリン酸 (0.1%溶液)	3.50
ナトリウム水ガラス (25%溶液)	0.50
ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム (湿潤剤)	0.5
ポリエーテルシロキサンコポリマー (消泡剤)	0.5
キサントタンゴム (増粘剤)	3.00
赤サビ (h塩水噴霧テスト)	2000

10

20

【0277】

例 3 :

亜鉛 - アルミニウム顔料 (4ZnAl7) に基づく溶媒ベースの亜鉛フレークプライマ

30

適用 : スプレー若しくはディップ - スピンコーティング

硬化 : 熱的に : 200 で30分

乾燥膜厚 : 6 ~ 8 μm

【0278】

【表 3】

表 3 : ベースコート 3 の組成

結合剤成分	重量部
トリメトキシビニルシラン	9.8
チタン・エチルヘキノレート (テトラ-2-エチルヘキシルチタネート)	24.9
n-ブチルポリチタネート (チタネート-テトラブタノレート、重合体)	36.8
アルコール	14.5
沈降防止剤	11.4
湿潤及び分散添加剤	2.6
結合剤合計	100.0
亜鉛フレーク	50
赤サビ (h 塩水噴霧テスト)	2000

10

20

【0279】

例 4 :

亜鉛 - アルミニウム顔料 (4 Zn Al 7) に基づく水性の亜鉛フレークプライマー

適用 : スプレー若しくはディップ - スピンコーティング

硬化 : 熱的に : 200 で 30 分

乾燥膜厚 : 6 ~ 8 μm

【0280】

30

【表 4】

表 4 : ベースコート 4 の組成

結合剤成分	重量部
ジプロピレングリコール (DPG)	5.25
エポキシ-シランオリゴマー	10.00
エトキシ化イソトリデカノール	4.00
1-ニトロプロパン	0.75
亜鉛フレーク (DPG内)	50.00
脱塩水	32.00
オルトリン酸 (0.1%溶液)	3.50
ナトリウム水ガラス (25%溶液)	0.50
ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム (湿潤剤)	0.50
ポリエーテルシロキサンコポリマー (消泡剤)	0.50
キサンタンゴム (増粘剤)	3.00
白サビ	++
赤サビ (h塩水噴霧テスト)	2000

10

20

【0281】

例 5 :

亜鉛ビスマス顔料 (5重量%ビスマス) に基づく溶媒ベースの亜鉛フレークプライマー

適用 : スプレー若しくはディップ-スピンコーティング

硬化 : 熱的に : 200 で30分

乾燥膜厚 : 6 ~ 8 μm

【0282】

30

【表 5】

表 5 : ベースコート 5 の組成

結合剤成分	重量部
トリメトキシビニルシラン	9.80
チタン・エチルヘキノレート (テトラ-2-エチルヘキシルチタネート)	24.90
n-ブチルポリチタネート (チタネート-テトラブタノレート、重合体)	36.80
アルコール	14.50
沈降防止剤	11.40
湿潤及び分散添加剤	2.60
結合剤合計	100.00
亜鉛フレーク	50.00
赤サビ (h 塩水噴霧テスト)	2000

10

20

【0283】

例 6 :

亜鉛ビスマス顔料 (5 重量%ビスマス) に基づく水性の亜鉛フレークプライマー

適用 : スプレー若しくはディップ - スピンコーティング

硬化 : 熱的に : 200 で 30 分

乾燥膜厚 : 6 ~ 8 μm

【0284】

【表 6】

表 6 : ベースコート 6 の組成

結合剤成分	重量部
ジプロピレングリコール (DPG)	5.25
エポキシシランオリゴマー	10.00
エトキシ化イソトリデカノール	4.00
1-ニトロプロパン	0.75
亜鉛フレーク (DPG内)	50.00
脱塩水	32.00
オルトリン酸 (0.1%溶液)	3.50
ナトリウム水ガラス (25%溶液)	0.50
ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム (湿潤剤)	0.50
ポリエーテルシロキサンコポリマー (消泡剤)	0.50
キサントタンゴム (増粘剤)	3.00
赤サビ (h塩水噴霧テスト)	2000

10

20

【0285】

例 7 :

亜鉛 - アルミニウム - マグネシウム顔料 (ZnMg8Al8) に基づく溶媒ベースの亜鉛フレークプライマー

30

適用 : スプレー若しくはディップ - スピンコーティング

硬化 : 熱的に : 200 で30分

乾燥膜厚 : 6 ~ 8 μm

【0286】

【表 7】

表 7 : ベースコート 7 の組成

結合剤成分	重量部
トリメトキシビニルシラン	9.80
チタン・エチルヘキノレート (テトラ-2-エチルヘキシルチタネート)	24.90
n-ブチルポリチタネート (チタネート-テトラブタノレート、重合体)	36.80
アルコール	14.50
沈降防止剤	11.40
湿潤及び分散添加剤	2.60
結合剤合計	100.00
亜鉛フレーク	50.00
赤サビ (h 塩水噴霧テスト)	2000

10

20

【0287】

例 8 :

亜鉛 - アルミニウム - マグネシウム顔料 (Zn Mg 8 Al 8) に基づく水性の亜鉛フレークプライマー

適用 : スプレー若しくはディップ - スピンコーティング

硬化 : 熱的に : 200 で 30 分

乾燥膜厚 : 6 ~ 8 μ m

30

【0288】

【表 8】

表 8 : ベースコート 8 の組成

結合剤成分	重量部
ジプロピレングリコール (DPG)	5.25
エポキシ-シランオリゴマー	10.00
エトキシ化イソトリデカノール	4.00
1-ニトロプロパン	0.75
亜鉛フレーク (DPG内)	50.00
脱塩水	32.00
オルトリン酸 (0.1%溶液)	3.50
ナトリウム水ガラス (25%溶液)	0.50
ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム (湿潤剤)	0.50
ポリエーテルシロキサンコポリマー (消泡剤)	0.50
キサンタンゴム (増粘剤)	3.00
赤サビ (h塩水噴霧テスト)	2000

10

20

【0289】

例 9 :

亜鉛 - マグネシウム顔料 (> 5 重量% マグネシウム) に基づく溶媒ベースの亜鉛フレークプライマー

30

適用 : スプレー若しくはディップ - スピンコーティング

硬化 : 熱的に : 200 で30分

乾燥膜厚 : 6 ~ 8 μm

【0290】

【表 9】

表 9 : ベースコート 9 の組成

結合剤成分	重量部
トリメトキシビニルシラン	9. 8 0
チタン・エチルヘキノレート (テトラ-2-エチルヘキシルチタネート)	24. 9 0
n-ブチルポリチタネート (チタネート-テトラブタノレート、重合体)	36. 8 0
アルコール	14. 5 0
沈降防止剤	11. 4 0
湿潤及び分散添加剤	2. 6 0
結合剤合計	100. 0 0
亜鉛フレーク	50. 0 0
赤サビ (h 塩水噴霧テスト)	2000

10

20

【 0 2 9 1 】

例 1 0 :

亜鉛 - マグネシウム顔料 (> 5 重量% マグネシウム) に基づく溶媒ベースの亜鉛フレークプライマー

適用: スプレー若しくはディップ - スピンコーティング

硬化: 熱的に: 200 で30分

乾燥膜厚: 6 ~ 8 μm

【 0 2 9 2 】

30

【表 10】

表 10 : ベースコート 10 の組成

結合剤成分	重量画分
ジプロピレングリコール (DPG)	5.25
エポキシシランオリゴマー	10.00
エトキシ化イソトリデカノール	4.00
1-ニトロプロパン	0.75
亜鉛フレーク (DPG内)	50.00
脱塩水	32.00
オルトリン酸 (0.1%溶液)	3.50
ナトリウム水ガラス (25%溶液)	0.50
ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム (湿潤剤)	0.50
ポリエーテルシロキサンコポリマー (消泡剤)	0.50
キサントタンゴム (増粘剤)	3.00
赤サビ (h塩水噴霧テスト)	2000

10

20

【0293】

例 11 :

基礎 WO 2009 / 132102 の例 2 による亜鉛フレークプライマー

30

【0294】

【表 1 1】

表 1 1 : ベースコート 1 1 の組成

結合剤成分	重量%
チタネート Tyzor TnBT	20.8
亜鉛 GTT	56.3
エレメンティス社製 溶媒 M-P-A 4020 X	1.0
アシュランド社製 エチルセルロース N-200	0.7
溶媒混合物 ;	21.2
ベンジルアルコール 2.4 重量%	
トルエン 2.3 重量%	
MIBK 2.4 重量%	
Solvesso 100 2.4 重量%	
n-ブタノール 5 重量%	

10

20

【0295】

例 1 2 :

WO 2009 / 132102 の例 C 1 による亜鉛フレークプライマー

【0296】

【表 1 2】

表 1 2 : ベースコート 1 2 の組成

結合剤成分	重量%
ドルフケータル社製 Tyzor TOT (アルコキシチタネート)	21.8
MACOL 98 B (酸化ビスフェノールエチレン A 付加物)	1.1
M-P-A 4020 X	0.7
Stapa 4ZnAl7 (ZnAl 顔料)	51.4
エチルセルロース N-200	0.7
例 1 1 からの溶媒混合物	24.3

30

40

【0297】

例 1 3 :

亜鉛 - アルミニウム - マグネシウム顔料を有する例 1 2 による亜鉛フレークプライマー

【0298】

【表 1 3】

表 1 3 : ベースコート 1 3 の組成

結合剤成分	重量%
ドルフケータル社製 Tyzor TOT	21.8
MACOL 98 B	1.1
M-P-A 4020 X	0.7
ZnMgAl フレーク	51.4
エチルセルロース N-200	0.7
例 1 1 からの溶媒混合物	24.3

10

【0 2 9 9】

例 1 4 :

電解亜鉛メッキ基板

亜鉛層は、EGフラット鋼上に酸性電解液から沈殿される。亜鉛が付加された基板厚は、5 mmである。

20

【0 3 0 0】

例 1 5 :

10 μmの亜鉛層厚を有する熔融亜鉛メッキされた表面

【0 3 0 1】

II. トップコート

下記する例は、使用されるトップコートの形成を特定する。

【0 3 0 2】

例 1 6 ~ 1 8 :

水性シロキサン分散に基づいたトップコート

例 1 6 によるトップコート T 1 6 と例 1 8 によるトップコート T 1 8 は、透明コートであり、金属粒子を含まない。トップコート T 1 6 は、ガラスフレークを含有する。

30

例 1 7 によるトップコート T 1 7 は、アルミニウム顔料を含む。

【0 3 0 3】

【表 1 4】

表 1 4 : トップコート T 1 6 ~ T 1 8 の組成

	重量部		
	T 1 6	T 1 7	T 1 8
水における 5 0 重量%分散としてのアルコキシメチルポリシロキサン		35.00	
Anti Terra 250 (湿潤及び分散添加剤)		3.30	
グラスフレイク 0 0 1	10.00		
Decomet 1006/30 (A 1 顔料)		10.00	
脱塩水		41.70	36.70
Optigel 溶液 (レオロジー添加剤)	20.00	20.00	
Dynasylan Hydrosil 2926 (オルガノ-官能シロキサンオリゴマー)	35.00		50.00
Lipo	35.00		
Levasil 200 B (シリカゾル)			13.30
Byk 349 (界面活性剤)			0.20
合計	100.00	110.00	100.20

10

20

30

【 0 3 0 4】

例 1 9 : トップコート T 1 9

U S 7 6 4 5 4 0 4 の例 3 によるトップコート

1 2 0 g のエポニックス社製の M T E S (アルキルトリアルコキシシラン) 及び 4 0 g のテトラエトキシシランが、1 0 0 g の 1 % トリフルオロ酢酸溶液と混合され、シランが攪拌によって加水分解される。それから、1 5 0 g の溶媒混合物が添加され (ブチルグリコール)、0 . 2 g の D i s p e r b y k 1 8 0 と 3 5 g のアルミニウム顔料が添加される。

40

【 0 3 0 5】

例 2 0 :

5 μ m の層厚を有する溶融アルミメッキ

【 0 3 0 6】

I I I . 使用例

例 2 1 : 4 8 時間、4 0 0 ° C での温度曝露の後、塩水噴霧試験におけるベースコート及びトップコートシステム

異なるコーティングは、アルカリ脱脂に晒され、ブラスティング作業によって洗浄された D C O 4 鋼パネルに適用される。ベースコートが、例 1 ~ 1 5 にしたがって、適用され

50

、そして乾燥される。トップコートは、2～4 μmの乾燥膜厚に適用され、室温で乾燥される。

【0307】

それに続いて、スクライブツールを使用して、鋼シートに記されるスクライブマークが、コーティングに生成され、これによって準備された資料が、DIN EN ISO 9227による塩水噴霧試験に晒される。表15は、赤サビがスクライブマークに出現するまで、塩水噴霧試験において確定される時間をとりまとめたものである。

【0308】

【表15】

表15：48時間、400℃での先温度曝露の後、異なるコーティングシステムのための塩水噴霧試験におけるスクライブマークでの赤サビの出願の時間単位の時間

例によるベースコート	トップコート 無し	T16	T17	T18
1	<<50 時間	<<50 時間	<100 時間	<<50 時間
2	<<50 時間	<<50 時間	<100 時間	<<50 時間
3	<<10 時間	<<10 時間	>200 時間	<<10 時間
4	<<100 時間	<<100 時間	>200 時間	<<100 時間
5	<<100 時間	<<100 時間	>200 時間	<<100 時間
6	<<100 時間	<<100 時間	>200 時間	<<100 時間
7	<<150 時間	<<100 時間	>>200 時間	<<100 時間
8	<<150 時間	<<100 時間	>>200 時間	<<100 時間
9	<<100 時間	<<100 時間	>200 時間	<<100 時間
10	<<100 時間	<<100 時間	>200 時間	<<100 時間
11	<50 時間	<<100 時間	>200 時間	<<100 時間
12	<50 時間	<<100 時間	>200 時間	<<100 時間
13	<150 時間	<<100 時間	>>200 時間	<<100 時間
14	<100 時間	<<100 時間	>200 時間	<<100 時間
15	<100 時間	<<100 時間	>200 時間	<<100 時間

【0309】

図2及び図3は、表15から明らかなように、陰極腐食防止効果の温度安定性におけるベースコートの影響を、映像の形で示したものである。

【0310】

図2は、例11によるベースコート、いわゆる純亜鉛に基づく薄膜を有する亜鉛フレークコーティングを備え、24時間のテスト期間の後、DIN EN ISO 9227による塩水噴霧試験が実施される鋼パネルを示す。このコーティングされた鋼パネルは、48時間、400℃の温度に晒された。塩水噴霧試験における24時間後に、赤サビの十分な形成が、スクライブマークと鋼シートの表面の両方ですでに明らかである。

10

20

30

40

50

【0311】

図3は、例7によるベースコート、いわゆる亜鉛-アルミニウム-マグネシウム合金に基づき薄膜を有する亜鉛フレックコーティングを備え、72時間のテスト期間の後、DIN EN ISO 9227による塩水噴霧試験が実施される鋼パネルを示す。このコーティングされた鋼パネルは、同様に48時間、400の温度に晒された。塩水噴霧試験における72時間後、十分な赤サビの形成が、スクライブマークで明らかとなり、コーティングされた鋼パネルの表面において赤サビの初期領域が明らかとなった。

【0312】

前記表におけるデータ並びに図2及び図3は、純亜鉛に基づいた薄膜を有する亜鉛フレックコーティングに対して、亜鉛合金、特に亜鉛-アルミニウム-マグネシウム合金に基づいた亜鉛薄膜の使用で、陰極腐食防止の温度安定性における十分な改善を達成することができることを印象的に証明する。

10

【0313】

例22：異なる温度にわたる比較となる腐食検査

いろいろなベースコートシステムは、上述されたように、鋼シートに適用され、且つ、ディップ-スピンコーティングによって、ネジに適用される。乾燥された若しくは硬化されたベースコートの厚さは、5~8µmである。それに続いて、いくつかの基板は、2~4µmの層厚で適用されるトップコートを受容し、コーティングシステムは、所定の時間にわたって、高温に晒される。それに続いて、コーティングの腐食抵抗は、鋼シートに関してDIN EN ISO 9227によるスクライブマークでの塩水噴霧試験で、ネジ

20

に関しては、DIN EN ISO 9227に基づいてスクライブマークなしの塩水噴霧試験で評価されるものである。

【0314】

基板の温度曝露は、450で48時間にわたる、500で48時間にわたる、且つ300で30日間にわたるものである。比較の腐食検査の結果は、トップコート無しのシステムを参照することによって、それぞれの場合において、下記する表16において指摘される。

【0315】

テストの結果は、下記のように表16において評価される：

+++ 高温での全て3つの試験において、塩水噴霧試験のスクライブマークに赤サビが形成されるまでの時間が、純亜鉛フレックコーティングに基づくベースコートでのみコーティングされた基板のそれよりも少なくとも2倍である。

30

++ 高温での2つの試験において、塩水噴霧試験のスクライブマークに赤サビが形成されるまでの時間が、純亜鉛フレックコーティングに基づくベースコートでのみコーティングされた基板のそれよりも少なくとも2倍である。

+ 高温での1つの試験において、塩水噴霧試験のスクライブマークに赤サビが形成されるまでの時間が、純亜鉛フレックコーティングに基づくベースコートでのみコーティングされた基板のそれよりも少なくとも2倍である。

- 純亜鉛フレックコーティングに基づくベースコートと比較して塩水噴霧試験において腐食防止の温度安定性における緩やかな改善。

40

- - 純亜鉛フレックコーティングに基づくベースコートと比較して改善が認められない。

【0316】

【表 16】

表 16：それぞれのトップコート無しのシステムを参照することによる 3つの異なる温度曝露にわたるいろいろなコーティングシステムの比較腐食試験

例によるベースコート	トップコート無し	T 1 6	T 1 7	T 1 8	T 1 9	T 2 0
1	---	---	+	---	+	+
2	---	---	+	---	+	+
3	---	---	+	---	+	+
4	---	---	+	---	+	+
5	---	---	++	---	+	+
6	---	---	++	---	+	++
7	---	---	+++	---	+++	+++
8	---	---	+++	---	+++	+++
9	+	++	++	++	++	++
10	+	++	++	++	++	++
11	---	---	+	---	+	+
12	+	++	+	++	+	++
13	+	++	+++	++	++	++
14	-	-	+	-	+	++
15	-	-	+	-	+	++

10

20

30

【0317】

例 13：酸素障壁層（トップコート）有り及び無しのコーティングシステムの比較

A) ネジのコーティング

例 7 によるベースコートは、鋼ネジにディップ - スピンコーティングによって適用され、乾燥膜厚 6 ~ 8 μm を有する。コーティングされた基板のいくつかは、アルミニウム顔料を具備し、2 ~ 4 μm の層厚を有し、室温で乾燥された例 17 によるトップコート組成物 T 17 でコーティングされる。コーティングされたネジは、300 と 500 の間の高温に晒され、それに続いて腐食防止が、DIN EN ISO 9227 に基づいて、スクライブマーク無しの塩水噴霧試験において評価される。その結果は、下記する表 17 にまとめられる。

40

【0318】

【表 17】

表 17：トップコート有り及び無しのコーティングされた鋼スクリューの腐食抵抗；赤サビの発生する前の塩水噴霧試験の時間

温度曝露						
温度 [°C]	R T	300	300	300	400	500
時間 [h]		240	480	720	48	48
塩水噴霧試験						
トップコート無し [h]	1700	700	100	<100	72	64
トップコート有り [h]	>2500	>>800	>600	>600	260	230

10

【0319】

(B) 鋼シートのコーティング

例 7 によるベースコートが、乾燥層厚 6 ~ 8 μm の乾燥膜厚で、鋼シートに適用される。コーティングされた基板のいくつかは、例 17 によるトップコート組成物 T 17 で、2 ~ 4 μm の層厚で、コーティングされ、室温で乾燥される。このコーティングされたシートは、300 ~ 500 の間の高温に晒され、それに続いて腐食抵抗が、DIN EN ISO 9227 によるスクライブマークでの塩水噴霧試験において評価される。このけんかは、下記する表 18 にまとめられる。

20

【0320】

【表 18】

表 18：トップコート有り及び無しのコーティングされた鋼パネルの腐食抵抗；赤サビの発生する前の塩水噴霧試験の時間

温度曝露						
温度 [°C]	R T	300	300	300	400	500
時間 [h]		240	480	720	48	48
塩水噴霧試験						
トップコート無し [h]	2450	700	400	300	72	72
トップコート有り [h]	950	>>800	>>800	>>800	>230	>230

30

【0321】

表 16 にまとめられた値は、400 ~ 500 の間で先温度曝露された後の測定について、図 3 ~ 図 6 の映像の形でもう一度示される。

40

【0322】

上述されたように、図 3 は、例 7 によるベースコートを有し、72 時間の試験時間の後、DIN EN ISO 9227 による塩水噴霧試験が行われる鋼シートを示す。塩水噴霧試験が実行される前に、コーティングされた鋼シートは、400 の温度に、48 時間晒された。72 時間の後、スクライブマークに明確に赤サビの明らかな形成が存在し、コーティングされた鋼シートの表面に赤サビの初期領域も存在した。

【0323】

図 4 は、例 7 によるベースコートと例 17 によるトップコート T 17 を有し、230 時間以上の試験時間の後、DIN EN ISO 9227 による塩水噴霧試験が行われる鋼シートを示す。コーティングされた鋼シートは、同様に、400 の温度に、48 時間

50

晒された。塩水噴霧試験の230時間以上の後、スクライプマークに明確に初期赤サビが存在すると同時に、その表面には、まだサビの形成は明確に確認されなかった。

【0324】

図5は、例7によるベースコートを含み、72時間の試験時間の後、DIN EN ISO 9227によって実行された塩水噴霧試験が行われる鋼シートを示す。コーティングされた鋼シートは、500の温度に、48時間晒された。深刻な赤サビが、スクライプマークとその表面の両方ではっきりと確認された。

【0325】

図6は、例7によるベースコートと例17によるトップコートT17を含み、230時間以上の試験時間の後、DIN EN ISO 9227による塩水噴霧試験が行われる鋼シートを示す。コーティングされた鋼シートは、500の温度に、48時間晒された。図7からわかるように、230時間以上の後ですら、塩水噴霧紙面におけるスクライプマークでの赤サビの形成は、極端に少ない量であり、その表面には全く赤サビは存在しなかった。

10

【0326】

表17及び表18の測定結果及び図に表されたものは、一方で、純亜鉛に基づく亜鉛フレイクコーティングと比較して、亜鉛-アルミニウム-マグネシウム合金に基づく亜鉛フレイクコーティングの使用を介して、高温での明確に改善された腐食防止が達成されること、他方で、高温での腐食防止が酸素障壁コーティングによってさらに大きく向上することができることを印象的に証明している。さらに驚くべきことに、シートだけでなく、そのネジ山により、均一なコーティングを設けることと、腐食から防護することが、沸釣り

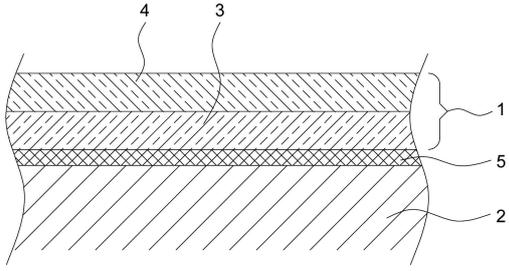
20

【符号の説明】

【0327】

- 1 腐食防止コーティング
- 2 基板
- 3 陰極腐食防止層
- 4 酸素障壁層
- 5 接着促進層

【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 4】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

- (72)発明者 ベーム ザンドラ
ドイツ D - 5 8 2 5 6 エネペータール データーベルガー シュトラーセ 1 3
- (72)発明者 クルツェ ヴァネッサ
ドイツ D - 5 8 4 5 5 ヴィッテン ユニバーシテーツシュトラーセ 6 0
- (72)発明者 ロイスマン ゲルハルト
ドイツ D - 4 5 2 5 9 エッセン オイペンシュトレアーセ 6 4

審査官 加賀 直人

- (56)参考文献 特公昭48 - 018090 (JP, B1)
特開2001 - 049147 (JP, A)
特開2014 - 152269 (JP, A)
特開2013 - 013855 (JP, A)
特開2002 - 285102 (JP, A)
特開2013 - 119572 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 3 2 B 1 5 / 0 4
C 0 9 D 1 / 0 0
C 0 9 D 5 / 0 0
C 0 9 D 5 / 0 8
C 0 9 D 2 0 1 / 0 0