

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09D 5/08 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780045039.3

[43] 公开日 2009年10月7日

[11] 公开号 CN 101553541A

[22] 申请日 2007.9.19

[21] 申请号 200780045039.3

[30] 优先权

[32] 2006.11.13 [33] DE [31] 102006053292.9

[86] 国际申请 PCT/EP2007/008136 2007.9.19

[87] 国际公布 WO2008/058587 德 2008.5.22

[85] 进入国家阶段日期 2009.6.5

[71] 申请人 巴斯福涂料股份公司

地址 德国明斯特

[72] 发明人 M·多恩布施 A·维斯曼

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 邓毅

权利要求书 2 页 说明书 20 页

[54] 发明名称

具有减少的裂纹形成的涂层形成性防腐蚀剂
及其无外电流的施用方法

[57] 摘要

本发明涉及用于金属基材的水性涂布剂，其包含可水分散的和/或水溶性的聚合产物 P，该聚合产物 P 具有共价键合的配体 A，该配体 A 与基材腐蚀期间释放的金属离子和/或与金属表面形成螯合物，以及该聚合产物 P 具有交联官能团 B1，该官能团 B 与其自身、与该聚合产物 P 的其它互补的官能团 B' 和/或与交联剂 V 上的其它官能团 B 和/或 B' 形成共价键，以及所述水性涂布剂还包含至少一种在待涂布基材的表面上的表面活性物质 OS。

1、用于金属基材的水性涂布剂，其包含可水分散的和/或水溶性的聚合产物 P，该聚合产物 P 具有：

a) 共价键合的配体 A，该配体 A 与基材腐蚀期间释放的金属离子和/或与基材表面形成螯合物，以及

b) 交联官能团 B，该官能团 B 能够与其自身、与该聚合产物 P 的其它互补的官能团 B' 和/或与交联剂 V 上的其它官能团 B 和/或 B' 一起形成共价键，

并且所述水性涂布剂还包含至少一种在待涂布基材的表面的表面活性物质 OS。

2、如权利要求 1 的水性涂布剂，其特征在于该表面活性物质 OS 以基于该涂布剂计为 10^{-4} ~ 5 重量%的比例含有。

3、如权利要求 1 或 2 的水性涂布剂，其特征在于该表面活性物质 OS 包含选自下列的至少一种组分 KOS：聚亚烷基二醇、聚乙烯基内酰胺、聚乙烯基咪唑、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、烷基羧酸及它们的盐、 α , ω -二羧酸及它们的盐、 α , ω -二醇、 α , ω -二胺和-酰胺及它们的盐、烷基磺酸及它们的盐、烷基磷酸和烷基膦酸及它们的盐。

4、如权利要求 1 ~ 3 中任一项的水性涂布剂，其特征在于该交联剂 V 包含共价键合的配体 A。

5、如权利要求 1 ~ 4 中任一项的水性涂布剂，其特征在于，该配体 A 选自脒、胺、酰胺、亚胺、酰亚胺、吡啶、有机硫化合物、有机磷化合物、有机硼化合物、肟、乙酰丙酮化物、多元醇、酸、植酸、乙炔和/或碳烯。

6、如权利要求 1 ~ 5 中任一项的水性涂布剂，其特征在于该聚合产物 P 和交联剂 V 包含可热交联的和/或可辐射交联的交联基团 B 和/或 B' 。

7、如权利要求 1 ~ 6 中任一项的水性涂布剂，其特征在于，其进一步包含盐，该盐含有作为阳离子组分的镧系金属阳离子和/或 d-金

属阳离子，但铬阳离子除外。

8、自泳施用如权利要求 1~7 中任一项的水性涂布剂的方法，其特征在于，自泳施用之后涂层的厚度为 5~900nm。

9、用于金属基材的防腐蚀配置的方法，其特征在于，在 20~90℃温度下将基材浸渍到如权利要求 1~7 中任一项的涂布剂的溶液中 1 秒钟~15 分钟。

10、用于金属基材的防腐蚀配置的两步方法，其特征在于：

(I) 在第一步中，使基材浸渍在防腐蚀剂 K 的溶液中，其引起在基材表面上的转化作用，和

(II) 在第二步中，使按照步骤 (I) 处理过的基材浸渍到如权利要求 1~7 中任一项的涂布剂的溶液中。

11、如权利要求 10 的方法，其特征在于，在第一步 (a) 中，使用水性防腐蚀剂 K，其包含至少一种具有镧系金属作为阳离子和/或除铬之外的 d-元素金属作为阳离子和/或除含铬的金属酸根外的 d-元素金属酸根作为阴离子的化合物，以及至少一种除含磷和/或含铬的酸外的能够起氧化作用的酸。

12、如权利要求 8~11 中任一项的方法，其特征在于，在沉积如权利要求 1~7 中任一项的涂布剂之后，使基材在 50~200℃的温度下进行热后处理和/或通过辐射进行后处理。

13、如权利要求 8~12 中任一项的方法，其特征在于，该基材含有至少 20 重量%的选自 Fe、Al 和/或 Zn 的金属。

具有减少的裂纹形成的涂层形成性防腐蚀剂 及其无外电流的施用方法

背景技术

用于各种金属基材的无外电流的(stromfreien)防腐蚀涂布的方法和涂布剂是已知的。与必需施加电压的阳极或阴极浸涂(ATL 或者 KTL)相比,它们特别提供的优点是更简单且更廉价的工艺以及更短的工艺时间。采用无外电流的方法,相比于采用必需施加电压的方法,尤其能够更好地涂布在待涂布基材内的空腔或者在待涂布基材上的边缘。

在无外电流防腐蚀涂布,也称作 ACC 法(自泳化学涂布)的情况下,通常使用经阴离子稳定化的聚合产物,例如含有丙烯酸酯或苯乙烯/丁二烯的乳液聚合产物。但是,与前述 ATL 法和 KTL 法相比,ACC 法具有的缺点是,所沉积的涂层具有缺陷位置,其使得基材明显更加易受腐蚀。因此,通常对这样的借助 ACC 法所沉积的层通过用含铬的水性涂布剂后续冲洗进行处理,以改进在缺陷位置处的腐蚀防护。但是,最近已证实,含铬涂布剂在环境相容性方面具有很大问题,并可将其归为高度危害健康的等级。因此,力求完全替代取代防腐蚀涂层中的铬。

另外,在无铬涂布剂的研发过程中还发现,含有镧系元素和 d 元素的盐以及有机成膜组分的 ACC-涂布剂同样确保了极佳的,可与含铬涂布剂相比的腐蚀防护。WO-A-01/86016 中描述了一种防腐蚀剂,其含有钒组分和另一种组分,该另一种组分含有选自锆、钛、钼、钨、锰和铈的至少一种金属。在根据 WO-A-01/86016 的防腐蚀剂方面不利的是,由于聚合产物导致有缺陷地成膜,所以由基材所形成的金属离子有迁移通过所沉积的防腐蚀层的趋势。

WO-A-99/29927 中描述了一种无铬的水性防腐蚀剂,其作为组分

含有钛(IV)和/或锆(IV)的六氟化阴离子、钒离子、过渡金属离子、和磷酸和/或磷酸。在根据 WO-A-99/29927 的防腐蚀剂方面不利的是,由于聚合产物导致有缺陷地成膜,所以由基材形成的金属离子有迁移通过所沉积的防腐蚀涂层的趋势,以及使用生态学上很危险的物质,如尤其是氢氟酸或氟化物。

WO-A-96/10461 描述了一种水性防腐蚀剂,其作为组分含有具有选自钛、锆、钨、硅的中心原子和至少 4 个氟原子作为配体的阴离子,和有机聚合物分散体。根据 WO-A-96/10461 的发明的缺点是,在防腐蚀剂在基材表面上沉积时,聚合物分散体颗粒絮凝,并对表面形成很小的接触面积。另外,胶乳颗粒具有的缺点是,在扩散到三维尺寸显著的基材的空腔之中或其边缘之上时,与分子分散分布的聚合产物相比,具有较低的迁移速率。另外,形成厚度介于 1 微米到 1mm 的层,这决定了待涂布基材的每单位面积相应的材料需要量。具有这种厚度的层具有在干燥时,特别是在高温下,显著的形成裂纹的倾向。此外,不利的是由基材形成的金属离子迁移通过所沉积的防腐蚀涂层的趋势,以及采用生态学上危险的物质,如尤其是氢氟酸或者氟化物。

DE-A-37 27 382 包括羧酸和异氰酸酯在环氧化物上的加合物的无铬水性分散体,其适用于金属表面的自泳涂布。在分散状态下,这种分散体具有小于 300nm、优选 100~250nm 的粒径,并在沉积在金属表面上之后,可以在 60~200℃ 下交联。这种类型的乳胶颗粒的缺点还在于,在扩散到三维尺寸显著的基材的空腔中或其边缘之上时,与分子分散分布的聚合产物相比,具有较低迁移速率。另外,形成厚度为 1 微米~1mm 的层,这决定了待涂布的基材的每面积单位相应的材料需要量。具有这种厚度的层具有在干燥时,特别是在高温下,显著的形成裂纹的倾向。此外,不利的是由基材形成的金属离子迁移通过所沉积的防腐蚀涂层的趋势,以及使用生态学上危险的物质如尤其是氢氟酸或者氟化物。

DE-A-103 30 413 描述了涂布剂,其适用于涂布金属表面并可以包含基于聚乙烯亚胺的己内酰胺改性的聚异氰酸酯。该涂布剂可以借

助浸涂而施加上，并在干燥之后具有 1~300 微米的厚度。这样制得的层同样具有高的材料需要量且具有在干燥时，特别是在高温下，显著的形成裂纹的倾向。

本发明目的和解决方案

根据前面提到的现有技术，本发明的目的是找到一种生态学上尽可能不令人顾虑的防腐蚀剂，其可以借助技术上简单可行的工艺被施加到待保护的基材上。另外地，该防腐蚀剂应当尽可能地抑制由基材形成的金属离子的迁移，并应当良好地沉积到基材的边缘上和空腔中。除此之外，杂质金属离子的影响应当保持尽可能低，并应当以相对低的材料用量来实现有效的腐蚀防护。另外，该防腐蚀剂应当对于尽可能多的不同金属基材产生有效保护，且尽可能不依赖于待涂布的基材的氧化还原电位。特别的，应抑制在干燥时和在烘焙步骤中在防腐蚀层中的形成裂纹的倾向，因为防腐蚀作用由于在裂纹形成时产生的贯穿涂漆层的通道而受到显著损害。

根据前面提到的目的，已发现了一种水性涂布剂，其包含可水分散的和/或水溶性的聚合产物 P 以及在待涂布的基材表面上的表面活性物质 OS，且该聚合产物 P 具有统计学分布的、共价键合的配体 A，且该配体 A 与在基材腐蚀期间释放的金属离子和/或与基材表面形成螯合物，以及此外聚合物 P 还具有统计学分布的交联性官能团 B，该官能团 B 能够与其自身、与该聚合物 P 的其它官能团 B' 和/或与交联剂 V 上的其它官能团 B 和/或 B' 形成共价键。

此外，发现了针对具有良好腐蚀防护的金属基材自泳施用水性涂布剂的方法，该水性涂布剂包含前述的可水分散的和/或水溶性的聚合产物 P 以及在待涂布的基材表面上的表面活性物质 OS，并且在自泳施用之后涂布剂的厚度为 5~900nm。

本发明方法的另一优选的实施方式中，在沉积本发明的防腐蚀剂之前，在另一上游的方法步骤中，将基材用防腐蚀剂 K 进行预处理。

发明详述

本发明的涂布剂

本发明涂布剂的可水分散和/或水溶性的聚合产物 P 带有配体 A, 该配体 A 与基材腐蚀期间释放的金属离子形成螯合物, 以及具有交联官能团 B, 该官能团 B 能够与其自身和/或与交联剂 V 的其它官能团 C 形成共价键。

在本发明的意义中, 可水分散的或水溶性意指, 聚合产物 P 在水相中形成平均粒径 $<50\text{nm}$ 、优选 $<35\text{nm}$ 、特别优选 $<20\text{nm}$ 的聚集体, 或是以分子分散地溶解。因此, 这种聚集体在其平均粒径方面显著地不同于分散体颗粒, 例如在 DE-A-37 27 382 或 WO-A-96/10461 中所述的那些。分子分散地溶解的聚合产物 P 通常具有的分子量为 $<100\ 000$ 、优选 $<50\ 000$ 、且特别优选 $<10\ 000$ 道尔顿。

由聚合产物 P 构成的聚集体的尺寸可以优选地以传统方式通过在聚合产物 P 上引入亲水性基团 HG 而实现。聚合产物 P 上的亲水性基团 HG 的数目取决于溶剂化能力 (Solvatationsvermögen) 和基团 HG 的空间可获得性 (Zugänglichkeit), 且本领域技术人员同样可以自身已知的方式对其进行调节。该聚合产物 P 上优选的亲水性基团 HG 为离子基团, 如特别是硫酸根、磺酸根、磷酸根、膦酸根、铵和/或羧酸根基团, 以及非离子基团, 如特别是羟基, 伯、仲和/或叔的胺基团和/或酰胺基团, 和/或低聚烷氧基或聚烷氧基取代基, 如优选乙氧基化的或丙氧基化的取代基, 且其可以与其它基团发生醚化。亲水性基团 HG 可以与下述的配体 A 和/或交联官能团 B 和 B' 相同。

任意的聚合物本身都可以用作聚合产物 P 的聚合物主链, 优选具有分子量为 $500 \sim 50\ 000$ 道尔顿的那些, 且更优选分子量 M_w 为 $700 \sim 20\ 000$ 道尔顿。作为聚合物主链优选使用的为聚烯烃或聚(甲基)丙烯酸酯、聚氨酯、聚亚烷基亚胺、聚乙烯基胺、聚亚烷基胺、聚醚、聚酯和聚合醇, 且它们特别是经部分缩醛化和/或部分酯化的。聚合产物 P 可以是线性、支化或树枝状结构的。特别优选的聚合物主链为聚亚烷基亚胺、聚乙烯基胺、聚合醇、聚(甲基)丙烯酸酯以及超支化的聚

合产物，例如在 WO-A-01/46296 中记载的那些。

聚合产物 P 优选地在酸性 pH 范围内是水解稳定性的，尤其是在 pH 值小于 5，特别优选 pH 值小于 3 的情况下。

作为配体 A，能够与在基材腐蚀时释放的金属离子形成螯合物的所有基团或化合物都是适宜的。优选单齿和/或多齿的潜在阴离子配体。特别优选的配体为：

- 任选地官能化的脲和/或硫脲，特别是酰基硫脲，例如苯甲酰基硫脲；
- 任选地官能化的胺和/或多胺，特别是 EDTA；
- 任选地官能化的酰胺，特别是羧酰胺；
- 亚胺和亚酰胺；
- 脲，优选 1,2-二脲，如官能化的二乙酰基二脲；
- 有机硫化合物，如特别是任选地官能化的硫醇如硫代乙醇、硫代羧酸、硫醛、硫酮、二硫代氨基甲酸酯、磺酰胺、硫代酰胺，且特别优选磺酸酯；
- 有机磷化合物，如特别是磷酸酯，特别优选(甲基)丙烯酸酯的磷酸酯，以及膦酸酯，更优选乙烯基膦酸和羟基-、氨基-和酰胺基-官能化的膦酸酯；
- 任选地官能化的有机硼化合物，如特别是硼酸酯；
- 任选地官能化的多元醇 (Polyalkohole)，如特别是碳水化合物 (Kohlenhydrate) 和它们的衍生物以及壳聚糖；
- 任选地官能化的酸，如特别是双官能酸和/或低聚官能酸，或者任选地官能化的(多元)羧酸，如特别是能以离子和/或配位形式连接于金属中心的羧酸，优选具有酸基团、或者二官能酸或低聚官能酸的(聚)甲基丙烯酸酯；
- 任选地官能化的碳烯；
- 乙酰丙酮化物；
- 任选地官能化的杂环，如喹啉、吡啶(如特别是亚胺官能化的吡啶)、嘧啶、吡咯、咪唑、噻吩、咪唑、苯并咪唑(优选巯基苯并

咪唑)、苯并噻唑、噁唑、噻唑、吡唑或还有吡啶;

- 任选地官能化的乙炔; 和
- 植酸及其衍生物。

适合用作聚合产物 P 上的交联官能团 B 的是能与其自身和/或与互补的 (komplementären) 官能团 B' 形成共价键的那些。优选通过热作用或者通过辐射作用形成该共价键。特别优选通过热作用形成该共价键。交联官能团 B 和 B' 导致在聚合产物 P 的分子之间形成分子间网络。

在辐射作用下交联的官能团 B 或 B' 具有可活化的键, 如碳-氢-、碳-碳-、碳-氧-、碳-氮-、碳-磷-或碳-硅-单键或双键。在此特别有利的是碳-碳双键。作为基团 B 特别适宜的碳-碳双键是

- 特别优选(甲基)丙烯酸酯基
- 丙烯酸乙酯基
- 乙烯基醚基和乙烯基酯基
- 巴豆酸酯基和肉桂酸酯基
- 烯丙基
- 二环戊二烯基
- 降冰片基和异戊二烯基
- 异丙烯基或丁烯基。

热交联的官能团 B 能够在热能作用下, 与其自身或者优选与互补的交联官能团 B' 形成共价键。

特别适宜的热交联官能团 B 和 B' 为

- 特别优选羟基
- 巯基和氨基
- 醛基
- 叠氮基
- 酸基, 特别是羧酸基
- 酸酐基, 特别是羧酸酐基
- 酸酯基, 特别是羧酸酯基

- 醚基
- 特别优选氨基甲酸酯基
- 脲基
- 环氧基
- 特别优选异氰酸酯基，其非常特别优选地与封端剂反应，该封端剂在本发明的涂布剂的烘焙温度下解封闭和/或在不解封闭的情况下被插入到自身形成的网络中。

由热交联基团 B 和互补基团 B' 组成的特别优选的组合为：

- 羟基与异氰酸酯和/或氨基甲酸酯基，
- 氨基与异氰酸酯和/或氨基甲酸酯基，和
- 羧酸基与环氧基。

作为具有通过热作用和/或通过辐射作用而交联的基团 B 和/或 B' 的交联剂 V，原则上本领域技术人员公知的所有交联剂都是适宜的。优选的是低分子量或低聚的交联剂 V，且其具有 <20 000 道尔顿，特别优选 <10 000 道尔顿的分子量。交联剂 V 的带有交联基团 B 和 B' 的主链可以是线性、支化和/或超支化构造的。优选的是支化和/或超支化结构，例如是如描述于 WO-A-01/46296 中的那些。

交联剂 V 优选在酸性 pH 范围内是水解稳定的，尤其是在 pH 值 <5 的情况下，特别优选在 pH 值 <3 的情况下。

特别优选的交联剂 V 带有前述的交联基团 B 和/或 B'，其与聚合产物 P 的交联基团反应而形成共价键。尤其特别优选的是具有通过热作用且任选另外通过辐射作用而交联的基团 B 和/或 B' 的交联剂 V。

本发明的其它特别优选的实施方案中，交联剂 V 除了交联基团 B 和/或 B' 外还带有配体 L，其可以与聚合产物 P 的配体 L 相同和/或不同。

对于交联剂 V 特别适宜的交联性官能团 B 和 B' 为：

- 特别是羟基，
- 特别是醛基，
- 叠氨基，

- 酸酐基，特别是羧酸酐基，
 - 氨基甲酸酯基团，
 - 脲基，
 - 特别是异氰酸酯基，其尤其特别优选地与封端剂进行反应，该封端剂在本发明的涂布剂的烘焙温度下解封闭，和/或在不解封闭的情况下插入到自身形成的网络中，
 - (甲基)丙烯酸酯基，
 - 乙烯基，
- 或者它们的组合。

特别优选的交联剂 V 为支化和/或超支化聚异氰酸酯，其至少部分地被封端并另外带有配体 L。

本发明的其它实施方案中，交联剂 V 带有能够与聚合产物 P 的配体 L 形成共价键的基团 B 和/或 B'。

在待涂布基材的表面上的表面活性物质 OS，包含至少一种组分 KOS，其在未经涂布的基材表面上自泳沉积期间和/或在随后的干燥步骤期间，降低本发明涂布剂的表面张力。

该组分 KOS 可以选自阴离子、阳离子和非离子的表面活性物质。优选使用两性物质，其可以是低分子量的、低聚的和/或聚合的。所谓“两性”应理解为，该物质具有亲水性和疏水性的结构组分。所谓“低分子量”应理解为，该表面活性组分 KOS 的平均分子量为至多 2000 道尔顿、特别优选至多 1000 道尔顿；所谓“低聚的”理解为，该表面活性组分 KOS 含有约 2~30、优选约 3~15 个有利地自我重复的单元，且平均分子量为约 200~4000 道尔顿、优选约 500~3000 道尔顿；以及所谓“聚合的”应理解为，该表面活性组分 KOS 含有 10 个以上的有利地自我重复的单元且平均分子量大于 500 道尔顿、优选大于 1000 道尔顿。该表面活性组分 KOS 可以不同于本发明的聚合产物 P。

对于表面活性组分 KOS，作为低分子量物质，优选使用烷基羧酸及其盐、 α, ω -二羧酸及它们的盐、 α, ω -二醇、 α, ω -二胺和-酰胺及它们的盐、烷基磺酸及它们的盐以及烷基磷酸和烷基膦酸及它们的

盐。作为低聚和/或聚合的表面活性物质，优选使用聚亚烷基二醇、聚乙烯基内酰胺(例如聚乙烯基吡咯烷酮和聚乙烯基己内酰胺)、聚乙烯基咪唑、聚乙烯醇以及聚乙酸乙烯酯。特别优选作为表面活性组分 KOS 的是作为低分子量物质的己二酸和/或 1,6-己二醇，以及作为低聚和/或聚合的物质的聚合(低聚)乙二醇和/或聚合(低聚)丙二醇。

该表面活性物质 OS 占本发明涂布剂的比例有利地为 10^{-4} ~ 5 重量%、优选为 10^{-2} ~ 2 重量%，基于该涂布剂计，并且其中该表面活性物质 OS 中含有的组分 KOS 的比例优选为 1 ~ 100 重量% (基于 OS 计)，特别优选比例为 2 ~ 100 重量%。

作为连续相用于本发明涂布剂的是水，优选去离子水和/或蒸馏水。另外该连续相中能够存在基本上可与水混溶的溶剂，比例为高达 30 重量%、优选高达 25 重量%，基于该连续相计。优选的可与水混溶的溶剂为乙醇、丙醇、甲乙酮、N-乙基吡咯烷酮。

特别是在本发明的涂布剂用于修补已经上漆的基材上的涂漆损伤时，该可与水混溶的溶剂的使用比例为 1 ~ 30 重量%，基于该连续相计，优选比例为 2 ~ 25 重量%。

作为其它优选的组分，如此使用至少一种能够起氧化作用的酸：使得本发明涂布剂的 pH 值优选为 1 ~ 5，优选为 2 ~ 4。特别优选的酸选自氧化性矿物酸，如特别是硝酸、亚硝酸、硫酸和/或亚硫酸。为了调节该 pH 值，只要必要，可以使用缓冲介质，例如强碱和弱酸的盐，如特别是乙酸铵。在本发明特别优选的实施方案中，本发明涂布剂进一步包含盐，该盐作为阳离子成分具有镧系金属阳离子和/或 d-金属阳离子。

优选的镧系金属阳离子为镧-、铈-、镨-、钕-、钐-、钇-、铽-、镱-和/或镱-阳离子。尤其特别优选镧-、铈-和镨阳离子。镧系金属阳离子可以一价、二价和/或三价的氧化态存在，其中优选的是三价的氧化态。

优选的 d-金属阳离子为钛-、钒-、锰-、钇-、锆-、铌-、钼-、钨-、钴-、钨-、钨-和/或钨阳离子。作为 d-元素阳离子

除外的是所有氧化态的铬阳离子。尤其特别优选的是钒-、锰-、钨-、钼-和/或钇阳离子。所述 d-元素阳离子可以以一价到六价氧化态存在，其中三价至六价的氧化态是优选的。

施用本发明涂布剂的方法

在本发明的优选的实施方案中，在施用本发明涂布剂之前，清洁基材，特别是清洁油质和脂质残留物，其中优选使用洗涤剂和/或碱性清洁剂。本发明的另一优选实施方案中，在采用洗涤剂和/或碱性清洁剂进行清洁之后，在施用本发明涂布剂之前，再次用水进行后续冲洗。为了除去在基材表面上的沉积物和/或化学改性层、特别是氧化层，在本发明的另一优选实施方案中，在后续冲洗步骤之前还进行表面的机械清洁（例如采用研磨介质），和/或以化学方式去除表面层（例如用脱氧性清洁剂）。

使如此预处理过的基材与本发明的涂布剂接触。这优选通过将该基材浸到含有本发明涂布剂的浴液中或者将该基材牵引通过该浴液而进行。该基材在本发明涂布剂中的停留时间优选为 1 秒~15 分钟，更优选 10 秒~10 分钟，且特别优选 30 秒~8 分钟。含有本发明涂布剂的浴液的温度优选为 20~90℃，更优选为 25~80℃，特别优选为 30~70℃。

采用本发明涂布剂制得的层的厚度，在自泳施用之后优选为 5~900nm，特别优选为 10~800nm，这相对于防腐蚀作用使得能够显著节省所用的材料。

采用本发明涂布剂处理基材之后，优选地在约 30~200℃、特别是 100~180℃ 的温度下干燥由基材和涂布剂构成的复合体，在此干燥装置对于本发明涂布剂的有益作用来说可以被视作是基本上不重要的。如果交联基团 B 和/或 B' 至少部分是辐射固化性的，则任选地除了热处理之外，对由本发明涂布剂构成的层进行辐照，优选以本领域技术人员公知的方式采用光化学辐射和/或采用电子辐射进行辐照。

令人吃惊地，本发明涂布剂可以在宽范围的基材上应用且很大程

度上不取决于于基材的氧化还原电位。优选的基材材料为锌、铁、镁和铝,及其合金,其中前述金属优选以至少 20 重量%存在于该合金中。该基材优选地被成型为板材,例如在汽车工业、建筑工业和机械制造业中使用的那些。以本发明涂布剂涂布的板材特别是在成型板材方面以及在卷材涂层 (Coil-Coating) 方面得到使用。

本发明的另一实施方案中,本发明涂布剂用于密封上述板材的切割边缘,特别是用于密封已涂布过的板材的切割边。

本发明的另一实施方案中,在沉积本发明涂布剂之前,采用另一种同样可无外电流沉积的防腐蚀剂涂布前述基材。优选具有无机成分的防腐蚀剂,其不仅对于由本发明涂布剂构成的层而且对于未涂布的基材具有良好的粘附性。这样的无机防腐蚀剂例如描述于 EP-A-1 217 094、EP-A-0 534 120、US-A-5,221,371 和 WO-A-01/86016 中。

在本发明的特别优选的实施方案中,在涂覆本发明的涂布剂之前,以单独步骤涂覆 pH 值为 1~5 的水性防腐蚀剂 K,其包含至少一种化合物 AA 以及除含磷的酸和/或含铬的酸以外至少能够起氧化作用的酸 BB,该化合物 AA 具有镧系金属作为阳离子和/或除铬以外的 d-元素金属作为阳离子,和/或除含铬的金属酸根 (Metallaten) 以外的 d-元素金属酸根作为阴离子。

形成组分 AA 的盐作为阳离子成分具有镧系金属阳离子和/或 d-金属阳离子。优选的镧系金属阳离子为镧-、铈-、镨-、钕-、钷-、钐-、铕-和/或镱阳离子。特别优选的是镧-、铈-和镨阳离子。镧系金属阳离子可以以一价、二价和/或三价的氧化态存在,其中优选三价的氧化态。

优选的 d-金属阳离子为钛-、钒-、锰-、钇-、锆-、铌-、钼-、钨-、钴-、钨-、钨-、钨-和/或铀阳离子。作为 d-元素阳离子除外的是所有氧化态的铬阳离子。特别优选的是钒-、锰-、钨-、钨-和/或钨阳离子。d-元素阳离子可以处于一价至六价的氧化态,其中三价至六价的氧化态为优选。

组分 AA 的前述阳离子的盐优选地可非常好地在水中溶解。特别优

选的是盐[阳离子] n [阴离子] m (其中 $n, m \geq 1$), 其具有溶度积 $LP = [\text{阳离子}]^n \cdot [\text{阴离子}]^m > 10^{-8} \cdot \text{mol}^{(n+m)} / \text{l}^{(n+m)}$, 非常特别优选具有溶度积 $LP > 10^{-6} \cdot \text{mol}^{(n+m)} / \text{l}^{(n+m)}$ 的盐。在本发明特别优选的实施方案中, 在该防腐剂中一种或多种盐(A)的浓度为 $10^{-1} \sim 10^{-4} \text{mol/l}$, 特别是 $5 \cdot 10^{-1} \sim 10^{-3} \text{mol/l}$ 。

优选如此选择与d-元素阳离子形成盐AA的阴离子, 使得产生对于溶度积LP的前述条件。优选使用元素周期表第VI、VII和VIII副族元素的氧化性酸的阴离子, 以及元素周期表第V和VI主族的元素的氧化性酸的阴离子且磷和铬的氧化性酸的阴离子除外, 如尤其是硝酸根、亚硝酸根、亚硫酸根和/或硫酸根。此外优选作为阴离子的是卤根, 如特别是氯根和溴根。

本发明的另一优选的实施方案中, d-元素阴离子也可以以络合物形式存在, 该络合物具有单齿和/或多齿的、潜在阴离子的配体。优选的配体为任选地官能化的三联吡啶(Terpyridine)和/或吡啶(特别是亚胺官能化的吡啶), 任选地官能化的嘧啶, 任选地官能化的苯并咪唑, 任选地官能化的喹啉, 任选地官能化的咪唑, 任选地官能化的噻唑, 任选地官能化的噁唑, 任选地官能化的吡唑, 任选地官能化的脲和/或任选地官能化的硫脲, 任选地官能化的胺和/或多胺(如特别是EDTA), 亚胺(如特别是亚胺官能化的吡啶), 有机硫化物(如特别是任选地官能化的硫醇、硫代羧酸、硫醛、硫酮、二硫代氨基甲酸酯、磺酰胺、硫代酰胺和特别优选磺酸酯), 任选地官能化的有机硼化合物(如特别是硼酸酯), 任选地官能化的多元醇(如特别是碳水化合物及其衍生物以及壳聚糖), 任选地官能化的酸(如特别是双官能和/或低聚官能的酸), 任选地官能化的碳烯, 乙酰丙酮化物, 任选地官能化的杂环(如喹啉、吡啶(如特别是亚胺官能化的吡啶)、嘧啶、吡咯、咪唑、噻吩、咪唑、苯并咪唑(优选巯基苯并咪唑)、苯并噻唑、噁唑、噻唑、吡唑或还有吡啶), 任选地官能化的乙炔, 任选地官能化的羧酸(如特别是可以以离子和/或配位的方式连接于金属中心的羧酸), 以及植酸及其衍生物。尤其特别优选的配体为植酸、其衍生物、和任选地官能化的

磺酸酯。

本发明的另一实施方案中，盐 AA 含有作为阴离子的 d-元素金属酸根，该金属酸根可以与 d-元素阳离子一起或是自己单独形成盐 AA。优选用于该金属酸根的 d 元素为钒、锰、锆、铌、钼和/或钨。尤其特别优选的是钒、锰、钨和/或钼。作为 d-元素金属酸根要排除的是所有氧化态的铬酸根。特别优选的 d-元素金属酸根为含氧阴离子，如特别是钨酸根、高锰酸根、钒酸根和/或钼酸根。如果 d 元素金属酸根自身单独形成盐 AA，也就是说不用镧系金属阳离子和/或 d-金属阳离子，则对于这种盐的优选的溶度积 LP 前述的那些内容也适用。这种盐优选的阳离子为任选地被有机基团取代的铵离子、磷离子和/或铀离子、碱金属阳离子（如特别是锂、钠和/或钾）、碱土金属阳离子（如特别是镁和/或钙）。特别优选的是任选被有机基团取代的铵离子和碱金属阳离子，其确保了盐 AA 特别高的溶度积 LP。

作为防腐剂 K 的组分 BB，如此使用至少一种能够起氧化作用的酸，使得防腐剂的 pH 值为 1~5，且优选为 2~4。优选的酸 BB 选自氧化性矿物酸，如特别是硝酸、亚硝酸、硫酸和/或亚硫酸。

为了能够调节 pH 值，只要必要，就使用缓冲介质，例如强碱和弱酸的盐，如特别是乙酸铵。

作为连续相用于本发明涂布剂的是水，优选去离子水和/或蒸馏水。

本发明的优选实施方案中，在施用防腐剂 K 之前，先清洁基材，特别是除去油质和脂质残留物，其中优选采用洗涤剂 and/或碱性清洁剂。本发明的另一个优选实施方案中，在用洗涤剂和/或碱性清洁剂进行清洗之后，在施用防腐剂 K 之前，再次用水进行后续冲洗。在本发明的再一个优选的实施方式中，为了除去在基材表面上的沉积物和/或化学改性的层、特别是氧化的层，在后续冲洗步骤之前，还进行表面的机械清洁（例如用研磨介质），和/或以化学方式去除表面层（例如用脱氧性清洁剂）。

使如此预处理的基材与防腐剂 K 接触。这优选通过将基材浸到

含有防腐剂 K 的溶液中或者使其牵引通过该溶液来进行。基材在防腐剂 K 中的停留时间优选为 1 秒~10 分钟, 优选 10 秒~8 分钟, 且特别优选 30 秒~6 分钟。含有防腐剂 K 的溶液的温度优选为 25~90 °C, 优选为 30~80 °C, 且特别优选为 35~70 °C。

在用本发明的防腐剂处理基材之后, 优选通过吹干或通过约 30~200 °C 的温度下的干燥, 进行由基材和防腐剂构成的复合体的干燥, 其中干燥温度以及干燥类型或者干燥装置可被视为对于防腐剂 K 的有利的效果来说很大程度上是不重要的。

在优选方法的第二步骤中, 将涂布有防腐剂 K 的基材用本发明的涂布剂涂布。这优选通过将经涂布的基材浸到含有本发明涂布剂的溶液中或者使其牵引通过该溶液来进行。基材在本发明涂布剂中的停留时间优选为 1 秒~15 分钟, 更优选 10 秒~10 分钟, 且特别优选 30 秒~8 分钟。含有本发明涂布剂的溶液的温度优选为 20~90 °C, 更优选为 25~80 °C, 且非常优选为 30~70 °C。

用本发明涂布剂制得的涂层的厚度, 在自泳施用之后优选为 5~900nm, 特别优选为 10~800nm, 这相对于防腐效果使得能够显著节省所用的材料。

在采用本发明涂布剂处理基材之后, 优选在约 30~200 °C、特别是 100~180 °C 的温度下对由基材和由防腐剂 K 以及本发明的涂布剂构成的层构成的复合体进行干燥, 其中干燥装置对于本发明涂布剂的有利效果而言可以被视为很大程度上是不重要的。如果交联基团 B 和/或 B' 至少部分是辐射固化性的, 则任选地除了热处理之外, 还对由本发明涂布剂构成的层进行辐照, 优选以本领域技术人员公知的方式采用光化学辐射和/或过电子辐射进行。

下面给出的实施例旨在进一步阐明本发明。

实施例

实施例 1a: 制备具有防腐剂 K1 的第一溶液

在 1L 水中溶解 1.77g (0.01mol) 钼酸铵四水合物以及作为表面活性物质 OS 的 0.1g Disperbyk 184。利用氨水调节该溶液到 pH = 2.5。为了调节前述 pH 值,适当情况下采用硝酸溶液进行反向缓冲。在对比实施例 1a' 中,采用前述配方,但是不使用表面活性物质 Disperbyk 184。

实施例 1b: 制备具有防腐剂 K2 的第一浴液

在 1L 水中溶解 5.5g (0.01mol) 硝酸铈铵、3.8g (0.001mol) 硝酸钪六水合物和 3.3g 植酸 (40% 在水中); 随后将 1.77g (0.01mol) 钼酸铵四水合物以及作为表面活性物质 OS 的 0.1g Disperbyk 184 溶解于相同溶液中。利用氨水调节该溶液至 pH = 2.5。为了调节前述 pH 值,适当情况下采用硝酸溶液进行反向缓冲。在对比实施例 1b' 中,采用前述配方,但是不使用表面活性物质 Disperbyk 184。

实施例 2a: 合成用于本发明涂布剂的聚合物组分 P1

在氮气气氛下预置入在 100g 乙醇中的 5g (6.25×10^{-3} mol) 平均分子量 $M_w = 800$ g/mol 的聚亚乙基亚胺 (BASF AG 的 Lupasol FG, 伯氨基: 仲氨基: 叔氨基的比例 (p-s-t) 为: 1: 0.9: 0.5), 并在 75°C 下在 45 分钟时间内加入 10.7g (0.066mol) 溶于 86g 乙醇中的苯甲酰基异硫代氰酸酯。在该温度下继续搅拌 4h 且产物无需进一步纯化就使用。

实施例 2b: 合成用于本发明涂布剂的聚合物组分 P2

在氮气气氛下预置入在 100g 乙醇中的 5g (6.25×10^{-3} mol) 平均分子量 $M_w = 2000$ g/mol 的聚亚乙基亚胺 (BASF AG 的 Lupasol PR 8515, 伯氨基: 仲氨基: 叔氨基的比例 (p-s-t) 为: 1: 0.9: 0.6), 并在 75°C 下在 45 分钟时间内加入 10.3g (0.066mol) 溶于 86g 乙醇中的苯甲酰基异硫代氰酸酯。在该温度下继续搅拌 4h 且产物无需进一步纯化就使用。

实施例 2c: 合成用于本发明涂布剂的交联剂 V1

使 12g (0.07mol) 二乙基-(羟甲基)-磷酸酯与 50g (5.81% NCO 含量) 的有 50%用二甲基吡唑封端的支化聚异氰酸酯 (Bayer AG 的 Bayhydur VP LS 2319) 的 81%乙酸丁酯溶液一起, 在 80℃下反应 4 小时。除去溶剂之后, 将残留物在 30℃下与 150ml 10M 的 NaOH 混合并使其在该温度下处理 4 小时。这样获得白色固体, 其无需进一步纯化就使用。

实施例 2d: 合成用于本发明涂布剂的交联剂 V2

预置入在 50ml 水中的 3.1g (0.008mol) 氯化铈(III)七水合物。由在 50ml 水中的 1g (0.025mol) 氢氧化钠溶液和 4.1g (0.025mol) 4-羟基肉桂酸制得溶液, 并采用盐酸调节到 pH=7.9。将该溶液缓慢加到铈溶液中, 使得铈溶液的 pH 值不高于 6。采用乙醇和水洗涤沉淀物。

使 1.7g (0.003mol) 这种铈络合物在 40℃下与 9.1g (2.5% NCO 含量) 的有 75%用二甲基吡唑封端的支化聚异氰酸酯 (Bayer AG 的 Bayhydur VP LS 2319) 在 80.1g 的乙酸乙酯和 0.7g 的 OH-官能的二亚丙基三胺 (Huntsmann 的 Jeffcat-ZR 50) 中反应 5 小时。产物无需进一步纯化就使用。

实施例 3a: 制备具有本发明涂布剂的第二溶液

将各自 3g 的实施例 2a 和 2b 的聚合物组分 P1 和 P2, 以及 3g Albritect CP 30 (丙烯酸和乙烯基膦酸的共聚物, 具有大约 30%膦酸比例, Rhodia) 和 6g 实施例 2c 的交联剂 V1 和作为表面活性物质 OS 的 0.1g Disperbyk 184 (Byk-Chemie 公司), 溶解于 1L 水中。采用硝酸调节溶液到 pH = 2.5。为了调节前述 pH 值, 适当情况下采用氨水溶液进行反向缓冲。

实施例 3b: 制备具有本发明涂布剂的第二溶液

将各自 3g 的实施例 2a 的聚合物组分 P1, 和 2g 实施例 2d 的交联剂 V2 以及作为表面活性物质 OS 的 0.1g 的 Disperbyk 184 (Byk-Chemie

公司), 溶解于 1L 水中。采用硝酸调节溶液至 $\text{pH} = 2.5$ 。为了调节前述的 pH 值, 适当情况下采用氨水溶液进行反向缓冲。

对比实施例 3a' 和 3b' : 依据实施例 3a 和 3b 制备具有涂布剂的第二溶液, 但没有表面活性物质 OS。

实施例 4a: 采用防腐剂 K 和本发明涂布剂涂布基材

将基材(镀锌钢制成的片材)在 55°C 下于清洁溶液(Henkel 公司的 Ridoline C72)中清洗 5 分钟, 并随后用蒸馏水冲洗。

随后将用蒸馏水冲洗过的片材在 45°C 立即浸渍于实施例 1a 的防腐剂 K1 的第一溶液中 4 分钟。然后, 将经涂布的片材用蒸馏水冲洗并用氮气吹干。

之后直接在 35°C 将片材浸渍于实施例 3b 的本发明防腐剂的第二溶液中 5 分钟。形成在可见光的 $\lambda/4$ 区域内从看不见到乳白光的涂层。然后, 将经涂布的片材用蒸馏水冲洗并用氮气吹干。

随后使片材在 80°C 下干燥 20 分钟。

实施例 4b: 采用防腐剂 K 和本发明涂布剂涂布基材

将基材(镀锌钢制成的片材)在 55°C 下于清洁溶液(Henkel 公司的 Ridoline C72)中清洗 5 分钟, 并随后用蒸馏水冲洗。

随后将用蒸馏水冲洗过的片材在 45°C 立即浸渍于实施例 1b 的防腐剂 K2 的第一溶液中 4 分钟。然后将经涂布的片材用蒸馏水冲洗并用氮气吹干。

之后直接在 35°C 将片材浸渍于实施例 3a 的本发明防腐剂的第二溶液中 5 分钟。形成在可见光的 $\lambda/4$ 区域内从看不见到乳白光的涂层。然后, 将经涂布的片材用蒸馏水冲洗并用氮气吹干。

随后使片材在 80°C 下干燥 20 分钟。

对比实施例 4a' : 采用防腐剂 K 和涂布剂(无表面活性物质 OS)涂布

基材

将基材(镀锌钢制成的片材)在 55℃下于清洁溶液(Henkel 公司的 Ridoline C72)中清洗 5 分钟,并随后用蒸馏水冲洗。

随后将用蒸馏水冲洗过的片材立即在 45℃浸渍于实施例 1a' 的防腐剂 K1(无表面活性物质 OS)的第一溶液中 4 分钟。然后将经涂布的片材用蒸馏水冲洗并用氮气吹干。

之后直接在 35℃将片材浸渍于实施例 3b' 的本发明防腐剂(无表面活性物质 OS)的第二溶液中 5 分钟。形成在可见光的 $\lambda/4$ 区域内从看不见到乳白光的涂层。然后,将经涂布的片材用蒸馏水冲洗并用氮气吹干。

随后使片材在 80℃下干燥 20 分钟。

对比实施例 4b' : 采用防腐剂 K 和涂布剂(无表面活性物质 OS)涂布基材

将基材(镀锌钢制成的片材)在 55℃下于清洁溶液(Henkel 公司的 Ridoline C72)中清洗 5 分钟,并随后用蒸馏水冲洗。

随后在 45℃将用蒸馏水冲洗过的片材立即浸渍于实施例 1b' 的防腐剂 K2(无表面活性物质 OS)的第一溶液中 4 分钟。然后将经涂布的片材用蒸馏水冲洗并用氮气吹干。

之后直接在 35℃将片材浸渍于实施例 3a' 的本发明防腐剂(无表面活性物质 OS)的第二溶液中 5 分钟。形成在可见光的 $\lambda/4$ 区域内从看不见到乳白光的涂层。然后,将经涂布的片材用蒸馏水冲洗并用氮气吹干。

随后使片材在 80℃下干燥 20 分钟。

实施例 5: 利用 Harrison 溶液在按照实施例 4 涂布的基材上的快速腐蚀试验

使用在 1000ml 完全脱盐的水中的 Harrison 溶液(5g NaCl + 35g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)。在此,可以利用钢、镀锌钢或锌合金作为基材。在涂布有

上述涂层的样品(6*6cm)上将直径48mm和高度6cm的塑料圆筒,利用如下粘合剂粘合到表面上:Scrintec 600透明硅酮粘合剂、RTV 1k肟体系(来自Ralicks, 46459 Rees)。将70ml Harrison溶液置于该圆筒中。用这些样品在从1MHz到100MHz的2-电极阵列中采用1mV幅值和开路电势进行电化学阻抗测量(EIS),其中利用铂网作为对电极。

使由此制得的样品在25~73℃的温度范围内如此进行气候处理(bewittert)总计20个循环,使得1小时之内均贯穿最大和最小温度。在此之后,将此时干燥的圆筒再次填充以30ml Harrison溶液,且在10分钟停留时间之后,将该溶液用于借助于ICP-OES(感应耦合等离子体-发射光谱)测量在气候处理期间可能已溶解的离子。随后,再次将70ml Harrison溶液引入该圆筒中并进行再次EIS测量。在EIS测量之后通过快速试验进行再次气候处理,并随后再次取出ICP-OES样品以及进行再次EIS测量。

通过双重测定来验证该测量。

腐蚀试验的评价:

a) 浸渍溶液的 ICP-OES 数据

将 ICP-OES 数据统一换算为样品面积。这些数据产生线性曲线。由于腐蚀动力学的线性,能够将不同涂层通过该图的斜率来进行对比。ICP-OES 数据反映了单位面积和单位时间内基材的溶解,并由此对于各涂层腐蚀速率的直接度量是可能的。

b) EIS 测量

在孔隙形成方面或者在光谱中其它时间常数方面解释该 EIS 测量。其中,除了观察该涂层外,也能够在其性能方面更详细地表征该涂漆。

腐蚀试验的评价

表 1: 腐蚀试验的结果

基材	ICP-OES 数据 ($10^{-4} \cdot \text{mol}/1 \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^2$)
镀锌钢板 Granodine 958 54(来自 Henkel, 磷化)	17.7
镀锌钢板 按照实施例 4a' 涂布过的, 无 OS	2.1
镀锌钢板 按照实施例 4a 涂布过的, 有 OS	1.6
镀锌钢板 按照实施例 4b' 涂布过的, 无 OS	1.1
镀锌钢板 按照实施例 4b 涂布过的, 有 OS	0.8

腐蚀试验的结果清楚显示了相对于市售的防腐蚀组合物 (Granodine) 以及相对于不含表面活性物质 OS 的本发明防腐蚀剂, 通过本发明涂布剂在防腐蚀方面的改进。