



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104769047 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 08

(21) 申请号 201380057711. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 11. 04

*C09D 4/06*(2006. 01)

(30) 优先权数据

*C09D 123/08*(2006. 01)

12191614. 2 2012. 11. 07 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 05. 05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/072923 2013. 11. 04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/072249 DE 2014. 05. 15

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 C·沙德 T·乌尔班

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 张双双 刘金辉

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

用于涂覆金属表面的混合物

(57) 摘要

本发明涉及一种涂覆金属表面的方法,其中使金属表面与含水共聚物分散体接触,其中含水共聚物分散体包含有效量的镁离子和磷酸根或磷酸根离子,且其中存在于分散体中的共聚物由以下组分形成:(A)20-95重量%的单烯键式不饱和烃和/或具有两个共轭双键的烃,(B)5-80重量%的包含酸基和/或其酸酐或盐的单烯键式不饱和单体。本发明进一步提供利用这些共聚物涂覆的金属表面,以及这些含水共聚物分散体在涂覆金属表面中的用途。

1. 一种通过使金属表面与含水共聚物分散体接触而涂覆金属表面的方法,其中含水共聚物分散体包含有效量的镁离子和磷酸根或磷酸根离子、其中存在于分散体中的共聚物由以下组分形成:

(A) 20-95 重量%的单烯键式不饱和烃和 / 或具有两个共轭双键的烃,

(B) 5-80 重量%的包含酸基和 / 或其酸酐或盐的单烯键式不饱和单体。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中存在于分散体中的共聚物包含以下组分作为其他组分:

(C) 0-30 重量%的不同于 (A) 和 (B) 的烯键式不饱和单体。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中镁离子、磷酸根离子和磷酸根离子的总量基于共聚物的量为 0.1-5 重量%。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中组分 (A) 为至少一种选自乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯和 1-辛烯的烯烃。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中在组分 (B) 中的酸基为至少一种选自羧基、磺酸基团和磷酸基团的基团。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项的方法,其中使 0.5-50 摩尔%的存在于共聚物中的酸基中和。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法,其中通过喷雾、喷射、浸渍、刮涂或电泳涂装施加共聚物。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项的方法,其中存在于金属表面的金属为选自 Mg、Al、钢、Zn,以及涂覆有 Zn、Al、Ni、Sn、Cr 或其合金的钢中的一种。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项的方法,其中使含水共聚物分散体与中间涂层接触,其中该中间涂层与金属表面接触。

10. 根据权利要求 9 的方法,其中中间涂层是 Cr 转化涂层。

11. 根据权利要求 1-10 中任一项的方法,其中共聚物分散体包含膜形成剂、交联组分、润湿剂或不同于所述共聚物的其他腐蚀抑制剂作为其他组分。

12. 一种可由根据权利要求 1-11 中任一项的方法得到的经共聚物涂覆的金属表面。

13. 根据权利要求 12 的经涂覆的金属表面,其中存在位于含共聚物的涂层上叠层施加的一个或多个漆涂层。

14. 包含有效量的镁离子和磷酸根或磷酸根离子的含水共聚物分散体在涂覆金属表面中的用途,其中存在于分散体中的共聚物由以下组分形成:

(A) 20-95 重量%的单烯键式不饱和烃和 / 或具有两个共轭双键的烃,

(B) 5-80 重量%的包含酸基和 / 或其酸酐或盐的单烯键式不饱和单体。

15. 根据权利要求 14 的用途,其中使含水共聚物分散体与中间涂层接触,且中间涂层与金属表面接触。

## 用于涂覆金属表面的混合物

[0001] 发明描述

[0002] 本发明涉及通过使金属表面与含水共聚物分散体接触而涂覆金属表面的方法。本发明进一步涉及经共聚物涂覆的金属表面以及含水共聚物分散体在涂覆金属表面中的用途。

[0003] 本发明的其他实施方案可在权利要求书、说明书及实施例中找到。应理解已在上文确定的本发明主题的特征以及仍将在下文说明的那些,不仅可用于具体表明的各种组合中,而且也可用于其他组合中,而不偏离本发明的范围。本发明优选和特别优选的实施方案更具体地分别是其中所有本发明主题的特征分别具有优选和特别优选的的定义的那些实施方案。

[0004] 已知利用含水共聚物分散体涂覆表面。

[0005] WO 2004/108601 A1 描述了包含至少一种至少部分中和的乙烯共聚物蜡的水分散体作为助剂在废水处理中的用途,所述至少部分中和的乙烯共聚物蜡选自以共聚形式包含 (A) 26.1-39 重量%的至少一种烯键式不饱和羧酸和 (B) 61-73.9 重量%的乙烯作为共聚单体的那些乙烯共聚物蜡,以及以共聚形式包含 (A') 20.5-38.9 重量%的至少一种烯键式不饱和羧酸, (B') 60-79.4 重量%的乙烯和 (C') 0.1-15 重量%的至少一种烯键式不饱和羧酸酯的那些乙烯共聚物蜡。部分中和的乙烯共聚物蜡经碱性物质,优选胺至少部分中和。碱性物质也可以是碱金属的碳酸盐和 / 或碳酸氢盐。

[0006] WO 2008/092853A1 描述了一种通过利用基本上不含链烷烃的配制剂处理表面而涂覆表面的方法,该配制剂包含利用碱金属至少部分中和且由乙烯和 25.5-35 重量%的烯键式不饱和羧酸制备的共聚物。该配制剂进一步包含至少一种非离子型或阴离子型物质、至少一种消泡剂以及任选其他组分。碱性组分还可以是碱金属的碳酸盐和 / 或碳酸氢盐。

[0007] WO 2007/137963 A1 描述了利用具有 2000-20000g/mol 的摩尔质量的以共聚形式包含 15.5-19.9 重量%的烯键式不饱和羧酸且包含至少一种碱的乙烯共聚物的水分散体涂覆塑料或金属表面的方法,其中经涂覆的表面提供有至少一个其他涂层。所选碱的实例是碱金属盐,且更优选胺。

[0008] WO 2006/066824 A1 描述了利用烯烃和 / 或二烯、酸性单体及任选其他单体的共聚物涂覆金属表面的方法,其中金属表面经油和 / 或油脂污染且在涂覆前不除去该污染。所用聚合物利用碱中和;指定的优选金属阳离子包括  $Mg^{2+}$  离子。然而,未提及磷酸盐,尤其是磷酸镁的使用。

[0009] WO 98/10023 描述了包含由烯烃以及由酸性共聚单体制成的聚合物、至少一种着色剂和 / 或腐蚀抑制剂的含水聚合物分散体在保护金属表面以防腐蚀中的用途。所用腐蚀抑制剂优选是颜料,其在水相中不溶且限制薄膜的透明度和表面性能。

[0010] 上述分散体关于金属表面的腐蚀控制,尤其是在包含钢和 / 或锌或含锌合金的表面的钝化方面仍应得到改进。

[0011] 本发明的目的是提供一种处理金属表面的改进方法,其可特别有利地用于包含钢和 / 或锌或含锌合金的表面的钝化中。

[0012] 如由本发明的公开内容可知,这些和其他目的借助本发明制剂的各种实施方案实现。

[0013] 因此本发明的一个主题是一种用于通过使金属表面与含水共聚物分散体接触而涂覆金属表面的方法,其中含水共聚物分散体包含有效量的镁离子和磷酸根或膦酸根离子或磷酸根与膦酸根离子的混合物,其中存在于分散体中的共聚物由以下组分形成(aufgebaut):

[0014] (A) 20-95 重量%的单烯键式不饱和烃和 / 或具有两个共轭双键的烃,

[0015] (B) 5-80 重量%的包含酸基和 / 或其酸酐或盐的单烯键式不饱和单体。

[0016] 在此,组分(A)和(B)的量基于组分(A)和(B)的总量。在此组分(A)和(B)的总量是 100 重量%。组分(A)优选以 20-95 重量%存在且(B)以 5-50 重量%存在。

[0017] 令人惊奇的是,已发现利用本发明方法处理的金属表面明显比根据现有技术的那些更抗腐蚀。

[0018] 对本发明而言,含水共聚物分散体是包含水和共聚物的混合物。在此水存在于含水溶剂混合物中,其中含水溶剂混合物基本上,更优选完全由水组成。共聚物可以分散体、乳液或作为分子溶液存在于含水溶剂混合物中。

[0019] 含水溶剂混合物优选包含 75 重量%至 100 重量%的水。除水之外,含水溶剂混合物也可任选包含有机溶剂。该有机溶剂优选包含选自醇、醚、酯、酮和酰胺的化合物。这种有机溶剂通常作为漆成分使用,且对技术人员而言由现有技术已知。这些溶剂的实例是醇如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、苯氧基丙醇或乙二醇,酮如丙酮、甲基乙基酮、环己酮,低聚且任选部分醚化的亚烷基二醇醚如二甘醇、三甘醇、四甘醇、丁基乙二醇、丁基二乙二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯、二聚丁基乙二醇、二丙二醇正丁醚、二丙二醇二甲醚,酯如己二酸、琥珀酸和戊二酸的二甲酯及其混合物、乳酸 2-乙基己酯、邻苯二甲酸丁酯、邻苯二甲酸二丁酯,酰胺如二甲基乙酰乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮或 N,N-二甲基乳酰胺。也可少量使用水不混溶性溶剂,其中实例是烃类。在这种情况下选择少量使得没有可见的额外相形成;少量通常基于全部混合物少于 5 重量%。

[0020] 在含水溶剂混合物中的共聚物优选主要以分子分散形式或以根据 DIN ISO 13321 由动态光散射测定的具有 100nm 以下的平均粒度的非常细的分散体形式存在。这意指它们不会导致含水溶剂透明度的明显变化,更不会导致形成沉淀物。

[0021] 共聚物优选具有 20000g/mol 以上,非常优选 50000g/mol 以上的分子量 $M_w$ (重均)。更特别是共聚物的分子量是 20000-200000g/mol,非常优选 50000-200000g/mol。

[0022] 在本发明方法的一个优选实施方案中,存在于分散体中的共聚物包含以下组分作为其他组分:

[0023] (C) 0-30 重量%的不同于(A)和(B)的烯键式不饱和单体。

[0024] 在本发明方法的另一优选实施方案中,镁离子、磷酸根离子和膦酸根离子的总量基于共聚物的量为 0.1-5 重量%,优选 0.2-3.5 重量%,更优选 0.4-2 重量%,非常优选 0.6-1.6 重量%。

[0025] 对本发明方法而言,优选将镁离子和磷酸根或膦酸根离子以包含磷酸镁或膦酸镁的盐的形式加入含水共聚物分散体。就此而言优选的盐是磷酸镁、膦酸镁、八水合磷酸镁或其他这些盐的水合物。该化合物也可呈部分质子化形式,例如作为磷酸氢盐或磷酸二氢盐

以及相应的膦酸盐。也可使用磷酸镁或膦酸镁与其他盐,例如与铵化合物、碱金属化合物或碱土金属化合物的混合盐。该化合物的实例是磷酸镁铵或磷酸镁钠。

[0026] 在本发明方法的一个优选实施方案中,组分(A)是至少一种选自乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯和1-辛烯的链烯烃。

[0027] 在本发明方法的另一优选实施方案中,在(B)中的酸基是至少一种选自羧基、磺酸基团和膦酸基团的基团。

[0028] 更优选组分(A)为乙烯且组分(B)为(甲基)丙烯酸。

[0029] 在本发明方法的一个优选实施方案中,0.5-50摩尔%的存在于共聚物中的酸基以中和的基团的形式存在。该中和优选通过在提高的温度下使聚合物在溶剂中分散并加入碱而进行。

[0030] 所用碱通常是一种或多种具有碱性作用的物质,实例是碱金属的氢氧化物和/或碳酸盐和/或碳酸氢盐,或优选例如胺如氨,以及例如有机胺如烷基胺、N-烷基乙醇胺、烷醇胺及多胺。

[0031] 烷基胺的实例包括以下化合物:三乙基胺、二乙基胺、乙基胺、三甲基胺、二甲基胺、甲基胺。优选的胺是在每种情况下在羟烷基中具有2-18个C原子且任选地在每种情况下在烷基中具有1-6个C原子,优选在链烷醇基团中具有2-6个C原子且任选地在烷基中具有1或2个C原子的单烷醇胺、N,N-二烷基烷醇胺、N-烷基烷醇胺、二烷醇胺、N-烷基烷醇胺及三烷醇胺。特别优选乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、甲基二乙醇胺、正丁基二乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺和2-氨基-2-甲基丙-1-醇。特别优选氨和N,N-二甲基乙醇胺。可提及的多胺的实例包括以下化合物:乙二胺、四甲基乙二胺(TMEDA)、二亚乙基三胺和三亚乙基四胺。

[0032] 由技术人员已知的方法制备共聚物。例如根据WO 2004/108601 A1中描述的方法制备共聚物。

[0033] 共聚物与含水溶剂混合物的混合物通过技术人员已知的方法制备。例如使共聚物分散于由预先混合产生的溶剂混合物中。

[0034] 就本发明方法而言,优选以具有水或具有包含至少75重量%的水的含水溶剂混合物的配制剂的形式使用共聚物。在这种情况下特别优选将共聚物仅在作为溶剂的水中配制,且共聚物的浓度相对于配制剂的所有组分的总和为0.5-50重量%。

[0035] 在本发明方法中的含水共聚物分散体优选借助喷射、喷雾、浸渍、刮涂或电泳涂装施用。

[0036] 也可将本发明方法用于涂覆多种金属表面。金属表面优选包含选自Mg、Al、钢、Zn,和涂覆有Zn、Al、Ni、Sn、Cr或其合金的钢的金属;更优选金属表面包含金属Zn。

[0037] 在本发明方法的另一实施方案中,使含水共聚物分散体与中间涂层接触,其中中间涂层与金属表面接触。中间涂层优选是用于使金属表面钝化的转化涂层。该涂层的实例是Cr转化涂层、磷化涂层、聚合物基后处理、包含Ti化合物或Zr化合物的钝化涂层、金属氧化物涂层、叠层涂层、硅烷交联涂层或油,尤其是防腐蚀油。该中间涂层优选是Cr转化涂层。正如技术人员所知晓,这些转化涂层由包含氧化试剂(如NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)的酸性(pH 0.5-5)含Cr(III)或Cr(VI)的溶液产生。在此使Zn表面最少溶解且最终pH在表面上的增加伴随形成根据施加参数(温度、溶液pH、施加时间)具有20nm至2μm的涂层厚度的含Cr和Zn

的氧化 / 氢氧化网状物。由现有技术 (US 19810265487, DE 19638176A) 已知所谓的铬酸盐处理法、亚铬酸盐处理法 (chromiting) 或钝化涂层。也可在利用含水共聚物分散体处理之前除去一些或所有中间涂层, 这种除去例如在碱洗浴中进行。未脱脂或仅部分脱脂的油基材可通过本发明方法直接利用共聚物分散体处理。

[0038] 在本发明方法的另一实施方案中, 共聚物分散体包含膜形成剂、交联组分、润湿剂或不同于共聚物的其他腐蚀抑制剂作为其他组分。

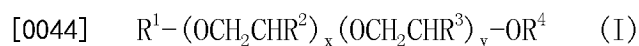
[0039] 此外, 如上所述, 可使共聚物分散体与膜形成助剂混合。后者可以是溶剂或溶剂混合物, 特别是具有 50-20000 的根据 DIN 53170 的蒸发值的那些, 实例是丁基乙二醇或丁基二乙二醇。然而也可加入非蒸发化合物, 特别是已与氧化烯, 更特别是氧化乙烯和 / 或氧化丙烯反应的醇。这些醇可以是单羟基的或多羟基的。这些化合物可导致溶液在金属表面上更好的铺展。也可例如使用低聚或聚合醇, 如聚硅氧烷衍生物的烷氧基化物。

[0040] 如上所述可加入其它组分 - 实例是交联组分如各种硅化合物、纳米颗粒、具有环氧基和 / 或异氰酸酯基团的组分以及不同于共聚物的腐蚀抑制剂。合适的硅化合物的实例是式  $Y, X-Si-(OR)_{3-x}$  的甲硅烷基醚和硅醇, 其中 X 和 Y 是任何希望的有机基团, R 是 H 或烷基, 且 x 是 0 或 1。这些化合物也可以是纳米颗粒分散体或已经进行初步缩合的低聚化合物。

[0041] 如上所述, 也可将润湿剂加入共聚物分散体。合适的润湿剂的实例是非离子型、阴离子型或阳离子型表面活性剂, 更特别是脂肪醇的乙氧基化和 / 或丙氧基化产物、或氧化丙烯 - 氧化乙烯嵌段共聚物、乙氧基化或丙氧基化脂肪醇或羰基合成醇以及油酸或烷基苯酚的乙氧基化物、烷基酚醚硫酸盐、烷基多苷、磷酸烷基酯、磷酸烷基苯基酯、磷酸烷基酯或磷酸烷基苯基酯。其他实例特别是聚乙氧基化的  $C_{10}-C_{30}$  脂肪醇或聚乙氧基化的  $C_{11}-C_{31}$  羰基合成醇。

[0042] 优选使用低泡润湿剂, 实例是端基封端的脂肪醇的乙氧基化和 / 或丙氧基化产物, 其中醇端基已反应而得到醚如甲基醚或乙基醚。

[0043] 特别优选的润湿剂是式 (I) 的烷氧基化脂肪醇



[0045] 其中

[0046]  $R^1$  是线性或支化的  $C_6-C_{24}$  烷基,

[0047]  $R^2$  和  $R^3$  是 H 或线性或支化的  $C_1-C_{16}$  烷基,

[0048]  $R^4$  是 H 或线性或支化的  $C_1-C_8$  烷基,

[0049] x 是 1-200 的整数, 以及

[0050] y 是 0-80 的整数。

[0051] 式 (I) 中的氧化烯单元可以一个或多个嵌段设置或随机设置。

[0052] 本发明进一步提供可根据本发明方法的任何实施方案得到的经共聚物涂覆的金属表面。

[0053] 一般而言, 在金属表面上含共聚物的层的厚度为 0.1-30  $\mu m$ , 优选 0.2-30  $\mu m$ , 更优选 0.5-10  $\mu m$ , 非常优选 1-6  $\mu m$ 。

[0054] 在本发明经涂覆的金属表面的一个实施方案中, 在含共聚物层上还存在叠层施加的一个或多个漆层。

[0055] 经涂覆的金属表面通常可呈任何希望的形式。金属表面优选为成型体或片状体的表面,更优选卷材、线、管、板、工件、成型零件、联结零件和 / 或连接零件的表面。

[0056] 可将共聚物分散体施加到片状或成型的金属表面,例如施加到卷材、线和管,或施加到其他成型体或片状体。

[0057] 当使用成型体时,优选通过浸渍或喷雾方法施加共聚物分散体。在这种情况下干燥后,经施加的膜优选具有 0.2-30  $\mu\text{m}$ ,更特别是 0.5-10  $\mu\text{m}$ ,非常优选 1-6  $\mu\text{m}$  的平均涂层厚度。

[0058] 可通过多种方法进行干燥。在很多情况下,常见的在略微提高的温度下的干燥是足够的。工件(成型体或片状体)优选在 80 $^{\circ}\text{C}$  下在烘箱中储存 5-20 分钟。然而,根据需要且在需要时,可设置更高的温度和更长或更短的时间。

[0059] 本发明的另一主题是包含有效量的镁离子和磷酸根或膦酸根离子、或磷酸根与膦酸根离子的混合物的含水共聚物分散体在涂覆金属表面中的用途,其中存在于分散体中的共聚物由以下组分形成:

[0060] (A) 20-95 重量%的单烯键式不饱和烃和 / 或具有两个共轭双键的烃,

[0061] (B) 5-80 重量%的包含酸基和 / 或其酸酐或盐的单烯键式不饱和单体。

[0062] 在此,组分 (A) 和 (B) 的量基于组分 (A) 和 (B) 的总量。在此,组分 (A) 和 (B) 的总量为 100 重量%。组分 (A) 优选以 20-95 重量%存在且组分 (B) 以 5-50 重量%存在。

[0063] 在本发明用途的一个优选实施方案中,存在于分散体中的共聚物包含以下组分作为其他组分:

[0064] (C) 0-30 重量%的不同于 (A) 和 (B) 的烯键式不饱和单体。

[0065] 在此,镁离子、磷酸根离子和膦酸根离子的总量基于共聚物的量为 0.1-5 重量%,优选 0.2-3.5 重量%,更优选 0.4-2 重量%,非常优选 0.6-1.6 重量%。

[0066] 就本发明用途而言,优选使含水共聚物分散体与中间涂层接触,其中使该中间涂层与金属表面接触。

[0067] 在本发明方法的另一实施方案中,含水共聚物分散体包含其他添加剂作为额外组分。优选使用的其他添加剂为分散剂、分散助剂和 / 或润湿剂。

[0068] 分散剂的实例是聚丙烯酸或聚丙烯酸共聚物。这些聚丙烯酸或聚丙烯酸共聚物优选呈它们的钠盐形式。进一步优选分散剂具有 1000-30000g/mol,更特别是 2000-10000g/mol 的分子量  $M_w$ (重均)。分散剂的总量基于在含水共聚物分散体中的共聚物的量为 0.01-1 重量%。优选使用 0.01-0.2 重量%。

[0069] 在含水共聚物分散体中使用分散剂导致在储存稳定性方面令人惊讶的改进。

[0070] 分散助剂的实例是表面活性剂。分散助剂的总量基于在含水共聚物分散体中的共聚物的量为 0.01-0.1 重量%。

[0071] 润湿剂的实例是非离子型表面活性剂。润湿剂的总量基于在含水共聚物分散体中的共聚物的量为 0.01-0.1 重量%。

[0072] 就本发明用途而言,特别优选的是将涂层用作所谓封闭剂,其中 Cr 转化涂层用作中间涂层。在这种情况下,封闭剂导致在 Cr 转化涂层的腐蚀控制性能方面的明显改进。

[0073] 本发明提供用于金属表面处理的改进方法,该方法可特别有利地用于包含钢和 / 或锌或含锌合金的表面的钝化。

[0074] 本发明通过实施例说明,而实施例不限制本发明主题。

## 实施例

[0075] 聚合物 A :

[0076] 21 重量% (基于水的量) 的具有约 30000 D 的分子量的以 70:30 的重量比的乙烯与丙烯酸的共聚物以及 3.5 重量% 的碱,二甲基乙醇胺 (基于水的量) 的水溶液。

[0077] 聚合物 B :

[0078] 21 重量% (基于水的量) 的具有约 90000 D 的分子量的以 73:27 的重量比的乙烯与甲基丙烯酸的共聚物以及 3.5 重量% 的碱,二甲基乙醇胺 (基于水的量) 的水溶液。

[0079] 实施例 1-11 :

[0080] 添加剂 A :

[0081] 添加剂 1 :八水合磷酸镁

[0082] 添加剂 2 :甲磺酸镁

[0083] 添加剂 3 :乙酸镁

[0084] 添加剂 4 :磷酸氢二钠

[0085] 将相应添加剂 1-4 加入聚合物溶液,且随后使溶液搅拌至少 3 小时。

[0086] 所选添加剂以重量% 计的量基于所用共聚物的量。

[0087] 通过加入相应量的水将含水制剂调节到基于制剂的总量为 20 重量% 的共聚物浓度。

[0088] 将油的镀锌金属板 (尺寸约 220mm\*10mm\*0.5mm, Zn 附加量 100g/m<sup>2</sup>) 浸于乙酸乙酯约 1 分钟且随后利用纸巾擦去。

[0089] 随后将它们放在碱洗溶液浴 (来自 Surtec **Oberflächentechnik**, 德国茨温根贝格的 **SurTec®** 133, 4% 浓度) 中在 60°C 下放置 30 秒。

[0090] 此后将它们浸入 60°C 下含自来水的浴中 2-3 次,且随后浸入含完全软化的水的浴中,随后使其滴干,并利用压缩空气吹去。

[0091] 通过刮刀施加聚合物溶液来涂覆干燥的金属板。在这种情况下选择刮刀以得到 12 μm 的湿膜厚度。随后在强制空气干燥箱中干燥金属板 (约 12 秒, PMT (金属温度峰值) 50°C), 且随后在 80°C 下在干燥箱中储存 10 分钟。

[0092] 在实验室储存 48 小时后,使金属板经受根据 DIN EN ISO 9227 的中性盐喷雾测试。根据 EN ISO 10289:2001, 24 小时后确定腐蚀控制程度 RI24。结果总结在表 1 中。

[0093] 表 1 :

[0094]



实施例	聚合物	添加剂 A	添加剂 A 的量 (重量%)	RI24
对比例 1	A			3
1	A	1	0.8	10
2	A	1	1.2	10
3	A	2	4	2
4	A	3	4	0
5	A	4	1.6	9

[0095]

对比例 2	B			2
5	B	1	0.8	6
6	B	1	1.2	8
7	B	1	1.7	10
8	B	1	3	6
9	B	2	4	5
10	B	3	4	2
11	B	4	1.7	3

[0096] 实施例显示了通过加入磷酸镁产生有利的腐蚀控制。添加剂 A 的量是基于共聚物的量。

[0097] 在很多情况下由制剂提供的腐蚀控制也可通过镁离子或磷酸根提高,其由这些离子的其他化合物得到。然而,在耐腐蚀方面的提高通常结果是略微低于使用(八水合)磷酸镁时。

[0098] 实施例 12-16

[0099] 上述共聚物也可借助浸渍方法施加。在那种情况下,所用基材为热浸镀锌和电解镀锌的金属测试板。如上所述将镀锌金属板预处理且随后在具有不同浓度的共聚物乳液中浸渍,其中研究不同浸渍时间及多次浸渍。

[0100] 利用水将聚合物 B 稀释到 12 重量%的共聚物浓度并将聚合物浸渍两次。在浸渍步骤之间的滴干时间为 1 分钟。

[0101] 结果(基材):

[0102] a) 施加到电解镀锌基材:

[0103] b) 施加到电解镀锌且 Cr(III) 钝化/亚铬酸盐处理的基材:

[0104] 根据 DIN EN ISO 9227 的中性盐喷雾测试后的结果(表 2)。

[0105] 表 2:

[0106]

实施例	聚合物	添加剂 A	添加剂 A 的量 (重量%)	基材	CA(24)	CA (28 d)
对比例 3	B			a)	100	
12	B	1	1.6	a)	15	

[0107]

对比例 4	B	-	-	b)		7
13	B	1	1.6	b)		< 3

[0108] CA(24) :24 小时后以暴露的金属板面积的%计的腐蚀面积

[0109] CA(28d) :28 天后以暴露的金属板面积的%计的腐蚀面面积

[0110] 添加剂 A 的量基于共聚物的量。

[0111] 非常大的优势在于如下事实:可利用非离子型表面活性剂(例如 Plurafac LF 300-烷氧基化脂肪醇)配制共聚物,而不会严重破坏腐蚀控制。此外,结果是在浸渍施加的情况下,显著改善了密封的视觉外观(非常均匀且无毛边)和机械性能(与不含润湿剂约  $6\text{g}/\text{m}^2$  的聚合物涂层相比含润湿剂的约  $3\text{g}/\text{m}^2$  的更薄聚合物涂层)。

[0112] 将聚合物 B 与润湿剂 Plurafac LF 300(烷氧基化脂肪醇)并任选与 1.6 重量%(基于共聚物的量)的添加剂 1 混合。结果总结在表 3 中。

[0113] 表 3:

[0114]

实施例	基材	添加剂 1	润湿剂(重量%)	CA(24)	CA(28d)	附加量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )
对比例 5	a)		1.0	10		4.0
14	a)	1.6	1.0	7		2.9
对比例 6	b)	-	1.0		25	4.1
15	b)	1	1.0		13	3.1
16	b)	1	0.1		10	3.1

[0115] CA(24) :24 小时后以暴露的金属板面积的%计的腐蚀面积

[0116] CA(28d) :28 天后以暴露的金属板面积的%计的腐蚀面面积

[0117] 添加剂 1 的量基于共聚物的量。

[0118] 润湿剂的量基于聚合物 B 的量。

[0119] 在润湿剂的存在下,利用本发明的组合物得到的薄膜相对于对比体系更薄,其在根据 DIN EN ISO 9227 的中性盐喷雾测试中显现出更高的腐蚀控制。

[0120] 实施例 17

[0121] 使用来自实施例 7 的溶液,对共聚物水溶液的储存稳定性进行试验。该试验各自在 10、20 或 60℃ 的温度下在 3 个月的时间内进行。溶液的稳定性借助视觉检查评估。由于在溶液表面上的凝胶形成,溶液显然是不稳定的。

[0122] 表 4:稳定性测试的结果

[0123]

分散剂	温度 [°C]	凝胶形成时间
	10	-
	20	一个月后
	60	一星期后
聚丙烯酸	10	-
聚丙烯酸	20	-
聚丙烯酸	60	-

[0124] 所用聚丙烯酸为具有 4000g/mol 的重均低分子质量聚丙烯酸的钠盐 (来自 BASF SE 的 **Sokalan**® CP 10)。聚丙烯酸的浓度基于实施例 7 的共聚物为 0.05 重量%。

[0125] 使用分散剂可靠地防止甚至在提高的温度下形成凝胶。