

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480006582.9

[51] Int. Cl.

C09D 139/04 (2006.01)

C23C 22/05 (2006.01)

B05D 3/10 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 4 月 12 日

[11] 公开号 CN 1759152A

[22] 申请日 2004.3.12

[21] 申请号 200480006582.9

[30] 优先权

[32] 2003.3.13 [33] DE [31] 10310972.2

[86] 国际申请 PCT/EP2004/002623 2004.3.12

[87] 国际公布 WO2004/081128 德 2004.9.23

[85] 进入国家阶段日期 2005.9.12

[71] 申请人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 F·迪奇 H·维特勒

M·克卢格莱恩 F·克利佩尔

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 1 页 说明书 20 页

[54] 发明名称

用于金属表面处理的含氮聚合物

[57] 摘要

本发明涉及一种在金属表面上通过使金属表面与包含水溶性含氮聚合物的组合物接触获得的钝化层、一种由金属表面和本发明的钝化层构成的表面、一种在金属表面上形成所述钝化层的方法、包含水溶性含氮聚合物的组合物用于钝化金属表面的用途和一种在金属表面上包含本发明的钝化层和另外的涂覆膜的系统。

1、 一种通过使金属表面与包含水溶性含氮聚合物的组合物接触获得的金属表面上的钝化层，所述聚合物是一种碱，并且在添加一种或多种金属表面的金属的盐时聚合物的水溶液在 $\text{pH} < 7$ 下形成沉淀物。

2、 权利要求 1 的钝化层，其中水溶性含氮聚合物由 >45 重量%的乙烯基咪唑和，如果需要，至少一种另外的单体构成。

3、 权利要求 2 的钝化层，其中水溶性含氮聚合物为均聚聚乙烯基咪唑。

4、 权利要求 1-3 中任一项的钝化层，其厚度为 $< 3\mu\text{m}$ 。

5、 权利要求 5 的钝化层，其厚度为 $0.01-3\mu\text{m}$ 。

6、 一种由金属表面和权利要求 1-5 中任一项的钝化层构成的表面。

7、 一种在金属表面上形成钝化层的方法，其中使金属表面与权利要求 1-3 中任一项的组合物接触。

8、 权利要求 7 的方法，其中所述接触通过喷涂、辊涂或浸入方法进行。

9、 权利要求 1-3 中任一项的组合物用于钝化金属表面的用途。

10、 一种包含权利要求 1-5 中任一项的钝化层 X 和另外的涂覆膜 Y 的金属表面结构。

11、 一种形成权利要求 11 中所述的涂料系统的方法，该方法包括以下步骤：

- a) 通过权利要求 7 或 8 的方法形成钝化层 X；
- b) 涂覆钝化层。

用于金属表面处理的含氮聚合物

本发明涉及一种含有含氮聚合物的在金属表面上的钝化层、一种形成所述钝化层的方法和包含水溶性含氮聚合物的组合物用于钝化金属表面的用途、一种在金属表面上地包含所述钝化层的涂层系统和一种施涂的涂层系统以及一种形成所述涂层系统的方法和一种由金属表面和本发明的钝化层构成的表面。

通常将金属材料（特别是铁和钢）镀锌以便保护它们抵抗腐蚀环境的影响。由锌提供的防腐蚀是基于以下事实：它比金属材料碱性强，因此首先引起专门对其本身的腐蚀性侵蚀——即它起牺牲层的作用。金属材料本身保持完好无损只要它仍覆盖有连续的锌层，并且比在未电镀零件的情况下更长时间地保持机械功能。对所述锌层的腐蚀性侵蚀又可通过施涂钝化层得以延迟。这特别是在电镀零件的情况下，并且对于随后涂覆的零件和在沒有涂层的情况下所使用的零件进行的。特别是如果随后对其涂覆，铝表面也通常提供有钝化层。钝化层延迟了对金属表面的腐蚀性侵蚀，并且同时用于改进待施涂的任一种涂覆膜的粘着性。术语“钝化层”通常用术语“转换涂层”同义替换。

迄今，在锌或铝表面上的钝化层通常已通过将待保护的工件浸入 CrO_3 的酸性水溶液中来获得。浸入并干燥之后，工件即抗腐蚀。在浸入时，一些待保护的金属溶解并立即在金属表面上形成氧化物膜。因此，所述膜与在任何情况下存在于许多金属上的氧化物膜类似，但它比后者在粘着性方面更连贯且更好。从钝化上考虑，上述 Cr(VI) 处理是最佳的。 Cr(VI) 处理使未涂覆的镀锌板形成白锈所用时间从少于 1 小时延长到多于 100 小时。

为了避免使用剧毒且致癌的 Cr(VI) 化合物，EP-A 0 907 762 提议一

种借助于 Cr (III) 盐的酸性水溶液的钝化法。采用所谓的“高成膜性”方式施涂厚度为 300-400 μ m, 所述钝化层提供了优异的防腐蚀性。

为了避免使用重金属例如 Cr (VI) 和 Cr (III), 日益增加了使用聚合物的重要性。

例如, DE-A 100 05 113 涉及了一种施涂溶液, 所述施涂溶液包含磷酸和/或至少一种选自 Zr、Ti、Hf 和 Si 的一种或多种元素的氟代酸或在每一情况下它们的阴离子和乙烯基吡咯烷酮的均聚物或共聚物; 和一种金属表面的防腐蚀处理的方法, 其中使金属表面与乙烯基吡咯烷酮的均聚物或共聚物接触。根据 DE-A 100 05 113, 为了改进防腐蚀性, 将乙烯基吡咯烷酮的均聚物或共聚物加入到基于 Zr、Ti、Hf 或 Si 的氟代金属盐的已知钝化剂中。

JP-A 04231679 涉及腐蚀防护剂或铜或铜合金的表面, 其中首先将铜表面采用含有聚乙烯基咪唑的醇溶液处理, 然后采用含有锌盐的溶液处理。上述处理提高了铜表面的防腐蚀性和耐热性。

DE-A 44 09 306 涉及一种采用含有氨基的有机聚合物的水溶液 (特别是采用聚乙烯胺) 改性净化或化学预处理的金属表面的方法。

本发明的目的是提供一种满足如下要求的在金属表面上的钝化层:

- 对于许多应用而言, 即使在不存在随后涂覆的情况下它也必须抑制腐蚀;
- 它必须不损害涂覆材料的粘着性并且优选提高涂覆材料的粘着性; 换句话说, 所述层通常应该不是疏水的;
- 它必须尽可能薄以确保钝化工件保持其尺寸;
- 即使在温度为 120 $^{\circ}$ C 下加热之后它也必须保持其防腐蚀的作用;
- 相对于基质金属而言它应该在颜色方面是中性的, 但应该尽可能可肉眼辨别以便更易于检测缺陷并允许简单地地区别钝化零件和未钝化零件。
- 它应该能够在不需要复杂方法步骤的情况下生产。

具体地说, 本发明的目的是提供特别薄的仍表现出显著抑制腐蚀的钝

化层。

我们已发现，上述目的通过一种在金属表面上的钝化层获得，所述钝化层可通过使金属表面与含有水溶性含氮聚合物的组合物接触获得，所述聚合物是一种碱并且当添加一种或多种基质金属的盐时所述聚合物的水溶液在 $\text{pH} < 7$ 下形成沉淀物。

本发明的钝化层因以下事实而值得注意：即使呈很薄的涂层形式，它仍表现出显著的腐蚀抑制作用。

所使用的金属表面通常可以是任何所需要的金属表面。一般而言，适合的金属表面是标准工业材料，其选自钢、铸铁、锌、铝、镁和上述金属彼此的合金或上述金属与其它合金成分的合金。特别优选锌和铝和所述金属与其它合金成分的合金。锌或锌合金的表面通常通过一种使金属材料例如铁或钢镀锌的操作获得。

可以想到使用未预处理的金属表面。但是，优选在使金属表面与含有水溶性含氮聚合物的组合物接触之前至少已将金属表面清洁。在上述情况下清洁优选包括去除金属表面上的油污。适当的清洁和去除油污方法对于本领域技术人员而言是已知的。

水溶性含氮聚合物（组份 A）优选包含乙烯基咪唑，所述水溶性含氮聚合物为一种碱并且当添加一种或多种基质金属的盐时所述聚合物在水溶液中的 $\text{pH} < 7$ 下形成沉淀物。特别优选聚合物包含 > 50 重量% 乙烯基咪唑和，如果需要，至少一种另外的单体。在本发明的上下文中，聚合物应该可以理解为包括均聚物和共聚物。

更特别优选根据本发明所使用的聚合物（组份 A）包括以下组份：

- a) > 45 重量%- 100 重量%，优选 > 55 重量%，更优选 > 60 重量% 作为组份 Aa 的乙烯基咪唑，
- b) $0 - < 50$ 重量%，优选 < 40 重量%，更优选 < 30 重量% 作为组份 Ab 的 N-乙烯基内酰胺、另外的乙烯基杂芳族化合物、乙烯基酯、丙烯酸 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ 烷基酯或甲基丙烯酸 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ 烷基酯或上述单体的混合物，

- c) 0-5 重量%，优选<4 重量%，更优选<3 重量%作为组份 Ac 的含有酸基的单烯属不饱和单体。

适合的组份 Ab 为，例如 N-乙烯基内酰胺、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基哌啶酮；适合的其它乙烯基杂芳族化合物为乙烯基吡啶和乙烯基吡啶 N-氧化物；适合的乙烯基酯为，例如醋酸乙烯酯和丙酸乙烯酯，且适合的（甲基）丙烯酸 C₁-C₁₀ 烷基酯为丙烯酸甲酯、乙酯和丁酯和相应的甲基丙烯酸酯。

作为组份 Ab，优选使用 N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮和乙烯基吡啶。

适合的组份 Ac 为含有至少一个酸基，例如羧基、磺酸基或膦酸基的单烯属不饱和化合物。适合作为组分 Ac 的化合物的实例为，例如丙烯酸、甲基丙烯酸、二甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、巴豆酸、烯丙基乙酸和乙烯基乙酸。还适合作为组份 Ac 的是单烯属不饱和二羧酸，例如马来酸、富马酸、衣康酸、甲基反式丁烯二酸、亚甲基丙二酸、柠康酸、马来酸酐、衣康酸酐和亚甲基丙二酸酐，酸酐通常在加入到水中时水解形成相应的二羧酸。作为组份 Ac，另外可以使用含有磺酸基的单体，例如 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、（甲基）丙烯酸 3-磺基丙基酯、乙烯基磺酸、甲基烯丙基磺酸和烯丙基磺酸，以及含有膦酸基的单体，例如乙烯基膦酸。作为组分 Ac 所指定的单体可单独使用或作为彼此的混合物使用。

作为组份 Ac，优选使用选自丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、乙烯基磺酸、丙烯酰基磺酸或甲基丙烯酰基磺酸 3-磺基丙基酯和乙烯基膦酸。

作为组份 Ac 所使用的单体可以游离酸或，优选以其碱金属、碱土金属或铵盐的形式使用。优选的碱金属盐为钠盐和钾盐；优选的碱土金属盐为镁盐和钙盐。

在一个特别优选的实施方案中，水溶性含氮聚合物为均聚聚乙烯基咪唑，即该聚合物由 100 重量%的 N-乙烯基咪唑构成。

根据本发明使用的水溶性含氮聚合物的重均分子量 (M_w) 通常为 1000-1 000 000g/mol, 优选 10 000-150 000g/mol。在特别优选使用均聚聚乙烯基咪唑的情况下, 其分子量通常为 5000-200 000g/mol。分子量 (M_w) 借助于采用聚苯乙烯标准的凝胶渗透色谱法测定。

共聚物通常意思是具有至少 3 种重复单元, 优选多于 10 种重复单元的化合物。

根据本发明所使用的水溶性含氮聚合物可采用本领域技术人员已知的任一种方法制备。可能的实例包括通过本体聚合、悬浮聚合、乳液聚合或溶液聚合在例如甲苯、水或乙醇中制备聚合物。另一种可能是由有机溶剂, 例如烷烃或环烷烃通过沉淀聚合, 或根据 DE-A 43 42 281 中公开的方法制备根据本发明所使用的水溶性含氮聚合物。

由 >50 重量% 的乙烯基咪唑和, 如果需要, 至少一种另外的单体构成的优选使用的水溶性含氮聚合物和特别优选使用的均聚聚乙烯基咪唑优选根据与 DE-A 43 42 281 中公开的方法相似的方法制备。

在本申请的一个优选的实施方案中, 优选使金属表面与包含如下物质的组合物接触:

- a) 如上所定义的水溶性含氮聚合物, 作为组份 A;
- b) 能够溶解或分散、悬浮或乳化聚合物 (组份 A) 的水或另一种溶剂, 作为组份 B;
- c) 如果需要, 至少一种表面活性化合物、至少一种乳化剂和/或至少一种分散剂, 作为组份 C。

组份 A

用作组份 A 的水溶性含氮聚合物已在上面定义。

在根据本发明所使用的组合物中, 所述聚合物通常以用量为 0.01-100g/l, 优选 0.01-70g/l, 更优选 0.01-50g/l 使用, 在各种情况下均基于 1 l 组合物。

组份 B

组份 B 为能够溶解、分散、悬浮或乳化聚合物（组份 A）的水或另一种溶剂。对于本文而言，溶剂为一种液态基质，在其中本发明的组合物的各种成分以很细分散的形式存在。所述细分散在例如分子分散分布的意义上可以是各成分在溶剂中的真溶液。但是，术语“溶剂”还可包含在其中各成分在乳液或分散液的意义上分布（即不形成分子分散溶液）的液态基质。

适合的溶剂的实例包括水以及水可混合性和水不可混合性溶剂。适合的水可混合性溶剂的实例为具有 1-约 6 个碳原子的伯或仲的单或多元醇，例如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、戊醇、己醇、环己醇或甘油。还适合作为水可混合性溶剂的是低分子量酮例如丙酮或甲乙酮或醚醇例如二甘醇或三甘醇（triethyl glycol）。在本发明的上下文中，还适合的是具有与水的混溶性低或为零的溶剂。上述溶剂包括，例如醚例如二乙醚、二噁烷或四氢呋喃，芳族溶剂例如甲苯或二甲苯，卤代烃例如二氯甲烷、氯仿或四氯甲烷，和任选的取代脂族溶剂，包括例如上述醇和酮以及烷烃的高级同系物。

上述溶剂可单独使用或作为两种或多种所述溶剂的混合物使用。在本发明的一个优选实施方案中，所使用的溶剂为水，其单独存在或以其与一种或多种上述（优选水溶性）溶剂的混合物的形式存在。如果在本发明的上下文中使用包含水和水不溶性溶剂的溶剂，则溶剂可包含，例如乳化剂以便提供基本上稳定的 W/O 或 O/W 乳液。

如果本发明的组合物包含水和另一种水可混合性溶剂的混合物，在所述混合物中水所占分数优选为至少约 30 重量%或更多，例如至少约 40 重量%或至少约 50 重量%。在本发明一个特别优选的实施方案中，水所占分数为至少约 75 重量%。适合的水和水可混合性溶剂的组合的实例为水/甲醇、水/乙醇、水/丙醇或水/异丙醇。在本发明的上下文中，优选水和乙醇

的混合物，水所占分数优选大于约 75 重量%，例如大于约 80 重量%或约 85 重量%。

在本发明的一个优选实施方案中，本发明的组合物包含至少一种具有的水含量为至少约 50 重量%的溶剂。

特别优选专门使用水作为溶剂。

优选用作根据本发明的水溶液的组合物具有的 pH 为 1-6，根据基质和施涂方式以及基质金属表面暴露于根据本发明使用的组合物的时间可以选择较窄的 pH 范围。作为实例，为了处理光亮的金属表面，优选将 pH 调节到范围为 2-6，当处理铝表面时优选调节至范围 2-4，并且当处理钢、锌或镀锌钢时优选调节至范围 3-5。已预处理和带有例如磷酸盐层的基质金属的表面优选与 pH 为 3.5-5 的根据本发明使用的组合物接触。

水或另一种溶剂的用量是由本发明的组合物是一种可立即使用的组合物还是一种浓缩物以及相应的最终用途决定的。基本上，用量是由对于可立即使用的组合物所指定的各组份的浓度所决定的。

组份 C

适当的情况下，本发明的组合物可另外包含表面活性化合物、乳化剂和/或分散剂。适合的表面活性化合物为表面活性剂，所述表面活性剂可以是阳离子、阴离子、两性或非离子的。适合的表面活性剂的实例为类型 R-EO_n/PO_m 的烷基和烯基烷氧化物，其中 R 通常为直链或支化的 C₆-C₃₀ 的烷基，优选 C₈-C₂₀ 烷基，并且 EO 为氧化乙烯单元且 PO 为氧化丙烯单元，EO 和 PO 的顺序排列是任意的，且 n 和 m 彼此独立地为 >1 且 <100，优选 >3 且 <50，实例为 Emulan®、Lutensol® 和 Plurafac®（购自 BASF）、烷基酚乙氧化物、EO/PO 嵌段共聚物（Pluronic®，购自 BASF）、烷基醚硫酸盐和烷基铵盐（称作 quats）。

在本发明的组合物中，上述组份的用量通常为 0.01-100g/l，优选 0.1-20g/l。

在一个优选的实施方案中，根据本发明使用的组合物除了组份 A、B 和，适当的情况下，C 以外，还包含：

- d) 基于过渡金属阳离子、过渡金属氧阴离子、氟代金属化物或镧系元素的至少一种盐、酸或碱，作为组份 D，
和/或
- e) 至少一种选自磷酸、硫酸、磺酸、硝酸、氢氟酸和氢氯酸的酸，作为组份 E，
和/或
- f) 至少一种另外的腐蚀抑制剂，作为组份 F，
和/或
- g) Ce、Ni、Co、V、Fe、Zn、Zr、Ca、Mn、Mo、W、Cr 和/或 Bi 的化合物，作为组份 G，
和/或
- h) 另外的助剂和添加剂，作为组份 H。

上述组合物适于使本发明说明书中所述的金属表面钝化，特别是磷酸盐化。

组份 D

适合的组份 D 使基于过渡金属阳离子、过渡金属氧代阴离子、氟代金属盐或镧系元素的盐、酸和碱。具体地说，适合的过渡金属氧化物是 Ti (IV)、Zr (IV)、Hf (IV) 和/或 Si (IV) 的氟代金属盐，并且特别适合的镧系元素为 Ce。还适合的是钨酸盐和钼酸盐。

包含组份 D 的根据本说明书的组合物特别适于将防腐蚀涂层沉积在金属表面上或加强已沉积在金属表面上的腐蚀涂层的防腐蚀效果。在本发明的组合物中，本发明所使用的聚合物（组份 A）具有优异的防腐蚀效果。通常在根据本发明使用的组合物中使用组份 A 产生如此良好的防腐蚀性能以致于不需要添加组份 D。因此，在一个特别优选的实施方案中，在根据

本发明使用的组合物中不存在组份 D 的化合物。

在组份 D 存在于本发明的组合物中的情况下，组份 D 的用量优选为 0.02-20g/l。

组份 E

除了组份 D 以外或代替组份 D，本发明的组合物可进一步包含至少一种选自磷酸、硫酸、磺酸例如甲磺酸、乙烯基磺酸、烯丙基磺酸、间硝基苯磺酸、萘磺酸及其衍生物、硝酸、氢氟酸和氢氯酸的酸。酸的性质视金属表面的处理类型而定。因此，通常在使钢表面磷酸盐化用磷酸盐化浴中使用磷酸。在上述情况下根据本发明使用的组合物为磷酸盐化溶液。此处与称作“不形成膜”的磷酸盐化溶液（即不含二价金属的溶液）加以区别。上述不形成膜的磷酸盐溶液呈例如磷酸铁化溶液的形式。在磷酸盐溶液确实含有二价金属离子，例如锌和/或锰的情况下，据说磷酸盐化溶液形成膜。包含硝酸的根据本发明的组合物特别适于锌及其合金的表面处理，而包含氢氟酸的组合物特别适于铝及其合金的表面处理。

所使用的酸的用量可根据施用领域的变化而变化。通常，在组份 E 存在于本发明的组合物中的情况下，其以 0.2-200g/l，优选 2-100g/l 使用。

组份 F

除了组份 D 和/或 E 以外或代替组份 D 和/或 E，根据本发明使用的组合物可包含至少一种另外的腐蚀抑制剂。适合的腐蚀抑制剂选自丁炔二醇、苯并三唑、醛、胺羧酸盐、氨基酚和硝基酚、氨基醇、氨基苯并咪唑、氨基咪唑啉、氨基三唑、苯并咪唑胺、苯并噻唑、苯并三唑衍生物、硼酸与各种烷醇胺的酯，例如硼酸二乙醇胺酯，例如，羧酸及其酯、喹啉衍生物、二苄基亚砷、二羧酸及其酯、二异丁烯基琥珀酸、二硫磷酸、脂肪胺和脂肪酸酰胺、胍衍生物、脲及其衍生物、月桂基吡啶鎓酸盐、马来酰胺、巯基苯并咪唑、N-2-乙基己基-3-氨基磺基丙酸、磷盐、邻苯二酰胺、胺和

钠中和的烷醇的磷酸酯以及所述磷酸酯本身、聚环氧化物，并且特别是聚环氧乙烷的磷酸酯、聚醚胺、铕盐、磺酸例如甲磺酸，例如硫醚、硫脲、硫脲酰胺硫化物 (thiuramide sulfide)、肉桂酸及其衍生物、磷酸锌和硅酸锌、和磷酸锆和硅酸锆。

作为另外的腐蚀抑制剂，优选使用丁炔二醇和苯并三唑。

如果在组合物中使用，则腐蚀抑制剂以用量通常为 0.01-50g/l，优选 0.1-20g/l，特别优选 1-10g/l 使用。

组份 G

适当的情况下，除了上述组份以外或代替上述组份，还可以使用 Ce、Ni、Co、V、Fe、Zn、Zr、Ca、Mn、Mo、W、Cr 和/或 Bi 的化合物。通常，在组合物中使用根据本发明的组份 A 产生良好的防腐蚀性能以致于不需要添加上述化合物。优选本发明的组合物不含 Cr (IV)，且更优选本发明的组合物不含根据组份 G 的化合物。尽管如此，在使用上述化合物(组份 G)的情况下，优选使用选自 Fe、Zn、Zr 和 Ca 的化合物。在存在它们的情况下，上述化合物在组合物中的用量通常为 0.01-100g/l，优选 0.1-50g/l，特别优选 1-20g/l。

组份 H

除了组份 D-G 的一种或多种以外或代替组份 D-G 的一种或多种，本发明的组合物可包含另外的助剂和添加剂。适合的助剂和添加剂包括导电颜料或导电填料，例如磷酸盐化铁、碳化钒、氮化钛、炭黑、石墨、二硫化钼或锡或锑掺杂的硫酸钡，优选磷酸盐化铁。将这种类型的导电颜料或导电填料加入本发明的组合物以改善待处理的金属表面的可焊接性或改善此后使用电涂层材料的涂层。此外，可使用二氧化硅悬浮液，特别是在将组合物用于处理包含铝的表面时。

上述助剂和/或添加剂通常以微细形式存在；换句话说，其平均粒径通

常为 0.005-5 μm ，优选 0.05-2.5 μm 。助剂和添加剂的用量通常为 0.1-50 重量%，优选 2-35 重量%，基于本发明的组合物的总量。

根据本发明使用的组合物可进一步包含用于改进成形性能的添加剂，实例为基于天然或合成蜡的蜡基衍生物，例如基于丙烯酸的蜡、聚乙烯蜡、聚四氟乙烯（PTFE）蜡或蜡衍生物或石蜡及其氧化产物。

根据它们的应用领域，根据本发明使用的组合物可包含基于苯乙烯、4-羟基苯乙烯、丁二烯、丙烯酸、丙烯酸酯、丙烯酰胺、丙烯酸盐、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸盐和丙烯酰胺的衍生物的聚合物分散体。本发明的组合物还可以包含聚氨酯分散体和聚酯氨酯分散体或聚脲分散体。

在根据本发明的组合物中可存在的另一类化合物包括聚乙二醇、聚丙二醇、氧化乙烯共聚物和氧化丙烯共聚物。

根据本发明使用的组合物可用于在例如镀锌钢和铝上钝化（转化涂层），特别是不漂洗转化涂层，即具有减少数目的漂洗操作的方法。本发明的钝化层在金属表面上形成。

适当的情况下，根据本发明使用的组合物可进一步包含络合剂作为组份 I。适合的络合剂的实例包括乙二胺四乙酸（EDTA）、乙二胺（ED）、柠檬酸和上述化合物的盐。

适当的情况下，根据本发明使用的组合物可进一步包含优选选自 HNO_3 、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、甲酸和乙酸的至少一种酸或相应的酸的碱金属盐或碱土金属盐作为组份 K。酸通常以用量为 0.5-700g/l，优选 5-280g/l 使用。

除了上述组份以外，根据本发明使用的组合物可包括另外的添加剂。适合的添加剂是 1-(2-乙烯基吡啶鎓)-2-乙基磺基甜菜碱、1,1-二甲基-2-丙炔基-1-胺、1-吡啶鎓-2-乙基磺基甜菜碱、1-吡啶鎓-2-羟基-3-丙基磺基甜菜碱、1-吡啶鎓-3-丙基磺基甜菜碱、2,2'-二氯二乙基醚、2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇、2-丁炔-1,4-二醇、2-丁炔-1,4-二醇乙氧基化物、2-丁炔-1,4-二醇丙氧基化物、3-(2-苯并噻唑基硫)-1-丙磺酸钠、3,3'-二硫双(1-丙磺酸)钠盐、3-[(氨

基亚氨基甲基)硫氧]-1-丙磺酸、3-[(二甲基氨基)硫氧甲基]硫-1-丙磺酸钠、3-[乙氧基硫氧甲基]硫-1-丙磺酸钾、3-氯-2-羟基-1-丙磺酸钠、3-己炔-2,5-二醇、3-巯基-1-丙磺酸钠、4,4'-二羟基二苯砒、4-甲氧基苯甲醛、醛、烷基苯基聚氧化乙烯磺基丙基醚钾盐、烷基聚氧化乙烯磺基丙基醚钾盐,例如十三烷基/十五烷基聚氧化乙烯磺基丙基醚钾盐、烯丙基磺酸钠、酰胺基磺酸、胺和钠中和的烷醇的磷酸酯、胺羧酸酯、氨基酚和硝基酚、氨基醇、氨基苯并咪唑、氨基咪唑啉、氨基三唑、苄基乙酰乙酸甲酯、苄基丙酮、苯并咪唑胺、苯并噻唑、苯并三唑及其衍生物、吡啶-3-羧酸苄酯、双酚 A、硼酸与各种烷醇胺的酯,例如硼酸二乙醇酯、羧酸及其酯、羧乙基异硫脲、甜菜碱、喹啉衍生物、乙烯和丙烯酸的共聚物、咪唑和表氯醇的共聚物、咪唑、吗啉和表氯醇的共聚物、N,N'-双[3-(二甲基氨基)丙基]脲和 1,1'-氧化双[2-氯乙烷]的共聚物、丙烯酸正丁酯、丙烯酸和苯乙烯的共聚物、二苄基亚砒、二羧酸及其酯、二乙三胺五乙酸及由其衍生的盐、二异丁烯基琥珀酸、亚乙基双二硫氨基甲酸二钠、二硫脲酸、乙基酰胺基磺酸、乙二胺四乙酸及由其衍生的盐、乙基甘氨酸二乙酸及由其衍生的盐、乙基己醇乙氧基化物、脂肪胺和脂肪酸酰胺、甲醛、甘油乙氧基化物、胍衍生物、脲及其衍生物、羟基乙基亚氨基二乙酸及由其衍生的盐、咪唑、异丙基酰胺基磺酸、异丙基酰胺基磺酰氯、月桂基/肉豆蔻基三甲基铵甲基硫酸盐、月桂基吡啶鎓盐酸盐、马来酰胺、巯基苯并咪唑、甲基酰胺基磺酸、N,N,N',N'-四(2-羟基丙基)乙二胺、N,N-二乙基-2-丙炔-1-胺、N,N-二乙基-4-氨基-2-丁炔-1-醇、N,N-二甲基-2-丙炔-1-胺、N-2-乙基己基-3-氨基磺基丙酸、N-烯丙基吡啶鎓盐酸盐、硫酸化烷基酚乙氧基化物的钠盐、2-乙基己基硫酸钠、烟酸、次氨基三乙酸以及由其衍生的盐、硝基苯磺酸钠、N-甲基烯丙基吡啶鎓盐酸盐、邻氯苯甲醛、磷盐、邻苯二甲酰胺、吡啶甲酸、聚醚胺、聚乙烯亚胺、聚乙烯基咪唑、炔丙醇、炔丙醇乙氧基化物、炔丙醇丙氧基化物、丙炔磺酸钠、丙炔酸、丙二胺四乙酸及由其衍生的盐、吡咯、季铵化聚乙烯基咪唑、2-丁炔-1,4-二醇和表氯醇的反应产物、2-丁炔 1,4-二醇和

丙烷磺内酯的反应产物、糖精和丙烷磺内酯的反应产物、烷基乙氧基化物/丙氧基化物与丙烷磺内酯的反应产物、聚乙烯亚胺与丙烷磺内酯的反应产物、 β -萘酚乙氧基化物/丙氧基化物与丙烷磺内酯的反应产物、间苯二酚乙氧基化物、糖精、 β -萘酚乙氧基化物、 β -萘酚乙氧基硫酸钠、铈盐、磺酸例如钾磺酸，例如硫二甘醇、硫二甘醇乙氧基化物、硫醚、硫脲、硫脲酰胺硫化物、乙烯基磺酸钠、肉桂酸及其衍生物、磷酸锌和硅酸锌、磷酸锆和硅酸锆、次磷酸盐（例如次磷酸钠）、 NaBH_4 、二甲基氨基硼烷、二乙基氨基硼烷、胼、甲醛、乌洛托品、氯化钡、锡酸钠、 HF_xBF_3 、分子量 100-1 000 000g/mol 的聚乙二醇、氧化乙烯和氧化丙烯的嵌段共聚物（实例为购自 BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein 的 Pluronic 产品系列）和氧化乙烯和氧化丙烯的无规共聚物（特别是分子量为 100-2000g/mol 的那些共聚物）。

在一个特别优选的实施方案中，除了水溶性含氮聚合物以外，本发明的钝化层还含有基质金属（特别是铝和锌）的金属离子，和/或含有铝或锌但不含其它金属的合金金属的合金金属离子。这意味着用于制备钝化层的组合物不包含金属或金属化合物。即使在不添加另外的金属或金属化合物的情况下，使用根据本发明的水溶性含氮聚合物也可生产具有显著的腐蚀稳定性的钝化层。

在基质表面上形成的本发明的钝化层的厚度优选 $\leq 3\mu\text{m}$ 。更优选厚度为 $0.01-3\mu\text{m}$ ，更优选 $0.1-3\mu\text{m}$ 。该层的厚度通过在将根据本发明的使用的组合物作用于金属表面上之前和之后的示差称量测定，假定该层具有的比重为 1kg/l 。以下测定指定的层厚总是如此测定的参数，而与层的实际比重无关。所述薄层足以获得显著的防腐蚀性。所述薄层确保了钝化工件的尺寸适当。

本说明书进一步提供了由金属表面和根据本说明书的钝化层构成的表面。上面已论述了适合的金属表面和优选使用的金属表面和钝化层的优选实施方案。

本说明书另外提供了一种在金属表面上形成本发明的钝化层的方法，该方法包括使金属表面与根据本说明书定义的组合物接触。适合的组合物和适合的组合物的优选实施方案已在上面论述。适合的金属表面和金属表面的优选实施方案也已在上面论述。

在本发明的方法中，根据本发明使用的水溶性含氮聚合物可呈溶液、乳液、悬浮液或气溶胶的形式。在本发明的方法中使用的组合物中，聚合物（组份 A）优选在水溶液中。

施涂方式与工业标准方法一致。优选通过将组合物喷涂到金属表面上或通过将金属表面浸入组合物中使金属表面与根据本发明使用的组合物接触。特别优选使用的具体施涂方法取决于待处理的零件的数目、尺寸和形状。因此，接触优选通过喷涂、辊涂或浸入方法进行。

在通过磷酸盐化将本发明的钝化层施涂到金属条上的情况下，包含磷酸作为组份 E 的根据本说明书的组合物可通过辊涂或原位干燥或不漂洗方法施涂，将根据本发明使用的磷酸盐化组合物施涂到金属条上并在不漂洗的情况下干燥，形成聚合物膜。

本说明书另外提供了一种包括以下步骤的方法：

- a) 适当的情况下，清洁金属表面以除去油、脂肪和污垢，
- b) 适当的情况下，用水清洗，
- c) 适当的情况下，酸洗以除去铁锈或其它氧化物，
- d) 适当的情况下，用水清洗，
- e) 使金属表面与包含水溶性含氮聚合物的组合物接触，所述聚合物为一种碱，当添加一种或多种金属表面的金属的盐（组份 A）时聚合物的水溶液在 $\text{pH} < 7$ 下形成沉淀，
- f) 适当的情况下，用水清洗，
- g) 适当的情况下，后处理。

金属表面与根据本发明使用的水溶性含氮聚合物的接触是本领域技术人员已知的方法的钝化步骤，特别是磷酸盐化步骤。本发明的钝化层在

金属上形成。在步骤 e) 中进行磷酸盐化的情况下，可以在 g) 中采用钝化剂后处理金属表面。

上面已指出了优选使用的水溶性含氮聚合物（组份 A）。

为了抑制含有在前步骤中使用的溶液的组份污染用于在后步骤所需溶液，在各个方法步骤之间用水进行清洗。

但是，还可以进行本发明的方法作为不清洗方法，即不存在步骤 b)、d) 和 f)。

在通称为“不漂洗”方法的方法中，通常将根据本发明使用的组合物喷涂到金属表面上或通过施涂辊转移到表面上。随后曝露通常 2-20 秒的时间，然后在不存在进一步中间漂洗的情况下，将根据本发明使用的组合物干燥。干燥可例如在加热炉内进行。

清洁（步骤 a)）和在根据本发明使用的水溶性含氮聚合物（组份 A）的存在下接触金属表面的步骤也可在一步中进行，配方不仅包含常规洗涤剂而且包含根据本发明使用的组合物。

本发明的方法通常在温度为 5-100℃，优选 10-80℃，更优选 15-45℃ 下进行。

本说明书进一步提供了包含水溶性含氮聚合物的用途，所述聚合物为一种碱，并且当添加一种或多种金属表面的金属的盐时聚合物的水溶液在 $\text{pH} < 7$ 下形成沉淀物以使金属表面钝化。上面已论述优选使用的组合物和组合物中优选使用的聚合物（组份 A）。上面也已论述优选使用的金属表面和用于优选进行钝化金属表面的方法。

在金属表面上形成钝化层的方法之后，在方法步骤 a) -g) 之后可向带有本发明的钝化层的金属表面提供涂层。涂覆根据本领域技术人员已知的方法进行。使用的涂料可以是例如粉末涂料或可电解沉积（特别是可阴极沉积）的沉积涂料。

因此，本说明书进一步提供了一种在金属表面上的涂层系统，所述涂层系统包含至少一层本发明的钝化层 X 和至少一层涂覆膜，优选两层或多

层涂覆膜（作为涂层 Y）。

钝化层及其优选的实施方案已在上面论述。适合的涂覆膜对于本领域技术人员而言是已知的。

本发明的涂层系统可以是具有另外的涂层的多层涂料系统（两层或多层涂覆膜）。例如，多层涂料系统可以由至少一层下述层构成，其通常可如下排列：

- 着色和/或提供有效应物质的涂层 W，
- 选自底漆、底涂层、内涂层、着色涂层或提供有效应物质的涂层的涂层 Z。

作为在涂层 Z 和/或 W 中的彩色和/或效应涂料，适合的涂料原则上包括用于此目的且本领域技术人员已知的所有常规涂料。它们可物理、热、光化辐射或热与光化辐射同时（双重固化）固化。它们可以是常规底涂层材料、含水底涂层材料、基本上无溶剂且无水的液态底涂层材料（100%系统）、基本上无溶剂且无水的固态底涂层材料（着色的粉末涂料）或基本上无溶剂的着色粉末涂料分散体（粉末淤浆底涂层材料）。它们可热固化或双重固化，并且可内交联或外交联。

在涂层中可使用一种或多种，优选 1-3 种，更优选 1 或 2 种，且更优选一种彩色和/或效应涂料。

“基本上无溶剂”意思是所述涂料具有的残余挥发性溶剂含量<2.0 重量%，优选<1.5 重量%，且更优选<1.0 重量%。如果残余含量低于由气相色谱检测的极限则特别有利。

在多层涂料系统中，特别优选使用含水底涂层材料，例如从专利申请 EP 0 089 497 A1、EP 0 256 540 A1、EP 0 260 447 A1、EP 0 297 576 A1、WO96/12747、EP 0 523 610 A1、EP 0 228 003 A1、EP 0 397 806 A1、EP 0 574 417 A1、EP 0 531 510 A1、EP 0 581 211 A1、EP 0 708 788 A1、EP 0 593 454 A1、DE-A-43 28 029 A1、EP 0 299 148 A1、EP 0 394 737 A1、EP 0 590 484 A1、EP 0 234 362 A1、EP 0 234 361 A1、EP 0 543 817 A1、WO95/14721、

EP 0 521 928 A1、EP 0 522 420 A1、EP 0 522 419 A1、EP 0 649 865 A1、EP 0 536 712 A1、EP 0 596 460 A1、EP 0 596 461 A1、EP 0 584 818 A1、EP 0 669 356 A1、EP 0 634 431 A1、EP 0 678 536 A1、EP 0 354 261 A1、EP 0 424 705 A1、WO97/49745、WO97/49747、EP 0 401 565 A1 和 EP 0 817 684 第 5 栏第 31-45 行中获知的那些材料。

上述彩色和/或效应涂料可用于生产不仅是彩色和/或效应底涂料而且是提供有彩色和/或效应组合的效应涂料。这意味着在多层彩色和/或效应涂料系统中实现至少两种功能的涂料。具体地说，所述功能包括防腐蚀、增粘、吸收机械能和提供彩色和/或效应的功能。具体地说，效应涂料的组合用于吸收机械能和同时提供彩色和/或效应；因此它实现了表面涂层或抗石屑的底漆和底涂层的功能。另外，优选组合的效应涂料还具有防腐蚀效果和/或增粘效果。

涂层（W）和/或（Z）的典型厚度为 0.1-2000 μm ，优选 0.5-1000 μm ，较优选 1-500 μm ，更优选 1-250 μm ，且特别是 10-100 μm 。

在多层涂料系统中可以使用的涂料可以是彩色和/或效应颜料。适合的彩色颜料包括涂料中常规的所有的有机或无机颜料。有机或无机彩色颜料的实例包括二氧化钛、微粉化二氧化钛、氧化铁颜料、炭黑、偶氮颜料、酞菁颜料、喹吖啶酮颜料和吡咯并吡咯（pyrrolopyrrole）颜料。

效应颜料特别具有板状结构的特点。效应颜料的实例包括如下：金属颜料，例如铝、铜和其它金属；干涉颜料，例如金属氧化物涂覆的金属颜料，例如二氧化钛涂覆的或混合的氧化物涂覆的铝、涂覆的云母，例如二氧化钛涂覆的云母，和石墨效应颜料。例如为了改进硬度，有利的是使用 UV 固化颜料，和适当的情况下，使用填料。它们是可辐射固化化合物，例如丙烯酸基官能化硅烷、涂覆的颜料/填料，因而其可包含在辐射固化操作中。

本发明的涂层系统通常通过包含如下步骤的方法生产：

- a) 根据上述形成钝化层的方法形成钝化层 X；

b) 涂覆钝化层。

形成钝化层的方法连同所述方法的优选实施方案已在上面论述。适于步骤 b) 的涂覆方法对于本领域技术人员而言是已知的。

以下实施例进一步解释本发明。

实施例

比较例:

通过表 1 中所指出的钝化方法使金属测试板 (镀锌钢, 20μm 锌) 钝化。采用盐喷雾试验测定稳定时间。

盐喷雾试验

用于腐蚀抑制效果的量度为根据 DIN 50021 的盐喷雾试验的结果。在腐蚀试验中的稳定时间根据所观察到的腐蚀损坏的类型不同地进行定义。

- 如果形成直径通常大于 1mm 的白斑 (Zn 氧化物或 Al 氧化物, 通称为白锈), 则据报道的稳定时间为在其后观察到的损坏符合 2001 年 4 月的 DIN EN ISO 10289 中的附件 B 第 19 页的评价阶段 8 的时间。
- 如果在形成白斑之前形成直径通常大于 1mm 的黑斑 (特别是在提供有钝化层的锌上), 则据报道的稳定时间为在其后观察到的损坏符合 2001 年 4 月的 DIN EN ISO 10289 中的附件 B 第 19 页的评价阶段 8 的时间。

表 1

	钝化方法	稳定时间
比较例	在 HNO ₃ , 0.1% 中钝化	<1h
比较例	商购的 Cr (III) 高成膜钝化 (EP-A 0 907 762)	>>10h

将表 2 中指定的试剂以浓度 C 溶解在 0.1% HNO₃ 中。将金属测试板 (镀锌钢, 20 μm 锌) 浸入溶液中 1 分钟并通过将其悬挂一整夜干燥。在某些情况下通过示差称量测定层厚 D。采用盐喷雾试验测定稳定时间。

示差称量

在根据本发明使用的组合物作用于金属表面之前和之后通过示差称量测定涂层厚度，假定涂层具有的比重为 1kg/l。参见下文中的层厚，本文中总是指采用上述方法测定的参数，与涂层的实际比重无关。

表 2

	试剂	C[重量%]	稳定时间[h]
性能实施例	聚乙烯基咪唑 K 值* 18	5	8
性能实施例	聚乙烯基咪唑 K 值 18	1.5	4
性能实施例	聚乙烯基咪唑 K 值 18	5	6
比较例	与 1mol 3-二甲基氨基丙胺/个羧酸酯基团反应的丙烯酸-甲基丙烯酸共聚物	5	<1
比较例	与 1mol 二亚乙基三胺/个羧酸酯基团反应的丙烯酸-甲基丙烯酸共聚物	5	<1
比较例	与 1mol 咪唑/个羧酸酯基团反应的丙烯酸-甲基丙烯酸共聚物	5	<1
比较例	聚乙烯吡咯烷酮 K 值 30 (DE-A 10005113)	5	<1

当将未处理的金属板与其处理的对应物（即，提供有本发明的钝化层的金属板）比较时，应理解腐蚀试验中稳定时间变成三倍是防腐蚀效果的可靠标志。

腐蚀试验中的稳定时间仍可以通过将系统在较高温度下（例如在 60℃ 下）或在更浓的溶液（包含浓度从上述实施例的浓度变化的硝酸）中浸入进一步改进。例如，聚合物浓度的升高导致稳定时间的延长。优选聚合物的浓度为<5 重量%。

氯化锌的水溶液与在宽的浓度范围（通常从仅仅 0.5 重量%的聚合物开始）内的聚乙烯咪唑水溶液形成白色不溶解的沉淀物。

* K 值为表征平均分子量的 Fikentscher 常数；参见 H.-G. Elias, *Makromolekule* 第 1 卷，第 5 版，Hüthig & Wepf Verlag, Basel 1990，第 99 页。