



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 103906859 B

(45)授权公告日 2016.10.12

(21)申请号 201280053029.5

G23C 22/47(2006.01)

(22)申请日 2012.10.29

G23C 22/53(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

G23C 22/74(2006.01)

申请公布号 CN 103906859 A

G23C 22/83(2006.01)

(43)申请公布日 2014.07.02

C09D 5/08(2006.01)

(30)优先权数据

C09D 4/00(2006.01)

11187747.8 2011.11.03 EP

C09D 133/02(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(56)对比文件

2014.04.28

WO 2011/000969 A1, 2011.01.06, 说明书第3页第6段, 第4页第2段至第5页第3段, 第7页第4段, 第8页第1段, 第9页第2—6段.

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/071326 2012.10.29

CN 101006201 A, 2007.07.25, 权利要求12、14, 说明书第4页第2、4段, 第6页第3、7—8段, 第7页第5段, 第14页第6段, 第15页第4段、第15页第9段至第16页第2段, 第18页第7段, 第20页第7段, 第21页第2—3段.

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/064442 DE 2013.05.10

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

CN 1279730 A, 2001.01.10, 说明书第2页第5—7段, 第3页第1段, 第4页第7段.

(72)发明人 C·沙德 F·弗莱施哈克尔

H·维特勒

CN 1338988 A, 2002.03.06, 说明书第3页第13—21行, 第7页第14—31行.

(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

WO 00/69978 A1, 2000.11.23, 全文.

EP 1146144 A1, 2001.10.17, 全文.

CN 101479350 A, 2009.07.08, 全文.

(51)Int.Cl.

G23C 22/08(2006.01)

审查员 周凌云

权利要求书2页 说明书15页

(54)发明名称

用于钝化金属表面的包含具有酸基的聚合物且包含Ti或Zr化合物的制剂

化层,其可通过该方法获得。本发明进一步涉及一种包括该钝化层的金属表面。本发明进一步涉及本发明制剂在钝化金属表面中的用途。

(57)摘要

本发明涉及一种用于钝化金属表面的制剂,其含有至少一种衣康酸均聚物或共聚物(A),作为组分(B)的水和/或适于溶解、分散、悬浮或乳化均聚物或共聚物(A)的其他溶剂,至少一种有机Ti或Zr化合物(C)和任选至少一种Zn或Mg盐(D)。本发明进一步涉及一种在金属表面上形成钝化层的方法,其特征在于用该制剂处理所述金属表面。本发明进一步涉及位于金属表面上的钝

1. 一种用于钝化金属表面的酸性制剂,其包含:
 - a) 1-20重量%的至少一种衣康酸共聚物(A),其中共聚物(A)由如下单体单元构成:
 - (a1) 10-70重量%衣康酸,
 - (a2) 30-90重量%至少一种单烯属不饱和单羧酸,和
 - (a3) 0.1-40重量%至少一种不同于(a1)和(a2)且含有酸基的其他烯属不饱和单体,和
 - (a4) 0-75重量%至少一种不同于(a1)、(a2)和(a3)的其他烯属不饱和单体,其中在每种情况下单体单元的量基于共聚在所述共聚物中的所有单体(a1)-(a4)的总量,且所有单体单元的量加和为总计100重量%;
 - b) 作为组分(B)的水和/或适于溶解、分散、悬浮或乳化共聚物(A)的其他溶剂;
 - c) 0.1-4重量%的至少一种有机Ti化合物或至少一种有机Zr化合物(C),该组分(C)含有1-10个碳原子,该化合物的浓度为5-20重量%,基于衣康酸共聚物(A)的量;
 - d) 0.01-1重量%的至少一种Zn盐或至少一种Mg盐(D);
 - e) 任选的除组分(A)、(B)、(C)和(D)之外的至少一种无机酸或有机酸和/或其相应盐作为组分(E);以及
 - f) 任选的除组分(A)、(B)、(C)、(D)和任选的(E)之外的至少一种含胺或含酰胺醇(F),其中组分(A)、(C)和(D)的含量在每种情况下基于组分(A)、(B)、(C)、(D)、任选的组分(E)和任选的组分(F)的总量。
2. 根据权利要求1的制剂,其中组分(E)的量为0.1-2重量%,基于组分(A)、(B)、(C)、(D)、(E)和任选的(F)的总量。
3. 根据权利要求1的制剂,其中组分(F)的量为0.1-2重量%,基于组分(A)、(B)、(C)、(D)、(F)和任选的(E)的总量。
4. 根据权利要求2的制剂,其中组分(F)的量为0.1-2重量%,基于组分(A)、(B)、(C)、(D)、(E)和(F)的总量。
5. 根据权利要求1的制剂,其中有机Ti化合物或有机Zr化合物(C)为有机酸的盐。
6. 根据权利要求2的制剂,其中有机Ti化合物或有机Zr化合物(C)为有机酸的盐。
7. 根据权利要求3的制剂,其中有机Ti化合物或有机Zr化合物(C)为有机酸的盐。
8. 根据权利要求4的制剂,其中有机Ti化合物或有机Zr化合物(C)为有机酸的盐。
9. 根据权利要求1-8中任一项的制剂,其中有机Ti化合物或有机Zr化合物(C)为Ti金属酸盐或Zr金属酸盐。
10. 根据权利要求1-8中任一项的制剂,其中有机Ti化合物或有机Zr化合物(C)选自下组:草酸钛氧钠、草酸钛氧钾、草酸钛氧铵、乳酸钛二铵二氢氧化物和碳酸锆。
11. 根据权利要求1-8中任一项的制剂,其中衣康酸共聚物(A)为衣康酸(a1)、丙烯酸(a2)和乙烯基膦酸(a3)的单体单元的三元共聚物。
12. 根据权利要求9的制剂,其中衣康酸共聚物(A)为衣康酸(a1)、丙烯酸(a2)和乙烯基膦酸(a3)的单体单元的三元共聚物。
13. 根据权利要求10的制剂,其中衣康酸共聚物(A)为衣康酸(a1)、丙烯酸(a2)和乙烯基膦酸(a3)的单体单元的三元共聚物。
14. 根据权利要求1-8中任一项的制剂,其中衣康酸共聚物(A)为35-45重量%衣康酸、40-50重量%丙烯酸和5-25重量%乙烯基膦酸的三元共聚物。

15. 根据权利要求9的制剂,其中衣康酸共聚物(A)为35-45重量%衣康酸、40-50重量%丙烯酸和5-25重量%乙烯基膦酸的三元共聚物。

16. 根据权利要求10的制剂,其中衣康酸共聚物(A)为35-45重量%衣康酸、40-50重量%丙烯酸和5-25重量%乙烯基膦酸的三元共聚物。

17. 一种在金属表面上形成钝化层的方法,其包括用根据权利要求1-16中任一项的制剂处理所述金属表面。

18. 根据权利要求17的方法,其中所述金属表面为金属带的表面。

19. 根据权利要求17或18的方法,其中所述处理借助连续方法进行。

20. 一种位于金属表面上的钝化层,其可通过根据权利要求17-19中任一项的方法获得。

21. 一种金属表面,其包括根据权利要求20的钝化层。

22. 根据权利要求21的金属表面,其中钝化层上面存在一个或多个彼此叠置的漆层。

23. 权利要求1-16中任一项的制剂在钝化金属表面中的用途。

用于钝化金属表面的包含具有酸基的聚合物且包含Ti或Zr化合物的制剂

[0001] 发明描述

[0002] 本发明涉及一种包含衣康酸均聚物或共聚物以及有机Ti或Zr化合物的用于钝化金属表面的制剂、在金属表面上形成钝化层的方法、通过用本发明制剂处理金属表面而钝化该表面的方法、可借助本发明方法获得的钝化层和金属表面,以及本发明制剂在钝化金属表面,更特别在预处理金属带期间钝化金属表面中的用途。

[0003] 本发明的其他实施方案由权利要求书、说明书和实施例变得显而易见。应理解的是,上述这些特征以及仍要于下文就本发明主题加以描述的那些特征不仅可以以在每种情况下具体指定的组合使用,而且可以以其他组合使用,而不偏离本发明的范围。更特别地,还优选和非常优选其中本发明主题的所有特征分别具有优选和非常优选的的定义的那些本发明实施方案。

[0004] 目前用于生产片状金属工件如白色货物、仪器外壳、立面覆件、顶棚覆件或窗户型材、汽车组件、车身组件的原材料通常包括长金属带,所述带通过热轧和/或冷轧金属块(称为板坯)生产并卷成卷材以进行储存和运输。

[0005] 借助合适的技术如冲孔、钻孔、折叠、转化成型材和/或深拉将金属带分割并成型为所需的零件。较大的组件,如汽车车身任选通过焊接由多个单独零件组装。

[0006] 这种金属材料的防腐处理通常以多步操作进行,并且经处理的金属表面具有多个不同的层。防腐处理可在生产操作的不同点处进行。所述防腐可为临时的或长效的。临时防护例如仅用于储存和运输金属带或其他金属工件,且在最终加工之前再次移除。

[0007] 施加至随后连接以形成组件的金属带上的防腐涂层不仅必须具有纯防腐效果,而且还必须具有良好的机械性能。特别地,防腐涂层必须具有足够的拉伸性,以使得其在成型时不发生断裂,从而使得随后该区域的腐蚀防护不足。

[0008] 金属组件的防腐具有重大的经济价值。技术上和经济上特别重要的尤其是铝表面和镀锌金属,更特别是电镀锌或热浸镀锌的铁和钢表面的防腐处理。锌所提供的腐蚀防护来自于如下事实:锌比金属材料本身更贱,因此从锌本身开始腐蚀。金属材料本身保持完好,只要其仍被锌连续覆盖。

[0009] 在大气氧的存在下,首先在Zn或Zn合金、Al或Al合金表面上形成薄氧化物层,取决于外部条件,该层或多或少地延缓了对下层金属的侵蚀。

[0010] 为了增强该氧化物层的防护效果,通常对Al和Zn的表面实施额外的钝化处理。在处理期间,待保护的金属/金属氧化物部分溶解(通常呈金属离子形式),然后进入所施加的钝化层中。该膜与在任何情况下存在的氧化物膜类似,但提供了更强大的防护。这通常称为钝化层。在许多情况下,其还改善了施加至金属上的漆层的粘附性。因此,经常同义地使用术语“转化层”,有时甚至使用术语“预处理层”来代替术语“钝化层”。钝化层较薄,通常具有不超过3 μ m的厚度。

[0011] 为了增强腐蚀防护,通常在钝化层上施加额外的(漆)层。该施加通常包括各自用于不同目的两个或更多个漆层的组合。它们用于保护钝化层和金属以免于腐蚀性气体和/

或液体,而且还用于防止机械损伤,如石片划伤,它们当然还用于美观目的。漆层通常比钝化层厚得多。典型的厚度为2-400 μm 。

[0012] 钝化可用于长效防腐或者仅用于临时防腐。临时防腐仅用于储存和运输金属板或其他金属工件,并且在最终加工之前再次移除。

[0013] 迄今为止,锌或铝表面上的钝化层通常通过用 CrO_3 的酸性水溶液处理待防护的工件而获得。这种钝化的机理复杂。其包括金属Zn或Al从表面上溶解,并且分别以无定型锌-铬氧化物或铝-铬氧化物形式再次沉淀。然而,所述层也可包含外来离子和/或来自所述处理溶液的其他组分。在用铬酸处理的情况下,尤其不能排除一定比例的Cr(VI)进入钝化层中。

[0014] 为了避免使用致癌的Cr(VI)溶液处理,已经提出用Cr(III)酸性水溶液处理金属表面。作为实例,可参考US4,384,902。然而,市场上要求完全无铬的钝化方法的顾客日益增多,因此,为了避免使用Cr(VI)和Cr(III),聚合物的应用变得日益重要。

[0015] DE19516765A1公开了一种在Zn或Al的金属表面上形成转化涂层的无铬且无氟化物的方法。用于钝化的酸性溶液包含水溶性聚合物、磷酸和Al螯合配合物。作为一个选项,还可使用(甲基)丙烯酸聚合物和共聚物。

[0016] DE19754108A1公开了一种无铬的含水防腐组合物,然而其包含有毒的Ti(IV)和/或Zr(IV)六氟阴离子、钒离子、钴离子以及磷酸。此外,还可任选添加各种成膜聚合物,包括含羧基的共聚物如丙烯酸/马来酸共聚物。

[0017] 在其他教科书如DE102006039633A1或W02010/049198A1中,这些种类的有毒Ti(IV)或Zr(IV)的含氟金属酸盐还用作配制组分。这两本教科书描述了无铬钝化,其除其他组分之外,还包含水溶性或分散性酸性聚合物以及Ti和Zr的含氟配位离子。

[0018] W02004/074372A1涉及一种用于钝化金属表面的酸性含水制剂,其包含50-99.9重量%(甲基)丙烯酸、0.1-50重量%酸性单体的共聚物,所述酸性单体例如为烯属不饱和二羧酸和/或可聚合的磷酸和/或膦酸。所述二羧酸尤其可为衣康酸。所述组合物可包含过渡金属阳离子、过渡金属含氧阴离子或Ti(IV)和Zr(IV)的含氟金属酸盐。特别合适的是含氟金属酸盐,然而其有毒。

[0019] W02006/021309A1公开了一种使用包含衣康酸均聚物或共聚物的酸性含水制剂来钝化金属表面的方法。这些制剂可任选包含Ti和Zr的过渡金属离子或过渡金属化合物,或相应的含氟金属酸盐。然而没有更详细地描述合适的化合物。

[0020] 具有号11177083.0的未公开欧洲专利申请涉及一种用于钝化金属表面的制剂,其包含衣康酸均聚物或共聚物以及含胺或含酰胺的醇。这些制剂可包含Ti和Zr的过渡金属离子或过渡金属化合物。

[0021] 就腐蚀防护而言,更特别地就金属带的钝化(卷材涂覆)而言,上述制剂仍需改进。

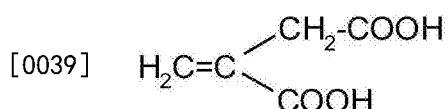
[0022] 本发明的目的是提供一种用于钝化金属表面的改进制剂,其可特别有利地用于金属带的预处理。所述制剂优选应为无铬且无氟的含水制剂。

[0023] 由本发明的公开内容显而易见的是,这些和其他目的通过本发明制剂的各实施方案实现。

[0024] 因此,本发明提供了用于钝化金属表面的制剂,其包含:

[0025] a)至少一种衣康酸均聚物或共聚物(A),其中所述聚合物由如下单体单元构成:

- [0026] (a1)0.1-100重量%衣康酸，
- [0027] (a2)0-99.9重量%至少一种单烯属不饱和单羧酸，和
- [0028] (a3)0-40重量%至少一种不同于(a1)和(a2)且含有酸基的其他烯属不饱和单体，和/或
- [0029] (a4)0-75重量%的至少一种不同于(a1)、(a2)和(a3)的其他烯属不饱和单体，
- [0030] 其中单体单元的量在每种情况下基于共聚在所述共聚物中的所有单体(a1)-(a4)的总量，且所有单体单元的量加和总计为100重量%；
- [0031] b)作为组分(B)的水和/或其他适于溶解、分散、悬浮或乳化均聚物或共聚物(A)的溶剂；
- [0032] c)至少一种有机Ti化合物或Zr化合物(C)，优选Ti化合物，更优选包含至少一个羧基或羧酸化物基团；和
- [0033] d)任选地，至少一种Zn盐或Mg盐(D)，优选Mg盐。
- [0034] 令人惊讶地发现用本发明制剂处理的金属表面的防腐性比现有技术的那些显著更高。金属表面的钝化，尤其是在预处理段中的钝化得以显著改善。
- [0035] 组分(A)、(B)、(C)和任选(D)当然也可包括不同组分(A)的混合物、不同组分(B)的混合物、不同组分(C)的混合物和/或不同组分(D)的混合物。
- [0036] 用于本发明制剂中的衣康酸均聚物或共聚物(A)可溶于或至少可分散于水中或水含量为至少50重量%的含水溶剂混合物中，本领域技术人员知晓富含COOH的聚合物的溶解性可具有很大的pH依赖性。因此，此处是指所述聚合物用于钝化时的pH值，换言之，是指酸性溶液，更特别地是指0.5-6的pH范围。术语“水分散性”意指溶液不完全澄清，而聚合物均匀分散于其中且不经沉降。所用的聚合物应优选与水无限混溶，但在每种情况下这并非绝对必需的。然而，它们的水溶解性必须至少达到使得可借助本发明制剂钝化的程度。一般而言，所用的聚合物应具有至少50g/l，优选100g/l，更优选至少200g/l的溶解度。
- [0037] 所述衣康酸均聚物或共聚物(A)优选为水溶性的。
- [0038] 用于制备本发明所用的均聚物或共聚物的单体(a1)为衣康酸：



- [0040] 衣康酸还可以以其盐如碱金属盐或铵盐形式使用。此外，还可使用易于在水溶液中水解成衣康酸的衣康酸衍生物，例如相应的酐、单酯或二酯或酸酰胺。应知晓的是，也可使用该类衍生物的混合物。
- [0041] 本发明所用的聚合物可为衣康酸的均聚物或者优选为衣康酸的共聚物。
- [0042] 所述聚合物中的衣康酸的量为0.1-100重量%，优选为10-70重量%，更优选为15-65重量%，非常优选为20-50重量%，更特别地为25-45重量%，其中该数字基于所述聚合物中所有单体的总和。
- [0043] 本发明所用的聚合物可进一步包含至多99.9重量%的一种或多种单体(a2)。这些为单烯属不饱和单羧酸。
- [0044] 合适的单烯属不饱和单羧酸(a2)的实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、乙烯基乙酸或单烯属不饱和二羧酸的C₁-C₄单酯。优选丙烯酸和甲基丙烯酸；特别优选丙烯酸。

[0045] 应知晓的是,还可使用两种或更多种不同单烯属不饱和单羧酸的混合物。

[0046] 所有单体(a2)一起的量优选为30-90重量%,更优选为30-70重量%,非常优选为35-65重量%。

[0047] 在本发明制剂的一个优选实施方案中,衣康酸(a1)的量为10-70重量%,优选为15-65重量%,更优选为20-50重量%,更特别地为25-45重量%,且单烯属不饱和单羧酸(a2)的量为30-90重量%,优选为30-70重量%,更优选为35-65重量%,在每种情况下基于所述聚合物中单体的总量。

[0048] 本发明所用的共聚物可任选进一步包含0-40重量%的至少一种其他—不同于(a1)和(a2)—烯属不饱和单体(a3)。单体(a3)各自具有至少一个酸基。特别优选其各自为单烯属单体。单体(a3)可自由基聚合。

[0049] 单体(a3)可为例如含羧基的单体(a31)、含磷酸基和/或膦酸基的单体(a32)或含磺酸基的单体(a33)。

[0050] 单体(a3)还可以以其盐如碱金属盐或铵盐的形式使用。此外,还可使用易于在水溶液中水解成游离酸的那些单体(a3)的衍生物,例如酐、单酯或二酯或酸酰胺。应知晓的是,也可使用该类衍生物的混合物。

[0051] 含羧酸类基团的单体(a31)的实例尤其包括烯属不饱和二羧酸,如马来酸、中康酸、柠康酸、富马酸或亚甲基丙二酸。优选的单体(a31)为马来酸或马来酸酐。

[0052] 合适的单体(a32)的实例包括乙烯基膦酸、磷酸单乙烯基酯、烯丙基膦酸、磷酸单烯丙基酯、3-丁烯基膦酸、磷酸单3-丁烯基酯、磷酸单(4-乙烯氧基丁基)酯、丙烯酸膦酰氧基乙酯、甲基丙烯酸膦酰氧基乙酯、磷酸单(2-羟基-3-乙烯氧基丙基)酯、磷酸单(1-膦酰氧基甲基-2-乙烯氧基乙基)酯、磷酸单(3-烯丙氧基-2-羟基丙基)酯、磷酸单(2-烯丙氧基-1-膦酰氧基甲基乙基)酯、2-羟基-4-乙烯氧基甲基-1,3,2-二氧杂磷杂环戊二烯(dioxaphosphole)、2-羟基-4-烯丙氧基甲基-1,3,2-二氧杂磷杂环戊二烯、2-甲基丙烯基酰胺基乙基磷酸、单磷酸化聚亚烷基二醇的(甲基)丙烯酸酯、乙烯基苄基磷酸、单-和二磷酸酯的(甲基)丙烯酸酯、1-十一碳烯基磷酸。还可使用盐和/或酯,更特别地含磷酸基和/或膦酸基的单体的C₁-C₈单烷基酯、二烷基酯和任选的三烷基酯。

[0053] 优选的单体(a32)为乙烯基膦酸或其可水解酯。

[0054] 含磺酸基的单体(a33)的实例包括烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸、苯乙烯磺酸盐、乙烯基磺酸、烯丙氧基苯磺酸或2-丙烯基酰胺基-2-甲基丙磺酸、2-(甲基丙烯酰基)乙基磺酸及其碱金属盐。

[0055] 应知晓的是,还可使用两种或更多种不同单体(a3)的混合物。优选含羧基的单体(a31)以及含磷酸基和/或膦酸基的单体(a32)。在单体(a3)中,特别优选含膦酸基的单体(a32),更特别地为乙烯基膦酸和/或其可水解酯。

[0056] 如果存在单体(a3),则其量一起优选为0.1-40重量%,更优选为1-35重量%,非常优选为5-25重量%。

[0057] 此外,所述共聚物可任选进一步包含0-30重量%的至少一种其他—不同于(a1)、(a2)和(a3)—可自由基聚合的烯属不饱和单体(a4)。除这些之外,不使用单体。

[0058] 单体(a4)起着微调所述共聚物性质的作用。本领域技术人员根据所需的共聚物性质对它们进行选择。它们同样优选为单烯属不饱和单体。然而,在特定情况下,也可使用少

量具有两个或更多个可聚合基团的单体。以此方式可使所述聚合物轻度交联。

[0059] 单体(a4)的实例包括(甲基)丙烯酸酯的C₁-C₈烷基酯或C₁-C₄羟烷基酯,例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯或丁烷-1,4-二醇单丙烯酸酯。(甲基)丙烯酸酯中的醇组分也可为烷氧基化醇。此处,可更特别地提及具有2-80mol氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯或其混合物的烷氧基化C₁-C₁₈醇。这种烷氧基化产物的实例包括甲基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯或C₁₃/C₁₅羰基合成醇与3、5、7、10或30mol氧化乙烯,该类产品的混合物,以及(甲基)苯乙烯、马来酰亚胺、N-烷基马来酰亚胺、马来酸单酰胺或马来酸单酯反应的(甲基)丙烯酸酯。

[0060] 此外,合适的是乙烯基醚或烯丙基醚,例如甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚、乙烯基环己基醚、乙烯基4-羟基丁基醚、癸基乙烯基醚、十二烷基乙烯基醚、十八烷基乙烯基醚、2-(二乙氨基)乙基乙烯基醚、2-(二正丁氨基)乙基乙烯基醚或甲基二甘醇乙烯基醚,以及相应的烯丙基化合物。同样可使用乙烯基酯,例如乙酸乙烯基酯或丙酸乙烯基酯。

[0061] 碱性单体的实例包括可任选被例如烷基或羟烷基取代的丙烯酰胺类,例如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺或N-甲基(甲基)丙烯酰胺。此外,也可使用碱性单体如1-乙烯基咪唑和N-乙烯基吡咯烷酮。

[0062] 交联单体的实例包括具有两个或更多个烯属不饱和基团的分子,实例为二(甲基)丙烯酸酯,如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯或丁烷-1,4-二醇二(甲基)丙烯酸酯;或多(甲基)丙烯酸酯,如三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯;或低聚或聚亚烷基二醇的二(甲基)丙烯酸酯,如二-、三-或四甘醇二(甲基)丙烯酸酯。其他实例包括(甲基)丙烯酸乙酯或(甲基)丙烯酸烯丙酯、二乙烯基亚乙基脲或丁二醇二乙烯基醚。同样合适的是多羟基化合物的二烯丙基醚和低聚烯丙基醚,例如季戊四醇三烯丙基醚或四烯丙基醚。

[0063] 应知晓的是,还可使用不同单体(a4)的混合物。所有单体(a4)的用量一起为0-75重量%,基于用于所述方法的所有单体的总量。所述量优选为0-50重量%,更优选为0-15重量%,非常优选为0-10重量%。如果存在交联单体(a4),则其量通常应不超过5重量%,优选2重量%,基于用于所述方法的所有单体的总量。所述量可为例如10重量ppm至1重量%。

[0064] 本领域技术人员根据所需的钝化对所用的单体的性质和量进行选择。此时,本领域技术人员会考虑所述聚合物为水溶性或水分散性的这一事实。因此,本领域技术人员仅以不可产生不利作用的量使用可降低所述聚合物的水溶性的单体。

[0065] 优选衣康酸(a1)和丙烯酸(a2)的共聚物,更优选35-65重量%衣康酸和35-65重量%丙烯酸的共聚物,非常优选40-60重量%衣康酸和40-60重量%丙烯酸的共聚物,更特别地为51-60重量%衣康酸和40-49重量%丙烯酸的共聚物。

[0066] 此外优选的是衣康酸(a1)、丙烯酸(a2)和乙烯基膦酸(a3)的三元共聚物,更优选20-50重量%衣康酸、30-50重量%丙烯酸和1-30重量%乙烯基膦酸的三元共聚物,更特别地为35-45重量%衣康酸、40-50重量%丙烯酸和5-25重量%乙烯基膦酸的三元聚合物。

[0067] 所用的单体在水溶液中自由基聚合。

[0068] 术语“含水”意指所用的溶剂或稀释剂具有水作为其主要成分。然而,除水之外,还可存在与水混溶的有机溶剂级分。例如为了提高某些单体,尤其是单体(a4)在反应介质中

的溶解性,这可能是必需的。

[0069] 因此,所用的溶剂或稀释剂含有基于所述溶剂的总量为至少50重量%的水。此外,可使用一种或多种水混溶性溶剂。此处,尤其可提及醇,实例为一元醇如乙醇、丙醇或异丙醇,二醇如乙二醇、二甘醇或聚亚烷基二醇或其衍生物。优选的醇为丙醇和异丙醇。水比例优选为至少70重量%,更优选为至少80重量%,非常优选为至少90重量%。尤其优选仅使用水。

[0070] 自由基聚合的实施原则上是本领域技术人员所已知的。用于制备本发明所用衣康酸均聚物或共聚物的一种优选方法公开于W02006/021309中,由此通过引用并入本文。

[0071] 根据一个优选的实施方案,本发明所用的单体(a1)-(a4)的聚合在低于120℃的温度下进行。除此之外,取决于所用单体的性质、引发剂和所需的结果,本领域技术人员可使所述温度在宽限度内变化。此处,已发现合适地使用约60℃的最低温度。在聚合反应期间,可使温度保持恒定,或者可运行温度程序。聚合温度优选为75-115℃,更优选为80-110℃,特别优选为90-108℃,非常优选为95-105℃。

[0072] 特别优选包含通过在低于120℃的温度下于水溶液中自由基聚合而获得的衣康酸均聚物或共聚物(A)的本发明制剂。

[0073] 所述聚合反应可在用于自由基聚合的常规装置中进行。当在高于水或水与其他溶剂的混合物的沸腾温度下运行时,运行在合适的额定压力容器中进行;另外,不加压运行也是可能的。所述聚合反应优选在不加压下进行。聚合反应可例如在回流下进行。

[0074] 就聚合反应而言,已发现通常合适的是首先将衣康酸(a1)和/或其衍生物引入水溶液中。其后,可计量加入通常同样呈水溶液形式的单羧酸(a2)以及引发剂。发现合适的进料时间为0.5-24小时,优选为1-12小时。

[0075] 以此方式使较高反应性的单羧酸(a2)在水溶液中的浓度保持较低。这降低了单羧酸自身反应的倾向,且实现衣康酸单元在共聚物中的更均匀引入。如果任选使用的单体(a3)和/或(a4)反应缓慢,则同样可取的是将其在开始时与衣康酸一起引入。然而,应知晓是其也可随后滴加。在所有单体均已供入之后,随后可为反应时间,例如0.5-3小时。这确保聚合反应尽可能充分地进行。

[0076] 然而,本领域技术人员当然也可以以不同方式实施所述聚合反应。

[0077] 所合成的聚合物可借助本领域技术已知的常规技术从水溶液中分离,例如通过蒸发溶液、喷雾干燥、冷冻干燥或沉淀。

[0078] 然而,特别优选在聚合反应之后根本不将所述聚合物从水溶液中分离;而是将所述聚合物溶液原样用于本发明的制剂,并任选进行稀释。

[0079] 本发明所用的衣康酸均聚物或共聚物的分子量 M_w (重均)为5000-2000000g/mol,优选为至少10000g/mol,更优选为至少15000g/mol。一般而言, M_w 为15000-200000g/mol,优选为20000-100000g/mol,更优选为30000-80000g/mol。所述重量由本领域技术人员根据所需的最终用途指定。

[0080] 本发明制剂的组分(B)为水或其他适于溶解或分散、悬浮或乳化所述衣康酸均聚物或共聚物(组分A)的溶剂。就本发明而言,溶剂意指本发明制剂的各成分以极细碎形式存在于其中的液体基质。就分子分散分布而言,这种“细碎”可例如为各成分在溶剂中的真溶液。然而,术语“溶剂”还涵盖其中各成分以乳液或分散体形式分布于其中,即不形成分子分

散溶液的液体基质。优选澄清溶液以及水作为溶剂。

[0081] 合适溶剂的实例包括水以及水混溶性溶剂和水不混溶性溶剂。合适的水混溶性溶剂的实例为具有1-约6个C原子的伯或仲一元醇或多元醇,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。作为水混溶性溶剂,同样合适的是低分子量酮,如丙酮或甲基乙基酮;或醚醇,如二甘醇或三甘醇。就本发明而言,同样合适的是与水不混溶或仅与水很小程度地混溶的溶剂。这些的实例包括醚如乙醚、二噁烷或四氢呋喃,以及任选取代的脂族溶剂,包括例如上述醇和酮的高级同系物以及链烷烃。

[0082] 上述溶剂可单独使用或作为两种或更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,所用的溶剂为水,任选呈与一种或多种上述优选水溶性溶剂的混合物形式。如果在本发明的上下文中使用包含水和水不混溶性溶剂的溶剂,则所述溶剂可包含例如乳化剂,从而获得基本稳定的W/O乳液或O/W乳液。优选纯水溶液。

[0083] 如果本发明制剂包含水与其他水混溶性溶剂的混合物,则该混合物中的水比例优选为至少约30重量%或更多,例如至少约40重量%或至少约50重量%。在本发明的一个特别优选的实施方案中,水比例为至少约75重量%。水与水混溶性溶剂的合适组合的实例为水/甲醇、水/乙醇、水/丙醇或水/异丙醇。就本发明而言,优选水和乙醇的混合物,其中水比例优选大于约75重量%,例如大于约80重量%或约85重量%。

[0084] 在本发明的一个优选实施方案中,本发明制剂包含至少一种溶剂,其具有至少约50重量%的水比例。特别优选仅使用水作为溶剂。

[0085] 本发明组合物中所用的所述至少一种有机Ti或Zr化合物(C)包括含至少一个碳原子的化合物。所述有机Ti或Zr化合物优选含有至少2个碳原子,更优选至少3个碳原子,更特别地含有至少4个碳原子。在一个优选实施方案中,所述有机Ti或Zr化合物(C)含有1-50个碳原子,优选1-40个碳原子,更优选1-30个碳原子,非常优选1-20个碳原子,更特别地含有1-10个碳原子。

[0086] 作为本发明组合物中的组分(C),特别优选使用有机Ti化合物。

[0087] 在本发明组合物的另一优选实施方案中,组分(C)包括有机酸,优选羧酸如单羧酸或多羧酸的Ti盐或Zr盐。合适的例如为脂族饱和单羧酸、脂族不饱和单羧酸、脂族饱和二羧酸、脂族饱和三羧酸、脂族不饱和二羧酸、芳族羧酸、杂环羧酸、果酸或糖酸。所述有机酸优选选自脂族饱和单羧酸,更特别地为甲酸或乙酸;脂族饱和二羧酸,更特别地为草酸、丙二酸、琥珀酸、己二酸、果酸,优选苹果酸、酒石酸或柠檬酸,糖酸,优选葡萄糖酸、葡糖醛酸、半乳糖醛酸、粘酸、葡糖二酸或抗坏血酸。其他合适的有机酸为乳酸、马来酸、富马酸、山梨酸、氨基酸,优选甘氨酸、天冬氨酸或谷氨酸,胆汁酸、膦酰基丁烷三甲酸和2-羟基膦酰基乙酸。

[0088] 所述有机钛(Ti)或锆(Zr)化合物可含有其他基团,实例为氧代、羟基、碳酸酯基、硫酸酯基或磺酸酯基如甲基磺酸酯或甲苯磺酸酯基、硝酸根、磷酸根或膦酸根。它们优选包含氧代、羟基或碳酸酯基。

[0089] 在本发明组合物的一个优选实施方案中,所述Ti或Zr化合物(C)不含卤离子,更特别地不含F、Cl、Br和I。

[0090] 在本发明组合物的一个优选实施方案中,所述有机Ti或Zr化合物(C)以Ti或Zr金属酸盐的形式使用。这些金属酸盐中所用的抗衡离子优选为铵离子或主族金属阳离子。此处,铵离子还包括有机胺的铵离子。铵离子优选为未取代的铵离子(NH_4^+)。此处,优选主族金

属阳离子为Li、Na、K离子。特别优选具有铵、Na和/或K抗衡离子的Ti或Zr金属酸盐。

[0091] 有机Ti或Zr化合物(C)可例如通过碱性Ti或Zr化合物与有机酸反应,优选原位反应而制备,例如由碱性碳酸氧锆铵与有机酸反应制备。在本发明组合物的一个实施方案中,将所述组合物的组分(A)用作一种该有机酸。

[0092] 特别优选的化合物(C)为草酸钛氧Na、草酸钛氧K和草酸钛氧铵或乳酸钛二铵二氢氧化物(titanium bisammonium lactate dihydroxide)、碳酸锆以及碳酸氧锆铵与组分(A)的反应产物。尤其优选乳酸钛二铵二氢氧化物。

[0093] 可将任选用于本发明组合物中的所述至少一种Zn盐或Mg盐(D),优选Mg盐例如以其一任选混合的一氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硫酸盐、膦酸盐、磷酸盐或有机酸的盐形式引入,且其可全部或部分以其水合物的形式存在。其优选作为氧化物、氢氧化物、碳酸盐或磷酸盐添加。尤其优选ZnO和磷酸镁以及相应的水合物。化合物(D)也可以以例如各自的水配合物(aqua complex)形式使用。然而,它们还可为与其他配体如金属氧酸根如 MoO_4^{2-} 或 WO_4^{2-} ,乳酸根或草酸根的配合物。此外,还可使用与形成螯合物的典型配体,如乙二胺四乙酸(EDTA)、二亚乙基三胺五乙酸(DTPA)、羟乙基乙二胺三乙酸(HEDTA)、次氨基三乙酸(NTA)或甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)的配合物。

[0094] 本发明的制剂为酸性的。其通常具有0.5-6的pH,根据基材和施加模式以及表面暴露于所述制剂中的时间,可选择更窄的pH范围。例如,就处理铝表面而言,优选将pH调节至2-4,且在处理锌或镀锌钢时,优选调节至1-5。

[0095] 一方面,所述制剂的pH可通过含COOH聚合物或共聚物的性质和浓度控制,且因此自发进行。就此而言,应记住的是所述聚合物中的COOH基团可由于制备而全部或部分中和。

[0096] 然而,所述制剂可任选进一步包含至少一种不同于组分(A)、(B)、(C),和任选(D)的有机酸或无机酸和/或其相应的盐(E)。合适的酸(E)实例包括含磷、硫或氮的酸,如磷酸、膦酸、硫酸、磺酸如甲磺酸、氨基磺酸、对甲苯磺酸、间硝基苯磺酸及其衍生物、硝酸、盐酸、甲酸、草酸、乳酸或乙酸及其相应的碱金属盐、碱土金属盐、过渡金属盐或铵盐。所述酸优选选自 HNO_3 、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、羟乙磷酸、甲酸、乙酸、草酸、乳酸和甲磺酸。特别优选甲磺酸、 H_3PO_4 和/或 HNO_3 。尤其优选 H_3PO_4 及其盐。应知晓的是还可使用不同酸的混合物。

[0097] 磷酸的实例包括1-羟基乙烷-1,1-二膦酸(HEDP)、2-膦酰基丁烷-1,2,4-三甲酸(PBTC)、氨基三(亚甲基膦酸)(ATMP)、乙二胺四(亚甲基膦酸)(EDTMP)、二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)(DTPMP)、2-羟基膦酰基乙酸、羟乙磷酸或肌醇六磷酸。

[0098] 本发明制剂中的酸(E)的性质和浓度由本领域技术人员根据所需的最终应用和pH确定。一般而言,已证实合适的浓度为0.01-30g/l,优选为0.05-20g/l,更优选为0.1-15g/l,在每种情况下基于全部制剂。

[0099] 任选用于本发明制剂中的所述至少一种含胺或含酰胺的醇优选包括一种或多种链烷醇胺、链烷醇酰胺和/或超支化聚醚胺多元醇。组分(F)不同于组分(A)、(B)、(C)、任选(D)和(E)。

[0100] 合适的含胺醇为其烷基含有至少一个,优选两个或更多个羟基的伯、仲或叔烷基胺化合物。所述含羟基的烷基胺化合物可具有相同或不同的含1-8个,优选1-6个碳原子的直链或环状烷基。特别优选单、二或三 C_1 - C_6 链烷醇胺,例如三乙醇胺、三丙醇胺、三异丙醇胺、三丁醇胺、二乙醇胺、二丙醇胺、二异丙醇胺、二丁醇胺和/或单乙醇胺。在这些中,特别

优选三乙醇胺。此外,优选的含胺醇为糖醇如甘露糖醇、异麦芽酮糖醇、乳糖醇、山梨糖醇(或葡萄糖醇)和木糖醇、苏糖醇、赤藓醇和阿糖醇的伯、仲或叔胺,其中与糖基相连的氨基 NR^1R^2 的基团 R^1 和 R^2 相同或不同且为H、 C_1 - C_4 烷基,更特别地为甲基和/或乙基。

[0101] 这种合适的代表物实例包括N-甲基葡萄糖胺、N,N-二甲基葡萄糖胺、N-乙基葡萄糖胺等。合适的含酰胺醇为其烷基含有至少一个,优选两个或更多个羟基的伯、仲或叔烷基酰胺化合物。含羟基的烷基酰胺化合物可具有相同或不同的含1-8个,优选1-6个碳原子的直链或环状烷基。

[0102] 特别优选链烷醇酰胺,实例为单、二或三 C_1 - C_6 链烷醇酰胺。

[0103] 根据一个优选实施方案,本发明的制剂包含作为含胺醇(F)的至少一种高官能度超支化聚醚胺多元醇。

[0104] 高官能度超支化聚醚胺多元醇意指除形成聚合物骨架的醚基和氨基之外,末端或侧面具有至少3个,优选至少6个,更优选至少10个官能团的产品。所述官能团为OH基。末端或侧官能团的数量原则上没有上限,然而具有极大量官能团的产品可显示出不希望的性能,如高粘度或不良溶解性。本发明所用的高官能度聚醚胺多元醇通常具有不超过500个末端或侧官能团,优选不超过100个末端或侧官能团。根据本发明,特征“超支化的”意指所述化合物的定义为如下的支化度DB为10-95%,优选为25-90%,更优选为30-80%:

$$[0105] \quad \text{DB}(\%) = \frac{\text{T}+\text{Z}}{\text{T}+\text{Z}+\text{L}} \times 100$$

[0106] 其中:

[0107] T表示末端连接的单体单元的平均数量,

[0108] Z为形成支链的单体单元的平均数量,和

[0109] L为所述化合物的大分子中直链连接的单体单元的平均数量。

[0110] 在如此定义的支化度中,非树枝状超支化聚合物不同于树枝状聚合物。当聚合物的支化度DB为99-100%时,则其为树枝状的。因此,树枝状聚合物具有最大可能的支化点数量,这可仅借助高度对称的结构获得。就支化度的定义而言,还参见H.Frey等,Acta Polym.1997,48,30。

[0111] 此时,就本发明而言的超支化聚合物基本上为结构不均匀的非交联大分子。它们可具有类似于树枝状聚合物的结构,其起始于中心分子,但具有不均匀的支链长度。它们还可由具有官能侧枝的直链构成,或者可具有直链和支链结构部分。就树枝状和超支化聚合物的定义而言,还参见P.J.Flory,J.Am.Chem.Soc.1952,74,2718和H.Frey等,Chem.Eur.J.2000,6,第14期,2499。超支化聚合物及其合成的其他细节可参见例如J.M.S.-Rev.Macromol.Chem.Phys.,C37(3),555-579(1997)和其中所引用的文献。

[0112] 聚醚胺多元醇本身是已知的。这些聚合物的制备描述于例如US2,178,173、US2,290,415、US2,407,895和DE4003243中。

[0113] 本发明所用的高官能度超支化聚醚胺多元醇的制备更特别地描述于W009/047269中。

[0114] 由W02009/047269A2所述的方法形成的高官能度高度支化的聚醚胺多元醇在反应后由羟基封端,即不进一步改性。

[0115] 本发明所用的聚醚胺多元醇的OH值通常为100mg KOH/g或更高,优选为150mg KOH/g或更高。

[0116] 本发明所用的聚醚胺多元醇的重均分子量 M_w 通常为1000-500000g/mol,优选为2000-300000g/mol,且数均分子量 M_n 为500-50000g/mol,优选为1000-40000g/mol,借助凝胶渗透色谱法使用六氟异丙醇作为流动相且使用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为标样测定。

[0117] 本发明所用的高官能度高支化或超支化聚醚胺多元醇通常具有低于50℃,优选低于30℃,更优选低于10℃的玻璃化转变温度。

[0118] 本发明制剂除所述组分(A)-(C)、任选的(D)、任选的(E)和(F)之外,还可任选包含其他组分(G)。

[0119] 任选存在的组分(G)可为例如过渡金属离子和过渡金属化合物,实例为Ce、Ni、Co、V、Fe、Zn、Zr、Mn、Mo、W、Ti、Zr、Hf、Bi和/或镧系元素的那些。它们还可为主族元素如Si、Ca和/或Al的化合物。所述化合物可例如以盐或各自的水配合物形式使用。然而,它们还可为与其他配体如金属氧酸根如 MoO_4^{2-} 或 WO_4^{2-} 、乳酸根或草酸根的配合物。此外,还可使用与形成螯合物的典型配体如乙二胺四乙酸(EDTA)、二亚乙基三胺五乙酸(DTPA)、羟乙基乙二胺三乙酸(HEDTA)、次氨基三乙酸(NTA)或甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)的配合物。更特别地,Si化合物可为硅烷、硅醚、硅醇和硅氧烷,其还呈(部分)缩合或(部分)水解的形式。

[0120] 任选的其他组分(G)包括表面活性化合物、腐蚀抑制剂或常规的电镀助剂。本领域技术人员根据所需的应用原则上可从所述任选的组分中适当地选择,以及对其用量加以选择。可与所述衣康酸聚合物组合使用的特别优选的腐蚀抑制剂实例包括苯并三唑和/或甲基苯并三氮唑。

[0121] 作为任选的其他组分(G),可使用如下物质:氧化剂如过氧化氢,还原剂如羟胺、羟胺盐或形成羟胺的化合物,硝基化合物如硝基胍、间硝基苯磺酸盐、间硝基苯甲酸盐或还原糖,呈纳米分散分布的无机颗粒如二氧化硅或硅酸盐。

[0122] 为了微调其性能,所述制剂还可包含其他水溶性聚合物作为额外组分。该聚合物的实例尤其包括不仅仅对应于聚合物(A)组成的上述定义的含羧酸化物基团的聚合物。可提及的实例包括聚(甲基)丙烯酸以及(甲基)丙烯酸与其他含酸基的单体如马来酸、富马酸、巴豆酸、磺酸如丙烯酰胺基丙磺酸或乙烯基乙酸的共聚物。该类额外(共)聚合物的量由本领域技术人员根据所需的钝化层性能决定。然而,所述量通常应不超过30重量%,优选20重量%,更优选10重量%,基于所用的所有聚合物量。

[0123] 本发明的配制剂和本发明的钝化优选分别包括基本上无铬(无Cr)的配制剂和钝化。其旨在表示可添加充其量不过的少量铬化合物以微调钝化层的性能。该量应不超过2重量%,优选1重量%,更优选0.5重量%铬,基于本发明制剂的所有组分。如果使用铬化合物,则优选应使用Cr(III)化合物。然而,在每种情况下,应保持Cr(VI)含量低以使得钝化金属上的Cr(VI)量不超过 $1\text{mg}/\text{m}^2$ 。

[0124] 特别优选所述配制剂和钝化是无铬(无Cr)的;换言之,所用的制剂根本不含Cr化合物。然而,措辞“无铬”不排除间接且本来无意地夹带至所述方法中的少量铬。实际上,如果使用本发明制剂来钝化包含铬作为合金组分的合金如含铬钢时,则待处理金属中的少量铬总是在可能范围内被用于所述方法的制剂溶解,因此本来非故意地进入所述制剂中。即使在使用该类金属的情况下,就所得结果而言,所述方法应仍被视为“无铬的”。

[0125] 本发明的配制剂和钝化更优选进一步分别包括无氟(无F)的配制剂和钝化—即,所用的制剂根本不含氟。然而,术语“无氟的”不排除间接且本来无意地夹带至所述方法中的少量氟(或氟化合物)。

[0126] 本发明制剂中的聚合物(A)的浓度由本领域技术人员根据所需的应用确定。例如,钝化层的厚度取决于所选的技术,但还可取决于用于钝化的制剂粘度。一般而言,已发现合适的浓度为0.01–500g/l,优选为0.5–200g/l,更优选为10–150g/l。所述浓度基于呈其即用形式的制剂。

[0127] 组分(C)的有机Ti或Zr化合物的浓度通常为0.5–30重量%,优选为1–25重量%,更优选为5–20重量%,基于衣康酸均聚物或共聚物(A)的量。

[0128] 一般而言,已发现合适的是Zn或Mg盐(D)的浓度为0.01–30g/l,优选为0.1–20g/l,更优选为0.5–10g/l。

[0129] 本发明制剂中的任选含氮醇(F)的浓度取决于衣康酸均聚物或共聚物(A)的浓度,且通常为0.5–30重量%,优选为1–20重量%,更优选为1–15重量%,基于衣康酸均聚物或共聚物(A)。

[0130] 水或其他溶剂(B)的量取决于本发明制剂是即用型制剂还是浓缩物,还取决于具体的最终用途。所述量原则上为对即用形式所述的各组分浓度的结果。

[0131] 根据一个优选实施方案,本发明的酸性含水制剂包含1–20重量%衣康酸均聚物或共聚物(A),0.1–4重量%组分(C)的有机Ti或Zr化合物,任选0.01–1重量%Zn或Mg盐(D),以及任选0.1–2重量%酸(E)和任选0.1–2重量%含氮醇(F),在每种情况下基于组分(A)、(B)、(C),任选的(D)、(E)和(F)的总量。

[0132] 上述实施方案可与其他设置组合。

[0133] 本发明制剂可用于所有用于钝化金属表面和在金属上形成钝化层的应用场合。就此而言,参见术语“钝化层”的引言部分的定义。本发明制剂更特别地适于无铬(无Cr)和/或无氟(无F)钝化。

[0134] 任何金属表面均可借助本发明的聚合物处理,尤其是钝化。然而,优选所述表面为Zn、Zn合金、Al或Al合金的那些。这些可为完全由所述金属和/或合金构成的结构或工件的表面。或者,其可为涂覆有Zn、Zn合金、Al或Al合金的结构的表面,其中所述结构可由其他材料:例如其他金属、合金、聚合物或复合材料构成。所述表面尤其可为镀锌铁或钢。在所述方法的一个具体实施方案中,其为金属带的表面,尤其是电镀锌钢或热浸镀锌钢的表面。本发明方法的部分同样为零件货物(piece goods)(筒产品、台架产品等)的钝化。

[0135] Zn合金或Al合金是本领域技术人员所已知的。本领域技术人员根据所需的最终应用选择合金组分的类型和量。用于热浸方法的锌合金的典型组分尤其包括Al、Pb、Si、Mg、Sn、Cu或Cd。电沉积Zn合金中的典型合金组分为Ni、Fe、Co和Mn。铝合金的典型组分尤其包括Mg、Mn、Si、Zn、Cr、Zr、Cu或Ti。所述合金还可为Zn/Mg或Al/Zn合金,其中Zn和Mg或者Al和Zn以大致相等的量存在。涂覆有该类合金的钢可商购获得。

[0136] 在本发明的钝化金属表面的方法中,用本发明制剂借助例如喷涂、浸涂或辊涂对金属表面进行处理。在浸涂操作之后,过量的处理溶液可通过使其滴干而从工件上移除;或者,在金属板或金属箔等的情况下,过量的处理溶液可通过例如挤压或用橡皮刷擦而移除。在处理零件期间,至少所用的聚合物以及所述制剂的其他组分被金属表面化学吸附,从而

在所述表面和组分之间形成固体结合。用本发明制剂处理通常在室温或更高下进行,然而这并非意欲排除原则上更低温度的可能性。一般而言,所述处理在20-90℃,优选在20-80℃,更优选在20-60℃下进行。为此,可将含本发明制剂的浴加热,然而由于将热金属浸入该浴中,因此也可自动达到升高的温度。

[0137] 在处理后,可用清洁液体,尤其是用水清洗表面,以从表面上移除本发明制剂的残留物。

[0138] 或者,所述处理可为所谓的无清洗操作,其中将本发明的制剂在紧临施加后直接在干燥箱中干燥,而不进行清洗。

[0139] 用本发明制剂和/或用任选使用的交联剂对金属表面的处理可不连续或优选连续进行。连续方法特别适于处理金属带,即卷材涂覆。使金属带通过具有本发明制剂的槽或喷涂装置,任选还通过其他预处理或后处理站。

[0140] 处理时间由本领域技术人员根据所需的层性能、本发明的相应制剂和技术边界条件确定。其可大大少于1秒或可为两分钟或更多分钟。在连续方法的情况下,已证实特别合适的是使所述表面与本发明制剂接触1-60秒。

[0141] 在处理之后,移除所用的溶剂。这可通过在室温下在空气中简单蒸发而在室温下移除。

[0142] 或者,溶剂移除可借助合适的辅助措施如加热和/或使气流,尤其是空气流通过处理表面而辅助。溶剂蒸发可例如借助IR或NIR发射器或例如通过在隧道式干燥机中干燥而辅助。就干燥而言,已证实合适的温度为30-180℃,优选为40-100℃,更优选为40-80℃。这是指金属表面上的温度(峰值金属温度);可能必要的是将干燥器温度设定在由本领域技术人员适当选择的较高水平下。

[0143] 本发明方法可任选包括一个或多个预处理步骤。例如,在钝化之前,可清洁金属表面以例如移除脂或油。还可在钝化前使表面浸酸,以移除氧化物沉积物、污垢、临时性腐蚀防护等。此外,必要的是在该预处理步骤之后和之间清洗表面,任选也用水清洗,从而移除清洗溶液或酸洗溶液的残留物。

[0144] 此外,所述钝化层可交联。为此,可例如将交联剂与本发明的制剂混合,条件是所述交联剂在仍处于所述制剂中时不发生反应。另一替代方案是首先用本发明制剂处理金属,随后用合适的交联剂处理所述层—例如用交联剂溶液喷涂所述层。

[0145] 合适的交联剂应为水溶性的或至少可溶于上述含水溶剂混合物中。合适的交联剂实例尤其包括具有至少两个选自氮杂环丙烷基、环氧乙烷基或硫杂环丙烷基的交联基团的那些。合适交联剂的其他细节公开于申请W02005/042801A1中,由此通过引用明确并入。

[0146] 本发明方法可在金属表面上获得钝化层,该层同样由本发明提供。所述钝化层的精确结构和组成是未知的。然而,除铝或锌以及任选的其他金属的常规无定形氧化物之外,所述层还包含聚合物以及任选交联剂和/或本发明制剂的其他组分的反应产物。所述钝化层的组成通常不是均匀的;相反,所述组分似乎具有浓度梯度。

[0147] 本发明钝化层的厚度由本领域技术人员根据所需的层性能调节。一般而言,厚度为0.01-3μm,优选为0.02-1μm,非常优选为0.03-0.2μm。所述厚度可例如受到施加组分的性质和量以及暴露时间的影响。此外,可使用所述方法的技术参数来影响厚度:例如使用辊或橡胶刮板来移除所施加的过量处理溶液。

[0148] 所述层的厚度由金属表面暴露于本发明制剂前后的不同重量确定,并假设所述层的比重为1kg/l。在下文中,“层厚度”总是指以此方式确定的变量,与所述层的实际比重无关。

[0149] 本申请进一步提供了一种包括本发明钝化层的金属表面。将所述钝化层直接施加至实际的金属表面上。在一个优选实施方案中,所述金属表面为钢的金属带表面,其包含Zn或Zn合金的涂层且其上已施加有预处理层或钝化层。

[0150] 具有其钝化层的本发明金属表面原则上可以以已知方式再次涂覆有一个或多个漆层(底漆层,面漆层)。在两个或更多个漆层的情况下,典型的涂料、其组成和典型的层顺序原则上是本领域技术人员所已知的。

[0151] 本发明的制剂可在不同的加工步骤使用。例如,可在制钢厂的场所进行。在这种情况下,钢带可在连续工艺中镀锌,且在紧临镀锌后可通过用本发明制剂处理而钝化。该阶段的钝化通常被本领域技术人员称为“后处理”。

[0152] 所述钝化可仅为临时性的,用于在储存和运输期间和/或在其他工艺步骤期间防腐,但在施加长效腐蚀防护之前再次移除。所述酸性聚合物可通过用碱性水溶液清洁而从表面上再次移除。

[0153] 或者,所述处理可为长效防腐处理,其残留在带或完全成型的工件上,并提供有额外的漆层。该阶段的钝化通常也被本领域技术人员称为“预处理”。

[0154] 与使用相应的现有技术制剂时相比,本发明制剂获得了好得多的腐蚀防护,尤其在预处理中。

[0155] 本发明提供了改进的,更特别地无Cr和/或无F的用于钝化金属表面的制剂,其更特别有利地用于金属带的预处理中。

[0156] 借助实施例更详细地阐述本发明,然而所述实施例并非限制本发明的主题。

实施例:

[0157] 测量方法:

[0158] K值通过H.Fikentscher,Cellulose-Chemie,第13卷,第58-64和71-74页(1932)的方法在1重量%浓度的水溶液在25℃和pH7下测量。

[0159] 制备本发明所用的聚合物(A)

[0160] (A.1)丙烯酸、衣康酸和乙烯基膦酸的三元共聚物

[0161] 在装备有桨式搅拌器、温度控制器、氮气入口和2个进料口的6L反应器中装入85.3g乙烯基膦酸(95%形式)、292.7g衣康酸和531.3g去离子水。在初始进料中充入氮气达15分钟并在氮气气氛下加热至98℃。随后,经5小时添加处于324.3g去离子水中的324.3g丙烯酸,且经6小时添加处于250g去离子水中的41.9g过二硫酸钠。此后,在98℃下搅拌2个多小时。产物为浅黄色的澄清聚合物溶液,其具有40.2%的固含量和23.2的K值(1%浓度,于去离子水中)。

[0162] 本发明制剂的批料

[0163] 将本发明所用的组分溶于所得的聚合物水溶液中,将该制剂均化并引入沉积浴中。

[0164] 实施例1

[0165] 制剂由处于水中的8.1重量%(基于固体)三元共聚物(A.1)、1.2重量%乳酸钛二铵二氢氧化物(CAS:65104-06-5)、0.7重量% H_3PO_4 和0.2重量% $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 构成。

[0166] 实施例2

[0167] 制剂由处于水中的8.5重量%(基于固体)三元共聚物(A.1)、0.8重量%草酸氧钛钾二水合物(potassium titanium oxide oxalate dihydrate)(CAS:14402-67-6)、0.7重量% H_3PO_4 和0.2重量% $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 构成。

[0168] 实施例3

[0169] 制剂由处于水中的8.1重量%(基于固体)三元共聚物(A.1)、1.2重量%草酸氧钛铵一水合物(ammonium titanyloxalate monohydrate)(CAS:10580-03-7)、0.65重量% H_3PO_4 和0.2重量% $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 构成。

[0170] 对照实施例1

[0171] 制剂由处于水中的10重量%(基于固体)三元共聚物(A.1)构成。

[0172] 对照实施例2

[0173] 制剂由处于水中的9.3重量%(基于固体)三元共聚物(A.1)、0.7重量% H_3PO_4 和0.2重量% $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 构成。

[0174] 对照实施例3

[0175] 制剂由根据W02004/07437210实施例2制备的10重量%(基于固体)三元共聚物(V2)构成。

[0176] 对照实施例4

[0177] 制剂由处于水中的8.1重量%(基于固体)三元共聚物(A.1)、1.2重量%硫酸氧钛(CAS:13825-74-6)、0.65重量% H_3PO_4 和0.2重量% $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 构成。金属表面及其预处理:

[0178] 测试使用由热浸镀锌钢制成的测试板(105×390×0.75mm;其上加有20 μm 锌, Gardobond OEHDG3, 获自Chemetall)进行。

[0179] 清洁(步骤1):

[0180] 首先用乙醇和乙酸乙酯将所述板脱脂,然后浸入碱性清洁溶液(例如Ridoline C72, 获自Henkel, 4.3g/l, 60℃下1分钟),立刻用去离子水清洗,然后用氮气干燥。

[0181] 施加预处理层(步骤2):

[0182] 在每种情况下,将经清洁的板在室温下浸入相应制剂(参见表1)中2-3秒,用辊系统挤去,并在干燥箱中在160℃下干燥15-20秒。在该干燥期间,金属峰值温度不超过50℃。在每种情况下涂覆2块板。

[0183] 施加底漆和面漆(步骤3):

[0184] 使用绕线刮刀用相应底漆(参见表1)涂覆具有预处理层的板以及用Gardo TP10475(获自Chemetall, 无Cr, 含F)预处理的市售板(用作参照板),并根据制造商说明在烘箱中烘烤,随后将其短暂浸入去离子水中并用压缩空气干燥。然后,同样使用绕线刮刀根据制造商说明施加相应的面漆(参见表1)并在烘箱中烘烤,其后将所述板短暂浸入去离子水中并垂直干燥。

[0185] 测试方法

[0186] 喷盐雾测试:

[0187] 将根据DIN50021的盐雾测试的结果用作防腐效果的度量。借助宽度为0.3mm且长

度为11cm的良好确定的中心垂直的划线记号(透过漆膜进入Zn涂层中),用完全涂覆的板进行盐雾试验(步骤1-3);储存时间为6周。测试结果汇总于表1中。下层膜的腐蚀为初始划线记号的半侧扩展平均值。由所研究的板获得平均值。

[0188] 胶带剥离测试:

[0189] 胶带测试根据DIN EN ISO1519:2003在完全涂覆的板上进行(步骤1-3)。测试结果汇总于表1中且标示出使得在弯边处没有明显胶带剥离现象的弯板两个侧面之间的最短可能距离。所述值以相对单位列出,其相对于用市售Gardo TP10475(获自Chemetal1)预处理的板标准化。

[0190] 由所研究的板获得平均值。

[0191] 表1

[0192] 在涂漆金属板上的测试结果

[0193] CE:对照实施例

[0194] CG:使用Gardo TP10475(Chemetal1)(含氟)的对照

[0195] P1:**Coiltec®**Universal P CF(BASF)

[0196] P2:**Coiltec®**Top P CF Universal(BASF)

[0197] TC:**Polyceram®**Plus P,白色(BASF)

[0198]

预处理	底漆	面漆	下层膜腐蚀(mm)	胶带测试(相对单位)
实施例1	P1	TC	0.2	40
实施例2	P1	TC	0.1	30
实施例3	P1	TC	0.2	40
CE 1	P1	TC	4.3	60
CE 2	P1	TC	1.9	50
CE 3	P1	TC	总漆的95%剥离	100
CE 4	P1	TC	2.2	70
CG	P1	TC	0.8	100
实施例1	P2	TC	0.0	80
实施例2	P2	TC	0.1	70
实施例3	P2	TC	0.2	70
CE 1	P2	TC	0.1	80
CG	P2	TC	0.3	100

[0199] 测试结果显示(表1)与使用相应现有技术的制剂时相比,使用本发明制剂获得了显著更好的防腐和更好的漆粘附性。