



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102015126 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 05

(21) 申请号 200980115670. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 04. 30

B05D 7/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

(56) 对比文件

102008025514. 9 2008. 05. 28 DE

US 4103050 , 1978. 07. 25, 说明书第 1 栏第 8 行至第 4 栏第 34 行 .

102008059014. 2 2008. 11. 26 DE

JP 特开平 5-208168 A, 1993. 08. 20, 全文 .

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

CN 1771096 A, 2006. 05. 10, 全文 .

2010. 11. 01

US 2004/0234795 A1, 2004. 11. 25, 全文 .

(86) PCT国际申请的申请数据

审查员 贾燕

PCT/EP2009/003122 2009. 04. 30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/143949 DE 2009. 12. 03

(73) 专利权人 巴斯夫涂料有限公司

地址 德国明斯特

(72) 发明人 M·骇克 A·施蒂芬斯

(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 11038

代理人 邓毅

权利要求书1页 说明书15页

(54) 发明名称

用于涂覆金属带材的方法

(57) 摘要

本发明描述了一种涂覆金属带材的方法,包括如下步骤:(1)将水性底漆涂层剂(B)施加到任选经过清洗的金属表面上,该涂层剂含有至少一种可交联的基料体系(BM)、至少一种填充剂组分(BF)、至少一种抗腐蚀组分(BK)以及挥发性成分(BL),其中,所述涂层剂(B)具有按该涂层剂(B)的挥发性成分(BL)计,最高15重量%的有机溶剂含量,(2)干燥由底漆涂层剂(B)形成的一体化预处理涂层,(3)将面漆层(D)施涂到根据步骤(2)干燥的一体化预处理涂层上,和(4)将由涂层剂(B)和面漆(D)构成的涂层共同固化。

1. 用于涂覆金属带材的方法,其特征在于,该方法包括以下方法步骤:

(1) 将水性底漆涂层剂 (B) 施加到任选经过清洗的金属表面上,该涂层剂含有至少一种可热交联的基料体系 (BM)、至少一种填充剂组分 (BF)、至少一种抗腐蚀组分 (BK) 以及挥发性成分 (BL),其中,该涂层剂 (B) 具有按该涂层剂 (B) 的挥发性成分 (BL) 计,低于 5 重量%的有机溶剂含量,

(2) 干燥由底漆涂层剂 (B) 形成的一体化预处理涂层,

(3) 将面漆层 (D) 施涂到根据步骤 (2) 干燥的一体化预处理涂层上,和

(4) 将由涂层剂 (B) 和面漆 (D) 构成的涂层共同固化,

其中根据所述方法的步骤 (2) 的干燥在峰值金属温度 (PMT) 下进行,所述峰值金属温度低于基料体系 (BM) 的可交联成分的反应的 DMA- 起始温度,

基料体系 (BM) 含有至少一种基于聚酯和 / 或聚氨酯的水溶性或水分散性基料。

2. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于,根据所述方法的步骤 (2) 的干燥在介于 40 和 120°C 之间的峰值金属温度 (PMT) 下进行。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,根据方法步骤 (2) 形成的一体化的预处理涂层在干燥后仍然含有按涂层剂 (B) 计,残留含量为最高 10 重量%的挥发性成分 (BL)。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,所使用的基料体系 (BM) 的基料组分的至少一种是水溶性或水分散性基料的水性分散液,其中,按分散液的挥发性成分计,所述分散液具有最高 1.5 重量%的残留溶剂含量。

5. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,按交联剂 (V) 的挥发性成分计,所述涂层剂含有至少一种残留溶剂含量低于 1.0 重量% 的交联剂 (V)。

6. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,抗腐蚀组分 (BK) 含有至少一种由无机或有机抗腐蚀剂组成的组合物,其中,按抗腐蚀组分 (BK) 的挥发性成分计,抗腐蚀组分 (BK) 含有低于 1 重量%的残留溶剂含量。

7. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,根据所述方法的步骤 (4) 的固化在介于 150 和 260°C 之间的峰值金属温度 (PMT) 下进行。

8. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,在步骤 (1) 中通过“正向辊涂”法 (同向输送) 或通过“反向辊涂”法 (反向输送) 将涂层剂 (B) 施加到金属带材上。

9. 根据权利要求 8 的方法,其特征在于,带材速度介于 80 和 150m/min 之间,涂料辊的转动速度是带材速度的 110 至 125%,并且拾料辊的转动速度是带材速度的 15 至 40%。

10. 根据权利要求 1,2 和 9 中任一项的方法,其特征在于,待涂覆的金属带材由选自如下组的材料构成:铁、钢、锌或锌合金、镁或镁合金、铝或铝合金。

用于涂覆金属带材的方法

[0001] 用于漆涂金属带材 (Coils) 的方法和涂层剂是已知的。通常,在三个涂覆阶段中施涂涂层剂。

[0002] 在第一阶段中,在将金属带材展开并用碱性浸蚀溶液清洗,接着用水冲洗之后,将预处理剂施加到金属带材上以提高抗腐蚀性。为此,最近力求研制出不含铬的预处理剂,其保证非常好的、可与含铬的预处理剂比拟的抗腐蚀性。在此,含有作为无机组分的 d- 元素的盐和 / 或络合物的预处理剂表明是特别适宜的。优选的预处理溶液通常还含有粘附促进剂,例如硅烷,其应当确保对金属基底和后续涂层的粘附性;以及低比例的优选水溶性的聚合物,其通常很少用于成膜而是有针对性地控制上文提及的无机组分的晶体生长。通常将预处理剂喷涂于金属带材上(冲洗法,紧接着冲洗)或者通过 Chemcoaters 来施涂(无冲洗法,不冲洗)。随后,将用预处理剂涂覆的金属带材在大约 90°C 的金属带材的最高温度 (PMT = 峰值金属温度) 下干燥。

[0003] 在第二阶段中,优选通过辊涂将底漆 (Primer) 涂覆到根据第一阶段预涂覆的金属带材上。在此,几乎仅涉及基于溶剂的漆料体系,以这样的湿涂层厚度施涂该漆料体系,使得在干燥并固化后产生 4 至 8 μm 的涂层厚度。通常,底漆含有聚酯、聚氨酯、环氧树脂和 / 或较不常见地作为基料组分的聚丙烯酸酯和三聚氰胺树脂和 / 或作为交联剂组分的多异氰酸酯。通常在烘箱中在介于 220 和 260°C 之间的 PMT 下进行底漆涂层的固化,其中在离开烘箱之后通过水幕使金属带材骤冷并随后干燥。

[0004] 在最后的第三阶段中,用面漆 (Top coat) 覆涂在根据第二阶段预涂覆金属带材上,其中以这样的湿涂层厚度施涂所述面漆,使得在干燥后产生 15 至 25 μm 的涂层厚度,并且通常在烘箱中在介于 220 和 260°C 之间的 PMT 下进行面漆涂层的固化。

[0005] 由于上述方法复杂且能耗高,所以不缺乏简化该方法的尝试,特别是合并所述方法的步骤,以及减少所述方法的能耗。

[0006] 因此,例如 WO-A-2007/125038 描述了一种用于涂覆金属带材的方法,其中,将预处理剂整合至水性底漆涂层中。这借助于作为腐蚀抑制剂的特殊共聚物来实现,该共聚物含有具有 N- 杂环的单体单元、具有酸性基团的单体单元和乙烯基芳族单体单元。作为可交联的基料可以使用在卷材涂层漆领域常见的、具有足够柔性的基料。按照 WO-A-2007/125038,优选的基料是聚(甲基)丙烯酸酯或者苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-二烯烃共聚物、聚氨酯和醇酸树脂。在施涂面漆之前,烘烤所述底漆涂层。然而,这样的底漆涂层的流平性和再涂性强烈依赖于基料组分的选择并且常常难以调整。特别是用于底漆涂层的单独的烘烤步骤是高能耗的,并因此在环境以及经济方面不是最佳的。

[0007] WO-A-2005/047390 中描述了含有作为基料的具有酸基团的水分散性聚氨酯的底漆,用具有可交联基团的胺将其中和。在施加面漆涂层之前,将底漆涂层在单独的高能耗烘烤步骤中固化,即交联,其中,胺的特定选择防止了面漆的酸催化固化被阻碍,否则这在面漆涂层中导致起皱现象和金属外观缺陷。在这种体系中,底漆涂层的流平性和再涂性也强烈依赖于基料组分的选择,并且用于底漆涂层的单独的烘烤步骤是高能耗的,并因此在环境以及经济方面不是最佳的。

[0008] WO-A-01/43888 中描述了一种将面漆涂层涂覆到未干燥的预处理剂涂层上的方法,其中,该未干燥的预处理剂涂层应当具有某种对于施涂面漆涂层而言必需的传导性,并且该面漆优选是粉末漆。如果使用这种面漆,则取决于由预处理剂构成的涂层的湿度,对于高湿度来说,出现不期望的预处理剂与面漆彻底混匀;对于低湿度来说,由预处理剂构成的涂层的流平性和再涂性则非常取决于基料组分的选择。

[0009] 目的和技术方案

[0010] 根据上文所述的现有技术,本发明的目的是找到一种在金属带材上施加一体化的、低溶剂的涂层剂的方法,该涂层剂结合了抗腐蚀功能和底漆功能,其允许一体化的涂层剂中的基料具有广泛的适用性并且尤其产生具有非常良好的流平性和再涂性的涂层。底漆和面漆层的复合体同样应当满足高要求,如尤其是对用这样的复合体涂覆的卷材提出的那些,如尤其是耐腐蚀性、可弯曲性和耐化学性,特别是当将所述卷材加工成型和暴露于侵蚀作用时。该方法尤其应当使得通过在卷材涂覆过程中的单个步骤的合并来减少设备和能量的消耗。

[0011] 令人惊讶地,通过包括以下方法步骤的用于涂覆金属带材方法实现本发明的目的:

[0012] (1) 将水性底漆涂层剂 (B) 施加到任选经过清洗的金属表面上,该涂层剂含有至少一种优选可交联的基料体系 (BM)、至少一种填充剂组分 (BF)、至少一种抗腐蚀组分 (BK) 以及挥发性成分 (BL),其中,该涂层剂 (B) 具有按该涂层剂 (B) 的挥发性成分 (BL) 计,少于 15 重量%的有机溶剂含量,

[0013] (2) 干燥由底漆涂层剂 (B) 形成的一体化预处理涂层,其中所述干燥在 PMT (峰值金属温度) 下进行,所述峰值金属温度低于基料体系 (BM) 的可交联成分的反应的 DMA- 起始温度,

[0014] (3) 将面漆层 (D) 施涂到根据步骤 (2) 干燥的一体化预处理涂层上,和

[0015] (4) 将由涂层剂 (B) 和面漆 (D) 构成的涂层共同固化。

[0016] 发明详述

[0017] 水性底漆 - 涂层剂 (B)

[0018] 形成一体化预处理涂层的水性的优选可交联的底漆 - 涂层剂 (B) 结合了预处理剂和底漆 (Primer) 的性能。术语“一体化预处理涂层”在本发明的意义中是指,直接施涂到金属表面上水性底漆 - 涂层剂 (B),而无须预先进行抗腐蚀预处理,例如钝化处理、涂覆转化涂层或磷化处理。一体化预处理层使钝化涂层与有机底漆结合在单一的涂层中。术语“金属表面”在本文中并非等同于完全裸露的金属,而是指这样的表面,该表面在金属在大气环境中常规运用的过程中,或者还在施涂一体化预处理涂层之前清洗金属时不可避免地形成。实际的金属例如可以还具有湿膜或薄的氧化物层或氧化物水合物层。

[0019] 用于形成一体化预处理涂层的水性底漆 - 涂层剂 (B) 含有至少一种基料体系 (BM),至少一种填充剂组分 (BF)、至少一种抗腐蚀组分 (BK) 以及挥发性成分 (BL)。

[0020] 涂层剂 (B) 组分的这样的成分被定义为挥发性成分 (BL),该成分在根据本发明方法的步骤 (2) 中的干燥 (B) 时以及尤其在根据本发明方法的步骤 (4) 中固化涂层剂 (B) 和面漆 (D) 时从涂层复合体中完全除去。

[0021] 本发明的要点是涂层剂 (B) 中的有机溶剂含量低于 15 重量%,优选低于 10 重

量%，尤其优选低于 5 重量%，基于该涂层剂 (B) 的挥发性成分 (BL) 计。

[0022] 涂层剂 (B) 中的挥发性成分 (BL) 的量可以在宽范围内变化，其中，涂层剂 (B) 的挥发性成分 (BL) 相对非挥发性成分的比例通常处在介于 10 : 1 和 1 : 10 之间，优选介于 5 : 1 和 1 : 5 之间，特别优选介于 4 : 1 和 1 : 4 之间。

[0023] 基料体系 (BM)

[0024] 基料体系 (BM) 通常包括水性底漆 - 涂层剂 (B) 中负责成膜的部分。

[0025] 在金属带材涂层 (“Coil Coating”) 中施涂的涂层必须具有足够的柔性，以经受金属带材成型而不损坏，特别是由于涂层的破裂或剥落。因此，适合基料体系 (BM) 的基料优选还含有确保必要的柔性的单元，尤其优选软链段。

[0026] 根据本发明优选的可交联基料体系 (BM) 在热和 / 或光化学固化时形成聚合物网络并包含热和 / 或光化学可交联组分。基料体系 (BM) 中的可交联组分可以是低分子量的、低聚的或聚合的并通常包含至少两种可交联基团。可交联基团可以是能够与其同种的 (“与其自身”) 基团或者与互补的反应性官能团反应的反应性官能团。本文中存在着非常多的不同的组合可能性。可交联基料体系 (BM) 例如可包含一种不可自身交联的聚合物基料以及一种或多种低分子量或低聚的交联剂 (V)。可选择地，聚合的基料也可以具有自身可交联的基团，其可以与聚合物和 / 或附加使用的交联剂上的其它可交联基团反应。尤其优选使用含有可交联基团的低聚物或聚合物，其在使用交联剂时可相互交联。

[0027] 优选的可热交联基料体系 (BM) 在将涂覆的涂层加热至高于室温的温度下时交联，并优选具有在室温下不反应或仅有极少部分发生反应的可交联的基团。优选使用在高于 60°C，优选高于 80°C，尤其优选高于 90°C 的 DMA- 起始温度下发生交联的可热交联基料体系 (BM) (在 Rheometric Scientific 公司的 DMA IV 上，以 2K/min 的加热速率、1Hz 频率和 0.2% 的振幅，用 “Tensile Mode-Tensile off” 的测量方法，在 “Delta” 模式下测量，其中以已知的方式通过 E' 和 / 或 tan δ 的温度依赖曲线的外推法测定 DMA- 起始温度的位置)。

[0028] 用于可交联基料体系 (BM) 的合适的基料优选是水溶性或水分散性聚 (甲基) 丙烯酸酯、部分皂化的聚乙烯酯、聚酯、醇酸树脂、聚内酯、聚碳酸酯、聚醚、环氧树脂、环氧树脂 - 胺加合物、聚脲、聚酰胺、聚酰亚胺或聚氨酯，其中水溶性或水分散性可交联基料体系优选是基于聚酯、环氧树脂或环氧树脂 - 胺加合物、聚 (甲基) 丙烯酸酯和聚氨酯的。水溶性或水分散性可交联基料体系 (BM) 非常特别优选基于聚酯并且尤其是基于聚氨酯。

[0029] 作为基于环氧化合物或环氧 - 胺加合物的水溶性或水分散性基料体系 (BM)，合适的是环氧官能化聚合物，其可以用已知的方法和方式通过环氧官能化单体 (诸如双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚或己二醇二缩水甘油醚) 与醇 (诸如双酚 A 或双酚 F) 的反应来制备。作为软链段，尤其是聚氧乙烯和 / 或聚氧丙烯链段，有利地通过使用乙氧基化和 / 或丙氧基化的双酚 A 将它们引入。为改善粘附性，可以将上述列举的环氧官能化聚合物的环氧基团的一部分与胺，特别是与仲胺 (诸如二乙醇胺或 N- 甲基丁醇胺) 反应生成环氧树脂 - 胺加合物。优选还使用除环氧树脂的游离环氧基团以外还具有另外的官能团的单体单元来制备环氧树脂，所述官能团能够与其同种的 (“与其自身”) 或者与互补的反应性官能团，尤其是与交联剂 (V) 反应。在此尤其涉及羟基基团。合适的环氧树脂或者环氧树脂 - 胺加合物是市售的。环氧树脂的另外的详情例如描述在 “Epoxy Resins” in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, 2000, Electronic

Release 中。

[0030] 作为基于聚(甲基)丙烯酸酯的水溶性或水分散性基料体系(BM)合适的尤其是乳液(共)聚合物,尤其是阴离子稳定的聚(甲基)丙烯酸酯分散液,通常可得自(甲基)丙烯酸和/或甲基丙烯酸衍生物,如尤其是甲基丙烯酸酯,诸如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯或(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯和/或乙烯基芳族单体,诸如苯乙烯,以及任选地交联性共聚单体。原则上可以以已知的方式通过“硬”单体,即形成具有相对高的玻璃化转变温度的均聚物的单体,诸如甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯,与“软”单体,即形成具有相对低的玻璃化转变温度的高聚物的单体,诸如丙烯酸丁酯或丙烯酸 2-乙基己酯之间的比例来调节基料体系(BM)的柔性。优选还使用这样的单体制备聚(甲基)丙烯酸酯分散液,该单体具有能够与其同种的(“与其自身”)或者与互补的反应性官能团,特别是交联剂反应的官能团。在此尤其涉及羟基基团,在使用诸如(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯或 N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺,或者使用环氧(甲基)丙烯酸酯随后水解时所述羟基基团其引入聚(甲基)丙烯酸酯。合适的聚(甲基)丙烯酸酯分散液是市售的。

[0031] 基于聚酯的根据本发明优选的水溶性或水分散性基料体系(BM)可以以已知的方式由低分子量的二羧酸和二醇以及任选的另外的单体形成。另外的单体尤其包括有支化效果的单体,例如三官能化或更高官能化的羧酸和醇。优选使用具有相对低分子量的聚酯用于金属带材涂覆中的基料体系(BM),优选具有介于 500 和 10,000 道尔顿的数均分子量 M_n , 优选介于 1,000 和 5,000 道尔顿的聚酯。按照 DIN 55672-1 至 -3 的标准通过凝胶渗透色谱法进行数均分子量的测量。

[0032] 原则上可以以已知的方式通过“硬”单体,即形成具有相对高的玻璃化转变温度的高聚物的单体,与“软”单体,即形成具有相对低的玻璃化转变温度的高聚物的单体之间的比例来调整基于聚酯的基料体系的硬度和柔性。“硬”二羧酸的实例包括芳族二羧酸或其加氢衍生物,例如间苯二甲酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸及其衍生物,如尤其是酸酐或酯。“软”二羧酸的实例特别包括具有至少 4 个碳原子的脂族 α, ω -二羧酸,如己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸或二聚脂肪酸。“硬”二醇的实例包括乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇或 1,4-环己烷二甲醇。“软”二醇的实例包括二乙二醇、三乙二醇、具有至少 4 个碳原子的脂肪 α, ω -二醇,如 1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇或 1,12-十二烷二醇。市售的聚酯的制备例如描述于 Standardwerk Ullmanns **Enzyklopädie** der technischen Chemie, 第 3 版, 第 14 卷, Urban&Schwarzenberg, München, Berlin, 1963, 第 80 至 89 页和第 99 至 105 页的中。

[0033] 为了赋予水溶性或水分散性,优选在聚酯分子中引入能够形成阴离子的基团,该基团在其中和后保证能够使聚酯树脂稳定地分散在水中。合适的能够形成阴离子的基团优选是羧基、磺酸基和膦酸基,尤其优选羧基基团。按照 DIN EN ISO 3682, 聚酯树脂的酸值优选介于 10 至 100mg KOH/g 之间,尤其优选介于 20 和 60mg KOH/g 之间。同样优选使用氨、胺和/或氨基醇,诸如二或三乙胺、二甲氨基乙醇胺、二异丙醇胺、吗啉和/或 N-烷基吗啉以中和优选 50 至 100mol-%, 尤其优选 60 至 90mol-% 的能够形成阴离子的基团。优选使用羟基基团作为交联基团,其中,按照 DIN EN ISO 4629, 水分散性聚酯的 OH- 值优选为介于 10 和 200 之间并且尤其优选介于 20 和 150 之间。

[0034] 随后,将据此制备的聚酯分散在水中,在该过程中调整分散液所期望的固体含量。

[0035] 据此制备的聚酯分散液的固体含量总计优选为介于 5 和 50 重量%之间,尤其优选介于 10 和 40 重量%之间。

[0036] 根据本发明尤其优选的基于聚氨酯的基料体系 (BM) 优选地可由上文提到的作为羟基官能化前体的聚酯通过与合适的二或多异氰酸酯反应制得。合适的聚氨酯的制备描述于例如 DE-A-2736542 中。

[0037] 为了赋予水溶性或水分散性,优选在聚氨酯分子中引入能够形成阴离子的基团,该基团在其中和后保证能够使聚氨酯树脂稳定地分散在水中以制备聚氨酯分散液。合适的能够形成阴离子的基团优选是羧基、磺酸基和膦酸基,尤其优选羧基基团。按照 DIN EN ISO 3682,聚氨酯的酸值优选介于 10 至 80mg KOH/g 之间,尤其优选介于 15 和 40mg KOH/g 之间。优选使用羟基基团作为交联基团,其中,按照 DIN EN ISO 4629,水分散性聚氨酯的 OH- 值优选介于 10 和 200 之间并尤其优选介于 15 和 80 之间。

[0038] 尤其优选的水分散性聚氨酯由例如上文所描述的羟基官能化聚酯前体合成,如例如在上文所述的那些,它们优选与由双异氰酸酯化合物,如优选六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、TMXD 1,4,4'-亚甲基-双-(环己基异氰酸酯)、4,4'-亚甲基-双-(苯基异氰酸酯)、1,3-双-(1-异氰酸基-1-甲基乙基)-苯),另外的二醇,如尤其是新戊二醇,以及能够形成阴离子的化合物,如尤其是 2,2-双-(羟甲基)-丙酸组成的混合物反应从而生成聚氨酯。任选地,可以通过按比例使用多元醇,优选三元醇,尤其优选三羟甲基丙烷合成支化的聚氨酯。

[0039] 最尤其优选地,在异氰酸酯基团相对羟基基团的比例为 1.4 : 1.005,优选介于 1.3 : 1.05 时进行上文提及的单元的反应。

[0040] 在本发明的另一非常特别优选的实施方式中,以未反应的异氰酸酯基团计,至少 25,优选至少 50mol-% 的未反应的异氰酸酯基团与不易挥发的胺和 / 或氨基醇,诸如三乙醇胺、二乙醇胺或甲基乙醇胺反应,其中用胺和 / 或氨基醇中和能够形成阴离子的基团的一部分。

[0041] 可能残余的未反应的异氰酸酯基团优选与封闭剂,如尤其是单官能化醇,优选丙醇或丁醇与反应,直至游离的异氰酸酯基团的含量低于 0.1%,优选低于 0.05%。

[0042] 在制备聚氨酯分散液的最后步骤中,优选使用氨、胺和 / 或氨基醇,诸如二或三乙醇胺、二甲基乙醇胺、二异丙醇胺、吗啉和 / 或 N-烷基吗啉以中和优选 50 至 100mol-%,尤其优选 60 至 90mol-% 的能够形成阴离子的基团,其中,尤其优选二甲基乙醇胺。

[0043] 随后将据此制得的聚氨酯分散在水中,在该过程中调整分散液所期望的固体含量。

[0044] 据此制得的聚氨酯分散液的固体含量优选介于 5 和 50 重量%之间,尤其优选介于 10 和 40 重量%之间。

[0045] 在本发明尤其优选的实施方式中,以特别是低溶剂的水性分散液的形式制备至少一种上文描述的基料体系的组分,尤其上文描述的聚酯和聚氨酯组分,其中,尤其在制备基料之后和将其分散在水中之前,以本领域技术人员已知的方式,尤其通过蒸馏除去溶剂。优选将基料组分的水性分散液,尤其聚酯和聚酰胺分散液,按分散液的挥发性成分计,调节至剩余溶剂含量低于 1.5 重量%,尤其优选低于 1 重量%,非常特别优选低于 0.5 重量%。

[0046] 优选的用于上文提及的聚合物热交联的水溶性或水分散性交联剂 (V) 是本领域技术人员已知的。

[0047] 对于环氧官能化聚合物的交联合适的是例如作为交联剂 (V) 的多胺, 如优选二乙烯三胺、胺加合物或多氨基酰胺。尤其优选用于环氧官能化聚合物的是基于羧酸酐、三聚氰胺树脂和任选封闭的多异氰酸酯的交联剂 (V)。

[0048] 本发明中尤其使用具有基于交联剂 (V) 的挥发性成分计, 残留溶剂含量低于 1.0 重量%, 尤其优选低于 0.5 重量%, 并非常特别优选低于 0.2 重量%的低溶剂交联剂。

[0049] 对于优选的含有羟基基团的聚合物的交联, 作为交联剂 (V) 尤其优选的是三聚氰胺树脂、氨基树脂和优选封闭的多异氰酸酯。

[0050] 非常特别优选用于优选含有羟基基团的聚合物的交联的是三聚氰胺衍生物, 诸如六丁氧基甲基三聚氰胺且尤其是高反应性六丁氧基甲基三聚氰胺, 和 / 或任选地改性的氨基树脂。这类交联剂 (V) 是市售的 (例如 BASF AG 的 **Luwipal®**)。本发明中尤其使用基于三聚氰胺树脂制剂的挥发性成分计, 残留溶剂含量低于 1.0 重量%, 尤其优选低于 0.5 重量%且非常特别优选低于 0.2 重量%的低溶剂三聚氰胺树脂。

[0051] 适合作为用于优选的含有羟基基团的聚合物的交联剂 (V) 的、优选封闭的多异氰酸酯尤其是二异氰酸酯的低聚物, 诸如三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、七亚甲基二异氰酸酯、乙基亚乙基二异氰酸酯、三甲基己烷二异氰酸酯或非环脂肪族二异氰酸酯, 它们在它们的碳架中含有环状基团, 诸如衍生自二聚脂肪酸的二异氰酸酯, 如 Henkel 公司以商品名 DDI 1410 出售和描述于专利文献 W097/49745 和 W0 97/49747 中的那些。后者由于它们的两个仅仅连接在烷基基团上的异氰酸酯基团在本发明的范围内被算作非环脂肪族二异氰酸酯, 尽管它们具有环状基团。上文提及的二异氰酸酯中, 尤其优选使用六亚甲基二异氰酸酯。优选使用含有异氰脲酸酯基、脲基、氨基甲酸酯基、缩二脲基、异氰酸酯二聚体、亚氨基噁二嗪二酮、碳二亚胺基和 / 或脲基甲酸酯基的低聚物。

[0052] 在封闭多异氰酸酯时使异氰酸酯基团与封闭剂反应, 其在加热至更高的温度时再次解离。合适的封闭剂的实例例如描述于 DE-A-19914896, 第 12 和 13 栏。

[0053] 为了促进交联, 优选以已知的方式添加合适的催化剂。

[0054] 在本发明的另一实施方式中, 也可以以光化学方式进行基料体系 (BM) 中的交联。术语“光化学交联”应包括用所有种类的高能量辐射的交联, 诸如 UV-、VIS-、NIR- 或电子束。

[0055] 光化学可交联的水溶性或水分散性基料体系 (BM) 通常包括低聚或多聚的具有光化学可交联基团的化合物以及任选的通常为单体化合物的反应性稀释剂。反应性稀释剂具有比低聚或聚合化合物更低的粘度。此外, 为了光化学交联一种或多种光引发剂通常是必要的。

[0056] 光化学可交联的基料体系 (BM) 的实例包括水溶性或水分散性多官能化的 (甲基) 丙烯酸酯、氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯、聚酯 (甲基) 丙烯酸酯、环氧 (甲基) 丙烯酸酯、碳酸酯 (甲基) 丙烯酸酯和聚醚 (甲基) 丙烯酸酯, 任选与反应性稀释剂 (诸如 (甲基) 丙烯酸甲酯、丁二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、己二醇二 (甲基) 丙烯酸酯或三羟甲基丙烷三 (甲基) 丙烯酸酯) 结合。合适的可辐射固化的基料的更多详情例如可在 W0-A-2005/080484

第 3 至 15 页中找到。合适的光引发剂记载于相同的文献第 18 和 19 页。

[0057] 此外,为了实施本发明,还可以使用能结合热和光化学固化的基料体系 (BM) (双固化体系)。

[0058] 基于基料体系 (BM) 中的非挥发性份额计,交联剂 (V) 的份额在基料体系 (BM) 中优选介于 5 和 60 重量%,尤其优选介于 7.5 和 50 重量%,按基料体系 (BM) 计。

[0059] 在本发明的另一实施方式中,以物理方式干燥基料体系 (BM),也就是说,基料体系 (BM) 在形成漆层时不发生交联或仅以非常低的程度交联,所述漆层优选通过干燥涂层剂 (B),即通过抽走溶剂而实现。优选将上文列举的水溶性或水分散性基料体系 (BM),尤其上文描述的基于聚氨酯的基料体系 (BM) 用于物理干燥体系,其中,涂层剂 (B) 中通常不存在交联剂 (V) 和尤其是另外的辅助交联成分,诸如的催化剂或引发剂。

[0060] 根据本发明所使用的涂层剂 (B) 按涂层剂 (B) 的非挥发性成分计,含有优选 10 至 90 重量%,特别优选 15 至 85 重量%,尤其是 20 至 80 重量%的基料体系 (BM)。

[0061] 填充剂组分 (BF)

[0062] 根据本发明所使用的、优选无机的填充剂组分 (BF) 优选包括经典的填充剂、无机的赋予色彩和 / 或效果颜料和 / 或传导性颜料。

[0063] 尤其用于补偿基底的不平整性和 / 或用于提高由涂层剂 (B) 制备的涂层的抗冲击强度的经典填充剂优选是白垩、氢氧化物 (诸如氢氧化铝或氢氧化镁) 以及层状硅酸盐 (诸如滑石粉和高岭土),其中尤其优选滑石粉。

[0064] 优选使用无机颜料,如尤其是白色颜料和黑色颜料作为赋予色彩和 / 或效果的颜料。优选的白色颜料是氧化硅、氧化铝且尤其是氧化钛以及硫酸钡。优选的黑色颜料是氧化铁且尤其石墨和炭黑。

[0065] 优选使用磷化物、碳化钒、氮化钛和二硫化钼作为传导性颜料。这类添加剂例如用于改善由涂层剂 (B) 构成的涂层的焊接性能。优选使用 Zn、Al、Si、Mn、Cr、Ni 或尤其是 Fe 的金属磷化物作为传导性颜料,例如 WO 03/062327A1 中描述的那些。尤其优选使用锌粉作为传导性颜料。

[0066] 包含于填充剂组分 (BF) 中的填充剂优选具有不超过固化的一体化预处理涂层厚度的平均粒径。优选按照 EN ISO 1524 :2002 测得的填充剂组分 (BF) 的上限低于 15 μm , 尤其优选低于 12 μm 且尤其低于 10 μm 。

[0067] 尤其优选地,每种情况下按 (BF) 计,填充剂组分 (BF) 具有低于 1 重量%,尤其低于 0.5 重量%的残留溶剂含量。填充剂组分 (BF) 非常特别优选是无溶剂的。

[0068] 根据本发明所使用的涂层剂 (B) 含有按涂层剂 (B) 的非挥发性成分计,优选 5 至 80 重量%,特别优选 10 至 70 重量%且尤其是 15 至 65 重量%的填充剂 (BF)。

[0069] 抗腐蚀组分 (BK)

[0070] 根据本发明所使用的抗腐蚀组分 (BK) 优选含有无机抗腐蚀颜料,如尤其是磷酸铝、磷酸锌、磷酸铝锌、氧化钼、钼酸锌、钼酸锌钙、偏硼酸锌或偏硼酸钡 - 一水合物。在本发明的一个尤其优选的实施方式中,使用这样的与金属离子改性的无定形二氧化硅组合的抗腐蚀颜料。金属离子优选选自碱金属离子、碱土金属离子、镧系金属离子、以及锌和铝离子,其中尤其优选是钙离子。用钙离子改性的无定形二氧化硅可以以 **Shieldex®** (Fa. Grace GmbH&Co. KG) 的商标以商业产品的形式获得。

[0071] 此外,作为抗腐蚀颜料制剂的成分还可以使用二聚、低聚或聚合的铝或钛的醇盐任选作为与含磷化合物的加合物,如 WO 03/062328A1 中所描述。

[0072] 包含于抗腐蚀组分 (BK) 中的抗腐蚀颜料优选具有不超过固化的一体化预处理涂层厚度的平均粒径。优选按照 EN ISO 1524 :2002 测得的抗腐蚀组分 (BK) 的上限低于 15 μm , 尤其优选低于 12 μm 且尤其低于 10 μm 。

[0073] 尤其优选地,每种情况下按 (BK) 计,抗腐蚀组分 (BK) 具有低于 1 重量%, 尤其低于 0.5 重量%的残留溶剂含量。

[0074] 此外,代替或除上文提及的无机抗腐蚀颜料以外,抗腐蚀组分 (BK) 中可以还存在有机低分子量和 / 或聚合的抗腐蚀剂。优选使用由不饱和二羧酸和烯烃构成的共聚物作为有机抗腐蚀剂,例如 WO 2006/079628A1 中描述的那些,且非常特别优选使用由具有氮杂环的单体、具有羧酸基团的单体和乙烯基芳族单体构成的共聚物,例如 WO 2007/125038A1 中描述的那些。非常特别优选将在 WO 2007/125038 中描述的共聚物的水性分散液在另一个步骤中调节至残留溶剂含量低于 1 重量%, 优选低于 0.5 重量%, 且尤其低于 0.2 重量%, 分别按水性分散液的挥发性成分计。

[0075] 抗腐蚀组分 (BK) 非常特别优选含有至少一种由无机和有机抗腐蚀剂组成的组合,其中前述组合尤其含有低于 1 重量%, 优选低于 0.5 重量%的残留溶剂含量,分别按抗腐蚀组分 (BK) 的挥发性成分计。

[0076] 根据本发明所使用的涂层剂 (B) 含有按涂层剂 (B) 的非挥发性成分计, 优选 1 至 50 重量%, 尤其优选 2 至 40 重量%且尤其是 3 至 35 重量%的抗腐蚀组分 (BK)。

[0077] 涂层剂 (B) 的另外的组分

[0078] 作为另外的组分,根据本发明的涂层剂包含水和任选优选的水相容性有机溶剂作为另外的挥发性成分 (BL), 其在干燥期间且尤其在涂层剂 (B) 固化时被除去。

[0079] 本领域技术人员视工艺条件和所使用组分的类型而定,在原则上可能的溶剂中做出合适选择。优选与水相容的优选的有机溶剂的实例包括醚,聚醚(诸如聚乙二醇),醚醇(诸如丁基乙二醇或甲氧基丙醇),醚二醇乙酸酯(诸如乙酸丁基乙二酯),酮(诸如丙酮、甲乙酮),醇(诸如甲醇、乙醇或丙醇)。此外,可以以极少的量使用疏水溶剂,如尤其是石油馏分和芳族化合物馏分,其中,这样的溶剂更多地用作添加剂以控制特定的漆料性能。

[0080] 除上文提及的组分以外,涂层剂 (B) 可以含有一种或多种添加剂。这样的添加剂用于精确控制涂层剂 (B) 和 / 或由涂层剂 (B) 制得的涂层的性能。涂层剂 (B) 中通常含有按涂层剂计,最高至 30 重量%, 优选最高至 25 重量%, 尤其是最高至 20 重量%的添加剂。

[0081] 合适的添加剂的实例是流变助剂、有机的赋予色彩和 / 或效果的颜料、UV- 吸收剂、遮光剂、自由基清除剂、自由基聚合的引发剂、热交联催化剂、光引发剂、增滑添加剂、聚合抑制剂、消泡剂、乳化剂、脱气剂、润湿剂和分散剂、粘附促进剂、流平剂、成膜助剂、增稠剂、阻燃剂、干燥剂、防结皮剂、蜡和消光剂,其例如由教科书“Lackadditive”, Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998 获知。优选在添加剂制剂中使用带有少量的残留溶剂含量的添加剂,如尤其是低溶剂的分散剂、低溶剂的流平剂和低溶剂的消泡剂,所述添加剂尤其具有低于 1 重量%, 优选低于 0.8 重量%且尤其低于 0.5 重量%的残留溶剂含量,分别按添加剂的挥发相计。

[0082] 通过将所述组分与溶剂强烈混合制备涂层剂 (B)。合适的混合和分散装置是本领

域技术人员已知的。

[0083] 根据本发明的方法的方法步骤

[0084] 在根据本发明的步骤 (1) 中, 将涂层剂 (B) 涂覆到金属带材的金属表面上。

[0085] 任选可以是事先清洗金属表面。如果方法步骤 (1) 紧随金属表面处理, 例如金属表面的电解镀锌或热浸镀锌进行, 则通常可以无须预清洗将涂层剂 (B) 涂覆到金属带材上。如果在用涂层剂 (B) 涂覆之前储存或运输要涂覆的金属带材, 则其通常被防腐蚀油或以其它方式污染, 这样在方法的步骤 (1) 之前需要清洗金属带材。可按照本领域技术人员已知的方法用常规的清洗剂进行清洗。

[0086] 可通过喷涂、浇注或优选辊涂将涂层剂 (B) 施涂到金属带材上。

[0087] 在优选的辊涂时, 将转动的拾料辊 (Pick-up-Walze) 浸入涂层剂 (B) 的储存池中并由此拾取待施涂的涂层剂 (B)。将所述涂层剂由拾料辊直接或通过至少一个输送辊输送至转动的施加辊上。由该施加辊将涂层剂 (B) 输送至金属带材上, 其中可不仅可以通过“正向辊涂”法 (同向输送) 而且可以通过反向输送或“反向辊涂”法进行施加。

[0088] 对于根据本发明的方法, 两种技术都是可能的, 其中优选是“正向辊涂”法 (同向输送)。带材速度优选介于 80 和 150m/min 之间, 尤其优选介于 100 和 140m/min 之间。涂料辊的转动速度优选是带材速度的 110 至 125%, 且拾料辊的速度是带材速度的 15 至 40%。

[0089] 在本发明的另一实施方式中, 可以将涂层剂 (B) 直接泵入介于两个辊之间的空间内, 这也被称作“钳口供料法”。

[0090] 本领域技术人员依照步骤 (2) 中涂层剂 (B) 的干燥条件选择金属带材的速度。通常, 带材运动速度为 20 至 200m/min, 优选 80 至 150m/min, 尤其优选 100 至 140m/min 证明是有利的, 其中, 所述带材速度也必须符合上文提及的施涂方法。

[0091] 为干燥卷材上由涂层剂 (B) 形成的涂层, 即为除去涂层剂 (B) 的挥发性组份 (BL), 通过合适的装置加热根据步骤 (1) 涂覆的金属带材。可通过对流传热、近红外或远红外线的辐射和 / 或在合适的金属基底, 尤其铁上通过电感应进行加热。也可以通过与气流接触除去溶剂, 其中可以与上文描述的加热结合。

[0092] 根据本发明优选的是, 如此干燥由涂层剂 (B) 在金属带材上构成的涂层, 将涂层调整为在干燥后挥发性组份 (BL) 的残留含量按涂层剂 (B) 计为最高 10 重量%, 优选最高 8 重量%, 尤其优选最高 6 重量%。按照已知的方法进行涂层剂中挥发性组份 (BL) 的残留含量的测定, 优选通过气相色谱法, 尤其更有选与热重分析法结合。

[0093] 涂层剂的干燥优选在 40 至 120°C, 优选介于 50 和 110°C 之间, 尤其优选介于 60 和 100°C 之间的金属已知的峰值温度 (峰值金属温度 (PMT)), 其例如可通过无接触红外测量或用温度指示条测定) 下进行, 其中, 以本领域技术人员已知的方法和方式调整金属带材的速度和由此在带材涂层装置的干燥区域中的停留时间, 使得在离开干燥区域之后调整由涂层剂 (B) 形成的涂层中根据本发明优选的挥发性组份 (BL) 的残留含量。

[0094] 尤其优选在低于在涂层剂 (B) 中可交联组分的反应的 DMA- 起始温度的 PMT (峰值金属温度) 下进行涂层剂 (B) 的干燥 (在 Rheometric Scientific 公司的 DMA IV 上, 以 2K/min 的加热速率、1Hz 频率和 0.2% 的振幅, 用“Tensile Mode-Tensileoff”的测量方法, 在“Delta”模式下测量, 其中以已知的方式通过 E' 和 / 或 $\tan \delta$ 的温度依赖曲线的外推法测定 DMA- 起始温度的位置)。非常特别优选地, 在低于在涂层剂 (B) 中可交联成分的反应的

DMA- 起始温度 5K, 尤其 10K 的 PMT 下进行干燥。

[0095] 为了以卷材涂覆方法在实验室模拟施涂涂层剂 (B), 优选以与金属带材涂层相似的湿涂层厚度将涂层剂 (B) 用刮刀涂覆到待涂覆基底的水平面上。优选在对流烘箱中以带材涂层方法进行涂层剂 (B) 的干燥的实验室模拟, 其中调节出与金属带材涂层类似的 PMT (峰值金属温度)。

[0096] 根据步骤 (2) 制备的由涂层剂 (B) 构成的干燥涂层厚度通常介于 1 和 15 μm 之间, 优选介于 2 和 12 μm 之间, 尤其优选介于 3 和 10 μm 之间。

[0097] 在步骤 (2) 和 (3) 之间可以将配备有由涂层剂 (B) 构成的干燥涂层的金属带材再次卷起且在更晚的时间点施涂另外的一个或多个涂层。

[0098] 根据本发明方法的步骤 (3) 中, 将一层或多层面漆 (D) 涂覆到根据方法步骤 (2) 制备的由涂层剂 (B) 构成的干燥涂层上, 其中, 原则上所有对于金属带材涂层适合的涂层剂都适合作为面漆 (D)。

[0099] 可以通过喷涂、浇注或优选在上文描述的辊涂进行面漆 (D) 的施涂。

[0100] 优选施涂具有高柔性的颜料着色的面漆 (D), 其在经涂覆的金属带材上不仅提供色彩, 还提供对机械负荷以及对气候影响的保护。这样的面漆 (D) 例如描述在 RP-A1-1335945 或 EP-A1-1556451 中。在本发明另一优选的实施方式中, 面漆 (D) 可以具有由赋予色彩的底漆层和最后的清漆层构成的双层结构。这种适于涂覆金属带材的双层面漆体系例如描述在 DE-A-10059853 和 WO-A-2005/016985 中。

[0101] 根据本发明方法的方法步骤 (4) 中, 将步骤 (2) 中涂覆并干燥的由涂层剂 (B) 构成的涂层与步骤 (3) 中涂覆的由面漆 (D) 构成的涂层一起固化, 即交联, 其中一同除去来自涂层剂 (B) 的干燥涂层的残留挥发性成分 (BL) 以及来自面漆 (D) 的溶剂。

[0102] 交联取决于涂层剂 (B) 中所使用的基料 (BM) 以及面漆 (D) 涂层中所使用的基料的性质并且能够以热和 / 或任选光化学方式进行。

[0103] 在本发明优选的热交联的情况下, 通过合适的装置加热根据步骤 (1) 至 (3) 涂覆的金属带材。可以通过近红外线或远红外线的辐射、在合适的金属基底, 尤其铁上通过电感应且优选通过对流传热进行加热。也可以通过与气流接触进行溶剂的去除, 其中可以与上文描述的加热结合。

[0104] 交联所需要的温度尤其取决于涂层剂 (B) 和面漆涂层 (D) 中所使用的基料。优选于在至少 80 $^{\circ}\text{C}$, 尤其优选至少 100 $^{\circ}\text{C}$ 且非常特别优选至少 120 $^{\circ}\text{C}$ 的在金属上获得的峰值温度 (PMT) 下进行交联。尤其于介于 120 和 300 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 优选介于 140 和 280 $^{\circ}\text{C}$ 之间且尤其优选介于 150 和 260 $^{\circ}\text{C}$ 的 PMT- 值下进行交联。

[0105] 在此, 以本领域技术人员已知的方法和方式, 优选如此调节金属带材的速度和由此在带材涂覆设备的烘箱区域中的停留时间, 使得在由涂层剂 (B) 形成的涂层中以及由面漆 (D) 形成的涂层中的交联在离开烘箱区域后基本上进行完全。用于交联的时间优选是 10s 至 2min。如果应用例如对流传热的烘箱时, 则在优选的带材输送速度下需要长度为约 30 至 50m 的对流烘箱。在此, 对流温度自然高于 PMT 且可以为最高至 350 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0106] 通常用光化辐射进行光化学交联, 这在下文中是指近红外线、可见光 (VIS- 辐射)、紫外辐射、X 射线或粒子辐射, 诸如电子束。优选将 UV/VIS 一辐射用于光化学交联。任选可以在排除氧气, 例如在惰性气氛下进行辐射。光化学交联可以在通常的温度条件下

进行,尤其是当涂层剂(B)和面漆(D)仅以光化学方式进行交联时。光化学交联通常在升高的温下进行,例如介于40和200℃之间,尤其是当涂层剂(B)和(D)之一以光化学方式进行交联而另一个进行热交联时,或者当涂层剂(B)和(D)之一或两者以光化学方式进行交联且进行热交联时。

[0107] 根据步骤(4)制备的、由基于涂层剂(B)和基于面漆(D)的、固化的涂层构成的涂层复合体厚度通常介于2和60 μm之间,优选介于4和50 μm之间,尤其优选介于6和40 μm之间。

[0108] 为了以带材涂覆方法在实验室模拟施涂面漆(D),优选按与金属带材涂层相似的湿涂层厚度将面漆(D)用刮刀施涂到干燥的涂层剂(B)上。优选在对流烘箱中以带材涂层方法进行涂层剂(B)和面漆(D)的共同固化的实验室模拟,其中调节出与金属带材涂层相似的PMT(峰值金属温度)。

[0109] 按照本发明的方法制备的复合涂层尤其可以涂覆在铁、钢、锌或锌合金,例如锌铝合金(诸如Galvalume®和Galfan®)或锌镁合金、镁或镁合金、铝或铝合金的表面上。

[0110] 配备有按照本发明的方法制备的涂层复合体的金属带材可以例如通过切割、成型、焊接和/或连接加工成金属型材。因此本发明的主题还涉及成型体,其用本发明的方法制备的金属带材制造。术语“成型体”应当不仅包括经涂覆的板材、箔或带材,还包括由它们获得的金属部件。

[0111] 这类部件尤其为能够用于外壳、饰面或内衬的那些。实例包括汽车车身或其零件;载重车车身;两轮车(如摩托车或自行车)的车架;或者用于这类车辆的零件,诸如挡泥板或外壳;或者家用电器(诸如洗衣机、洗碗机、干衣机、煤气炉和电饭锅、微波炉、超低温冷藏箱或冰箱)的外壳;技术仪器或设备(诸如机械、开关箱、电脑机箱等)的外壳;建筑领域中的结构单元,诸如墙壁部分、房屋立面单元、天花板单元、窗户型材或门型材或隔墙;由金属材料制成的家具,诸如金属柜、金属架;家具的零件或其他金属配件。此外,该部件还可以是用于存放液体或其它物质的中空体,例如是盒、罐或槽。

[0112] 以下实施例应当阐释本发明。

实施例

[0113] 制备实施例1:低溶剂聚氨酯分散液(PUD)的制备

[0114] 含有羟基基团的聚酯二醇预聚物的制备:

[0115] 在添加22.8g环己烷的条件下,将1158.2g二聚脂肪酸Pripol® 1012(Fa. Uniqema),644g己二醇和342.9g间苯二甲酸称入装有填充柱和分水器的搅拌釜中并在氮气气氛中加热至220℃。在小于4mg KOH/g的酸值和5-7dPas(76%二甲苯稀释)的粘度条件下于150℃施加真空并除去挥发性成分。将聚酯冷却,用甲乙酮稀释并调节至73%的固体含量。

[0116] 聚氨酯分散液的制备:

[0117] 将1699.6g的溶于甲乙酮的聚酯二醇预聚物,110.8g二甲基丙酸,22.7g新戊二醇,597.6g二环己基甲烷二异氰酸酯(Firma Bayer AG的Desmodur® W)和522g甲乙酮预置于搅拌釜中并在氮气气氛中在搅拌下加热至78℃。当按固体含量计,异氰酸酯基团的

含量恒定在 1.3% 时,按照约 1.18 : 1 的异氰酸酯基团与羟基基团的比例加入 64g 三乙醇胺。搅拌反应混合物直至其具有按固体含量计,0.3% 的异氰酸酯基团含量,相当于转化约 75mol-% 的最初未反应的异氰酸酯基团。随后,使剩余的异氰酸酯基团与 51.8g 正丁醇反应并且在 78°C 下额外搅拌一小时以使反应进行完全。在反应后,游离异氰酸酯基团的含量为 < 0.05%。在添加 58.1g 二甲基乙醇胺之后,于 90min 内滴加 3873.5g 蒸馏水并将所得分散液额外搅拌一小时。如此制备的聚氨酯按照 DIN EN ISO 4629 具有 37mgKOH/g 的 OH- 值,按照 DIN EN ISO 3682 具有 23mg KOH/g 的酸值以及可形成阴离子的基团的 74mol% 的中和度。

[0118] 为降低残留溶剂含量,在真空下于 78°C 除去挥发性成分,直至馏出液的折射率低于 1.335 并且按反应混合物计,以气相色谱法检测到甲乙酮含量低于 0.3 重量%。用蒸馏水将所得到的分散液的固体含量调节至 30%。该聚氨酯分散液是低粘度的,具有 8-9 的 pH 值并且具有按分散液的挥发性成分计,通过气相色谱法得到的 0.35 重量% 的残留溶剂的含量。

[0119] 对比实施例 1 :未优化残留溶剂的聚氨酯分散液 (PUD') 的制备

[0120] 根据制备实施例 1 制备聚氨酯分散液,其中取消用于降低残留溶剂含量的最后的步骤。

[0121] 该聚氨酯分散液是低粘度的并具有 8-9 的 pH 值并且具有按分散液的挥发性成分计,1.04 重量% 的残留溶剂含量。

[0122] 实施例 2 :根据本发明的低溶剂涂层剂 (B) 的制备

[0123] 在合适的搅拌容器中,按所述的顺序混合 20 重量份的根据制备实施例 1 的聚氨酯分散液 (PUD),7.1 重量份的低溶剂分散添加剂 (按分散添加剂的挥发性成分计,有机溶剂的残留含量 < 0.02 重量%),1.7 重量份的具有消泡作用的常规流平剂 (按流平剂的挥发性成分计,有机溶剂的残留含量为 0.21 重量%),0.2 重量份的硅酸盐以及 24.2 重量份的由本领域技术人员已知的无机抗腐蚀颜料和填充剂组成的无溶剂混合物,并用溶解器预分散十分钟。将所得到的混合物转移至具有冷却夹套的珠磨机中并与 1.8-2.2mm-SAZ- 玻璃珠混合。将研磨料研磨 45 分钟,其中通过冷却将温度保持在最高 50°C。紧接着将研磨料从玻璃珠中分离出来。按照 EN ISO1524 :2002,在研磨后,填充剂和防腐蚀颜料的粒度上限低于 10 μ m。

[0124] 搅拌下,以所述的顺序向研磨料中掺入 29.5 重量份的根据制备实施例 1 的聚氨酯分散液 (PUD),4.6 重量份的作为交联剂的低溶剂三聚氰胺树脂 (按三聚氰胺树脂的挥发性成分计,有机溶剂的残留含量为 0.04 重量%),0.9 重量份的低溶剂消泡剂 (按消泡剂的挥发性成分计,有机溶剂的残留含量 < 0.02 重量%),1.4 重量份封闭的芳族磺酸类的酸性催化剂,1 重量份的具有消泡作用的常规流平剂 (按流平剂的挥发性成分计,有机溶剂的残留含量为 0.21 重量%) 和 1 重量份的其他基于丙烯酸酯的流变助剂 (按流变助剂的挥发性成分计,有机溶剂的残留含量为 0.45 重量%),其中通过冷却将温度保持在最高 60°C 下。

[0125] 在最后的步骤中,加入 8.4 重量份根据 WO-A-2007/125038 的实施例 1,由 45 重量% 的 N- 乙烯基咪唑、25 重量% 的乙烯基磷酸酯和 30 重量% 苯乙烯制备的共聚物的水性分散液,其中,按共聚物分散液的挥发性成分计,在进一步的制备步骤中将残留溶剂的比例调节至 < 0.1 重量%。

[0126] 本发明的水性涂层剂 (B) 中残留溶剂的比例为 2.2 重量%,按涂层剂 (B) 的挥发性成分 (BL) 计。

[0127] 对比实施例 2:未优化残留溶剂含量的涂层剂 (B') 的制备

[0128] 在合适的搅拌容器中,以所述顺序混合 20 重量份的根据对比实施例 1 的聚氨酯分散液 (PUD'),4.2 重量份的常规的分散添加剂(按分散添加剂的挥发性成分计,有机溶剂的残留含量为 2.0 重量%),1.6 重量份的具有消泡作用的常规流平剂(按流平剂的挥发性成分计,有机溶剂的残留含量为 0.21 重量%),0.2 重量份的硅酸盐以及 24.0 重量份的由本领域技术人员已知的无机抗腐蚀颜料和填充剂组成的无溶剂混合物,并用溶解器预分散十分钟。将所得到的混合物转移至具有冷却夹套的珠磨机中并与 1.8-2.2mm-SAZ-玻璃珠混合。将研磨料研磨 45 分钟,其中通过冷却将温度保持在最高 50℃。紧接着将研磨料从玻璃珠中分离出来。按照 EN ISO 1524:2002,在研磨后,填充剂和防腐蚀颜料的粒度上限低于 10 μm。

[0129] 搅拌下,以所述顺序向研磨料中掺入 26.6 重量份的根据制备实施例 1 的聚氨酯分散液 (PUD),4.6 重量份作为交联剂的常规三聚氰胺树脂(按三聚氰胺树脂的挥发性成分计,有机溶剂的残留含量为 1.0 重量%),0.9 重量份低溶剂消泡剂(按消泡剂的挥发性成分计,有机溶剂的残留含量 < 0.02 重量%),2.9 重量份的封闭的芳族磺酸类的酸性催化剂(按消泡剂的挥发性成分计,有机溶剂的残留含量为 1.65 重量%),1 重量份的具有消泡作用的常规流平剂(按流平剂的挥发性成分计,有机溶剂的残留含量为 0.21 重量%) 和 1 重量份的另外的基于丙烯酸酯的流变助剂(按流变助剂的挥发性成分计,有机溶剂的残留含量为 0.45 重量%),其中通过冷却将温度保持在最高 60℃下。

[0130] 在最后的步骤中,加入 10.7 重量份根据 WO-A-2007/125038 的实施例 1,由 45 重量%的 N-乙烯基咪唑、25 重量%的乙烯基磷酸酯和 30 重量%苯乙烯制备的共聚物的水性分散液(按共聚物的挥发性成分计,有机溶剂的残留含量为 3.87 重量%)。为调节出所需要的操作粘度,再添加 2.3 重量份的去离子水。

[0131] 根据对比实施例 2 的水性涂层剂 (B') 中残留溶剂的比例为 21.7 重量%,按涂层剂 (B') 的挥发性成分 (BL') 计。

[0132] 实施例 3:按照本发明方法的涂层剂的施加

[0133] 将厚度为 0.9mm 的 Z 型镀锌钢板 (OEHDG, Firma Chemetal1) 用于涂层试验。按照已知的方法预先对所述钢板进行清洗。借助于刮刀以这样的湿膜厚度施加所述的涂层剂 (B) 和 (B'),使得在涂层干燥后形成 5 μm 的干涂层厚度。在 Hofmann 公司的对流烘箱中于 185℃的对流温度和 10%的风机效率下将涂层剂 (B) 或 (B') 干燥 22 秒,其中,产生 88℃的 PMT。涂层剂 (B) 或 (B') 中的可交联组分反应的 DMA-起始温度为 102℃(在 Rheometric Scientific 公司的 DMA IV 上,以 2K/min 的加热速率、1Hz 频率和 0.2%的振幅,用“Tensile Mode-Tensile off”的测量方法,在“Delta”模式下测量,其中以已知的方式通过 E' 和 / 或 tan δ 的温度依赖曲线的外推法测定 DMA-起始温度的位置)。

[0134] 由涂层剂 (B) 或 (B') 组成的干燥涂层中的挥发性物质含量按干燥涂层计为 4.5 重量%。

[0135] 在按照本发明的方法的步骤 (2) 中用低溶剂涂层剂 (B) 制备的涂层即使在低温下也显示出特别好的流平性并且尽管没有进行化学固化也有非常良好的再涂性(表 1)。

[0136] 相比之下,在步骤(2)中用高溶剂涂层剂(B')制备的涂层显现出明显的表面粗糙度并由此显现出差的流平性,而且再涂性受到了明显的损害(表1)。

[0137] 随后借助于刮料刀,以这样的湿涂层厚度施加BASF Coatings AG的**Polyceram®** PH型面漆(D),使得在涂层干燥之后在由底漆涂层(B)或(B')和面漆(D)组成的复合体中形成25 μm的干涂层厚度。在Hedinair公司的连续式烘箱中于365°C的对流温度和形成243°C的PMT的带材速度下烘烤由底漆涂层(B)或(B')和面漆(D)组成的复合体。

[0138] 在这样制备的由涂层剂(B)或(B')和面漆(D)组成的复合体上对如下对于卷材涂层起决定性作用的性能进行测定(表1)。

[0139] MEK测试:

[0140] 根据EN ISO 13523-11进行。该方法表征漆膜应对溶剂(如甲乙酮)负荷的抵抗能力。

[0141] 在此,用甲乙酮浸透的具有确定涂覆重量的纱布在漆膜上摩擦。直至初次出现漆层的视觉损伤时来回摩擦的次数为得出的MEK值。

[0142] T弯曲测试:

[0143] 根据DIN ISO 1519进行。该测试方法用于测定在室温(20°C)下在弯曲应力下的漆的开裂。为此切割测试条并通过弯折将其预弯曲135°。

[0144] 弯折后,将具有不同厚度的型板放置在预弯折的薄片之间。然后,用特定的力将薄片压紧。通过T-值得出变型的程度。在此如下是关系是适用的:

[0145] $T = r/d$ r = 半径(cm)

[0146] d = 板材厚度(cm)

[0147] 从0T开始,弯曲半径增大,直至不再出现裂纹。这个值是得出的T弯曲值。

[0148] 胶带测试:

[0149] 根据DIN ISO 1519进行。该测试方法用于测定在室温(20°C)下在弯曲应力下漆的附着性。

[0150] 为此切割测试条并通过弯折将其预弯曲至135°。弯折后,将具有不同厚度的型板放置在预弯折的薄片之间。用特定的力将薄片压紧。通过T-值得出变形的程度。在此如下关系是适用的:

[0151] $T = r/d$ r = 半径(cm)

[0152] d = 板材厚度(cm)

[0153] 从0T开始,弯曲半径增大,直至无法再用胶带(**Tesa®** 4104)将漆剥下为止。这个值是得出的T弯曲值。

[0154] 抗腐蚀测试:

[0155] 为测试本发明的涂层的腐蚀抑制作用,按照DIN 50021将镀锌钢板暴露于盐喷雾负荷360h。

[0156] 腐蚀负荷结束之后,通过测定在边缘和划痕上受损的漆面漆(表面下部迁移倾向)来评价测试板(根据DIN 55928)。

[0157] 下表中包含了所有上文所述测试的结果。

[0158] 表1:

[0159]

涂层剂	施涂面漆层之前干燥的 (B') (没有溶剂优化的)	施涂面漆层之前干燥的 (B) (本发明)
由涂层剂(B)或(B')构成的 涂层的流平性	粗糙, 有条纹	非常光滑的涂层, 没有可 见的或可触摸到的缺陷
根据步骤(2)干燥的涂层的 再涂性	受限于粗糙度, 有限的	非常好
在根据方法步骤(4)烘烤的 由底漆和面漆组成的复合体 上进行MEK测试[来回摩擦]	72	> 100
在根据方法步骤(4)烘烤的 由底漆和面漆组成的复合体 上进行T弯曲测试[T值]	2.5	2.0
在根据方法步骤(4)烘烤的 由底漆和面漆组成的复合体 上进行胶带测试[T值]	1.0	0.5
在根据步骤(4)烘烤的由底 漆和面漆组成的复合体上进 行腐蚀测试(360 h SS): 左侧边缘 [表面下部迁移(mm)]	>20	2.5
- 右侧边缘 [表面下部迁移(mm)]	>20	2.5
- 划痕[表面下部迁移(mm)]	>20	0.5

[0160] 在使用溶剂优化的涂层剂(B)时,根据方法步骤(4)烘烤的由底漆和面漆组成的复合体在MEK测试中的抗溶剂性明显高于高溶剂含量的涂层剂(B')。

[0161] 在使用溶剂优化的涂层剂(B)时,与使用高溶剂含量的涂层剂(B')相比,同样可观察到根据方法步骤(4)烘烤的由底漆和面漆组成的复合体的明显改进的抗腐蚀性以及在T-弯曲测试中与在胶带测试中改进的性能。