



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106413920 B

(45)授权公告日 2020.03.27

(21)申请号 201580020675.5

(22)申请日 2015.02.27

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106413920 A

(43)申请公布日 2017.02.15

(30)优先权数据

102014203515.5 2014.02.27 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.10.20

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/054105 2015.02.27

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/128449 DE 2015.09.03

(73)专利权人 凯密特尔有限责任公司

地址 德国法兰克福

(72)发明人 W.布雷姆泽 M.德罗尔

O.泽瓦尔德 E.尼森-瓦尔肯廷

L.沙赫特西克 M.特劳特

M.施万布 D.瓦泽法伦 V.佐特克

A.弗伦克尔 R.艾林霍夫

S.格罗尔德 N.克尔法拉

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 李颖 林柏楠

(51)Int.Cl.

B05D 7/14(2006.01)

B05D 1/18(2006.01)

C09D 5/08(2006.01)

(56)对比文件

US 5916485 A,1999.06.29,

CN 103209774 A,2013.07.17,

DE 102013201966 A1,2013.08.08,

审查员 张健苹

权利要求书5页 说明书9页

### (54)发明名称

用于涂覆基材的金属表面的方法和根据该方法涂覆的物件

### (57)摘要

本发明涉及用含水组合物涂覆基材的金属表面的方法,所述含水组合物以下还称为涂料组合物,呈分散体和/或悬浮体的形式,其含有至少一种稳定化的粘合剂和胶凝剂,并且与在预处理步骤中和/或在接触期间从金属表面溶解出来的阳离子形成基于离子凝胶的涂层,在该方法中涂覆通过如下来进行:I.提供具有净化的金属表面的基材,II.用呈分散体和/或悬浮体形式的第一含水组合物接触并涂覆金属表面,III.任选地冲洗有机涂层,IV.任选地干燥所述有机涂层,和V.在使所有施涂的覆层干燥和交联之前用至少另一种涂料组合物涂覆,其中,稳定化的粘合剂必须满足如下条件,a)含水混合物由去离子水、0.2至2重量%的胶凝剂和5至20重量%的稳定化的粘合剂组成;b)调节到1至7的pH-值;c)将净化的基

材浸入根据b)的混合物中在室温下至少1分钟,和d)试验,至少1  $\mu\text{m}$ 的有机涂层的沉积是否发生,其中,e)在不存在胶凝剂的情况下进行额外的试验,其中制备由去离子水和5至20重量%的待检测的分散体组成的混合物;f)在e)中制备的混合物同样调节到1至7的pH-值,和g)重复在c)和d)中描述的试验。

1. 用含水组合物涂覆基材的金属表面的方法,所述含水组合物呈分散体的形式,其含有至少一种稳定化的粘合剂和胶凝剂,并且与在预处理步骤中和/或在接触期间从金属表面溶解出来的阳离子形成基于离子凝胶的有机涂层,在该方法中涂覆通过如下来进行:

I. 提供具有净化的金属表面的基材,

II. 用呈分散体形式的第一含水组合物接触并涂覆金属表面,形成有机涂层,

III. 任选地冲洗有机涂层,

IV. 任选地干燥所述有机涂层,和

V. 在使所有施涂的覆层干燥和交联之前用至少另一种涂料组合物涂覆,其中,稳定化的粘合剂必须满足如下条件,

a) 含水混合物由去离子水、0.2至2重量%的胶凝剂和5至20重量%的稳定化的粘合剂组成;

b) 调节到1至7的pH-值;

c) 将净化的基材浸入根据b)的混合物中在室温下至少1分钟,和

d) 试验,至少1 $\mu$ m的有机涂层的沉积是否发生,其中,

e) 在不存在胶凝剂的情况下进行额外的试验,其中制备由去离子水和5至20重量%的待检测的分散体组成的混合物;

f) 在e)中制备的混合物同样调节到1至7的pH-值,和

g) 重复在c)和d)中描述的试验,

所述稳定化的粘合剂选自:非离子稳定化的聚环氧-分散体、非离子稳定化的聚氨酯-分散体和离子稳定化的聚丙烯酸酯-分散体。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,其中,所述含水组合物呈悬浮体的形式。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,其中,稳定化的粘合剂必须满足如下条件,

a) 含水混合物由去离子水、0.3至1重量%的胶凝剂和7至15重量%的稳定化的粘合剂组成;

b) 借助于无机酸调节到1.5至5的pH-值;

c) 将净化的基材浸入根据b)的混合物中在室温下2至15分钟,和

d) 试验,至少2 $\mu$ m的有机涂层的沉积是否发生,其中,

e) 在不存在胶凝剂的情况下进行额外的试验,其中制备由去离子水和7至15重量%的待检测的分散体组成的混合物;

f) 在e)中制备的混合物同样借助于无机酸调节到1.5至5的pH-值,和

g) 重复在c)和d)中描述的试验。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述含水组合物含有基于所得混合物的总质量计量为0.01至80.0重量%的作为稳定化的粘合剂的所述分散体以及基于所得混合物的总质量计量为0.001至20.0重量%的至少一种胶凝剂,其中所述稳定化的分散体的固体含量为20至90重量%、粘度为100至5000mPas、密度为1.0至1.2g/cm<sup>3</sup>和pH-值在0.5至10的范围内。

5. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述含水组合物含有基于所得混合物的总质量计量为0.01至80.0重量%的作为稳定化的粘合剂的所述分散体以及基于所得混合物的总质量计量为0.001至20.0重量%的至少一种胶凝剂,其中所述稳定化的分散体的固体

含量为20至90重量%、粘度为100至5000mPas、密度为1.0至1.2g/cm<sup>3</sup>和pH-值在0.5至10的范围内。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其特征在于,所述含水组合物此外含有选自下面的组的一个或多个代表:

- a) 选自硅烷、硅氧烷、酚醛树脂类或胺的交联剂,其量为0.01g/L至50g/L,
- b) 络合的氟化钛和/或氟化锆,其量为0.01g/L至50g/L,
- c) 一定含量的至少一种消泡剂,和
- d) 至少一种选自以下的添加剂:颜料、杀生物剂、分散助剂、成膜助剂、用于调节pH-值的酸性或/和碱性助剂、增稠剂和流平剂。

7. 根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其特征在于,所述胶凝剂选自:a) 至少一种多糖,其基于糖原、直链淀粉、支链淀粉、藻胶、藻酸盐、果胶、纤维素、甲壳素、壳聚糖、葡聚糖、果聚糖、吉兰糖胶、阿拉伯胶、淀粉、黄原胶、黄蓍胶、刺梧桐胶、刺云实胶和葡甘露聚糖;b) 至少一种天然来源的阴离子聚电解质,其基于聚氨基酸、胶原、多肽、木质素,或c) 至少一种合成的阴离子聚电解质,其基于聚氨基酸、聚丙烯酸、聚丙烯酸-共聚物、丙烯酰胺-共聚物、聚乙烯基磺酸、多聚羧酸、多聚磷酸或聚苯乙烯。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,葡聚糖选自愈创葡聚糖和凝结多糖。

9. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,藻胶选自琼脂和角叉菜胶。

10. 根据前述权利要求1-5、8和9中任一项所述的方法,其特征在于,所述含水组合物和由此制备的有机涂层含有至少一种阴离子多糖作为胶凝剂,其选自羧基官能的酯化度在基于醇-和羧基基团的总数计的5至75%的范围内的阴离子多糖。

11. 根据前述权利要求7所述的方法,其特征在于,所述含水组合物和由此制备的有机涂层含有至少一种阴离子多糖作为胶凝剂,其选自羧基官能的酯化度在基于醇-和羧基基团的总数计的5至75%的范围内的阴离子多糖。

12. 根据前述权利要求1-5、8和9中任一项所述的方法,其特征在于,所述含水组合物和由此制备的有机涂层含有至少一种阴离子多糖和/或至少一种阴离子聚电解质作为胶凝剂,其选自分子量在500至1000000g/mol<sup>-1</sup>的范围内的阴离子多糖和阴离子聚电解质。

13. 根据前述权利要求7所述的方法,其特征在于,所述含水组合物和由此制备的有机涂层含有至少一种阴离子多糖和/或至少一种阴离子聚电解质作为胶凝剂,其选自分子量在500至1000000g/mol<sup>-1</sup>的范围内的阴离子多糖和阴离子聚电解质。

14. 根据前述权利要求1-5、8和9中任一项所述的方法,其特征在于,所述含水组合物和由此制备的有机涂层含有至少一种阴离子多糖或至少一种阴离子聚电解质作为胶凝剂,其选自羧基官能的酰胺化度在1至50%的范围内或羧基官能的环氧化度至最多80%的阴离子多糖和阴离子聚电解质。

15. 根据前述权利要求7所述的方法,其特征在于,所述含水组合物和由此制备的有机涂层含有至少一种阴离子多糖或至少一种阴离子聚电解质作为胶凝剂,其选自羧基官能的酰胺化度在1至50%的范围内或羧基官能的环氧化度至最多80%的阴离子多糖和阴离子聚电解质。

16. 根据前述权利要求7所述的方法,其特征在于,所述阴离子聚电解质是经粘附基团改性的,所述粘附基团选自由以下化学物质的基团:多官能的环氧化物、异氰酸酯、伯胺、仲

胺、叔胺、季胺、酰胺、酰亚胺、咪唑、迈克尔反应产物、碳化二亚胺、卡宾、多官能的羧酸、核酸、聚丙烯酸衍生物、聚乙烯醇、多酚、带有至少一个烷基和/或芳基的多元醇、磷酸、磺酸、乙烯基磺酸、乙烯基膦酸、硅烷以及由其形成的硅烷醇和/或硅氧烷、三嗪、噻唑、噻吩、二噻吩、缩醛、半缩醛、醌、饱和脂肪酸、不饱和脂肪酸、醇酸树脂、酯、醚、二醇、酸酐以及乙酰丙酮,以及选自 $\beta$ -二酮基、羰基和羟基。

17. 根据前述权利要求12所述的方法,其特征在于,所述阴离子聚电解质是经粘附基团改性的,所述粘附基团选自由以下化学基团组成的组:多官能的环氧化物、异氰酸酯、伯胺、仲胺、叔胺、季胺、酰胺、酰亚胺、咪唑、迈克尔反应产物、碳化二亚胺、卡宾、多官能的羧酸、核酸、聚丙烯酸衍生物、聚乙烯醇、多酚、带有至少一个烷基和/或芳基的多元醇、磷酸、磺酸、乙烯基磺酸、乙烯基膦酸、硅烷以及由其形成的硅烷醇和/或硅氧烷、三嗪、噻唑、噻吩、二噻吩、缩醛、半缩醛、醌、饱和脂肪酸、不饱和脂肪酸、醇酸树脂、酯、醚、二醇、酸酐以及乙酰丙酮,以及选自 $\beta$ -二酮基、羰基和羟基。

18. 根据前述权利要求14所述的方法,其特征在于,所述阴离子聚电解质是经粘附基团改性的,所述粘附基团选自由以下化学基团组成的组:多官能的环氧化物、异氰酸酯、伯胺、仲胺、叔胺、季胺、酰胺、酰亚胺、咪唑、迈克尔反应产物、碳化二亚胺、卡宾、多官能的羧酸、核酸、聚丙烯酸衍生物、聚乙烯醇、多酚、带有至少一个烷基和/或芳基的多元醇、磷酸、磺酸、乙烯基磺酸、乙烯基膦酸、硅烷以及由其形成的硅烷醇和/或硅氧烷、三嗪、噻唑、噻吩、二噻吩、缩醛、半缩醛、醌、饱和脂肪酸、不饱和脂肪酸、醇酸树脂、酯、醚、二醇、酸酐以及乙酰丙酮,以及选自 $\beta$ -二酮基、羰基和羟基。

19. 根据前述权利要求7所述的方法,其特征在于,阴离子聚电解质是经粘附基团改性的,所述粘附基团选自由以下化学基团组成的组:多官能的环氧化物、异氰酸酯、伯胺、仲胺、叔胺、季胺、酰胺、酰亚胺、咪唑、甲酰胺、迈克尔反应产物、碳化二亚胺、环状卡宾、环碳酸酯、氨基酸、核酸、甲基丙烯酰胺、聚丙烯酸、聚丙烯酸衍生物、聚乙烯醇、带有至少一个烷基和/或芳基的多元醇、己内酰胺、磷酸、磷酸酯、环氧酯、磺酸、磺酸酯、乙烯基磺酸、乙烯基膦酸、儿茶酚、硅烷以及由其形成的硅烷醇和/或硅氧烷、三嗪、噻唑、噻吩、二噻吩、缩醛、半缩醛、醌、饱和脂肪酸、不饱和脂肪酸、醇酸树脂、聚酯、二醇、环状醚、酸酐以及乙酰丙酮,以及选自 $\beta$ -二酮基、羰基和羟基。

20. 根据前述权利要求12所述的方法,其特征在于,阴离子聚电解质是经粘附基团改性的,所述粘附基团选自由以下化学基团组成的组:多官能的环氧化物、异氰酸酯、伯胺、仲胺、叔胺、季胺、酰胺、酰亚胺、咪唑、甲酰胺、迈克尔反应产物、碳化二亚胺、环状卡宾、环碳酸酯、氨基酸、核酸、甲基丙烯酰胺、聚丙烯酸、聚丙烯酸衍生物、聚乙烯醇、带有至少一个烷基和/或芳基的多元醇、己内酰胺、磷酸、磷酸酯、环氧酯、磺酸、磺酸酯、乙烯基磺酸、乙烯基膦酸、儿茶酚、硅烷以及由其形成的硅烷醇和/或硅氧烷、三嗪、噻唑、噻吩、二噻吩、缩醛、半缩醛、醌、饱和脂肪酸、不饱和脂肪酸、醇酸树脂、聚酯、二醇、环状醚、酸酐以及乙酰丙酮,以及选自 $\beta$ -二酮基、羰基和羟基。

21. 根据前述权利要求14所述的方法,其特征在于,阴离子聚电解质是经粘附基团改性的,所述粘附基团选自由以下化学基团组成的组:多官能的环氧化物、异氰酸酯、伯胺、仲胺、叔胺、季胺、酰胺、酰亚胺、咪唑、甲酰胺、迈克尔反应产物、碳化二亚胺、环状卡宾、环碳酸酯、氨基酸、核酸、甲基丙烯酰胺、聚丙烯酸、聚丙烯酸衍生物、聚乙烯醇、带有至少一个烷基和/

或芳基的多元醇、己内酰胺、磷酸、磷酸酯、环氧酯、磺酸、磺酸酯、乙烯基磺酸、乙烯基膦酸、儿茶酚、硅烷以及由其形成的硅烷醇和/或硅氧烷、三嗪、噻唑、噻吩、二噻吩、缩醛、半缩醛、醌、饱和脂肪酸、不饱和脂肪酸、醇酸树脂、聚酯、二醇、环状醚、酸酐以及乙酰丙酮,以及选自 $\beta$ -二酮基、羰基和羟基。

22. 根据前述权利要求19-21中任一项所述的方法,其特征在于所述醚是冠醚。

23. 根据前述权利要求1-5、8、9、11、13和15-21中任一项所述的方法,其特征在于,所述含水组合物和由此制备的有机涂层具有一定含量的至少一种用于金属阳离子的络合剂。

24. 根据权利要求1-5、8、9、11、13和15-21中任一项所述的方法,其特征在于,所述含水组合物和由此制备的有机涂层具有一定含量的改性为络合金属阳离子的聚合物。

25. 根据权利要求23所述的方法,其特征在于,所述含水组合物和由此制备的有机涂层具有一定含量的至少一种络合剂,该络合剂选自基于马来酸、阿仑膦酸、衣康酸、柠康酸或中康酸或这些羧酸的酸酐或半酯的络合剂。

26. 根据前述权利要求1-5、8、9、11、13、15-21和25中任一项所述的方法,其特征在于,所述含水组合物和由此制备的有机涂层含有至少一种类型的阳离子,其选自基于起阳离子作用的盐的阳离子,所述盐选自三聚氰胺盐、亚硝基盐、氧鎓盐、铵盐、带有季氮阳离子的盐、铵衍生物的盐和Ag、Al、Ba、Ca、Co、Cu、Fe、In、Mg、Mn、Mo、Ni、Pb、Sn、Ta、Ti、V、W、Zn和/或Zr的金属盐。

27. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述含水组合物含有量为0.1g/L至30g/L的络合的氟化钛和/或氟化锆。

28. 根据前述权利要求1-5、8、9、11、13、15-21、25和27中任一项所述的方法,其特征在于,在工艺步骤II中用所述含水组合物接触和涂覆金属表面之前,预处理该金属表面。

29. 根据前述权利要求1-5、8、9、11、13、15-21、25和27中任一项所述的方法,其特征在于,所述含水组合物中的每一种形成基于离子凝胶的有机涂层,其中,所有的沉积的涂层的覆层厚度在使所有的施涂的覆层干燥和交联之后处在3至500 $\mu\text{m}$ 的范围内并且沉积2至10个覆层。

30. 根据前述权利要求29所述的方法,其特征在于,所有的沉积的涂层的覆层厚度在使所有的施涂的覆层干燥和交联之后处在5至300 $\mu\text{m}$ 的范围内。

31. 根据前述权利要求30所述的方法,其特征在于,所有的沉积的涂层的覆层厚度在使所有的施涂的覆层干燥和交联之后处在8至100 $\mu\text{m}$ 的范围内。

32. 根据前述权利要求29所述的方法,其特征在于,沉积3至5个覆层。

33. 根据前述权利要求30或31所述的方法,其特征在于,沉积3至5个覆层。

34. 根据前述权利要求1-5、8、9、11、13、15-21、23、25、27和30-32中任一项所述的方法,其特征在于,各有机涂层在0.05至20分钟内在浸渍浴中形成,并且在干燥之后分别具有在1至100 $\mu\text{m}$ 的范围内的干膜厚度。

35. 根据前述权利要求34所述的方法,其特征在于,各有机涂层在干燥之后分别具有在3至60 $\mu\text{m}$ 的范围内的干膜厚度。

36. 根据前述权利要求35所述的方法,其特征在于,各有机涂层在干燥之后分别具有在5至30 $\mu\text{m}$ 的范围内的干膜厚度。

37. 用于根据权利要求1-5、8、9、11、13、15-21、23、25、27、30-32、35和36中任一项所述

的方法中的含水组合物,其分别由至少一种作为稳定化的粘合剂的分散体和胶凝剂的混合物构成,所述分散体具有30至90重量%的固体含量,100至5000mPas的粘度和1.0至1.2g/cm<sup>3</sup>的密度,基于所得混合物的总质量计所述分散体的量为0.01至80.0重量%,基于所得混合物的总质量计所述胶凝剂的量为0.001至20.0重量%,其中,所述含水组合物具有在1至7的范围内的pH-值,以及其中所述至少一种稳定化的分散体选自:非离子稳定化的聚环氧-分散体、非离子稳定化的聚氨酯-分散体和离子稳定化的聚丙烯酸酯-分散体。

38.根据权利要求37所述的含水组合物,其特征在于,其此外含有一个或多个代表,所述代表选自下面的组:

- a) 选自硅烷、硅氧烷、酚醛树脂类或胺的交联剂,其量为0.01g/L至50g/L,
- b) 络合的氟化钛和/或氟化锆,其量为0.01g/L至50g/L,
- c) 一定含量的至少一种消泡剂,和
- d) 至少一种选自以下的添加剂:颜料、杀生物剂、分散助剂、成膜助剂、用于调节pH-值酸性或/和碱性助剂、增稠剂和流平剂。

## 用于涂覆基材的金属表面的方法和根据该方法涂覆的物件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于涂覆表面的方法、相应的涂层以及根据该方法涂覆的物件的用途。为了在尤其是金属的表面上借助于浸渍法产生均匀涂层,存在众多方法。在此优选使用下列技术用于尤其产生主要由有机基质以及有机的和/或无机的附加组分组成的防腐保护涂层。

### 背景技术

[0002] 传统方法基于对所用配制品的流变性能的应用,以实现接合的工件的完整涂层。虽然在浸渍过程之后通过持续旋转有关工件可减少涂覆材料在临界位置的积聚,但是通过该方法不可能实现完全均匀的涂层。附加地,在干燥和/或交联过程中在具有较高涂料含量的位置可出现缺陷如鼓泡和凹坑(Kocher),其损害整个涂层的品质。

[0003] 电泳法通过使用电流避免这些问题,以使均匀涂层在浸渍时沉积。使用该方法在金属工件上成功产生很大程度上均匀的涂层。沉积的涂层在湿状态下显示出与金属基底的特别好的粘附,由此能够在随后的冲洗步骤中处理工件而不使涂层剥离。这导致,工件上的上文提及的难接近的位置免除过量的涂漆溶液,并因此在干燥过程中不会出现缺陷。该技术具有缺点,即除了导致成本提高的所需量的电能和合适的浸渍槽外,还出现了所谓的边缘流失(Kantenfluchten),因为在宏观边缘处不均匀地形成静电场,并且不均匀和可能甚至不完整地涂覆边缘。在构建工件时,还必须避免空腔,因为在这些位置出现与法拉第笼现象可比拟的效应。由于为了沉积所需的电场强度的减小,通过所述方法在工件上的这类区域处不能施涂或仅能施涂极少的涂层(包覆问题),这导致涂层品质的损害。附加地,该技术在电浸涂(ETL)时如例如在阴极浸涂(KTL)时具有以下缺点:相应的浸渍浴与温度管理、供电和电绝缘的所有电气和机械设备、循环设备和包括清除电解涂覆时产生的阳极电解液-酸和具有用于漆料再循环的超过滤的附加设备以及控制设备的建造均是非常复杂的。还由于大的电流强度和能量以及在均衡(Vergleichmäßigung)浴体积中的电气参数时和精确调节所有工艺参数时以及在保养和清洁装置时,该工艺方式需要非常高的技术支出。

[0004] 已知的自泳法基于由对所用基材表面的酸洗侵蚀构成的无电流概念,其中金属离子从表面溶解出,并且乳状液由于在生成的界面上的金属离子浓度而凝结。虽然该方法不具有电解方法在法拉第笼效应方面的上述限制,但在该过程中产生的涂层必须在第一活化步骤之后在复杂的多步浸渍法中固定。此外,所述酸洗侵蚀导致活性区由于金属离子的不可避免的污染,所述金属离子必须从所述区去除。此外,所述方法基于化学沉积过程,其不能自调节并且必要时不能例如在电解方法中那样通过切断电流来中断。由此,在金属基材在活性区内停留较长时间的情况下,形成过高的覆层厚度是不可避免的。

[0005] 在浸渍过程中有效并且经济地形成均匀涂层是长期追求的期望,以由此制备尽可能封闭并且基本上平坦的具有较大厚度的涂层。

[0006] 由文件DE 102014213873 A1已知用于涂覆基材的方法和根据该方法涂覆的物件,在其中用呈分散体或/和悬浮体形式的含水组合物接触并涂覆基材的净化的表面,并且在

使有机涂层干燥之后可在干燥或/和焙烧之前进行用相同类型的或另一种的涂料组合物的涂覆。该方法的重要的特征在于,在用呈分散体或/和悬浮体形式的含水组合物的涂覆之前使基材覆盖有嵌入多价金属阳离子的、胶体的硅酸盐的溶胶或硅烷-或硅酸盐改性的聚合物。

## 发明内容

[0007] 本发明涉及用含水组合物涂覆基材的金属表面的方法,所述含水组合物以下还称为涂料组合物,呈分散体和/或悬浮体的形式,其含有至少一种稳定化的粘合剂和胶凝剂(Gelbildner),并且与在预处理步骤中和/或在接触期间从金属表面溶解出来的阳离子形成基于离子凝胶的涂层,在该方法中涂覆通过如下来进行:

[0008] I. 提供具有净化的金属表面的基材,

[0009] II. 用呈分散体和/或悬浮体形式的第一含水组合物接触并涂覆金属表面,

[0010] III. 任选地冲洗有机涂层,

[0011] IV. 任选地干燥所述有机涂层,和

[0012] V. 在使所有施涂的覆层干燥和交联之前用至少另一种涂料组合物涂覆,其中,稳定化的粘合剂必须满足如下条件,

[0013] a) 含水混合物由去离子水、0.2至2重量%的胶凝剂和5至20重量%的稳定化的粘合剂组成;

[0014] b) 调节到1至7的pH-值;

[0015] c) 将净化的基材浸入根据b)的混合物中在室温下至少1分钟,和

[0016] d) 试验,至少1 $\mu$ m的有机涂层的沉积是否发生,其中,

[0017] e) 在不存在胶凝剂的情况下进行额外的试验,其中制备由去离子水和5至20重量%的待检测的分散体组成的混合物;

[0018] f) 在e)中制备的混合物同样调节到1至7的pH-值,和

[0019] g) 重复在c)和d)中描述的试验。

[0020] 令人惊讶地发现,具有金属表面的基材在用根据本发明选出的稳定化的粘合剂和胶凝剂的含水组合物进行处理时与在接触期间从金属表面溶解出来的阳离子形成基于离子凝胶的涂层并且在基材上沉积的离子凝胶覆层允许另外的从金属表面溶解出来的阳离子的扩散通过,从而使得用另外的根据本发明的涂料组合物的涂覆可在另外的涂覆浴/步骤中进行。

[0021] 优选地选出稳定化的粘合剂,其满足如下条件,

[0022] a) 含水混合物由去离子水、0.3至1重量%的胶凝剂和7至15重量%的稳定化的粘合剂组成;

[0023] b) 借助于无机酸调节到1.5至5的pH-值;

[0024] c) 将净化的基材浸入根据b)的混合物中在室温下2至15分钟,和

[0025] d) 试验,至少2 $\mu$ m的有机涂层的沉积是否发生,其中,

[0026] e) 在不存在胶凝剂的情况下进行额外的试验,其中制备由去离子水和7至15重量%的待检测的分散体组成的混合物;

[0027] f) 在e)中制备的混合物同样借助于无机酸调节到1.5至5的pH-值,和



[0028] g) 重复在c)和d)中描述的试验。

[0029] 所述稳定化的粘合剂特别优选地选自：非离子稳定化的聚环氧-分散体、非离子稳定化的聚氨酯-分散体和离子稳定化的聚丙烯酸酯-分散体。

[0030] 优选地，所述含水组合物含有基于所得混合物的总质量计量为0.01至80.0重量%的稳定化的分散体和基于所得混合物的总质量计量为0.001至20.0重量%的至少一种胶凝剂，其中所述稳定化的分散体的固体含量为20至90重量%、粘度为100至5000 mPas、密度为1.0至1.2 g/cm<sup>3</sup>和pH-值在0.5至10的范围内。

[0031] 特别优选地，所述含水组合物此外含有选自下面的组的一个或多个代表：

[0032] a) 选自硅烷、硅氧烷、酚醛树脂类或胺的交联剂，其量为0.01g/L至50g/L，

[0033] b) 络合的氟化钛和/或氟化锆，其量为0.01g/L至50g/L，

[0034] c) 一定含量的至少一种消泡剂，和

[0035] d) 至少一种选自以下的添加剂：颜料、杀生物剂、分散助剂、成膜助剂、用于调节pH-值的助剂、增稠剂和流平剂。

[0036] 优选地，胶凝剂含有以下组分或由选自以下的组分组成：a) 至少一种多糖，其基于糖原、直链淀粉、支链淀粉、愈创葡聚糖、琼脂、藻胶、藻酸盐、果胶、角叉菜胶、纤维素、甲壳素、壳聚糖、凝结多糖、葡聚糖、果聚糖、胶原、吉兰糖胶、阿拉伯胶、淀粉、黄原胶、黄蓍胶、刺梧桐胶(Karayanen)、刺云实胶(Tarakernmehlen)和葡甘露聚糖；b) 至少一种天然来源的阴离子聚电解质，其基于聚氨基酸、胶原、多肽、木质素，或c) 至少一种合成的阴离子聚电解质，其基于聚氨基酸、聚丙烯酸、聚丙烯酸-共聚物、丙烯酰胺-共聚物、木质素、聚乙烯基磺酸、多聚羧酸、多聚磷酸或聚苯乙烯。

[0037] 特别优选地，所述含水组合物和由此制备的有机涂层含有至少一种阴离子多糖，其选自羧基官能的酯化度在基于醇-和羧基基团的总数计的5至75%的范围内的这类。

[0038] 相当特别优选地，所述含水组合物和由此制备的有机涂层含有至少一种阴离子多糖或至少一种阴离子聚电解质，其选自分子量在500至1000000 g/mol<sup>-1</sup>的范围内的这类。

[0039] 所述含水组合物和由此制备的有机涂层含有至少一种阴离子多糖或至少一种阴离子聚电解质，其选自羧基官能的酰胺化度在1至50%的范围内或羧基官能的环氧化度至最多80%的这类。

[0040] 优选地，所述阴离子聚电解质用粘附基团来改性，所述粘附基团选自由以下化学基团组成的组：多官能的环氧化物、异氰酸酯、伯胺、仲胺、叔胺、季胺、酰胺、酰亚胺、咪唑、甲酰胺、迈克尔反应产物、碳化二亚胺、卡宾、环状卡宾、环碳酸酯、多官能的羧酸、氨基酸、核酸、甲基丙烯酰胺、聚丙烯酸、聚丙烯酸衍生物、聚乙烯醇、多酚、带有至少一个烷基和/或芳基的多元醇、己内酰胺、磷酸、磷酸酯、环氧酯(Epoxidestern)、磺酸、磺酸酯、乙烯基磺酸、乙烯基膦酸、儿茶酚、硅烷以及由其形成的硅烷醇和/或硅氧烷、三嗪、噻唑、噻吩、二噻吩、缩醛、半缩醛、醌、饱和脂肪酸、不饱和脂肪酸、醇酸树脂、酯、聚酯、醚、二醇、环状醚、冠醚、酸酐以及乙酰丙酮和β-二酮基、羰基和羟基。

[0041] 特别优选地，所述含水组合物和由此制备的有机涂层具有一定含量的至少一种用于金属阳离子的络合剂或改性为络合金属阳离子的聚合物。

[0042] 相当特别优选地，所述含水组合物和由此制备的有机涂层具有一定含量的至少一种络合剂，该络合剂选自基于马来酸、阿仑膦酸、衣康酸、柠康酸或中康酸或这些羧酸的酸

酐或半酯的这类。

[0043] 所述含水组合物和由此制备的有机涂层含有至少一种类型的阳离子,其选自基于起阳离子作用的盐的这类,所述盐选自三聚氰胺盐、亚硝基盐、氧鎓盐、铵盐、带有季氮阳离子的盐、铵衍生物的盐和Ag、Al、Ba、Ca、Co、Cu、Fe、In、Mg、Mn、Mo、Ni、Pb、Sn、Ta、Ti、V、W、Zn或/和Zr的金属盐。

[0044] 优选地,所述含水组合物含有选自硅烷、硅氧烷、酚醛树脂类或胺的交联剂,其量为0.01g/L至50g/L。

[0045] 特别优选地,所述含水组合物含有量为0.01g/L至50g/L的络合的氟化钛和/或氟化锆。

[0046] 特别优选地,所述含水组合物含有量为0.1g/L至30g/L的络合的氟化钛和/或氟化锆。

[0047] 所述含水组合物具有一定量的至少一种消泡剂。

[0048] 所述含水组合物此外可含有至少一种添加剂,其选自:颜料、杀生物剂、分散助剂、成膜助剂、用于调节pH-值的助剂、增稠剂和流平剂。

[0049] 优选地,在工艺步骤II中用所述含水组合物接触和涂覆金属表面之前,净化、酸洗或预处理该金属表面。

[0050] 优选地,在根据本发明的方法中,所述含水组合物中的每一种形成基于离子凝胶的涂层,其中,所有的沉积的涂层的覆层厚度在使所有的施涂的覆层干燥和交联之后处在3至500 $\mu\text{m}$ 、优选地5至300 $\mu\text{m}$ 并且特别优选地8至100 $\mu\text{m}$ 的范围内并且沉积2至10,优选地3至5个覆层。

[0051] 各有机涂层在0.05至20分钟内在浸渍浴中形成,并且在干燥之后分别具有在1至100 $\mu\text{m}$ 、优选地3至60 $\mu\text{m}$ 并且特别优选地5至30 $\mu\text{m}$ 的范围内的干膜厚度。

[0052] 本发明还涉及用于根据本发明的方法中的含水组合物,其分别由至少一种稳定化的分散体和胶凝剂的混合物构成,所述分散体具有30至90重量%的固体含量,100至5000 mPas的粘度和1.0至1.2 g/cm<sup>3</sup>的密度,基于所得混合物的总质量计所述分散体的量为0.01至80.0重量%,基于所得混合物的总质量计所述胶凝剂的量为0.001至20.0重量%,其中,所述含水组合物具有在1至7的范围内的pH-值。

[0053] 优选地,所述含水组合物此外含有一个或多个代表,所述代表选自下面的组:

[0054] a) 选自硅烷、硅氧烷、酚醛树脂类或胺的交联剂,其量为0.01g/L至50g/L,

[0055] b) 络合的氟化钛和/或氟化锆,其量为0.01g/L至50g/L,

[0056] c) 一定含量的至少一种消泡剂,和

[0057] d) 至少一种选自以下的添加剂:颜料、杀生物剂、分散助剂、成膜助剂、用于调节pH-值的助剂、增稠剂和流平剂。

[0058] 根据本发明的涂层可优选地用于涂覆的基材,所述基材作为线材、金属纱网、带材、板材、型材、衬里、机动车或飞机的部件、家用电器元件、建筑业中的元件、框架、防护栏元件、加热器元件或围栏元件、复杂几何结构的模制品或小零件如例如螺钉、螺母、凸缘或弹簧。特别优选地将所述涂层用于汽车工程、建筑业中、用于设备制造、家用电器或用于加热设备制造中。根据本发明的方法的用途特别优选地用于涂覆在用电泳浸涂涂料进行涂覆时有问题的基材。

## 具体实施方式

[0059] 下面借助实施例更详细描述本发明,而不应由此限制根据本发明的权利要求1的一般教导。

### [0060] 实施例

[0061] 首先一般地描述所使用的材料和方法的实施。

#### [0062] A. 基材:

[0063] 1: 电解镀锌钢板,其具有5 $\mu$ m的锌覆层覆盖物,板厚度0.81 mm,

[0064] 2: 冷轧钢,板厚度约0.8 mm,

[0065] 3: 质量等级AC 170的铝合金,板厚度约1.0 mm。

#### [0066] B. 碱洗:

[0067] 1: 在城市用水中配制Chemetall GmbH的30 g/L Gardoclean® S 5176和4 g/L Gardobond® Additiv H 7406。在60°C下在喷射浴中净化板180 s并且接下来用城市用水在浸渍浴中冲洗120s并且用去离子水在浸渍浴中冲洗120s。

#### [0068] C. 预处理:

[0069] 1: 基于磷酸锌的预处理 (Chemetall GmbH公司的Gardobond 26S)

[0070] 2: 基于硅烷的预处理 (Chemetall GmbH公司的Oxsilan 9810/2)

[0071] 用根据本发明的配制品涂覆表面以用于形成有机涂层:

[0072] 所有混合物借助浸渍浴在室温下在5分钟之内应用于各自的基材上。

#### [0073] D. 配制品的成分

[0074] 在下面的表格中的所有的数据表示以各组分的供应形式的按百分比计算的重量份额。所含的去离子水的按百分比计算的份额对应来自在表格中给出的含量的总和与100重量百分比的差。

[0075] a) 使用的粘合剂 (聚合物-分散体/悬浮体)

[0076] 1: 分散体A

[0077] 非离子稳定化的聚环氧-分散体,其具有45-49%的固体含量,5.0-6.0的pH-值,1000-2000 mPas的粘度、2300-2800的环氧-当量和1.1 g/cm<sup>3</sup>的密度。

[0078] 2: 分散体B

[0079] 非离子稳定化的聚氨酯-分散体,其具有30%的固体含量,3.0-6.0的pH-值,300-2000 mPas的粘度和1.1 g/cm<sup>3</sup>的密度。

[0080] 3: 分散体C

[0081] 离子稳定化的聚丙烯酸酯-分散体,其具有50%的固体含量,7.5-8.5的pH-值,200 mPas的粘度,1.05 g/cm<sup>3</sup>的密度。

[0082] b) 使用的胶凝剂

[0083] 1: 胶凝剂A

[0084] 使用具有大约70000 g/mol的分子量、11%的酰胺化度、10%的酯化度、0%的环氧化度、88%的半乳糖醛酸含量的多糖和具有大约70000 g/mol的分子量、0%的酰胺化度、38%的酯化度、0%的环氧化度、85%的半乳糖醛酸含量的多糖的1:1混合物作为胶凝剂。为了制备配制品,使用2%的该多糖水溶液。

[0085] 2: 胶凝剂B

[0086] 使用具有大约70000 g/mol的分子量、0%的酰胺化度、15%的酯化度、0%的环氧化度、85%的半乳糖醛酸含量的多糖作为胶凝剂。为了制备配制品,使用2%的该多糖的水溶液。

[0087] c) 颜料

[0088] 1:基于分散树脂的气黑-RCC-颜料糊,其用于含水的涂覆体系,pH-值在酸性范围内,颜料含量为4%,填料含量为50%,分散添加剂的含量为10%,其中所得的固体含量为约60%

[0089] 2:基于二氧化钛-金红石的微粉化的白色颜料,其无机和有机涂覆

[0090] 3:氧化铁红,遮盖性的,呈含水分散体,染料索引颜料红101/77 491,pH-值为7-10和密度为1.7至1.9 g/cm<sup>3</sup>

[0091] 4:Cu-酞菁, $\alpha$ ,呈含水的分散体,染料索引为颜料蓝15:2/74 160,pH-值为7-10和密度为1.1至1.3

[0092] 5:喹啉酮黄 (Chinophthalongelb),良好流动的糊,染料索引为颜料黄138/56 300,pH值为7-10和密度为1.3-1.4

[0093] d) 添加剂

[0094] 1:如果使用经预处理(参见点II)的基材,则不使用含氟化物的预处理水溶液。优选地用于在铝基材上的沉积。

[0095] 2:磷酸作为水溶液(20%)。

[0096] 3:消泡剂,基于天然油、乳化剂,和以水中的供应形式的含量为1重量%。表格中的数据基于每升配制品的溶液的量。

[0097] 如果必须调整配制品的pH-值或形成泡沫,则优选使用添加剂。

[0098] 示例性使用的配制品的概述

[0099]

序号	粘合剂			胶凝剂		颜料					pH
	1	2	3	1	2	1	2	3	4	5	
1	43.0			25.0		7.0					5.0
2		67.0		25.0		7.0					5.5
3			40.0	25.0		7.0					6.5
4	43.0				25.0	7.0					4.0
5		67.0			25.0	7.0					4.5
6			40.0		25.0	7.0					5.5
7	14.3	22.3	13.3	25.0		7.0					5.5
8	14.3	22.3	13.3		25.0	7.0					4.5
9	43.0			25.0			5.0				5.5
10		67.0		25.0			5.0				6.0
11			40.0	25.0			5.0				6.5
12	43.0				25.0		5.0				5.0
13		67.0			25.0		5.0				5.5
14			40.0		25.0		5.0				6.0
15	14.3	22.3	13.3	25.0			5.0				6.0
16	14.3	22.3	13.3		25.0		5.0				6.0

[0100]

序号	粘合剂			胶凝剂		颜料					pH
	1	2	3	1	2	1	2	3	4	5	
17	43.0			25.0				1.0			5.2
18		67.0		25.0				1.0			5.7
19			40.0	25.0				1.0			6.7
20	43.0				25.0			1.0			4.2
21		67.0			25.0			1.0			4.7
22			40.0		25.0			1.0			5.7
23	14.3	22.3	13.3	25.0				1.0			5.7
24	14.3	22.3	13.3		25.0			1.0			4.7
25	43.0			25.0					2.0		5.2
26		67.0		25.0					2.0		5.7
27			40.0	25.0					2.0		6.7
28	43.0				25.0				2.0		4.2
29		67.0			25.0				2.0		4.7
30			40.0		25.0				2.0		5.7
31	14.3	22.3	13.3	25.0					2.0		5.7
32	14.3	22.3	13.3		25.0				2.0		4.7
33	43.0			25.0						3.0	5.2
34		67.0		25.0						3.0	5.7
35			40.0	25.0						3.0	6.7
36	43.0				25.0					3.0	4.2
37		67.0			25.0					3.0	4.7
38			40.0		25.0					3.0	5.7
39	14.3	22.3	13.3	25.0						3.0	5.7
40	14.3	22.3	13.3		25.0					3.0	4.7

[0101] 表1:根据本发明的涂层和涂覆顺序的配制品实施例

[0102] E:冲洗有机涂层:

[0103] 在有机涂覆之后的冲洗用于去除配制品的未粘附的部分和配制品的积聚物并且尽可能接近现实地进行该方法过程,如对于工业上的应用而言常见的那样。

[0104] F:使涂层干燥和交联:

[0105] 干燥或干燥以成膜,其中,成膜在本发明的意义中还理解成涂层尤其是有机的聚合物部分的焙烧或交联:

[0106] 1:在200°C下20分钟

[0107] 涂覆顺序的实施例

[0108] 在此应不受限于这些实施例将在基材2上的下列的涂覆顺序示例性列举:

- [0109] 实施例1
- [0110] 步骤I
- [0111] 使用序号9配制品的步骤II 120s (15 $\mu$ m干膜厚度)
- [0112] 步骤III 15s
- [0113] 使用序号1配制品的步骤II 60s (5 $\mu$ m干膜厚度)
- [0114] 步骤III 15s
- [0115] 使用序号10配制品的步骤II 80s (10 $\mu$ m干膜厚度)
- [0116] 步骤III 15s
- [0117] 使用序号4配制品的步骤II 60s (5 $\mu$ m干膜厚度)
- [0118] 步骤III 15s
- [0119] 使用序号11配制品的步骤II 60s (5 $\mu$ m干膜厚度)
- [0120] 步骤III 15s
- [0121] 在170 $^{\circ}$ C下使涂层干燥和成膜10分钟。在不同的覆层中使用三个示例性使用的粘合剂的情况下获得通过颜料添加物视觉上可清楚区分的、五个覆层的涂层。
- [0122] 实施例2
- [0123] 步骤I
- [0124] 使用序号15配制品的步骤II 180s (20 $\mu$ m干膜厚度)
- [0125] 步骤III 15s
- [0126] 使用序号7配制品的步骤II 60s (20 $\mu$ m干膜厚度)
- [0127] 步骤III 15s
- [0128] 使用序号16配制品的步骤II 80s (20 $\mu$ m干膜厚度)
- [0129] 步骤III 15s
- [0130] 在170 $^{\circ}$ C下使涂层干燥和成膜10分钟。获得通过颜料添加物视觉上可清楚区分的、三个覆层的涂层。
- [0131] 实施例3
- [0132] 步骤I
- [0133] 使用序号3配制品的步骤II 180s (20 $\mu$ m干膜厚度)
- [0134] 步骤III 15s
- [0135] 使用序号11配制品的步骤II 60s (20 $\mu$ m干膜厚度)
- [0136] 步骤III 15s
- [0137] 使用序号3配制品的步骤II 80s (20 $\mu$ m干膜厚度)
- [0138] 步骤III 15s
- [0139] 在170 $^{\circ}$ C下使涂层干燥和成膜10分钟。获得通过颜料添加物视觉上可清楚区分的、三个覆层的约60 $\mu$ m的涂层。