



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105008463 B

(45)授权公告日 2017.12.12

(21)申请号 201480005007.0

T·斯蒂姆菲林 P·凯尔

(22)申请日 2014.01.17

H·泰尔

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105008463 A

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

(43)申请公布日 2015.10.28

代理人 张双双 刘金辉

(30)优先权数据
13151655.1 2013.01.17 EP
61/753,455 2013.01.17 US

(51)Int.Cl.
C09D 5/00(2006.01)
C09D 5/08(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.07.16

(56)对比文件
CN 102634835 A,2012.08.15,
CN 102432778 A,2012.05.02,
US 6815489 B1,2004.11.09,
US 2011190436 A1,2011.08.04,
R.G.Buchheit et al..“Active corrosion
protection and corrosion sensing in
chromate-free organic coatings”.《Progress
in Organic Coating》.2003,第47卷第174-182
页.

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/050938 2014.01.17

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/111539 DE 2014.07.24

(73)专利权人 巴斯夫涂料有限公司
地址 德国明斯特
专利权人 布莱兹巴斯卡尔大学

审查员 李文倩

(72)发明人 H·欣策-布鲁宁 F·勒鲁

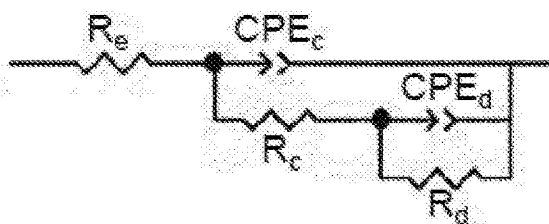
权利要求书3页 说明书17页 附图2页

(54)发明名称

生产防腐涂层的方法

(57)摘要

本发明涉及一种生产防腐涂层的方法,其中:(1)将包含如下组分的防腐底涂剂直接施加至金属基材上:(A)至少一种有机树脂作为基料,和(B)至少一种包含有机阴离子的合成层状双氢氧化物,和(2)由步骤(1)中所施加的防腐底涂剂形成聚合物膜,所述方法的特征在于所述至少一种合成层状双氢氧化物(B)包含至少一种 α -氨基酸的有机阴离子。此外,本发明还涉及根据本发明方法涂覆的经涂覆金属基材。最后但同样重要地,本发明涉及本发明方法所用的防腐底涂剂在改善金属基材的耐腐蚀性中的用途。



1. 生产防腐涂层的方法,其中:

(1) 将包含如下组分的防腐底漆直接施加至金属基材上:

(A) 至少一种有机聚合物作为基料,其中所述聚合物为聚加成树脂、缩聚树脂和/或加聚树脂,和

(B) 至少一种包含有机阴离子的合成层状双氢氧化物,和

(2) 由步骤(1)中所施加的防腐底漆形成聚合物膜,

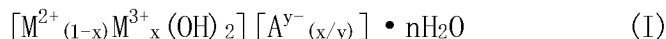
所述方法的特征在于所述至少一种合成层状双氢氧化物(B)包含至少一种 α -氨基酸的有机阴离子。

2. 根据权利要求1的方法,其特征在于所述防腐底漆包含至少一种聚乙烯醇缩丁醛树脂和/或环氧树脂作为有机聚合物(A)。

3. 根据权利要求2的方法,其特征在于所述防腐底漆包含至少一种环氧树脂作为有机聚合物(A)和至少一种多胺作为交联剂。

4. 根据权利要求1-3中任一项的方法,其特征在于所述防腐底漆为双组分体系。

5. 根据权利要求1-3中任一项的方法,其特征在于所述包含有机阴离子的至少一种合成层状双氢氧化物(B)具有通式(I):



其中 M^{2+} 表示二价金属阳离子, M^{3+} 表示三价金属阳离子,且 A^{y-} 表示平均价态为y的阴离子;所述阴离子至少按比例地包含至少一种 α -氨基酸的有机阴离子,x具有0.05-0.5的值且n具有0-10的值。

6. 根据权利要求5的方法,其特征在于:

二价金属阳离子 M^{2+} 选自 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Sr^{2+} 及其混合物,

三价金属阳离子 M^{3+} 选自 Al^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Ni^{3+} 、 Co^{3+} 、 Mn^{3+} 、 V^{3+} 、 Ce^{3+} 、 La^{3+} 及其混合物,x具有0.05-0.5的值,且

n具有0-10的值。

7. 根据权利要求6的方法,其特征在于二价金属阳离子 M^{2+} 选自 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 及其混合物。

8. 根据权利要求6的方法,其特征在于二价金属阳离子 M^{2+} 选自 Zn^{2+} 和/或 Mg^{2+} 。

9. 根据权利要求6的方法,其特征在于二价金属阳离子 M^{2+} 为 Zn^{2+} 。

10. 根据权利要求6的方法,其特征在于三价金属阳离子 M^{3+} 选自 Al^{3+} 、 Bi^{3+} 和/或 Fe^{3+} 。

11. 根据权利要求6的方法,其特征在于三价金属阳离子 M^{3+} 为 Al^{3+} 。

12. 根据权利要求6的方法,其特征在于x具有0.15-0.4的值。

13. 根据权利要求6的方法,其特征在于x具有0.25-0.35的值。

14. 根据权利要求1-3中任一项的方法,其特征在于所述至少一种 α -氨基酸的有机阴离子选自丙氨酸、精氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸、半胱氨酸、胱氨酸、谷氨酰胺、谷氨酸、组氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、赖氨酸、蛋氨酸、苯基丙氨酸、脯氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸、缬氨酸、硒代半胱氨酸、吡咯赖氨酸和硒代蛋氨酸的有机阴离子。

15. 根据权利要求6-13中任一项的方法,其特征在于所述至少一种 α -氨基酸的有机阴离子选自丙氨酸、精氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸、半胱氨酸、胱氨酸、谷氨酰胺、谷氨酸、组氨

酸、异亮氨酸、亮氨酸、赖氨酸、蛋氨酸、苯基丙氨酸、脯氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸、缬氨酸、硒代半胱氨酸、吡咯赖氨酸和硒代蛋氨酸的有机阴离子。

16. 根据权利要求1-3中任一项的方法,其特征在於所述至少一种 α -氨基酸的有机阴离子选自如下 α -氨基酸的阴离子,其除一个氨基和设置在相对于其的 α 位的羧酸基团之外,额外包含其他氨基、其他羧酸基团、羟基、巯基、二硫化物基团和/或不饱和环状基团。

17. 根据权利要求6-13中任一项的方法,其特征在於所述至少一种 α -氨基酸的有机阴离子选自如下 α -氨基酸的阴离子,其除一个氨基和设置在相对于其的 α 位的羧酸基团之外,额外包含其他氨基、其他羧酸基团、羟基、巯基、二硫化物基团和/或不饱和环状基团。

18. 根据权利要求1-3中任一项的方法,其特征在於所述至少一种 α -氨基酸的有机阴离子选自精氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸、半胱氨酸、胱氨酸、谷氨酰胺、谷氨酸、组氨酸、赖氨酸、蛋氨酸、苯基丙氨酸、脯氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸和酪氨酸的有机阴离子。

19. 根据权利要求6-13中任一项的方法,其特征在於所述至少一种 α -氨基酸的有机阴离子选自精氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸、半胱氨酸、胱氨酸、谷氨酰胺、谷氨酸、组氨酸、赖氨酸、蛋氨酸、苯基丙氨酸、脯氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸和酪氨酸的有机阴离子。

20. 根据权利要求18的方法,其特征在於所述至少一种 α -氨基酸的有机阴离子选自半胱氨酸、胱氨酸和苯基丙氨酸。

21. 根据权利要求19的方法,其特征在於所述至少一种 α -氨基酸的有机阴离子选自半胱氨酸、胱氨酸和苯基丙氨酸。

22. 根据权利要求1-3中任一项的方法,其特征在於所述至少一种包含有机阴离子的合成层状双氢氧化物(B)通过直接共沉淀或阴离子交换反应制备。

23. 根据权利要求20或21的方法,其特征在於所述至少一种包含有机阴离子的合成层状双氢氧化物(B)通过直接共沉淀或阴离子交换反应制备。

24. 根据权利要求1-3中任一项的方法,其特征在於所述至少一种包含有机阴离子的合成层状双氢氧化物(B)的比例为2-15重量%,基于所述防腐底漆的总量。

25. 根据权利要求23的方法,其特征在於所述至少一种包含有机阴离子的合成层状双氢氧化物(B)的比例为2-15重量%,基于所述防腐底漆的总量。

26. 根据权利要求1-3中任一项的方法,其特征在於在形成聚合物膜(2)之后,

(3) 施加至少一种其他涂料,和

(4) 由在步骤(3)中施加的其他涂料形成聚合物膜以形成多道涂层。

27. 根据权利要求25的方法,其特征在於在形成聚合物膜(2)之后,

(3) 施加至少一种其他涂料,和

(4) 由在步骤(3)中施加的其他涂料形成聚合物膜以形成多道涂层。

28. 根据权利要求1-3中任一项的方法,其特征在於所述金属基材选自铝,铝合金,非合金钢和合金钢。

29. 根据权利要求27的方法,其特征在於所述金属基材选自铝,铝合金,非合金钢和合金钢。

30. 根据权利要求29的方法,其特征在於所述铝合金为铝-铜合金。

31. 通过根据权利要求1-30中任一项的方法涂覆的经涂覆金属基材。

32. 包含如下组分的防腐底漆在改善金属基材的耐腐蚀性中的用途:

- (A) 至少一种有机树脂作为基料,和
- (B) 至少一种包含有机阴离子的合成层状双氢氧化物,
- 其中所述至少一种合成层状双氢氧化物 (B) 包含至少一种 α -氨基酸的有机阴离子。

生产防腐涂层的方法

[0001] 本发明涉及一种生产防腐涂层的方法,其中将包含有机聚合物作为基料和含有机阴离子的合成层状双氢氧化物的防腐底漆直接施加至金属基材上,随后由所施加的防腐底漆形成聚合物膜。本发明进一步涉及一种通过所述方法涂覆的经涂覆金属基材。本发明同样涉及所述防腐底漆在改善金属基材的耐腐蚀性中的用途。

现有技术

[0002] 金属材料的腐蚀是一个现在仍未令人满意地解决的问题。由于腐蚀(其通常意指金属材料与其大气环境,更特别地为氧和水的电化学反应),材料发生显著变化。腐蚀破坏导致金属组件功能的损害,最终需要修理或更换该组件。因此,腐蚀和腐蚀防护的相应经济重要性是高度相关的。

[0003] 正是出于这些原因,腐蚀控制在几乎所有的金属工业领域(实例为机械工程和设备、汽车工业(交通工具制造)、航空和航天工业、造船工业、电气工业、精密机械工业)中极为重要,然而尤其在汽车和航空工业领域中极为重要。尤其是在后面所述的领域中,非常广泛地使用金属基材作为暴露于大气条件下,在一些情况下暴露于极端大气条件下的组件。

[0004] 在交通工具涂装和航空工业中,通常对金属基材实施昂贵且复杂的多道涂覆程序。为了能满足交通工具制造和航空工业的严格要求(包括例如有效的腐蚀控制),这是必需的。

[0005] 作为金属基材预处理的一部分,通常首先形成转化型涂层,从而进行保护以免腐蚀。实例包括钢基材的磷酸盐化或铝基材或铝合金的铬酸盐化,实例为特种铝-铜合金如AA2024-T3合金。后者由于其极好的加工性能、其低密度以及同时对物理应力的耐受性而主要用于航空工业中。然而,同时所述材料倾向于发生有害的丝状腐蚀,此时通常在与高大气湿度有关的基材涂层物理破坏之后,腐蚀在基材涂层下方以丝状形式扩展并使金属基材发生丝状腐蚀破坏。因此,有效的腐蚀控制是重要的。

[0006] 在预处理且形成合适的转化型涂层之后,原则上形成提供腐蚀防护的底漆涂层。该底漆涂层基于有机聚合物基体且可进一步包含下文稍后所述的防腐颜料。就汽车工业而言,该底漆涂层通常由电沉积涂层,更特别地由阴极电涂层构成。在飞机工业中,通常使用特种环氧树脂基底漆。在汽车涂装领域中,然后通常形成二道底漆涂层,其作用例如为补偿基材中仍存在的任何不平坦性且保护阴极电涂层免受石片破坏。最后,在最后步骤中施加面漆,特别是在汽车涂装的情况下,该面漆由两个单独施加的涂层(底涂层和清漆涂层)构成。

[0007] 一种有效的金属基材腐蚀防护且现在仍在使用的形式是使用铬酸盐。铬酸盐例如用于形成转化型涂层以作为金属基材表面预处理的一部分(铬酸盐化)。同样地,通常将铬酸盐作为防腐颜料直接用于基于有机聚合物树脂的防腐底漆中。因此,这些底漆为除作为基料的已知成膜组分如有机树脂之外,还进一步包含呈铬酸盐形式的特定铬酸化物(例如铬酸钡、铬酸锌、铬酸锶)的涂料或漆。

[0008] 在通过侵蚀金属表面(例如铝)且因此成比例地将所述铬酸盐还原以形成例如三

价铬而形成转化型涂层中,以及在形成混合铝(III)/铬(III)/铬(VI)氧化物水合物的低溶解性钝化涂层中,铬酸盐的腐蚀控制效果已为人所知很长时间了。

[0009] 然而,铬酸盐的高毒性和致癌作用带来了问题以及对人和环境造成相关负担。因此,在交通工具工业中避免使用铬酸盐但同时保持合适的腐蚀防护是相应工业部门长久以来迫切需要的。

[0010] 避免使用铬酸盐但同时保持合适的腐蚀防护的一种可能方法的实例是使用各种过渡金属的含氧阴离子(和/或其盐),例如 MoO_4^{2-} 、 MnO_4^- 和 VO_3^- 。还已知的是使用镧系阳离子或不同的有机物质,如苯并三唑类、乙二胺四乙酸(EDTA)、喹啉衍生物或磷酸盐衍生物。潜在的作用机理是复杂的,即使现在仍未完全理解。其范围为从在腐蚀金属表面上形成钝化氧化物/氢氧化物涂层到特定金属阳离子(例如Cu(II))的络合以及特定腐蚀形式的相关抑制(实例为铝-铜合金的丝状腐蚀)。

[0011] 另一种方法是使用所谓的纳米容器(nanocontainer)材料和/或层状结构材料,如有机环糊精,或无机材料如沸石、氧化铝纳米管和绿土。还使用水滑石组分和层状双氢氧化物材料。后者与相应的缩写“LDH”一起通常参见一般技术文献。在文献中,它们通常由理想化的通式 $[\text{M}_2^{2+}{}_{(1-x)}\text{M}_3^{3+}{}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}^{y-}{}_{(x/y)}\text{nH}_2\text{O}]$ 或类似的经验式描述。在这些式中, M_2 表示二价金属阳离子, M_3 表示三价金属阳离子,且A表示价态为x的阴离子。在天然存在的LDH的情况下,这些通常为无机阴离子,如碳酸根、氯离子、硝酸根、氢氧根和/或溴离子。更特别地,在下文稍后所述的合成LDH中也可存在各种其他有机和无机阴离子。上文通式也表示了所存在的结晶水。在水滑石的情况下,所述二价阳离子为 Mg^{2+} ,所述三价阳离子为 Al^{3+} ,且所述阴离子为碳酸根,但后者可至少成比例地被氢氧根离子或其他有机和无机阴离子代替。在合成水滑石的情况下尤其如此。因此,水滑石可视为公知的LDH层结构的特殊形式。水滑石和LDH具有类似于水镁石($\text{Mg}(\text{OH})_2$)的层状结构,其中在由于按比例存在三价金属阳离子而带正电荷的每对金属氢氧化物层之间存在具有插层阴离子的带负电荷的层,该层通常进一步含有结晶水。因此,所述体系为具有交替正电荷和负电荷的层的体系,由此借助相应的离子相互作用形成层结构体。在上文所示的式中,LDH层结构体由相应的括号表示。

[0012] 在两个相邻的金属氢氧化物层之间,可借助非共价、离子和/或极性相互作用插层各种试剂,其实例为上文所述的防腐剂。例如,在水滑石和LDH的情况下,呈阴离子形式的防腐剂插层至阴离子层。将它们直接掺入基于聚合物基料的相应涂料(例如底漆)中,因此有助于腐蚀控制。在这种情况下,它们支撑提供腐蚀防护的转化型涂层。还尝试完全代替转化型涂层,此时将相应的底漆直接施加至金属上。借助这种方式,涂覆程序变得不那么复杂,因此更具成本效益。

[0013] WO 03/102085描述了包含可交换阴离子的合成水滑石组分和层状双氢氧化物(LDH)及其在改善在铝表面上的腐蚀控制为目的的涂料中的用途。此处,所述层状双氢氧化物由上文较早时所述的理想化通式 $[\text{M}_2^{2+}{}_{(1-x)}\text{M}_3^{3+}{}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}^{x-}\text{nH}_2\text{O}]$ 描述。优选的金属阳离子为水滑石阳离子镁(II)和铝(III)。所述的阴离子例如为硝酸根、碳酸根或钼酸根,以及含铬阴离子,即铬酸根和重铬酸根,其中有毒且致癌的铬酸根显示出最佳的腐蚀控制。

[0014] 其他水滑石组分和LDH及其作为防腐剂在基于有机聚合物基料的涂料中的用途描述于例如EP 0282619A1、WO 2005/003408A2或ECS Transactions, 24(1) 67-76(2010)中。在这些情况下,除已描述的无机阴离子之外,还使用有机阴离子,例如水杨酸根、草酸根、DMTD

(2,4-二巯基-1,3,4-噻二唑)及其衍生物、可由EDTA获得的阴离子或苯并三唑根(benzotriazolate)。

[0015] 尽管存在上述方法,迄今为止腐蚀问题仍未令人满意地解决。其结果是即使现在仍必须使用广泛用作防腐剂的含铬化合物以确保合适的腐蚀控制。

[0016] 科学出版物Applied Clay Science (2012), 55, 88-93, Journal of Solid State Chemistry (2012), 185, 150-155和Journal of Material Science (2008), 42 (2), 434-439描述了包含各种氨基酸作为阴离子的LDH。潜在应用领域显示为废水处理或生物医药中的分析方法。未描述用于金属的涂料组合物中的含有氨基酸的LDH的腐蚀控制应用。

[0017] 本发明所要解决的问题

[0018] 尽管许多方法能在金属基材上形成具有合适防腐控制效果且同时避免含铬防腐剂的涂层,然而所存在的问题迄今为止仍未令人满意地解决。其结果是含铬防腐剂继续在金属基材上的形成腐蚀控制涂层中起决定性作用。例如当试图省略相应的转化型涂层并将所述底漆直接施加至金属基材从而由此使涂覆操作更具有成本效益且耗时更少时,看来极难获得合适的腐蚀控制。

[0019] 因此,本发明所要解决的问题是确保在金属基材上的有效腐蚀控制,同时不使用含铬防腐剂。此外,目的在于所涉及的涂覆操作应极其简单。因此,所得涂层应尽可能少地基于大量不同的单一涂层。此外,可省去相应的转化型涂层,同时仍获得优异的腐蚀控制。借助该种方式,在腐蚀控制具有挑战性的汽车工业(交通工具制造)和航空工业的领域中,应更特别地可兼具有效腐蚀控制的优点和经济上有利的涂覆操作。

[0020] 本发明所提供的解决方案

[0021] 根据本发明,可借助一种生产防腐涂层的方法来解决所述问题,其中:

[0022] (1) 将包含如下组分防腐底漆直接施加至金属基材上:

[0023] (A) 至少一种有机聚合物作为基料,和

[0024] (B) 至少一种包含有机阴离子的合成层状双氢氧化物,和

[0025] (2) 由步骤(1)中施加的防腐底漆形成聚合物膜,

[0026] 所述方法的特征在于所述至少一种合成层状双氢氧化物(B)包含至少一种 α -氨基酸的有机阴离子。

[0027] 本发明进一步提供了一种通过所述方法涂覆的经涂覆金属基材。

[0028] 本发明同样涉及防腐底漆以及因此存在于其中的包含有机阴离子的合成LDH在改善金属基材的耐腐蚀性中的用途。

[0029] 本发明方法确保在金属基材上的优异腐蚀控制,且还允许省略含铬防腐剂。同时可省略转化型涂层,且仍获得优异的腐蚀控制。因此兼具有效腐蚀控制的优点和经济上有利的涂覆操作。因此,所述方法可用于就腐蚀控制而言苛刻的汽车工业(交通工具制造)和航空工业领域中。

[0030] 发明详述

[0031] 本发明方法中所用的防腐底漆包含作为基料的如下文稍后所述的至少一种有机聚合物(A)。正如已知的那样,术语“基料”用于涂料中导致成膜的有机化合物。其构成涂料的非挥发分,不包括颜料和填料。因此,在施加至基材上之后,由所述防腐底漆形成聚合物膜,从而使得所形成的涂膜基于有机聚合物基体。

[0032] 本发明方法中所用的防腐底漆例如可物理固化、热固化或光化固化。为此,此时其包含作为基料的如下文稍后所述的至少一种有机聚合物(A),其例如可物理固化、热固化或光化辐射固化。所述防腐底漆优选可物理固化或热固化。当可热固化时,例如所述防腐底漆可为自交联性和/或外交联性的。优选为外交联性的。所用的防腐底漆也可热固化和光化固化。这意指例如有机聚合物(A)可热固化和光化固化。在这种情况下,当然也可同时或相继使用所述两种固化方法—即双重固化。

[0033] 就本发明而言,“可物理固化”或术语“物理固化”是指通过从聚合物溶液或聚合物分散体中损失溶剂而成膜。

[0034] 就本发明而言,“可热固化”或术语“热固化”是指通过反应性官能团的化学反应引发涂料层的交联(形成涂膜),其中该化学反应的能量活化可通过热能进行。就此而言,可使彼此互补的不同官能团彼此反应(互补官能团),和/或成膜基于自反应性基团的反应,换言之与其自身类型的基团彼此反应的官能团。合适的互补反应性官能团和自反应性官能团的实例由例如德国专利申请DE 19930665A1第7页第28行至第9页第24行已知。

[0035] 该交联可为自交联和/或外交联。例如,当所述互补反应性官能团已存在于用作基料的有机聚合物(A)中时,所述体系为自交联性的。例如,如果包含特定官能团的有机聚合物(A)与下文稍后所述的交联剂反应,则存在外交联,此时所述交联剂包含与存在于所用有机聚合物(A)中的反应性官能团互补的反应性官能团。

[0036] 作为基料的有机聚合物(A)也可具有自交联性官能团和外交联性官能团二者,然后与交联剂组合。

[0037] 就本发明而言,“可光化固化”或术语“光化固化”是指可在施加光化辐射时固化这一事实,其中所述辐射为电磁辐射如近红外(NIR)和UV辐射,更特别地为UV辐射,以及用于固化的粒子辐射如电子束。UV辐射固化通常由自由基或阳离子光引发剂引发。典型的可光化固化的官能团为碳-碳双键,此时通常使用自由基光引发剂。含环氧基的体系也可光化固化,此时固化通常由阳离子光引发剂引发,由此活化的环氧基可与用于含环氧基的体系的典型交联剂反应,这也将在下文稍后描述。因此,光化固化同样基于化学交联,其中该化学反应的能量活化借助光化辐射进行。

[0038] 用作本发明方法的一部分的防腐底漆的第一成分为作为基料的至少一种有机聚合物(A)。正如已知的那样,有机聚合物为不同尺寸的分子的混合物,这些分子的区别之处在于相同或不同的有机单体单元(呈经反应的有机单体形式)的序列。因此,所定义的有机单体可具有离散的分子质量,而聚合物总是为分子质量不同的分子的混合物。因此,聚合物不能由离散的分子质量描述,而是如已知的那样总是由平均分子质量,即数均分子质量(M_n)和重均分子质量(M_w)描述。正如已知的那样,根据定义,所述性能必须总是导致 M_w 大于 M_n 的关系;即多分散性(M_w/M_n)总是大于1。因此,所述树脂例如为常规的聚加成树脂、缩聚树脂和/或加聚树脂。实例包括聚乙烯醇缩醛树脂、丙烯酸类树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂、聚酯、聚酰胺树脂和聚醚树脂。所述聚合物可包含例如上述互补和/或自反应交联的官能团。

[0039] 作为基料的所述至少一种有机聚合物(A)在防腐底漆中的比例优选为20-90重量%,更优选为30-70重量%,更特别优选为40-60重量%,在每种情况下基于所述防腐底漆的固体。

[0040] 就本发明而言,为了测定固体分,将量为1g的所述成分(例如聚合物在相应溶剂中

的分散体或者整个防腐底漆的分散体)在125℃下加热1小时,冷却至室温,然后再次称重。

[0041] 在可热固化、外交联的防腐底漆的情况下,除作为基料的上述聚合物(A)之外,通常还使用交联剂。所述交联剂例如为熟练技术人员所已知且下文稍后描述的多胺,或者封闭和/或游离多异氰酸酯例如六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、其异氰脲酸酯三聚体以及部分或完全烷基化的蜜胺树脂。

[0042] 作为基料的合适有机聚合物(A)和任选交联剂的选择和组合根据待制备的涂料体系所希望和/或所需的性能进行。另一选择标准是所希望和/或所需的固化条件,更特别地为固化温度。熟练技术人员熟知应如何进行选择,因此能使用其。然而,有利地不使用阴离子稳定的聚合物作为有机聚合物(A)。阴离子稳定的聚合物已知为用阴离子基团和/或用可借助中和剂转化为阴离子的官能团(实例为羧酸盐基团和/或羧酸基团)改性的聚合物,且因此可分散于水中。然后,该类聚合物可用于含水组合物中,例如用于含水涂料组合物中。就本发明而言,已显示使用该阴离子稳定的聚合物(A)可能是不利的,这是因为其可如下文稍后对聚合物所述导致交换存在于LDH中的一些比例的有机阴离子。因此,本发明防腐底漆优选不含阴离子稳定的聚合物。

[0043] 此处,可能的体系为常规的单组分(1C)体系和多组分体系,更特别地为双组分(2C)体系。

[0044] 在单组分(1C)体系中,待交联的组分一例如作为基料的有机聚合物(A)和交联剂一彼此一起存在,即存在于一个组分中。其先决条件是待交联的组分仅在较高温度下和/或暴露于光化辐射时彼此交联。

[0045] 在双组分(2C)体系中,待交联的组分一例如作为基料的有机聚合物(A)和交联剂一彼此分开地存在于至少两个组分中,将所述组分直至在施加前不久合并。当待交联的组分甚至在室温下彼此交联时,选择该形式。优选(2C)体系。

[0046] 所述防腐底漆优选包含至少一种聚乙烯醇缩丁醛树脂和/或环氧树脂作为有机聚合物(A);尤其优选至少一种环氧树脂。

[0047] 聚乙烯醇缩丁醛或聚乙烯醇缩丁醛树脂已知为用于通过与丁醛缩醛化由聚乙烯醇制备的聚合物的术语。因此,它们属于聚乙烯醇缩醛类。制备聚乙烯醇缩丁醛所需的聚乙烯醇通过自由基聚合乙酸乙烯酯以形成聚乙酸乙烯酯,随后碱性水解而制备。聚乙烯醇缩丁醛的实际后续制备通常通过聚乙烯醇与丁醛在酸性催化剂存在下的反应而进行。在该反应中,统计和空间原因决定了可获得约80%的最高官能化。如上所述,由于用于制备聚乙烯醇缩丁醛的聚乙烯醇基本上通过聚乙酸乙烯酯水解制备,且由于还预期该反应无法完全转化,因此聚乙烯醇缩丁醛通常包含至少小部分乙酰基(至少约2%)。聚乙烯醇缩丁醛优选以处于有机溶剂如醇、醚、酯、酮或氯化烃或其混合物中的溶液或分散体的形式用于本发明的防腐底漆。

[0048] 所述树脂可作为单一基料用于例如物理固化的防腐底漆中,或者与例如苯酚基或氨基树脂组合。聚乙烯醇缩丁醛的特性是例如缩醛基部分(或游离的未反应羟基的残留部分)或在所述聚合物中的(未水解)乙酰基部分。

[0049] 就本发明而言,最终可使用本身为熟练技术人员所已知的所有聚乙烯醇缩丁醛。然而,优选使用缩醛度为20-60%,更优选缩醛度为30-45%的聚乙烯醇缩丁醛(例如根据GOST标准:GOST 9439RU测定)。这种聚乙烯醇缩丁醛可例如以商品名Mowital由Kurary公司

获得,以商品名Pioloform由Wacker公司获得或以商品名Butvar由Butvar公司获得。

[0050] 在同样优选使用环氧树脂作为本发明防腐底漆中的有机聚合物(A)的情况下,所述树脂为在基础分子中包含超过一个环氧基的常规缩聚树脂。所述树脂优选为通过缩合双酚A或双酚F与表氯醇而制备的环氧树脂。这些化合物含有沿其链的羟基和位于末端的环氧基。环氧树脂借助环氧基或借助羟基交联的能力根据其链长而变化。尽管借助环氧基交联的能力随链长和摩尔质量增大而降低,然而借助羟基的交联能力随链长增大而提高。就本发明而言,最终可使用本身为熟练技术人员所已知的所有环氧树脂,实例为下文稍后描述且可商购获得的环氧树脂,其可作为处于有机溶剂或水中的溶液或分散体获得。然而,出于上文给出的原因,有利地不使用阴离子稳定的环氧树脂。

[0051] 就本发明而言,优选使用的环氧树脂的环氧基含量优选为800-7000mmol环氧基/kg树脂(mmol/kg),更特别优选为3500-6000mmol/kg。就本发明而言,该环氧基/kg树脂的量根据DIN EN ISO 3001测定。

[0052] 该类环氧树脂可以以例如处于有机溶剂或水中的溶液或分散体形式以例如商品名Beckopox由Cytec公司获得或者以商品名Epikote由Momentive公司获得。

[0053] 由于环氧树脂自身通常不具有成膜性能,因此在使用该类树脂时,额外使用相应的环氧树脂交联剂。更特别优选地,就本发明而言,将上文已述的多胺用作交联剂或环氧树脂交联剂。正如已知的那样,“多胺”为具有2个或更多个氨基的有机化合物的总称,实例为二胺或三胺。此时,所述化合物除氨基之外还具有例如脂族或芳族母体结构—即它们由例如氨基和脂族基团构成或者由氨基和芳族基团构成(脂族或芳族多胺)。多胺当然也可含有脂族和芳族单元以及任选的其他官能团。脂族多胺的实例为二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、3,3',5-三甲基六亚甲基二胺、1,2-环己基二胺和异佛尔酮二胺。芳族胺的实例为亚甲基二苯胺和4,4'-二氨基二苯砜。通称“多胺”同样涵盖如下有机化合物:所述有机化合物例如由如上文所述的脂族或芳族多胺(作为所谓的基础多胺)通过使其氨基中的至少一些与其他有机化合物反应而制备,从而由此影响各种性能,如所述化合物的反应性和/或溶解性和/或对由所述涂料组合物产生的涂层的性能(例如表面硬度)施加影响。然后,所述化合物形成加合物,当它们仍含有至少2个氨基时,可称为多胺加合物或改性多胺。当然,它们还可具有比上述多胺更高的分子量,且因此降低了其对健康的有害影响。该类多胺加合物通常为脂族和/或芳族多胺与聚环氧氧化物的反应产物,所述聚环氧氧化物的实例为上述环氧树脂或离散的双官能化合物如双酚A二缩水甘油醚,此时与环氧基相比,使用化学计量过量的氨基。然后,将这些加合物用于固化实际涂料组合物中的环氧树脂。一个已知的实例为作为基础多胺的3,3',5-三甲基六亚甲基二胺与作为环氧树脂的双酚A二缩水甘油醚的反应产物。通称“多胺”同样涵盖例如常规聚氨基酰胺,这些为例如由作为基础多胺的上述多胺与多羧酸,更特别地与二羧酸缩合而制备的聚合物。

[0054] 就本发明而言,优选用作交联剂的多胺具有15-330g多胺/摩尔活性氢,更特别优选35-330g/mol,非常优选150-250g/mol(通过根据ASTM D2073测定伯氨基和仲氨基而测量)的活性H当量(多胺质量/摩尔活性氢(N-H基团),即伯氨基和仲氨基上的氢)。

[0055] 作为反应物和/或环氧树脂交联剂的该类多胺或多胺加合物或聚氨基酰胺可例如以商品名Beckopox由Cytec公司获得或者以商品名Cardolite(例如Cardolite NC-562)由Cardolite公司获得。

[0056] 就本发明而言,非常特别优选组合使用至少一种作为有机树脂(A)的环氧树脂与至少一种作为交联剂的多胺。

[0057] 优选对作为所述防腐底漆一部分的这些多胺的比例加以选择,以使得所述至少一种多胺的互补反应性官能团(因此,即伯氨基和仲氨基的可交联N-H基团)与所述至少一种环氧树脂(A)的环氧基之比为0.4-1.4,更优选为0.6-1.0,非常优选0.7-0.9(环氧基含量和活性H当量物质的测定参见上文)。

[0058] 本发明的防腐底漆进一步包含至少一种含有机阴离子的合成层状双氢氧化物(B)。LDH含有至少一种 α -氨基酸的有机阴离子。

[0059] α -氨基酸为包含至少一个氨基和至少一个羧酸基团的有机分子。在所述分子中,至少一个氨基相对于至少一个羧酸基团设置在 α 位。这意指在所考虑的氨基和相应羧酸基团之间仅设置一个桥连碳原子。此时该桥连碳原子具有两个任意其他基团 R^1 和 R^2 。在常见 α -氨基酸中,这两个基团中的至少一个,更特别是这些基团中仅一个为氢。此时第二个基团可为任意的有机基团。正如已知的那样,这类有机基团由一个或多个线性、支化和环状脂族基团、杂环基团以及芳族基团构成,或者它包含上述基团中的一种或多种且还具有杂原子或其他杂原子。正如已知的那样,杂原子或杂元素为除碳和氢以外的有机基团中存在的所有元素;更特别是其为氮、氧和硫。杂原子可存在于例如芳族和杂环基团中,可桥连上述线性、支化和环状脂族基团以及芳族基团中的两个或更多个,可为端基和/或可作为官能团如其他氨基、其他羟基或巯基的一部分存在。

[0060] 就本发明而言,优选使用其中桥连碳原子上的两个基团中的至少一个为氢的 α -氨基酸。优选这些基团中仅一个为氢,即所述氨基酸为手性氨基酸。特别优选手性蛋白原氨基酸。这些包括 α -氨基酸丙氨酸、精氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸、半胱氨酸、谷氨酰胺、谷氨酸、组氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、赖氨酸、蛋氨酸、苯基丙氨酸、脯氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸、缬氨酸、硒代半胱氨酸、吡咯赖氨酸和硒代蛋氨酸。同样属于所述特别优选组的为胱氨酸,其例如通过半胱氨酸的氧化二聚形成。

[0061] 在本发明同样优选的实施方案中,使用如下 α -氨基酸,其除了设置在 α 位的两个基团,即氨基和羧酸基团中的杂原子外,额外包含其他杂原子和/或不饱和环状基团,尤其是例如苯基、咪唑基和/或吡啶基。优选的杂原子为氮、氧和硫,其更特别是作为其他氨基、其他羧酸基团、羟基、巯基和/或桥连的二硫化物基团的一部分存在。当然还可能的是杂原子,更特别是氮存在于不饱和和环状基团之一。

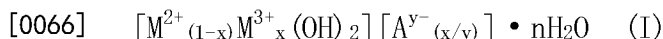
[0062] 就本发明而言,证明尤其优选的是选自胱氨酸和蛋白原 α -氨基酸的 α -氨基酸,其此外包含其他氨基、其他羧酸基团、羟基、巯基、二硫化物桥和/或不饱和环状基团。因此,尤其优选精氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸、半胱氨酸、胱氨酸、谷氨酰胺、谷氨酸、组氨酸、赖氨酸、蛋氨酸、苯基丙氨酸、脯氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸和酪氨酸。这些中进一步优选半胱氨酸、胱氨酸和苯基丙氨酸。

[0063] 正如优选的那样,在就本发明而言使用的氨基酸具有手性中心时,所包括的构型可为L或D构型。当然还可以使用两种构型的混合物,其中实例为外消旋混合物。就本发明而言优选具有L构型的 α -氨基酸。

[0064] 由上文可见, α -氨基酸的有机阴离子更特别地可通过相应 α -氨基酸的至少一个羧酸基团脱质子化而获得。就本发明而言,该脱质子化优选通过提高相应 α -氨基酸的水溶液

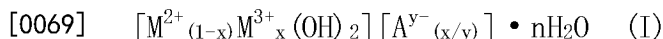
或悬浮液的pH值而进行。该脱质子化更特别地作为制备LDH(B)的一部分进行,这将在下文稍后加以说明。 α -氨基酸还含有至少一个氨基。正如已知的那样,这些氨基可发生碱性反应,即可作为质子受体反应,因此获得阳离子特性。由于存在例如羧基团和氨基,取决于pH值,也可获得两性离子特性。这意指所述分子含有具有不同电荷的基团,但是总体上为电中性。正如已知的那样,所述分子总体上,换言之外观上为电中性的pH称为等电点。因此,对于 α -氨基酸的有机阴离子的制备,原则上设定比所述氨基酸的等电点大的pH。

[0065] LDH可由如下通式(I)描述:



[0067] 其中 M^{2+} 表示二价金属阳离子, M^{3+} 表示三价金属阳离子,且 A^{y-} 表示平均价态为y的阴离子。就本发明而言,平均价态意指可能的不同插层阴离子价态的平均值。正如熟练技术人员容易地知晓的那样,价态不同的不同阴离子(例如碳酸根、硝酸根、可获自EDTA的阴离子等)取决于其在阴离子总量中的相应比例(权重因子)在每种情况下可对各平均价态做出贡献。就x而言,已知值为0.05-0.5,而结晶水的比例($n=0-10$ 的值)可极为不同。所述二价和三价金属阳离子以及氢氧根离子以边连接的八面体的规整排列存在于带正电荷的金属氢氧化物层中(式(I)第一个括号中的内容),且插层阴离子存在于带负电荷的相应中间层中(式(I)第二个括号中的内容),且可额外存在结晶水。

[0068] 就本发明而言,有利地使用的LDH由式(I)描述:



[0070] 其中:

[0071] 二价金属阳离子 M^{2+} 选自 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Sr^{2+} 及其混合物,优选 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 及其混合物,非常优选 Zn^{2+} 或 Mg^{2+} ,

[0072] 三价金属阳离子 M^{3+} 选自 Al^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Ni^{3+} 、 Co^{3+} 、 Mn^{3+} 、 V^{3+} 、 Ce^{3+} 、 La^{3+} 及其混合物,优选 Al^{3+} 、 Bi^{3+} 和/或 Fe^{3+} ,更特别地为 Al^{3+} ,

[0073] 阴离子 A^{y-} 至少按比例地包含至少一种 α -氨基酸的有机阴离子,x具有0.05-0.5,更特别地为0.15-0.4,非常优选0.25-0.35的值,且n具有0-10的值。

[0074] 最特别优选的LDH含有如下阳离子/阴离子组合: Zn^{2+}/Al^{3+} 胱氨酸和/或苯基丙氨酸阴离子、 Mg^{2+}/Al^{3+} /半胱氨酸阴离子。

[0075] LDH的制备可根据本身已知的方法进行,如E.Kanezaki,Preparation of Layered Double Hydroxides,Interface Science and Technology,第1卷,第12章,第345页及随后各页,Elsevier,2004,ISBN 0-12-088439-9所述。LDH合成的其他信息描述于例如D.G.Evans等,“Preparation of Layered Double Hydroxides”,Struct Bond(2006)119,第89-119页[DOI 10.1007/430_006,Springer Berlin Heidelberg 2005]中。

[0076] 由金属阳离子的无机盐混合物制备LDH原则上可根据所需和/或所希望的二价和三价金属阳离子比例(化学计量)在保持恒定的确定碱性pH水平下的水相中进行。当合成在二氧化碳存在下,例如在大气条件下进行时和/或由于添加碳酸盐,所述LDH通常含有碳酸根作为插层阴离子。其原因在于碳酸根对插入LDH层结构中具有高亲合力。如果在不含二氧化碳和碳酸盐(例如氮气或氩气惰性气氛、不含碳酸根的盐)下进行操作,则所述LDH含有金属盐的无机阴离子,例如氯离子作为插层阴离子。

[0077] 所述合成也可在不存在二氧化碳(惰性气氛)和/或碳酸盐且在例如不作为阴离子

存在于所述金属盐中的有机阴离子或其酸性前体的存在下进行。在这种情况下,产物通常为具有相应插层有机阴离子的混合氢氧化物。

[0078] 由于上述方法(称为直接共沉淀法),因此所需的LDH在一步合成中获得。

[0079] 就本发明而言,显示使用直接共沉淀法被视为特别有利的。此处,有利的是在惰性气氛下,将所述金属盐滴加至待根据本发明插层的 α -氨基酸的有机阴离子的碱性水溶液的初始进料中,在该滴加期间通过受控添加碱如氢氧化钠溶液而使pH值保持恒定。为了获得受控且有效的结晶,有利地缓慢地滴加所述金属盐溶液,即,取决于作为初始进料引入且待被滴加的溶液的浓度和量,经历约1-10小时,更特别地2-5小时的时间。在滴加结束后,然后有利地陈化或进一步搅拌该悬浮液约1小时至10天,更特别地2-24小时,从而确保非常充分地转化。然后,在离心和用水反复清洗之后,获得了呈淤浆形式且可原样用于水基防腐底漆中的LDH。在例如20-40°C的温度下进行相应干燥之后,获得了粉末形式的LDH,然后可将其用于溶剂基防腐底漆中。

[0080] 就本发明而言,有利地选择计量加入的三价金属阳离子的量以使得有机阴离子/ M^{3+} 之比为1:1-10:1,更特别有利地为1:1-5:1。

[0081] 在制备LDH期间,pH在每种情况下在所用相应 α -氨基酸的等电点以上选择,且有利地在整个合成期间保持恒定。例如7.5-11的最佳pH通常根据所需的组成(例如选择金属阳离子 M^{2+}/M^{3+} 和/或有机阴离子,和/或用于形成这些组分的相应原料)得到,且可容易地由熟练技术人员改变。就包含 Zn^{2+} 或 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 作为金属阳离子和上述特别优选的 α -氨基酸的有机阴离子的尤其优选的LHD而言,所选的pH值更特别地为7.5-11,且通常在合成期间同样也必须保持恒定。

[0082] 就本发明而言,同样有利地使用称为阴离子交换反应方法的方法。在这种情况下,利用了LDH能交换插层阴离子的性能。这保持了LDH的阳离子混合金属氢氧化物层的层结构。首先在惰性气氛下将已制备的(例如在惰性气氛下通过共沉淀法制备的LDH)且含有与碳酸根相比可容易地交换的阴离子如氯离子或硝酸根的LDH悬浮于碱性水溶液中。随后,在惰性气氛下将该悬浮液或淤浆添加至待插层的 α -氨基酸的有机阴离子的碱性水溶液中,随后搅拌一定时间—例如1小时至10天,更特别地为1-5天。然后,在离心和用水反复清洗之后,再次获得呈淤浆形式的LDH,且其可原样用于水基防腐底漆中。在例如20-40°C的温度下进行相应干燥之后,获得了呈粉末形式的LDH,然后可将其用于溶剂基防腐底漆。

[0083] 就阴离子交换反应方法而言,也有利地以使得有机阴离子/ M^{3+} 之比为1:1-10:1,更特别有利地为1:1-5:1的方式选择待插层阴离子的量。

[0084] 再次调节离子交换剂溶液的pH值使得其在所用相应 α -氨基酸的等电点以上,例如7.5-11。就包含 Zn^{2+} 或 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 作为金属阳离子和上述特别优选的 α -氨基酸的有机阴离子的尤其优选的LHD而言,所选的pH值更特别地为7.5-11,且通常在合成期间同样也保持恒定。

[0085] 就本发明而言,所有上述反应步骤—除非另有说明—均有利地在10-80°C,更特别地在室温下,换言之在约15-25°C下进行。

[0086] 同样可能的是通过称为重建(reconstruction)法的方法合成含有机阴离子的LDH。在该方法的情况下,例如将呈粉末形式的现有LDH加热许多小时至数百摄氏度(例如,在450°C下3小时)。LDH结构坍塌,且挥发性和/或可热分解的插层阴离子以及结晶水能逸

出。由于该极端处理,例如碳酸盐分解,且二氧化碳和水逸出。所残留的为金属氧化物的无定形混合物。通过在惰性气氛下添加待插层阴离子的水溶液,LDH结构得以重建,且制得所需的LDH。当使用由于其合成和储存而通常包含高亲合性、良好插层的碳酸根的市售LDH时,更特别地采用该方法。

[0087] 然而就本发明而言,有利地通过直接共沉淀法和/或通过阴离子交换反应法,非常优选通过直接共沉淀法制备LDH。这更特别地通过使用相应金属阳离子的硝酸盐和/或氯化物盐进行。与碳酸盐相比,这些无机阴离子具有良好的交换质量,因此使得制备的LDH具有高比例的所需有机阴离子。尤其不需要进行极端热处理,从而由此排除具有LDH亲和性的碳酸盐,正如重建法那样。在本发明所优选的方法情况下,另一因素是可通过缓慢且可控地添加金属盐溶液而受控形成LDH结构(直接共沉淀法),或者在合成期间保持LDH结构(阴离子交换反应法)。在重建法的情况下,不存在这些优点,因此由此制备的LDH在其晶体结构中显示出常见的缺陷位点,且仅在 Mg^{2+}/Al^{3+} 体系的情况下,所述方法才能获得相当的结果,这是因为仅仅该体系才具有在主导条件下热力学自重组的必需能力。

[0088] 就本发明而言,所制备的LDH除 α -氨基酸的有机阴离子之外,由于其合成和储存还可包含特定量的无机阴离子,如碳酸根、硝酸根、氯离子和/或氢氧根离子。然而,在每种情况下,存在显著比例的 α -氨基酸的有机阴离子。 α -氨基酸的有机阴离子优选以使得超过15%的由三价金属阳离子产生的金属氢氧化物层的层正电荷被这些阴离子补偿(电荷补偿度超过15%)的比例存在。特别优选电荷补偿度超过20%,更特别地超过30%,非常特别优选超过50%。就本发明而言,电荷补偿度借助定量元素分析技术或本身为熟练技术人员所熟知的定量元素分析技术测定。例如,LDH层中的金属原子以及较重杂原子,例如尤其为硫可通过元素分析借助ICP-OES(电感耦合等离子体发射光谱法)定量测定,而对其有机阴离子仅包含元素C/H/N/O的LDH试样而言,可通过元素分析定量测定这些阴离子的量。对ICP-OES而言,在清洗和干燥之后,将如上所述制备的LDH试样与无机酸(如硝酸)混合,并由此破坏,而元素分析根据公知的燃烧方法且随后气相色谱分离并分别定量测定(WLD)氧化产物和还原产物而进行。由通过元素分析测得的有机阴离子中的金属原子的量和较重杂原子(更特别地为硫)(即阴离子中所键接的特定重杂原子,更特别地为半胱氨酸和胱氨酸情况下的硫)的量,确定三价金属阳离子(更特别地为 Al^{3+})和相应有机阴离子的量,并使用这些量的比值来确定电荷补偿度(考虑到相应的原子量或分子量)。此时,100%的理论最大值对应于三价金属阳离子的正电荷当量与 α -氨基酸有机阴离子的负电荷当量的当量比为1。在其有机阴离子不含可借助ICP-OES测得的特定杂原子的LDH相的情况下,考虑到相应有机阴离子的已知经验式和物理吸附水的量(由热失重分析,TGA中在150°C下的重量损失测定),通过元素分析测定的原子C、H、N和O的量允许计算LDH试样中的这些阴离子的量。

[0089] 优选所述有机阴离子的电荷补偿度可尤其通过使用所述优选制备方法,即直接共沉淀法和阴离子交换反应法在上文所述的优选条件(例如pH或有机阴离子与三价金属阳离子之比)下获得。

[0090] LDH组分(B)例如以0.1-30重量%,更特别优选1-20重量%,非常优选2-15重量%,且在一个特别有利的实施方案中,以3-10重量%的比例使用,在每种情况下基于本发明所用防腐底漆的总量。基于防腐底漆的固含量(对于定义参见上文),LDH组分(B)的比例例如为0.2-60重量%,更优选2-40重量%,非常优选4-30重量%,且在一个特别有利的实施方案

中,为6-20重量%。

[0091] 本发明所用的防腐底漆通常进一步包含至少一种有机溶剂和/或水。所用的有机溶剂不抑制本发明防腐底漆的交联性和/或不参与与本发明防腐底漆的其他成分的化学反应。因此,熟练技术人员能基于其已知的溶剂溶解本领及其反应性容易地选择合适的溶剂。该类溶剂的实例为脂族和/或芳族烃,例如甲苯、二甲苯、溶剂石脑油、Solvesso 100或**Hydrosol®**(获自ARAL);酮,如丙酮、甲基乙基酮或甲基戊基酮;酯,如乙酸乙酯、乙酸丁酯、丁基乙二醇乙酸酯、乙酸戊酯或乙氧基丙酸乙酯;醚;醇;氯化烃或上述溶剂的混合物。

[0092] 本发明所用的防腐底漆可进一步包含至少一种添加剂。该类添加剂的实例为可无残留或基本上无残留地热分解的盐、反应性稀释剂、颜料、填料、分子分散的可溶性染料、纳米颗粒、光稳定剂、抗氧化剂、除气剂、乳化剂、增滑添加剂、聚合抑制剂、自由基聚合引发剂、增粘剂、流动调节剂、成膜助剂、增稠剂、防流挂剂(SCA)、阻燃剂、其他腐蚀抑制剂、蜡、生物杀伤剂和消光剂。它们以常规且已知的量使用。应注意本发明所用的防腐底漆优选完全不含含铬腐蚀抑制剂。更特别优选本发明所用的防腐底漆完全不含铬和含铬物质,即其含有不超过痕量和杂质的铬和含铬物质。

[0093] 本发明所用的防腐底漆的固含量可根据个别情况的要求变化。固含量主要由施加所需的粘度决定,因此可由熟练技术人员基于其普通技术知识,任选借助数种范围确定试验调节。

[0094] 所述防腐底漆的固含量优选为20-90重量%,更优选为30-80重量%,更特别优选40-60重量%。

[0095] 本发明所用的防腐底漆可使用用于制备涂料的常规且已知的混合装置和混合方法制备。

[0096] 就本发明方法而言,将本发明所用的防腐底漆直接施加至金属基材上。直接施加意指在施加所述防腐底漆之前,不施加其他能形成有机聚合基体的涂料或转化型涂料。因此,所述防腐底漆为首先施加的涂料。

[0097] 本发明所用的防腐底漆可以以交通工具工业和航空工业中常见的膜厚(湿膜层厚度),例如5-400 μm ,优选10-200 μm ,更优选15-100 μm 的膜厚施加至金属基材。这例如通过使用已知的技术,如喷涂、刮涂、铺展、倾注、浸涂、浸渍、滴流或辊涂进行。优选使用喷涂或刮涂技术。

[0098] 在已施加本发明所用的防腐底漆之后,由其形成聚合物膜。通过已知技术使所施加的防腐底漆固化。优选物理固化或热固化,这是因为就本发明而言,物理和热固化的体系是优选的。尤其优选外交联性2C体系的热固化。

[0099] 物理固化在优选为5-160 $^{\circ}\text{C}$,更特别地为10-100 $^{\circ}\text{C}$,非常优选为20-60 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。在这种情况下,所需的时间极度依赖于所用的涂料体系和固化温度。在可物理固化的防腐底漆中,优选在所述温度下在2小时内形成不发粘涂层且因此可再次涂覆的那些。

[0100] 热固化优选在10-200 $^{\circ}\text{C}$,更特别地在10-100 $^{\circ}\text{C}$,非常优选在10-50 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。这些相当低的优选固化温度是由如下事实所导致的:已知仅低固化温度是所述优选的双组分体系所必需的,更特别地是环氧树脂/多胺体系所必需的。热固化的时间可根据具体情况变化很大,例如为5分钟至5天,更特别地为1小时至2天。

[0101] 在固化之前,取决于各情况和所用的基料/交联剂体系,可在例如室温(约15-25

℃)下闪蒸1-60分钟,和/或在例如在30-80℃的稍微升高的温度下干燥1-60分钟。就本发明而言,闪蒸和干燥意指有机溶剂和/或水的蒸发,这使得所述涂料干燥,但仍未固化或者仍未形成充分交联的膜。

[0102] 然后,固化并形成本发明的经涂覆金属基材,其同样由本发明提供。

[0103] 在所述防腐材料固化后,可通过常规且已知的技术施加基于聚合物基体的能形成涂层的其他常规且已知的涂料。相应单独涂层的相关膜厚(湿膜层厚度)处于常规范围之内,例如5-400 μm ,更特别地为20-200 μm 。在施加之后,根据同样已知且常规的技术固化涂层。单独涂层也可通过相继施加它们而不每次充分固化该单独涂层,然后在最终的联合固化程序中(湿碰湿法)使其固化而形成。在每种情况下,当然也可固化单独涂层。

[0104] 本发明方法优选包括施加和固化至少一种其他涂料从而形成多道涂层。

[0105] 就汽车工业而言,正如已知的那样,所述其他涂层可为常规的二道底漆层、底涂层和清漆层。因此优选产生多道涂层,其除了防腐涂层,还包含至少一个二道底漆层、底涂层和清漆层,或由所述涂层构成。优选仅构造所述涂层之一。就航空工业而言,它们可构成典型的单涂层面漆涂装,其例如基于(双组分)聚氨酯体系。因此,在同样优选的本发明变体中,产生多道涂层,其除了防腐涂层,还包含面漆,或由这两个涂层构成。

[0106] 在所述防腐材料充分固化之前,当然也可施加任何其他涂料。这意指所述防腐材料在施加其他涂料之前仅闪蒸和/或干燥(湿碰湿法)。

[0107] 预期的金属基材最终包括所有用于例如金属工业(例如机械工程及设备、汽车工业(交通工具制造)、航空和航天工业、造船工业、电气工业、精密机械工业)的金属基材。有利地使用铝、铝合金,例如更特别地铝-铜合金,非常优选AA2024-T3合金以及非合金钢和合金钢。

[0108] 下文参照实施例对本发明进行阐述。

实施例

[0109] A) 制备LDH

[0110] 通过直接共沉淀法制备基于锌-铝和/或镁/铝的不同LDH。本发明所用的LDH通过使用L-苯基丙氨酸(金属阳离子组合 $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$)和L-半胱氨酸(金属阳离子组合 $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$)获得。为了进行对比,制备含有铬酸根阴离子的LDH,其已知为高效但具有非常毒性的腐蚀抑制剂。

[0111] 包含L-苯基丙氨酸的LHD:

[0112] 在室温和氮气气氛以及连续搅拌下,以恒定的计量速率经3小时将0.39M L-苯基丙氨酸的水溶液(其通过添加3M NaOH溶液调节至pH 8)与 $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.52M)和 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.26M)的含水混合物混合,其中对所添加的阳离子量加以选择以使得L-苯基丙氨酸与三价Al阳离子的摩尔比为1.5:1。通过添加3M NaOH溶液使pH值保持恒定在8下。在添加所述金属盐的含水混合物之后,将所得的悬浮液搅拌并在室温下陈化3小时。通过离心分离所得的沉淀物并用去离子水洗涤4次。将所得的白色反应产物淤浆在减压和30℃下干燥24小时,然后获得白色粉末LDH。

[0113] 包含L-半胱氨酸的LHD:

[0114] 在室温和氮气气氛以及连续搅拌下,以恒定的计量速率经3小时将0.52M L-半胱

氨酸的水溶液(其通过添加3M NaOH溶液调节至pH 10)与 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.52M)和 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.26M)的含水混合物混合,其中对所添加的阳离子量加以选择以使得L-半胱氨酸与三价Al阳离子的摩尔比为2:1。通过添加3M NaOH溶液使pH值保持恒定在10下。在添加所述金属盐的含水混合物之后,将所得的悬浮液搅拌并在室温下陈化3小时。通过离心分离所得的沉淀物并用去离子水洗涤4次。将所得的白色反应产物淤浆在减压和30°C下干燥24小时,然后获得白色粉末LDH。所述LDH(在借助单价L-半胱氨酸阴离子的电荷补偿度的理论最大值为100%的情况下,理论经验式: $Mg_2Al(OH)_6(L\text{-半胱氨酸})$)具有41%的电荷补偿度(通过借助ICP-OES的定量元素分析测定,其中在计算中将半胱氨酸阴离子视为单价阴离子)。

[0115] 包含铬酸根的LHD:

[0116] 在室温和氮气气氛以及连续搅拌下,以恒定的计量速率经3小时将0.52M铬酸钠(Na_2CrO_4)的碱性水溶液(pH=9.6)与 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.52M)和 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.26M)的含水混合物混合,其中对所添加的阳离子量加以选择以使得铬酸根与三价Al阳离子的摩尔比为2:1。通过添加3M NaOH溶液使pH值保持恒定在10下。在添加所述金属盐的含水混合物之后,将所得的悬浮液搅拌并在室温下陈化3小时。通过离心分离所得的沉淀物并用去离子水洗涤4次。将所得的白色反应产物淤浆在减压和30°C下干燥24小时,然后获得白色粉末LDH。

[0117] B) 制备防腐底漆

[0118] 制备各自包含本发明的LDH相($Zn_2Al(OH)_6(L\text{-苯基丙氨酸})$ 和 $Mg_2Al(OH)_6(L\text{-半胱氨酸})$)以及对比LDH($Zn_2Al(OH)_6(1/2 \cdot CrO_4)$)中的一种的防腐底漆。在每种情况下,LDH的比例基于本发明防腐底漆的总量为4.7重量%(对应于基于防腐底漆的固体分为10重量%),且在配制涂料之前,引入聚合物组分(参见表1)中。同样制备了参比涂料以进行如在D2)下所述的耐腐蚀性测定。在该参比涂料中,不使用LDH。所述防腐底漆为环氧树脂/多胺基(2C)涂料。所述防腐底漆的聚合物组分和交联组分的成分及其量报告于表1和2中。在紧临施加至基材之前,将所述组分以3:1(聚合物组分:交联组分)的比例混合。

[0119] 表1: 聚合物组分的组成

成分	量
Epikote 834-x-80 ¹	52.2
Beckopox EM 460/60IBX ²	13.2
市售的常规润湿和分散添加剂	1.2
二甲苯	7.8
乙酸甲氧基丙酯	15.5
乙酸丁酯	10.0

[0122] ¹由Momentive商购获得的常规环氧树脂,环氧基含量(基于固体树脂)=4000mmol/kg,固体=80%,于二甲苯中;

[0123] ²由Cytec商购获得的常规环氧树脂,固体=60%,于二甲苯中。

[0124] 表2: 交联组分的组成

[0125]

成分	量
----	---

Cardolite NC 562 ¹	49.6
Merginamid L 190 ²	9.2
Ancamine K54 ³	0.4
甲氧基丙醇	12.7
异丁醇	8.0
二甲苯	15.7
二亚乙基三胺	1.2
Epikote 828 ⁴	3.2

[0126] ¹由Cardolite商购获得的常规环氧树脂交联剂(多胺),活性H当量为174g/mol,固体为65%,

[0127] ²市售的常规环氧树脂交联剂(多胺或聚氨基酰胺),活性H当量为230g/mol,

[0128] ³市售的常规三(二甲氨基甲基)苯酚名称,常规的环氧树脂交联剂的活化剂(多胺),

[0129] ⁴由Momentive商购获得的不含溶剂的常规环氧树脂,环氧基含量为5300mmol/kg。

[0130] C) 制备涂覆基材

[0131] 用制得的防腐底漆涂覆由AA2024-T3合金(铝-铜合金)制成的基板。

[0132] 为此,首先用异丙醇清洗所述基板并在干燥箱中于60°C下干燥。然后,通过浸入4M NaOH溶液中而使所述板侵蚀3分钟,其后将它们用水清洗。此后,将所述板浸入水/硝酸(70%浓度)(2:1, (v/v))的混合物中2分钟,进一步用水漂洗,最后将该板在60°C下于干燥箱中干燥。

[0133] 将包含Zn₂Al(OH)₆(L-苯基丙氨酸)、Mg₂Al(OH)₆(L-半胱氨酸)和对比LDH Zn₂Al(OH)₆(1/2·CrO₄)的防腐底漆施加至由此制备的基板上,在每种情况下使用50μm绕线刮涂器,然后使所述涂覆板在25°C下固化24小时。然后使用175μm绕线刮涂器施加常规的双组分聚氨酯面漆材料,随后在25°C下固化24小时。将由此制备的涂覆金属板在25°C下储存7天,随后如D2)下所述进行研究。

[0134] D) 耐腐蚀性测试

[0135] D1) 直流极化测量

[0136] α-氨基酸阴离子的耐腐蚀性或腐蚀抑制功效的测试借助直流极化测量(DC极化)进行。正如已知的那样,腐蚀过程的基础是材料(通常为金属表面)与其环境之间的电化学反应,其中金属氧化且相应地,由所述固体材料产生金属阳离子,换言之腐蚀电流流动。DC极化测量为本身已知的电化学测量技术,且例如描述于Progress in Organic Coatings, 61 (2008) 283-290中。所述方法以恒定的扫描速率测量了体系对电势变化的电流响应。然后可由所得的测量数据得出腐蚀电流。

[0137] 腐蚀抑制功效I.E.基于下式确定:

$$[0138] \quad I.E. (\%) = ((i_0 - i_{inh}) / i_0) \cdot 100\%$$

[0139] 其中所述参数涉及参比试样(i_0 , 基材, 电解质)或相应含抑制剂试样(i_{inh} , 基材, 包含L-苯基丙氨酸/L-半胱氨酸/K₂CrO₄的电解质)的腐蚀电流或腐蚀电流密度(单位,例如安培/平方厘米)。因此,参数I.E.(%)在每种情况下对参比体系的耐腐蚀性校正;所报告的数字为耐腐蚀性或腐蚀抑制功效相对于参比试样的改善。

[0140] 腐蚀电流密度越低,则基材的腐蚀保护越有效。这意味着在低 i_{inh} 值和相应良好腐蚀抑制功效下,参数I.E.具有高值。对参比试样(根据定义,其 i_0 必须= i_{inh})而言,参数I.E.根据定义具有0%的值。

[0141] 所述测量使用获自BioLogic的VSP多通道恒电位仪/恒电流仪且使用同样来自BioLogic的相应用户软件EC-Lab V9.95进行。用于该测量的电解质溶液为0.5M NaCl溶液;所有测量均在25℃下进行。(阴离子)抑制剂的量为0.5M氯化钠溶液(体积:30ml;60.4mg L-半胱氨酸,60.3mg L-苯基丙氨酸,100.4mg K_2CrO_4)中的2000ppm,对应于如下浓度:0.017M L-半胱氨酸,0.012M L-苯基丙氨酸和0.017M铬酸盐。除金属基材的金属之外,所用的电极 of 甘汞电极(作为参比电极)。因此,暴露于电解质中的表面积为 19.6cm^2 (对应于粘合性连接于用于电解质溶液的容器的涂覆表面的PVC管的内径)。

[0142] 表3显示了所研究体系的相应测量结果。

[0143] 表3:所研究体系的腐蚀抑制功效

[0144]

腐蚀抑制	I.E.(%)
L-苯基丙氨酸	89.5
L-半胱氨酸	97.6
K_2CrO_4	95.6

[0145] 所述数据证实就本发明方法而言使用的 α -氨基酸的有机阴离子的腐蚀抑制功效与已知但具有高毒性的六价铬酸盐的腐蚀抑制功效相当。金属基材特征为优异的腐蚀控制而无需依赖于高毒性抑制剂。

[0146] D2) 电化学阻抗谱(EIS)

[0147] EIS也是一种用于分析宽范围不同体系,例如覆盖有如电解质溶液的表面涂层的电化学性能的方法。将所分析的体系暴露于具有低幅度和连续变化频率的正弦AC电压,然后以频率的函数测量交流电阻(阻抗的量)以及在施加的AC电压和该系统的所得交流电流之间的相位偏移。为了进行评价,使测得的频率谱与理论等效电路图相匹配,该等效电路图由不同阻抗元件如欧姆、电容和电感电阻器或所谓的“恒相位”元件的串联和/或并联电路构成。在测得的谱和可由等效电路图得到的理论数学函数(理论谱)之间存在适合的匹配时,实际存在于测量系统中的组件可认为是等效电路图的(理论)阻抗元件。

[0148] 阻抗谱在室温下在1MHz至50mHz的频率范围内以每10倍频率10次测量的密度使用装备有版本为40的ZedScopes软件的Material Mates Italia 7260-AMEL 7200频率响应分析仪(FRA)进行记录,其中无电流测量装置(开路电压条件)由施加幅度为20mV的正弦AC电压扰动。使用双电极装置,其中使用如D1)中所述的经涂覆的铝基材作为工作电极,使用铂丝作为对电极。用于测量的电解质溶液为0.005M NaCl溶液;所有测量在25℃下进行。

[0149] 研究经刻痕的涂层,为此,将经涂覆的基板(参见C)在紧邻测量之前用刀片刻痕(2mm切割宽度)。首先刻出两条2cm长度的平行切口,然后刻出相对于最初的两条切口交叉的两条平行切口。因此暴露于电解质的金属表面约为 $1.6\pm 0.2\text{cm}^2$ 。同样测量经刻痕的参比涂层,换言之由在B)下描述但不含LDH的双组分涂料产生的涂层。

[0150] 使用版本为2.9c的**ZView®**软件分析阻抗谱。发现测量系统可以经由用于电解质、涂层和基材上的氧化钝化层的由与电容电阻(以及其他电阻和恒相位元件)串联连接的欧姆电阻构成的等效电路图合适的描述(图1-等效电路图),其中(频率依赖性)欧姆电阻 R_e 表示电解质溶液,而(频率依赖性)电容电阻 R_c 表示聚合物涂层(具有低介电常数的涂层)。

[0151] 表4显示出在刻痕之后的不同时间点以1MHz的频率测量的以交叉刻痕得到的涂层的相应电容电阻 R_c 。图2还以电容的时间分布形式显示出表4中所给结果,以及在其他时间点的其他测量结果。相应电容电阻越高,金属表面的防护越高。因此,电容电阻越高,腐蚀控制越好。该结果显示出根据本发明产生的涂层与包含铬酸盐LDH的涂层相比具有相当或甚至更高的电容电阻。与参比涂层(不含LDH的涂层)相比,实现了显著更高的电容。在参比涂层的情况下特别明显的是电容随时间的明显降低。因此发现本发明系统提供优异的腐蚀控制。

[0152] 表4:25、44和58天之后电容电阻(R_c [$\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$])的值;经刻痕涂层的暴露(还参见图2,时间分布)

[0153]

涂层	t=0	t=600h	t=1056h	t=1560h
参比涂层(不含LDH)	646.9	183.6		146.1
LDH $\frac{1}{2}$ ·CrO4	617.6	391.9	398.4	369.6
LDH L-苯基丙氨酸	634.4		487.7	
LDH L-半胱氨酸	651.9	497.9	493.1	486.0

[0154] 图3显示了在也描述于表4中的时间点的具有交叉刻痕的涂层的图片。同样明显的是根据本发明产生的系统与含铬酸盐的系统相比显示出相当或甚至更好的腐蚀控制。因此,本发明系统具有相当或甚至更低的腐蚀损伤的基材的表面面积比例。参比系统(不含LDH的涂层)清楚地显示出最差的结果。

[0155] 总之,因此证明通过本发明方法生产的本发明涂层显示出优异的耐腐蚀性,其与含铬酸盐的体系的耐腐蚀性相当或甚至更好。同时无需使用有毒物质。

[0156] 附图简述

[0157] 图1:

[0158] 用于描述试验部分D2)的真实测量体系,换言之适当适应试验获得的测量数据的阻抗谱的等效电路图。

[0159] R_e 电解质电阻

[0160] R_c 涂层电阻

[0161] R_d 基材和涂层之间的电解双层(基材的氧化物层)的电阻

[0162] CPE_c 涂层的恒相位元件

[0163] CPE_d 基材和涂层之间的电解双层(基材的氧化物层)的恒相位元件

[0164] 图2:

[0165] 在刻痕的涂层上根据试验部分D2) 测量的电容电阻的时间分布。显示了在刻痕之后的不同时间点在1MHz的频率下的电容电阻。

[0166] 图3:

[0167] 在刻痕之后的不同时间点根据试验部分D2) 研究的涂层的图片。该图表示在阻抗测量过程中电解质溶液位于其中的粘附的PVC管的平面图。

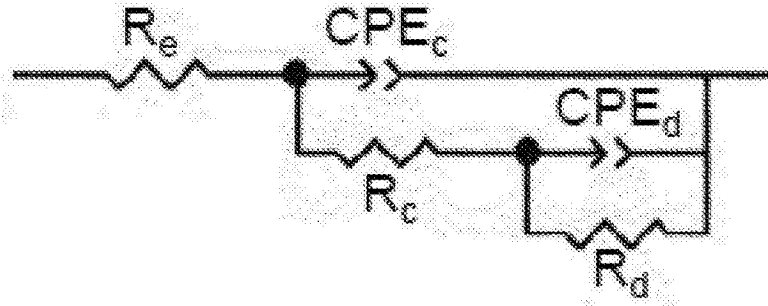


图1

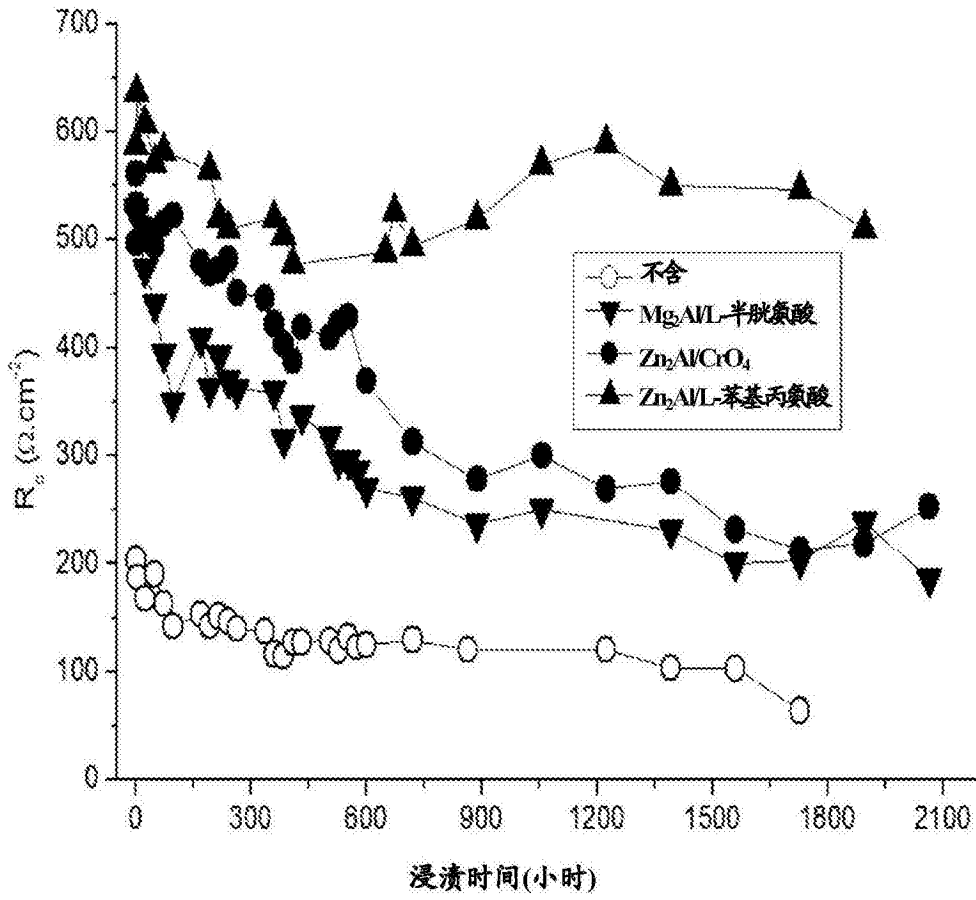


图2

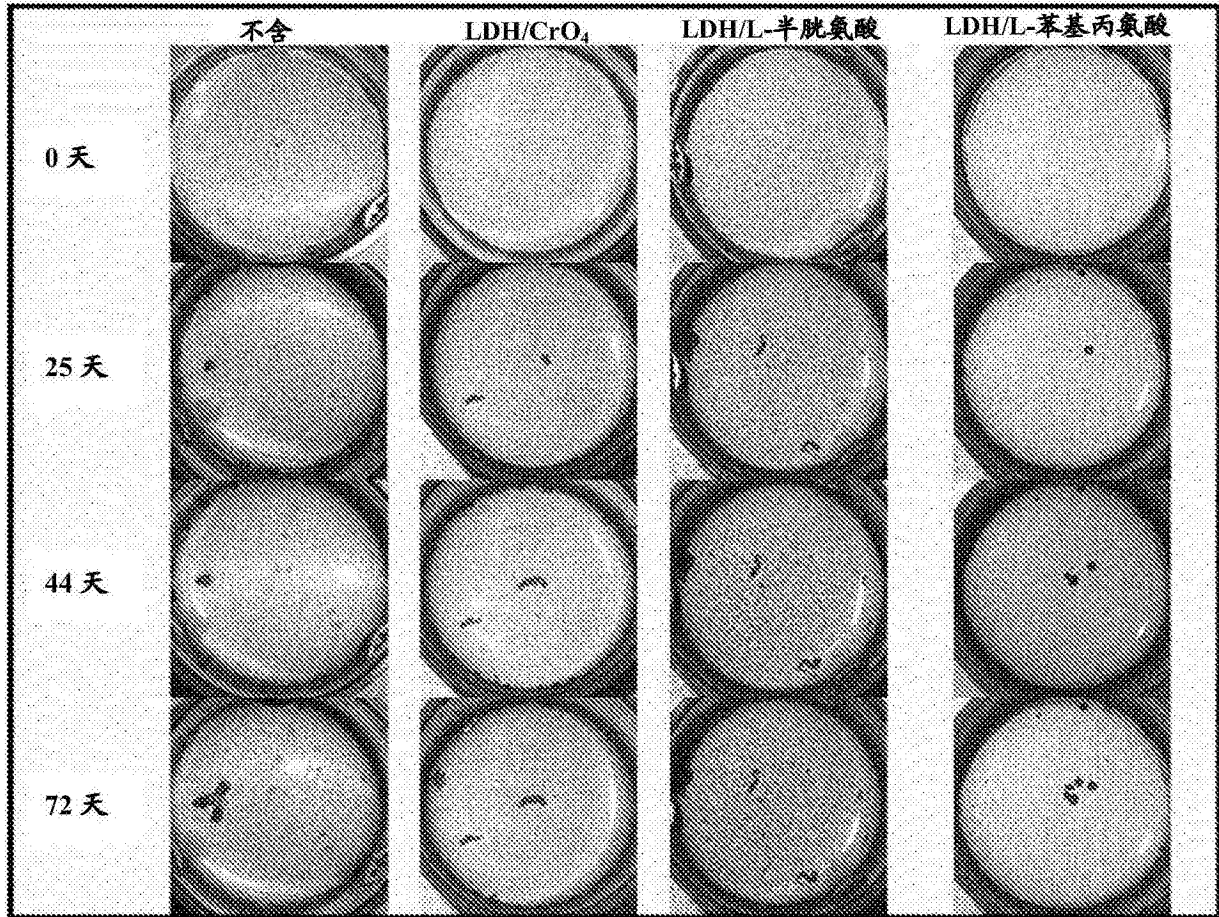


图3