



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117702097 A

(43) 申请公布日 2024.03.15

(21) 申请号 202311689851.7

C23C 22/73 (2006.01)

(22) 申请日 2017.06.21

C23C 22/78 (2006.01)

(30) 优先权数据

102016211152.3 2016.06.22 DE

C23C 22/83 (2006.01)

(62) 分案原申请数据

201780034244.3 2017.06.21

(71) 申请人 凯密特尔有限责任公司

地址 德国法兰克福

(72) 发明人 S·伯肯豪厄尔 C·赫克

0·索尔 D·沙茨

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理人 张振军 刘金辉

(51) Int.Cl.

C23C 22/34 (2006.01)

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

包含钢、镀锌钢、铝、镁和/或锌镁合金的金属表面的防腐蚀预处理的改进方法

(57) 摘要

本发明涉及一种包含钢、镀锌钢、铝、镁和/或锌镁合金的金属表面的防腐蚀预处理的改进方法,在所述方法中使金属表面与含水组合物A接触,其包含a) 0.01-0.5g/1 (以固体添加量计)的至少一种共聚物,所述共聚物以交替构型具有i) 包含至少一个羧酸基团、膦酸酸性基团和/或磺酸基团的单体单元,和ii) 不含酸基团的单体单元;并且在所述方法中使金属表面与酸性含水组合物B接触,其包含b1) 至少一种选自钛化合物、锆化合物和铪化合物的化合物。使金属表面i) 首先与组合物A接触,然后与组合物B接触,ii) 首先与组合物B接触,然后与组合物A接触,和/或iii) 同时与组合物A和组合物B接触。本发明还涉及一种相应的含水组合物A、一种用于制备该组合物的含水浓缩物、一种相应的涂覆金属表面以及相应的涂覆金属基材的用途。

1. 一种包含钢、镀锌钢、铝、镁和/或锌镁合金的金属表面的防腐蚀预处理方法, 其中使金属表面与含水组合物A接触, 其包含:

a) 0.01-0.5g/1 (以固体添加量计) 的至少一种共聚物, 其以交替构型包含i) 包含至少一个羧酸基团、膦酸基团和/或磺酸基团的单体单元, 和ii) 不含任何酸基团的单体单元,

并且使金属表面与酸性含水组合物B接触, 其包含:

b1) 至少一种选自钛、锆和铪化合物的化合物,

其中使金属表面

i) 首先与组合物A接触, 然后与组合物B接触,

ii) 首先与组合物B接触, 然后与组合物A接触, 和/或

iii) 同时与组合物A和组合物B接触。

2. 根据权利要求1的方法, 其中组合物A的所述至少一种共聚物a) 中的包含至少一个羧酸基团、膦酸基团和/或磺酸基团的单体单元i) 和至少不含任何酸基团的单体单元ii) 为烯烃、苯乙烯、乙烯醇、乙酸乙烯酯、乙烯基醚、乙烯亚胺、(甲基)丙烯酸酯和/或(甲基)丙烯酰胺。

3. 根据权利要求2的方法, 其中组合物A的a) 中的单体单元i) 具有两个羧酸基团, 单体单元ii) 为乙烯基醚。

4. 根据前述权利要求中任一项的方法, 其中组合物A中的所述至少一种共聚物a) 具有基于呈交替构型的两种单体单元为25-5700的聚合物和/或其数均分子量为5000-1 000 000g/mol。

5. 根据前述权利要求中任一项的方法, 其中使金属表面i) 首先与组合物A接触, 然后与组合物B接触, 其中组合物A中的所述至少一种共聚物a) 的浓度为0.01-0.5g/1 (以固体添加量计)。

6. 根据前述权利要求中任一项的方法, 其中使金属表面iii) 同时与组合物A和组合物B接触, 其中组合物A中的所述至少一种共聚物a) 的浓度为10-500mg/1 (以固体添加量计)。

7. 根据前述权利要求中任一项的方法, 其中组合物B的pH为2-5.5。

8. 根据前述权利要求中任一项的方法, 其中组合物B额外包含b2) 至少一种选自有机烷氧基硅烷、有机硅烷醇、聚有机硅烷醇、有机硅氧烷和聚有机硅氧烷的化合物。

9. 根据权利要求8的方法, 其中在组合物B中, b2) 的浓度为1-200mg/1 (以硅计), b1) 的浓度为0.05-4g/1 (以六氟锆酸计)。

10. 根据权利要求8或9的方法, 其中组合物B中的b2) 为有机烷氧基硅烷、有机硅烷醇、聚有机硅烷醇、有机硅氧烷和/或聚有机硅氧烷中的至少一种, 其在每种情况下每个有机烷氧基硅烷/有机硅烷醇单元具有至少一个氨基、碳酰胺基、酰亚氨基、亚氨基和/或脲基。

11. 根据前述权利要求中任一项的方法, 其中组合物B中的b1) 为至少一种选自钛、锆和铪的配位氟化物的配位氟化物。

12. 根据前述权利要求中任一项的方法, 其中组合物B中的游离氟离子含量为0.015-0.15g/1。

13. 根据前述权利要求中任一项的方法, 其中组合物B额外包含b3) 至少一种选自元素周期表第1-3和5-8过渡族, 包括镧系元素, 以及第2主族以及锂、铋和锡的金属的阳离子的阳离子, 和/或至少一种相应的化合物。

14. 根据权利要求13的方法,其中b3) 为至少一种选自铈和其他镧系元素、铬、铁、钙、钴、铜、镁、锰、钼、镍、钽、钇、钒、锂、铋、锌和锡的阳离子的阳离子,和/或至少一种相应的化合物。

15. 根据权利要求14的方法,其中组合物B包含锌阳离子、铜阳离子和/或铈阳离子和/或至少一种钼化合物作为b3)。

16. 根据权利要求15的方法,其中组合物B包含0.1-5g/1的锌阳离子、5-50mg/1的铜阳离子和/或5-50mg/1的铈阳离子和/或10-100mg/1的至少一种钼化合物(以钼计)作为b3)。

17. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中金属表面包含钢和/或镀锌钢。

18. 一种用于改善包含钢、镀锌钢、铝、镁和/或锌镁合金的金属表面的防腐蚀预处理的根据权利要求1-4中任一项的含水组合物A。

19. 一种浓缩物,其中可通过用水稀释且任选设定pH来由其制备根据权利要求18的组合物A。

20. 一种包含钢、镀锌钢、铝、镁和/或锌镁合金的金属表面,其中其通过根据权利要求1-17中任一项的方法涂覆,并且所形成的涂层具有通过XRF测得的如下层重:

i) 5-500mg/m<sup>2</sup>,仅基于组分b1) (以锆计),和任选的

ii) 0.5-50mg/m<sup>2</sup>,仅基于组分b2) (以硅计)。

21. 通过根据权利要求1-17中任一项的方法涂覆的金属基材的用途,其用于汽车工业中,用于铁路车辆,用于航天工业中,用于设备建造中,用于机械工程中,用于建筑工业中,用于家具行业中,用于制造防撞栏、灯具、型材、包层或小零件,用于制造车身或车身零件、单个部件、预装或连接元件,优先用于汽车或航空工业中,用于制造设备或装置,特别是用于家用电器、控制设备、测试仪器或建筑元件。

## 包含钢、镀锌钢、铝、镁和/或锌镁合金的金属表面的防腐蚀预处理的改进方法

[0001] 本申请是申请号为201780034244.3、申请日为2017年6月21日、发明名称为“包含钢、镀锌钢、铝、镁和/或锌镁合金的金属表面的防腐蚀预处理的改进方法”的专利申请的分案申请。

[0002] 本发明涉及一种包含钢、镀锌钢、铝、镁和/或锌镁合金的金属表面的防腐蚀预处理的改进方法。其进一步涉及一种用于改善该金属表面的防腐蚀预处理的组合物、一种用于制备该组合物的浓缩物、相应的涂覆金属表面以及相应的涂覆金属基材的用途。

[0003] 用包含有机烷氧基硅烷、其水解和/或缩合产物以及其他组分的含水组合物涂覆金属表面是已知的。

[0004] 经处理的金属基材的腐蚀防护可通过形成的涂层来实现,对于其他层如表面涂层的粘合性也可具有一定程度的改进。

[0005] 现有技术还公开了向上述组合物中添加特定的酸稳定聚合物。以此方式可改善所形成的层的性能。

[0006] 然而,在腐蚀分层方面仍存在问题,所述问题迄今为止还不能通过使用所述聚合物令人满意地解决,特别是在包含钢或镀锌钢的表面的情况下。

[0007] 本发明的目的是克服现有技术的缺点,并提供一种改进的包含钢、镀锌钢、铝、镁和/或锌镁合金的金属表面防腐蚀预处理方法,特别地,借助该方法,可改善钢基材的腐蚀防护,同时具有良好的粘合性。

[0008] 该目的由权利要求1的方法、权利要求18的含水组合物、权利要求19的浓缩物、权利要求20的金属表面以及权利要求21的金属基材的用途实现。

[0009] 在本发明的包含钢、镀锌钢、铝、镁和/或锌镁合金的金属表面的防腐蚀预处理方法中,使金属表面与含水组合物A接触,其包含:

[0010] a) 0.01-0.5g/1(以固体添加量计)的至少一种共聚物,其以交替构型包含i)包含至少一个羧酸基团、膦酸基团和/或磺酸基团的单体单元,和ii)不含任何酸基团的单体单元,

[0011] 且与酸性含水组合物B接触,其包含:

[0012] b1) 至少一种选自钛、锆和铪化合物的化合物,

[0013] 其中使金属表面

[0014] i) 首先与组合物A接触,然后与组合物B接触,

[0015] ii) 首先与组合物B接触,然后与组合物A接触,和/或

[0016] iii) 同时与组合物A和组合物B接触。

[0017] 定义:

[0018] 就本发明而言,“含水组合物”包括不仅包含水作为溶剂/分散介质,而且包含基于溶剂/分散介质的总量为小于50重量%的其他有机溶剂/分散介质的组合物。

[0019] 就本发明而言,“以六氟锆酸计”是指组合物B中的组分b1)的所有分子均为六氟锆酸分子,即H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>的假想情况。

[0020] “配位氟化物”不仅涵盖脱质子化形式,而且涵盖相应的单质子化或多质子化形式。

[0021] 措辞“使金属表面i)首先与组合物A接触,然后与组合物B接触,ii)首先与组合物B接触,然后与组合物A接触,和/或iii)同时与组合物A和组合物B接触”应解释为意指还涵盖以下实施方案:

[0022] 使金属表面与第一组合物A、组合物B和第二组合物A连续接触,其中第一和第二组合物A在化学上也可相同。

[0023] 措辞“使金属表面[...]iii)同时与组合物A和组合物B接触”应解释为意指其也可与单一组合物接触,所述组合物包含所有组分a)、b1)和任选的b2)的酸性含水组合物。

[0024] 金属表面优选包含钢或镀锌钢,特别优选镀锌钢,非常特别优选热镀锌钢。特别是在这些材料的情况下,迄今为止仍存在腐蚀分层的问题,然而这些问题能通过本发明令人满意地解决。

[0025] 组合物A中的所述至少一种共聚物a)优选至少在低于6的pH子范围内是稳定的。如上所述,当金属表面与单一组合物接触且所述组合物为包含所有组分a)、b1)和任选的b2)的酸性含水组合物时,这是必要的。

[0026] 根据本发明添加所述至少一种共聚物a)能够显著改善所形成的涂层的性能,特别是防腐蚀性能。

[0027] 在用酸性含水组合物B处理金属表面期间,发生表面酸洗且因此形成pH梯度,其中pH值在表面方向上增加。

[0028] 本发明所用的共聚物包含酸基团,其在表面处的升高的pH下至少部分离解。这在共聚物上导致了负电荷,这又导致共聚物静电附着至金属表面上和/或附着至来自组分b1)和任选组分b2)和任选组分b3)的金属氧化物上。附着的共聚物增加了沉积层对腐蚀性盐扩散或迁移至金属表面的阻隔作用。由此改善了所形成的层的性能。

[0029] 组合物A中的所述至少一种共聚物a)的包含至少一个羧酸基团、膦酸基团和/或磺酸基团的单体单元i)例如为(甲基)丙烯酸、乙烯基乙酸、衣康酸、马来酸、乙烯基膦酸和/或乙烯基磺酸。

[0030] 这些单体单元优选各自具有至少一个羧酸基团。其更优选各自具有至少两个羧酸基团。其特别优选具有正好两个羧酸基团。此处,非常特别优选为马来酸。

[0031] 如果组合物A中的所述至少一种共聚物a)包含马来酸作为单体单元,则这可部分以酸酐形式存在。当添加至组合物A中或者添加至用于制备该组合物的浓缩物中的共聚物包含马来酸酐,并且在组合物A或浓缩物中尚未完全水解成马来酸时,存在该情况。

[0032] 组合物A中的所述至少一种共聚物a)的不含任何酸基团的单体单元ii)可为非极性的或极性的。然而,所述至少一种共聚物a)还可包含非极性和极性单体单元的混合物作为不含任何酸基团的单体单元。

[0033] 可能的非极性单体单元特别为烯烃,例如乙烯、丙烯和/或丁烯和/或苯乙烯。

[0034] 可能的极性单体单元特别为乙烯醇和/或乙酸乙烯酯和/或乙烯基醚,例如甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚和/或丁基乙烯基醚,和/或氧化烯,例如氧化乙烯、氧化丙烯和/或氧化丁烯,和/或乙烯亚胺和/或(甲基)丙烯酸酯和/或(甲基)丙烯酰胺。

[0035] 不含任何酸基团的单体单元ii)中的烃链长度仅受这些单体的所得疏水性的限

制,因此受所得共聚物的水溶性的限制。

[0036] 不含任何酸基团的单体单元ii) 优选为乙烯基醚。此处,进一步优选甲基乙烯基醚和/或乙基乙烯基醚,特别优选甲基乙烯基醚。

[0037] 在优选实施方案中,组合物A包含聚(甲基乙烯基醚-交替-马来酸)作为共聚物a)。

[0038] 组合物A中的所述至少一种共聚物a) 优选具有基于两种呈交替构型的单体单元为25-5700,更优选为85-1750,特别优选为170-1300,非常特别优选为225-525的聚合度。其数均分子量优选为5000-1 000 000g/mol,更优选为15 000-300 000g/mol,特别优选为30 000-225 000g/mol,非常特别优选为40 000-90 000g/mol。

[0039] 在非常特别优选的实施方案中,组合物A包含数均分子量为40000-60000g/mol,优选为约48 000g/mol的聚(甲基乙烯基醚-交替-马来酸)作为所述至少一种共聚物a)。

[0040] 在另一非常特别优选的实施方案中,组合物A包含数均分子量为70000-90 000g/mol,优选为约80 000g/mol的聚(甲基乙烯基醚-交替-马来酸)作为所述至少一种共聚物a)。

[0041] 这些交替共聚物可例如由Ashland (Gantrez 119AN) 或Sigma-Aldrich获得。

[0042] 在优选实施方案中,金属表面i) 首先与组合物A接触,然后与组合物B接触,其中组合物A中的所述至少一种共聚物a) 的浓度为0.01-0.5g/1,优选为0.05-0.3g/1(以固体添加量计)。

[0043] 在另一优选实施方案中,金属表面iii) 同时与组合物A和组合物B接触,其中组合物A中的所述至少一种共聚物a) 的浓度为10-500mg/1,优选为20-200mg/1,更优选为20-150mg/1,更优选为30-100mg/1,非常特别优选为40-60mg/1(以固体添加量计)。

[0044] 组合物B的pH优选为0.5-5.5,更优选为2-5.5,特别优选为3.5-5.3,非常特别优选为4.0-5.0。pH优选通过硝酸、碳酸铵和/或碳酸钠来设定。

[0045] 组合物B优选额外包含b2) 至少一种选自有机烷氧基硅烷、有机硅烷醇、聚有机硅烷醇、有机硅氧烷和聚有机硅氧烷的化合物。

[0046] 就组合物B中的组分b2) 的所述至少一种化合物而言,前缀“有机”是指至少一个有机基团,其经由碳原子与硅原子直接结合,因此不能与后者水解裂开。

[0047] 就本发明而言,“聚有机硅氧烷”为可由至少两种有机硅烷缩合而不形成聚二甲基硅氧烷的化合物。

[0048] 在组合物B中,b2) 的浓度优选为1-200mg/1,更优选为5-100mg/1,特别优选为20-50mg/1,非常特别优选为25-45mg/1(以硅计)。

[0049] 在组合物B中,b1) 的浓度优选为0.05-4g/1,更优选为0.1-1.5g/1,更优选为0.15-0.57g/1,特别优选为0.20-0.40g/1,非常特别优选为约0.25g/1(以六氟锆酸计)。

[0050] 组分b1)、b2) 和b3) (见下文) 的含量可通过ICP-OES(具有电感耦合等离子体的光学发射光谱法)或在金属表面处理期间光度计近似测量来监测,从而使得如果需要的话,可引入更多量的单一组分或多种组分。

[0051] 组合物B优选包含至少一种有机烷氧基硅烷、有机硅烷醇、聚有机硅烷醇、有机硅氧烷和/或聚有机硅氧烷作为组分b2),其中每个有机烷氧基硅烷/有机硅烷醇单元具有至少一个氨基、碳酰胺基(Harnstoff-Gruppe)、酰亚氨基、亚氨基和/或脲基(Ureido-Gruppe)。进一步优选组分b2) 为每个有机烷氧基硅烷/有机硅烷醇单元具有至少一个,特别

是一个或两个氨基的至少一种有机烷氧基硅烷、有机硅烷醇、聚有机硅烷醇、有机硅氧烷和/或聚有机硅氧烷。

[0052] 特别优选2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、2-氨基乙基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺或双(三乙氧基甲硅烷基丙基)胺或这些的组合以作为有机烷氧基硅烷/有机硅烷醇单元。非常特别优选2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷或双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺或二者的组合以作为有机烷氧基硅烷/有机硅烷醇单元。

[0053] 组合物B优选包含至少一种选自钛、锆和铪的配位氟化物的配位氟化物作为组分b1)。

[0054] 此处,进一步优选为锆配位氟化物。此处,锆也可作为硝酸氧锆、碳酸锆、乙酸氧锆或硝酸锆加入,优选作为硝酸氧锆加入。这类似地适用于钛和铪的情况。

[0055] 所述至少一种配位氟化物的含量优选为0.05-4g/1,更优选为0.1-1.5g/1,特别优选为约0.25g/1(以六氟锆酸计)。

[0056] 在优选实施方案中,组合物B包含至少两种不同的配位氟化物作为组分b1),特别是两种不同金属阳离子的配位氟化物,特别优选钛和锆的配位氟化物。

[0057] 组合物B优选额外包含组分b3),其为至少一种选自元素周期表第1-3和5-8过渡族,包括镧系元素,以及第2主族以及锂、铋和锡的金属阳离子的阳离子和/或至少一种相应的化合物。

[0058] 组分b3) 优选为至少一种选自铈和其他镧系元素、铬、铁、钙、钴、铜、镁、锰、钼、镍、铌、钇、钒、锂、铋、锌和锡的阳离子的阳离子,和/或至少一种相应的化合物。

[0059] 组合物B更优选包含锌阳离子、铜阳离子和/或铈阳离子和/或至少一种钼化合物作为组分b3)。

[0060] 组合物B特别优选包含锌阳离子,非常特别优选锌阳离子和铜阳离子,作为组分b3)。

[0061] 组合物B中的浓度优选如下:

[0062] - 锌阳离子:0.1-5g/1,

[0063] - 铜阳离子:5-50mg/1,

[0064] - 铈阳离子:5-50mg/1,

[0065] - 钼化合物:10-100mg/1(以钼计)。

[0066] 取决于具体要求和环境,组合物B任选包含其他组分b4)。这是至少一种选自影响pH的物质、有机溶剂、水溶性氟化合物和胶体的化合物。

[0067] 此处,组合物B优选具有0.1-20g/1的组分b4)含量。

[0068] 影响pH的物质优选选自硝酸、硫酸、甲磺酸、乙酸、氢氟酸、碳酸铵/氨、碳酸钠和氢氧化钠。此处,进一步优选硝酸、碳酸铵和/或碳酸钠。

[0069] 有机溶剂优选选自甲醇和乙醇。在实践中,甲醇和/或乙醇作为处理浴中的有机烷氧基硅烷的水解反应产物存在。

[0070] 水溶性氟化合物优选选自含氟离子的化合物和氟阴离子。

[0071] 组合物B中游离氟离子的含量优选为0.015-0.15g/1,更优选为0.025-0.1g/1,特别优选为0.03-0.05g/1。

[0072] 胶体优选为金属氧化物颗粒,更优选为选自ZnO、SiO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>和TiO<sub>2</sub>的金属氧

化物颗粒。

[0073] 组合物B优选额外包含至少一种选自碱金属离子、铵离子的阳离子和相应的化合物。其特别优选包含钠离子和/或铵离子。

[0074] 组合物B还可包含含磷和氧的化合物,例如磷酸盐和/或膦酸盐。此外,其可包含硝酸盐。

[0075] 然而,含硫化合物,特别是硫酸盐的含量应优选保持尽可能小。含硫化合物的含量特别优选低于100mg/1(以硫计)。

[0076] 在每种情况下,待处理的金属表面(其任选预先清洁和/或酸洗)可用组合物A和/或组合物B喷涂、浸入其中或用其充满。也可通过擦拭或刷涂或借助卷或辊(卷材涂覆方法)将相应的组合物手动施加至待处理的金属表面上。此外,可在待处理的金属表面上电解沉积各组合物。

[0077] 处理零件的处理时间优选为15秒钟至20分钟,更优选为30秒钟至10分钟,特别优选为45秒钟至5分钟。处理温度优选为5-50°C,更优选为15-40°C,特别优选为25-35°C。

[0078] 本发明的方法还适于涂覆条带(卷材)。在这种情况下,处理时间优选为数秒钟至数分钟,例如为1-1000秒钟。

[0079] 本发明的方法能够将各种金属材料的混合物在同一浴中涂覆(称为多金属能力)。

[0080] 待处理的金属表面优选包含钢、镀锌钢、铝、镁和/或锌镁合金;进一步优选包含钢和/或镀锌钢;特别优选包含钢。

[0081] 特别地,在包含钢的金属表面的情况下,在通过本发明的方法涂覆之后观察到阴极电泳涂覆(CEC)之后的极大改善的腐蚀防护。

[0082] 本发明还提供了一种用于改善金属表面的防腐蚀预处理的含水组合物A,如上所述,所述金属表面包含钢、镀锌钢、铝、镁和/或锌镁合金。

[0083] 此外,本发明提供了一种浓缩物,通过用水稀释且任选设定pH,可由其制备本发明的组合物A。

[0084] 包含本发明组合物A的处理浴可通过用水和/或水溶液稀释浓缩物而获得,优选稀释1:5000-1:10倍,更优选稀释1:1000-1:10倍,特别优选稀释1:300-1:10倍,特别优选稀释约1:100倍。

[0085] 此外,本发明提供了一种金属表面,其包含钢、镀锌钢、铝、镁和/或锌镁合金并且通过本发明的方法涂覆,其中所形成的涂层具有通过XRF(X射线荧光分析)测得的如下层重:

[0086] i) 5-500mg/m<sup>2</sup>,优选10-200mg/m<sup>2</sup>,特别优选30-120mg/m<sup>2</sup>,仅基于组分b1)(以锆计),和任选的

[0087] ii) 0.5-50mg/m<sup>2</sup>,优选1-30mg/m<sup>2</sup>,特别优选2-10mg/m<sup>2</sup>,仅基于组分b2)(以硅计)。

[0088] 通过本发明方法制备的涂层用作腐蚀防护以及其他涂层的粘合剂。

[0089] 因此,其可容易地用至少一种底漆、表面涂层、粘合剂和/或涂料状有机组合物进一步涂覆。此处,这些其他涂层中的至少一种可优选通过加热和/或辐射固化。

[0090] 优选将通过本发明方法制备的涂层清洗,以便在进一步处理之前从金属表面除去过量的聚合物和干扰离子。第一个其他涂层可通过湿-湿法方法施加。

[0091] 作为表面涂层,优选施加基于环氧化物和/或(甲基)丙烯酸酯的阴极电泳涂层

(CEC)。

[0092] 最后,本发明还提供了通过本发明方法涂覆的金属基材的用途,其用于汽车工业中,用于铁路车辆,用于航天工业中,用于设备建造中,用于机械工程中,用于建筑工业中,用于家具行业中,用于制造防撞栏、灯具、型材、包层或小零件,用于制造车身或车身零件、单个部件、预装或连接元件,优选用于汽车或航空工业中,用于制造设备或装置,特别是用于家用电器、控制设备、测试仪器或建筑元件。

[0093] 优选使用涂覆的金属基材来制造汽车工业中的车身或车身零件,单个部件以及预装或连接元件。

[0094] 通过以下实施例阐述本发明,所述实施例不应解释为构成限制。

## 实施例

[0095] i) 基材和预处理:

[0096] 基材:

[0097] 使用由热镀锌钢(HDG)制成的片材(10.5×19cm)作为基材。

[0098] 清洁:

[0099] 在所有实施例中,使用**Gardoclean®S 5176**(获自Chemetall;包含磷酸盐、硼酸盐和表面活性剂)作为温和碱性浸渍清洁剂。为此,在50L浴中配制15g/1,加热至60°C并通过在10.0-11.0的pH下喷雾3分钟来清洁基材。随后用自来水和去离子水清洗基材。

[0100] 预清洗(根据本发明):

[0101] 使用去离子水进行预清洗,根据本发明,任选向其中加入200mg/1(以固体添加量计)的聚(甲基乙烯基醚-交替-马来酸)(Mn=80 000;获自Sigma-Aldrich)(参见表1:“聚合物”)。

[0102] 基材的预清洗在中等搅拌下在20°C下实施120秒。

[0103] 转化浴(根据本发明):

[0104] 对于转化浴,将**Oxsilan®**添加剂9936(获自Chemetall;含有氟离子和锆化合物)和任选的**Oxsilan®AL 0510**(获自Chemetall;含有2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷和双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺,参见表1:“硅烷”)以使得得到100mg/1锆浓度和30mg/1硅烷浓度(以Si计)的量添加至50L批料中。将浴温设定为30°C。通过加入稀碳酸氢钠溶液和稀氢氟酸(5%浓度)将pH和游离氟离子含量分别设定为pH=4.8或30-40mg/1。

[0105] 通过加入稀硝酸连续校正pH。

[0106] 根据本发明,任选将50或200mg/1(以固体添加量计)的聚(甲基乙烯基醚-交替-马来酸)(Mn=80,000;获自Sigma-Aldrich)添加至浴中(参见表1:“聚合物”)。

[0107] 任选地,还将呈硫酸铜形式的8mg/1铜添加至本发明的浴中(参见表1:“Cu”)。

[0108] 在使基材通过之前,将成品浴陈化至少12小时,以便能够确保在浴中建立化学平衡。在中等搅拌下实施转化处理120秒。随后用自来水和去离子水清洗。

[0109] ii) 分析、涂覆、粘合强度和腐蚀防护

[0110] X射线荧光分析

[0111] 通过X射线荧光分析(XRF)测定预处理的基材上的层重(LW,以mg/m<sup>2</sup>计)。此处,测

量施加的锆的量。

[0112] 表面涂覆

[0113] 通过CEC涂覆预处理的基材。为此使用**Cathoguard®** 800(获自BASF)。随后施加累积涂层(Aufbaulack)。这是Daimler Black。通过层厚测量仪根据DIN EN ISO 2808(2007版)测定表面涂层的厚度。其为90-110 $\mu\text{m}$ 。对于贴膏剂测试(Cataplasmatest,见下文),未施加累积涂层。此处,CEC的层厚为20-25 $\mu\text{m}$ 。

[0114] 腐蚀测试

[0115] 此外,进行了五种不同的腐蚀测试:

[0116] 1.)根据Volkswagen规范PV 1210(2010-02版)进行60轮的腐蚀循环测试,

[0117] 2.)根据VDA测试表621-415且根据DIN EN ISO 20567-1(1982版;方法C)进行10轮的腐蚀循环测试,

[0118] 3.)根据DIN EN ISO 4628-8(2013-03版)进行腐蚀循环测试Meko S测试c,

[0119] 4.)根据DIN EN ISO 6270-2 CH(2005版)进行冷凝水测试,和

[0120] 5.)进行贴膏剂测试PSA D47 1165(2014版)。

[0121] 分层

[0122] 在腐蚀测试1.)-3.)的情况下,在每种情况下根据DIN EN ISO 4628-8(2012版)测定以mm计的腐蚀分层(参见表1:“CD”)。

[0123] 石击

[0124] 在腐蚀测试1.)和2.)的情况下,另外根据DIN EN ISO 20567-1(1982版;方法C)实施和评估石击(参见表1:“SIT”)。

[0125] 划格法测试

[0126] 在腐蚀测试4.)和5.)的情况下,将金属板在室温下储存24小时(冷凝水测试)或1小时(贴膏剂测试)。然后根据DIN EN ISO 2409(2013版)进行划格,其中“0”表示最佳可能值,“5”表示最差可能值(参见表2:“C-C”)。

[0127] iii) 结果和讨论

[0128] 表1显示在转化浴中使用聚(甲基乙烯基醚-交替-马来酸)时,可获得比在预清洗中使用其时更好的腐蚀防护结果(E2与E1相比,E4与E3相比)。然而,根据本发明进行预清洗的情况下结果仍是令人满意的。

[0129] 就此而言,也可参考表2中的结果,其显示出良好的划格法结果,尤其是在添加硅烷的情况下(E1和E3,还参见以下段落)。

[0130] 此外,从表1可以看出,向转化浴中加入硅烷可进一步改善腐蚀防护结果(E3与E1相比,E4与E2相比)。这同样适用于向转化浴中添加铜的情况(E5与E4相比)。此外,铜的添加导致锆在基材上的沉积增加。

[0131] 最后,当将转化浴中的聚(甲基乙烯基醚-交替-马来酸)浓度由50mg/1增加至200mg/1时,腐蚀防护结果稍稍恶化(E6与E5相比)。

[0132] 表1

实施例	硅烷	聚合物 [mg/l]	聚合物 的应用 <sup>4</sup>	Cu	LW(Zr) [mg/m <sup>2</sup> <sup>3</sup> ]	PV 1210		VDA 621-415		Meko <sup>2</sup>	
						CD <sup>1</sup>	SIT <sup>1</sup>	CD <sup>2</sup>	SIT <sup>2</sup>		
[0133]	E1	-	200	预清洗	-	102	3.1	3.4	n.d.	n.d.	未测定
	E2	-	50	转化	-	70	2.9	3.6	n.d.	n.d.	未测定
	E3	+	200	预清洗	-	51	2.9	2.8	n.d.	n.d.	未测定
	E4	+	50	转化	-	36	2.6	2.3	1.6	2.0	5.5
	E5	+	50	转化	+	73	n.d.	n.d.	1.4	1.5	4.9
	E6	+	200	转化	+	63	n.d.	n.d.	1.6	1.7	5.0

[0134] <sup>1</sup>=2块金属板的平均值,

[0135] <sup>2</sup>=3块金属板的平均值,

[0136] <sup>3</sup>=2或3块金属板的平均值,

[0137] <sup>4</sup>=聚合物的应用。

[0138] 表2

实施例	冷凝水 C-C=... <sup>1</sup>	贴膏剂 C-C=... <sup>1</sup>
E1	1.5	2.0
E3	0.0	0.0

[0140] <sup>1</sup>=2块金属板的平均值。