



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104162504 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 26

(21) 申请号 201410276529. 6

C08G 18/44 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 03. 04

C08K 5/5435 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08L 69/00 (2006. 01)

102007011553. 0 2007. 03. 09 DE

C08L 75/06 (2006. 01)

(62) 分案原申请数据

C09D 5/08 (2006. 01)

200880015183. 7 2008. 03. 04

C09D 169/00 (2006. 01)

C09D 175/06 (2006. 01)

(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 H. 多梅斯 T. 格里布林

(74) 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公

司 72001

代理人 石克虎 李炳爱

(51) Int. Cl.

B05D 7/16 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书42页

(54) 发明名称

用于由含聚合物的含水组合物涂布金属表面的方法、所述含水组合物和经涂布基材的用途

(57) 摘要

本发明涉及用于涂布金属表面的含水组合物,其中除了水之外,该组合物还包含 a) 作为主要组分的由至少一种合成树脂组成的有机成膜剂,所述有机成膜剂中合成树脂的 70-100 重量%含量包括形式为基于选自聚碳酸酯、聚氨酯、离聚物、聚 (甲基) 丙烯酸酯、聚酯、聚醚或 / 和聚苯乙烯的合成树脂的聚合物、共聚物、嵌段共聚物或 / 和接枝共聚物的至少一种水溶性或 / 和水分散性合成树脂,聚碳酸酯和聚氨酯的含量至少为各 10 重量%, b) 至少一种长链醇,作为用于所述有机成膜剂的成膜助剂, c) 至少一种交联剂, d) 至少一种润滑剂,和 e) 基于硅烷、硅烷醇或 / 和硅氧烷的至少一种物质或 / 和以扫描电子显微镜测量的平均粒径为 0. 005-0. 3 微米的颗粒形式的至少一种无机化合物,和 f) 任选至少一种有机缓蚀剂、至少一种有机溶剂或 / 和至少一种添加剂。

1. 用于在进一步涂布前预处理金属表面或用于处理金属表面的含水组合物,其特征在于除了水之外,所述组合物还包含
 - a) 作为主要组分的由至少一种合成树脂组成的有机成膜剂,其含量为 5-600g/L,基于包括活性成分的固体计,所述有机成膜剂中合成树脂的 70-100 重量%含量包括聚合物、共聚物、嵌段共聚物或 / 和接枝共聚物形式的至少一种水溶性或 / 和水分散性合成树脂,其基于选自聚碳酸酯、聚氨酯、离聚物、聚(甲基)丙烯酸酯、聚酯、聚醚或 / 和聚苯乙烯的合成树脂,其中聚碳酸酯和聚氨酯的含量至少为各 10 重量%,且所述有机成膜剂中聚碳酸酯和聚氨酯一起的含量为至少 50 重量%,
 - b) 至少一种长链醇,作为用于所述有机成膜剂的成膜助剂,选自丁二醇、具有 6-16 个 C 原子的乙二醇醚和聚丙二醇醚,
 - c) 基于钛、铅或 / 和锆的至少一种无机交联剂,其可在碱性介质中使用,
 - d) 至少一种润滑剂,其含量为 0.1-35g/L,基于包括活性成分的固体计,其中在含水组合物中有机成膜剂含量与润滑剂含量的重量比为 100 : 5 至 100 : 2.5,
 - e) A) 基于硅烷、硅烷醇或 / 和硅氧烷的至少一种物质或 / 和 B) 以扫描电子显微镜测量的平均粒径为 0.005-0.3 微米直径范围的颗粒形式的至少一种无机化合物,和
 - f) 任选的至少一种有机缓蚀剂、至少一种有机溶剂或 / 和至少一种添加剂。
2. 权利要求 1 的组合物,其特征在于,所述组合物含有有机成膜剂,其中至少 80 重量%的合成树脂是基于聚碳酸酯或 / 和聚氨酯的合成树脂。
3. 权利要求 1 或 2 的组合物,其特征在于,所述组合物含有有机成膜剂,其中基于聚氨酯-聚碳酸酯或 / 和至少一种聚氨酯-聚碳酸酯-离聚物、聚氨酯-聚碳酸酯-聚(甲基)丙烯酸酯、聚氨酯-聚碳酸酯-聚酯、聚氨酯-聚碳酸酯-聚醚、聚氨酯-聚碳酸酯-聚苯乙烯、聚氨酯-聚碳酸酯-聚(甲基)丙烯酸酯-离聚物、聚氨酯-聚碳酸酯-聚(甲基)丙烯酸酯-聚酯、聚氨酯-聚碳酸酯-聚(甲基)丙烯酸酯-聚醚、聚氨酯-聚碳酸酯-聚(甲基)丙烯酸酯-聚苯乙烯、聚氨酯-聚碳酸酯-聚酯-聚醚、聚氨酯-聚碳酸酯-聚(甲基)丙烯酸酯-聚苯乙烯、聚氨酯-聚碳酸酯-聚醚-聚苯乙烯、聚氨酯-聚碳酸酯-聚(甲基)丙烯酸酯-聚酯-聚醚、聚氨酯-聚碳酸酯-聚(甲基)丙烯酸酯-聚醚-聚苯乙烯、聚氨酯-聚碳酸酯-聚(甲基)丙烯酸酯-聚醚-聚苯乙烯和至少一种其它成分例如离聚物、聚(甲基)丙烯酸酯、聚酯、聚醚或 / 和聚苯乙烯的含量为所述组合物中包括活性成分的固体的 60-96 重量%,或者为 70-92 重量%。
4. 权利要求 1-3 中任一项的组合物,其特征在于,所述含水组合物含有有机成膜剂和成膜助剂,其中有机成膜剂含量与成膜助剂含量的重量比为 100 : 10-100 : 0.2。
5. 权利要求 1-3 中任一项的组合物,其特征在于,所述含水组合物含有有机成膜剂和成膜助剂,其中有机成膜剂含量与成膜助剂含量的重量比为 100 : 5-100 : 0.4
6. 权利要求 1-5 中任一项的组合物,其特征在于,所述含水组合物含有选自具有 6-12 个碳原子的长链醇、至少一种乙二醇醚或 / 和至少一种聚丙二醇醚中的成膜助剂。
7. 权利要求 1-6 中任一项的组合物,其特征在于,所述组合物含有有机成膜剂和交联剂,在该含水组合物中有机成膜剂的含量与无机交联剂或者无机交联剂和无机-有机交联剂的含量的重量比为 100 : 10 至 100 : 0.6,或者 100 : 5 至 100 : 1。

8. 权利要求 1-7 中任一项的组合物,其特征在于,所述组合物含有 A 环氧基硅烷或 / 和至少一种相应的硅烷醇或 / 和硅氧烷。

9. 权利要求 1-8 中任一项的组合物,其特征在于,所述组合物含有有机成膜剂和至少一种硅烷、硅烷醇或 / 和硅氧烷,在该含水组合物中有机成膜剂的含量与作为硅烷计算的所述至少一种硅烷、硅烷醇或 / 和硅氧烷的含量的比例为 100 : 10 至 100 : 0.1 或者 100 : 6 至 100 : 0.25。

10. 权利要求 1-9 中任一项的组合物,其特征在于,所述含水组合物不含无机酸和有机酸,并且不添加游离氟化物、氟化物络合物和以任何其它方式结合的氟化物。

用于由含聚合物的含水组合物涂布金属表面的方法、所述含水组合物和经涂布基材的用途

[0001] 本申请是申请号为 200880015183.7 的专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及用于由含有聚合物 / 共聚物和交联剂以及细无机颗粒的含水组合物涂布金属表面的方法。本发明还涉及相应的含水组合物以及通过本发明方法涂布的基材的用途。

背景技术

[0003] 迄今,用于在金属(特别是金属条)涂漆之前进行表面处理或预处理的最常用方法是使用基于铬(III)或 / 和铬(VI)化合物连同各种添加剂。由于此类方法引起的毒理学和生态学风险,以及此外由于可预见到的对于使用含铬酸盐方法的法律约束,在金属表面治疗的所有领域中已经对这些方法的备选方案探索了一些时间。

[0004] 树脂混合物是已知的,其中树脂与无机酸混合,还使得实现酸洗侵蚀以及因此树脂层与金属表面直接的良好接触。所述酸洗侵蚀引起金属或 / 和它们的离子从待处理基材的金属表面溶出。这些组合物具有的缺点是,在处理液体(分散体)与基材接触时,由于酸洗侵蚀而存在污染。这导致处理液体中金属的富集,以及因此处理液体的化学组成的永久改变,由此使得腐蚀防护被显著地削弱。

[0005] 其它缺点在于,尤其是在铝或 / 和含铝合金的情况下,表面变暗,在一些情况下变为暗灰色至无烟煤颜色。变暗的金属表面不能用于装饰性的应用,因为所述变色本身对于美学原因来说是不合意的。变暗在视觉上表现为具有不等的强度,这取决于涂层的厚度。

[0006] 依据从其中产生的涂层,基于聚丙烯酸酯、聚酯、聚乙烯、聚苯乙烯或 / 和聚氨酯的商业含水组合物展现出下列的至少一种缺点,其中所述组合物例如用作 / 用于在后来的涂漆之前的预处理,用于没有预先处理 / 预处理或者处理或预处理之后的金属条的涂布,所述预先处理 / 预处理例如基于碱金属磷化处理,含锌的或其它磷化处理、钝化、络合氟化物、磷酸酯 / 盐或 / 和硅烷:

[0007] 1. 聚合物表面由例如粉末涂料、溶剂基油漆或水基油漆不充分的可涂漆性,使得粘附力不足,尤其是在高湿度气候中(例如借助于如下进行测试:划格粘附试验并在于具有根据 DIN EN ISO6270-2CH 的冷凝水交替试验的试验气候中储存以后在锥形心轴上弯曲)。

[0008] 2. 对户外风化不充分长期耐受性,使得在户外 0.5-1.5 年的风化时间后,聚合物表面的光泽显著降低,出现黄色、褐色或 / 和无烟煤色变色或 / 和粉化效果(=聚合物涂层通过暴露于紫外光破坏,其中成膜的或 / 和化学交联的聚合物 / 共聚物被破坏且涂层可作为颗粒洗掉并作为粉末除去)(于 Frankfurt am Main 中在露天直接暴露于日光下 0.5-2 年的耐久性试验)。

[0009] 3. 不充分的耐腐蚀性,特别是在 0.5-2 微米的涂层厚度中(例如通过 DIN EN

ISO7253 的盐雾试验测试)。

[0010] 4. 绕成卷的金属条不充分的抗粘连性,特别是在涂布钢条带的情况下,由于涂布条带的温度通常为 50-150℃(取决于条带涂布设备),聚合物涂层可附着于与其接触的下一条带层,其可能轻易导致聚合物涂层在展开期间破坏并因此在涂布条带的耐腐蚀性方面退化(根据 Chemetall 内部规定的抗粘连性测试,其中用含水组合物处理商购的家用铝箔,以指定方式干燥施涂的湿膜,在标准情况下放置一段时间后,将所述箔堆叠大约 10 层并随后以超过 2kg/cm² 的重量对它们施压;该堆垛在该重量下于例如 60℃ 存储 2 小时;然后将该堆垛分离成其各个层并评估涂布箔表面;箔层必须能够毫无困难地分离,仅可允许微小的印记)。

[0011] 5. 聚合物涂层不充分的耐磨性,特别是紧随着在条带涂布设备中将有机涂料施加至金属条带之后,特别是在纵向分割所述条带期间,其中通常在非常高的压力下以通常大约 400m/min 的条带速度挤压所述条带,从而在高速条件下加工和调节该带(例如在金属片材的制造期间,特别是在切割和堆垛所述片材期间或/和在通过成型而加工产生特定的成型件期间,如在轧制成型、深拉或/和修整中(根据 Chemetall 内部规定的耐磨试验,依照该固定,涂布有含水组合物并干燥过的样本片材通过施加 200g/cm² 的重量挤压在一起并来回弯曲 50 次;然后评估由机械负载的涂层产生的粉尘形成)。

[0012] DE-A1-10149148 描述了基于有机成膜剂、细无机颗粒和润滑剂或/和有机缓蚀剂的涂料组合物,其尽管没有铬化合物,但尤其在 Galvalume[®] 钢片材上产生杰出的耐腐蚀性、粘附强度和可成型性效果,但通常仍然显示出至少一种缺点。所述组合物、它们的组分和原材料的性质以及该出版物的涂料明确地并入本申请。

[0013] JP-A-05-255587 涉及用由聚氨酯树脂、细或/和粗 SiO₂ 颗粒以及由熔点为至少 90℃ 的聚烯烃蜡或/和 PTFE 组成的分散体涂布金属板的方法。所述聚氨酯树脂具有一定弹性并据信为涂层带来优良的深拉性质。

发明内容

[0014] 本发明的一个目的因此是克服现有技术的至少一种上述缺点。另一目的是提供用于涂布金属表面且还适用于高涂布速度的方法,例如 60-160m/min(正如通常用于条带的)。另一目的是提供涂布方法,其可以在基本上或完全不含铬(VI)化合物的情况下使用,其还尽可能不含无机和有机酸,其可以以工业规模使用且其中特别适合使用根据本发明产生的基本上或完全不含铬(VI)化合物的聚合物涂料。

[0015] 现在已经发现,利用 0.3-5 微米的干膜厚度,通过添加含聚碳酸酯的有机成膜剂和无机交联剂产生的有机聚合膜可显示出很高的挠性,例如很高的断裂伸长率、很高的硬度如根据 DIN EN ISO1522 测定的很高的 König 摆测硬度、好至很好的可涂漆性、对户外风化好的长期耐受性、杰出的腐蚀防护、高至很高的抗粘连性、高或很高的化学耐受性或/和高至很高的耐磨性。

[0016] 所述目的通过由含水组合物涂布金属表面的方法实现,所述含水组合物用于在进一步涂布之前预处理金属表面或用于处理金属表面,其中待涂布的物体如条带或片材在涂布之后任选经成型,其特征在于除了水之外,所述组合物还包含

[0017] a) 作为主要组分的由至少一种合成树脂组成的有机成膜剂,所述有机成膜剂中合成树脂的 70-100 重量%含量包括聚合物、共聚物、嵌段共聚物或 / 和接枝共聚物形式的至少一种水溶性或 / 和水分散性合成树脂,其基于选自聚碳酸酯、聚氨酯、离聚物、聚(甲基)丙烯酸酯、聚酯、聚醚或 / 和聚苯乙烯的合成树脂,聚碳酸酯和聚氨酯的含量至少为各 10 重量%,

[0018] b) 至少一种长链醇,作为用于所述有机成膜剂的成膜助剂,

[0019] c) 至少一种交联剂,

[0020] d) 至少一种润滑剂,和

[0021] e) A) 基于硅烷、硅烷醇或 / 和硅氧烷的至少一种物质或 / 和 B) 以扫描电子显微镜测量的平均粒径为 0.005-0.3 微米的颗粒形式的至少一种无机化合物,和

[0022] f) 任选至少一种有机缓蚀剂、至少一种有机溶剂或 / 和至少一种添加剂,

[0023] 其中让所述金属表面与所述含水组合物接触且在所述金属表面上形成基本上有机的膜,该膜然后干燥并还任选固化,

[0024] 其中所述干燥并任选还固化的膜具有 0.01-10 微米的膜厚度,通过剥离出限定面积的固化膜并将其称重而测定。

[0025] 在本专利申请范围内,有机成膜剂代表全部量的合成树脂,其可任选还包含至少一种漆料添加剂 (Lackadditiv),尤其是加入了至少一种可商购漆料原材料时,所述漆料添加剂通常是不可检出的或勉强可检出的,特别是在以少量包含时。所述含量通常基于包括活性成分的固体。

[0026] 所述有机成膜剂,即作为有机成膜剂的所述至少一种水溶性或 / 和水分散性合成树脂,优选以下述含量包含在所述含水组合物中,特别是浴 (Bad) 中并作为浴 (=浴组合物 (Badzusammensetzung)),并且还作为浓缩物或 / 和补给组合物以制备或补充所述浴组合物,所述含量范围为 2-600 克 / 升,特别优选为 10-575 克 / 升、30-550 克 / 升、50-525 克 / 升、70-500 克 / 升、90-475 克 / 升、110-450 克 / 升、130-425 克 / 升、150-400 克 / 升、170-375 克 / 升或 190-350 克 / 升。但是,有机成膜剂的含量如同其它组分的含量一样,基本上尤其依赖于涂覆设备的类型、其施加速度或 / 和条带速度且特别是依赖于待产生的涂层的所需干膜厚度。有机成膜剂的最高含量可能特别地在几乎没有或没有挥发性组分如有机溶剂或 / 和残余单体含量的自由基固化体系中出现。本发明方法特别优选的是 a) 通过物理手段主要地或仅仅在干燥或 / 和加热过程中成膜并至少略微交联的涂料,或 b) 通过化学或 / 和通过化学 / 热手段形成膜并且还交联的涂料。在这方面特别有利的是本发明涂料通过物理手段主要地或仅仅在干燥或 / 和加热过程中形成膜。

[0027] 作为有机成膜剂的所述至少一种水溶性或 / 和水分散性合成树脂构成含水组合物中固体和活性成分的主要组分,即本发明组合物中包括活性成分的固体的至少 40 重量%或至少 50 重量%。所述含水组合物中的各聚合添加剂优选为基本上在每一情况下至少一种有机聚合物、有机共聚物、有机嵌段共聚物或 / 和有机接枝共聚物 (=聚合物 / 共聚物 / 嵌段共聚物 / 接枝共聚物)。作为有机成膜剂的水溶性或 / 和水分散性合成树脂的含量优选为本发明的含水组合物中包括活性成分的固体的 40-99.5 重量%或 50-99 重量%,特别优选 60-98 重量%或 70-96 重量%,在一些实施方案中为 75-92 重量%或 80-86 重量%。

[0028] 已经发现具有显著含量的基于聚碳酸酯和聚氨酯的至少一种合成树脂的有机成

膜剂特别适合于实现本发明涂料的高质量性能,特别是在使用一定比例的脂族聚氨酯的情况下。在要求较不严格的情况下,使用芳族聚氨酯就足够了,并且能够许可更大比例的其它聚合组分。取决于所需性能范围和相应的经济可行性,可以使用合成树脂的组合或/和合成树脂与聚酯、聚丙烯酸酯等等的组合,相应调节干膜的挠性和其它性能。所述有机成膜剂的聚碳酸酯组分特别促进化学耐受性和硬度,而所述聚氨酯组分特别地促进挠性、粘附性和可成型性。所述有机成膜剂中聚碳酸酯对聚氨酯的重量比优选为 2 : 1-1 : 2,特别优选 3 : 2-2 : 3、4 : 3-3 : 4 或者接近或刚好 1 : 1。

[0029] 在所述含水组合物中的有机成膜剂优选包含基于聚碳酸酯或/和聚氨酯的至少一种水溶性或/和至少一种水分散性合成树脂,其中至少 50 重量%的所述合成树脂为基于聚碳酸酯或/和聚氨酯的那些,使得聚碳酸酯和聚氨酯的比例构成所述有机成膜剂的至少 50 重量%。这两个含量数据特别优选为至少 60 或者至少 70 重量%,至少 75 或者至少 80 重量%,至少 85 或者至少 90 重量%,至少 95,至少 98 或者至少 99 重量%或者接近于或刚好 100 重量%。这些组分可作为聚碳酸酯、聚氨酯、聚碳酸酯-聚氨酯或/和聚氨酯-聚碳酸酯..... 存在,具有至少一种其它成分如离聚物、聚(甲基)丙烯酸酯、聚酯、聚醚或/和聚苯乙烯。相应地,由其制造的干膜将基本上由这些含量或/和这些最低含量的合成树脂组成,如在本段中说明的,其任选进一步共聚或/和交联。在很多情况下,它们于是将作为具有至少一种其它成分的聚碳酸酯-聚氨酯或/和聚氨酯-聚碳酸酯-..... 存在。

[0030] 在众多可能的实施方案中的一些中,本发明组合物仅包含或基本上仅包含基于聚氨酯-聚碳酸酯或/和聚氨酯-聚碳酸酯-..... 的聚合物/共聚物/嵌段共聚物/接枝共聚物,如具有一定含量的离聚物、聚(甲基)丙烯酸酯、聚酯、聚醚或/和聚苯乙烯。相应地,由其制造的干膜将基本上由基于聚氨酯-聚碳酸酯或/和聚氨酯-聚碳酸酯-..... 的聚合物/共聚物/嵌段共聚物/接枝共聚物组成,例如具有一定含量的离聚物、聚(甲基)丙烯酸酯、聚酯、聚醚或/和聚苯乙烯。但是,在大多数实施方案中,将至少一种除了聚氨酯和聚碳酸酯之外的其它不同类型的合成树脂加入至或/和包含在所述含水组合物中。具有至少一种其它成分如离聚物、聚(甲基)丙烯酸酯、聚酯、聚醚或/和聚苯乙烯的基于聚氨酯-聚碳酸酯或/和聚氨酯-聚碳酸酯-..... 的一种或多种合成树脂的含量优选为本发明组合物中包括活性成分的固体的 40-99.5 重量%或 50-99 重量%,特别优选 60-98 重量%或 70-96 重量%,在一些实施方案中为 75-92 重量%或 80-86 重量%。

[0031] 在众多可能的实施方案中的一些中,本发明组合物仅包含或基本上仅包含基于聚氨酯-聚碳酸酯或/和聚氨酯-聚碳酸酯-..... 的聚合物/共聚物/嵌段共聚物/接枝共聚物,例如具有一定含量的离聚物、聚(甲基)丙烯酸酯、聚酯、聚醚或/和聚苯乙烯。相应地,由其制造的干膜将基本上由基于聚氨酯-聚碳酸酯或/和聚氨酯-聚碳酸酯-..... 的聚合物/共聚物/嵌段共聚物/接枝共聚物组成,例如具有一定含量的离聚物、聚(甲基)丙烯酸酯、聚酯、聚醚或/和聚苯乙烯。但是,在大多数实施方案中,将至少一种其它的不同类型的合成树脂加入至或/和包含在所述含水组合物中。具有至少一种其它成分如离聚物、聚(甲基)丙烯酸酯、聚酯、聚醚或/和聚苯乙烯的基于聚氨酯-聚碳酸酯或/和聚氨酯-聚碳酸酯-..... 的一种或多种合成树脂的含量优选为本发明组合物中包括活性成分的固体的 40-99.5 重量%或 50-99 重量%,特别优选 60-98 重量%或 70-96 重量%,在一些实施方案中为 75-92 重量%或 80-86 重量%。

[0032] 在一些实施方案中,至少一种合成树脂是具有 3、4、5 种或甚至更多种有机组分的共聚物 / 嵌段共聚物 / 接枝共聚物,例如基于聚氨酯-聚碳酸酯-聚酯、聚氨酯-聚碳酸酯-聚(甲基)丙烯酸酯、聚氨酯-聚碳酸酯-聚(甲基)丙烯酸酯、聚氨酯-聚碳酸酯-聚酯-聚(甲基)丙烯酸酯或 / 和聚氨酯-聚碳酸酯-聚酯-聚醚的合成树脂,其可任选还包含一个含量的至少一种其它组分,例如具有一定含量的离聚物、聚(甲基)丙烯酸酯、聚酯、聚醚或 / 和聚苯乙烯,其中本文中所述组分的次序并不意欲传达关于它们的相对含量的任何信息。

[0033] 所述有机成膜剂优选包含含量为有机成膜剂总含量的 10-70 重量%的形式为基于聚碳酸酯的至少一种聚合物、共聚物、嵌段共聚物或 / 和接枝共聚物的合成树脂,特别优选 18-62 重量%,26-54 重量%或 34-46 重量%。

[0034] 所述有机成膜剂优选包含含量为有机成膜剂总含量的 10-70 重量%的形式为基于聚氨酯的在每一情况下至少一种聚合物、共聚物、嵌段共聚物或 / 和接枝共聚物的合成树脂,特别优选 18-62 重量%,26-54 重量%或 34-46 重量%。

[0035] 所述有机成膜剂优选包含含量为有机成膜剂总含量的 5-70 重量%的形式为基于至少一种脂族聚氨酯的至少一种聚合物、共聚物、嵌段共聚物,或 / 和接枝共聚物的合成树脂,特别优选 10-66 重量%,18-62 重量%,26-54 重量%,30-50 重量%或 34-46 重量%。主要比例或甚至至少 70 重量%或至少 85 重量%的所加入比例的聚氨酯优选为至少一种脂族聚氨酯。

[0036] 在一些实施方案中,所述有机成膜剂优选包含含量为有机成膜剂总含量的 1-40 重量%的形式为基于聚酯的在每一情况下至少一种聚合物、共聚物、嵌段共聚物或 / 和接枝共聚物的合成树脂,特别优选 8-34 重量%,12-28 重量%或 16-22 重量%。

[0037] 在一些实施方案中,所述有机成膜剂优选包含在每一情况下含量为有机成膜剂总含量的 1-40 重量%的形式为基于聚(甲基)丙烯酸酯、聚酯、聚苯乙烯或 / 和聚乙烯的在每一情况下至少一种聚合物、共聚物、嵌段共聚物或 / 和接枝共聚物的合成树脂,特别优选 8-34 重量%,12-28 重量%或 16-22 重量%。在多个实施方案中,此类合成树脂的含量基于包括活性成分的固体为所述有机成膜剂的 0-40 重量%,优选为 1-30 重量%、3-25 重量%、5-20 重量%或 8-15 重量%。对于聚(甲基)丙烯酸酯,特别优选将聚丙烯酸或 / 和聚甲基丙烯酸以聚合物形式加入至所述含水组合中。还特别优选基于苯乙烯丙烯酸酯或 / 和苯乙烯丙烯酸酯-..... 的共聚物。所述有机成膜剂优选基本上或完全地由具有一定含量离聚物、聚(甲基)丙烯酸酯、聚酯、聚乙烯(Polyethylen)、多(聚)酚、聚苯乙烯或 / 和聚乙炔基(Polyvinyl)的聚氨酯-聚碳酸酯或 / 和聚氨酯-聚碳酸酯-..... 组成,特别是具有含量各自为所述有机成膜剂的至少 10 重量%的聚碳酸酯和聚氨酯以及具有含量为所述所述有机成膜剂的 0-40 重量%的离聚物、聚(甲基)丙烯酸酯、聚酯、聚乙烯、多(聚)酚、聚苯乙烯或 / 和聚乙炔基,在每一情况下基于包括活性成分的固体,优选含量为 1-30、3-25、5-20 或 8-15 重量%,其中优选所述有机成膜剂的 60-100 重量%、特别是 70-98 或 80-95 重量%为基于具有 2、3、4 或 / 和 5 种不同组分的共聚物的合成树脂(本申请范围内的各组分代表比例为所述有机成膜剂的至少 1 重量%,例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、聚酯、苯乙烯等等单独组分)。

[0038] 所述合成树脂基于包括活性成分的固体的至少 90 重量%优选为基于聚合物 / 共

聚物 / 嵌段共聚物 / 接枝共聚物的那些。这意味着在一些情况中, 任选 0.01-10 重量%、0.05-5 重量%或 0.1-2 重量%的所述合成树脂可以为有机单体或 / 和有机低聚物的形式, 特别是主要为或唯一地为有机低聚物的形式, 其继而在交联开始前为所述含水组合物的组分。有机单体或 / 和有机低聚物优选并不有意地加入, 而是由于不完全化学反应的结果包含在至少一种合成树脂中, 任选在商售的合成树脂产品中。

[0039] 加入至所述有机成膜剂或所述含水组合物中的合成树脂的至少 60 重量%、至少 75 重量%、至少 90 重量%或 95-99.5 重量% (基于包括活性成分的固体) 优选为共聚物的形式。

[0040] 基于包括活性成分的固体, 所述合成树脂的至少 20 重量%优选为基于聚碳酸酯-聚氨基酯的聚合物 / 共聚物 / 嵌段共聚物 / 接枝共聚物或 / 和相应的聚合物 / 共聚物 / 嵌段共聚物 / 接枝共聚物的形式, 由其可以任选形成或形成在涂布、加热或 / 和干燥期间基于聚碳酸酯-聚氨基酯或 / 和聚碳酸酯-聚氨基酯-..... 的至少一种共聚物 / 嵌段共聚物 / 接枝共聚物 (具有至少一种其它组分如离聚物、聚(甲基)丙烯酸酯、聚酯、聚醚或 / 和聚苯乙烯); 它们特别优选为所述合成树脂的 20-100 重量%, 30-95 重量%, 40-90 重量%, 50-85 重量%, 60-80 重量%或 65-75 重量%。在这些及其它实施方案中, 具有至少一种其它成分如离聚物、聚(甲基)丙烯酸酯、聚酯、聚醚或 / 和聚苯乙烯的基于聚氨基酯-聚碳酸酯或 / 和聚氨基酯-聚碳酸酯-..... 的合成树脂的含量优选为本发明的含水组合物中包括活性成分的固体的 20-99 重量%, 特别优选 30-98 重量%、40-96 重量%、50-92 重量%、60-88 重量%或 70-84 重量%。特别优选聚碳酸酯-聚氨基酯-聚酯或 / 和聚碳酸酯-聚氨基酯-聚醚....., 无论在上面何种情况, 例如碳酸酯、酯或氨基甲酸酯在其中占优势。

[0041] 在一些实施方案中, 优选本发明组合物具有一定含量的形式为具有至少一种其它组分如离聚物, 聚(甲基)丙烯酸酯, 聚碳酸酯, 聚醚或 / 和聚苯乙烯的基于聚酯-聚氨基酯或 / 和聚酯-聚氨基酯-..... 的聚合物 / 共聚物 / 嵌段共聚物 / 接枝共聚物或 / 和相应聚合物的至少一种合成树脂, 由其可以在涂布、加热或 / 和干燥期间形成基于聚碳酸酯-聚氨基酯或 / 和聚碳酸酯-聚氨基酯-..... 的共聚物 (具有至少一种其它组分如离聚物、聚(甲基)丙烯酸酯、聚酯、聚醚或 / 和聚苯乙烯); 其含量特别优选为 10-100 重量%, 20-95 重量%, 30-90 重量%, 40-85 重量%, 50-80 重量%或 60-70 重量%, 基于包括活性成分的固体。此类合成树脂的含量优选为本发明组合物中包括活性成分的固体的 5-99 重量%, 特别优选 10-96 重量%, 20-92 重量%, 30-88 重量%, 40-84 重量%, 50-80 重量%或 60-76 重量%。

[0042] 在一些实施方案中, 优选本发明组合物具有一定含量的形式为基于聚酯-聚氨基酯-聚(甲基)丙烯酸酯、聚酯-聚氨基酯-聚(甲基)丙烯酸酯、聚酯-聚氨基酯-聚碳酸酯、聚酯-聚碳酸酯-聚氨基酯-聚(甲基)丙烯酸酯或 / 和相应聚合物的至少一种合成树脂, 由其可以在涂布、加热或 / 和干燥期间形成相应共聚物 / 嵌段共聚物 / 接枝共聚物中的至少一种; 该含量特别优选为 10-100 重量%, 20-95 重量%, 30-90 重量%, 40-85 重量%, 50-80 重量%或 60-70 重量%的合成树脂, 基于包括活性成分的固体。此类合成树脂的含量优选为本发明组合物中包括活性成分的固体的 5-99 重量%, 特别优选 10-94 重量%, 20-88 重量%, 30-82 重量%, 40-76 重量%或 50-70 重量%。

[0043] 在一些实施方案中, 优选本发明组合物具有一定含量的包含一定比例的聚碳酸酯、聚酯或 / 和脂族聚氨基酯的聚合物 / 共聚物 / 嵌段共聚物 / 接枝共聚物形式的至少一种

合成树脂。该比例特别优选为所述 10-100 重量%，20-95 重量%，30-90 重量%，40-85 重量%，50-80 重量%或 60-70 重量%的合成树脂，基于包括活性成分的固体。此类合成树脂的含量优选为本发明组合物中包括活性成分的固体的 10-99 重量%，特别优选 20-98 重量%，30-96 重量%，40-92 重量%，50-88 重量%，60-84 重量%或 70-80 重量%。

[0044] 在一些实施方案中，优选本发明组合物具有一定含量的阴离子地或 / 和非离子稳定化的聚合物 / 共聚物 / 嵌段共聚物 / 接枝共聚物形式的至少一种合成树脂。该比例特别优选为所述 10-100 重量%，20-95 重量%，30-90 重量%，40-85 重量%，50-80 重量%或 60-70 重量%的合成树脂，基于包括活性成分的固体。此类合成树脂的含量优选为本发明组合物中包括活性成分的固体的 10-99 重量%，特别优选 20-98 重量%，30-96 重量%，40-92 重量%，50-88 重量%，60-84 重量%或 70-80 重量%。

[0045] 此外，在一些实施方案中，本发明组合物可优选具有一定含量的基于离聚物、聚（甲基）丙烯酸酯或 / 和聚苯乙烯的聚合物 / 共聚物 / 嵌段共聚物 / 接枝共聚物形式的合成树脂，例如聚亚乙基丙烯酸酯，但是此处没有考虑到任选含量的具有聚碳酸酯、具有聚酯或 / 和具有聚氨酯的聚（甲基）丙烯酸酯。此类合成树脂的含量特别优选为 3-30 重量%，5-25 重量%，8-22 重量%，10-20 重量%或 12-18 重量%的所述合成树脂，基于包括活性成分的固体。此类合成树脂的含量优选为本发明组合物中包括活性成分的固体的 1-30 重量%，特别优选为 2-25 重量%，3-20 重量%，4-20 重量%，5-18 重量%，8-16 重量%或 10-14 重量%。

[0046] 此外，在一些实施方案中，还可以优选以 0.1-20 重量%，1-16 重量%，3-12 重量%或 5-9 重量%的所述合成树脂（基于包括活性成分的固体）含量包含以上没有列举的其它聚合物 / 共聚物 / 嵌段共聚物 / 接枝共聚物。此类合成树脂的含量优选为本发明组合物中包括活性成分的固体的 0.5-20 重量%，特别优选 1-15 重量%，2-13 重量%，3-11 重量%，4-9 重量%或 5-8 重量%。

[0047] 此外，在一些实施方案中，本发明组合物还可以包含至少一种聚（甲基）丙烯酸酯或 / 和含有聚（甲基）丙烯酸酯的至少一种共聚物 / 嵌段共聚物 / 接枝共聚物，所述合成树脂的含量特别优选为 10-100 重量%，20-95 重量%，30-90 重量%，40-85 重量%，50-80 重量%或 60-70 重量%，基于包括活性成分的固体。此类合成树脂的含量优选为本发明组合物中包括活性成分的固体的 5-99 重量%，特别优选 10-95 重量%，20-90 重量%，30-80 重量%，40-70 重量%或 50-60 重量%。

[0048] 最特别优选的是一定含量的熔点为 60-95℃的基于聚（甲基）丙烯酸酯或 / 和乙烯丙烯酸(Ethylen-Acrylsäure)（离聚物）的至少一种合成树脂或 / 和熔点为 20-160℃，特别是 60-120℃的至少一种合成树脂。

[0049] 离聚物通常是具有至少部分与抗衡离子反应了的或 / 和部分在交联过程中（例如在干膜中和任选也许甚至后来在干膜中）与抗衡离子反应了的离子位点的有机聚合物物质或其混合物。合适的离子特别包括铵、钠、钾、钙、镁、铝、铁、锰、钛、锌或 / 和锆的离子。所述离聚物可显示为原材料或 / 和显示为交联的有机非离子单元并且在很多情况下，还显示出大多为低含量的含离子单元，所述单元重复出现。这些离子基团通常构成所述离聚物的低于 30 重量%或甚至低于 15 重量%。所述离聚聚合物物质显著不同于蜡。

[0050] 所述离聚物特别可选自这样的聚合材料及其混合物，其主要含有与基于乙烯或 /

和丙烯或 / 和相应聚合物、嵌段共聚物或 / 和接枝共聚物的组分的 (甲基) 丙烯酸共聚物, 马来酐共聚物或 / 和 萘二甲酸共聚物。这些还可以包括一定含量的基于苯乙烯, 丁二烯, 氨基甲酸酯, 富马酸或 / 和磺酸的聚物质。在一些情况中, 它们还可以含有小比例的丙烯酸酯, 丁基, 异丁基, 乙基, 甲基, 丙基或 / 和乙烯基基团, 小含量的单体或 / 和低聚物, 小含量的至少一种基于胺的化合物或 / 和小含量的至少一种共聚有机化合物的一种或多种酯或 / 和一种或多种盐。它们可以在水中以优选 6.5-10.5 的 pH 值存在。

[0051] 所述有机成膜剂优选为至少一种聚合物 / 共聚物 / 嵌段共聚物 / 接枝共聚物, 其特别包括一定含量的基于聚 (甲基) 丙烯酸酯如丙烯酸丁酯、聚 (甲基) 丙烯酸酯、聚酯、聚乙烯或 / 和聚苯乙烯的聚 (甲基) 丙烯酸酯的至少一种合成树脂, 由其可在除去水和任选其它挥发性组分期间或 / 和之后形成有机膜。以此方式形成的所述有机膜除了至少一种基于聚碳酸酯的合成树脂之外还可以特别包含基于聚 (甲基) 丙烯酸酯, 聚酯, 聚乙烯, 聚苯乙烯或 / 和聚氨酯的至少一种合成树脂。所述有机成膜剂优选一定含量的形式为基于 (甲基) 丙烯酸酯、乙烯 (甲基) 丙烯酸酯 (Ethylen(meth)acrylat) 或 / 和苯乙烯 (甲基) 丙烯酸酯 (Styrol(meth)acrylat) 的至少一种聚合物、共聚物、嵌段共聚物或 / 和接枝共聚物的合成树脂。

[0052] 包括在所述有机成膜剂中的大部分合成树脂或甚至所有合成树脂优选具有羧基。所述羧基任选可尤其由氨、胺 (特别是烷醇胺) 或 / 和碱金属化合物中和并反应以形成具有可容易地由水稀释的合成树脂的水溶液, 所述羧基在该反应之前任选在标准条件下并非水溶性的。所述 COOH 基团的中和是阴离子稳定作用。还可能另外必需的是额外加入至少一种乳化剂或 / 和至少一种保护胶体 (作为本申请范围内的添加剂) 以稳定所述合成树脂的分散体、所述有机成膜剂或 / 和所述含水组合物的分散体。

[0053] 所述合成树脂的酸基团可以由氨、胺 (特别是烷醇胺, 例如吗啉、二甲基乙醇胺、二乙基乙醇胺或三乙醇胺) 或 / 和碱金属化合物如氢氧化钠中和。

[0054] 依据本发明涂布所需的膜性能, 可以在有机成膜剂中选择例如聚碳酸酯、聚酯、聚醚、聚 (甲基) 丙烯酸酯或 / 和聚氨酯的组合, 所述组合使其能够使得干膜显示出适当的基材粘附性、挠性和可成型性。

[0055] 在本发明方法中, 所述有机成膜剂可以为溶液、分散体、乳液、微乳液或 / 和悬浮体的形式。所述术语分散体在本文中还包括子术语乳液、微乳液和悬浮体。所述有机成膜剂优选是包括一定含量的合成树脂的合成树脂混合物或 / 和优选包含至少一种混合聚合物 (= 共聚物 / 嵌段共聚物 / 接枝共聚物), 所述合成树脂基于 (甲基) 丙烯酸酯, 环氧化物, 脲 - 甲醛, 三聚氰胺 - 甲醛, (甲基) 丙烯酸酯, 酚, 聚丙烯酸, 聚醚, 聚乙烯, 聚乙烯亚胺, 聚苯乙烯, 聚乙烷基或 / 和聚乙烷基酚。其可以是阳离子、阴离子或 / 和空间稳定的合成树脂或 / 和其溶液 / 分散体。

[0056] 所述有机成膜剂优选是合成树脂混合物或 / 和混合聚合物 (= 主要、很大程度上或完全地基于共聚物, 嵌段共聚物或 / 和接枝共聚物的聚合物), 包括一定含量的基于丙烯酸酯, 环氧化物, 乙烯, 脲 - 甲醛, 酚, 聚酯, 聚氨酯或 / 和苯乙烯的合成树脂, 由其可在除去水和其它挥发性组分期间或 / 和之后形成有机膜。所述有机成膜剂可包含基于环氧化物, 酚, 聚丙烯酸, 聚乙烯亚胺, 聚氨酯, 聚乙烷基酚或 / 和其衍生物的合成树脂, 特别是至少部分地为共聚物的形式。

[0057] 所述有机成膜剂最特别优选包含熔点为 60–95℃ 的基于聚(甲基)丙烯酸酯或 / 和 乙烯-丙烯酸(Ethylene-Acrylsäure)的至少一种合成树脂或 / 和熔点为 20–160℃, 特别是 60–120℃ 的至少一种合成树脂。

[0058] 所述合成树脂 / 合成树脂混合物的酸值可优选为 8–140, 特别优选 10–100, 最特别优选 12–80。在高酸值范围中, 通常不必阳离子、阴离子或 / 和空间地稳定成膜剂。但是在低酸值下, 此类稳定作用通常是必需的。在这种情况下, 有利的是使用已经稳定化的合成树脂或 / 和混合物。

[0059] 所述合成树脂的分子量可为至少 1000u, 优选 5000–250,000u, 特别优选 20,000–200,000u。

[0060] 在本发明方法中, 没有添加其它化合物的所述有机成膜剂的含水组合物的 pH 值可优选为 6.5–11, 特别优选 7–10.5, 7.5–10 或 8–9.5。应该注意, 所述合成树脂通常已经由合成树脂制造者中和, 例如在聚合期间。所述有机成膜剂在没有添加其它化合物的含水制剂中的 pH 值优选为 1–12。如果在制备所述含水组合物期间, 所述有机成膜剂或 / 和含水组合物的 pH 值移动到 6.5–11 之外的数值, 建议借助于适当的添加使其回到 6.5–11 的 pH 值范围或甚至回到该范围内更窄的工作范围, 但优选仅添加至少一种碱性物质, 因为添加酸或 / 和酸性物质时可能发生不合意的盐形成。如果所述 pH 值由于储存所述合成树脂或 / 和混合物而下降, 则通过添加例如氢氧化钠水溶液可能有助于使所述 pH 值(特别是另外备用的含水组合物的 pH 值)回到更碱性的范围中。

[0061] 所述有机成膜剂优选仅包含具有羧基的一种或多种合成树脂。所述羧基可尤其借助于氨、胺(特别是烷醇胺)或 / 和碱金属化合物中和并反应以形成具有可容易地由水稀释的合成树脂的水溶液, 所述合成树脂在该反应之前在标准条件下并不是水溶性的。对于交联含羧基的合成树脂的目的, 有利地加入用于化学交联的至少一种交联剂。

[0062] 所述有机成膜剂优选仅仅包含不含或基本上不含卤素如氯或 / 和氟的一种或多种合成树脂。所述有机成膜剂不包含 PTFE。这是因为目的在于避免不充分的可涂漆性(可覆涂性(Überlackierbarkeit))。如果将一定含量的氯或 / 和氟引入所述含水组合物, 则优选其仅仅相当少的含量或 / 和优选其仅仅或基本上仅仅通过添加至少一种相应的硅烷或 / 和至少一种相应的硅烷醇 / 硅氧烷 / 聚硅氧烷实现。

[0063] 由于它们的物理性能, 多种合成树脂可分类为弹性体或 / 和热塑性塑料。如果施加的湿膜在由于应用技术原因而通常为弱的干燥阶段(通常为 40–120℃ PMT 并通常为 1–10 秒钟的时间)期间没有经由结构改变基本上转变为热固性塑料并且如果因此使得干燥的保护膜基本上保留弹性体或 / 和热塑性塑料的性能, 则该保护膜在一些情况下对于预定应用可能是不适合的。已经确定, 通过聚合物涂料很可能实现特别高质量性能的干燥涂层, 其中在干燥期间和干燥后, 在该方法过程中, 交联通过交联剂进行, 并且还任选在固化之后, 所述合成树脂主要或基本上表现为热固性材料。

[0064] 在含水组合物中, 在它们施加之前和在热或 / 和化学 / 热干燥之前, 许多合成树脂体系通常采取弹性体或 / 和热塑性塑料的形式。在热干燥期间, 其通常需要 100℃ PMT 的最低温度和相对长的停留时间, 通过适当交联剂进行的交联引起所述弹性体或热塑性塑料例如通过完全交联而由于分子结构改变转变为热固性材料。用于完全交联的停留时间越长,

温度可以越低。

[0065] 由于通常不能实现足够的干燥温度或 / 和干燥器停留时间,例如对利用相应交联剂进行改变结构的化学反应以便将具有热塑性或 / 和弹性性能的配制剂组分转变为具有热固性性能的保护膜有利或必需的那些,已经证明特别有利的是使用已经包含具有热固性或占主导地位的热固性性能的在施加和干燥之前处于液体形式的制剂。以此方式,甚至在相对低的干燥温度(相对独立于可实现的干燥条件)下,制造出聚合涂料,其通常除了杰出的耐腐蚀性(在各种气候中测试)之外还显示出可由许多不同涂料系统进行的良好覆涂性、在经涂布的和邻接的基材表面(作为卷)上超过 50℃ 的温度下杰出的抗粘连性、良好的耐酸性和耐碱液性、在升高的温度下良好的抗黄化性、在经涂布基材表面的进一步加工(例如成型、轧制成型、深拉和修整)期间杰出的机械负荷耐受性、以及在各种气候中对户外风化杰出的耐受性。

[0066] 所述有机成膜剂优选包含在每一情况下至少一种离子稳定的或 / 和非离子稳定的热固性塑料,其可特别地作为聚合物或 / 和作为共聚物存在,例如纯的聚氨酯、聚酯-聚氨酯、聚碳酸酯-聚氨酯或 / 和聚碳酸酯-聚氨酯……。这些热固性材料可特别构成所述有机成膜剂的 10-100 重量%,优选 50-98 重量%或 70-90 重量%。所述有机成膜剂此外还可包含一种或多种离子或 / 和非离子稳定的热塑性塑料,特别是在所述有机成膜剂中 1-50 重量%比例的热塑性塑料,优选在所述有机成膜剂中 5-35 重量%比例的热塑性塑料。所述有机成膜剂另外还可包含一种或多种由至少一种热塑性材料和至少一种热固性材料组成的混合聚合物,特别是共聚物,特别是以 1-50 重量%的比例,优选以 5-35 重量%的比例。

[0067] 以至少一种长链醇的形式加入的至少一种成膜助剂用来改善成膜,特别是在干燥期间。通过从有机成膜剂和至少一种长链醇的成膜形成很大程度上或完全均匀的有机膜,特别是在除去水和其它挥发性组分期间或 / 和之后。考虑到在干燥期间通过含水组合物的聚合物颗粒改善成膜,可特别作为所述聚合物颗粒的临时增塑剂加入至少一种特别地基于三甘醇或三丙二醇的长链醇,优选丁二醇。

[0068] 至少一种成膜助剂在所述含水组合物(特别是在浴中)的含量可优选为 0.01-50 克 / 升,基于包括活性成分的固体,特别优选 0.08-35 克 / 升,最特别优选 0.2-25 克 / 升,0.3-20 克 / 升或 0.5-16 克 / 升,特别地 1-12 克 / 升,2-10 克 / 升,3-8 克 / 升或 4-6 克 / 升。所述含水组合物(特别是浴)中有机成膜剂含量与成膜助剂含量的重量比可广泛改变;特别是其可为 $\leq (100 : 0.1)$ 。该比率优选为 100 : 10-100 : 0.2, 100 : 5-100 : 0.4 或 100 : 2.5-100 : 0.6, 特别优选为 100 : 2-100 : 0.75, 100 : 1.6-100 : 0.9 或 100 : 1.4-100 : 1。

[0069] 术语成膜 (Verfilmen) 理解为从具有高有机物含量的材料如聚合物分散体形成膜,其中主要将聚合物颗粒转变为均匀膜,优选在室温或略微升高的温度下进行。在这方面常常提及的是相对大聚合物颗粒的熔化。在该情况下,成膜从含水介质在干燥期间进行并任选伴随着聚合物颗粒通过剩余成膜助剂的塑化。成膜可通过使用柔性合成树脂(在室温下根据 DIN EN ISO1522 测量的 König 摆测硬度小于 30s)或 / 和通过添加充当临时增塑剂(=成膜助剂)的物质变得可能或 / 和改善。成膜助剂充当特异性溶剂,其软化聚合物颗粒的表面并因而使得它们的几何形状能够经由该有机颗粒的熔化彼此改变,但其特别地

不会短时间挥发 (kurzflüchtig) 且其特别地很大程度上在水蒸发之后蒸发掉并优选不会永久地保留在所述膜中。制造的膜常常是无孔的或基本上无孔的并可包括未溶解的或 / 和不能溶解的颗粒如无机颗粒。就此而言,有利的是这些增塑剂一方面保留在该含水组合物中足够久以作用于聚合物颗粒一段时间并随后蒸发并从所述膜中逸出。适当的成膜产生透明膜,而不是乳白色或甚至粉末状膜,其是受扰的成膜的迹象。对于尽可能完美的成膜,施加于所述表面的湿膜的温度必须高于最低成膜温度 (MFT)。只有这样所述聚合物颗粒才足够柔性以进行融合。在这方面特别有利的是作为临时增塑剂的成膜助剂不会更改或几乎不更改所述含水组合物的 pH 值。

[0070] 选择适当的成膜助剂并不容易,常常需要至少两种成膜助剂的混合物。所述成膜助剂优选在 760 毫米汞柱下具有 140-400℃ 的沸点,特别是 150-340℃,160-310℃ 或 170-280℃,或 / 和以醚 (乙醚, Ether) = 1 时 100-5000 的蒸发率,特别是 120-4000, 135-2800 或 150-1600。所谓的长链醇作为成膜助剂是特别有利的,优选具有 4-16 个 C 原子,特别优选 6-12 个 C 原子。这些优选地是例如在每一情况下丁二醇,丁基乙二醇,丁基二甘醇,乙二醇醚如乙二醇一丁醚,乙二醇一乙醚,乙二醇一甲醚,乙基乙二醇丙醚,乙二醇己醚,二甘醇甲醚,二甘醇乙醚,二甘醇丁醚,二甘醇己醚中的至少一种或 / 和至少一种聚丙二醇醚如丙二醇一甲醚,二丙二醇一甲醚,三丙二醇一甲醚,丙二醇一丁醚,二丙二醇一丁醚,三丙二醇一丁醚,丙二醇一丙醚,二丙二醇一丙醚,三丙二醇一丙醚或 / 和丙二醇苯醚。

[0071] 与可在相对低的温度下 (例如大约 5℃ 起的温度) 进行的成膜相反,对于化学或化学 / 热交联有机涂料,通常至少 50℃ 的温度对于交联是必需的。优选选择并加入一定量的成膜助剂以使得此所述组合物在优选高于 120℃,特别优选高于 100℃,高于 80℃ 或高于 60℃,特别是高于 40℃,高于 20℃,高于 10℃ 或高于 5℃ 的温度下形成膜。相应地,优选包括成膜助剂在内的合成树脂的最低成膜温度高于 120℃,特别优选高于 100℃,高于 80℃ 或高于 60℃,特别是高于 40℃,高于 20℃,高于 10℃ 或高于 5℃。随后的干燥优选在比包括成膜助剂在内的合成树脂的最低成膜温度略微更高 (至少 10、15 或 20℃) 或显著更高 (至少 30、50、70、90 或 110℃) 的温度进行。水和任选包括的有机溶剂在干燥期间逸出。由此通常开始成膜,在此期间,有机物质 (任选为颗粒形式的) 可能一起移动靠得更近,由于较高温度变得更软并可形成闭合膜。特别优选成膜在恰好室温下进行至显著的程度。

[0072] 下列可优选用作至少一种交联剂:无机交联剂如碳酸铵 - 锆,有机金属交联剂如基于有机钛酸酯 / 盐的那些、基于有机锆酸酯 / 盐的那些,有机交联剂如己二酸二酰肼、基于氮丙啶的那些如多官能聚氮丙啶、基于偶氮化合物的那些、基于二胺的那些、基于二酰亚胺的那些如多官能聚碳二亚胺、基于甲醛的那些如脲 - 甲醛或 / 和三聚氰胺 - 甲醛、基于咪唑的那些如 2- 乙基 -4- 甲基咪唑、基于异氰酸酯的那些、基于异氰脲酸酯的那些、基于三聚氰胺的那些如甲氧基甲基羟甲基三聚氰胺或 / 和六甲氧基甲基三聚氰胺、基于过氧化物的那些、基于三嗪的那些如三 (烷氧羰基氨基) 三嗪或 / 和基于三唑的那些。

[0073] 基于三聚氰胺 - 甲醛的有机交联剂通常在大约 130- 大约 210℃ 的温度范围使用,优选大约 140- 大约 200℃,而其它有机交联剂大多或通常在大约 50- 大约 120℃ 的温度范围使用,优选大约 60 至大约 110 或至大约 100℃。后述的这些交联剂在本文中被称为有机低温交联剂。

[0074] 用于涂布目的的本发明含水组合物可包含特别地基于碱性化合物的至少一种交

联剂以产生对侵蚀性介质如化学和风化影响的耐受性以及机械负荷的耐受性并确保颜色稳定性,特别是在铝和含铝表面并处于高大气湿度条件下或/和处于潮湿区域中的情况下,并防止变暗。特别地,这些可以是在碱性介质中使用的无机交联剂,尤其是基于钛、钪或/和锆的那些或/和基于碳酸酯/盐或碳酸铵的那些。尤其有利的是基于钛、钪或/和锆的那些或/和基于碳酸酯/盐或碳酸铵的那些,尤其是基于钛或/和锆的那些;它们优选以基于包括活性成分的固体 0.1-30 克/升的含量包含在所述含水组合物中,且特别优选 1-10 克/升的含量或优选基于 100 重量份的水为 0.01-3 重量份的含量,特别优选 0.1-1 重量份,最特别优选 0.2-0.6 重量份。所述含水组合物优选包含基于含硼化合物或碱性化合物的至少一种无机交联剂,优选基于钛、钪或/和锆或/和基于碳酸盐或碳酸铵的至少一种无机交联剂。

[0075] 所述含水组合物中的至少一种无机交联剂可优选选自基于铝、钪、钛、钒、铌、锌或/和锆的至少一种化合物。其特别可适用于至少一种包含在涂料组合物中的合成树脂至少部分交联或/和用于与包含在其中的至少一种合成树脂化学反应。包括化学反应在内的交联特别可通过化学或/和通过化学/热手段进行。但是,螯合物不在本申请的交联剂范围之内。优选本发明组合物不含螯合物。所述无机交联剂特别地在基团例如无机交联剂的 OH 基团和基团如合成树脂的 COOH 基团之间具有交联效果。所述至少一种无机交联剂通常还可充当反应催化剂或/和部分地作为缓蚀剂。这能够有助于改善对侵蚀性介质如化学和风化影响的耐受性以及机械负荷的耐受性,并改善或确保颜色稳定性,特别是在铝和含铝表面并处于高大气湿度条件下或/和处于潮湿区域中的情况下,并防止或显著降低透明涂层的变暗。在一些实施方案中,其能够适合于以稳定和存储稳定形式存在于基本上中性或/和碱性的含水组合物中,适合于保持为永久地均匀分布和分散在其中或/和适合于保持为几乎没有反应性或者为非反应性的并因而在低于例如大约 40 或 45°C 的温度稳定储存但在超过例如大约 45 或 50°C 时能够与所述合成树脂进行所需反应。

[0076] 包括无机-有机交联剂在内的此类无机交联剂能够例如是基于乙酸盐,氢氧化铵,碳酸铵,羧酸铵,羧酸,羧酸衍生物,卤化物,羟基卤化物,原硫酸盐,卤氧化物或/和丙酸盐的那些,特别是其铵,钾和钠盐,特别优选碳酸铵锆,碳酸铵锆,乳酸铵锆,乙酸铵锆,乙酸锆,丙酸锆,硫酸锆,硝酸锆,羟基氯化锆,氯化锆,磷酸锆,锆碱金属碳酸盐例如比如碳酸锆钾,氟化锆铵,葡萄糖酸锆,氧化锆,酒石酸锆或/和铝、钪、钛、钒、铌、锌或多种本文中列举的那些的相应化合物或/和与具有此处没有列举的其它阳离子,例如碳酸铵铌,草酸钛铵或/和碳酸钛铵。但是,螯合物不包括在无机交联剂内。在相应浓度下,至少一种无机交联剂在水中具有 5-10 的 pH 值。任选包括无机-有机交联剂在内的所述至少一种无机交联剂优选以 0.01-100 克/升的含量包含在所述含水组合物(特别是浴)内,特别优选 0.1-80 克/升,0.15-60 克/升,0.2-45 克/升,0.25-35 克/升,0.3-30 克/升,0.35-25 克/升或 0.4-20 克/升,最特别优选所述范围为 0.5-18 克/升,0.6-16 克/升,0.7-14 克/升,0.8-12 克/升,0.9-10 克/升,1-8 克/升,1.5-6 克/升或 2-4 克/升。任选包括无机-有机交联剂在内的无机交联剂的含量优选为本发明组合物中包括活性成分的固体的 0.01-20 重量%,特别优选 0.1-18 重量%,0.5-16 重量%,1-14 重量%,1.5-12 重量%,2-10 重量%,3-8 重量%或 4 到 6 重量%。但是,所述含水组合物中的至少一种无机交联剂的含量基本上尤其依赖于涂覆设备的类型、其速度且特别是依赖于待产生的涂层的所需干膜厚度。至少

两种无机交联剂的组合可能在所述实施方案范围中感兴趣的,特别是选择性地调节涂料的性能或为了引入含量能够容易地分析出来由此使得膜厚度得以测量的较重的、可容易分析的第二种阳离子时。

[0077] 所述含水组合物(特别是浴)中有机成膜剂的含量与任选包括无机-有机交联剂在内的无机交联剂的含量的重量比可广泛改变;特别是其可为 $\leq (100 : 0.3)$ 。该比率优选为 $100 : 10-100 : 0.4$, $100 : 5-100 : 0.5$ 或 $100 : 2.5-100 : 0.6$, 特别优选 $100 : 2-100 : 0.75$, $100 : 1.6-100 : 0.9$ 或 $100 : 1.4-100 : 1$ 。

[0078] 可根据干燥或/和交联温度选择特定的无机或/和有机交联剂。依据使用的干燥或/和交联温度,例如可以使用至少一种优选多官能的氮丙啶(例如在 $40-250^{\circ}\text{C}$ 具有活性的),至少一种碳二亚胺如至少一种聚碳二亚胺(例如在 $80-250^{\circ}\text{C}$ 具有活性的),优选至少一种封端异氰酸酯(例如在 $80-250^{\circ}\text{C}$ 具有活性的),至少一种三聚氰胺甲醛(例如在 $120-250^{\circ}\text{C}$ 具有活性的),至少一种三嗪(例如在 $100-250^{\circ}\text{C}$ 具有活性的)或/和至少一种二胺(例如在 $60-250^{\circ}\text{C}$ 具有活性的)。但是,如果封端异氰酸酯使得反应非常缓慢地进行且因此不适合用于条带处理的低温干燥,封端异氰酸酯可能是不利的。与基于三聚氰胺的交联剂相比,基于三嗪的交联剂的优点在于在热反应(干燥、交联)期间不释放甲醛。

[0079] 特别推荐添加无机交联剂用于含锌金属表面,尤其是EZ(电解镀锌的)和HDG(热浸镀的)表面需要良好保护以抵抗腐蚀时。另一方面,其可能是有利的,特别是为了保护钢铁表面如冷轧钢(CRS)表面,添加至少一种含硼无机化合物如基于例如至少一种四硼酸盐或/和硼砂的含硼无机化合物。在两种情况中,这可以通过添加至少一种此类无机化合物实现。

[0080] 至少一种此类无机化合物在所述含水组合物(特别是在浴中)的含量可优选为 $0.01-50$ 克/升,基于包括活性成分的固体,特别优选 $0.08-35$ 克/升,最特别优选 $0.2-25$ 克/升, $0.3-20$ 克/升或 $0.5-16$ 克/升,特别地 $1-12$ 克/升, $2-10$ 克/升, $3-8$ 克/升或 $4-6$ 克/升。所述含水组合物(特别是浴)中有机成膜剂含量与此类无机化合物含量的重量比可广泛改变;特别是其可为 $\leq 1200 : 1$ 。该比率优选为 $20 : 1-800 : 1$, $30 : 1-600 : 1$ 或 $40 : 1-400 : 1$, 特别优选 $50 : 1-200 : 1$, $60 : 1-160 : 1$ 或 $70 : 1-120 : 1$ 。

[0081] 所述交联剂可用于在本发明涂料中在依交联剂而定的特定温度范围中导致化学反应或/和交联反应,其通常导致较高的耐化学品稳定性和耐腐蚀性。

[0082] 所述至少一种交联剂的含量可以依据其类型、涉及的合成树脂或/和所需涂料性能或/和所述含水组合物中不同交联剂的组合而改变。优选选择所述至少一种交联剂以使得在施加涂料之前,在所述含水组合物中不会或基本上不会开始交联反应。有利的是任选添加在每一情况下至少一种反应阻滞剂或/和至少一种稳定剂,这有助于抑制施加涂料之前所述含水组合物中的交联反应。

[0083] 至少一种交联剂在所述含水组合物中的基于包括活性成分的固体的含量优选为 $0.2-80$ 克/升或 $0.5-50$ 克/升,特别优选 $1.5-35$ 克/升, $3-20$ 克/升或 $6-10$ 克/升。

[0084] 所述含水组合物中有机成膜剂含量与一种或多种交联剂含量的重量比可广泛改变;特别是其可为 $\leq (100 : 0.1)$ 。该比率优选为 $100 : 0.2-100 : 20$, $100 : 0.5-100 : 16$ 或 $100 : 1-100 : 14$, 特别优选 $100 : 1.5-100 : 12$, $100 : 2-100 : 10$ 或 $100 : 3-100 : 8$ 。

[0085] 所述含水组合物优选包含至少一种交联剂,其中每种可以为无机或/和有机属

性。在这点上,至少一种硅烷、硅烷醇或 / 和硅氧烷在所述含水组合物中的添加或 / 和包含在一些情况中还可可在一定程度上具有交联效果,其在本专利申请范围内并不视为“交联剂”。

[0086] 在本发明方法中,作为润滑剂(其在一些情况中还可以充当成型剂(Umformmittel)),可以添加至少一种选自石蜡、聚乙烯和聚丙烯中的蜡至所述含水组合物中,特别是至少一种氧化的蜡或 / 和至少一种微晶蜡。所述润滑剂优选完全或基本上不含卤素如氟。特别有利的是使用蜡作为水性或 / 和阴离子、阳离子或 / 和空间稳定的分散体,因为其可随后在所述含水组合物中轻易地保持均匀分布。用作润滑剂的蜡的熔点优选为 40-165℃,特别优选 50-160℃,特别是 100-165℃或者 120-150℃。

[0087] 特别有利的是除了熔点为 100-165℃的润滑剂之外还添加熔点为 45-95℃的润滑剂,特别是其量为总固体含量(即基于包括活性成分的固体)的 2-30 重量%,优选 5-20 重量%的至少一种聚乙烯蜡和至少一种石蜡。后者还可以有利地单独用作唯一的润滑剂。熔点较高的润滑剂与熔点较低的润滑剂的重量比优选为 2 : 1-1 : 2,特别优选 3 : 2-2 : 3, 4 : 3-3 : 4 或者接近或刚好 1 : 1。

[0088] 所述至少一种润滑剂在一些情况中还可以同时为成型剂,其在所述含水组合物中的含量基于包括活性成分的固体优选为 0.1-35 克 / 升并特别优选含量为 2-30 克 / 升或 10-25 克 / 升。但是,在一些实施方案中,含有蜡仅仅在本发明涂料为不会被覆涂的处理涂料时是有利的,因为在预处理涂料中含有蜡在其被涂漆时可能是不利的。可以加入润滑剂或 / 和成型剂以降低涂料的摩擦系数,特别是在成型期间。为此目的尤其推荐石蜡、聚乙烯或 / 和氧化的聚乙烯。

[0089] 至少一种润滑剂在所述含水组合物(特别是在浴)中的含量可优选为 0.01-50 克 / 升,特别优选 0.08-35 克 / 升,最特别优选 0.2-25 克 / 升,0.3-20 克 / 升或 0.5-16 克 / 升,特别是 1-12 克 / 升,2-10 克 / 升,3-8 克 / 升或 4-6 克 / 升。所述含水组合物(特别是浴)中有机成膜剂含量与润滑剂含量的重量比可广泛改变;特别是其可为 $\leq (100 : 0.1)$ 。该比率优选为 100 : 5-100 : 0.12, 100 : 3.5-100 : 0.16 或 100 : 2.5-100 : 0.25,特别优选 100 : 2-100 : 0.4, 100 : 1.6-100 : 0.6 或 100 : 1.3-100 : 0.8。

[0090] 所述至少一种润滑剂在所述含水组合物中的优选含量为 0.1-25 克 / 升并特别优选含量为 1-15 克 / 升。含有蜡特别在本发明涂料为不会被覆涂的处理层时是特别有利的,因为在一些实施方案中,在预处理层中含有蜡在其被涂漆时可能是不利的。还可以加入润滑剂以降低涂料的摩擦系数,特别是在成型期间。为此目的尤其推荐石蜡、聚乙烯、聚丙烯、氧化聚乙烯或 / 和氧化聚丙烯。已经预料不到地发现,由本发明组合物制造的涂料高度适合于随后涂漆的预处理并适合于其它类型涂料,因为在许许多多实施方案中,它们可容易地涂漆。

[0091] 优选至少一种蜡连同包含乙烯或 / 和丙烯和(甲基)丙烯酸聚合物混合物或 / 和共聚物如乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物用作润滑剂,任选加入至少一种其它合成树脂,特别是蜡与包含乙烯或 / 和丙烯和丙烯酸的聚合物混合物或 / 和共聚物的比率为 0.02 : 1-2 : 1,特别优选 0.05 : 1-1 : 1,最特别优选 0.1 : 1-0.5 : 1。

[0092] 所述含水组合物优选包含多种润滑剂,特别是两种或三种润滑剂,其中至少两种润滑剂具有相互显著不同的性能。至少一种润滑剂(特别是至少一种蜡)或至少两种润滑

剂的组合（特别是其中至少一种是蜡）（具有显著不同的熔点或熔程）对由所述制剂涂布的基材成型是有利的。两种润滑剂的熔点或熔程可相差至少 15℃。为了简化起见，下文中的仅表示为熔点。所述涂料的摩擦系数可以以此方式调节以确保成型模具中经涂布基材的最佳滑动。这意味着经处理的基材表面具有良好的表面滑动，使得能够借助于模具的最佳下压力实现所制造成型部件的最佳适应。如果经涂布基材的表面不具有足够的表面滑动，存在的风险是在成型期间成型区域中基材的不期望的成锥形，通常伴随着壁厚方面并不显著的降低，由此使得模具中基材尺寸被不合意地降低，该降低在最坏的情况中可能引起基材破裂。如果经涂布基材表面的表面滑动过高，可能存在根据本发明涂布的条带不能绕成充分稳定的卷的风险。此外，在金属片材制造中，存在的风险在于特别是在小部件期间或 / 和在轧制成型期间或 / 和在成型部件的修整期间，所述条带不能正确地进料，导致所制造的成型部件不足够的尺寸稳定性。在这点上可优选选择至少两种不同蜡的组合，以便能够确保本发明涂层对粉末涂料层或随后施加的湿有机溶剂基或 / 和水基漆料层的令人满意的漆粘附性。

[0093] 已经发现，添加至少一种硅烷、硅烷醇或 / 和硅氧烷显著改善腐蚀防护、对后续涂料的漆粘附性或 / 和化学耐受性。在涂布、加热、干燥或 / 和交联期间，包含的硅烷、硅烷醇或 / 和硅氧烷能够转变成硅烷醇 / 硅氧烷 / 聚硅氧烷或 / 和转变成甲硅烷基化的有机聚合物 / 共聚物 / 嵌段共聚物 / 接枝共聚物。特别地，基于硅烷、硅烷醇或 / 和硅氧烷的至少两种或至少三种化合物的组合在需要性能的特定组合的情况下或 / 和在需要优化相应溶液 / 分散体的水解或 / 和稳定条件的情况下可能是所需的。特别地，至少一种有机官能性硅烷、硅烷醇或 / 和硅氧烷与至少一种双官能或 / 和多官能的硅烷、硅烷醇或 / 和硅氧烷的组合可能就此来说是特别所需的。优选至少一种硅烷、硅烷醇或 / 和硅氧烷以未预先水解的状态、以部分水解的状态、以很大程度上水解的状态或 / 和以完全水解的状态加入。优选所述至少一种硅烷、硅烷醇或 / 和硅氧烷作为已经包含一种或多种合成树脂和大多数或所有其它组分的含水组合物的数种最后组分之一或最后组分加入，由此使得合成树脂和硅烷、硅烷醇或 / 和硅氧烷之间的反应较不强烈或 / 和仅缓慢地进行。

[0094] 所述含水组合物优选包含基于硅烷、硅烷醇或 / 和硅氧烷的至少一种物质。对于一些金属表面如在 Galvalume[®] 之上，已经证明有利的是向所述含水组合物添加在每一情况下至少一种硅烷、硅烷醇或 / 和硅氧烷。

[0095] 优选将在每一情况下至少一种未水解的、部分水解的或 / 和完全水解的硅烷或 / 和在每一情况下至少一种相应的硅烷醇或 / 和硅氧烷加入至所述含水组合物中。所述含水组合物优选包含将在每一情况下至少一种部分水解的或 / 和完全水解的硅烷或 / 和至少一种相应的硅烷醇或 / 和硅氧烷。在多个实施方案中，已经证明有利的是加入基于硅烷的化合物，以在添加硅烷使其至少部分水解并将该预水解物添加至所述含水组合物。优选将作为硅烷计算的基于包括活性成分的固体来说含量为 0.03-50 克 / 升的在每一情况下至少一种硅烷、硅烷醇或 / 和硅氧烷加入至所述含水组合物，特别优选 0.3-30 克 / 升，0.4-15 克 / 升，0.5-8 克 / 升，0.6-4 克 / 升或 0.7-2 克 / 升。作为硅烷计算的至少一种硅烷、硅烷醇或 / 和硅氧烷在所述含水组合物中的含量优选为 0.1-50 克 / 升，特别优选 0.2-35 克 / 升，最特别优选 0.3-20 克 / 升，特别是 0.5-10 克 / 升或 0.7-2 克 / 升。

[0096] 所述含水组合物中有机成膜剂含量与作为硅烷计算的至少一种硅烷、硅烷醇

或 / 和硅氧烷的含量的重量比可广泛改变 ; 特别是其可为 $\leq (100 : 0.05)$ 。该比率优选为 $100 : 10-100 : 0.1$, $100 : 8-100 : 0.15$ 或 $100 : 6-100 : 0.25$, 特别优选 $100 : 4-100 : 0.35$, $100 : 2.5-100 : 0.45$ 或 $100 : 1.2-100 : 0.55$ 。

[0097] 在本发明方法中, 所述含水组合物优选能够含有至少一种部分水解或完全水解的硅烷或 / 和至少一种硅氧烷。由此提供的优点在于在基材和干燥保护膜以及任何随后施加的漆料层或 / 和塑料涂层之间形成粘附桥连, 由此还实现改善的漆料粘附性。其它优点是适当的硅烷 / 硅烷醇 / 硅氧烷在干燥的保护膜内产生粘附桥连样交联, 这显著改善涂层复合物的强度或 / 和挠性以及对其基材的粘附性, 由此在多种漆料系统中实现改善的粘附性。加入的硅烷水解越少, 其反应性就能够越大。因而在一些实施方案中, 可能有利的是使用未水解或几乎未水解的硅烷, 其没有溶剂或者包含在无水有机溶剂中。

[0098] 所述硅烷可为酰氧基硅烷, 烷基硅烷, 烷基三烷氧基硅烷, 氨基硅烷, 氨基烷基硅烷, 氨基丙基三烷氧基硅烷, 双甲硅烷基硅烷, 环氧硅烷, 氟烷基硅烷, 环氧丙氧基硅烷如环氧丙氧基烷基三烷氧基硅烷, 异氰酸根合硅烷, 巯基硅烷, (甲基) 丙烯酸根合 (acrylato) 硅烷, 单甲硅烷基硅烷, 多甲硅烷基硅烷, 双 (三烷氧基甲硅烷基丙基) 胺, 双 (三烷氧基甲硅烷基) 乙烷, 含硫的硅烷, 双 (三烷氧基甲硅烷基) 丙基四硫烷, 脲基硅烷如例如 (脲基丙基三烷氧基) 硅烷, 乙烯基硅烷, 特别是乙烯基三烷氧基硅烷或 / 和乙烯基三乙酸基硅烷, 或 / 和至少一种相应的硅烷醇或 / 和硅氧烷。其例如可为硅烷与基于硅烷含量来说含量为至多 8 重量%的至少一种醇如乙醇、甲醇或 / 和丙醇混合, 所述含量优选至多 5 重量%, 特别优选至多 1 重量%, 最特别优选至多 0.5 重量%, 任选具有一定含量的无机颗粒, 特别是为至少一种氨基硅烷如双氨基硅烷与至少一种烷氧基硅烷如三烷氧基甲硅烷基丙基四硫烷或乙烯基硅烷和双甲硅烷基氨基硅烷或双甲硅烷基多硫硅烷和 / 或双甲硅烷基氨基硅烷或氨基硅烷和多甲硅烷基官能性硅烷的混合物。所述含水组合物随后还可替代性地或另外包含对应于上述硅烷的至少一种硅烷醇或 / 和硅氧烷。优选此类硅烷 / 硅烷醇 / 硅氧烷具有 2-5 个 C 原子的链长和适合于与聚合物反应的官能团。添加至少一种硅烷、硅烷醇或 / 和硅氧烷可有利于形成粘附桥连或 / 和促进各合成树脂或 / 和合成树脂混合物的交联。

[0099] 在一些实施方案中, 可将至少一种至少很大程度上水解的或 / 和完全水解的或 / 和至少很大程度上或 / 和完全缩合的硅烷 / 硅烷醇 / 硅氧烷加入至所述含水组合物中。在多个实施方案中, 与至少部分水解的硅烷 / 硅烷醇相比, 未水解的硅烷与金属表面的结合较差。在多个实施方案中, 与至少部分水解和很大程度上缩合的硅烷 / 硅烷醇 / 硅氧烷相比, 很大程度上水解和未缩合的或仅略微缩合的硅烷 / 硅烷醇 / 硅氧烷与金属表面的结合明显更好。在多个实施方案中, 完全水解的和很大程度上缩合的硅烷醇 / 硅氧烷仅显示出轻微的对金属表面成为化学结合的倾向。

[0100] 颗粒形式的所述至少一种无机化合物优选以 0.1-400 克 / 升, 特别优选 3-200 克 / 升, 最特别优选 10-100 克 / 升或 20-60 克 / 升的含量包含在所述含水组合物中。

[0101] 所述含水组合物中有机成膜剂含量与颗粒形式的至少一种无机化合物的含量的重量比可广泛改变 ; 特别是其可为 $\leq (100 : 0.1)$ 。该比率优选为 $100 : 25-100 : 0.5$, $100 : 20-100 : 1$ 或 $100 : 15-100 : 2$, 特别优选 $100 : 12-100 : 3$, $100 : 10-100 : 4$ 或 $100 : 8-100 : 5$ 。

[0102] 在颗粒形式的无机化合物中, 特别优选保持本发明涂料透明性的那些, 换句话说,

其为无色的、白色的或 / 和仅仅非常浅色的,例如氧化铝、硫酸钡、硅酸盐、二氧化硅、胶体二氧化硅、氧化锌或 / 和氧化锆,以保持金属表面的可见特性发生尽可能少的可见变化。因此,在大多数情况下,仅仅将例如无色的、白色的或 / 和仅仅非常浅色的颗粒加入至所述含水组合物中。这些颗粒可已经特别地由颗粒制造者预涂布。

[0103] 在本发明方法中,加入细碎粉末或分散体作为颗粒形式的无机化合物,例如碳酸盐、氧化物、硅酸盐或硫酸盐,特别是胶态或 / 和无定形颗粒。特别优选基于铝,钡,铈,钙,镧,硅,钛,钇,锌或 / 和锆的至少一种化合物的颗粒作为所述颗粒形式的无机化合物,特别是基于氧化铝,硫酸钡,二氧化铈,二氧化硅,硅酸盐,二氧化钛,氧化钇,氧化锌或 / 和氧化锆的颗粒。优选平均粒度为 6 纳米 -200 纳米的颗粒用作颗粒形式的无机化合物,特别优选 7-150 纳米,最特别优选 8-90 纳米,更优选 8-60 纳米,最优选 10-25 纳米。这些颗粒可以采取凝胶或溶胶的形式。所述颗粒可以例如为碱稳定的,以便实现更好的分散。向所述颗粒形式的无机化合物的分散体添加硼不是必需的,其在实施例中也并未使用。对于更大的颗粒,优选具有片状或长椭圆形颗粒形状。对于腐蚀防护,特别合适的是添加纳米颗粒大小的胶态 SiO_2 ,其中所述颗粒可以是表面涂布或 / 和改性的。依据预定应用,有利地将具有亲水或 / 和疏水特性的至少一种颗粒形式的无机化合物加入至所述含水组合物中。

[0104] 本发明的含水组合物可包含至少一种有机缓蚀剂,特别是基于一种或多种胺的至少一种,优选至少一种烷醇胺 - 特别优选至少一种长链烷醇胺,至少一种 TPA- 胺络合物如酸加合物 -4- 氧代 -4- 对甲苯基丁酸酯 -4- 乙基吗啉,与脂肪酸的至少一种聚合铵盐,甲苯丙酸的至少一种氨基络合物,至少一种丁二酸衍生物如 2- 巯基 - 苯并噻唑基丁二酸或 / 和它们的氨基盐中的至少一种,至少一种含钛或锆有机化合物,至少一种导电聚合物或 / 和至少一种硫醇。所述至少一种有机缓蚀剂优选在室温下是非易挥发的。还可能有利的是其可溶于水中或 / 和可容易地分散在水中,特别是超过 20 克 / 升或小于 1.5 重量%。还特别优选的尤其是烷基氨基乙醇如二甲基氨基乙醇或 / 和基于 TPA 胺的络合物。前述提及的这些缓蚀剂可特别地加入以导致更高的腐蚀防护或进一步强化腐蚀防护。所述至少一种有机缓蚀剂特别优选为碱性的,特别是 pH 值为 7-11 或 8-10。还可任选地加入基于铵或例如氨的碱性添加剂。添加所述至少一种有机缓蚀剂在难以防止腐蚀的金属表面的情况下特别有利,例如在裸露的钢铁表面的情况下,特别是在冷轧钢 (CRS) 表面的情况下。其可有助于抑制闪锈 (Flash Rust-Bildung) (在干燥期间快速生锈)。

[0105] 至少一种有机缓蚀剂在所述含水组合物 (特别是在浴) 中的含量可优选为 0.01-50 克 / 升,特别优选 0.08-35 克 / 升,最特别优选 0.2-25 克 / 升,0.3-20 克 / 升或 0.5-16 克 / 升,特别是 1-12 克 / 升,2-10 克 / 升,3-8 克 / 升或 4-6 克 / 升。所述含水组合物 (特别是浴) 中有机成膜剂含量与有机缓蚀剂含量的重量比可广泛改变;特别是其可为 $\leq (100 : 0.08)$ 。该比率优选为 100 : 10-100 : 0.1, 100 : 5-100 : 0.2 或 100 : 2.5-100 : 0.3, 特别优选为 100 : 2-100 : 0.4, 100 : 1.6-100 : 0.6 或 100 : 1.2-100 : 0.8。

[0106] 所述含水组合物中有机成膜剂含量与至少一种缓蚀剂含量的重量比可广泛改变;特别是其可为 $\leq (100 : 0.05)$ 。该比率优选为 100 : 20-100 : 0.1, 100 : 15-100 : 0.3 或 100 : 10-100 : 0.5, 特别优选为 100 : 8-100 : 0.6, 100 : 6-100 : 0.8 或 100 : 4-100 : 1。

[0107] 在本发明方法中,还可加入至少一种有机溶剂。可以使用例如至少一种水可混溶或 / 和水溶性的醇、酯醇、二醇醚或 / 和 N- 甲基吡咯烷酮,作为有机聚合物的有机溶剂。但是,在很多情况下,优选仅加入水而没有有机溶剂。有机溶剂的含量优选为 0.01-100 克 / 升,特别是 0.1-20 克 / 升或 0.2-5 克 / 升。对于条带制造,优选仅使用水且没有除可能的少量醇之外的其它有机溶剂。所述含水组合物(特别是浴)中有机成膜剂含量与有机溶剂含量的重量比可广泛改变;特别是其可为 $\leq (100 : 0.001)$ 。该比率优选为 100 : 125-100 : 0.05, 100 : 80-100 : 0.2 或 100 : 60-100 : 0.5, 特别优选 100 : 40-100 : 1, 100 : 20-100 : 1.5 或 100 : 10-100 : 2。

[0108] 所述含水组合物优选不含无机酸或 / 和有机酸。本发明的含水组合物优选不添加游离氟化物、氟化物络合物如六氟钛酸或六氟锆酸或 / 和以任何其它方式结合的氟化物。

[0109] 所述含水组合物优选很大程度上或完全不含铬(VI)化合物,特别优选很大程度上或完全不含铬(III)和铬(VI)化合物。在各个实施方案中,优选很大程度上不含铬(VI)化合物的含水组合物显示出在不含铬的金属表面上仅仅至多 0.5 克 / 升的铬含量和在含铬金属表面上至多 2 克 / 升的铬含量。另一方面,在特别少的实施方案中,可能合意的是在本发明聚合物涂层下形成含铬酸盐的膜。如果需要包含铬(III)化合物,则铬(III)化合物在所述含水组合物中的含量优选为 0.01-100 克 / 升,特别优选 1-60 克 / 或 5-30 克 / , 作为 Cr^{3+} 计算。所述含水组合物(特别是浴)中有机成膜剂含量与铬(III)化合物含量的重量比可广泛改变;特别是其可为 $\leq (100 : 0.005)$, 作为 Cr^{3+} 计算。该比率优选为 100 : 120-100 : 0.1, 100 : 100-100 : 0.5 或 100 : 80-100 : 1, 特别优选在所述范围 100 : 60-100 : 4, 100 : 40-100 : 8 或 100 : 25-100 : 12。

[0110] 在大多数实施方案中,优选没有有意加入至所述含水组合物的铬。浴中出现的铬含量可随后通过酸洗侵蚀从金属表面溶出,得自痕量杂质的包含或 / 和产生自上游浴或 / 和来自容器和管道。镉、镍、钴或 / 和还有铜的含量优选保持为极低和不加入。但通常,本发明组合物的化学侵蚀如此低以致没有钢精炼元素如铬或镍可以从钢表面析出。本发明的含水组合物优选不添加元素周期表第一、第二和第五至第八副族的金属,任选除一种或多种铬酸盐之外,特别是除基于 Cr^{3+} 的 Cr 之外。

[0111] 特别有利的本发明的含水组合物尤其包含 1.) 作为成膜剂的基于聚碳酸酯-聚氨酯的至少一种合成树脂和任选至少一种其它合成树脂或 / 和至少一种其它合成树脂组分如聚酯, 2.) 至少一种成膜助剂, 3.) 至少一种交联剂, 4.) 至少一种润滑剂和 5.) a) 至少一种硅烷 / 硅烷醇 / 硅氧烷或 / 和 b) 特别地基于氧化铝、硅酸盐、二氧化硅、胶体二氧化硅、二氧化钛、氧化锌或 / 和氧化锆的至少一种颗粒形式的无机化合物, 和任选 6.) 至少一种有机缓蚀剂, 和任选 7.) 至少一种其它添加剂。所述含水组合物优选基本上由组分 1.)-7.) 组成。

[0112] 还有利的是添加至少一种润湿剂以便能够以均匀的表面覆盖度和膜厚度以及不可透过地且没有缺陷地施加湿膜。原则上有许多润湿剂适合于该目的,优选丙烯酸酯 / 盐、硅烷、聚硅氧烷或 / 和醇,其降低所述含水组合物的表面张力。在很多情况下,添加消泡剂是必需的。就此来说可以加入的有用添加剂包括常常用于漆料的漆料添加剂,原则上对本领域技术人员来说是已知的。

[0113] 所述含水组合物可能任选包含杀生物剂、消泡剂、润湿剂、pH 值调节剂中的至少

一种或 / 和至少一种其它添加剂如漆料或漆料样组合物常见的那些。特别有利的是添加有助于所施加的处理膜的良好润湿和流动的至少一种添加剂,例如至少一种聚硅氧烷,或 / 和至少一种消泡剂如至少一种矿物油消泡剂以降低所述含水组合物在施加期间在机械负荷下的起泡。此外,还可以例如加入通常加入至漆料或底漆中的至少一种漆料添加剂。此类添加剂在所述含水组合物中的含量优选为 0.05-50 克 / 升,特别优选 0.2-40 克 / 升,0.5-30 克 / 升,1-20 克 / 升或 2-10 克 / 升。所述含水组合物(特别是浴)中有机成膜剂含量与添加剂含量的重量比可广泛改变;特别是其可为 $\leq (100 : 0.001)$ 。该比率优选为 100 : 25-100 : 0.05,100 : 20-100 : 0.2 或 100 : 15-100 : 0.4,特别优选 100 : 10-100 : 0.6,100 : 8-100 : 0.8 或 100 : 5-100 : 1。

[0114] 对用于主要通过由水稀释制备浴组合物的浓缩物来说,或 / 和对用于在浴相对长时间的操作过程中调节所述浴组合物的补充溶液来说,优选使用包含所述浴组合物的大多数、几乎所有或所有组分的含水组合物。反应加速剂和干燥加速剂如对甲苯磺酸的吗啉盐的单独添加也可能为有利的,特别是对在包含三聚氰胺树脂交联剂的含水组合物的情况下的固化来说。所述浓缩物或 / 和补充溶液的浓度与所述浴组合物相比可优选为各个组分均浓缩三至十倍高。但是在一些情况中,还可以所述“浓缩物”任选在稀释(特别是由水稀释)至例如 5-30%,或者在稀释(特别是由水稀释)30-1000%后作为浴组合物直接工作。

[0115] 在用于稀释至浴中浴浓度的浓缩物的情况下,下文列举的组分 / 化合物的含量优选在所述范围内:

[0116] 有机成膜剂:100-700 克 / 升,150-600 克 / 升,200-500 克 / 升。

[0117] 成膜助剂:0.5-100 克 / 升,1-80 克 / 升,1.5-60 克 / 升。

[0118] 无机交联剂,有机交联剂或 / 和光引发剂:各自 0.5-100 克 / 升,1-80 克 / 升,1.5-60 克 / 升。

[0119] 润滑剂:0.5-100 克 / 升,1-80 克 / 升,1.5-60 克 / 升。

[0120] 作为硅烷计算的硅烷 / 硅烷醇 / 硅氧烷:0.5-100 克 / 升,1-80 克 / 升,1.5-60 克 / 升。

[0121] 对应细度的颗粒形式的无机化合物:0.5-100 克 / 升,1-80 克 / 升,1.5-60 克 / 升。

[0122] 有机缓蚀剂:0.1-100 克 / 升,1-80 克 / 升,1.5-60 克 / 升。

[0123] 铬(III)化合物:0,0.5-100 克 / 升,1-80 克 / 升,1.5-60 克 / 升。

[0124] 有机溶剂:0.1-100 克 / 升,1-80 克 / 升,1.5-60 克 / 升。

[0125] 添加剂:0.1-100 克 / 升,0.5-80 克 / 升,1-60 克 / 升。

[0126] 先前给出的对所述含水组合物的浓度和相对重量含量也适用于本发明的浓缩物和本发明的补充组合物。

[0127] 但是,如果使用浓缩物来产生对应的浴组合物,特别是通过由水稀释和任选通过添加至少一种其它物质产生,则建议使具有一定含量硅烷 / 硅烷醇 / 硅氧烷的浓缩物 A 保持与具有一定含量的所有或几乎所有其它组分的浓缩物 B 分开并建议使这些组分在所述浴中才合并到一起。在这点上,在每一情况下至少一种硅烷、硅烷醇或 / 和硅氧烷还可能任选部分或完全地以固态存在,以固态加入或 / 和作为分散体或溶液加入。浓缩物 A 中的硅烷 / 硅烷醇 / 硅氧烷含量优选为 0.01-1000 克 / 升,基于对应的硅烷醇计算。其特别优选为 0.02-200 克 / 升,最特别优选 0.05-120 克 / 升,特别是 0.1-60 克 / 升。但是,依据应用,

浓缩物 A 或 / 和浴的浓度范围还能够具有不同含量。

[0128] 利用本发明方法,所述含水组合物能够通过如下施加:辊涂、流涂、刮涂、喷射、喷洒、刷涂或浸渍,还在升高的温度浸渍所述含水组合物,并任选通过后续的挤压,例如用辊挤压。

[0129] 所述含水组合物可具有 6.5-11 的 pH 值,优选 7-10.5,7.5-10 或 8-9.5。如果在所述含水组合物的制备期间,pH 值移动到 6.5-11 范围之外的数值,则建议借助于合适的添加使其回到 6.5-11 的 pH 值范围或甚至回到该范围内的更窄的工作范围。

[0130] 所述含水组合物可以在 5-50℃ 的温度施加到金属表面,优选 10-40℃,特别优选 18-25℃ 或 / 和在少数情况下还优选 50-95℃。

[0131] 在一些实施方案中,在此类膜的情况下,最终干燥可以持续许多天,而基本上干燥可在仅仅几秒内完成。在一些情况下,固化可持续若干周直至实现最终的干燥和固化状态,其中能够发生成膜或 / 和交联。如果需要,固化状态能够另外地通过加快交联而加快或 / 和加强,所述加快交联的实现是通过辐射例如用紫外线辐射,或 / 和通过加热或 / 和还通过添加例如包含游离 NCO 基团的化合物和其与包含羧基的聚合物的羟基反应。

[0132] 用于干燥金属表面上的所述含水组合物的液膜的干燥温度优选为 10-400℃ PMT (峰值金属温度),特别优选 20-200℃,60-150℃ 或 70-120℃。干燥时间优选为 0.5 秒 -120 分钟,特别优选 0.1 秒 -30 分钟,0.3 秒 -60 秒或 0.5 秒 -20 秒。

[0133] 涂布的金属表面还能够 在 20-400℃ 的温度干燥,优选 40-120℃ 或 140-350℃,最特别优选 60-100℃ 或 160-300℃ PMT (峰值金属温度) - 取决于所述有机成膜剂的化学组成。对于干燥来说必要的停留时间基本上与干燥温度成反比:例如,对于条带形式的材料,在 100℃ 达 1-20 秒或在 250℃ 达 1-3 秒,取决于合成树脂的化学组成,或在 20℃ 达 30 分钟,而与三聚氰胺 - 甲醛树脂结合的具有游离羧基的聚酯树脂通常不能在低于 120℃ 的温度干燥。另一方面,经涂布的成型部件必须干燥明显更久,尤其取决于壁厚。用于干燥的合适干燥装置特别是基于循环空气、感应、红外、近红外或 / 和微波的那些。

[0134] 特别优选使用本发明组合物或 / 和本发明方法来制造干膜厚度为 0.01-10 微米的涂层,其特别地为透明和无色的。原则上,可以用例如染料、着色的或 / 和吸收光线的颜料或 / 和着色的或 / 和吸收光线的颗粒使所述涂层着色。本发明涂层的膜厚度优选为 0.1-6 微米,特别优选 0.2-5 微米,最特别优选 0.4-4 微米,特别地为 0.7-2 微米。

[0135] 经干燥和任选还固化的膜优选具有 30-220 秒的 **König** 摆测硬度,优选 60-210 秒,90-200 秒或 120-190 秒,根据 DIN EN ISO1522 用 **König** 摆式硬度试验机测量。根据本发明产生的涂层必须仅在具有化学相同但足够厚度涂层的样品上测试,而不在厚度至多为 10 微米的薄涂层上。

[0136] 所述干燥和任选还固化的膜优选具有的挠性使得当根据 DIN ISO6860 在心轴弯曲试验中相对于锥形心轴弯曲非常大程度时(对于 3.2 毫米 -38 毫米直径的心轴) -- 但不会在试验表面引起表面破裂 -- 没有长度超过 2 毫米的裂纹形成,这样的裂纹在随后由硫酸铜润湿过程中经过由于铜沉淀在破裂的金属表面上发生的着色而变得可见。使用心轴弯曲试验和随后在硫酸铜溶液中浸渍以此方式变形的区域以便检测缺陷位置所展示的挠性确保了可再现的试验结果且优点在于其不须耗时的耐腐蚀试验(例如持续 240 小时),其在一些

情况中取决于金属表面的化学组成和粗糙度并可能导致可变的结果（这些结果因此可能仅仅在有限程度上可彼此相比较）。对于该试验，在非贵金属表面如铝合金的情况下，必须首先在涂布前通过酸洗清洁所述金属表面，以便尽可能地除去氧化层。

[0137] 在例如由卷材涂布漆料涂布的成型部件例如片材上进行的 T- 弯曲试验中分离的表面的面积份额优选为至多 8%，特别优选至多 5%，最特别优选至多 2%，而最佳值接近 0%，使得随后通常仅仅出现细小的裂纹。为此目的，可优选使用基于硅酮聚酯的卷材涂布漆料，特别是对于对经涂布的卷材所进行的典型分析中的对比试验。但是，裂纹的避免或 / 和裂纹的大小还显著依赖于所使用漆料的性质。

[0138] 在条带的涂布中，经涂布的条带可任选在冷却至 40-70℃ 的温度后绕成卷。

[0139] 可将由漆料 (Lack)、聚合物、基漆 (Lackfarbe)、官能性塑料涂料、粘合剂或 / 和粘合剂载体（例如自粘性膜）组成的在每一情况下至少一种（其它）涂料施加到部分或完全干燥的或干燥且固化的膜上，特别是湿的漆料、粉末涂料、塑料涂料、粘合剂，尤其对膜涂料来说。

[0140] 此外，本发明方法可以用于处理以常规方式清洁的金属表面而无需后续后处理，例如用水或 / 和用水溶液如碱性后冲洗溶液冲洗。

[0141] 根据本发明用所述含水组合物涂布的金属部件（特别是条带或条带部分）可成型、涂漆、用聚合物如 PVC 涂布、印刷、胶合、热焊接、焊接或 / 和通过铆接或其它连接方法彼此连接或连接至其它元件。用于涂布建筑学应用的金属条带的方法原则上是已知的。所述金属通常首先被涂漆 (lackiert) 或者另外地涂布并随后成型。如果本发明涂料用塑料涂漆或涂布，则锡焊 (Lötverbindung) 或 / 和焊接 (Schweißverbindung) 接合点不能在没有至少局部除去所述涂料的情况下产生。

[0142] 具有用所述含水组合物根据本发明涂布的具有金属表面的部件可以为线材、钢条带、金属片材、金属包层、遮光板、车身或车身部件、交通工具的部件、挂车、房车或飞行物、覆盖物、外壳、灯、发光体、交通灯零件、家具单元或家具零件、家庭用具的零件、框架、成型件 (Profil)、具有复杂几何形状的成型部件、护栏零件、暖气片零件或围墙零件、缓冲器、由至少一个管道或 / 和成型件组成的部件或具有至少一个管道或 / 和成型件的部件、窗户、门或自行车的框架、绕丝、丝网或小型部件。

[0143] 所述目的还通过具有至少一个金属表面的经涂布基材实现，其中所述基材具有至少一个金属表面，在该金属表面上根据本发明方法产生根据本发明的涂层。

[0144] 所述目的最后通过用于在进一步涂布前预处理金属表面或用于处理金属表面的含水组合物实现，其特征在于除了水之外，所述组合物还包含

[0145] a) 作为主要组分的由至少一种合成树脂组成的有机成膜剂，所述有机成膜剂中合成树脂的 70-100 重量%含量包括聚合物、共聚物、嵌段共聚物或 / 和接枝共聚物形式的至少一种水溶性或 / 和水分散性合成树脂，其基于选自聚碳酸酯、聚氨酯、离聚物、聚（甲基）丙烯酸酯、聚酯、聚醚或 / 和聚苯乙烯的合成树脂，其中聚碳酸酯和聚氨酯的含量至少为各 10 重量%，

[0146] b) 至少一种长链醇，作为用于所述有机成膜剂的成膜助剂，

[0147] c) 至少一种交联剂，

[0148] d) 至少一种润滑剂，和

[0149] e) A) 基于硅烷、硅烷醇或 / 和硅氧烷的至少一种物质或 / 和 B) 以扫描电子显微镜测量的平均粒径为 0.005-0.3 微米直径范围的颗粒形式的至少一种无机化合物, 和

[0150] f) 任选至少一种有机缓蚀剂、至少一种有机溶剂或 / 和至少一种添加剂。

[0151] 本发明方法代表了对列举的富含铬酸盐或 / 和含酸方法的替代方法, 特别是在涂漆之前金属条的表面预处理领域内。与上述方法比较起来, 本发明方法在腐蚀防护和漆料粘附性方面导致类似的良好结果。本发明涂料很大程度上或完全不含铬 (VI) 化合物。但是在多个实施方案中, 它们还能够很大程度上或完全不含铬 (III) 化合物, 而基本上不会由此遭受显著品质损失或根本没有任何品质损失。

[0152] 但是, 在少数实施方案中, 如果腐蚀防护需要保持在宽泛程度并具有高水平的可靠性, 特别是在损害了保护层的情况下, 该损害可由在基材表面上用本发明涂料液体处理的基材的输送、储存和装配期间的机械负荷所引起, 则本发明方法还可有利地以一定含量的基于 Cr^{3+} 的至少一种含铬化合物使用。

[0153] 此外, 本发明方法可以用于处理以常规方式清洁的金属表面而无需后续后处理, 例如用水或 / 和用含水后冲洗溶液冲洗。

[0154] 本发明方法特别适合于借助于挤压辊或 / 和借助于辊式涂布机施加含水组合物, 其中所述含水组合物可在施加后立即干燥而无需进一步的中间加工步骤 (原位干燥技术)。与常规喷洒或 / 和浸渍方法相比, 所述喷洒或 / 和浸渍方法例如特别是利用后续的冲洗步骤进行的那些, 例如铬酸盐处理或磷酸锌化处理, 本发明大大简化了方法, 并且由于在施加后不必需清洗过程, 在操作结束后仅仅产生非常少量的用于设备清洁目的的冲洗水; 这也代表着与使用具有后冲洗溶液的喷洒方法的已有无铬方法相比的优点。该冲洗水可再循环至新批次的浴组合物。

[0155] 将要根据本发明涂布的金属表面优选为干净的金属表面。在本文中, 术语“干净的金属表面”表示不需要清洁的未清洁的金属表面, 例如新近镀锌的表面, 或新近清洁的表面。

[0156] 作为金属表面, 铝、铁、铜、镁、镍、钛、锡、锌的金属表面或 / 和包含铝或 / 和铁、铜、镁、镍、钛、锡或 / 和锌的合金的金属表面优选使用本发明的含水组合物涂布。特别优选用于电镀锌的、合金电镀锌的、熔融浸镀锌的或 / 和合金熔融浸镀锌的表面的本发明涂料。特别优选用于 AlSi 合金、ZnAl 合金如 **Galfan**[®]、AlZn 合金如 **Galvalume**[®]、ZnFe 合金、ZnNi 合金如 **Galvanneal**[®]、ZnTi 合金和其它 Zn 合金作为金属涂层或包含 Al 和 Zn 的涂层的本发明涂料。

[0157] 就此而言, 完全可以使用本发明的聚合物涂料 (任选不含铬酸盐) 而无需预先施加额外的预处理层, 就能够得到具有杰出的耐久性保护的金属表面, 特别是对 AlSi 合金、ZnAl 合金如 **Galfan**[®]、AlZn 合金如 **Galvalume**[®]、ZnFe 合金、ZnNi 合金如 **Galvanneal**[®]、ZnTi 合金和其它 Zn 合金作为金属涂层或包含 Al 和 Zn 的涂层, 该保护可通过施加聚合物涂料实现。本发明涂料此外还证明其自身在具有更严重的腐蚀倾向的金属表面如由钢铁合金组成的金属表面的情况下, 特别是在冷轧钢的情况下, 还有利的进一步是将至少一种缓蚀剂添加至所述含水组合物。以此方式能够抑制冷轧钢 (CRS) 上的处理液

体的干燥期间发生的闪锈形成。

[0158] 因此能够实现更加成本有效的和环境友好的腐蚀防护,这进一步不须昂贵的自由基交联,反而能够简单地通过干燥和成膜或 / 和通过“常规化学”固化(通常被称为“热交联”)就足以固化。

[0159] 但是,在一些情况中,可能有益的是以特别的加工步骤迅速地获得更硬的涂层。在这种情况下,可能有利的是添加至少一种光引发剂并选择至少一种可自由基交联(特别是可 UV 交联)的聚合物组分以便基于光化辐射(特别是紫外线辐射)实现部分交联。在这种情况下,如果至少一种所述合成树脂既能够通过成膜或 / 和通过化学或 / 和化学 / 热交联又能够通过自由基交联交联,则另外添加至少一种特定的可自由基交联的合成树脂不是绝对必要的。本发明涂料可随后通过光化辐射如电子束或 / 和紫外线辐射部分固化以及通过干燥和成膜部分固化或 / 和通过热交联固化。交联剂和光引发剂原则上是公知的。在这种情况下,a) 化学交联可继之以化学 / 热交联,b) 化学交联可继之以自由基交联,c) 化学 / 热交联可继之以自由基交联,d) 化学交联可继之以化学 / 热交联且最后是自由基交联。反之,在干燥后或在几乎完全干燥后(该干燥甚至可以在相对低的温度进行),对 e) 自由基交联例如由在每一情况下至少电子束或 / 和紫外线辐射引发的自由基交联,可以继之以化学交联或 / 和化学 / 热交联。后者还可以由于例如也在辐射期间在该设备上的加热或 / 和额外通过加热来引发。由于至少双重交联,能够实现特别高度的交联。另一方面,因而能够在例如成型前实施第一次交联和在该成型后实施第二次交联。以此方式,聚合物涂料的弹性、可成型性、延性和硬度可以按需并任选根据特定加工步骤调节。但是,干燥和成膜优选在自由基固化之前进行。这特别在于高速流水线设备的情况下或 / 和对于第一次交联(= 固化)可能是重要的。自由基交联的比例可构成全部可能固化的 0-50%,优选 5-35%。

[0160] 至少一种交联剂或 / 和至少一种光引发剂在所述含水组合物(特别是在浴)中的含量可优选为 0.01-50 克 / 升,特别优选 0.08-35 克 / 升,最特别优选 0.2-25 克 / 升,0.3-20 克 / 升或 0.5-16 克 / 升,特别是 1-12 克 / 升,2-10 克 / 升,3-8 克 / 升或 4-6 克 / 升。所述含水组合物(特别是浴)中有机成膜剂含量与交联剂或 / 和光引发剂含量的重量比可广泛改变;特别是其可为 $\leq 300 : 1$ 。该比率优选为 $10 : 1-250 : 1$, $20 : 1-200 : 1$ 或 $40 : 1-160 : 1$,特别优选 $50 : 1-130 : 1$, $60 : 1-110 : 1$ 或 $70 : 1-100 : 1$ 。

[0161] 聚合物的和很大程度上或完全不含铬酸盐的涂料的其它优点在于(特别是在膜厚度为 0.1-5 微米,0.3-3 微米或 0.8-2.2 微米)的情况下,其是透明和浅色的,使得例如镀锌或 Galvalume[®] 表面的金属性质和典型结构仍然可例如穿过涂层正确地辨别且不变或几乎不变。这种薄涂层还可以毫无困难地焊接。

[0162] 此外,根据本发明的聚合物涂料是非常容易变形的,因此其可以在涂布、干燥之后和任选甚至在固化之后和任选还长期地保持相对塑性状态而不是坚硬和脆性的状态。

[0163] 在大多数实施方案中,本发明的聚合物涂料可以由底漆、漆料或类似的有机组合物容易地覆涂(可涂漆性)。本发明的聚合物涂料可以由塑料如 PVC 再刷涂或涂布。本发明聚合物涂料的该涂布可以通过施加方法如粉末涂布、湿刷涂、流涂、辊涂、刷涂或浸渍实施。以此方式产生的固化的涂层(其被施加到本发明的聚合物涂层上,其中通常还可以施加两个、三个或四个漆料或塑料涂层)通常显示出 5-1500 微米的总涂层厚度。

[0164] 本发明的聚合物涂料还可以用聚氨酯绝缘泡沫毫无困难地背面发泡

(**hinterschäumbar**), 特别是例如用于双壁夹层元件的制造, 或可以借助于常规构造粘合剂如特别是在交通工具构造中使用的那些容易地粘合。

[0165] 本发明涂料尤其是可以用作底漆层。它们高度适合于该目的而无需以及也可以利用至少一个预先施加的预处理层。接着, 该预处理层尤其可是基于磷酸盐特别是 ZnMnNi 磷酸盐的涂层, 或基于磷酸酯、硅烷或 / 和基于氟化物络合物的混合物、缓蚀剂、磷酸酯 / 盐、聚合物或 / 和细碎颗粒。但是, 它们还可以非常有效地用作后续涂布之前的预处理层或作为钝化层而无需后续涂布。

[0166] 预处理层或底漆层由根据本发明的涂料得到, 其连同随后施加的漆料一起形成可与很好的含铬涂层体系匹敌的涂层体系。

[0167] 本发明的涂料是便宜的、环境友好的、可容易地以工业规模生产的并可容易地用于工业生产。

[0168] 预料不到地发现, 特别高度适合的是这样的有机成膜剂: 在每一情况下具有显著含量的聚碳酸酯和聚氨酯并任选具有一定含量的至少一种其它合成树脂或 / 和合成树脂组分, 任选例如为共聚物的形式, 所述合成树脂特别是基本上基于聚合物, 共聚物, 嵌段共聚物或 / 和接枝共聚物 (其基于脂族聚碳酸酯 - 聚氨酯) 的那些。

[0169] 令人惊讶的是, 利用本发明的合成树脂涂料, 即使仅仅大约 0.5-2.5 微米的膜厚度, 也能够产生异常高质量的不含铬酸盐的膜, 其不会使基材表面变色并提供异常良好的腐蚀防护。还令人惊讶的是, 除添加至少一种硅烷 / 硅烷醇 / 硅氧烷之外添加至少一种交联剂导致耐腐蚀性的显著改善。此外, 令人惊讶地, 添加至少一种有机缓蚀剂再次显著地改善了腐蚀防护。最后, 令人惊讶的是, 通过除了至少一种高熔点润滑剂 (例如熔点 T_m 为 100-160°C) 之外添加至少一种低熔点润滑剂 (例如熔点 T_m 为 40-90°C), 在根据本发明产生的涂层的化学耐受性方面获得相当可观的改善, 这可能是因为涂层中的残留孔隙空间由于在升高的温度下干燥期间关闭。优选选择涂布加工期间涂料的温度进展以使得低熔点润滑剂熔化而高熔点润滑剂不会熔化。以此方式, 孔和其它孔隙能够被低熔点润滑剂填充。

[0170] 令人惊讶的是, 在多个实施方案中, 以大约 1-1.5 微米的干膜厚度, 具有含显著含量的聚碳酸酯和聚氨酯的有机成膜剂的不含铬的含水组合物提供了这种与含铬组合物相比杰出的腐蚀防护。在低于 150°C, 不发生本发明聚合物涂层的软化, 这表示直至大约 150°C 的异常低的热塑性, 和长期暴露于直至大约 180°C 的温度时高的抗黄化性。

[0171] 令人惊讶的是, 在多个实施方案中, 具有在每一情况下含显著含量的聚碳酸酯和聚氨酯的有机成膜剂连同一定含量的硅烷 / 硅烷醇 / 硅氧烷并特别具有无机交联剂的含水组合物导致在含 Al 涂料如 **Galvalume**[®] 中对变暗预料不到的和异常高的耐受性, 以盐雾试验测试。

[0172] 令人惊讶的是, 利用本发明的聚合物涂料, 即使仅仅大约 0.8-1.6 微米的膜厚度, 也能够产生异常高品质的不含铬酸盐的膜, 其不会使基材表面变色并提供异常良好的腐蚀防护。此外令人惊讶的是, 添加细碎无机颗粒还导致耐腐蚀性的进一步显著改善。

[0173] 另外令人惊讶的是, 在一些不含铬酸盐的组合物中, 本发明的含水组合物显示出这种高的腐蚀防护, 使得在以大约 1-1.5 微米的干膜厚度直接施加至 **Galvalume**[®] 表面

时,连点形式的黑锈(黑色污迹)的初期迹象也不发生,要不然 Galvalume[®]对此是高度易受影响的。

[0174] 本发明方法另外提供与先前描述或 / 和实践的在富含铝的表面或涂布有含铝合金的基材上(特别是在钢基材上)进行的方法相比的优点,其不引起基材表面变暗也不在基材表面上引起任何乳白色的消光,并因此可用于建筑物或 / 和建筑元件的装饰图案而无需提供额外着色的涂漆。所述金属表面的美学特性保持可见且几乎没有变化。

具体实施方式

[0175] 实施例和对比例:

[0176] 如下所述的实施例和对比例意欲更详细地举例说明本发明的主题。所述的浓度和组成涉及在实验室中使用的浴组合物自身而不涉及任选使用的更高度浓缩的批料溶液。在商售的条带设备上,相应含水组合物的浓度通常将大多为在实验室中的大约二至四倍高,取决于应用和设备。所述的所有浓度数据应该理解为包括活性成分在内的固体含量,也就是说所述浓度涉及活性组分的重量比例,与所用原材料是否以稀释形式存在无关,例如作为水溶液或 / 和分散体。除了下列的组成之外,在商业实践中还可能必需或合意的是添加其它添加剂或 / 和相应地调节其量,例如以提高添加剂的总量或例如以提高消泡剂或 / 和流动调节剂如聚硅氧烷的量。

[0177] 合成树脂 A 是基于聚丙烯酸酯和聚苯乙烯的热塑性的、阴离子稳定的共聚物,根据 DIN EN ISO1522 的 **König** 摆测硬度为大约 100 秒。合成树脂 B 是基于聚丙烯酸酯和聚苯乙烯的热塑性的、阴离子稳定的共聚物,根据 DIN EN ISO1522 的 **König** 摆测硬度为大约 140 秒。合成树脂 C 是基于聚丙烯酸酯和聚苯乙烯的热塑性的、阴离子稳定的共聚物,根据 DIN EN ISO1522 的 **König** 摆测硬度为大约 120 秒。合成树脂 D 是基于丙烯酸正丁酯和聚苯乙烯的热塑性的、阴离子稳定的共聚物,根据 DIN EN ISO1522 的 **König** 摆测硬度为大约 30 秒。合成树脂 E 是基于脂族聚氨酯和聚碳酸酯的热固性的、阴离子稳定的共聚物,根据 DIN EN ISO1522 的 **König** 摆测硬度为大约 200 秒。合成树脂 F 是基于脂族聚氨酯和聚碳酸酯的热固性的、阴离子稳定的共聚物,根据 DIN EN ISO1522 的 **König** 摆测硬度为大约 175 秒。合成树脂 G 是基于脂族聚酯 - 聚氨酯和聚丙烯酸酯的热固性 / 热塑性的、阴离子稳定的共聚物,根据 DIN EN ISO1522 的 **König** 摆测硬度为大约 100 秒。合成树脂 H 是基于脂族聚碳酸酯 - 聚氨酯和聚丙烯酸酯的热固性 / 热塑性的、阴离子稳定的共聚物,根据 DIN EN ISO1522 的 **König** 摆测硬度为大约 105 秒。合成树脂 K 是基于聚乙烯和聚丙烯酸酯的热塑性的、阴离子稳定的共聚物,根据 DIN EN ISO1522 的 **König** 摆测硬度为大约 40 秒。合成树脂 L 是基于聚醚的热固性的、阴离子稳定的聚合物,根据 DIN EN ISO1522 的 **König** 摆测硬度为大约 80 秒。合成树脂 M 是基于甲基丙烯酸的热塑性的、阴离子稳定的聚合物,根据 DIN EN ISO1522 的 **König** 摆测硬度为大约 70 秒。

[0178] 胶体二氧化硅显示出基本上为 5-50 纳米的颗粒大小和基本上为 10-20 纳米的平均粒度。

[0179] 蜡 1 是阳离子稳定的氧化聚乙烯蜡 (HDPE), 熔点为大约 130°C。蜡 2 是阴离子稳定的石蜡, 熔点为 56-80°C。蜡 3 是阴离子稳定的石蜡, 熔点为大约 95°C。它们用作润滑剂和成型剂 (Umformmittel)。

[0180] 消泡剂是烃、疏水二氧化硅、草酸化化合物和非离子化乳化剂的消泡剂。聚硅氧烷是聚醚改性的二甲基聚硅氧烷并在施加期间用作湿膜的润湿剂和流动调节剂。

[0181] 成膜助剂是三丙二醇单正丁醚, 其作为长链醇用于成膜。

[0182] 硅烷 1 是未稳定化的环氧官能的烷氧基硅烷, 其以未水解状态加入。硅烷 2 是稳定化的环氧官能的烷氧基硅烷, 其以未水解状态加入。硅烷 3 是未稳定化的环氧官能的烷氧基硅烷, 其以未水解状态加入。它们的交联在大约 45°C 开始并优选在 60-150°C 进行。硅烷有助于腐蚀抑制性交联。

[0183] 有机交联剂 1 是基于聚碳二亚胺 (Polycarbodiimin) 的交联剂。其交联在大约 80°C 开始并优选在 100-130°C 进行。有机交联剂 2 是基于三官能聚氮丙啶的交联剂。其交联在大约 50°C 开始并优选在 60-120°C 进行。有机交联剂 3 是基于三嗪的交联剂。其交联在大约 100°C 开始并优选在 120-200°C 进行。有机交联剂 4 是基于烷氧基烷基三聚氰胺的交联剂。其交联在大约 130°C 开始并优选在 150-200°C 进行。无机交联剂 5 是基于碳酸锆的交联剂。其交联在大约 40°C 开始并优选在 60-150°C 进行。无机交联剂 6 同样是基于碳酸锆的交联剂。其交联在大约 40°C 开始并优选在 60-150°C 进行。

[0184] 有机缓蚀剂是含钛的化合物。

[0185] A) Galvalume[®] 钢片材的涂布:

[0186] 根据本发明的实施例 B1-B31 和对比例 VB1-VB12:

[0187] 所用钢片材得自商售冷轧钢并随后合金镀锌 (例如用 55% AlZn (Galvalume[®]) 的钢条带且其在储存期间出于保护目的进行了上油, 将该钢片材首先在碱性喷洒清洁剂中去脂, 用水冲洗并在升高的温度干燥。将各组分混合在一起并随后使用氨溶液将各含水分散体的 pH 值调节至 8.2。所述浴组合物由表 1 的含水组合物组成。然后使用辊式涂布机施加定义量的所述含水组合物, 其施加方式使得实现大约 10ml/m² 的湿膜厚度。然后将湿膜在大约 70°C、大约 100°C 或大约 150°C PMT 的温度干燥, 成膜并或多或少固化。仅在干燥期间加热。因此交联基本上仅在干燥期间并随后作为后交联进行。然后对以此方式处理的钢片材测试它们的腐蚀防护、它们的机械性能和其它性能。所有测试都在 24 小时的存储时间后实施。

[0188] 在聚合物涂层上测定的性能在下表的试验结果中由 1-5 分划分, 其中 1 是很好而 5 是不足够的。在 Galvalume[®] 的情况下, 腐蚀防护的记分是来自冷凝水 - 稳态气候试验、冷凝水 - 交替气候试验、盐雾试验和湿包裹试验 (通过行经各种气候区域形成冷凝) 的结果的平均值。

[0189]

表 1: 施加于 Galvalume® 的含水组合物的组成和以其产生的涂层的性能

以克/升计的含量/实施例	VB1	VB2	VB3	VB4	B1	B2	VB5	B3	VB6	B4	B5
水	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0
合成树脂 A	81.1										
合成树脂 B		81.1									
合成树脂 C			81.1								
合成树脂 D				81.1							
合成树脂 E					81.1						
合成树脂 F						81.1				41.0	41.0
合成树脂 G							81.1			40.1	
合成树脂 H								81.1			40.1
合成树脂 K									81.1		
胶态 SiO ₂	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1
蜡 1	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9
蜡 2											
消泡剂	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
聚硅氧烷	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
成膜助剂	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6
硅烷 1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

[0190]

以克/升计的含 量/实施例	VB1	VB2	VB3	VB4	B1	B2	VB5	B3	VB6	B4	B5
无机交联剂 5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
无机交联剂 6											
重铬酸铵											
总计	1000. 0	1000. 0	1000. 0	1000. 0	1000. 0	1000. 0	1000. 0	1000. 0	1000. 0	1000. 0	1000. 0
干燥, °C PMT	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
试验结果											
干膜厚度, g/m ²	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
耐腐蚀性	3	4	4	3	2	2	4	4	1	3	3
机械影响耐受性	3	4	2	4	1	1	3	3	2	3	1
抗粘连性	4	3	4	5	1	1	3	3	5	3	2
户外的风化	4	3	4	5	1	1	3	3	5	3	3
可成型性	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
酸和碱液耐受性	4	4	4	4	2	2	4	4	5	4	4
在升高温度下的抗黄化性 (在 200 °C 60 分钟)	2	2	3	3	2	2	3	2	5	3	2
可涂漆性	4	4	4	4	1	1	3	3	2	3	3

[0191]

以克/升计的含量/实施例	B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12	B13	B14	B15	B16
水	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	844.0	844.0	844.0	896.0	896.0	896.0
合成树脂 A	20.0						30.0	55.0			
合成树脂 B											
合成树脂 C											
合成树脂 D											
合成树脂 E									81.1	77.1	66.7
合成树脂 F	40.0	41.0	81.1	79.1	77.1	118.7	88.7	63.7			
合成树脂 G											
合成树脂 H	21.1										
合成树脂 K		40.1									
胶态 SiO ₂	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	9.2	9.2	9.2	6.1	6.1	9.2
蜡 1	5.9	5.9	5.9	2.0	2.0	3.0	3.0	3.0	5.9	2.0	3.0
蜡 2				5.9	7.9	8.9	8.9	8.9		7.9	8.9
消泡剂	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1.2	1.2	1.2	0.8	0.8	1.2
聚硅氧烷	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.9	0.9	0.9	0.6	0.6	0.9
成膜助剂	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	11.3	11.3	11.3	7.6	7.6	11.3
硅烷 1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.6	0.6	0.6	0.4	0.4	0.6

[0192]

以克/升计的含量/实施例	B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12	B13	B14	B15	B16
无机交联剂 5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2.2	2.2	2.2	1.5	1.5	2.2
无机交联剂 6											
重铬酸铵											
总计	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0
干燥, °CPMT	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
试验结果											
干膜厚度, g/m ²	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.7	1.7	1.7	1.2	1.2	1.2
耐腐蚀性	2	1	1	1	1	1	2	2	1	1	1
机械影响耐受性	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1
抗粘连性	2	5	1	1	1	1	2	3	1	1	1
户外的风化	3	4	1	1	1	1	2	3	1	1	1
可成型性	2	2	2	1	1	1	1	1	2	1	1
酸和碱液耐受性	4	3	3	1	1	1	1	1	2	1	1
在升高温度下的抗黄化性 (在 200°C60 分钟)	2	5	2	2	2	2	2	2	2	2	2
可涂漆性	2	2	1	1	1	1	2	3	1	1	1

[0193]

以克/升计的 含量/实施例	B17	B18	B19	B20	B21	B22	B23	B24	B25	B26	B27
水	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0
合成树脂 A	20.0	40.0		20.0	40.0						
合成树脂 B											
合成树脂 C											
合成树脂 D											
合成树脂 E							79.1	79.1	77.6	79.2	85.2
合成树脂 F	59.1	39.1	79.1	59.1	39.1	79.1					
合成树脂 G											
合成树脂 H											
合成树脂 K											
胶态 SiO ₂	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	
蜡 1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
蜡 2	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9
消泡剂	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
聚硅氧烷	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
成膜助剂	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6
硅烷 1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

[0194]

以克/升计的含量/实施例	B17	B18	B19	B20	B21	B22	B23	B24	B25	B26	B27
无机交联剂 5	1.5	1.5				1.5	1.5		1.5	0.7	1.5
无机交联剂 6			1.5	1.5	1.5			1.5	1.5	0.7	
重铬酸铵											
总计	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0
干燥, °CPMT	100	100	100	100	100	70	130	70	100	100	100
试验结果											
干膜厚度, g/m ²	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
耐腐蚀性	2	3	1	2	3	1	1	1	1	1	1
机械影响耐受性	2	3	1	2	3	1	1	1	1	1	1
抗粘连性	2	3	1	2	3	1	1	1	1	1	1
户外的风化	2	3	1	2	3	1	1	1	1	1	1
可成型性	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
酸和碱液耐受性	2	3	1	2	3	2	1	1	1	1	1
在升高温度下的抗黄化性 (在 200°C60 分钟)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
可涂漆性	3	4	1	3	4	1	1	1	1	1	1

[0195]

以克/升计的 含量/实施例	B28	B29	B30	B31	B32	VB7	VB8	VB9	VB10	VB11	VB12
水	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0
合成树脂 A											
合成树脂 B											
合成树脂 C						29.2	32.0				
合成树脂 D						26.4	29.0				
合成树脂 E	85.2	84.4	85.2	84.8							
合成树脂 F					32.0			81.0	85.6	87.4	87.1
合成树脂 G						20.0	22.7				
合成树脂 L					24.5						
合成树脂 M					24.6						
胶态 SiO ₂					6.1	16.5		6.1		6.1	6.1
蜡 1	2.0	2.0	2.0	2.0	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9		5.9
蜡 2	5.9	5.9	5.9	5.9				2.0	2.0		2.0
消泡剂	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
聚硅氧烷	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
成膜助剂	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	2.7	2.7	7.6	7.6	7.6	
硅烷 1				0.4	0.4	0.4					

[0196]

以克/升计的含量/实施例	B28	B29	B30	B31	B32	VB7	VB8	VB9	VB10	VB11	VB12
硅烷 2	0.4	1.2									
硅烷 3			0.4	0.4							
无机交联剂 5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5			1.5	1.5	1.5
重铬酸铵							10.3				
总计	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0
干燥, °CPMT	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
试验结果											
干膜厚度, g/m ²	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
耐腐蚀性	2	1	2	2	3	5	1	5	3	4	3
机械影响耐受性	1	1	1	1	4	5	1	2	1	3	1
抗粘连性	1	1	1	1	4	4	3	1	1	1	1
户外的风化	1	1	1	1	4	4	2	3	2	2	2
可成型性	1	1	1	1	2	3	3	2	1	5	1
酸和碱液耐受性	1	1	1	1	5	5	1	3	2	4	3
在升高温度的抗黄化性 (在 200°C 60 分钟)	2	2	2	2	3	2	2	2	2	2	2
可涂漆性	1	1	1	1	4	3	2	2	2	2	2

[0197] 对Galvalume®片材的试验结果：

[0198] 来自表 1 的含水组合物能够容易地加工为聚合物涂料。干燥的聚合物涂层各自具

有大约 1.2 微米或大约 1.7 微米的膜厚度。所有涂层都是透明的、无色的并具有略微丝绸光泽,因此金属表面的光学特性仍然能够几乎没有变化地辨别。

[0199] 在实施例 B1-B3 和对比例 VB1-VB6 中,使用的合成树脂改变,而其它添加剂、干燥温度和干膜厚度保持不变。合成树脂 E 和 F 被证明是明显最合适的。在实施例 B4-B7 中,在其它条件相同的情况下加入合成树脂混合物。但是,这些实施例没有产生实施例 B1 和 B2 的良好涂布结果。实施例 B8 是 B2 的重复试验而 B14 是 B1 的重复试验,在每一情况下在额外的试验系列中进行。

[0200] 在实施例 B9-B13 以及 B15 和 B16 中,另外加入第二种低熔点润滑剂,其中所述含水组合物的固体含量和交联剂的含量也在一些情况中提高且因此干膜厚度也提高。该润滑剂的添加导致聚合物涂料令人惊讶的明显改进。但是,含丙烯酸酯的合成树脂的部分添加产生稍微较不良的结果。在实施例 B17-B22 中,改变合成树脂中丙烯酸酯的比例和交联剂的类型。在实施例 B23-B31 中加入合成树脂 E;改变无机颗粒或 / 和硅烷的含量以及硅烷的类型。在 200℃ 60 分钟的抗黄化性结果完全足以满足市场要求,即便可辨别出非常微弱的黄化(记分 2)。在实施例 32 中使用具有显著不同组成的合成树脂的混合物。

[0201] 在对比例 VB7 中使用有机成膜剂的不同组分的混合物。在对比例 VB8 中加入铬(VI)化合物。在对比例 VB12-VB16 中,省略本发明需要的物质之一,其中以 B14 的含水组合物出发。

[0202] 对于 Galvalume[®]表面,还证明添加含锆交联剂有利于腐蚀防护。

[0203] 表 1 中所列举的含水组合物以及以其产生的聚合物涂料性能理想地适合于熔融浸镀锌表面和适合于具有低铝含量的合金熔融浸镀锌表面。它们可以非常成功地用于另外加工,尤其是在白色产品工业中,例如用于冰箱,任选伴随着后续的装饰性涂漆。

[0204] B) HDG 钢片材的涂布:

[0205] 根据本发明的实施例 B41-B60 和对比例 VB21-VB32:

[0206] 所用钢片材得自商售冷轧钢并随后火焰镀锌的(feuer verzinkt)(HDG)钢条带且其在储存期间出于保护目的进行了上油,将该钢片材首先在碱性喷洒清洁器中去脂,用水冲洗并在升高的温度干燥。将含水组合物的各组分混合在一起并随后使用氨溶液将含水分散体的 pH 值调节至 8.2。所述浴组合物由表 2 的含水组合物组成。然后使用辊式涂布机施加定义量的所述含水组合物,其施加方式使得实现大约 10ml/m² 的湿膜厚度。然后将湿膜在大约 100℃或大约 150℃ PMT 的温度干燥,成膜并或多或少固化。仅在干燥期间加热。因此交联基本上仅在干燥期间并随后作为后交联进行。然后对以此方式处理的钢片材测试它们的腐蚀防护、它们的机械性能和其它性能。所有测试都在 24 小时的存储时间后实施。

[0207] 在聚合物涂料上测定的性能在下表的试验结果中由 1-5 分划分,其中 1 是很好而 5 是不足够的。在 HDG 的情况下,腐蚀防护的记分是来自具有冷凝水-稳态气候试验、冷凝水-交替气候试验、盐雾试验和湿包裹试验(通过行经各种气候区域形成冷凝)的结果的平均值。

[0208]

表 2: 施加于 HDG 片材的含水组合物组成的组成和以其产生的涂层的性能

以克/升计的 含量/实施例	VB21	VB22	VB23	VB24	VB25	VB26	VB27	B41	B42	B43	B44
水	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0
合成树脂 A		89.1					35.0				
合成树脂 B											
合成树脂 C											
合成树脂 D											
合成树脂 E											
合成树脂 F			89.1	83.0	76.9	70.8	41.9	68.7	68.7	68.7	68.7
合成树脂 G											
合成树脂 H											
合成树脂 K	96.7										
胶态 SiO ₂				6.1	12.2	18.3	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2
蜡 1	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9
蜡 2											
消泡剂	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
聚硅氧烷	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
成膜助剂		7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6
硅烷 1											

[0209]

以克/升计的含量/实施例	VB21	VB22	VB23	VB24	VB25	VB26	VB27	B41	B42	B43	B44
有机交联剂 1								8.2			
有机交联剂 2									8.2		
有机交联剂 3										8.2	
有机交联剂 4											8.2
重铬酸铵											
总计	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0
干燥, °C PMT	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
测试结果											
干膜厚度, g/m ²	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
耐腐蚀性	2	5	3	3	2	2	3	3	3	3	3
机械影响耐受性	2	5	2	2	2	2	2	2	2	2	2
抗粘连性	5	4	1	1	1	1	1	1	1	1	1
可成型性	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
酸和碱液耐受性	5	5	5	5	5	5	5	3	1	5	5
在升高温度下的抗黄化性 (在 200°C 60 分钟)	5	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
可涂漆性	2	4	1	1	1	1	3	1	1	1	1

[0210]

以克/升计的含量/实施例	VB28	VB29	VB30	VB31	VB32	B45	B46	B47	B48	B49	B50
水	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	844.0	844.0
合成树脂 A											
合成树脂 B	24.0		26.9								
合成树脂 C	28.0		30.9								
合成树脂 D	26.8		31.0								
合成树脂 E											
合成树脂 F		78.8		88.8	82.3	74.1	74.1	74.1	74.1	126.1	126.1
合成树脂 G											
合成树脂 H											
合成树脂 K											
胶态 SiO ₂					6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1
蜡 1	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9
蜡 2											
消泡剂	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
聚硅氧烷	0.6	0.6	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
成膜助剂	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6
硅烷 1					0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

[0211]

以克/升计的含量/实施例	VB28	VB29	VB30	VB31	VB32	B45	B46	B47	B48	B49	B50
有机交联剂 1						8.2				8.2	
有机交联剂 2							8.2				8.2
有机交联剂 3								8.2			
有机交联剂 4									8.2		
重铬酸铵	10.3	10.3									
总计	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0
干燥, °C PMT	100	100	100	100	100	100	100	100	100	150	150
测试结果											
干膜厚度, g/m ²	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
耐腐蚀性	1	1	5	5	4	3	3	3	3	3	3
机械影响耐受性	3	1	1	1	2	1	1	3	3	1	1
抗粘连性	3	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1
可成型性	2	2	2	2	2	2	2	3	3	2	2
酸和碱液耐受性	2	2	2	2	5	1	1	4	4	1	1
在升高温度下的抗黄化性 (在 200 °C 60 分钟)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
可涂漆性	1	1	5	1	2	1	1	3	3	1	1

[0212]

以克/升计的含量/实施例	B51	B52	B53	B54	B55	B56	B57	B58	B59	B60	
水	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	
合成树脂 A											
合成树脂 B											
合成树脂 C											
合成树脂 D											
合成树脂 E											
合成树脂 F	74.1	74.1	74.1	74.1	74.1	74.1	70.0	70.0	70.0	70.0	
合成树脂 G											
合成树脂 H											
合成树脂 K											
胶态 SiO ₂	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	
蜡 1	5.9	5.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	
蜡 2			4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
消泡剂	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
聚硅氧烷	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	
成膜助剂	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	
硅烷 1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	

[0213]

以克/升计的含量/实施例	B51	B52	B53	B54	B55	B56	B57	B58	B59	B60	
有机交联剂 1			8.2				4.1				
有机交联剂 2				8.2				4.1			
有机交联剂 3	8.2				8.2				4.1		
有机交联剂 4		8.2				8.2				4.1	
有机缓蚀剂							8.2	8.2	8.2	8.2	
总计	1000. 0	1000. 0	1000. 0	1000. 0	1000. 0	1000. 0	1000. 0	1000. 0	1000. 0	1000. 0	
干燥, °CPMT	150	150	100	100	150	150	100	100	150	150	
测试结果											
干膜厚度, g/m ²	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
耐腐蚀性	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	
机械影响耐受性	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
抗粘连性	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
可成型性	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
酸和碱液耐受性	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
在升高温度下的抗黄化性 (在 200°C 60 分钟)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
可涂漆性	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	

[0214] 对 HDG 片材的试验结果；

[0215] 来自表 2 的含水组合物能够容易地加工为聚合物涂料。干燥的聚合涂层各自具有

大约 1.2 微米的膜厚度。所有涂层都是透明的、无色的并具有略微丝绸光泽,因此金属表面的光学特性仍然能够几乎没有变化地辨别。

[0216] 在对比例 VB21-VB27 中,向所述含水组合物中没有加入交联剂、没有加入硅烷和在一些情况中没有加入无机颗粒。在一些情况中改变有机成膜剂的合成树脂。在对比例 VB21 中,还省略了成膜助剂,这导致甚至更差的抗粘连性、化学耐受性和抗黄化性。由于添加了离聚物,所述有机成膜剂是描述或 / 和试验的有机成膜剂中唯一一个能够在即使没有成膜助剂的情况下形成膜的。在具有优选的合成树脂 F 的对比例 VB23-VB26 中,添加无机颗粒导致了在腐蚀防护中进一步的明显改善。

[0217] 对比例 VB28-VB31 表明了添加铬 (VI) 对不含交联剂的含水组合物的腐蚀防护的影响,添加所述铬 (VI) 还对所述合成树脂有交联影响。在对比例 VB32 中,遗漏交联剂的影响尤其在耐腐蚀性和化学耐受性中是可觉察的。

[0218] 本发明实施例 B45-B61 使用以四个系列(各以四种不同交联剂)实施,其中在 B45-B48 的第一系列中,干燥温度保持恒定于 100℃,其中在 B49-B52 的第二系列中,干燥温度保持恒定于 150℃,其中在 B53-B56 的第三系列中,干燥温度与各个交联剂相适配并另外加入第二种低熔点润滑剂,且其中在从所述第三系列出发的 B57-B60 的第四系列中,另外加入含钛的缓蚀剂,这导致耐腐蚀性的进一步明显的改进。与实施例 B45 和 B46 相反,实施例 B47 和 B48 中,经涂布的片材没有在足以实现为此所用的有机交联剂 3 和 4 分别必需的高温下干燥和加热。由于聚合物涂料不足够的交联,酸和碱液耐受性是不足够的。如果实施例 B45 和 B46 中的经涂布片材已经在更高温度干燥或 / 和加热至更高温度,则将防止该缺陷。反之,实施例 B49-B52 显示出升高的干燥温度(其在一些情况中高于最优的交联温度)是无害的。总的说来,清楚的是从第一系列到第四系列,除抗黄化性之外的其它所有涂料性能都得到了持续改善。但是,在 200℃ 60 分钟的抗黄化性结果完全足以满足市场要求,即使在可辨别出非常微弱的黄化(记分 2)的情况。