



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119095920 A

(43) 申请公布日 2024.12.06

(21) 申请号 202380036115.3

(22) 申请日 2023.04.25

(30) 优先权数据

22170013.1 2022.04.26 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2023/060771 2023.04.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/208908 EN 2023.11.02

(71) 申请人 凯密特尔有限责任公司

地址 德国

(72) 发明人 M·乔杜里 N·S·赫夫法拉

M·波林 P-E·米亚尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 马青霞 刘金辉

(51) Int.Cl.

G09D 5/00 (2006.01)

G09D 5/02 (2006.01)

权利要求书3页 说明书22页

(54) 发明名称

含有封装的腐蚀抑制剂的水性组合物及其使用方法

(57) 摘要

本发明涉及一种包含含有腐蚀抑制化合物的胶囊的水性涂料组合物,所述组合物用于金属基材的腐蚀保护的用途,一种用于通过使用所述涂料组合物处理金属基材的方法以及由其可获得的经涂覆基材。

1. 一种水性涂料组合物,其除水之外还包含至少一种成膜聚合物,至少一种选自钛离子、锆离子和铅离子及其混合物的组的金属离子,以及至少一种封装结构,该封装结构包括聚合物壳和在该壳内的核,其中该壳是由至少一种(甲基)丙烯酸类单体或包含该至少一种(甲基)丙烯酸类单体的单体混合物在该核的存在下的聚合可获得的,并且

该核包含至少一种腐蚀抑制组分,所述组分在其非封装状态下具有在23℃下的小于50g/L的水溶解度,其中该核可选地进一步包含至少一种非水性溶剂。

2. 根据权利要求1所述的水性涂料组合物,其特征在于,存在于该封装结构的该核中的该至少一种腐蚀抑制组分在其非封装状态下具有在23℃下的小于40g/L、优选小于30g/L、更优选小于20g/L、又更优选小于15g/L、甚至更优选小于10g/L、还更优选小于7.5g/L、又更优选小于5.0g/L、还更优选小于2.5g/L、最优选小于1g/L的水溶解度。

3. 根据权利要求1和2中一项或多项所述的水性涂料组合物,其特征在于,存在于该封装结构的该核中的该腐蚀抑制组分是无机或有机组分,优选是有机化合物,更优选是具有至少一个脂环族、杂脂环族、芳族和/或杂芳族部分的有机化合物,还更优选具有至少一个C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>-脂环族部分、至少一个C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>-杂脂环族部分、至少一个C<sub>5</sub>-C<sub>40</sub>-芳族部分和/或至少一个C<sub>5</sub>-C<sub>40</sub>-杂芳族部分的有机化合物,最优选选自苯并噻唑和槲皮素,该至少一个C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>-杂脂环族部分包含至少一个杂原子和/或至少一个杂原子基团——其中杂原子在每种情况下优选选自O、N和S,该至少一个C<sub>5</sub>-C<sub>40</sub>-杂芳族部分包含至少一个杂原子和/或至少一个杂原子基团——其中杂原子在每种情况下优选选自O、N和S。

4. 根据前述权利要求中一项或多项所述的水性涂料组合物,其特征在于,该封装结构具有在0.1至30μm、优选0.2至20μm、更优选0.3至15μm、还更优选0.4至10μm、又更优选0.5至7.5μm、还更优选0.5至5.5μm、又更优选0.5至4.0μm、还更优选0.5至3.5μm、最优选0.6至3.0μm的范围内的平均中值d50粒度直径;和/或该壳的量在1至70wt.-%、优选2至65wt.-%、更优选3至60wt.-%、甚至更优选4至55wt.-%、还更优选5至50wt.-%的范围内,在每种情况下基于该包括壳和核的封装结构的总重量。

5. 根据前述权利要求中一项或多项所述的水性涂料组合物,其特征在于,可选地存在于并且优选存在于该封装结构的该核中的该至少一种非水性溶剂在大气压下具有>100℃、优选>125℃、更优选>150℃、甚至更优选>175℃、还更优选>200℃、又更优选>225℃、最优选>250℃的沸点,和/或该至少一种非水性溶剂在其非封装状态下具有在23℃下的小于5g/L、优选小于2.5g/L、更优选小于2.0g/L、甚至更优选小于1.5g/L、最优选小于1.0g/L的水混溶性。

6. 根据前述权利要求中一项或多项所述的水性涂料组合物,其特征在于,该封装结构的该壳是由至少一种(甲基)丙烯酸类单体m1、由至少一种单体m2、由包含该至少一种(甲基)丙烯酸类单体m1和可选地至少一种另外的单体m2和/或可选地至少一种另外的单体m3的单体混合物、或由包含该至少一种单体m2和可选地至少一种另外的单体m1和/或可选地至少一种另外的单体m3的单体混合物可获得的,m2和m3两者彼此不同并且不同于单体m1,

其中该至少一种(甲基)丙烯酸类单体m1是非官能化(甲基)丙烯酸类单体,优选是脂族C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-一元醇的(甲基)丙烯酸酯,

其中可选地存在于该单体混合物中的单体m2是具有至少一个烯键式不饱和基团并且进一步带有至少一个官能团的单体,所述至少一个官能团优选选自羟基、醚基团、羰基、氨基、环氧基团、羧酸基团、含硫原子的官能团和含磷原子的基团,并且

其中可选地存在于该单体混合物中的单体m3是具有至少两个烯键式不饱和基团的单体,

优选地,其中该封装结构的该壳

仅含有衍生自该至少一种(甲基)丙烯酸类单体m1的单体单元mu1,并且除单体单元m1之外不含有其他单体单元,

或含有量在60至99wt.-%、优选65至95wt.-%、更优选70至90wt.-%的范围内的衍生自该至少一种(甲基)丙烯酸类单体m1的单体单元mu1和量在1至40wt.-%、优选5至35wt.-%、更优选10至30wt.-%的范围内的衍生自该至少一种单体m2的单体单元mu2,

或含有量在40至99wt.-%、优选50至95wt.-%、更优选50至90wt.-%的范围内的衍生自该至少一种(甲基)丙烯酸类单体m1的单体单元mu1和量在1至50wt.-%、优选5至50wt.-%、更优选10至50wt.-%的范围内的衍生自该至少一种单体m3的单体单元mu3,

或含有量在30至98wt.-%、优选36至92wt.-%、更优选44至86wt.-%的范围内的衍生自该至少一种(甲基)丙烯酸类单体m1的单体单元mu1,量在1至35wt.-%、优选4至32wt.-%、更优选7至28wt.-%的范围内的衍生自该至少一种(甲基)丙烯酸类单体m2的单体单元mu2和量在1至50wt.-%、优选2至45wt.-%、更优选5至40wt.-%的范围内的衍生自该至少一种单体m3的单体单元mu3,

其中用于制备该封装结构的该壳的所有单体的总和在每种情况下总计为100wt.-%。

7.根据前述权利要求中一项或多项所述的水性涂料组合物,其特征在于,存在于其中的该封装结构是通过至少包括步骤a)和b)的方法可获得的,即通过

a)提供以下项的混合物:(i)适合于形成该封装结构的该聚合物壳的该至少一种(甲基)丙烯酸类单体或包含该至少一种(甲基)丙烯酸类单体的该单体混合物、(ii)适合于形成该封装结构的该核的该至少一种腐蚀抑制组分,其中该腐蚀抑制组分可以可选地存在于进一步包含至少一种非水性溶剂的混合物中,所述混合物适合于形成油相,并且然后乳化至(iii)作为水性连续相的水中,其中可选地存在至少一种乳化剂和/或表面活性剂,优选存在于该水性连续相(iii)中和/或由(i)和(ii)形成的混合物中,以及

b)使该至少一种(甲基)丙烯酸类单体或包含该至少一种(甲基)丙烯酸类单体的该单体混合物聚合以形成该封装结构的该壳,该封装结构包含该至少一种腐蚀抑制组分作为在聚合时形成的该壳内的核,其中该核可以可选地进一步包含该至少一种非水性溶剂的至少一部分。

8.根据前述权利要求中一项或多项所述的水性涂料组合物,其特征在于,该至少一种选自钛离子、锆离子和铅离子及其混合物的组的金属离子在该水性涂料组合物是酸性的时至少以其络合氟化物的形式存在或使用,或者在该组合物是碱性的时至少以其碳酸盐和/或乳酸盐的形式存在或使用。

9.根据前述权利要求中一项或多项所述的水性涂料组合物,其特征在于,该水性涂料组合物具有

在0.1至<7.0、优选0.5至6.5、更优选1.0至6.0、甚至更优选1.5至5.5、还更优选2.0至

5.0、又更优选2.5至4.5、最优选3.0至4.0的范围内的pH值  
或具有

在 $\geq 7.0$ 至14.0、优选 $> 7.0$ 至13.5、更优选 $> 7.0$ 至13.0、甚至更优选 $> 7.0$ 至12.5、还更优选 $> 7.0$ 至12.0、又更优选7.5至11.5、还更优选8.0至11.0、又更优选8.5至10.5的范围内的pH值。

10. 根据前述权利要求中一项或多项所述的水性涂料组合物,其特征在于,该水性涂料组合物含有该至少一种封装结构,其量在0.1至20wt.-%、优选0.2至18wt.-%、更优选0.3至16wt.-%、甚至更优选0.4至14wt.-%、还更优选0.5至12wt.-%、又更优选0.6至10wt.-%、还更优选0.7至9.5wt.-%、又更优选0.8至9.0wt.-%、还更优选0.9至8.5wt.-%、最优选1.0至8.0wt.-%的范围内,在每种情况下基于该水性涂料组合物的总重量。

11. 根据前述权利要求中一项或多项所述的水性涂料组合物,其特征在于,该水性涂料组合物包含至少两种彼此不同的成膜聚合物,优选至少一种(甲基)丙烯酸类聚合物或共聚物和至少一种包含至少一个聚氨酯部分的聚合物。

12. 根据前述权利要求中一项或多项所述的水性涂料组合物用于金属基材的腐蚀保护的用途,特别是用于和/或通过释放存在于在该水性涂料组合物中存在的该封装结构的该壳内的该腐蚀抑制化合物,优选在将该水性涂料组合物至少部分地施加到可选地预涂覆的金属基材的表面上以至少部分地在所述表面上形成涂膜之后。

13. 一种用于处理可选地预涂覆的金属基材的至少一个表面的方法,该方法至少包括步骤1)以及可选地还有步骤2),即

1) 将根据权利要求1至11中一项或多项所述的水性涂料组合物至少部分地施加到该金属基材的该至少一个表面上以至少部分地在所述表面上形成涂膜,以及

2) 可选地固化或干燥在步骤1)之后获得的该涂膜以得到经固化或干燥的涂层,其中所获得的经固化或干燥的涂层优选地具有低于 $2.0\mu\text{m}$ 的干膜厚度。

14. 根据权利要求13所述的处理方法,其中,该金属基材是至少部分地由钢、优选镀锌钢,钢合金,铝,铝合金,锌,锌合金及其混合物制成;优选至少部分地由钢,和/或钢合金,和/或锌,和/或锌和铝合金,和/或锌、铝和镁合金制成的基材。

15. 一种金属基材,其包括至少一个表面,其中所述至少一个表面已经根据权利要求13或14所述的方法进行处理。

## 含有封装的腐蚀抑制剂的水性组合物及其使用方法

[0001] 本发明涉及一种包含含有腐蚀抑制化合物的胶囊的水性涂料组合物,所述组合物用于金属基材的腐蚀保护的用途,一种用于通过使用所述涂料组合物处理金属基材的方法以及由其可获得的经涂覆基材。

### 背景技术

[0002] 现今用酸性无Cr薄涂料配制品处理基材的金属表面并且特别是镀锌表面,形成薄的永久性涂层(PC)以用于腐蚀保护、防指纹特性、耐水性和/或其他特性(如基材表面上的油漆粘附性)。此类永久性涂层通常是以约1至 $<2\mu\text{m}$ 的干膜厚度施加的透明层。特别地,在钢表面(如由镀锌钢制成的表面)上,所施加的涂料配制品典型地是酸性的并且除针对成膜能力的聚合物分散体之外还含有无机组分(如金属-氟化物络合物)和配制品添加剂(如消泡剂和润湿添加剂)。然而,也可以使用相应的碱性涂料配制品,特别是在铝基或含铝基材表面上,这些碱性涂料配制品通常被配制为2K涂料体系。单独的聚合物分散体通常不足以确保在每种情况下足够的腐蚀保护。因此,通常进一步添加上述无机组分以满足特别是工业上的腐蚀保护要求,因为这些无机组分可以与金属表面反应以在表面上形成保护性(转化)层。上述无机组分与聚合物分散体的组合产生均匀地覆盖金属表面的均匀的薄膜。

[0003] US2012/0171402 A1涉及一种用于通过使金属表面与水性组合物接触来涂覆这些表面的方法,该水性组合物尤其含有至少一种有机成膜离聚物聚合物或共聚物和具有6至10.5的pH值的低温腐蚀抑制交联剂并且不含任何蜡和油。US2012/0171402 A1旨在以低成本在低于 $80^{\circ}\text{C}$  PMT(峰值金属温度)的温度下提供腐蚀保护涂层。

[0004] US2013/0177768A 1披露了一种用于涂覆金属表面的方法,该方法包括将具有1至4的pH值的水性组合物施加到所述表面上的步骤,所述组合物尤其包含无机组分和聚合物分散体。US2013/0177768A 1旨在提供由所述组合物形成的在基材上的保护层,这些保护层展现出高的防潮性以及良好的耐腐蚀性。

[0005] WO 2008/110480 A1涉及一种用于用水性组合物涂覆金属表面的方法,该水性组合物尤其包含有机成膜剂、作为成膜助剂的长链醇、无机交联剂和润滑剂。WO 2008/110480 A1尤其旨在提供一种具有高涂覆速度并且使用不含任何铬(VI)并且尽可能不含无机酸和有机酸的组合物的方法。

[0006] WO 2016/154680 A1披露了一种保护基材免受腐蚀的方法,该方法包括将腐蚀抑制剂组合物施加到所述基材的表面上,其中腐蚀抑制剂组合物包含至少一种金属盐或混合金属盐、和至少一种作为腐蚀抑制剂的有机杂环化合物。WO 2016/154680 A1旨在提供不含铬酸盐的腐蚀抑制剂组合物,其提供良好的腐蚀保护。

[0007] 现有技术中披露的常规组合物并不总是提供足够的腐蚀保护和/或耐水性和/或对基材和/或对施加于其上的另外层的粘附性,而且,此外,并不总是适合提供永久性涂层(PC),特别是当以相当薄的干膜厚度(如仅约 $1\mu\text{m}$ 或更低的厚度)施加时。特别地,在将常规组合物施加于钢表面上时,通常可以观察到显著的白锈形成,所述形成超出了客户要求(如线圈和器具行业的要求)可容许的量。在一些情况下,通过以例如高达或超过 $2\mu\text{m}$ 的较高干

膜厚度施加组合物,可以降低形成的白锈的量。然而,由于客户出于其他原因关于永久性涂层的要求,此类更高的干膜厚度进而又是不可接受的。

[0008] 进一步已知的是将腐蚀抑制剂包括在现有技术中披露的常规组合物中以便进一步改善腐蚀保护。然而,现有技术中已知的常规使用的腐蚀抑制剂常常存在以下缺点:例如,许多常规使用的已知腐蚀抑制剂被标记为有毒的,如铬(VI)化合物。还已知的是其他用于腐蚀保护的有害性或环境问题性组分,如无机颜料,例如磷酸盐、钼酸盐以及其他无机络合物。因此,此类腐蚀抑制剂的使用出于生态原因,而且还由于关于操作和使用这些化合物的人员的安全和健康原因而不是不希望的。

[0009] 此外,尽管相当数量的腐蚀抑制剂(如多种有机化合物)不一定是有毒的或有害性的-对于以上提及的无机化合物正是这种情况,但是这些化合物常常是水不溶性的或基本上不溶于水的。虽然这可能不被认为是关于施加溶剂型组合物的问题,但是对于其中待使用和施加水性组合物的应用而言,它当然是不利的,因为这些类型的腐蚀抑制剂这是由于其在水中的溶解度低或不存在而无法使用和掺入到此类可用于提供PC层的水性组合物中,因此限制了它们在水性配制品中的使用。

[0010] 因此,需要提供适合于在基材上提供薄的永久性涂层的水性涂料组合物,这些水性涂料组合物显示出与常规使用的水性涂料组合物至少相同但优选改善的耐腐蚀性和/或耐水性、基材粘附性和对施加于上面的任何层的粘附性,还允许使用本身已知不溶于或基本上不溶于水或仅具有低水溶解度的常规有效的腐蚀抑制剂。

[0011] 问题

[0012] 因此,本发明的一个目的是提供适合于在基材上提供薄的永久性涂层的水性涂料组合物,这些水性涂料组合物显示出与常规使用的水性涂料组合物至少相同但特别地改善的耐腐蚀性和/或耐水性、基材粘附性和对施加于上面的任何层的粘附性,还允许使用常规有效、特别是有机的腐蚀抑制剂,尽管已知这些腐蚀抑制剂本身不溶于或基本上不溶于水或仅具有低水溶解度。

[0013] 解决方案

[0014] 该目的已经通过本申请的权利要求的主题以及通过本说明书中披露的其优选实施例,即通过本文描述的主题解决。

[0015] 本发明的第一主题是一种水性涂料组合物,其除水之外还包含

[0016] 至少一种成膜聚合物,

[0017] 至少一种选自钛离子、锆离子和钪离子及其混合物的组的金属离子,以及

[0018] 至少一种封装结构,该封装结构包括聚合物壳和在该壳内的核,其中

[0019] 该壳是由至少一种(甲基)丙烯酸类单体或包含该至少一种(甲基)丙烯酸类单体的单体混合物在该核的存在下的聚合可获得的,并且

[0020] 该核包含至少一种腐蚀抑制组分,所述组分在其非封装状态下具有在23°C下的小于50g/L的水溶解度,其中该核可选地进一步包含至少一种非水性溶剂。

[0021] 水中溶解度根据下文在“方法”部分中披露的方法测量。

[0022] 本发明的另外的主题是本发明的水性涂料组合物用于金属基材的腐蚀保护的用途,特别是用于和/或通过释放存在于在该水性涂料组合物中存在的该封装结构的壳内的该腐蚀抑制化合物,优选在将该水性涂料组合物至少部分地施加到可选地预涂覆的金属基

材的表面上以至少部分地在所述表面上形成涂膜之后。

[0023] 本发明的另外的主题是一种用于处理可选地预涂覆的金属基材的至少一个表面的方法,该方法至少包括步骤1)以及可选地还有步骤2),即

[0024] 1) 将本发明的水性涂料组合物至少部分地施加到该金属基材的该至少一个表面上以至少部分地在所述表面上形成涂膜,以及

[0025] 2) 可选地固化或干燥在步骤1)之后获得的该涂膜以得到经固化或干燥的涂层,其中所获得的经固化或干燥的涂层优选地具有低于 $2.0\mu\text{m}$ 的干膜厚度。

[0026] 本发明的另外的主题是一种金属基材,其包括至少一个表面,其中所述至少一个表面已经根据本发明的处理方法进行了处理。

[0027] 已经出人意料地发现,具有 $\leq 5\text{g/L}$ 的水中溶解度或基本上不溶于水或不溶于水的腐蚀抑制剂当在以下情况下时仍然可以有效地用作水性体系中、特别是水性酸性涂料组合物中,而且还有相应的碱性涂料组合物中的腐蚀抑制剂,这些水性体系在每种情况下适合于在金属基材上提供薄的永久性涂层(PC):将这些腐蚀抑制剂在将其掺入到这些水性体系中之前封装到封装结构中以作为所述结构的核,所述核被聚合物壳包围或嵌入该聚合物壳中,该聚合物壳至少部分地由(甲基)丙烯酸类单体形成。已经进一步发现,可能的且有利的是制备带有以下单体单元的壳,这些单体单元包含官能团(如OH-基团和/或COOH-基团)和/或含硫原子的基团(如硫醚基团)和/或含磷原子的基团(如磷酸基团)。当将该封装结构掺入到水性组合物中,进而将该水性组合物施加到金属表面上以提供永久性涂层时,此类官能团可以进一步充当至金属表面的锚,以用于络合其中存在的无机组分,如 $\text{H}_2\text{TiF}_6$ 和/或 $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ 和/或不含氟化物的Zr-和/或Ti-络合物,并且用于例如通过形成共价键来改善对施加于PC层之上的任何另外的涂膜的粘附性。此外,在该壳中存在官能团(如COOH-基团)和/或含硫原子的基团不仅可以导致腐蚀保护性能的进一步增加,而且还可以改善涂料组合物的稳定性和/或使得一旦施加该组合物就与金属表面更好地相互作用。

[0028] 已经特别出人意料地发现,含有至少一种封装结构的水性涂料组合物适合用作永久性涂料组合物,该永久性涂料组合物进而可以用于在基材的表面上、特别是在金属表面(如包括镀锌钢表面的钢)上提供永久性涂层。已经特别发现,该封装结构在酸性介质中非常稳定。

[0029] 此外,已经特别出人意料地发现,从包含该封装结构的该水性涂料组合物获得的永久性涂层当存在于金属表面(如由钢制成的表面)上时展现出优异的腐蚀保护和/或耐水性/耐湿性,即使当以低于 $1.5\mu\text{m}$ (如低于 $1.3\mu\text{m}$ )的干膜厚度施加时也是如此。特别地,在这种情况下没有观察到显著的白锈形成或甚至根本没有观察到白锈形成。已经发现,封装的腐蚀抑制剂(如封装的苯并噻唑和/或槲皮素)加强了在钢上、特别是镀锌钢如HDG(热浸镀锌钢)上的特别是无Cr PC层的腐蚀保护。当使用相应的水性碱性涂料组合物时,特别是在铝基或含铝基材表面(如Galvalume®)上,可以观察到类似的效应。使用含有本发明使用的封装结构的此种水性碱性涂料组合物的额外优点是此种组合物可以用作1K-组合物,并且可以避免使用例如常规用作碱性组合物中的腐蚀抑制剂的有机硅烷,这些有机硅烷必须以单独组分的形式添加/储存并且因此需要使用2K-涂覆体系。

[0030] 另外,已经特别出人意料地发现,从包含该封装结构的该水性涂料组合物获得的永久性涂层在将任何另外的涂膜(如粉末涂膜)施加于之上的情况下展现出优异的油漆粘

附性,即使当这些PC层以低于 $1.5\mu\text{m}$ (如低于 $1.3\mu\text{m}$ )的干膜厚度施加时也是如此。

[0031] 此外,已经发现,该水性涂料组合物不展现出关于其组分(特别是关于无机组分)、其中存在的封装结构和该至少一种成膜聚合物的任何相容性问题,特别是当使用至少两种不同的成膜聚合物(例如像至少一种(甲基)丙烯酸类聚合物或共聚物和至少一种聚氨酯)时。特别地,没有观察到该至少一种成膜聚合物的不希望的沉淀。此外,在使用至少两种不同的成膜聚合物(例如像至少一种(甲基)丙烯酸类聚合物或共聚物和至少一种聚氨酯)的情况下,没有观察到归因于该组合物的pH值和这些聚合物的任何稳定化基团的稳定性问题。

[0032] 此外,已经发现在使用含有至少两种不同的成膜聚合物(例如像至少一种(甲基)丙烯酸类聚合物或共聚物和至少一种聚氨酯)的水性涂料组合物的情况下,封装结构的掺入允许聚氨酯(例如所使用的聚氨酯的量的高达50%)的至少部分替代,而不会对耐水性、耐/或耐腐蚀性以及金属表面的粘附性产生任何不利影响,而且在将另外的涂膜施加于由水性酸性涂料组合物形成的PC层之上的情况下,也不会对油漆粘附性产生任何不利影响。这出于经济原因是特别有利的,因为在酸性pH值下稳定的可商购且合适的聚氨酯是相当昂贵的。

### 具体实施方式

[0033] 在本发明的意义上,例如与例如水性涂料组合物相关的术语“包含”优选地具有“由……组成”的含义。例如,关于水性涂料组合物,除了其中存在的所有强制组分之外,下文中确定的一种或多种另外的可选组分也可能包括在其中。在每种情况下,所有组分都可以存在于其优选实施例中,如以下所确定的。

[0034] 存在于每一种水性涂料组合物中的下文给出的任何组分的以wt.-%(重量%)计的比例和量总计为100wt.-%,在每种情况下基于水性涂料组合物的总重量。

#### [0035] 水性组合物

[0036] 本发明的第一主题是一种水性涂料组合物,其除水之外还包含至少一种成膜聚合物、至少一种选自钛离子、锆离子和铪离子及其混合物的组的金属离子以及至少一种封装结构。

[0037] 在本发明的意义上,关于组合物的术语“水性”优选意指组合物是含有基于其包括水的有机和无机溶剂的总含量至少50wt.-%、优选至少60wt.-%、更优选至少65wt.-%、特别是至少70wt.-%、最优选至少70并且至多90wt.-%的水的组合物。因此,组合物可以含有除水之外的至少一种有机溶剂,然而,其量低于存在的水的量。优选地,水性组合物含有至少50wt.-%、优选至少60wt.-%、更优选至少70wt.-%、特别是至少80wt.-%、最优选至少90wt.-%的水,在每种情况下基于其总重量。存在于本发明组合物中的所有组分的总量总计为100wt.-%。

[0038] 水性涂料组合物可以是酸性的或碱性的,优选是酸性的。术语“酸性”意指组合物在室温( $23^{\circ}\text{C}$ )下具有小于7的pH值。优选地,当酸性时,水性涂料组合物具有在0.1至 $<7.0$ 、更优选0.5至6.5、还更优选1.0至6.0、甚至更优选1.5至5.5、还更优选2.0至5.0、又更优选2.5至4.5、最优选3.0至4.0的范围内的pH值。pH可以优选通过使用硝酸、氨水和/或碳酸钠来调节。术语“碱性”意指组合物在室温( $23^{\circ}\text{C}$ )下具有 $\geq 7$ 的pH值。优选地,当碱性时,水性涂

料组合物具有在 $\geq 7.0$ 至14.0、更优选 $> 7.0$ 至13.5、还更优选 $> 7.0$ 至13.0、甚至更优选 $> 7.0$ 至12.5、还更优选 $> 7.0$ 至12.0、又更优选7.5至11.5、还更优选8.0至11.0、又更优选8.5至10.5的范围内的pH值。

[0039] 组合物可以是分散体或溶液。优选地，它是分散体。

[0040] 优选地，水性涂料组合物不包含任何颜料和/或填料。

[0041] 优选地，水性涂料组合物不含或基本上不含铬(VI)离子，更优选不含或基本上不含任何铬离子。

[0042] 优选地，水性涂料组合物含有该至少一种封装结构，其量在0.1至20wt.-%、更优选0.2至18wt.-%、还更优选0.3至16wt.-%、甚至更优选0.4至14wt.-%、还更优选0.5至12wt.-%、又更优选0.6至10wt.-%、还更优选0.7至9.5wt.-%、又更优选0.8至9.0wt.-%、还更优选0.9至8.5wt.-%、最优选1.0至8.0wt.-%的范围内，在每种情况下基于水性涂料组合物的总重量。

[0043] 优选地，水性涂料组合物具有在15至45wt.-%、更优选20至40wt.-%、甚至更优选20至35wt.-%的范围内的固体含量。固体含量根据“方法”部分中披露的方法确定。

[0044] 存在于酸性水性涂料组合物中的封装结构

[0045] 封装结构包括聚合物壳和在壳内的核。封装结构的壳是由至少一种(甲基)丙烯酸类单体或包含该至少一种(甲基)丙烯酸类单体的单体混合物在核的存在下的聚合可获得的，并且核包含至少一种优选的腐蚀抑制组分，所述组分在其非封装状态下具有在23°C下的小于50g/L的水溶解度，其中核可选地进一步包含至少一种非水性溶剂。核被聚合物壳包围或嵌入该聚合物壳中。水中溶解度根据下文在“方法”部分中披露的方法测量。

[0046] 存在于水性涂料组合物中的封装结构在本文中也称为“胶囊”或“微胶囊”。胶囊及其制备方法例如从US2020/108367 A1和US2019/159448A1中是已知的。

[0047] 优选地，封装结构具有在0.1至30 $\mu\text{m}$ 、更优选0.2至20 $\mu\text{m}$ 、甚至更优选0.3至15 $\mu\text{m}$ 、还更优选0.4至10 $\mu\text{m}$ 、又更优选0.5至7.5 $\mu\text{m}$ 、还更优选0.5至5.5 $\mu\text{m}$ 、又更优选0.5至4.0 $\mu\text{m}$ 、还更优选0.5至3.5 $\mu\text{m}$ 、最优选0.6至3.0 $\mu\text{m}$ 的范围内的平均中值d50粒度直径。用于确定平均中值d50粒度直径的方法在下文在“方法”部分中描述。

[0048] 优选地，壳的量在1至70wt.-%、更优选2至65wt.-%、还更优选3至60wt.-%，、甚至更优选4至55wt.-%、还更优选5至50wt.-%的范围内，在每种情况下基于包括壳和核的封装结构的总重量。封装结构的总重量可以通过将用于制造封装结构的壳和核组分的重量相加来计算。

[0049] 优选地，为了制备水性涂料组合物，使用包含封装结构的水性混合物。封装结构存在于具有水的所述水性混合物中。优选地，混合物是水性分散体。优选地，混合物具有在1至70wt.-%、更优选2至65wt.-%、甚至更优选3至60wt.-%、还更优选5至55wt.-%、又更优选10至50wt.-%的范围内的固体含量，在每种情况下基于水性混合物的总重量。优选地，混合物的固体含量的固体归因于存在于混合物中的封装结构。

[0050] 本发明使用的封装结构的核

[0051] 优选地，存在于核中的该至少一种腐蚀抑制组分在其非封装状态下具有在23°C下的小于40g/L、更优选小于30g/L、甚至更优选小于20g/L、又更优选小于15g/L、甚至更优选小于10g/L、还更优选小于7.5g/L、又更优选小于5.0g/L、还更优选小于2.5g/L、最优选小于

1g/L的水溶解度。

[0052] 优选地,腐蚀抑制组分本身在23℃和大气压下是固体或液体。

[0053] 一些适合的腐蚀抑制组分描述于例如S. Gangopadhyay等人, J. Coat. Technol. Res. [涂料技术与研究杂志] 2018, 15 (4), 第789-807页; M.L. Zheludkevich等人, Chem. Mater. [材料化学] 2007, 19, 第402-411页以及S.B. Ulaeto等人, Progress in Organic Coatings [有机涂料进展] 2019, 136, 105276中。

[0054] 优选地,腐蚀抑制组分是无机或有机组分,更优选是有机化合物,甚至更优选具有至少一个脂环族、杂脂环族、芳族和/或杂芳族部分的有机化合物,还更优选具有至少一个C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>-脂环族部分、至少一个C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>-杂脂环族部分、至少一个C<sub>5</sub>-C<sub>40</sub>-芳族部分和/或至少一个C<sub>5</sub>-C<sub>40</sub>-杂芳族部分的有机化合物,该至少一个C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>-杂脂环族部分包含至少一个杂原子和/或至少一个杂原子基团——其中杂原子在每种情况下优选选自O、N和S,该至少一个C<sub>5</sub>-C<sub>40</sub>-杂芳族部分包含至少一个杂原子和/或至少一个杂原子基团——其中杂原子在每种情况下优选选自O、N和S。又更优选地,有机化合物包含至少一个C<sub>3</sub>-C<sub>25</sub>-脂环族部分、至少一个C<sub>3</sub>-C<sub>25</sub>-杂脂环族部分、至少一个C<sub>5</sub>-C<sub>25</sub>-芳族部分和/或至少一个C<sub>5</sub>-C<sub>25</sub>-杂芳族部分,该至少一个C<sub>3</sub>-C<sub>25</sub>-杂脂环族部分包含至少一个杂原子和/或至少一个杂原子基团——其中杂原子在每种情况下优选选自O、N和S,该至少一个C<sub>5</sub>-C<sub>25</sub>-杂芳族部分包含至少一个杂原子和/或至少一个杂原子基团——其中杂原子在每种情况下优选选自O、N和S。

[0055] 腐蚀抑制组分的实例是含唑部分的化合物,如苯并三唑和/或苯并噁唑。另外的实例是3-甲基水杨酸、4-甲基水杨酸、5-甲基水杨酸、6-甲基水杨酸、3-磺基水杨酸、4-磺基水杨酸、5-磺基水杨酸、6-磺基水杨酸、3-氨基水杨酸、4-氨基水杨酸、5-氨基水杨酸、6-氨基水杨酸及其盐。额外的实例是苯并咪唑、1-甲基苯并咪唑、1-苯基苯并咪唑、2-苯基-苯并咪唑、喹哪啶酸、烟酸、1-吡咯烷二硫代甲酸铵盐、儿茶酚、1H-苯并三唑、2-膦酰基丁烷-1,2,4-三羧酸盐 (**Bayhibit®S**颗粒)、亚氨基二乙酸、铜铁试剂、8-羟基喹啉、偏钒酸钠、2-膦酰基丁烷-1,2,4-三羧酸 (**Bayhibit®AM**)、DL-酒石酸、硫酸铁七水合物、膦甲酸1,1-二乙氧基-乙酯-1-氧化物、戊二酸、L-(+)-抗坏血酸、L-(-)-苹果酸、巯基琥珀酸、间苯二酚、松香 (Rosin)/松香 (Kollophonium)、水杨醛肟、琥珀酸、鞣酸、乙酰丙酮氧钒、硝酸锌六水合物、3,4,5-三羟基苯甲酸(没食子酸)、4-氨基-3-羟基-1-萘磺酸、氨基磺酸、槲皮素、槲皮素二水合物、2,5-二巯基-1,3,4-噁二唑、2-氨基-6-甲基苯并噁唑、2,4-戊二酮酸钡水合物、苯并咪唑、安息香肟、苯并噁唑、缩二脲、CHE-COAT-CI L8AF、CHE-COAT-CI L8NF、环丙沙星、氢醌、N,N'-双(亚水杨基)-1,2-丙二胺、N,N'-双(亚水杨基)乙二胺、N,N'-二丁基硫脲、N,N'-二乙基硫脲、脲乙酸、RIMA-FLASH OGP、2-巯基苯并噁唑、2-硝基苯酚、3-氨基-1H-三唑、3-氨基-5-巯基-1,2,4-三唑、3-羟基-3-甲基-2-丁酮肟、4-羟基苯甲酸、4-羟基查耳酮、双(环己酮)-草酰二脲、氢氧化胆碱、马来酸二甲酯、二甲基草酰胺、二硫代草酰胺、双硫脲、硝酸胍、硫氰酸胍、**Halox® 570**、2-(1,3-苯并噁唑-2-基硫代)琥珀酸 (**Halox® Flash-X 350D**)、脲、六氟钛酸、咪唑、炔丙醇烷氧基化物 (**Korantin®PM**和**Korantin®PP**)、苄基吡啶-3-甲酸酯、N-烯丙基硫脲、N-脘基硫脲、萘-2-磺酸、氧化钕 (neodymoxid)、硫代水杨酸、硫脲、硫代乙酰胺、氨基硫脲、三聚硫氰尿酸、HighTAC添加剂G50、甲基-2-硫脲、喹啉、二巯基噁二唑二钠 (**Vanchem® NATD**)、N,N-双(2-乙基己基)-4-甲基-1H-苯并三唑-1-甲胺(

Cuvan® 303)、烷基噻二唑(Cuvan® 484)、Cuvan® 826、Nacorr® 1352、Nacorr® 1351、Nacorr® 1651、椰油基烷基季胺乙氧基化物二丁基硫脲(Armohib CI-31)、Coferzol® TT-50、3-(1H-四唑-5-基)苯胺、1-(4-羟基苯基)-5-巯基四唑、7-羟基-5-甲基[1,2,4]三唑并[1,5-a]嘧啶、1,2,4-三唑、5-甲基-1H-苯并三唑、Coferzol® TT-HG、5-氨基四唑一水合物、5-巯基-1-甲基四唑、3-巯基-1,2,4-三唑、Rhodafac® ASI 80、4-氨基苯甲酸(PABA)、Perlastan® ON-60V、Impaphos® AEP( $\alpha$ -氢- $\omega$ -羟基-聚(氧基-1,2-乙烷二基)单-C12-14-烷基醚,磷酸盐)、二壬基萘磺酸/羧酸钡(NaSu1 BSN-HAT)、苄基二甲基十四烷基溴化铵、苄基鲸蜡基二甲基溴化铵、烷基苄基二甲基氯化铵、Loxanol® MI 6627、络合三氨基辛酸三嗪(Additin® RC 5402)、芳基磺基羧酸(Additin® RC 5428)、Additin® RC 4810、Additin® RC 8239、2-巯基苯并咪唑(MBI)和1,2,4-三唑-3-硫醇(TT)。除苯并噻唑和苯并三唑之外,优选环丙沙星和槲皮素。

[0056] 优选地,封装结构的核包含该至少一种腐蚀抑制组分,其量为至少10wt.-%、更优选至少20wt.-%、还更优选至少30wt.-%、甚至更优选至少40wt.-%、还更优选至少50wt.-%、甚至更优选至少70wt.-%、还更优选至少80wt.-%、又更优选至少90wt.-%、更优选至少95wt.-%、还更优选至少98wt.-%,在每种情况下基于核的总重量。特别地,该核由该至少一种腐蚀抑制组分组成或基本上由其组成。

[0057] 核可选地进一步包含至少一种非水性溶剂。非水性溶剂优选充当用于溶解腐蚀抑制组分的载体以在聚合之前产生分散的液体油相并且在之后产生封装核-壳结构,如将在下文中详细概述的。载体可以通过辅助该至少一种腐蚀抑制组分在该壳的聚合过程中或稍后在施加过程中保持在核相中来进一步辅助该至少一种腐蚀抑制组分的封装:核中载体的存在可以增加抑制腐蚀组分在胶囊内的保留。例如,一些腐蚀抑制组分可以是相当极性的并且可能倾向于具有更快的释放。使用载体可以有助于经由有利的分配确保腐蚀抑制组分在核中停留(更长时间)和/或可以通过产生与聚合物不相容的液体混合物来有助于聚合物壳与核之间的分配。

[0058] 优选地,可选地存在于核中并且优选地存在于核中的该至少一种非水性溶剂在大气压下具有 $>100^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $>125^{\circ}\text{C}$ 、还更优选 $>150^{\circ}\text{C}$ 、甚至更优选 $>175^{\circ}\text{C}$ 、还更优选 $>200^{\circ}\text{C}$ 、又更优选 $>225^{\circ}\text{C}$ 、最优选 $>250^{\circ}\text{C}$ 的沸点。

[0059] 优选地,可选地存在于核中(优选地存在于核中)的该至少一种非水性溶剂在其非封装状态下具有在 $23^{\circ}\text{C}$ 下的小于 $5\text{g/L}$ 、优选小于 $2.5\text{g/L}$ 、更优选小于 $2.0\text{g/L}$ 、甚至更优选小于 $1.5\text{g/L}$ 、最优选小于 $1.0\text{g/L}$ 的水混溶性。与水的混溶性根据下文在“方法”部分中披露的方法测量。

[0060] 优选地,可选地存在于核中(优选地存在于核中)的该至少一种非水性溶剂在其非封装状态下具有在 $23^{\circ}\text{C}$ 下的水混溶性,其以 $\text{g/L}$ 计低于存在于核中的该至少一种腐蚀抑制组分(在其非封装状态下)在 $23^{\circ}\text{C}$ 下的水溶解度。

[0061] 优选地,核包含该至少一种非水性溶剂,其量为至多80wt.-%、更优选至多50wt.-%、甚至更优选至多30wt.-%、还更优选至多20wt.-%、又更优选至多10wt.-%、更优选至多5wt.-%、还更优选至多2wt.-%,在每种情况下基于核的总重量。特别地,核不包含或基本上不包含该至少一种非水性溶剂。

[0062] 优选地,该至少一种非水性溶剂是烃、更优选脂族烃,然而,其中烃除碳原子和氢原子之外还可以可选地进一步含有一个或多个杂原子或一个或多个杂原子基团,其中杂原子在每种情况下优选选自N、S和O。更优选地,该至少一种非水性溶剂具有至少一个脂族和/或杂脂族部分,还更优选具有至少一个C<sub>5</sub>-C<sub>40</sub>-脂族部分、至少一个C<sub>5</sub>-C<sub>40</sub>-杂脂族部分,该至少一个C<sub>5</sub>-C<sub>40</sub>-杂脂族部分包含至少一个杂原子和/或至少一个杂原子基团——其中杂原子在每种情况下优选选自O、N和S。该至少一种非水性溶剂可以优选选自醚、酯和酰胺及其混合物。

[0063] 该至少一种非水性溶剂的实例特别是:基于具有6至18个、优选8至10个碳原子的脂肪醇的格尔伯特醇,直链C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-脂肪酸与直链或支链C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-脂肪胺的酰胺或支链C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>-羧酸与直链或支链C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-脂肪胺的酰胺,具有6至18个、优选8至10个碳原子的胺,直链C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-脂肪酸与直链或支链C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-脂肪醇的酯或支链C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>-羧酸与直链或支链C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-脂肪醇的酯,例如像肉豆蔻酸肉豆蔻酯、棕榈酸肉豆蔻酯、硬脂酸肉豆蔻酯、异硬脂酸肉豆蔻酯、油酸肉豆蔻酯、山萘酸肉豆蔻酯、芥酸肉豆蔻酯、肉豆蔻酸鲸蜡酯、棕榈酸鲸蜡酯、硬脂酸鲸蜡酯、异硬脂酸鲸蜡酯、油酸鲸蜡酯、山萘酸鲸蜡酯、芥酸鲸蜡酯、肉豆蔻酸硬脂酯、棕榈酸硬脂酯、硬脂酸硬脂酯、异硬脂酸硬脂酯、油酸硬脂酯、山萘酸硬脂酯、芥酸硬脂酯、肉豆蔻酸异硬脂酯、棕榈酸异硬脂酯、硬脂酸异硬脂酯、异硬脂酸异硬脂酯、油酸异硬脂酯、山萘酸异硬脂酯、油酸异硬脂酯、肉豆蔻酸油烯酯、棕榈酸油烯酯、硬脂酸油烯酯、异硬脂酸油烯酯、油酸油烯酯、山萘酸油烯酯、芥酸油烯酯、肉豆蔻酸山萘酯、棕榈酸山萘酯、硬脂酸山萘酯、异硬脂酸山萘酯、油酸山萘酯、山萘酸山萘酯、芥酸山萘酯、肉豆蔻酸瓢儿菜酯、棕榈酸瓢儿菜酯、硬脂酸瓢儿菜酯、异硬脂酸瓢儿菜酯、油酸瓢儿菜酯、山萘酸瓢儿菜酯和芥酸瓢儿菜酯。还合适的是直链C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-脂肪酸与支链醇(特别是2-乙基己醇)的酯、C<sub>18</sub>-C<sub>38</sub>-烷基羟基羧酸与直链或支链C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-脂肪醇的酯、特别是苹果酸二辛酯,直链和/或支链脂肪酸与多元醇(例如像丙二醇、二聚体二醇或三聚体三醇)和/或格尔伯特醇的酯,基于C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-脂肪酸的三甘油酯,基于C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-脂肪酸的液体单/二/三甘油酯混合物,C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-脂肪醇和/或格尔伯特醇与芳族羧酸、特别是苯甲酸的酯,C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-二羧酸与具有1至22个碳原子的直链或支链醇或具有2至10个碳原子和2至6个羟基的多元醇的酯,植物油,支链伯醇,取代的环己烷,直链和支链C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-脂肪醇碳酸酯、例如像碳酸二辛酯(Cetiol®CC),基于具有6至18个、优选8至10个碳原子的脂肪醇的格尔伯特碳酸酯,苯甲酸与直链和/或支链C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-醇的酯,每个烷基具有6至22个碳原子的直链或支链、对称或不对称二烷基醚(例如像二辛基醚),环氧化脂肪酸酯与多元醇的开环产物,硅油(环聚甲基硅氧烷、聚硅氧烷聚甲基硅氧烷等级等),脂族烃或环烷烃(例如像角鲨烷、角鲨烯或二烷基环己烷),和/或矿物油。在一种形式中,油优选包括脂族或环烷烃、和/或矿物油。

[0064] 合适的非水性溶剂的实例是BASF Cetiol®或 Agnique®系列,如Cetiol®B、Cetiol®OE、Cetiol®Sensoft和Agnique®AMD 10的商业产品。Agnique®AMD 10是N,N-二甲基癸-1-酰胺,Cetiol®OE是二辛基醚,Cetiol®Sensoft是辛酸的2-丙基庚基酯并且Cetiol®B是液体己二酸酯。这些溶剂被认为是“绿色”溶剂。

[0065] 本发明使用的封装结构的壳

[0066] 封装结构的壳是聚合物的。在仅使用一种单体如恰好一种(甲基)丙烯酸类单体m1

用于制备壳的情况下,该壳可以是均聚物。然而,它还可以是共聚物并且优选是由多于一种单体制备的共聚物。

[0067] 术语“(甲基)丙烯酰基”意指“丙烯酰基”和/或“甲基丙烯酰基”。类似地,“(甲基)丙烯酸酯”意指丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯。壳是“(甲基)丙烯酰基聚合物”,其至少部分地由“丙烯酰基单体”和/或“甲基丙烯酰基单体”形成,但是如果将其他烯键式不饱和单体(如乙烯基单体)额外用于其制备,则额外可以含有非丙烯酰基和非甲基丙烯酰基单体单元。优选地,壳由超过40wt.-%、甚至更优选超过50wt.-%、还更优选超过60wt.-%的(甲基)丙烯酰基单体形成。

[0068] 优选地,壳是由至少一种(甲基)丙烯酸类单体m1、由至少单体m2、由包含该至少一种(甲基)丙烯酸类单体m1和可选地至少一种另外的单体m2和/或可选地至少一种另外的单体m3的单体混合物、或由包含该至少一种单体m2和可选地至少一种另外的单体m1和/或可选地至少一种另外的单体m3的单体混合物可获得的,m2和m3两者彼此不同并且不同于单体m1,

[0069] 其中该至少一种(甲基)丙烯酸类单体m1是非官能化(甲基)丙烯酸类单体,优选是脂族C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-一元醇的(甲基)丙烯酸酯,

[0070] 其中可选地存在于单体混合物中的单体m2是具有至少一个烯键式不饱和基团并且进一步带有至少一个官能团的单体,所述至少一个官能团优选选自羟基、醚基团、羰基、氨基、环氧基团、羧酸基团、含硫原子的官能团和含磷原子的基团,其中单体m2优选是(甲基)丙烯酸类单体,并且

[0071] 其中可选地存在于单体混合物中的单体m3是具有至少两个烯键式不饱和基团的单体。

[0072] 单体m1优选是带有疏水性基团的(甲基)丙烯酸类单体。优选地,m1恰好含有一个(甲基)丙烯酸基团。可以用作单体m1的脂族C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-一元醇的(甲基)丙烯酸酯的实例是(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸3-丙基庚酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸山萮酯、(甲基)丙烯酸苜酯、(甲基)丙烯酸环己酯和(甲基)丙烯酸异冰片酯。

[0073] 使用单体m2以便优选官能化封装结构的壳。单体m2优选是选自乙烯单体和/或(甲基)丙烯酸类单体的单体。优选地,m2恰好含有一个(甲基)丙烯酸基团或恰好含有一个乙烯基团。作为单体m2的官能团存在的含硫原子的基团的实例是硫醇基团、硫醚基团、硫酯基团和硫代羧酸基团及其混合物,更优选硫醚基团、硫酯基团和硫代羧酸基团及其混合物。作为单体m2的官能团存在的含有磷原子的基团的实例是膦酸基团、磷酸基团及其混合物。可以用作单体m2的单体的实例是丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸3-羟丙酯、甲基丙烯酸3-羟丙酯、丙烯酸4-羟丁酯、甲基丙烯酸4-羟丁酯、(甲基)丙烯酸3-苯氧基-2-羟丙酯、单(甲基)丙烯酸甘油酯、N-(2-羟丙基)(甲基)丙烯酰胺、烯丙醇、羟基苯乙烯、羟烷基乙烯基醚(如羟丁基乙烯基醚)和乙烯基苄醇以及丙烯酸和甲基丙烯酸、乙烯基巯基醇(如乙烯基巯基乙醇)、乙烯基噻唑和乙烯基噻吩、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯、丙烯酸N,N-二甲基氨基丙酯、甲基丙烯酸N,N-二甲基氨基丙酯、(甲基)丙烯酸2-(N,N-二乙基氨基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(N,N-二甲基氨基

基)乙酯、N-[3-(N,N-二甲基氨基)丙基](甲基)丙烯酸3-二甲基氨基新戊酯、(甲基)丙烯酸2-N-吗啉代乙酯、N-[3-(N,N-二甲基氨基)丙基](甲基)丙烯酸2-(N,N-二乙基氨基)乙基(甲基)丙烯酸2-(叔丁基氨基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-二异丙基氨基乙酯、N-十二烷基丙烯酸酰胺和N-[2-(N,N-二甲基氨基)乙基](甲基)丙烯酸酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酸酰胺、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、烯丙基胺、(甲基)丙烯酸酰胺和乙烯基咪唑、N-乙烯基-吡咯烷酮、乙酸乙烯酯、N-乙烯基甲酰胺、以及N,N-二乙基氨基苯乙烯(所有异构体)和N,N-二乙基氨基- $\alpha$ -甲基苯乙烯(所有异构体)以及乙烯基膦酸。乙烯基巯基乙醇是特别优选的。

[0074] 也可以之后在聚合物类似反应中引入例如含硫基团。优选地,在聚合反应发生后引入所述部分的情况下,将包含适合于后来改性的部分的单体作为单体m<sub>2</sub>用于聚合。优选地,使用至少一种选自具有至少一个环氧基团的优选(甲基)丙烯酸类单体组成的组的单体。最优选的是(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。为了引入至少一个含硫部分,使用合适的含S化合物,优选具有至少一个硫醇基团的化合物。所述硫醇基团可以在环氧基团开环后与环氧化物部分反应并且形成至少一个含硫部分。优选地,含S化合物选自以下组成的组:二硫醇(如1,2-乙二硫醇)、巯基醇(如巯基乙醇)、硫代羧酸(如硫代乙酸(CH<sub>3</sub>-C(=O)SH)、巯基酸(如HS-CH<sub>2</sub>-C(=O)OH)、巯基酸酯(如HS-CH<sub>2</sub>-C(=O)R,其中R是烃基,优选是脂族基团)以及带有多于一个另外的官能团(如至少一个氨基和至少一个羧基基团两者)的巯基官能化合物(例如L-半胱氨酸)。

[0075] 如上文所概述,单体m<sub>3</sub>具有至少两个烯键式不饱和基团,其优选是非共轭的。如果恰好存在两个烯键式不饱和基团,则单体表示双官能单体。双官能单体可以是限定的小分子或可以基于聚合物。例如,可以将直链端官能聚合物改性以产生双官能交联剂,进而用作双官能单体。在一些情况下,也可以在聚合物合成过程中将乙烯键引入主聚合物链中。基于聚合物的双官能单体可以被描述为双官能化单体。如果存在多于两个烯键式不饱和基团,则单体表示多官能单体。多官能单体可以是限定的小分子或可以基于聚合物。例如,可以将支链或超支链端官能聚合物改性以产生多官能交联剂,进而用作多官能单体。在一些情况下,也可以在聚合物合成过程中将乙烯键引入主聚合物链中。基于聚合物的多官能单体可以被描述为多官能化单体。单体m<sub>3</sub>优选是选自乙烯单体和/或(甲基)丙烯酸类单体的单体。单体m<sub>3</sub>优选用作交联单体,因为它在形成聚合物壳时带有至少两个烯键式不饱和基团。优选地,它具有至少两个乙烯基团或至少两个(甲基)丙烯酸基团。合适的双官能单体是二乙烯基苯(DVB)、二乙烯基环己烷、二醇与(甲基)丙烯酸的二酯以及此类二醇的二烯丙基醚和二乙烯基醚,例如像二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸1,3-丁二醇酯、甲基烯丙基甲基丙烯酸酰胺和(甲基)丙烯酸烯丙酯。合适的双官能化单体是PEG二(甲基)丙烯酸酯、PPG二(甲基)丙烯酸酯、聚甘油二(甲基)丙烯酸酯、聚氨酯二(甲基)丙烯酸酯树脂和聚酯二(甲基)丙烯酸酯。合适的多官能化单体是带有多于两个(甲基)丙烯酸酯基团的PEG、带有多于两个(甲基)丙烯酸酯基团的PPG、带有多于两个(甲基)丙烯酸酯基团的聚甘油、带有多于两个(甲基)丙烯酸酯基团的聚氨酯和带有多于两个(甲基)丙烯酸酯基团的聚酯。另外合适的多官能化单体是多元醇与(甲基)丙烯酸的聚酯以及此类多元醇的聚烯丙基醚和聚乙烯基醚、三乙烯基苯和三乙烯基环己烷。双官能单体m<sub>3</sub>的具体实例是二丙烯酸1,4-丁二醇酯(BDDA)、二甲基丙烯酸1,4-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸1,5-戊二醇酯、二

(甲基)丙烯酸1,6-己二醇酯、甲基丙烯酸酐(MAA)和二乙烯基苯(DVB)以及二乙烯基环己烷。多官能单体m3的具体实例是三乙烯基苯、三乙烯基环己烷、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四烯丙基醚和三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯。掺入衍生自单体m3的单体单元mu3是有利的,因为它的存在通过在核周围产生致密的交联聚合物网络避免了在微胶囊分散体储存时腐蚀抑制化合物的早期释放。然而,在施加于金属表面上时,mu3有利于从封装结构的聚合物壳释放腐蚀抑制化合物或优化该腐蚀抑制化合物的释放速率,如果必要的话,该释放例如在腐蚀前沿。例如,BDDA对发生腐蚀的碱性pH敏感。壳中单体单元mu3的量越高,施加前的早期释放就越慢,因为壳是更加“交联的”。然而,在pH较高的腐蚀前沿,交联剂将水解,从而导致壳的极性变化和腐蚀抑制化合物的最佳释放。另一方面,单体单元mu3的量应优选不太高,因为这可能导致在微胶囊制造过程中不希望的聚集体形成。

[0076] 可以将另外的单体(如至少一种单体m4)可选地进一步用于制备壳。此类单体m4的实例是非官能的,如非(甲基)丙烯酸非官能单体,例如苯乙烯。

[0077] 优选地,除用于制备壳的单体m1之外,还使用单体m3。因此,由于使用单体m3,聚合物壳优选至少是支化或完全交联的。

[0078] 优选地,壳

[0079] 仅含有衍生自该至少一种(甲基)丙烯酸类单体m1的单体单元mu1,并且除单体单元m1之外不含有其他单体单元,

[0080] 或含有量在60至99wt.-%、优选65至95wt.-%、更优选70至90wt.-%的范围内的衍生自该至少一种(甲基)丙烯酸类单体m1的单体单元mu1和量在1至40wt.-%、优选5至35wt.-%、更优选10至30wt.-%的范围内的衍生自该至少一种单体m2的单体单元mu2,

[0081] 或含有量在40至99wt.-%、优选50至95wt.-%、更优选50至90wt.-%的范围内的衍生自该至少一种(甲基)丙烯酸类单体m1的单体单元mu1和量在1至60wt.-%、优选5至50wt.-%、更优选10至50wt.-%的范围内的衍生自该至少一种单体m3的单体单元mu3,

[0082] 或含有量在30至98wt.-%、优选36至92wt.-%、更优选44至86wt.-%的范围内的衍生自该至少一种(甲基)丙烯酸类单体m1的单体单元mu1、量在1至35wt.-%、优选4至32wt.-%、更优选5至25wt.-%的范围内的衍生自该至少一种(甲基)丙烯酸类单体m2的单体单元mu2和量在1至50wt.-%、优选2至45wt.-%、更优选5至40wt.-%的范围内的衍生自该至少一种单体m3的单体单元mu3。

[0083] 当然,用于制备壳的所有单体的总和在每种情况下总计为100wt.-%。

[0084] 优选地,壳中单体单元mu1的量以wt.-%计超过也存在的任何单体单元mu2和/或mu3的量。

[0085] 封装结构的制备

[0086] 存在于水性涂料组合物中的封装结构优选是通过至少包括步骤a)和b)的方法可获得的,即通过

[0087] a) 提供以下项的混合物:(i) 适合于形成该封装结构的聚合物壳的至少一种(甲基)丙烯酸类单体或包含该至少一种(甲基)丙烯酸类单体的单体混合物、(ii) 适合于形成该封装结构的核的至少一种腐蚀抑制组分,其中该腐蚀抑制组分可以可选地存在于进一步包含至少一种非水性溶剂的混合物中,所述混合物适合于形成油相,并且然后乳化至(iii) 作为水性连续相的水中,其中可选地存在至少一种乳化剂和/或表面活性剂,优选存在于该

水性连续相(iii)中和/或由(i)和(ii)形成的混合物(油相)中,以及

[0088] b)使该至少一种(甲基)丙烯酸类单体或包含该至少一种(甲基)丙烯酸类单体的该单体混合物聚合以形成该封装结构的该壳,该封装结构包含该至少一种腐蚀抑制组分作为在聚合时形成的该壳内的核,其中该核可以可选地进一步包含该至少一种非水性溶剂的至少一部分。

[0089] 在步骤a)中,将(i)和(ii)分散于水(iii)中。(i)和(ii)形成疏水相(油相),而(iii)形成用作连续相的水相。因此,在存在两个相时,包括步骤a)和b)的方法优选是水包油乳液聚合。当腐蚀抑制化合物在23℃和大气压下是液体时,该化合物可以特别地按原样用作(ii)而没有任何非水性溶剂。在该化合物在23℃和大气压下是固体并且用于制备壳的单体不能溶解该化合物的情况下,优选借助于至少一种非水性溶剂将其溶解以便产生液体油相,然后将油相乳化至水中。

[0090] 如以上所概述的,包括步骤a)和b)的方法优选是水包油乳液聚合,特别是当使用腐蚀抑制组分和至少一种非水性溶剂的混合物时。在微胶囊的形成过程中,使壳单体聚合以在核周围形成聚合物壳。使壳单体聚合可以形成微胶囊,该微胶囊包含在聚合物壳内油相的核。优选地,在乳化和聚合过程中,壳单体存在于油相中。

[0091] 一种或多种乳化剂和/或一种或多种表面活性剂可以用于产生稳定的乳液和/或悬浮液。可以将这些溶解到水性连续相和/或油相中以辅助油相的乳化。

[0092] 可以使用一种或多种聚合稳定剂。聚合稳定剂可以包括在连续水相和/或油相中,优选包括在水相中。聚合稳定剂可以是亲水性聚合物,例如含有羟基的聚合物,例如聚乙烯醇。聚乙烯醇可以以其水性溶液的形式使用。聚乙烯醇可以衍生自聚乙酸乙烯酯,其中乙酸乙烯酯基团的一些或全部被水解成乙醇单元。其他种类的聚合稳定剂是允许皮克林(pickering)稳定化的合适纳米颗粒。

[0093] 优选地,聚合是自由基聚合。因此,优选地,使用一种或多种引发剂化合物,如氧化还原引发剂和/或热引发剂。合适的热引发剂是例如二烷基过氧化物、氢过氧化物、过氧化酯、过氧化缩酮、二酰基过氧化物、过氧化(二)碳酸酯、过硫酸盐和/或偶氮引发剂。氧化还原引发剂可以包括还原剂,如亚硫酸钠、二氧化硫;和氧化化合物,如过硫酸铵或合适的过氧化化合物(如叔丁基氢过氧化物)。

[0094] 优选地,步骤b)在5℃至100℃、更优选40℃至95℃的范围内的温度下进行。

[0095] 金属离子

[0096] 水性涂料组合物包含至少一种选自钛离子、锆离子、铪离子及其混合物的组的金属离子。当水性涂料组合物是酸性的时,所述至少一种金属离子优选在每种情况下至少以其络合氟化物的形式存在或使用。当水性涂料组合物是碱性的时,所述至少一种金属离子优选在每种情况下至少以其碳酸盐和/或络合碳酸盐的形式和/或与其乳酸盐的形式存在或使用,优选在每种情况下以不含氟化物的形式存在或使用。特别优选的是钛离子和锆离子及其混合物。当下文描述的本发明的处理方法中待处理的金属表面具有或含有铝时,最优选的是锆离子。当下文描述的本发明的处理方法中待处理的金属表面具有或含有钢,和/或锌,和/或锌和铝合金,和/或锌、铝和镁合金时,最优选的是钛离子。含有铝或基于铝的金属基材的实例是Galvalume®和Galfan®。

[0097] 优选地,该至少一种选自钛离子、锆离子、铪离子及其混合物的组,优选选自锆离

子和钛离子的组的金属离子以在50至50000ppm、更优选75至40000ppm、还更优选100至30000ppm、甚至更优选125至20000ppm、又更优选150至15000ppm、特别是175至10000ppm、更特别地200至8000ppm、最优选300至6000ppm的范围内的量存在于组合物中,在每种情况下作为金属计算。该含量可以通过ICP-OES(电感耦合等离子体光学发射光谱法)来监测和确定。

[0098] 优选地,使用前体金属化合物来产生金属离子。优选地,前体金属化合物是水溶性的。

[0099] 特别优选的用作前体金属化合物的钛化合物、锆化合物和钪化合物是这些金属的络合氟化物,特别是当水性组合物是酸性的时。术语“络合氟化物”包括单质子化和多质子化形式以及去质子化形式。也可以使用此类络合氟化物的混合物。在本发明的意义上,络合氟化物是钛、锆和/或钪与组合物中的氟离子形成(例如通过在水的存在下将氟阴离子配位到钛、锆和/或钪阳离子上)的络合物。

[0100] 此外,锆还可以以下述形式添加:氧锆基化合物,例如作为硝酸氧锆和乙酸氧锆;或碳酸锆或硝酸锆,后者是特别优选的,特别是当水性组合物是酸性的时。这同样适用于钛和钪。如以上所概述的,也可以使用其他前体化合物,例如像碳酸锆,特别是当水性组合物是碱性的时。

[0101] 成膜聚合物

[0102] 优选地,至少一种成膜聚合物不同于封装结构的聚合物壳。

[0103] 成膜聚合物代表粘合剂。出于本发明的目的,术语“粘合剂”优选根据DIN EN ISO 4618(德国版本,日期:2007年3月)被理解为涂料组合物的非挥发性(固体)组分,其负责成膜。该术语包括交联剂(crosslinking agent/crosslinker)和添加剂如催化剂(如果它们代表非挥发性组分)。颜料和/或填料不包括在术语“粘合剂”下,因为这些不负责成膜。术语“聚合物”也是本领域技术人员所已知的并且出于本发明的目的,涵盖了加聚物和聚合产物(polymerizate)以及缩聚物。术语“聚合物”包括均聚物和共聚物二者。

[0104] 可以使用任何类型的成膜聚合物。特别地,如US2013/0177768A 1中披露的聚合物是适合的。最优选的是阳离子和/或非离子聚合物。

[0105] 优选地,水性涂料组合物包含至少两种彼此不同的成膜聚合物,更优选至少一种(甲基)丙烯酸类聚合物或共聚物和至少一种包含至少一个聚氨酯部分的聚合物。在这种情况下,优选地,存在的(甲基)丙烯酸类聚合物或共聚物的量优选超过该至少一种包含至少一个聚氨酯部分的聚合物的量。

[0106] 可以使用任何类型的(甲基)丙烯酸类聚合物或共聚物。共聚物是优选的。这些共聚物可以包含来自非(甲基)丙烯酸类单体(如乙烯单体)的单体单元。

[0107] 包含至少一个聚氨酯部分的聚合物优选具有一定含量的聚醚、优选聚碳酸酯。包含至少一个聚氨酯部分的阳离子聚合物是特别优选的。实例是聚酯-聚氨酯、聚酯-聚氨酯-聚(甲基)丙烯酸酯、聚碳酸酯-聚氨酯和/或聚碳酸酯-聚氨酯-聚(甲基)丙烯酸酯。

[0108] 优选将亲水性阳离子基团经由至少一种胺、特别是经由至少一种烷醇胺(例如像N-烷基二烷醇胺)掺入到包含至少一个聚氨酯部分的阳离子聚合物的骨架中和/或侧链中。优选将季铵基团掺入到包含至少一个聚氨酯部分的阳离子聚合物的主链中。这些基团可以可选地具有作为阴离子抗衡离子的酸基团、和/或季铵化剂基团,这些基团在将例如乙酸

和/或磷酸用作酸时和/或例如将硫酸二丁酯和/或苄基氯用作季铵化剂时形成。

[0109] 水性涂料组合物的另外的组分

[0110] 水性组合物可以包含如在下文中列出的另外的组分。如本文整个说明书中关于水性组合物的成分所使用的,术语“进一步包含”意指除了强制性组分(封装结构、选自钛离子、锆离子和铪离子及其混合物的组的金属离子、成膜聚合物以及水)之外。因此,此类“另外的”组分包括不同于以上所提及的金属离子的离子。

[0111] 水性组合物优选含有游离氟化物。这些可以由如上文所提及的金属离子的存在(即,特别是当存在Ti、Zr和/或Hf的络合氟化物时)产生,但也可以或可替代地由如下文描述的其他可选组分的存在产生。优选地,水性组合物含有量在1至500ppm、更优选1.5至200ppm、甚至更优选2至100ppm、特别是2.5至50ppm的范围内的游离氟化物。游离氟化物含量通过氟离子敏感电极来确定。

[0112] 可选地,水性组合物进一步包含至少一种选自元素周期表的第1至第3副族(铜、锌和钪族)和第5至第8副族(钒、锰和铁族)(包括镧系元素)以及元素周期表的第2主族(碱土金属族)、锂和铍的的金属的阳离子的组的金属阳离子。

[0113] 可选地,水性组合物进一步包含至少一种pH值调节物质,其优选自由以下组成的组:硝酸、硫酸、甲磺酸、乙酸、氨水、氢氧化钠和碳酸钠,其中硝酸、磷酸、氨水和碳酸钠是优选的。根据水性组合物的pH值,以上化合物可以以其完全或部分去质子化的形式或以质子化的形式存在。

[0114] 可选地,水性组合物进一步包含至少一种络合剂。实例是1-羟基乙烷-1,1-二膦酸(HEDP)。

[0115] 可选地,水性组合物进一步包含至少一种水溶性氟化合物。此类水溶性氟化合物的实例是氟化物以及氢氟酸。特别地,当上述一种或多种金属离子未以钛、锆和/或铪的络合氟化物的形式存在于组合物中时,此种化合物存在于组合物中。

[0116] 可选地,水性组合物进一步包含至少一种有机硅烷。实例是例如(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷、(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷、N-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷、(3-巯基丙基)三乙氧基硅烷、(3-缩水甘油氧基丙基)三甲氧基硅烷和/或(3-缩水甘油氧基丙基)三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷,特别是当水性组合物是酸性的时。

[0117] 可选地,水性组合物进一步包含至少一种有机酸、优选至少一种具有至少两个羧酸基团的有机酸和/或至少一种具有至少一个羧酸基团和至少一个具有至少一个供体原子(如OH-基团)的另外官能团的有机酸(例如乳酸),特别是当水性组合物是碱性的时。这种化合物的存在可以有助于组合物中至少一种金属离子(如Zr阳离子)的稳定化。

[0118] 水性组合物可以进一步包含以下组分中的至少一种:一种或多种蜡、一种或多种润湿剂以及一种或多种消泡剂。

[0119] 水性涂料组合物的用途

[0120] 本发明的另外的主题是本发明的水性涂料组合物用于金属基材的腐蚀保护的用途,特别是用于和/或通过释放存在于在该水性涂料组合物中存在的该封装结构的壳内的该腐蚀抑制化合物,优选在将该水性涂料组合物至少部分地施加到可选地预涂覆的金属基材的表面上以至少部分地在所述表面上形成涂膜之后。

[0121] 优选地,金属基材是至少部分地由钢、优选镀锌钢,钢合金,铝,铝合金,锌,锌合金及其混合物制成;更优选至少部分地由钢,和/或钢合金,和/或锌,和/或锌和铝合金,和/或锌、铝和镁合金制成的基材。优选地,金属基材是未预涂覆的。

[0122] 上文结合本发明的水性涂料组合物及其优选的实施例描述的所有优选的实施例也是本发明的用途的优选实施例。

#### [0123] 处理方法

[0124] 本发明的另外的主题是一种用于处理可选地预涂覆的金属基材的至少一个表面的方法,该方法至少包括步骤1)以及可选地还有步骤2),即

[0125] 1) 将本发明的水性涂料组合物至少部分地施加到该金属基材的该至少一个表面上以至少部分地在所述表面上形成涂膜,以及

[0126] 2) 可选地固化或干燥在步骤1)之后获得的该涂膜以得到经固化或干燥的涂层,其中所获得的经固化或干燥的涂层优选地具有低于 $2.0\mu\text{m}$ 的干膜厚度。

[0127] 上文结合本发明的水性涂料组合物、本发明的用途及其在每种情况下的优选实施例描述的所有优选的实施例也是本发明的处理方法的优选实施例。

[0128] 优选地,金属基材是未预涂覆的。金属基材优选由至少一种金属制成,优选由钢、特别是镀锌钢制成。然而,也可以使用含有铝和/或铝合金或由其制成的基材,但钢基材是优选的。基材的表面可以由包含不同金属和/或合金的不同区域构成。然而,基材的表面的至少一个区域优选具有钢。优选地,基材的整个表面由钢制成或包含钢。

[0129] 优选地,金属基材是至少部分地由钢、优选镀锌钢,钢合金,铝,铝合金,锌,锌合金及其混合物制成;更优选至少部分地由钢,和/或钢合金,和/或锌,和/或锌和铝合金,和/或锌、铝和镁合金制成的基材。含有铝或基于铝的金属基材的实例是 **Galvalume®**和 **Galfan®**。

[0130] 在步骤1)之后获得的涂膜优选适合于提供永久性涂层(PC),如在进行步骤2)之后获得的涂层。

[0131] 优选地,在可选的步骤(2)中,干燥在步骤1)之后获得的涂膜。干燥特别地意指物理干燥。优选地,可选的步骤(2)在 $50^{\circ}\text{C}$ 至 $90^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $60^{\circ}\text{C}$ 至 $80^{\circ}\text{C}$ 的范围内的峰值金属温度(PMT)下进行。

[0132] 优选地,所获得的经固化或干燥的涂层具有在 $0.1$ 至 $<2.0\mu\text{m}$ 、更优选 $0.3$ 至 $1.9\mu\text{m}$ 、特别是 $0.5$ 至 $1.7\mu\text{m}$ 、最优选 $0.7$ 至 $1.5\mu\text{m}$ 的范围内的干膜厚度。

[0133] 该方法可以包括额外步骤3),即将至少一种另外的涂料组合物施加到在步骤1)之后获得的存在于基材的表面上的涂膜上或在可选的步骤2)之后获得的存在于基材的表面上的涂层上以在表面上形成另外的涂膜层。所述至少一种另外的涂料组合物不同于在步骤1)中施加的组合物。

[0134] 在步骤3)中使用的涂料组合物优选包含至少一种适合作为粘合剂的聚合物。优选地,在步骤3)中使用的涂料组合物是粉末涂料组合物并且在步骤2)之后施加。任何常规的粉末涂料组合物都可以用于此种步骤中。

#### [0135] 经涂覆基材

[0136] 本发明的另外的主题是一种金属基材,其包括至少一个表面,其中所述至少一个表面已经根据本发明的处理方法进行了处理。

[0137] 上文结合本发明的水性组合物、本发明的用途、本发明的处理方法及其在每种情况下的优选实施例描述的所有优选的实施例也是本发明的经涂覆基材的优选实施例。

[0138] 方法

[0139] 1. 固体含量

[0140] 固体含量(非挥发性含量)经由DIN EN ISO 3251:2008-06在105°C下持续120min来确定。

[0141] 2. 平均粒度直径

[0142] 胶囊的粒度分布根据ISO 13320EN:2020-01使用马尔文(Malvern) Mastersizer 2000通过激光衍射来测量。根据米氏理论(Mie-Theory)通过软件使用由马尔文仪器公司(Malvern Instruments)提供的“通用模型”对数据进行处理。重要的参数是 $n=10$ 、50和90的 $dn$ 值 $d_{10}$ 、 $d_{50}$ 和 $d_{90}$ 值。 $d_{50}$ 值是基于平均体积的中值 $d_{50}$ 粒度直径。

[0143] 3. 中性盐喷雾(NSS)测试

[0144] NSS测试用于确定基材上的涂层的耐腐蚀性。根据DIN EN ISO 9227:2017-07,受分析的样品处于室中,其中在50°C的温度下连续喷雾5%浓度的氯化钠盐溶液120小时的持续时间,该氯化钠盐溶液具有受控pH。喷雾沉积在受分析的样品上,用盐水的腐蚀性膜覆盖它们。腐蚀程度可以基于在0(无腐蚀)至5(显著腐蚀)的范围内的特征值来评估。各测试进行三次并且确定平均值。

[0145] 4. 湿堆叠(Wet stack)测试

[0146] 湿堆叠测试在60°C下进行240h并且模拟线圈在热和潮湿区域中的储存和运输。

[0147] 5. 横切测试

[0148] 根据DIN EN ISO 2409:2020-12,使用横切测试来确定涂层在基材上的粘附强度。切割器间距是2mm。基于在0(非常好的粘附性)至5(非常差的粘附性)的范围内的特征性横切值进行评估。根据DIN EN ISO 6270-2CH:2018-04,在冷凝气候中暴露240小时之前和之后进行横切测试。各测试进行三次并且确定平均值。

[0149] 6. 水溶解度

[0150] 水溶解度、特别是腐蚀抑制组分的水溶解度是在23°C下(在大气压下和pH 7.0下)测量的。包括样品制备的测量方法在OECD指南105中有所描述。

[0151] 7. 水混溶性

[0152] 根据ASTM D1722,在23°C下(在大气压下和pH 7.0下)测量水混溶性、特别是非水性溶剂的水混溶性。

[0153] 实例

[0154] 以下实例进一步说明本发明,但不应解释为限制其范围。

[0155] 1. 封装的腐蚀抑制剂的制备

[0156] 1.1 一般制备方案

[0157] 将水和可商购的聚乙烯醇的水溶液(10wt.-%)混合,以得到混合物1。用硫酸水溶液(20wt.-%溶液)将pH值调节至在pH 2.5至3.5的范围内的pH值。基于下文描述的混合物2的总重量,混合物1含有7.5wt.-%的聚乙烯醇的量。单独地,制备待封装的腐蚀抑制剂、载体和待用于制备胶囊的壳(壁)的单体(例如像至少一种疏水性单体和至少一种具有至少一个官能团的单体)以及可选地交联剂(如交联单体)的混合物2。然后使用静音破碎机(转子

定子分散工具)将混合物2在26.000rpm下在混合物1中乳化5min。在乳化步骤过程中使用冰浴将乳液的温度保持低于35°C。然后将乳液转移到配备有半月形搅拌器和水冷凝器的圆底烧瓶中,并且在150rpm下搅拌。在整个聚合中使氮气在反应器中流动。然后将自由基引发剂(热引发剂)添加到介质中并且升高温度:从20°C开始,经60分钟达到75°C(线性速率)。将此温度保持2小时。然后,将温度在15min内升高至85°C(线性速率)并且保持60min。之后,将系统冷却至室温(23°C)。在冷却开始时,将引发剂(氧化还原引发剂配偶体)添加到介质中以降低残余单体含量。

[0158] 1.2按照上文定义的方案制备多种胶囊。使用以下组分:

[0159] 载体:**Cetiol®**0E、**Cetiol®**Sensoft、**Agnique®**AMD 10。

[0160] 单体:MMA(甲基丙烯酸甲酯;疏水性单体的实例);VME(乙烯基巯基乙醇;具有至少一个官能团的单体的实例)。

[0161] 交联剂:BDDA(二丙烯酸1,4-丁二醇酯)、DVB(二乙烯基苯)、MAA(甲基丙烯酸酐)。

[0162] 腐蚀抑制剂:苯并噻唑、苯并三唑、槲皮素。

[0163] **Agnique®**AMD 10是具有291°C(1,013hPa)沸点的N,N-二甲基癸-1-酰胺。

**Cetiol®**0E是具有292°C的沸点的二辛基醚。**Cetiol®**Sensoft是辛酸的2-丙基庚酯并且具有319°C的沸点。苯并噻唑在23°C下具有在约4.3mg/mL的水中溶解度。苯并三唑在23°C下具有约20mg/mL的水中溶解度。槲皮素在23°C下基本上不溶于水。

[0164] 根据通用制备方案以此方式制备以下胶囊:

[0165] 实例E1:

[0166] 由以4:1wt.-%比率利用的MMA和作为交联剂的BDDA制备的胶囊壳。核由作为腐蚀抑制剂的苯并噻唑和作为载体的**Cetiol®**0E的3:1wt.-%混合物构成。目标核-壳比是85/15wt.-%。E1具有23.8wt.-%的固体含量。作为乳液中腐蚀抑制剂的含量的“目标活性物质含量”是19.8wt.-%。

[0167] 实例E2:

[0168] 由以4:1wt.-%比率利用的MMA和作为交联剂的BDDA制备的胶囊壳。核由作为腐蚀抑制剂的苯并噻唑和作为载体的**Cetiol®**Sensof的3:1wt.-%混合物构成。目标核-壳比是75/25wt.-%。E2具有19.8wt.-%的固体含量。“目标活性物质含量”是17.2wt.-%。

[0169] 实例E3:

[0170] 由以7:3wt.-%比率利用的MMA和作为交联剂的BDDA制备的胶囊壳。核由作为腐蚀抑制剂的苯并噻唑和作为载体的**Cetiol®**Sensof的3:1wt.-%混合物构成。目标核-壳比是80/20wt.-%。E3具有15.8wt.-%的固体含量。“目标活性物质含量”是18.4wt.-%。

[0171] 实例E4:

[0172] 由以4:1wt.-%比率利用的MMA和作为交联剂的BDDA制备的胶囊壳。核由作为腐蚀抑制剂的苯并噻唑和作为载体的**Cetiol®**Sensof的1:1wt.-%混合物构成。目标核-壳比是80/20wt.-%。E4具有26.4wt.-%的固体含量。“目标活性物质含量”是11.9wt.-%。

[0173] 实例E5:

[0174] 由以3:2wt.-%比率利用的MMA和作为交联剂的BDDA制备的胶囊壳。核由作为腐蚀抑制剂的苯并噻唑和作为载体的**Cetiol®**Sensof的3:1wt.-%混合物重量比构成。目标

核-壳比是80/20wt.-%。E5具有9.9wt.-%的固体含量。“目标活性物质含量”是18.3wt.-%。

[0175] 实例E6:

[0176] 由以5:1:4wt.-%比率利用的MMA、VME和作为交联剂的BDDA制备的胶囊壳。核由作为腐蚀抑制剂的苯并噻唑和作为载体的Cetiol® Sensof的3:1wt.-%混合物构成。目标核-壳比是80/20wt.-%。E6具有18.1wt.-%的固体含量。“目标活性物质含量”是18.3wt.-%。

[0177] 实例E7:

[0178] 由以3:2wt.-%比率利用的MMA和作为交联剂的MAA制备的胶囊壳。核由作为腐蚀抑制剂的苯并噻唑和作为载体的Cetiol® Sensof的3:1wt.-%混合物构成。目标核-壳比是80/20wt.-%。E7具有9.2wt.-%的固体含量。“目标活性物质含量”是18.3wt.-%。

[0179] 实例E8:

[0180] 由以85:15wt.-%比率利用的MMA和作为交联剂的BDDA制备的胶囊壳。核由作为腐蚀抑制剂的1,2,3-苯并三唑和作为载体的Agnique® AMD 10的1:1wt.-%混合物构成。目标核-壳比是80/20wt.-%。E8具有24.1wt.-%的固体含量。“目标活性物质含量”是12.7wt.-%。

[0181] 实例E9:

[0182] 由以3:2wt.-%比率利用的MMA和作为交联剂的MAA制备的胶囊壳。核由作为腐蚀抑制剂的槲皮素和作为载体的Agnique® AMD 10的3:1wt.-%混合物构成。目标核-壳比是80/20wt.-%。E9具有9.2wt.-%的固体含量。“目标活性物质含量”是8.3wt.-%。

[0183] 1.3胶囊的特性

[0184] 实例E1至E9的平均粒度直径根据上文所披露的方法来确定。所确定的值汇总于表1中。

[0185] 表1:

|        | 实例的封装结构   | d50<br>[μm] | d90<br>[μm] |
|--------|-----------|-------------|-------------|
| [0186] | <b>E1</b> | 1.0         | 1.7         |
|        | <b>E2</b> | 0.9         | 1.5         |
|        | <b>E3</b> | 0.9         | 1.5         |
|        | <b>E4</b> | 1.2         | 1.9         |
|        | <b>E5</b> | 0.8         | 1.4         |
| [0187] | <b>E6</b> | 0.9         | 1.4         |
|        | <b>E7</b> | 1.0         | 1.6         |
|        | <b>E8</b> | 1.3         | 2.4         |
|        | <b>E9</b> | 1.0         | 1.5         |

[0188] 2. 适合于提供永久性涂层的水性涂料组合物的制备

[0189] 2.1除水之外,还使用以下组分来制备这些组合物:

[0190] 添加剂1:可商购的硅氧烷表面活性剂。

[0191] 添加剂2:可商购的消泡剂。

- [0192] 蜡:可商购的氧化HD聚乙烯蜡的阳离子乳液(固体含量:30wt.-%)。
- [0193] HGE:疏水性二醇醚(可商购的)。
- [0194] AR:可商购的具有40.0wt.-%的固体含量的(甲基)丙烯酸树脂分散体。
- [0195] PUR:可商购的具有35.0wt.-%的固体含量的水性脂族阳离子聚碳酸酯-聚氨酯分散体。
- [0196] 无机水性混合物(IAM):除水之外尤其还包含有机硅烷和 $H_2TiF_6$ 和/或 $H_2ZrF_6$ 的混合物。
- [0197] 2.2一般制备方案
- [0198] 由以下制备水性聚合物分散体:水,添加剂1和2,AR和PUR的混合物,蜡、HGE和IAM的混合物以及胶囊E1至E7和E9之一。还以此方式制备了不含有胶囊的参考组合物RE。
- [0199] 2.3按照上文陈述的方案制备了多种酸性水性涂料组合物PC1至PC8,它们各自具有在3.0至4.0的范围内的pH值。组合物汇总于表2中。所有给出的量均以pbw给出。所有组合物具有0wt.-%的VOC含量。
- [0200] 2.4在室温下储存1天后,所有组合物PC1至PC8和RE的储存稳定性非常好。对组合物PC1至PC3、PC5、PC6、PC7和RE就其在15天后和30天后的储存稳定性方面进行了进一步研究:在所有情况下,观察到优异的储存稳定性。

[0201]

表 2:

| 组分               | PC1         | PC2         | PC3         | PC4         | PC5         | PC6         | PC7         | PC8         | RE<br>(对比) |
|------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| 添加剂 2            | 0.2         | 0.2         | 0.2         | 0.2         | 0.2         | 0.2         | 0.2         | 0.2         | 0.2        |
| 蜡、HGE 和 IAM 的混合物 | 20.5        | 20.5        | 20.5        | 20.5        | 20.5        | 20.5        | 20.5        | 20.5        | 20.5       |
| 去离子水             | 2.1         | 1.8         | 2.0         | 1.0         | 1.9         | 1.9         | 1.9         | 1.9         | 3.7        |
| AR 和 PUR 的混合物    | 23.5        | 23.5        | 23.5        | 23.5        | 23.5        | 23.5        | 23.5        | 23.5        | 23.5       |
| 胶囊               | 3.6<br>(E1) | 4.0<br>(E2) | 3.7<br>(E3) | 4.7<br>(E4) | 3.8<br>(E5) | 3.8<br>(E6) | 3.8<br>(E7) | 3.8<br>(E9) | -          |
| 添加剂 1            | 0.1         | 0.1         | 0.1         | 0.1         | 0.1         | 0.1         | 0.1         | 0.1         | 0.1        |
| 固体含量 [wt.-%]     | 28.6        | 28.6        | 28.6        | 28.6        | 28.6        | 28.6        | 28.6        | 28.6        | 28.6       |

[0202] 3. 由涂料组合物获得的永久性涂层及其特性。

[0203] 3.1 在室温 (23℃) 下使用刮刀或辊式涂布机将酸性水性涂料组合物 PC1 至 PC8 以及

RE中的每一种施加到由镀锌钢 (HDG) 制成的面板的表面上。然后将经涂覆基材在60℃的峰值金属温度 (烘箱温度210℃) 下干燥约10s。所得永久性涂层具有如通过XRF使用示踪元素测量的约1.2μm的干层膜厚度。涂层重量在1.1至1.2g/m<sup>2</sup>的范围内。使从PC1至PC7以及RE获得的经涂覆基材经受了NSS测试和湿堆叠 (WS) 测试, 两者均如在“方法”部分中描述的。结果显示于表3中。

[0204] 表3

|        | 在 HDG 上涂覆有永久性涂层的基材 | NSS 测试<br>(120 h 和 240 h) | WS 测试<br>(504 h) |
|--------|--------------------|---------------------------|------------------|
|        | PC1                | 0-1                       | 2                |
|        | PC2                | 2                         | 2                |
| [0205] | PC3                | 0-1                       | 2                |
|        | PC4                | 0-1                       | 2                |
|        | PC5                | 2                         | 0-1              |
|        | PC6                | 0-1                       | 2                |
|        | PC7                | 0-1                       | 0-1              |
|        | RE                 | 4-5                       | 4-5              |

[0206] 3.2将如第3.1项中所概述获得的每一种所得涂覆面板进一步涂覆有施加于永久性涂层之上的粉末涂料组合物 (商业产品 Interpon® 771)。随后在如在“方法”部分中描述的冷凝气候测试之前或之后进行横切测试。结果显示于表4中。

[0207] 表4

|        | 涂覆有永久性涂层的基材 | 在 240 h 的气候冷凝测试之前的横切 | 在 240 h 的气候冷凝测试之后的横切 |
|--------|-------------|----------------------|----------------------|
|        | PC1         | 0-1                  | 0-1                  |
|        | PC2         | 0-1                  | 0-1                  |
| [0208] | PC3         | 0-1                  | 0-1                  |
|        | PC4         | 0-1                  | 0-1                  |
|        | PC5         | 0-1                  | 0-1                  |
|        | PC6         | 0-1                  | 0-1                  |
|        | PC7         | 0-1                  | 0-1                  |
| [0209] | PC8         | 0-1                  | 0-1                  |
|        | RE          | 0-1                  | 0-1                  |

[0210] 3.3在室温 (23℃) 下使用刮刀或辊式涂布机将酸性水性涂料组合物PC1至PC7以及RE中的每一种施加到由Galvalume (富铝镀锌钢) 制成的面板的表面上。然后将经涂覆基材在60℃的峰值金属温度 (烘箱温度210℃) 下干燥约10s。所得永久性涂层具有如通过XRF使用示踪元素测量的约1.2μm的干层膜厚度。涂层重量在1.1至1.2g/m<sup>2</sup>的范围内。使经涂覆基材经受了NSS测试和湿堆叠 (WS) 测试, 两者均如在“方法”部分中描述的。结果显示于表5中。没有观察到变暗或暗斑点。

[0211] 表5

| 在 Galvalume 上涂覆<br>有永久性涂层的基材 | NSS 测试<br>(120 h 和 240 h) | WS 测试<br>(504 h) |
|------------------------------|---------------------------|------------------|
| <b>PC1</b>                   | 0-1                       | 1                |
| <b>PC2</b>                   | 0-2                       | 0                |
| <b>PC3</b>                   | 0-1                       | 0                |
| <b>PC4</b>                   | 0-2                       | 1                |
| <b>PC5</b>                   | 0-1                       | 0                |
| <b>PC6</b>                   | 0-0                       | 0                |
| <b>PC7</b>                   | 0-1                       | 0                |
| <b>RE</b>                    | 0-3                       | 3                |

[0212]