



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101925660 A

(43) 申请公布日 2010. 12. 22

(21) 申请号 200880125526. 5

休·海登 穆罕默德·欧巴哈

(22) 申请日 2008. 11. 26

(74) 专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理

(30) 优先权数据

60/996, 565 2007. 11. 26 US

有限责任公司 11290

代理人 张淑珍 王维玉

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 07. 26

(51) Int. Cl.

C09D 5/08 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IE2008/000114 2008. 11. 26

(87) PCT申请的公布数据

W02009/069111 EN 2009. 06. 04

(71) 申请人 都柏林技术学院知识产权公司

地址 爱尔兰都柏林

申请人 都柏林城市大学

(72) 发明人 约翰·科尔内维 布伦丹·达菲

帕丁歇尔·科维拉凯特·拉贾斯·瓦

尔马

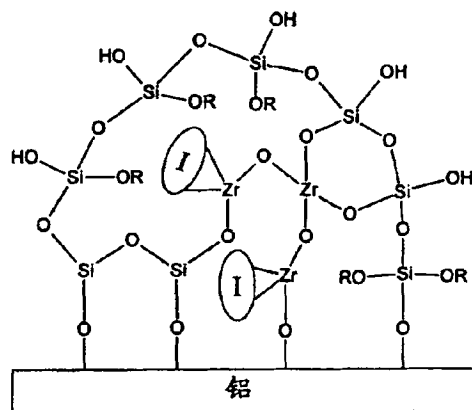
权利要求书 5 页 说明书 36 页 附图 18 页

(54) 发明名称

有机硅烷涂层组合物及其应用

(57) 摘要

一种包含经水解的有机硅烷、有机金属前体和缓蚀剂的溶胶-凝胶涂层组合物, 其中, 所述缓蚀剂为所述有机金属前体的螯合剂。所述缓蚀剂和所述有机金属前体可形成纳米颗粒复合物。所述涂层组合物可包含一种或多种添加剂, 所述添加剂选自: 抗微生物添加剂、硬化剂、防水添加剂、染料、耐划伤添加剂和柔韧性增强添加剂。还记载了一种制备溶胶-凝胶涂层组合物的方法, 所述方法包括下列步骤: 在催化剂的存在下, 将有机硅烷水解; 对有机金属前体进行螯合; 将所述经水解的硅烷与所述经螯合的有机金属前体混合; 以及将所述有机硅烷-有机金属前体混合物水解。



1. 一种包含经水解的有机硅烷、有机金属前体和缓蚀剂的溶胶-凝胶涂层组合物,其中,所述缓蚀剂为所述有机金属前体的螯合剂。

2. 如权利要求 1 所述的涂层组合物,其中,所述缓蚀剂和所述有机金属前体形成纳米颗粒复合物。

3. 如权利要求 1 所述的涂层组合物,其中,所述缓蚀剂为阳极型缓蚀剂、阴极型缓蚀剂、吸附型缓蚀剂或有机缓蚀剂。

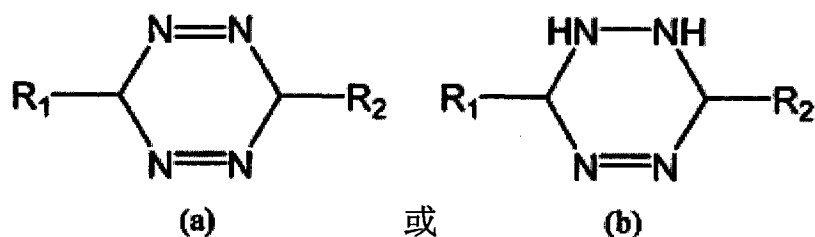
4. 如权利要求 1-3 中的任一项所述的涂层组合物,其中,所述缓蚀剂为二氨基苯甲酸。

5. 如权利要求 1-3 中的任一项所述的涂层组合物,其中,所述缓蚀剂为含氮的杂环化合物。

6. 如权利要求 5 所述的涂层组合物,其中,所述含氮的杂环化合物包含五元环或六元环。

7. 如权利要求 5 或 6 所述的涂层组合物,其中,所述缓蚀剂为四嗪。

8. 如权利要求 7 所述的涂层组合物,其中,所述四嗪为下式:



其中, R1 和 R2 选自羟基、卤素、烷氧基、酰氧基、烷基、烯基、芳基、烷基芳基、芳基烷基、烯基芳基、芳基烯基、亚烷基、亚烯基、亚芳基、烷基亚芳基、芳基亚烷基、烯基亚芳基、芳基亚烯基、醚、硫醇、硫化物、醇的硫类似物或醚的硫类似物、苯及其衍生物、胺、膦、胺的磷类似物、醛、酮或羧基。

9. 如权利要求 8 所述的涂层组合物,其中, R1 和 / 或 R2 为吡啶基、羧酸酯或烷基胺。

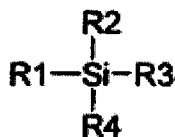
10. 如权利要求 7-9 中的任一项所述的涂层组合物,其中,所述四嗪为 3,6-二-2-吡啶基-1,2,4,5-四嗪 (DPTZ) 或 3,6-二羧基-4,5-二氢-1,2,4,5-四嗪 (H₂DCTZ)。

11. 如权利要求 1-10 中的任一项所述的涂层组合物,其中,所述有机金属前体为过渡金属前体。

12. 如权利要求 11 所述的涂层组合物,其中,所述过渡金属前体含有锆或钛。

13. 如权利要求 12 所述的涂层组合物,其中,所述锆前体为丙醇锆 (IV) (Zr (OPr)₄)。

14. 如权利要求 1-13 中的任一项所述的涂层组合物,其中,所述经水解的有机硅烷为下式:



其中, R1、R2、R3 和 R4 可为相同或不同的基团,且每个选自:可为 C₁-C₈ 的正烷烃;羟基 (OH);烷氧基,例如 OCH₃、OCH₂CH₃、OCH₂CH₂CH₃;芳基,例如 C₆H₅;胺基,例如 NH₂、CH₂NH₂、CH₂CH₂NH₂、CH₂CH₂CH₂NH₂;烯基,例如 CHCH₂、CH₂CHCH₂、CH₂CHCH₂;环氧基;丙烯酰基;甲基丙烯酰基;或巯基。

15. 如权利要求 14 所述的涂层组合物,其中,所述有机硅烷为甲基丙烯酰氧基丙基三

甲氧基硅烷 (MAPTMS) 或原硅酸四乙酯 (TEOS)。

16. 如权利要求 1-15 中的任一项所述的涂层组合物, 所述组合物包含水解所述有机硅烷的催化剂。

17. 如权利要求 16 所述的涂层组合物, 其中, 所述催化剂为酸催化剂, 例如弱有机酸。

18. 如权利要求 17 所述的涂层组合物, 其中, 所述酸为乙酸或硝酸。

19. 如权利要求 16 所述的涂层组合物, 其中, 所述催化剂为碱催化剂。

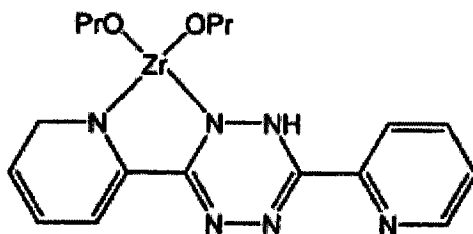
20. 如权利要求 1-19 中的任一项所述的涂层组合物, 所述组合物包含光引发剂。

21. 如权利要求 1-20 中的任一项所述的涂层组合物, 所述组合物包含中和剂, 例如水。

22. 如权利要求 1-21 中的任一项所述的涂层组合物, 所述组合物包含一种或多种添加剂, 所述添加剂选自: 抗微生物添加剂、硬化剂、防水添加剂、染料、耐划伤添加剂和柔韧性增强添加剂。

23. 一种含有四嗪-锆复合物的涂层组合物。

24. 如权利要求 23 所述的涂层组合物, 其中, 所述四嗪-锆复合物为下式:



25. 一种经涂覆的金属表面, 所述经涂覆的金属表面包含金属表面和权利要求 1-24 中的任一项所述的涂层。

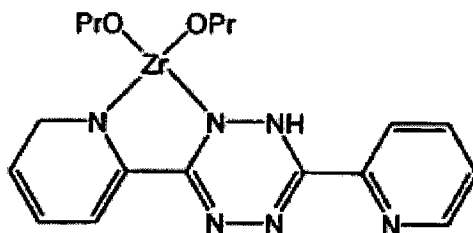
26. 如权利要求 25 所述的经涂覆的金属表面, 所述金属选自于包括下列金属的组: 铸铁、钢、铝、铝合金、锌、锌合金、镁、镁合金、铜、铜合金、锡和锡合金、镍合金、钛和钛合金。

27. 一种用于金属表面的涂层, 所述涂层包含四嗪作为缓蚀剂。

28. 如权利要求 27 所述的涂层, 其中, 所述表面为铝表面或铝合金表面。

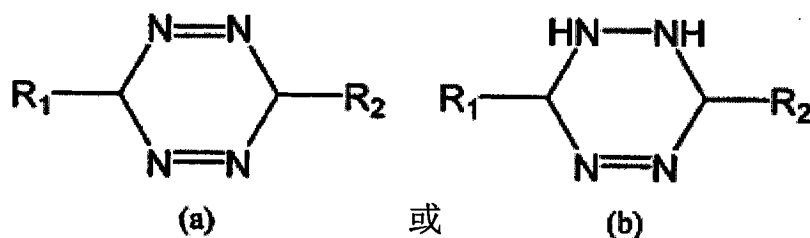
29. 一种四嗪-锆复合物。

30. 如权利要求 29 所述的四嗪-锆复合物, 所述复合物为下式:



31. 四嗪作为缓蚀剂的用途。

32. 如权利要求 31 所述的用途, 其中, 所述四嗪为下式:



其中,R1 和 R2 选自羟基、卤素、烷氧基、酰氧基、烷基、烯基、芳基、烷基芳基、芳基烷基、烯基芳基、芳基烯基、亚烷基、亚烯基、亚芳基、烷基亚芳基、芳基亚烷基、烯基亚芳基、芳基亚烯基、醚、硫醇、硫化物、醇的硫类似物或醚的硫类似物、苯及其衍生物、胺、膦、胺的磷类似物、醛、酮或羧基。

33. 如权利要求 31 或 32 所述的用途,其中,R1 和 R2 为相同或不同的基团,且每个选自:吡啶基、羧酸酯或烷基胺。

34. 如权利要求 31-33 任一项所述的用途,其中,所述四嗪为 3,6-二-2-吡啶基-1,2,4,5-四嗪(DPTZ)或 3,6-二羧基-4,5-二氢-1,2,4,5-四嗪(H₂DCTZ)。

35. 权利要求 1-22 中的任一项所述的溶胶-凝胶涂层组合物作为用于金属表面的抗腐蚀涂层的用途。

36. 权利要求 23 或 24 所述的涂层组合物作为用于金属表面的抗腐蚀涂层的用途。

37. 权利要求 27 或 28 所述的涂层组合物作为用于金属表面的抗腐蚀涂层的用途。

38. 权利要求 29 或 30 所述的螯合物在用于金属表面的抗腐蚀涂层方面的用途。

39. 一种制备溶胶-凝胶涂层组合物的方法,所述方法包括下列步骤:

在催化剂的存在下,将有机硅烷水解;

对有机金属前体进行螯合;

将所述经水解的硅烷与所述经螯合的有机金属前体混合;以及

将所述有机硅烷-有机金属前体混合物水解。

40. 如权利要求 39 所述的方法,其中,所述催化剂为酸催化剂,例如硝酸或乙酸。

41. 如权利要求 39 或 40 所述的方法,其中,所述有机硅烷与催化剂的摩尔比在约 1 : 10 和 1 : 1000 之间,例如约 1 : 10 和 1 : 100 之间。

42. 如权利要求 39-41 中的任一项所述的方法,其中,所述螯合剂为双齿配位体。

43. 如权利要求 39-42 中的任一项所述的方法,其中,所述螯合剂为缓蚀剂。

44. 如权利要求 42 或 43 所述的方法,其中,所述有机金属前体与螯合剂的摩尔比为约 1 : 1。

45. 如权利要求 39-44 中的任一项所述的方法,其中,所述水解用水完成。

46. 如权利要求 45 所述的方法,其中,有机硅烷:螯合剂:有机金属前体:水的最终摩尔浓度比为约 2.5 : 1 : 1 : 5。

47. 如权利要求 39-46 中的任一项所述的方法,其中,将所述有机硅烷水解约 45 分钟。

48. 如权利要求 39-47 中的任一项所述的方法,其中,将所述有机金属前体螯合约 45 分钟。

49. 如如权利要求 39-48 中的任一项所述的方法,其中,将所述经水解的有机硅烷和所述经螯合的有机金属前体混合约 2 分钟。

50. 如权利要求 39-49 中的任一项所述的方法,所述方法进一步包括:在将所述有机硅烷-有机金属前体混合物水解约 45 分钟的步骤期间,加入缓蚀剂。

51. 如权利要求 39-50 中的任一项所述的方法,所述方法包括:在将所述有机硅烷混合物水解的步骤期间,向所述溶胶凝胶中加入添加剂的步骤。

52. 如权利要求 51 所述的方法,其中,所述添加剂选自于下列物质中的一种或多种:微生物添加剂、硬化剂、防水添加剂、染料、耐划伤添加剂和柔韧性增强添加剂。

53. 一种包含经水解的有机硅烷、有机金属前体、螯合剂以及一种或多种添加剂的溶胶-凝胶组合物,所述添加剂选自于下列物质:抗微生物添加剂、硬化剂、防水添加剂、染料、耐划伤添加剂和柔韧性增强添加剂。

54. 如权利要求 53 所述的涂层组合物,其中,所述有机金属前体和所述螯合剂形成纳米颗粒复合物。

55. 如权利要求 53 或 54 所述的涂层组合物,其中,所述螯合剂包含双齿配位体。

56. 如权利要求 55 所述的涂层组合物,其中,所述螯合剂为选自甲基丙烯酸、乙酸、异丁酸、乙酰丙酮和 2,2'-联吡啶中的一种或多种物质。

57. 如权利要求 53-56 中的任一项所述的涂层组合物,其中,所述抗微生物添加剂为银、铜和锌中的一种或多种。

58. 如权利要求 57 所述的涂层组合物,其中,所述抗微生物添加剂为纳米颗粒的形式。

59. 如权利要求 53-58 中的任一项所述的涂层组合物,其中,所述硬化剂为沸石。

60. 如权利要求 53-59 中的任一项所述的涂层组合物,其中,所述防水添加剂为氟代化合物。

61. 如权利要求 53-60 中的任一项所述的涂层组合物,其中,所述染料为甲酚红。

62. 如权利要求 53-61 中的任一项所述的涂层组合物,其中,所述耐划伤添加剂为无机粘土。

63. 如权利要求 62 所述的涂层组合物,其中,所述无机粘土为膨润土。

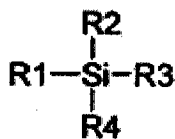
64. 如权利要求 53-63 中的任一项所述的涂层组合物,其中,所述柔韧性增强添加剂为有机低聚物。

65. 如权利要求 53-64 中的任一项所述的涂层组合物,其中,所述有机金属前体为过渡金属前体。

66. 如权利要求 65 所述的涂层组合物,其中,所述过渡金属前体含有锆或钛。

67. 如权利要求 66 所述的涂层组合物,其中,所述锆前体为丙醇锆(IV) ($\text{Zr}(\text{OPr})_4$)。

68. 如权利要求 53-67 中的任一项所述的涂层组合物,其中,所述经水解的有机硅烷为下式:



其中, R1、R2、R3 和 R4 可为相同或不同的基团,且每个选自:可为 C_1 - C_8 的正烷烃;羟基(OH);烷氧基,例如 OCH_3 、 OCH_2CH_3 、 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$;芳基,例如 C_6H_5 ;胺基,例如 NH_2 、 CH_2NH_2 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$;烯基,例如 CHCH_2 、 CH_2CHCH_2 、 CH_2CHCH_2 ;环氧基;丙烯酰基;甲基丙烯酰基;或巯基。

69. 如权利要求 68 所述的涂层组合物,其中,所述有机硅烷为甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MAPTMS)或原硅酸四乙酯(TEOS)。

70. 如权利要求 53-69 中的任一项所述的涂层组合物,所述组合物包含水解所述有机硅烷的催化剂。

71. 如权利要求 70 所述的涂层组合物,其中,所述催化剂为酸催化剂,例如弱有机酸或硝酸,所述弱有机酸例如乙酸。

-
72. 如权利要求 70 所述的涂层组合物,其中,所述催化剂为碱催化剂。
 73. 如权利要求 53-72 中的任一项所述的涂层组合物,所述组合物包含光引发剂。
 74. 如权利要求 53-73 任一项所述的涂层组合物,所述组合物包含中和剂,例如水。

有机硅烷涂层组合物及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及有机硅烷涂层组合物及其应用。一方面,所述涂层可被认为是防护性的涂层。

背景技术

[0002] 由于轻金属合金的使用减轻了运输工具的重量从而实现燃料消耗的降低,轻金属合金材料已经被用于运输工具的生产,例如用于汽车工业和航空航天工业。所使用的许多合金都掺入了铝和 / 或镁。虽然这些合金具有出色的强度重量比,但其主要缺点是这些合金对于腐蚀性环境的相对反应性以及保持防护性隔离涂层的难度。防止腐蚀最有效的方式是用具有均匀性、良好的粘附性、降低的孔隙度和自愈合性质的材料对基体金属进行涂覆。

[0003] 在运输工业 (EuMAT, 欧洲航空, 2020 年展望, EuCar) 中,目前的防腐蚀策略是基于六价铬 Cr(VI) 的使用,然后就是有机涂层的应用。然而,六价铬是已知的致癌物质,其连同铅、汞和镉一起,已经被 End of Vehicle Life 指令 (2000/53/EC) 和 REACH 指令 (COM(03)644(01)) 禁止用于运输工具的生产。

[0004] 最近的 US ESTCP 项目 (项目号 PP0025) 研究了六价铬预处理的若干种替代物,包括三价铬、来自 Henkel 有限公司的 Alodine™ 5200 (有机金属锆酸盐) 以及来自波音飞机制造公司的喷雾涂覆的溶剂型 (solventborne) 溶胶 - 凝胶 (BoeGel®)。然而,这类已知的体系不如六价铬 (Alodine™ 1200) 高效。

[0005] 已经有若干个小组对用各种缓蚀剂 (corrosion inhibitor) 作为添加剂的溶胶 - 凝胶涂层进行了研究。举例来说,美国代顿大学研究学院的研究人员已经研究了用稀土金属盐作为添加剂的溶胶 - 凝胶的防腐蚀性质 (N. N. Voevodin 等人, Surf, and Coat. Technol. 140(2001)24-28)、胺交联剂 (M. S. Donley 等人, Prog. Org. Coat. 47(2003)401-415) 以及用于包络有机缓蚀剂的超分子 (A. N. Khramov 等人, Thin Solid Films 447(2004)549-557)。

[0006] 需要一种抗腐蚀涂层,其具有与所述六价铬体系相当的自愈合能力,并且也符合 End of Vehicle Life 指令和 REACH 指令。

发明内容

[0007] 一方面,本发明提供了一种包含经水解的有机硅烷、有机金属前体和缓蚀剂的溶胶 - 凝胶涂层组合物,其中,所述缓蚀剂为所述有机金属前体的螯合剂。

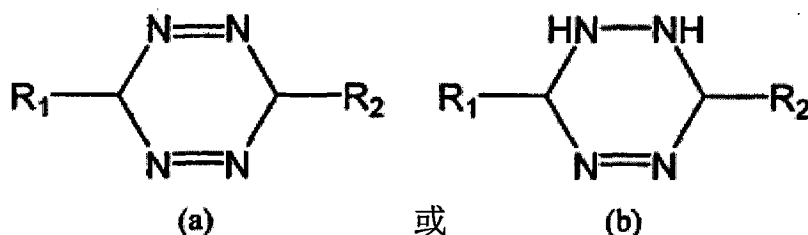
[0008] 所述缓蚀剂和所述有机金属前体可形成纳米颗粒复合物。

[0009] 所述缓蚀剂可为阳极型缓蚀剂 (anodic inhibitor)、阴极型缓蚀剂 (cathodic inhibitor)、吸附型缓蚀剂或有机缓蚀剂。

[0010] 所述缓蚀剂可为二氨基苯甲酸。

[0011] 所述缓蚀剂可为含氮的杂环化合物。所述含氮的杂环化合物可包含五元环或六元环。所述缓蚀剂可为四嗪,例如下式中的四嗪:

[0012]



[0013] 其中, R₁ 和 R₂ 选自羟基、卤素、烷氧基、酰氧基、烷基、烯基、芳基、烷基芳基、芳基烷基、烯基芳基、芳基烯基、亚烷基、亚烯基、亚芳基、烷基亚芳基、芳基亚烷基、烯基亚芳基、芳基亚烯基、醚、硫醇、硫化物、醇的硫类似物或醚的硫类似物、苯及其衍生物、胺、膦、胺的磷类似物、醛、酮或羧基。

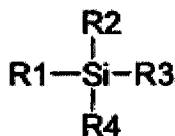
[0014] R₁ 和 / 或 R₂ 可为吡啶基或羧酸酯或烷基胺。

[0015] 所述四嗪可为 3,6-二-2-吡啶基-1,2,4,5-四嗪 (DPTZ) 或 3,6-二羧基-4,5-二氢-1,2,4,5-四嗪 (H₂DCTZ)。

[0016] 所述有机金属前体可为过渡金属前体。所述过渡金属前体可含有锆或钛。所述锆前体可为丙醇锆 (IV) (Zr(OPr)₄)。

[0017] 所述经水解的有机硅烷可为下式：

[0018]



[0019] 其中, R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 可为相同或不同的基团, 且每个选自: 可为 C₁-C₈ 的正烷烃; 羟基 (OH); 烷氧基, 例如 OCH₃、OCH₂CH₃、OCH₂CH₂CH₃; 芳基, 例如 C₆H₅; 胺基, 例如 NH₂、CH₂NH₂、CH₂CH₂NH₂、CH₂CH₂CH₂NH₂; 烯基, 例如 CHCH₂、CH₂CHCH₂、CH₂CHCH₂; 环氧基; 丙烯酰基; 甲基丙烯酰基; 或巯基。

[0020] 所述有机硅烷可为甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (MAPTMS) 或原硅酸四乙酯 (TEOS)。

[0021] 所述涂层组合物可包含催化剂以将所述有机硅烷水解。所述催化剂可为酸催化剂, 例如弱有机酸 (如乙酸) 或硝酸。所述催化剂可为碱催化剂。

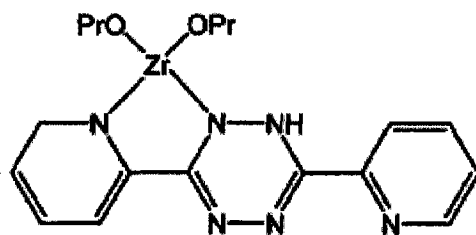
[0022] 所述涂层组合物可包含光引发剂。所述涂层组合物可包含中和剂 (neutralising agent) 例如水。

[0023] 所述涂层组合物可包含一种或多种添加剂, 所述添加剂选自: 抗微生物添加剂、硬化剂、防水添加剂、染料、耐划伤添加剂和柔韧性增强添加剂。

[0024] 本发明进一步提供了含有四嗪-锆复合物的涂层组合物。

[0025] 所述四嗪-锆复合物可为下式：

[0026]

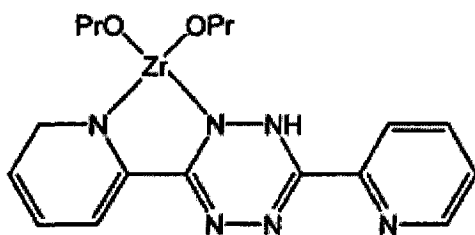


[0027] 本发明还提供了经涂覆的金属表面,所述经涂覆的金属表面包含金属表面和本文所述的涂层。所述金属可选自包括下列金属的组:铸铁、钢、铝、铝合金、锌、锌合金、镁、镁合金、铜、铜合金、锡和锡合金、镍合金、钛和钛合金。

[0028] 本发明进一步提供了用于金属表面的涂层,所述涂层包含四嗪作为缓蚀剂。所述表面可由铝或铝合金形成。

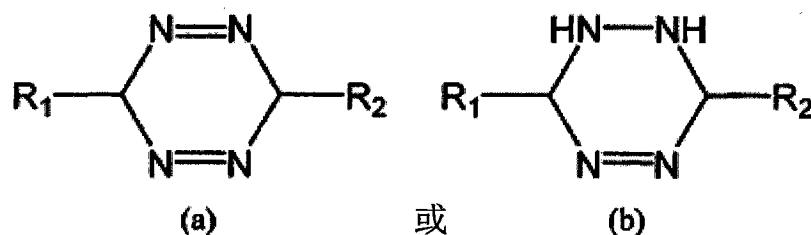
[0029] 本发明还提供了四嗪-锆复合物,例如下式中的四嗪-锆复合物:

[0030]



[0031] 本发明进一步提供了四嗪作为缓蚀剂的应用。所述四嗪可为下式:

[0032]



[0033] 其中, R1 和 R2 选自羟基、卤素、烷氧基、酰氧基、烷基、烯基、芳基、烷基芳基、芳基烷基、烯基芳基、芳基烯基、亚烷基、亚烯基、亚芳基、烷基亚芳基、芳基亚烷基、烯基亚芳基、芳基亚烯基、醚、硫醇、硫化物、醇的硫类似物或醚的硫类似物、苯及其衍生物、胺、膦、胺的磷类似物、醛、酮或羧基。

[0034] R1 和 R2 可为相同或不同的基团,且每个选自:吡啶基、羧酸酯或烷基胺。

[0035] 所述四嗪可为 3,6-二-2-吡啶基-1,2,4,5-四嗪 (DPTZ) 或 3,6-二羧基-4,5-二氢-1,2,4,5-四嗪 (H₂DCTZ)。

[0036] 本发明进一步提供了本文所述的溶胶-凝胶涂层组合物作为用于金属表面的抗腐蚀涂层的应用。

[0037] 本发明还提供了本文所述的螯合物作为用于金属表面的抗腐蚀涂层的应用。

[0038] 本发明还提供了制备溶胶凝胶涂层组合物的方法,所述方法包括下列步骤:

[0039] 在催化剂的存在下,将有机硅烷水解;

[0040] 对有机金属前体进行螯合;

[0041] 将所述经水解的硅烷与所述经螯合的有机金属前体混合;以及

[0042] 将所述有机硅烷-有机金属前体混合物水解。

[0043] 所述催化剂可为酸催化剂,例如硝酸或乙酸。所述有机硅烷与催化剂的摩尔比可在约 1 : 10 和约 1 : 1000 之间,例如在 1 : 10 和 1 : 100 之间。

[0044] 所述螯合剂可为双齿配位体。所述螯合剂可为缓蚀剂。所述有机金属前体与螯合剂的摩尔比可为约 1 : 1。

[0045] 所述水解可用水完成。

[0046] 有机硅烷 : 螯合剂 : 有机金属前体 : 水的最终摩尔浓度可为约 2.5 : 1 : 1 : 5。

[0047] 可将所述有机硅烷水解约 45 分钟。可将所述有机金属前体进行螯合约 45 分钟。

[0048] 所述经水解的有机硅烷和所述经螯合的有机金属前体可混合约 2 分钟。

[0049] 在将所述有机硅烷-有机金属前体混合物水解约 45 分钟的步骤期间,可加入缓蚀剂。

[0050] 在将所述有机硅烷混合物水解的步骤期间,可向所述溶胶-凝胶中加入添加剂。所述添加剂可选自下列物质中的一种或多种:抗微生物添加剂、硬化剂、防水添加剂、染料、耐划伤添加剂和柔韧性增强添加剂。

[0051] 另一方面,本发明提供了包含经水解的有机硅烷、有机金属前体、螯合剂以及一种或多种添加剂的溶胶-凝胶组合物,所述添加剂选自下列物质:抗微生物添加剂、硬化剂、防水添加剂、染料、耐划伤添加剂和柔韧性增强添加剂。

[0052] 所述有机金属前体和所述螯合剂可形成纳米颗粒复合物。所述螯合剂可包含双齿配位体。所述螯合剂可为选自甲基丙烯酸、乙酸、异丁酸、乙酰丙酮和 2,2'-联吡啶中的一种或多种。

[0053] 所述抗微生物添加剂可为银、铜和锌中的一种或多种。所述抗微生物添加剂可为纳米颗粒的形式。

[0054] 所述硬化剂可为沸石。

[0055] 所述防水添加剂可为氟代化合物。

[0056] 所述染料可为甲酚红。

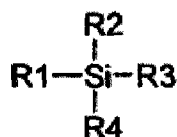
[0057] 所述耐划伤添加剂可为无机粘土例如膨润土 (bentonite)。

[0058] 所述柔韧性增强添加剂可为有机低聚物。

[0059] 所述有机金属前体可为过渡金属前体。所述过渡金属前体可含有锆或钛。所述锆前体可为丙醇锆 (IV) ($\text{Zr}(\text{OPr})_4$)。

[0060] 所述经水解的有机硅烷可为下式:

[0061]



[0062] 其中, R1、R2、R3 和 R4 可为相同或不同的基团,且每个选自:可为 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 的正烷烃;羟基 (OH); 烷氧基,例如 OCH_3 、 OCH_2CH_3 、 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$;芳基,例如 C_6H_5 ;胺基,例如 NH_2 、 CH_2NH_2 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$;烯基,例如 CHCH_2 、 CH_2CHCH_2 、 CH_2CHCH_2 ;环氧基;丙烯酰基;甲基丙烯酰基;或巯基。

[0063] 所述有机硅烷可为甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (MAPTMS) 或原硅酸四乙酯 (TEOS)。

[0064] 所述涂层组合物可包含催化剂以将所述有机硅烷水解。所述催化剂可为酸催化剂。所述催化剂可为弱有机酸（例如乙酸）或硝酸。所述催化剂可为碱催化剂。

[0065] 所述涂层组合物可包含光引发剂。所述涂层组合物可包含中和剂（neutralising agent）例如水。

附图说明

[0066] 根据下列对于实施方式的说明，本发明将会得到更清楚的理解，所述实施方式仅以实例的方式给出，请参考附图，其中：

[0067] 图 1 为含有锚式缓蚀剂（anchored inhibitor）(I) 的 Si/Zr 涂层的示意图，所述 Si/Zr 涂层通过将所述缓蚀剂与有机金属前体（在本案中为锆前体）整合而形成；

[0068] 图 2 为显示使用双齿配位体作为整合剂的溶胶-凝胶配制的流程图；

[0069] 图 3 为显示使用缓蚀剂作为整合剂的溶胶-凝胶配制的流程图；

[0070] 图 4 为显示制备混合溶胶的方法的流程图；

[0071] 图 5 为显示各种溶胶凝胶涂层热稳定性的图；

[0072] 图 6 为显示在各种溶胶凝胶涂层中，经整合的锆的颗粒尺寸直径的图；

[0073] 图 7 为各种溶胶凝胶涂层的动电位扫描图：(A) MAPTMS；用各种配位体例如 (B) MAAH、(C) AcOH、(D) IBA、(E) AcAc、(F) BiPy 修饰的 Si/Zr（插图：(B) 的 Tafel 区中的数据外推）；

[0074] 图 8 为浸入稀 Harrison 溶液 1h 后涂层的 Bode 图，(A) MAPTMS；用各种配位体例如 (B) MAAH、(C) AcOH、(D) IBA、(E) AcAc、(F) Bipy 修饰的 Si/Zr；

[0075] 图 9 为浸入稀 Harrison 溶液 72h 后涂层的 Bode 图，(A) MAPTMS；用各种配位体例如 (B) MAAH、(C) AcOH、(D) IBA、(E) AcAc、(F) Bipy 修饰的 Si/Zr；

[0076] 图 10 为各种溶胶凝胶涂层的盐雾结果图的图像：(A) MAPTMS 进行 48h 的盐雾腐蚀；以及用各种配位体例如 (B) MAAH、(C) AcOH、(D) IBA、(E) AcAc、(F) BP 修饰的 Si/Zr 进行 1 星期的盐雾腐蚀；(G) 裸 AA2024 进行 24h 盐雾腐蚀后；

[0077] 图 11 为显示电化学电池设计的示意图；

[0078] 图 12 为显示在 3,6-二-2-吡啶基-1,2,4,5-四嗪 (DPTZ) $\lambda_{\max}$ 处的可见光吸收曲线的图；

[0079] 图 13 为 100ppm DPTZ 在 100ppm Cl^- 中的循环伏安图；

[0080] 图 14(a) 和 (b) 为显示含有 0.3% 咪唑的有机硅烷涂层在 3.5% 氯化钠（水溶液）中阻抗数据的图；

[0081] 图 15(a) 和 (b) 为显示含有 0.2% 四嗪的有机硅烷涂层在 3.5% 氯化钠（水溶液）中阻抗数据的图；

[0082] 图 16(a) 和 (b) 为显示使用甲基丙烯酸作为整合剂合成的有机硅烷涂层在 3.5% 氯化钠（水溶液）中阻抗数据的图；

[0083] 图 17(a) 和 (b) 为显示使用 DPTZ 作为整合剂合成的有机硅烷涂层在 3.5% 氯化钠（水溶液）中阻抗数据的图；

[0084] 图 18 为显示在存在以及不存在有机硅烷涂层的情况下，铝 2024-T3 的动电位扫描数据的图；

- [0085] 图 19 为 DPTZ 的拉曼光谱；
- [0086] 图 20 为丙醇锆 (IV) ($\text{Zr}(\text{OPr})_4$) 以及 DPTZ 螯合的 $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ 的拉曼光谱；
- [0087] 图 21 为在暴露于 3.5%氯化钠溶液 24h 后, 铝板 AA-2024-T3 坯料的照片；
- [0088] 图 22 为在图 21 的铝坯上因氯引发的腐蚀斑点的扫描电子显微照片；
- [0089] 图 23 为图 21 和图 22 的铝坯的元素分析点示图的图像；
- [0090] 图 24 为在暴露于含有 1000ppm 的二氢 -1,2,4,5- 四嗪 -3,6- 二羧酸 (H_2DCTZ) 的 3.5%氯化钠溶液 72h 后, 铝板 AA-2024-T3 坯料的照片；
- [0091] 图 25 为在暴露于含有 1000ppm H_2DCTZ 的 35%氯化钠溶液 48h 后, 铝坯 AA-2024-T3 表面失去光泽的区域的扫描电子显微照片；
- [0092] 图 26 为图 25 的失去光泽的区域的元素分析点示图的图像；
- [0093] 图 27 为在暴露于含有 1000ppm 的所述缓蚀剂 3,6- 双 (3,5- 二甲基吡唑 -1- 基) -1,2,4,5- 四嗪 (DMPTZ) 的 3.5%氯化钠溶液 48h 后, 铝板 AA-2024-T3 坯料的照片；
- [0094] 图 28 为暴露于含有 1000ppm DMPTZ 的 3.5%氯化钠溶液 48h 后, 铝板 AA-2024-T3 坯料的照片；
- [0095] 图 29 为图 28 所述铝坯的腐蚀斑点的扫描电子显微照片；以及
- [0096] 图 30 为图 28 和图 29 所述铝坯的元素分析点示图的图像。

具体实施方式

[0097] 抗腐蚀涂层

[0098] 一方面, 本发明提供了用于金属基板的无铬酸盐涂层。所述涂层赋予所述金属基板耐腐蚀、屏蔽保护以及高粘附性等性质。所述涂层主要以抗腐蚀表面处理和防护性屏蔽涂层进行设计, 其上可涂覆有底漆 (primer) 和面漆 (topcoat)。

[0099] 本发明提供了由可水解的有机硅烷、有机金属复合物和缓蚀剂组成的溶胶 - 凝胶涂层。所述有机金属复合物由反应性有机金属前体组成, 所述金属前体通过螯合剂得以稳定。一方面, 所述缓蚀剂可为所述螯合剂。

[0100] 一方面, 本发明提供了促进树脂型底漆 / 面漆粘附至金属表面的混合溶胶 - 凝胶涂层。所述溶胶 - 凝胶涂层由于含有缓蚀剂而具有防腐蚀的能力。

[0101] 已经建立了基于有机修饰的硅烷和锆化学物质的溶胶 - 凝胶涂层, 从而形成用于保护金属的、适应性和回弹性最佳的涂层 (美国专利 No. 4, 746, 366)。所述溶胶 - 凝胶涂层的强度和性能取决于所述涂层和所述金属表面之间的化学键以及所述涂层的化学稳定性。缓蚀剂移动需要多孔涂层, 但应对多孔涂层进行控制以避免过早耗尽。

[0102] 可通过含有有机缓蚀剂 (例如来自四嗪家族的缓蚀剂) 的水性 (waterborne) 溶胶, 将本发明的溶胶 - 凝胶表面涂层应用于金属 (例如铝或其合金)。所述涂层的缓蚀性质依赖于所述缓蚀剂的浓度以及所述成膜有机硅烷组分的浓度。

[0103] 溶胶 - 凝胶涂层通过硅 - 氧 - 金属键增强了底漆 / 面漆对于金属表面的粘附。通过掺入光引发剂以通过所述混合溶胶 - 凝胶功能性的有机组分促进交联作用的增强, 从而实现了涂层性质的增强。

[0104] 一方面, 所述溶胶 - 凝胶涂层可被认为是用于金属基板上的防腐蚀表面涂层, 其

对于后续的表面涂层（例如底漆或面漆）还起到转化层的作用。

[0105] 另一方面，本发明所述的溶胶凝胶涂层可被认为是自愈合涂层。对于自愈合，我们是指存在于所述涂层中的缓蚀剂可通过环境触发的刺激得以活化，所述刺激（例如所述涂层的划伤）可以引发腐蚀过程。举例来说，当发生腐蚀时，氧化作用可造成局部 pH 水平的变化，而 pH 水平的变化可将缓蚀剂活化，将其吸引至腐蚀部位，使得缓蚀剂发挥其抑制腐蚀的作用。对于将四嗪应用于铝铜合金（例如 2024-T3）的情况，缓蚀剂向腐蚀部位的移动是由四嗪对于所述合金中富铜金属间化合物颗粒的亲合力驱动的。

[0106] 第二方面，本文所述的抗腐蚀溶胶-凝胶组合物可用作基础混合物，可向其中加入一种或多种添加剂以改变所述溶胶-凝胶的功能。能够向所述溶胶-凝胶掺入的适当添加剂的实例包括列于下文“添加剂”标题下的添加剂，举例来说，可将抗微生物剂加入至所述基础溶胶-凝胶混合物，从而将抗微生物的性质给予由所述溶胶-凝胶形成的涂层。或者，可将硬化剂加入到所述基础溶胶-凝胶混合物例如纳米颗粒（二氧化硅、氧化铝-氧化锆），从而将耐磨性质（例如防划伤性质）给予由所述溶胶凝胶形成的涂层，例如，可将来自 Levosil® 产品范围的硅胶（Levosil® 100/200/300）以低浓度加入，从而增强所述溶胶-凝胶涂层的防划伤性质。防划伤涂层对于受过阳极化处理的表面将会特别有用，因为所述溶胶-凝胶能够对所述的氧化物孔进行额外的密封。

[0107] 向所述基础溶胶-凝胶组合物中掺入添加剂会为溶胶凝胶涂层提供两种或多种功能，因为所述溶胶凝胶涂层会保留由所述基础溶胶凝胶组合物赋予的抗腐蚀性质，并且还额外获得了由所述添加剂给予的新的功能，例如抗微生物性质或防划伤性质。

[0108] 添加剂

[0109] 第三方面，本发明提供了含有添加剂的溶胶-凝胶涂层。可将一种或多种添加剂加入到溶胶凝胶涂层混合物中，所述混合物包含有机硅烷、催化剂、有机金属前体以及用于所述有机金属前体的螯合剂。可掺入所述溶胶-凝胶涂层的添加剂包括：

[0110] 纳米金属，例如纳米银、纳米铜、纳米锌及其混合物，其可用以给予抗微生物性质；

[0111] 沸石（多微孔铝硅酸盐矿物质），可将其加入以增强所述涂层的耐划伤硬度性质。在某些情况下，所述沸石可含有金属离子，并可因此认为具有抗微生物的作用。一系列抗微生物的沸石已经以 AgION 的商品名称进行商业供应；

[0112] 氟代添加剂，其降低所述涂层的表面能从而防止水进入。适当的氟代添加剂包括含有硅烷化学物质的添加剂，例如 Dynasylan® F 8815、Dynasylan® F 8261 以及 Dynasylan® F 8061-E；

[0113] 染料，包括 pH 指示剂，其将可视性质给予所述溶胶-凝胶涂层，举例来说，可向所述基础溶胶-凝胶组合物中加入甲酚红以产生深红色，还可使用长时间（大于至少 1h）浸于不同 pH 的溶液中时使得所述涂层变色的 pH 指示剂；

[0114] 无机粘土，可将其掺入以赋予所述溶胶-凝胶涂层增强的耐划伤性质。举例来说，可加入膨润土以增强所述涂层的耐划伤性质，并使得所述溶胶-凝胶涂层产生亚光表面 (matt finish)，而非亮光表面 (gloss finish)。另外，所述无机粘土还可用作触变胶 (thixotrope)（在恒定的剪切/搅拌速度下，随时间降低溶液的粘度），从而改变所述溶胶-凝胶的粘度；

[0115] 有机低聚物,可将其掺入所述溶胶-凝胶以增强最终的溶胶-凝胶涂层的柔韧性。这会降低所述涂层的硬度,但会使得在所述涂层的无机化学物质水平过高时有时出现的脆性 (brittleness) 得以改善;

[0116] 包含交联化学物质会降低所述涂层的多孔性,并增强结构强度。交联化学物质的实例包括双硅烷、二氨基烷烃、二异氰酸盐/酯、二乙烯基苯、丙烯酸类、酰胺和聚酰胺、氮丙啶、苯代三聚氰胺 (benzoguanamine)、碳化二亚胺树脂、甘脲、异氰酸盐/酯、三聚氰胺、多元醇、硅基化合物、脲醛、氨基甲酸酯 (urethanes) 和聚氨酯 (polyurethanes);并且

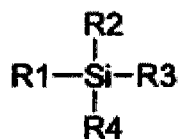
[0117] 也可包括通常用于涂层特别是酸催化涂层的其他添加剂、以及用于抗微生物组合物的其他添加剂。这类添加剂代表性的实例包括润湿剂、消泡剂、防流挂剂 (anti-sag agent)、色素、光泽控制剂 (sheen controller)、增塑剂 (例如 DINP (邻苯二甲酸二异壬酯) 等)、稳定剂、醇 (例如丁醇、异丁醇、乙醇等)、硅酮流平剂 (silicone flow agent)、其他流平剂、聚硅氧烷、聚醚、二氧化硅、聚乙烯蜡、聚丙烯蜡等,但不限于此。

[0118] 下面将对所述溶胶-凝胶的组分的化学物质进行更为详细的描述。

[0119] 有机硅烷

[0120] 有机硅烷负责所述涂层的整体性质,例如强度、耐化学品性、耐划伤硬度。所述有机硅烷形成了所述溶胶-凝胶的骨架,并赋予所述涂层防水的能力。适合的有机硅烷必须具有交联的能力。适合的有机硅烷可具有下述结构:

[0121]



[0122] 其中,R1、R2、R3 或 R4 中的至少一个为羟基、卤素、烷氧基或酰氧基,而其余取代基可为烷基、烯基、芳基、烷基芳基、芳基烷基、烯基芳基、芳基烯基、亚烷基、亚烯基、亚芳基、烷基亚芳基、芳基亚烷基、烯基亚芳基或芳基亚烯基。

[0123] R1、R2、R3 或 R4 可为功能性基团或非功能性基团。

[0124] 功能性基团的实例包括烷氧基、环氧基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基、烯丙基、醇酸 (alkyd)、苯基、吡啶基、氨基、巯基、羧基或乙烯基。

[0125] 非功能性烷基的实例包括甲基和乙基。

[0126] R4 可为可聚合的基团,例如在环氧丙氧基 (glycidoxy) 丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷或巯基丙基三甲氧基硅烷中发现的可聚合的基团。

[0127] R1、R2、R3 或 R4 可被 -O-、-S- 或 -NH- 打断。

[0128] 适合于交联目的的有机硅烷可选自于由下列物质所组成的组:3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、对氨基苯基三甲氧基硅烷、间氨基苯基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基二异丙基乙氧基硅烷、(3-环氧丙氧基丙基)甲基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧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-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基

氨基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、以及它们的混合物。

[0129] 其他适合的有机硅烷可包括：原硅酸四乙酯、1,6-双(三氯甲硅基)己烷、原硅酸四丁酯、(3-溴丙基)三氯硅烷、原硅酸四甲酯、丁基三氯硅烷、原硅酸四甲酯、3-氰基丙基三氯硅烷、原硅酸四丙酯、癸基三氯硅烷、丙烯酸3-(三甲氧基甲硅基)丙酯、3-(七氟异丙氧基)丙基三氯硅烷、三(叔丁氧基)硅烷醇、(2-亚甲基-1,3-丙二基)双[三氯硅烷]、三(叔戊氧基)硅烷醇、7-辛烯基三氯硅烷、乙氧基二苯基乙烯基硅烷、戊基三氯硅烷、3-(环氧丙氧基)丙基二甲基乙氧基硅烷、2-(氯甲基)烯丙基三氯硅烷、甲氧基二甲基辛基硅烷、4-(氯甲基)苯基三氯硅烷、3-氨基丙基二乙氧基甲基硅烷、3-氯丙基三氯硅烷、3-氯丙基二甲氧基甲基硅烷、环己基三氯硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷、环戊基三氯硅烷、二乙氧基二苯基硅烷、十二烷基三氯硅烷、二乙氧基(3-缩水甘油基氧基(glycidylloxy)丙基)甲基硅烷、己基三氯硅烷、十八烷基甲基二乙氧基硅烷、异丁基三氯硅烷、甲基苯基二乙氧基硅烷、十八烷基三氯硅烷、3-(环氧丙氧基)丙基甲基二甲氧基硅烷、辛基三氯硅烷、(3-巯基丙基)甲基二甲氧基硅烷、苯乙基三氯硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、苯基三氯硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、丙基三氯硅烷、3-[2-(2-氨基乙基氨基)乙基氨基]丙基三甲氧基硅烷、2-乙酰氧基乙基三氯硅烷、[3-(2-氨基乙基氨基)丙基]三甲氧基硅烷、3,3,3-三氟丙基三氯硅烷、(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷、二甲基乙烯基乙氧基硅烷、二(3-(甲氨基)丙基)三甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、3-氯丙基三乙氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、3-氯丙基三甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、2-氰基乙基三乙氧基硅烷、甲基乙烯基二乙氧基硅烷、3-氰基丙基三乙氧基硅烷、1,3-二乙氧基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、(3-二乙基氨基丙基)三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、(N,N-二甲基氨基丙基)三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基十八烷基[3-(三甲氧基甲硅基)丙基]氯化铵、甲基乙烯基二甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、1,2-二(三乙氧基甲硅基)乙烷、3-(缩水甘油基氧基)丙基三甲氧基硅烷、1,2-二(三甲氧基甲硅基)乙烷、异丁基三甲氧基硅烷、氯甲基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、1,3-二甲基四甲氧基二硅氧烷、N-丙基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸丙基(3-isocyanatopropyl)三乙氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、3-(甲基氨基)丙基三甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、三甲氧基(7-辛烯-1-基)硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、3-(苯基氨基)丙基三甲氧基硅烷、双(三氯甲硅基)乙炔、2-苯基乙基三甲氧基硅烷、1,2-双(三氯甲硅基)乙烷、苯基三甲氧基硅烷、双(三氯甲硅基)甲烷、丙基三甲氧基硅烷、叔丁基三氯硅烷、丙基三甲氧基硅烷、乙基三氯硅烷、3-(丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、六氯二硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、六氯二硅氧烷、3-脲丙基三甲氧基硅烷、甲基三氯硅烷、三[3-(三甲氧基甲硅基)丙基]-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮(tris[3-(trimethoxysilyl)propyl]isocyanurate)、甲基三氯硅烷、烯丙基三氯硅烷、(二氯甲基)三氯硅烷、苄基三氯硅烷、(三氯甲基)三氯硅烷、乙烯基三氯硅烷。

[0130] 在一个实施方式中，所述有机硅烷为甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MAPTMS)。

[0131] MAPTMS 具有良好的交联能力和改进的性质。对于所述涂层的不同性质例如增强的硬度,可使用不同的有机硅烷(例如原硅酸四乙酯,也称为四乙氧基硅烷(TEOS))或有机硅烷的组合。

[0132] 催化剂

[0133] 向所述溶胶-凝胶中加入催化剂以将所述有机硅烷水解。所述催化剂在性质上可为酸性的或碱性的。

[0134] 适合的酸催化剂可选自由下列有机酸所组成的组:有机酸,例如乙酸、柠檬酸和酒石酸;或无机酸(mineral acid),例如硫酸和硝酸。

[0135] 适合的碱催化剂为碱,例如氢氧化铵、氢氧化钠或苯胺。在相等浓度下,碱催化剂要慢于酸催化剂。

[0136] 可使用若干种催化剂,然而,优选弱有机酸(例如乙酸)或无机酸(例如硝酸)。

[0137] 催化剂与有机硅烷的摩尔比通常在 1 : 10 和 1 : 1000 之间,例如在 1 : 10 到 1 : 100 之间。

[0138] 光引发剂

[0139] 光引发剂促进并催化特定化学键(例如乙烯基)的交联。可将光引发剂掺入所述溶胶-凝胶,以通过乙烯基键增强所述有机硅烷的甲基丙烯酰基的交联作用。这一交联作用可通过光引发剂的使用进行活化,当所述交联作用通过紫外光源活化时,促进乙烯基键的断裂。

[0140] 所述光引发剂可选自:

[0141] Irgacure® 184(1-羟基环己基苯基甲酮);

[0142] Irgacure® 819(苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦);

[0143] Irgacure® 907(2-甲基-1-(4-(甲硫基)苯基)-2-(4-吗啉基)-1-丙酮);

[0144] Irgacure® 1800:(25%的双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基-戊基氧化膦+75%的1-羟基环己基苯基甲酮);以及

[0145] Irgacure® 2959(1-(4-(2-羟基乙氧基)-苯基)-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮)。

[0146] 光引发剂和有机硅烷的摩尔比的范围为 0.01-10%,例如 0.01-1%。

[0147] 有机金属前体

[0148] 将有机金属前体包含于所述溶胶-凝胶,以提高所述涂层的稳定性并促进所述涂层对于金属基板的粘附性。适合的有机金属前体选自有机官能团化的下列金属:锆、钪、铈、镧、铝、钛、铜、钼、锂、镁、锰、镍、铈、锡、钒。

[0149] 在一个实施方式中,所述有机金属前体为过渡金属前体,例如锆前体。包含锆前体可提高所述涂层的粘附性和/或所述涂层的 pH 稳定性和/或涂膜硬度。优选的锆前体为丙醇锆(IV)(Zr(OPr)₄)(70%的乙醇溶液)。相比于所述有机硅烷前体的反应性,所述锆前体具有更大的反应性。因此,必须对所述 Zr(OPr)₄ 进行螯合,将其结合潜力由 4 个位点减少至 2 个位点。这通过以等摩尔比使用双齿配位体来实现。典型的螯合剂包括乙酰丙酮、2,2'-联吡啶(BiPy)以及羧酸,所述羧酸例如甲基丙烯酸、乙酸和异丁酸(IBA)。不应使用二酸例如酒石酸,因为它们会导致沉淀作用。

[0150] 有机硅烷(Si(OR)_n)的水解速率慢于有机金属化合物(Ti(OR)_n、Zr(OR)_n)的水解

速率。为形成含有锆的溶胶凝胶,必须将这些化学物质在单一的基质中结合,这需要在掺入所述溶胶-凝胶之前,用螯合剂对有机金属化合物进行螯合。通常,在加入到所述溶胶-凝胶混合物之前,将锆和所述螯合剂共同混合至少 45 分钟。适合的螯合剂包括:羧酸、磷酸、醇酸、多元醇、或 β -二酮以及同类的 (allied) 衍生物 (Sanchez 等人,2001)。螯合剂降低了有机金属化合物的水解速率,从而使其能够与有机硅烷混合。

[0151] 缓蚀剂

[0152] 可将缓蚀剂掺入所述溶胶-凝胶。

[0153] 缓蚀剂是结合至金属表面的可还原的物质种类,防止进一步氧化,并因此防止所述表面的腐蚀。

[0154] 所述缓蚀剂可为阴极型缓蚀剂,其迁移至阴极部位并防止所述基体金属进一步氧化。或者,所述缓蚀剂可为阳极型缓蚀剂,其在阳极表面形成沉淀(钝化)以防止氧被还原为氢氧根离子。

[0155] 一方面,所述缓蚀剂可被认为是吸附型缓蚀剂。吸附型缓蚀剂是具有极性性质从而使得其被吸附至金属表面上的缓蚀剂。钝化型(阳极)吸附型缓蚀剂在金属表面形成保护性氧化膜,而沉淀型(阴极)吸附型缓蚀剂形成可用于涂覆金属表面的不溶性沉淀物。

[0156] 所述缓蚀剂可为无机缓蚀剂或有机缓蚀剂。

[0157] 有机缓蚀剂是进行强烈吸收从而改变金属基板腐蚀电位(阳极方向或正方向)的化学物质。这意味着所述金属更不愿释放电子并因此被钝化(在所述表面上形成钝态的或不反应的薄膜)。由于不需要溶解作用,这一作用模式不同于无机阳极型缓蚀剂。

[0158] 由于有机缓蚀剂可在交联和薄膜形成之前加入到溶液中,所以有机缓蚀剂已经被证实与基于有机硅烷的溶胶-凝胶体系相容 (Khramov 等人,2005)。

[0159] 适合的有机缓蚀剂包括易于还原的富氮杂环化合物,其在所述金属表面形成惰性产物,优先形成于金属间化合物水平最高的、最具活性的部位。

[0160] 适合的富氮杂环化合物可选自:铵化合物、取代的铵、氨、胺、芳香胺、吡啶、脒、二脒、胍、二胍 (diguandines)、聚胍 (polyguanidines)、缩二胍 (biguanides)、联胍 (biguanidines)、亚氨代三碳酰亚胺酰二胺 (imidotricarbonimidic diamides)、亚氨代四碳酰亚胺酰二胺 (imidotetracarbonimidic diamides)、二缩二胍 (dibiguanides)、二联胍 (bis(biguanidines))、聚缩二胍 (polybiguanides)、聚联胍 (poly(biguanidines))、亚氨代磺酰胺 (imidosulfamides)、二亚氨代磺酰胺 (diimidosulfamides)、双(亚氨代磺酰胺)、双(二亚氨代磺酰胺)、聚(亚氨代磺酰胺)、聚(二亚氨代磺酰胺)、亚氨代膦酰三胺 (phosphoramidimidic triamides)、双(亚氨代膦酰三胺)、聚(亚氨代膦酰三胺)、亚氨代氨基磷酸 (phosphoramidimidic acid)、亚氨代二氨基磷酸 (phosphordiamidimidic acid)、双(亚氨代氨基磷酸)、双(亚氨代二氨基磷酸)、聚(亚氨代氨基磷酸)、聚(亚氨代二氨基磷酸)、亚氨代膦酰二胺 (phosphonimidic diamides)、双(亚氨代膦酰二胺)、聚(亚氨代膦酰二胺)、亚氨代氨基磷酸 (phosphoramidimidic acid)、双(亚氨代氨基磷酸)、聚(亚氨代氨基磷酸)、偶氮化合物、甲腈化合物、吡嗪化合物、Schiff 碱、脎或羟酰胺 (hydramides)。

[0161] 二胺的实例包括:肼、甲二胺、乙二胺 (1,2-乙二胺, en)、三亚甲基二胺 (1,3-丙二胺, tn)、腐胺 (1,4-丁二胺, bn)、尸胺 (1,5-戊二胺)、六亚甲基二胺 (1,6-己二胺)、2,

3-二氨基丁烷 (sbn)、1,2-二苯乙烯二胺 (1,2-二苯基-1,2-乙二胺, stien)、环己烷-1,2-二胺 (chxn)、环戊烷-1,2-二胺、1,3-二氮杂环戊烷、1,3-二氮杂环己烷、哌嗪、苯并哌嗪、二苯并哌嗪、萘并哌嗪、二氮杂草、以及 1,2-二氨基苯 (dab)、二氨基苯甲酸 (DABA), 但不限于此。

[0162] 三胺的实例包括: N-(2-氨基乙基)-1,2-乙二胺 (dien, 2,2-tri); N-(2-氨基乙基)-1,3-丙二胺 (2,3-tri); N-(3-氨基丙基)-1,3-丙二胺 (3,3-tri, dpt); N-(3-氨基丙基)-1,4-丁二胺 (3,4-tri, 精脞); N-(2-氨基乙基)-1,4-丁二胺 (2,4-tri); N-(6-己基)-1,6-己二胺 (6,6-tri); 1,3,5-三氨基环己烷 (tach); 2-(氨基甲基)-1,3-丙二胺 (tamm); 2-(氨基甲基)-2-甲基-1,3-丙二胺 (tame); 2-(氨基甲基)-2-乙基-1,3-丙二胺 (tamp); 1,2,3-三氨基丙烷 (tap); 2,4-(2-氨基乙基)氮杂环丁烷; 二(2-氨基苄基)胺; 六羟基-1,3,5-三嗪; 以及六羟基-2,4,6-三甲基-1,3,5-三嗪, 但不限于此。

[0163] 四胺的实例包括: N, N'-(2-氨基乙基)-1,2-乙二胺 (2,2,2-tet, trien); N, N'-(2-氨基乙基)-1,3-丙二胺 (2,3,2-tet, entnen); N, N'-(3-氨基丙基)-1,2-乙二胺 (3,2,3-tet, tnentn); N-(2-氨基乙基)-N'-(3-氨基丙基)-1,2-乙二胺 (2,2,3-tet); N-(2-氨基乙基)-N'-(3-氨基丙基)-1,3-丙二胺 (3,3,2-tet); N, N'-(3-氨基丙基)-1,3-丙二胺 (3,3,3-tet); N, N'-(3-氨基丙基)-1,4-丁二胺 (3,4,3-tet, 精胺); 三(氨基甲基)胺 (tren); 三(2-氨基乙基)胺 (trtn); 三(3-氨基丙基)胺 (trbn); 2,2-氨基甲基-1,3-丙二胺 (tarn); 1,2,3,4-四氨基丁烷 (tab); N, N'-(2-氨基苄基)-1,2-乙二胺; 以及 N, N'-(2-氨基苄基)-1,3-丙二胺, 但不限于此。

[0164] 五胺的实例包括: N-[N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙基]-N'-(2-氨基乙基)-1,2-乙二胺 (2,2,2,2-pent, tetren); N-[N-(3-氨基丙基)-2-氨基乙基]-N'-(3-氨基丙基)-1,2-乙二胺 (3,2,2,3-pent); N-[N-(3-氨基丙基)-3-氨基丙基]-N'-(3-氨基丙基)-1,3-丙二胺 (3,3,3,3-pent, 嗜热性五胺 (caldopentamine)); N-[N-(2-氨基苄基)-2-氨基乙基]-N'-(2-氨基丙基)-1,2-乙二胺; N-[N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙基]-N, N-(2-氨基乙基)胺 (trenen); 以及 N-[N-(2-氨基丙基)-2-氨基乙基]-N, N-(2-氨基乙基)胺 (4-Me-trenen), 但不限于此。

[0165] 六胺的实例包括: N, N'-[N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙基]-1,2-乙二胺 (2,2,2,2,2-hex, linpen); N, N'-[N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基]-1,2-乙二胺 (2,3,2,3,2-hex); N, N, N', N'-(2-氨基乙基)-1,2-乙二胺 (penten, ten); N, N, N', N'-(2-氨基乙基)-1-甲基-1,2-乙二胺 (tpn, R-5-Me-penten); N, N, N', N'-(2-氨基乙基)-1,3-丙二胺 (ttn); N, N, N', N'-(2-氨基乙基)-1,4-丁二胺 (tbn); N, N, N', N'-(2-氨基乙基)-1,3-二甲基-1,3-丙二胺 (R, R-tptn, R, S-tptn); N-(2-氨基乙基)-2,2-[N-(2-氨基乙基)氨基甲基]-1-丙胺 (sen); 以及 N-(3-氨基丙基)-2,2-[N-(3-氨基丙基)氨基甲基]-1-丙胺 (stn), 但不限于此。

[0166] 含有一个氮原子的五元杂环的实例包括: 1-吡咯啉、2-吡咯啉、3-吡咯啉、吡咯、噁唑、异噁唑、噻唑、异噻唑、氮杂磷杂茂 (azaphosphole)、苯并吡咯啉、苯并吡咯 (吡啶)、苯并噁唑、苯并异噁唑、苯并噻唑、苯并异噻唑、苯并氮杂磷杂茂、二苯并吡咯啉、二苯并吡咯 (吡啶)、二苯并噁唑、二苯并异噁唑、二苯并噻唑、二苯并异噻唑、萘并吡咯啉、萘并吡咯、萘并噁唑、萘并异噁唑、萘并噻唑、萘并异噻唑、以及萘并氮杂磷杂茂, 但不限于此。

[0167] 含有两个氮原子的五元杂环的实例包括：吡唑啉、咪唑啉、咪唑、吡唑、噁二唑、噻二唑、二氮杂磷杂茂、苯并吡唑啉、苯并咪唑啉、苯并咪唑（氮杂吡唑）、苯并吡唑（吡唑）、苯并噻二唑（苯并噻脑 (piazthiole)）、苯并噁二唑（苯并呋噻）、萘并吡唑啉、萘并咪唑啉、萘并咪唑、萘并吡唑、萘并噁二唑、以及萘并噻二唑，但不限于此。

[0168] 含有三个氮原子的五元杂环的实例包括：三唑、噁三唑、噻三唑、苯并三唑、以及萘并三唑，但不限于此。

[0169] 含有四个氮原子的五元杂环的实例包括：四唑，但不限于此。

[0170] 含有一个氮原子的六元杂环的实例包括：吡啶、甲基吡啶、二甲基吡啶、γ-三甲基吡啶、噁嗪、噻嗪、氮杂磷杂苯 (phosphorin)、喹啉、异喹啉、苯并噁嗪、苯并噻嗪、苯并氮杂磷杂苯、吡啶、菲啶、吩噻嗪（二苯并噻嗪）、二苯并噁嗪、二苯并氮杂磷杂苯、苯并喹啉（萘并吡啶）、萘并噁嗪、萘并噻嗪、以及萘并氮杂磷杂苯，但不限于此。

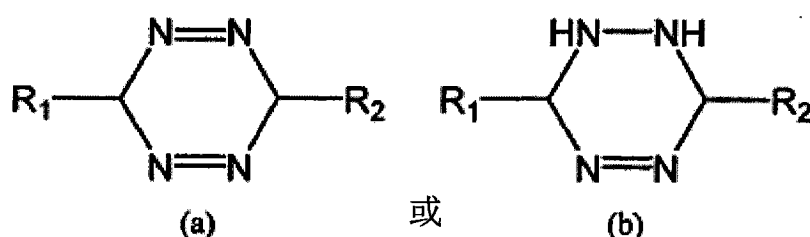
[0171] 含有两个氮原子的六元杂环的实例包括：吡嗪、哒嗪、嘧啶、噁二嗪、噻二嗪、二氮杂磷杂苯、喹噁啉（苯并吡嗪）、噌啉（苯并 [c] 哒嗪）、喹唑啉（苯并嘧啶）、酞嗪（苯并 [d] 哒嗪）、苯并噁二嗪、苯并噻二嗪、吩嗪（二苯并吡嗪）、二苯并哒嗪、萘并吡嗪、萘并哒嗪、萘并嘧啶、萘并噁二嗪、以及萘并噻二嗪，但不限于此。

[0172] 含有三个氮原子的六元杂环的实例包括：1,3,5-三嗪、1,2,3-三嗪、苯并-1,2,3-三嗪、萘并-1,2,3-三嗪、噁三嗪、噻三嗪、蜜胺、以及氰尿酸，但不限于此。

[0173] 含有四个氮原子的六元杂环的实例包括四嗪类的化合物如市面上有售的四嗪，例如：3,6-二苯基-1,2,4,5-四嗪、3,6-双(2-氯苯基)-1,2,4,5-四嗪、3,6-二-2-吡啶基-1,2,4,5-四嗪、四嗪 (clofentezine)、2,4,6-三苯基-1,2,3,4-四氢-(1,2,4,5)四嗪、3,6-二-吡啶-2-基-1,2-二氢-(1,2,4,5)四嗪、3,6-二苯基-1,2,4,5-四嗪、3,6-二丙基-1,4-二氢-(1,2,4,5)四嗪、以及六氢-1,2,4,5-四嗪-3,6-二酮。或者，可使用 Kaim(2002) 中描述的方法来合成四嗪，将其全部内容引入本文作为参考。

[0174] 本发明所述的四嗪缓蚀剂可具有下列结构 (a) 或 (b)：

[0175]



[0176] 其中，R1 和 R2 可为羟基、卤素、烷氧基、酰氧基、烷基、烯基、芳基、烷基芳基、芳基烷基、烯基芳基、芳基烯基、亚烷基、亚烯基、亚芳基、烷基亚芳基、芳基亚烷基、烯基亚芳基、芳基亚烯基、醚、硫醇、硫化物、醇的硫类似物或醚的硫类似物、苯或其衍生物、胺、膦、胺的磷类似物、醛、酮、羧酸及羧酸衍生物。

[0177] 在一个实施方式中，所述四嗪缓蚀剂为 3,6-二-2-吡啶基-1,2,4,5-四嗪 (DPTZ)。

[0178] 缓蚀剂例如四嗪和二氨基苯甲酸可螯合锆前体。因此，如果将四嗪或二氨基苯甲酸掺入所述溶胶凝胶，则不需要包含额外的螯合剂，因为四嗪或二氨基苯甲酸会同时起到锆前体螯合剂和缓蚀剂的作用。

[0179] 添加剂

[0180] 可将一种或多种添加剂掺入所述溶胶凝胶。所述添加剂会将功能给予所述溶胶凝胶涂层。添加剂的实例包括：

[0181] 抗微生物添加剂，例如纳米金属，如纳米银、纳米铜、纳米锌及其混合物；

[0182] 耐划伤添加剂，例如可加入沸石（多微孔铝硅酸盐矿物质）以增强所述涂层的耐划伤硬度性质。在某些情况下，所述沸石可含有金属离子，并可因此认为具有抗微生物的作用。一系列抗微生物的沸石已经以 AgION 的商品名称进行商业供应；

[0183] 防水添加剂，例如降低所述涂层的表面能从而防止水进入的氟代添加剂。适当的氟代添加剂包括含有硅烷化学物质的添加剂，例如 Dynasylan® F 8815、Dynasylan® F 8261 以及 Dynasylan® F 8061-E；

[0184] 染料，包括 pH 指示剂，其将可视性质给予所述溶胶-凝胶涂层，举例来说，可向所述基础溶胶-凝胶组合中加入甲酚红以产生深红色，还使用长时间（大于至少 1h）浸于不同 pH 的溶液中时使得所述涂层变色的 pH 指示剂；

[0185] 无机粘土，可将其掺入以给予所述溶胶-凝胶涂层增强的耐划伤性质。举例来说，可加入膨润土以增强所述涂层的耐划伤性质，并使得所述溶胶-凝胶涂层产生亚光表面 (matt finish)，而非亮光表面 (gloss finish)。另外，所述无机粘土还可用作触变胶 (thixotrope)（在恒定的剪切/搅拌速度下，随时间降低溶液的粘度），从而改变所述溶胶-凝胶的粘度；

[0186] 有机低聚物，可将其掺入所述溶胶-凝胶以增强最终的溶胶-凝胶涂层的柔韧性。这会降低所述涂层的硬度，但会使得在所述涂层的无机化学物质水平过高时有时出现的脆性 (brittleness) 得以改善；

[0187] 包含交联化学物质会降低所述涂层的多孔性，并增强结构强度。交联化学物质的实例包括双硅烷、二氨基烷烃、二异氰酸盐/酯、二乙烯基苯、丙烯酸类、酰胺和聚酰胺、氮丙啶、苯代三聚氰胺、碳化二亚胺树脂、甘脲、异氰酸盐/酯、三聚氰胺、多元醇、硅基化合物、脲醛、氨基甲酸酯和聚氨酯；并且

[0188] 也可包括通常用于涂层特别是酸催化涂层的其他添加剂、以及用于抗微生物组合物的其他添加剂。这类添加剂代表性的实例包括润湿剂、消泡剂、防流挂剂 (anti-sag agent)、色素、光泽控制剂 (sheen controller)、增塑剂（例如 DINP（邻苯二甲酸二异壬酯）等）、稳定剂、醇（例如丁醇、异丁醇、乙醇等）、硅酮流平剂 (silicone flow agent)、其他流平剂、聚硅氧烷、聚醚、二氧化硅、聚乙烯蜡、聚丙烯蜡等，但不限于此。

[0189] 溶胶-凝胶

[0190] 作为涂覆金属基板的方法，硅烷溶胶-凝胶方法受到了相当多的关注，这是由于天然羟基单层的存在使得硅烷薄膜与其结合从而形成强的共价键。所述薄膜性质可被改变，从而使水的进入最小化并因此对所述金属进行保护。这些涂层致密且呈化学惰性，具有良好的屏蔽性质和高的力学强度。通过改变所述硅烷前体的有机取代基（具有化学功能性，例如氨基、环氧基、乙烯基和烯丙基）(Voevodin 等人, 2001)，可设计各种各样的溶胶-凝胶涂层。

[0191] 可根据所需要的最终薄膜性质改变所述有机硅烷前体。对于那些对薄膜柔韧性有要求的应用，通过改变最初的前体混合物可增加有机组分。

[0192] 所述溶胶-凝胶可为经水解的有机硅烷前体与经缓蚀剂螯合的锆前体且任选含有光引发剂。所述有机硅烷前体可选自多种多样的市售来源,但优选用于超级交联(superior crosslinking)的MAPTMS。所述锆前体优选异丙醇锆(IV),该异丙醇锆(IV)经螯合从而可与所述硅烷前体混合。所述螯合剂可为MAAH、IBA或乙酸。或者,所述螯合剂可为缓蚀剂,例如DPTZ或 β -二酮或羧基修饰的唑类(例如三唑或四唑)。所述光引发剂可在含有乙烯基键的硅烷的存在下使用,例如通过将有机硅烷进行丙烯酰基官能团化或甲基丙烯酰基官能团化而具有的乙烯基键。

[0193] 所述有机硅烷前体可与酸催化剂结合,所述酸催化剂可为有机酸(例如乙酸)或无机酸(例如硝酸)。所述溶胶-凝胶还可包含水,以将所述有机硅烷/催化剂/有机金属前体/缓蚀剂的混合物水解。

[0194] 在完全水解的混合物中,锆区域(zirconium domains)或锆纳米颗粒通常形成大约1-60nm大小的尺寸。

[0195] 缓蚀剂的掺入

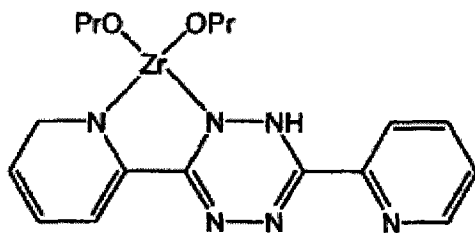
[0196] 在腐蚀性环境中,缓蚀剂得以浸出并具有活性。可对含有缓蚀剂的化合物进行配制,从而使得除速释的缓蚀剂来源之外或者取代这一速释的缓蚀剂来源,存在持续释放的缓蚀剂来源。所述持续释放的缓蚀剂来源可被认为是缓蚀剂的贮存器,使得缓蚀剂在需要时得以持续释放。

[0197] 缓蚀剂的掺入有两种途径。第一种方法包括:以约0.1-10%(例如0.1-1%)的重量/体积百分比(以所述薄膜的最终干重为基准),将所述缓蚀剂加入至所述溶胶-凝胶溶液。通过所述溶液的混合对分散作用进行控制。

[0198] 用于掺入缓蚀剂的另一途径是将所述缓蚀剂用作所述有机金属前体的螯合剂。

[0199] 四嗪具有充当锆前体螯合剂的潜力。氮的可利用性及其各个用于供体目的的孤电子对,使得这些芳香物质种类成为理想的螯合剂。将摩尔比维持在等摩尔浓度,以避免沉淀的问题。四嗪-锆复合物的结构如下:

[0200]



[0201] 由于所述缓蚀剂将会结合至所述锆纳米颗粒,所以通过将所述缓蚀剂作为螯合剂掺入,以纳米颗粒的尺度完成所述缓蚀剂的分散。所述锆-四嗪纳米颗粒在腐蚀活动的存在下释放所述四嗪螯合剂,借此实现所述溶胶-凝胶涂层的自愈合性质。这一活动在富铜的铝合金上通过氧还原反应(ORR)发生于铜金属间部位。四嗪对于铜的化学亲和力确保所述ORR通过缓蚀剂吸附得以还原,并因此降低了腐蚀速率。参考图1,其中缓蚀剂(I)已经作为螯合剂掺入,所述缓蚀剂与锆直接接触。因此,在腐蚀期间,当pH水平提高时,锆发生反应形成氢氧化物,从而释放出所述缓蚀剂,以保护所述有机硅烷薄膜不发生降解。然后,所述缓蚀剂迁移至腐蚀部位(化学活性更高的区域),并与所述金属基板不可逆地结合,从而抑制腐蚀反应。

[0202] 捕获式 (trapped) 缓蚀剂可被认为是自愈合剂,并能以纳米微囊的形式贮存,锚定于所述有机硅烷溶胶-凝胶的骨架结构。用于通过螯合作用掺入溶胶凝胶的适合的缓蚀剂类物质包括:例如四嗪以及可用 β -二酮或羧基配位体修饰的三唑。

[0203] 氨基缓蚀剂对于防护性涂层而言是通用的选择,这是由于它具有与腐蚀性的氯离子结合的能力。在金属表面上氯离子加速腐蚀过程,氨基缓蚀剂防止氯离子到达金属表面。

[0204] 所述缓蚀剂将会被环境触发的刺激激活,从而引发自愈合的过程(例如电化学事件的抑制)。

[0205] 通过下列非限制性实施例进一步对本发明进行说明。

[0206] 实施例

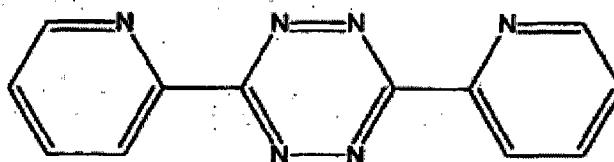
[0207] 原料:

[0208] 化学品

[0209] 从 SigmaAldrich 购买 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、丙醇锆 (70wt% 的 1-丙醇溶液)、乙醇、硝酸 (70%)、氯化钠、硫酸铵、二吡啶基四嗪 (DPTZ)、1,2,4-三唑以及苯并三唑,收到购买的产品后直接使用。

[0210] DPTZ 的分子式如下所示:

[0211]



[0212] 从 Chemetall (UK) 购买 Oakite 61B。

[0213] 金属:

[0214] 本发明的抗腐蚀涂层可应用于许多不同种类的金属或合金,举例来说,适合的金属可选自包括下列物质的组:铸铁、钢、铝、铝合金、锌、锌合金、镁、镁合金、铜、铜合金、锡、锡合金、镍合金、钛以及钛合金。

[0215] 本发明的抗腐蚀涂层还可适合与下述金属的合金共同使用:钴、镓、锆、银和铟。

[0216] 在一个实施方式中,本发明的涂层特别适合于含有铜的合金,例如含有直至 5% (w/w) 铜的铝合金。举例来说,用于航空航天工业的铝合金列于下面的表 A 中。

[0217] 表 A:用于航空航天工业的铝合金的名义成分

合金	Cu	Mg	Zn	Si	Mn	Cr
Al 356	-	0.35	-	7.0	-	-
[0218] Al 2024-T3	4.4	1.5	-	-	0.6	-
Al 3003	0.12	-	-	-	1.2	-
Al 6061-T6	0.3	1.0	-	0.6	-	0.2
Al 7075-T6	1.6	2.5	5.6	-	-	0.23

[0219] 在下述具体的实施例中,使用航空航天等级的 AA2024-T3 铝板 (0.8mm 厚)。这些铝板来自于工业合作伙伴,被切割为 150mm×100mm 的板条。

[0220] 塑料瓶:

[0221] 从 AGB Scientific, Ireland 购买 LDPE 塑料瓶 (28mL 容积)。

[0222] 形成溶胶-凝胶

[0223] 如果使用多于一种有机硅烷,则在水解之前可将所述有机硅烷进行混合。将所述

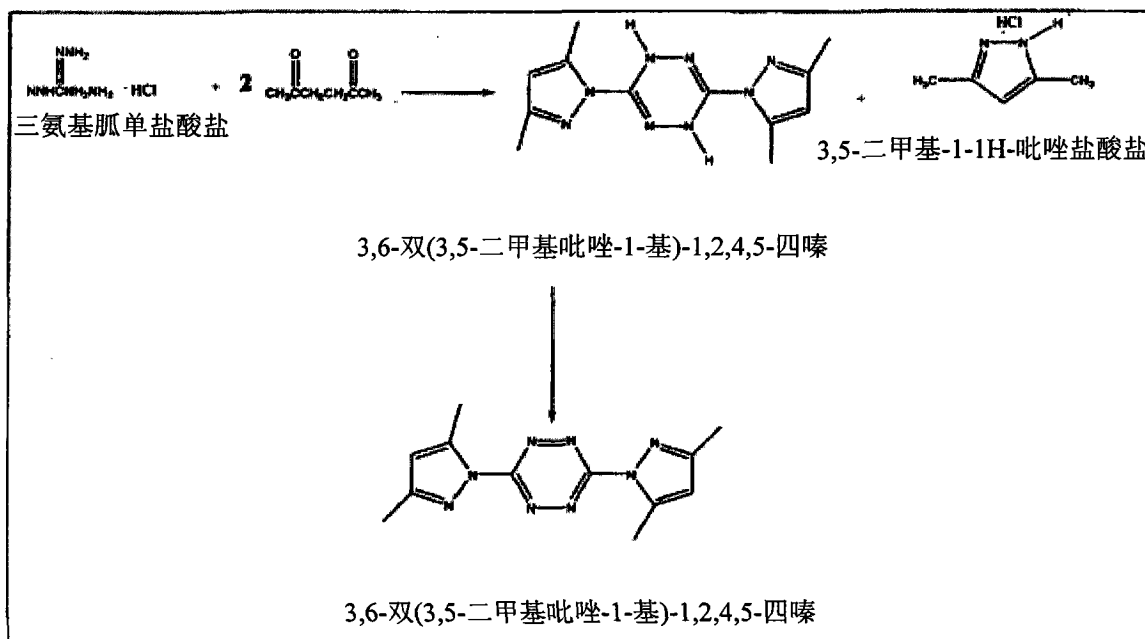
有机硅烷用弱酸溶液水解,所述弱酸溶液由弱有机酸(例如乙酸)或硝酸组成。所述酸与前体的摩尔比范围通常为 1 : 10 至 1 : 100。使所述溶液形成混合物,然后与锆溶液结合并混合,接下来通过加水将所述溶液中和来完成反应。

[0224] 实施例 1——二取代四嗪的合成

[0225] 1.1 3,6-双(3,5-二甲基吡唑-1-基)-1,2,4,5-四嗪(dmptz)的合成

[0226] 根据下列流程图,使用已公开的三步过程(Codburn 等人,1991)进行所述合成:

[0227]



[0228] 1.1.1 三氨基胍单盐酸盐的合成

[0229] 将一水合肼在搅拌下缓慢加入盐酸胍(19.1g, 0.020mol)的1,4-二氧六环溶液(100ml)。将所得混合物加热回流2h。然后将所得溶液冷却至室温,通过布氏(Buchner)过滤收集产物,并用1,4-二氧六环洗涤,然后在空气中干燥。所形成的产物为三氨基胍。

[0230] 1.1.2 3,6-双(3,5-二甲基吡唑-1-基)-1,2-二氢-1,2,4,5-四嗪的合成

[0231] 向在冰浴中冷却的三氨基胍单盐酸盐(21.09g, 0.15mol)水溶液(150ml)中缓慢加入2,4-戊二酮(30.0g, 0.30mol)。将所得混合物加热回流4h。在实验期间,从溶液中沉淀析出黄色固体。

[0232] 将所得溶液冷却,通过过滤收集产物,将所得产物用水洗涤并干燥,产生3,6-双(3,5-二甲基吡唑-1-基)-1,2-二氢-1,2,4,5-四嗪的黄色粉末。

[0233] 1.1.3 氧化为 3,6-双(3,5-二甲基吡唑-1-基)-1,2,4,5-四嗪

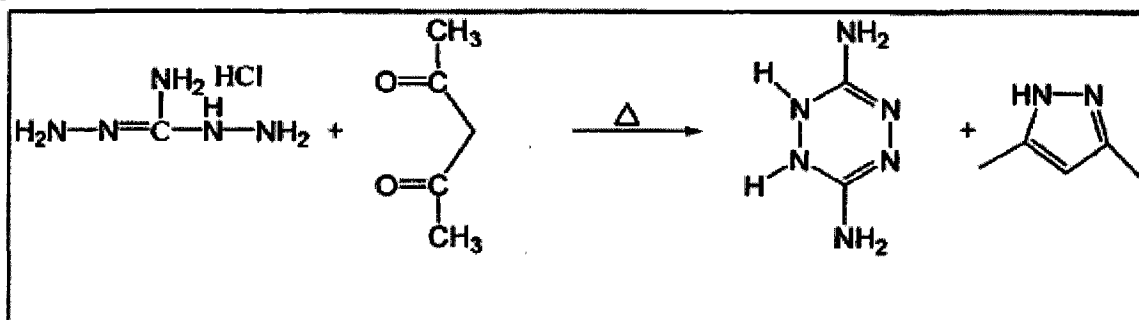
[0234] 通过将3,6-双(3,5-二甲基吡唑-1-基)-1,2-二氢-1,2,4,5-四嗪用NO和NO₂气体的混合物氧化,制备3,6-双(3,5-二甲基吡唑-1-基)-1,2,4,5-四嗪。通过在反应容器(三口圆底烧瓶)中将浓硝酸缓慢加入到铁屑上,产生NO/NO₂气体。将通过一系列管和气体分离器的NO/NO₂气体混合物,用慢速稳恒流的氩气鼓泡到3,6-双(3,5-二甲基吡唑-1-基)-1,2-二氢-1,2,4,5-四嗪(13.2g)的1-甲基-2-吡咯烷酮溶液(100ml)中1h。发生氧化时,反应混合物变为深红色。向所得混合物中加入冰水(200ml),通过过滤收集从溶液中沉淀析出的红色固体,并用水洗涤。将最终的半透明红色产物从乙腈中结晶并

真空干燥。

[0235] 1.2 3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪 (datz) 的合成

[0236] 对于以相当高的产率制备 3,6-二氨基-四嗪,有两种已经公开的方法。所述技术之一使用高压合成步骤,需要昂贵的专用高压容器 (Codburn 等人,1991)。我们使用更为简易的第二种方法 (Codburn 和 Ott,1991),其基于 1,3-二氨基胍单盐酸盐和 2,4-戊二酮的反应根据下列流程图进行:

[0237]



[0238] 1.2.1 3,6-二氨基-1,2-二氢-1,2,4,5-四嗪单盐酸盐的合成

[0239] 向 1,3-二氨基胍单盐酸盐 (25.6g, 0.2mol) 的 2-丙醇溶液 (50ml) 中缓慢加入 2,4-戊二酮 (20g, 0.2mol)。将所得混合物在室温下搅拌 24h。然后将所得混合物加热回流 8h。通过布氏过滤收集在室温下沉淀的产物,并用 2-丙醇 (10ml) 洗涤三次。将所得产物用丙醇 (30ml) 和水 (5ml) 的混合物在 -10℃ 进行重结晶。通过过滤收集 3,6-二氨基-1,2-二氢-1,2,4,5-四嗪单盐酸盐的结晶并进行干燥。

[0240] 1.2.2 3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪 (datz) 的合成

[0241] 在室温下,向搅拌中的 3,6-二氨基-1,2-二氢-1,2,4,5-四嗪单盐酸盐 (15g, 0.1mol) 的水溶液 (500ml) 中缓慢加入四水合过硼酸钠 (16g, 0.1mol)。随着过硼酸钠的溶解,溶液颜色由粉红色变为暗红色。将所得混合物在室温下搅拌 2h,然后冷却至 0℃。通过布氏过滤收集所得沉淀,用冰水 (20ml) 洗涤三次,然后在减压下干燥,产生 3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪的纯产物 (8.96g, 80% 产率)。

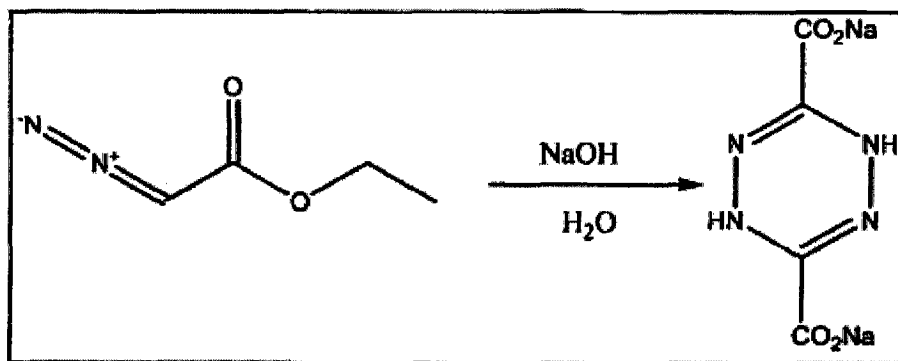
[0242] 1.3 3,6-二羧基-1,2,4,5-四嗪 (dctz) 的合成

[0243] 使用改进的已公开的步骤 (www.orgsyn.org, 搜索关键词:tetrazine) 进行 3,6-二羧基-1,2,4,5-四嗪的合成。

[0244] 1.3.1 二氢-1,2,4,5-四嗪-3,6-羧酸二钠的合成

[0245] 将氢氧化钠 (16g, 0.4mol) 溶解于水 (25ml),并将所得混合物加热至 70℃。在 2h 的时间段内,缓慢加入重氮乙酸乙酯 (10g, 0.88mol),确保所述混合物的温度保持在 70℃ ± 10℃ 的范围内。

[0246]



[0247] 然后将所述混合物放置搅拌直至达到室温。将乙醇 (100ml) 加入烧瓶并混合, 使其静置, 滗去上层液体。将这一洗涤过程再重复三次。通过布氏过滤收集褐色沉淀, 并用乙醇 (10ml) 洗涤两次, 用乙醚 (20ml) 洗涤三次。

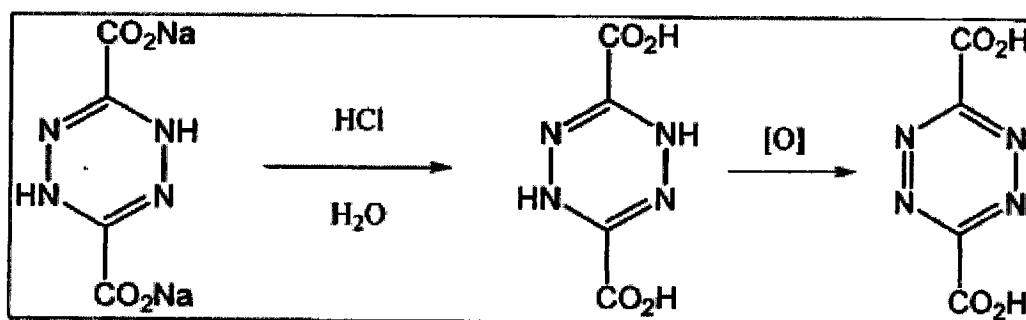
[0248] 1.3.2 二氢 -1,2,4,5- 四嗪 -3,6- 羧酸的合成

[0249] 将二氢 -1,2,4,5- 四嗪 -3,6- 羧酸二钠 (8.0g, 37mmol) 在反应容器 (50ml 圆底烧瓶) 中溶解于冰 (10g) 和水 (5ml) 的混合物, 并用盐 / 冰浴冷却至 -10°C 。将所得混合物迅速搅拌, 并在 1h 的时间段内滴加 HCl (8ml, 34% 浓度)。然后将所得混合物用无水乙醚 (20ml) 洗涤三次, 每次滗去乙醚层。然后通过布氏过滤收集黄色产物, 再次用乙醚 (10ml) 洗涤并在真空下进行干燥, 产生二氢 -1,2,4,5- 四嗪 -3,6- 羧酸。

[0250] 1.3.3 3,6- 二羧基 -1,2,4,5- 四嗪的合成

[0251] 将二氢 -1,2,4,5- 四嗪 -3,6- 羧酸 (7.2g, $3.5 \times 10^{-2}\text{mol}$) 溶解于乙腈 (20ml), 并用 NO 和 NO_2 氧化。如上述 dmptz 的合成中所述的方式生成 NO/ NO_2 气体。将所述 NO/ NO_2 气体缓慢鼓泡通过所述乙腈溶液 2h。所述反应混合物的颜色变为深红色。通过布氏过滤收集红色沉淀并在空气中干燥, 产生 3,6- 二羧基 -1,2,4,5- 四嗪:

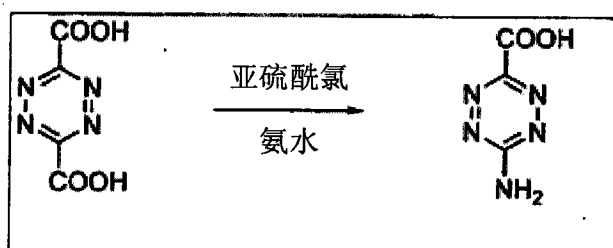
[0252]



[0253] 1.4 3-氨基 -1,2,4,5- 四嗪 -6- 羧酸的合成

[0254] 所述二步过程使用 DCTZ 进行:

[0255]



[0256] 1.4.1 步骤 1:使用(新蒸馏的)亚硫酰氯制备酰氯:



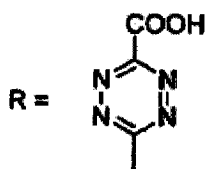
[0258] 将 DCTZ (1g) 与新蒸馏的亚硫酰氯 (过量, 5ml) 在无水环境中回流 30 分钟。然后, 通过蒸馏除去过量的亚硫酰氯, 将含有酰氯的剩余溶液立即在步骤 2 中进行反应。

[0259] 1.4.2 步骤 2:将 $R-COCl$ 转化为 $R-CONH_2$



[0261] 其中:

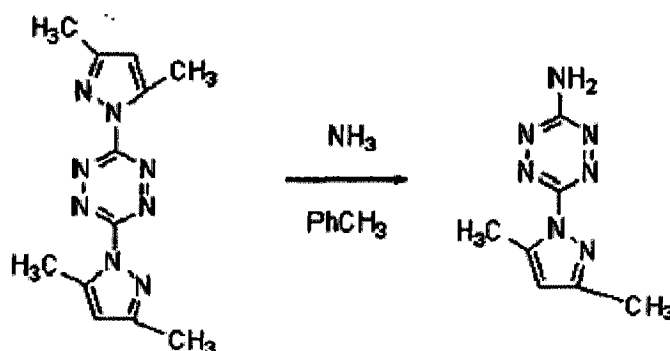
[0262]



[0263] 在恒速搅拌下,在室温下向所述酰氯溶液中加入浓氨水(过量)。然后收集产物 3-氨基-1,2,4,5-四嗪-6-羧酸并进行洗涤。

[0264] 1.5 3-氨基-(3,5-二甲基吡唑-1-基)-1,2,4,5-四嗪的合成

[0265]



[0266] 将 3,6-双(3,5-二甲基吡唑-1-基)-1,2,4,5-四嗪 (0.500g, 1.85mmol) 在甲苯 (10ml) 中形成的浆液置于 250ml 两口圆底烧瓶中搅拌。通过将氨气鼓泡通过所述反应混合物对其进行处理。1.5h 后,通过过滤收集红色固体,用甲苯洗涤,干燥得到产物。

[0267] 实施例 2——配制含有配位体作为螯合剂的溶胶凝胶

[0268] 在本实施例中,用甲基丙烯酸 (MAAH) 作为所述螯合剂。

[0269] 参见图 2 的流程图:

[0270] 有机硅烷的水解 (A)

[0271] 通过用 0.01M 的 HNO_3 水溶液以 1 : 0.75 的体积比 (低于这一比例时,在第二次水解期间发生锆类物质的沉淀) 水解 MAPTMS,来进行有机硅烷的水解。由于 MAPTMS 和水不相混溶,所述水解以非均相的方式进行。搅拌 20 分钟后,所产生的甲醇足以使得溶液中存在的所有物质混溶。

[0272] 锆的整合 (B)

[0273] 为了控制水解缩合反应,通常将强络合配位体用于不含硅酸盐的金属醇盐前体 (Livage 和 Sanchez, 1992)。在这些强络合配位体之中,MAAH 可通过两个氧原子共价键合至锆原子,第三个键在两个 C-O 间共用,以满足碳的化合价。以 1 : 1 的摩尔比向 $Zr(OPr)_4$ 中滴加 MAAH。MAAH 与 $Zr(OPr)_4$ 试剂反应形成修饰的醇锆 $Zr(OPr)_{4-2x}(MAA)_x$, 其中 MAA 为 MAAH

的去质子化形式。

[0274] 由于在制备中使用等摩尔比例的醇盐和 MAAH, 所以最有可能得到的复合物是 $\text{Zr}(\text{OPr})_2\text{MAA}$ 。

[0275] 有机硅烷和锆的结合 (C)

[0276] 45 分钟后, 将部分水解的 MAPTMS 缓慢加入至所述锆酸酯复合物 (zirconate complex)。这一混合物的特征在于温度升高, 证明形成了不可逆的化学键。

[0277] 最终水解

[0278] 2 分钟后, 向这一混合物中加入水 (pH 7), $\text{MAPTMS} : \text{MAAH} : \text{Zr}(\text{OPr})_4 : \text{H}_2\text{O}$ 的最终摩尔比为 2.5 : 1 : 1 : 5。在约 45 分钟的最终水解时间后, 该第二次水解产生了稳定均一的溶胶。在这一阶段, 加入所述缓蚀剂 (DPTZ, 1, 2, 4-三唑和苯并三唑), 以产生最终缓蚀剂浓度直至 0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5% (与所述最终薄膜的重量/重量百分比)。然后将所产生的溶胶再搅拌 1h, 接下来沉积在铝板上。

[0279] 实施例 3——配制含有所述缓蚀剂作为螯合剂的溶胶凝胶

[0280] 在本实施例中, 用 DPTZ 作为螯合剂。

[0281] 参见图 3:

[0282] 有机硅烷水解 (A)

[0283] 用 0.01M 的 HNO_3 水溶液以 1 : 0.75 的体积比水解 MAPTMS, 来进行有机硅烷的水解。由于 MAPTMS 和水不相混溶, 所述水解以非均相的方式进行。搅拌 20 分钟后, 所产生的甲醇足以使得溶液中存在的所有物质混溶。

[0284] 锆的螯合 (B)

[0285] 以 1 : 1 的摩尔比向 $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ 中滴加 DPTZ (溶于 EtOH)。

[0286] 有机硅烷和锆的结合 (C)

[0287] 约 45 分钟后 (使用上述浓度), 将部分水解的 MAPTMS 缓慢加入至所述锆酸酯复合物。这一混合物的特征在于温度升高, 证明形成了不可逆的化学键。

[0288] 最终水解

[0289] 2 分钟后 (使用上述浓度), 向这一混合物中加入水 (pH 7), $\text{MAPTMS} : \text{DPTZ} : \text{Zr}(\text{OPr})_4 : \text{H}_2\text{O}$ 的最终摩尔比为 2.5 : 1 : 1 : 5。在约 45 分钟后, 该第二次水解产生了稳定均一的溶胶。然后将溶胶搅拌 1h, 接下来沉积在铝板上。

[0290] 实施例 4——形成含有有机螯合剂的溶胶凝胶

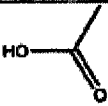
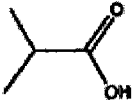
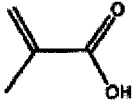
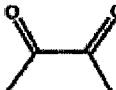
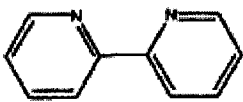
[0291] 本实施例的目的是研究在用于螯合所述锆前体的配位体发生变化时, AA 2024-T3 铝合金上的混合溶胶-凝胶涂层的性能。将正丙醇锆用三种羧酸 (甲基丙烯酸、乙酸和异丁酸)、 β -二酮 (AcAc) 和联吡啶螯合, 从而在基于甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (MAPTMS) 的硅烷基质内形成纳米颗粒。在用作涂层后, 使用傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱、差示扫描量热法 (DSC) 和动态光散射 (DLS) 研究所述配位体对物理性质的影响。使用动电位扫描 (PDS) 和电化学阻抗谱 (ELS) 研究所述涂层的电化学行为。使用中性盐喷雾试验对长期性能进行评价。

[0292] 所得结果表明, 配位体对于混合涂层性能的作用是非常显著的, 特别是在铝合金依赖防护层进行长期使用的恶劣环境中。

[0293] 混合溶胶的合成

[0294] 根据图 4 中的实验示意图制备所述溶胶。用 0.01N 的 HCl 将所述硅烷前体甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (MAPTMS) (Sigma Aldrich, Irl, 分析 ~ 99%) 预水解 45 分钟 (溶液 A)。同时,用五种配位体 (表 1, 见下文) 之一以 1 : 1 的摩尔比将正丙醇锆 (IV) (TPOZ) (Sigma Aldrich, Ireland, 分析 ~ 70% 的丙醇溶液) 螯合 45 分钟 (溶液 B) 从而形成锆复合物。全部配位体 (乙酸、异丁酸、甲基丙烯酸、乙酰丙酮和 2,2'-联吡啶) 均购自 Sigma Alrich (Ireland), 并且不作进一步改变即行使用。在 10 分钟的时间段内, 将溶液 A 缓慢加入至溶液 B 中。A 与 B 混合的特征为放热反应, 表明发生的是所述锆前体上剩余丙氧基键的水解, 而非物理分散作用。再过 45 分钟后, 向这一混合物中加入水 (pH 7), 从而产生最终的摩尔比为 2.5 : 1 : 1 : 5 (MAPTMS : 配位体 : TPOZ : H₂O), 正如此前所使用的摩尔比 (Oubaha 等人, 2005)。出于说明的目的, 最终的溶胶 - 凝胶涂层材料将会简记为 Si/Zr/ 配位体 (例如 Si/Zr/AcOH)。

[0295] 表 1——用于螯合 TPOZ 的配位体

名称	配位体	
	缩写	结构
乙酸	AcOH	
异丁酸	IBA	
[0296] 甲基丙烯酸	MAAH	
乙酰丙酮	AcAc	
2,2'-联吡啶	Bipy	

[0297] 溶胶 - 凝胶涂层的制备

[0298] AA2024-T3 铝板 (150mm×100mm) 来自于 Amari Irl, Clondalkin。将所述铝板用异丙醇除去油脂, 通过在 60°C 浸入 Oakite 61 B® (Chemetall, UK) 1 分钟进行碱洗, 然后在温的去离子水中洗涤。通过在 10% 硝酸 (Sigma, Ireland) 中洗涤, 除去任何污物, 然后在去离子水中洗涤。用 0.45 μm 注射器式过滤器将所述溶胶过滤, 再以高达 1000rpm 通过旋涂施用在 AA 2024-T3 合金上, 然后在 100°C 固化 12h。通过使用 Elcometer® 无损镀层厚度测量仪进行测定, 全部溶胶 - 凝胶涂层的最终厚度为 3.5 μm (±0.5 μm)。所有面层 (finishes) 在 24h 内均指触干燥, 具有亮光表面。

[0299] 测定

[0300] 用包含频率分析器和恒电位仪的 Solartron SI 1287/1855B 系统得到电化学数据。用外露面积 0.78cm² 的电化学电池 (PAR K0235 Flat Cell) 在充气的 Harrison 溶液

(3.5wt% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 0.5wt% NaCl) 中进行动电位扫描,其中所述经涂覆的金属起工作电极的作用,用银/氯化银 (Ag/AgCl) 电极作为参比电极,用铂网作为对电极。在室温下,在 -0.4V 至 +0.5V 的区域对 E_{oc} 进行全部扫描,扫描速率 20mV/sec ($20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$)。

[0301] 使用电化学电池得到电化学阻抗数据,所述电化学电池通过下述方法制备:将聚丙烯样品瓶 (2.5cm 直径) 从底部切下 10mm,然后用 2K 环氧粘合剂 (Araldite, Radionics(Ireland)) 固定在所述溶胶-凝胶涂覆的铝基板上。用稀 Harrison 溶液 (0.3wt% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 0.05wt% NaCl) 作为电解质。全部测定在开路电位 (OCP, E_{oc}) 下进行,施加 10mV 的正弦扰动,频率范围为 1×10^6 至 $1 \times 10^{-2}\text{Hz}$ (每数量级 10 个点)。

[0302] 用于差示扫描量热法 (DSC) 的样品通过下述方法制备:向铝样品盘中滴入 10 μl 所述溶胶,然后在烘箱中于 100°C 固化 1h。使用 Rheometric Scientific DSC QC 仪器,在空气气氛下以 10°C / 分钟的加热速率在 50°C 和 400°C 之间进行 DSC 测定。

[0303] 使用动态光散射 (DLS) 技术,用 Malvern Nano-ZS 仪器测定溶胶-凝胶颗粒尺寸。

[0304] 通过傅里叶变换红外光谱学 (FTIR, Perkin Elmer GX) 对所述锆复合物中的化学键进行表征。将溶液 B 在 100°C 干燥 12h。然后将所得干粉与 KBr 小粒共同压碎形成圆片,以透射模式进行分析。

[0305] 根据 ASTM B117 规范,通过将划伤的样品在由 5wt% 的 NaCl 水溶液产生的盐雾气氛中于 $35(\pm 1)^\circ\text{C}$ 暴露 168h,对所述经涂覆的 AA2024-T3 合金的耐腐蚀性进行评价。将全部铝板的边缘和背面用双组分 (two pack) 环氧涂层进行保护,所述环氧涂层使用 Desmophen A365 和 DesmodureN75 (BayerAG, Germany) 制备。侧面也用绝缘胶带粘上。

[0306] FTIR 结果

[0307] 对于鉴定羧酸根配位体在金属羧酸盐中的配位模式,FTIR 光谱学是一种强大的表征技术 (Chatry 等人,1994)。为鉴定所述配位体对与锆原子配位性质的作用,合成 5 种复合物,并在 $1300\text{--}1800\text{cm}^{-1}$ 的光谱范围内记录各自的红外光谱,结果如下表 2 所述。通常对羧基进行鉴定的振动带,其区域是公知的 (Perrin 等人,2003)。在这一光谱窗口内,TP0Z 显示了 6 个因所述丙氧基 (propoxide group) 中所含的脂肪族 CH 基团伸缩振动形成的吸收谱带,以 1350 、 1360 、 1380 、 1440 、 1460 和 1470cm^{-1} 为中心 (Heobbel 等人,1997)。涉及 Zr-OPr 基团的吸收振动主要位于 $800\text{--}1300\text{cm}^{-1}$ 的范围 (Rubio 等人,1998),并且未显示出任何超过 1500cm^{-1} 的吸收。在 $1300\text{--}1800\text{cm}^{-1}$ 的光谱范围内,整合的 TP0Z 显示出数个所述锆纳米颗粒的基本振动所固有的吸收谱带 (Oubaha 等人,2005)。

[0308] 表 2——在 $1300\text{--}1800\text{cm}^{-1}$ 区域中整合的锆前体 FTIR 峰的指定

配位体	波数 (cm^{-1})	推断结果
AcOH	1548	$\nu_{\text{as}} \text{COO}^-$
	1446	$\nu_{\text{s}} \text{COO}^-$
IBA	1542	$\nu_{\text{as}} \text{COO}^-$
	1477	$\nu_{\text{s}} \text{COO}^-$
	1430	δCH_3
MAAH	1770	$\text{C}=\text{O}$
	1550	$\nu_{\text{as}} \text{COO}^-$
	1448	$\nu_{\text{s}} \text{COO}^-$
AcAc	1598	$\gamma \text{C}=\text{O}$ (键合的 AcAc-烯醇式)
	1523	$\nu \text{C}=\text{C}$ (键合的 AcAc-烯醇式)
	1373	$\delta \text{Zr}-\text{O}$
Bipy	1565	$\text{Zr}-\text{N}$
	1315	$\text{C}-\text{N}$

[0310] 用羧酸配位体 (MAAH、IBA 和 AcOH) 合成的 Zr/ 配位体复合物在 $1500\text{--}1700\text{cm}^{-1}$ 区域有两个峰, 显然分别可归属于所述羧基 (COO^-) 的对称 (ν_{s}) 伸缩振动和不对称 (ν_{as}) 伸缩振动 (Weihua 等人, 2003)。具有在 75cm^{-1} 和 125cm^{-1} 之间的典型 $\Delta \nu (\text{COO}^-)$, 全部复合物可被认为是双齿螯合物。

[0311] 对于用 AcAc 合成的 Zr/ 配位体复合物, 在 1598cm^{-1} 和 1523cm^{-1} 观察到两个谱带, 这可归于在所述酮的酮-烯醇式占优势的情况下羰基键和乙烯基键的形成:

[0312]



[0313] 在这一构型中, 不饱和的乙烯基团起到助色团的作用, 通过中介效应 (mesomeric effect) 引起羰基的红移。用 AcAc 合成的复合物有可能以两种不同的构型存在, 这是由于在所述脂肪链中在酮和醇官能之间存在亚甲基桥, 能够为所述分子赋予更高的柔性, 促进所述分子与两个不同的锆原子结合, 从而增加了所述颗粒的尺寸。

[0314] 用 Bipy 作为螯合剂合成的复合物显示出, 与 Bipy 吸收相关的主要吸收谱带 (1414 、 1451 、 1457 和 1578cm^{-1}) 消失, 而以 1565cm^{-1} 为中心出现宽谱带 (测定约 320cm^{-1})。从根本上讲, Bipy 只能通过配位键与 TP0Z 反应, 所述配位键涉及氮原子以及所述锆原子的空 d 轨道。与 AcAc 类似, Bipy 潜在地具有双齿, 并能够以反式与两个不同的锆原子潜在地进行反应, 从而潜在地形成不同尺寸的低聚物。然而, 同时通过所述芳香结构的电子吸引 (中介效应) 和空间位阻, Bipy 可引起所形成的低聚物立体构型的扭曲。这两种现象都可用于分子色散 (molecular dispersion), 其结果是观察到金属-配位体振动的基本吸收的展宽。

[0315] 由 IR 光谱的分析可得出两个结论。首先, 在本研究中清楚地证明了含有有机配位体的锆复合物的形成。其次, 所述有机配位体的特性会影响所述锆颗粒的尺寸。实际上, 似

乎羧酸趋向于形成只含有一个锆原子的复合物,而 AcAc 和 Bipy 具有以不同的缩合度形成低聚物的能力。

[0316] 热稳定性

[0317] 虽然典型涂层的工作温度可能会低于 250℃,但还是在固化的溶胶-凝胶材料上于 25℃和 400℃之间进行 DSC 分析。所得结果表明,配位体的选择对于每种材料的玻璃化转变温度 (T_g) 具有深刻的作用(下表 3 和图 5)。两种截然不同的转变可归因于所述锆纳米颗粒和硅烷网络。发现用 MAAH 和 AcOH 形成的锆纳米颗粒显示出更高的 T_g ,而用 Bipy 形成的锆纳米颗粒显示出最低的 T_g 。这突显出所述配位体螯合能力的差异(直至 80℃),并且与所述金属配位体电荷转移稳定性有关。所述硅烷网络在 T_g 处的变化更小,在 300-320℃区域则保持一致。因此,推断所述酸螯合复合物的热稳定性优于所述弱碱性键合配位体的热稳定性是合理的。

[0318] 表 3——有机硅烷涂层的物理数据

	锆螯合物	$T_g(\text{Zr})$	$T_g(\text{Si})$	颗粒尺寸 (nm)
	不含锆	-	240	2.3 ^b
	AcOH	260	310	0.83 ^a , 7.5 ^b
[0319]	IBA	240	320	1.5 ^a , 8.7 ^b
	MAAH	260	305	0.96 ^a , 2.6 ^b
	AcAc	205	250	1.17 ^a , 6.5 ^b
	Bipy	180	320	2 ^a , 8.7 ^b , 122 ^c

[0320] a- 锆螯合的纳米颗粒 ;b- 硅烷溶胶 ;c-Bipy 低聚物

[0321] 颗粒尺寸分析

[0322] 颗粒尺寸测定(上表 3 和图 6)表明了所述配位体具有的影响所述锆纳米颗粒形成的水平。最小的颗粒尺寸为 Si/Zr/AcOH 和 Si/Zr/MAAH,然后是 Si/Zr/AcAc、Si/Zr/IBA,最后是 Si/Zr/Bipy。有趣的是, Si/Zr/Bipy 似乎形成了 120nm 范围内的颗粒,可能是前文所述的低聚物。

[0323] 电化学测试

[0324] 对于在具有挑战性的侵蚀性环境中的潜在长期性能,所述溶胶-凝胶涂层的电化学性质给出了重要的早期信息。动电位扫描(PDS)是一种 DC 技术,其对于涂层针对电压梯度抵抗腐蚀的能力给出有用的信息;而电化学阻抗谱(EIS)是一种 AC 技术,其用于对所述涂层金属界面处在开路电位时的电化学相互作用进行估计。

[0325] PDS

[0326] 使用 Harrison 溶液的动电位评价包括:施加低于所述开路电位 0.5V(阴极区域)至高于所述开路电位 0.4V(阳极区域)的电压。因此,电流密度(在电极处发生的电子交换)变化的程度是所施加电位的函数。如果施加足够高的电位(过电位),则腐蚀作用得以加速。因此,在高的过电位处保持低电流密度的涂层是合乎需要的。通过 Tafel 方法(Kendig 等人,2001)估计屏蔽性质例如腐蚀电流密度(I_{corr})和腐蚀电位(E_{corr}),使用

Stern-Geary 方程 (Barranco 等人, 2004) 计算极化电阻 (R_p) :

$$[0327] \quad I_{\text{corr}} = B/R_p$$

[0328] 其中, R_p 为极化电阻 ;B 为对于特定体系的比例常数, 由阳极 (β_a) 和阴极 (β_c) 的 Tafel 区通过下面所示的方程计算得到 :

$$[0329] \quad B = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)}$$

[0330] 全部涂层的 I_{corr} 、 E_{corr} 和 Tafel 系数列于下表 4 中。

[0331] 表 4——溶胶-凝胶涂层的电化学数据

[0332]

基板涂层	I_{corr} ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	E_{corr} (V)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$ \beta_a $ V/数量级	$ \beta_c $ V/数量级	E_{pit} (V)
无 (裸 AA 2024-T3)	8.15×10^{-8}	-0.525	2.05×10^6	0.0943	0.125	
MAPTMS(Si)	6.87×10^{-9}	-0.662	1.32×10^7	0.0689	0.103	-0.6
Si/Zr/AcOH	1.41×10^{-9}	-0.472	5.50×10^7	0.0553	0.080	-
Si/Zr/IBA	2.05×10^{-9}	-0.560	2.93×10^7	0.0542	0.089	-0.15
Si/Zr/MAAH	1.39×10^{-9}	-0.148	6.50×10^7	0.0552	0.075	-
Si/Zr/AcAc	2.57×10^{-10}	-0.254	3.20×10^7	0.0148	0.067	-0.21
Si/Zr/Bipy	1.15×10^{-9}	-0.564	1.64×10^7	0.0265	0.068	-0.17

[0333] 参见图 7, 与裸 AA2024-T3 相比, 有机硅烷的应用将腐蚀电流密度降低了一个数量级。所述改善可归因于纳米结构的硅烷涂层附着至合金表面。根据 E_{corr} 值没有太大的变化, 很明显所述涂层没有抑制所述表面上的任何电化学活动, 但却延缓了水和 / 或氧的进入。通过引入所述锆纳米颗粒实现所述有机硅烷性能的进一步改善。当将所述涂层的电阻 (R_p) 进行比较时, 观察到了所述纳米颗粒的有益影响。甲基丙烯酸和乙酸提供了最佳的改善 (未观察到 E_{pit}), 而以碱性氮键合的 Bipy 提供了最小的改善。所述性能的次序与热稳定性数据基本一致, 证实了所述配位体对纳米颗粒形成的重要性。

[0334] EIS

[0335] EIS 包括以 OCP 向与侵蚀性的电解质接触的涂层全面施加交流电压, 所述交流电压的正弦振幅为 10mV, 频率为 10^6Hz 低至 10^{-2}Hz 。所述涂层对所述交流信号的电阻或阻抗根据所施加的频率进行变化, 并在 Bode 频率图上以图形表示。与所述阻抗有关的相角对于所述薄膜性质 (例如屏蔽性能和界面活性) 给出有价值的信息。这一活性经常被看作由氧化物材料形成, 可防止金属表面的电荷转移, 因而增加了有效界面电容。所述技术可被模型

化为等效电路,正如在其他文章中解释的那样 (Zheludkevich 等人,2005)。

[0336] 在最初的电解质 (Harrison 溶液) 暴露 (图 8A 和 8B) 以及 72h 暴露 (图 9A 和 9B) 后,列出所述混合涂层的阻抗数据。阻抗性能方面下降最为明显的是仅有 MAPTMS 的情况,这可解释为电解质进入和界面腐蚀作用 (10^{-1}Hz 处的 ϕ 增至 -80°)。相反, Si/Zr/MAAH 表现最佳,在相位滞后最小 (10^{-2}Hz 处的 ϕ 保持低于 20°) 的情况下保持了高阻抗。如同 DSC 研究一样,所述酸螯合体系看来最为稳定,且对于形成腐蚀产物的抗性最强。

[0337] 中性盐喷雾试验

[0338] 在 ASTM B117 的条件下进行 1 星期的中性盐喷雾试验。第一批腐蚀的铝板为只用 MAPTMS 进行涂覆的铝板,发生在 48h 后 (图 10)。所述混合涂层表现更佳,将所有铝板暴露 1 星期。基于 Si/Zr/MAAH 和 Si/Zr/AcOH 的涂层表现最佳,只沿着所述划线发生腐蚀,并且几乎观察不到点蚀。观察到与 DSC、EIS 和 PDS 中得到的相同的性能次序,从而 Si/Zr/IBA 涂层要胜过 AcAc 和 Si/Zr/Bipy 螯合等同物。对于所述 Si/Zr/IBA 涂层,观察到了点蚀,在所述 Si/Zr/AcAc 涂层上的范围更大,而在所述 Si/Zr/Bipy 薄膜上出现了大面积的腐蚀产物。点蚀的存在表明,合金表面的铜金属间化合物未发生钝化,证实观察到了 E_{pit} 值为 -0.1V 至 -0.2V 的 PDS 数据。

[0339] 在 AA2024-T3 铝板上的有机硅烷涂层内,用各种配位体形成锆纳米颗粒,从而提高了其在侵蚀性条件下的性能。电化学研究和中性盐喷雾的结果表明,所述锆纳米颗粒显著地提高了所述有机硅烷涂层的性能,其中用羧酸形成的纳米颗粒提供了最佳的保护。所述酸修饰配位体对性能的提高可归因于在水解和缩合过程期间形成了小得多的 ZrO_2 颗粒,因而为所述聚合物网络提供了更大程度的热稳定性。其他配位体 (例如 AcAc 和 Bipy) 的使用可造成形成较大的尺寸颗粒,因而形成更为不紧凑的聚合物网络,使得电解质进入,从而促进了腐蚀作用。

[0340] 实施例 5——铝基板的制备

[0341] 首先,将 2024-T3 铝板用醇洗涤的方式除去油脂,然后于 70°C 在含有 60g/l Oakite 61B 的碱性水溶液中洗净直至水膜不破 (water-break free),再在 70°C 的去离子水中冲洗,并用 Kim 擦拭布擦干。有若干种可用的选择,例如喷雾、浸渍、刷涂和旋涂,可施用于这些涂层。通常,通过用 Sheen 1100 旋涂仪旋涂,将所述溶胶-凝胶制剂施用于所述铝板,所述工艺使用下述方法学:首先将所述铝板用大约 3ml 相应的溶胶浸没,使其保持 10 秒,然后以直至 2,000rpm 旋转 1 分钟。移开铝板并将其加热到 70°C 保持 2h,然后将温度升至 100°C 保持 22h。

[0342] 实施例 6——表面能的测定

[0343] 使用 FTA 2000 仪器 (First Ten Angstroms, Portsmouth, VA),通过水接触角测定经涂覆的 AA2024-T3 铝板的表面能。所使用的方法为 Girifalco-Good-Fowkes-Young 技术,该技术将水滴的接触角转化为表面能的测定。

[0344] 实施例 7——电化学电池

[0345] 为便于高效地取样,设计一种电池使得经涂覆的铝板暴露于各种电解质。将聚丙烯瓶 (容积 = 28mL, I. D. = 2.5cm) 从底部截去 (切去) 约 10mm (图 11(a)),然后用 Araldite™ 2K 环氧树脂将其附着于所述经涂覆的 / 未经涂覆的铝表面,从而形成密封的样品池作为工作电极 (工作面积 = 4.9cm^2) (图 11(b))。向所述样品池充入 5mL 电解质溶液,

不使用时用瓶盖密封。电化学配置如图 11(c) 所示进行设置,其中参比电极使用微量吸液管的尖端作为卢金检测器 (Luggin probe)。

[0346] 实施例 8——表征技术

[0347] 电化学试验

[0348] 使用 Solartron S1287 恒电位仪和 S1255B 频率发生器,用 Z plot 软件得到开路电位 (OCP)、电化学阻抗谱 (EIS) 以及动电位扫描 (PDS) 的测定结果。用由饱和银 / 氯化银参比电极、拉伸的铂网 (platinum expanded mesh) 作为对电极以及暴露的铝板表面作为工作电极组成的三电极配置进行所述实验。工作面积为 4.9cm^2 。

[0349] 在暴露于 $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ 溶液 0、24、48 和 72 小时后,对于裸铝板和未涂覆的铝板进行 10 分钟的 PDS 测定。

[0350] 在所述 OCP 测定后,直接进行电化学阻抗谱 (EIS) 测定,扰动振幅为静止电位 (rest potential) 的 $\pm 10\text{mV}$ 。频率范围为 10^6Hz 至 10^{-2}Hz 。

[0351] 相对于静止 OCP,从 -0.4V 至 $+0.5\text{V}$ 进行动电位扫描 (PDS)。

[0352] 循环伏安法

[0353] 在含有 100ppm DPTZ 的 100ppm Cl^- 溶液中进行循环伏安法。使用 $50\text{mV}/\text{sec}$ 的扫描速率。

[0354] UV 研究

[0355] 使用 Perkin Elmer Lamda 紫外-可见分光光度计,对在氯化物溶液的存在下 DPTZ 吸收曲线的变化进行测定。在所述铝合金 AA2024-T3 的存在下对所述溶液的吸收进行测定 (在裸铝上使用上述电池设计),并将浓度降低值与自然降低的情况进行对比。

[0356] 实施例 9——缓蚀剂研究

[0357] UV 研究:

[0358] 制备含有 100ppm DPTZ 的溶液。从这一溶液中取样,并加入氯化钠以产生 100ppm 的 Cl^- 浓度。将两种溶液放置 10 分钟,然后测定每种溶液的紫外-可见光谱。将 5ml 每种溶液注入设于裸 AA2024-T3 合金上的单独的电池。在 16、20 和 24 小时后记录所述溶液的吸光度。所得结果 (如图 12 所示) 表明, DPTZ 的还原被铝和氯离子加速。

[0359] 循环伏安法

[0360] 在 100ppm Cl^- 和 100ppm 四嗪 DPTZ 的存在下,以 $50\text{mV}/\text{sec}$ 的扫描速率进行暴露铝表面的循环伏安法。参见图 13,还原峰的高度起初由于铝离子的可获得性达到峰值,然后在进一步的循环中开始降低。所述电流在铝的固有还原电位 -600mV 处达到最大值。在逆循环中未出现还原峰意味着这一反应没有发生逆转。然而,在后续的循环中电流降低,意味着氧化过程正在被阻碍。相应地,所述电解质溶液在 DPTZ λ_{max} 处的 UV 吸光度从约 0.07 降低至 0。这意味着所述氧化还原活化抑制剂已经不可逆地结合至所述金属表面。

[0361] 实施例 10——掺杂有缓蚀剂的涂层的电化学评价

[0362] 使用电化学阻抗谱 (EIS) 对所述有机硅烷锆涂层组合物的防腐蚀性质进行电化学评价。所用电解质为中性的 3.5% 氯化钠溶液,曝光时间为 72h,每 24h 间隔进行读数。所得结果汇总于下表 5 中。

[0363] 表 5:1Hz 处阻抗测定结果汇总

[0364]

$ Z (x 10^4 \Omega \cdot cm^{-2})$	1,2,4-三唑	苯并三唑	咪唑	DPTZ
0.1% 缓蚀剂				
0 Hrs	23	20	23	1300
24 Hrs	6.3	1.9	1.3	610
48 Hrs	0.88	1.6	1.2	310
72 Hrs	0.76	1.4	1.2	220
0.2% 缓蚀剂				
0 Hrs	68	12	5.2	1400
24 Hrs	1.4	1.5	1.3	1300
48 Hrs	1.3	1.2	1.2	440
72 Hrs	1.1	1.1	1.2	140
0.3% 缓蚀剂				
0 Hrs	15	27	24	1200
24 Hrs	1.6	1.4	1.4	1000
48 Hrs	1.5	1.2	1.1	990
72 Hrs	1.3	1.1	1	860
0.4% 缓蚀剂				
0 Hrs	20	31	22	1300
24 Hrs	1.1	2.1	1.3	240
48 Hrs	1	1.7	1.1	130
72 Hrs	0.93	1.4	1.1	110
0.5% 缓蚀剂				
0 Hrs	24	29	22	130
24 Hrs	0.66	2	1.4	12
48 Hrs	0.44	1.6	1.3	5.2
72 Hrs	0.36	1.3	1.2	3.7

[0365] 正如阻抗研究所预期的那样,所述缓蚀剂的保护作用达到峰值后降低。保护活性达到峰值的浓度随所测试的不同的缓蚀剂发生变化。

[0366] 含有 0.2% 苯并三唑的所述有机硅烷涂层的阻抗数据如图 14 所示。表 1 中的数据显示出,在含有缓蚀剂 1,2,4-三唑、苯并三唑和咪唑的每一种涂层中,这一响应都保持一致。通常在千赫兹的范围内会发现起初的阻抗降低(图 14(a)),这是因为所述电解质突破所述涂层,从而增加其电导率并降低阻抗。这导致了低频范围内的相变(图 14(b)),表明在所述表面上形成了腐蚀产物(在铝和所述缓蚀剂之间)。这一机理阻断了表面气孔,因而进一步地抑制了腐蚀作用。

[0367] 掺杂有四嗪的溶胶-凝胶涂层的阻抗数据更好一些,其初始的阻抗值更高,且随时间的降低速率更慢。这意味着氯离子的进入正在被延缓,很可能是通过与可还原的四嗪进行结合。由 0.3% 的涂覆得到最佳的表现结果,所述涂覆保持了相同次序的性能,而没有显示出形成腐蚀产物的迹象(图 15(b))。其他浓度(例如 0.5% 的涂覆)表明,所述缓蚀剂的水平可能存在极限,这是因为其性能随时间迅速降低,相角也在相应地增加,表明形成了腐蚀产物。

[0368] 实施例 11——缓蚀剂螯合的涂层的电化学评价

[0369] 通过用缓蚀剂作为螯合剂代替所述螯合步骤中的 MAAH,合成新的材料。

[0370] 用 DPTZ 作为螯合剂形成的涂层的阻抗数据(图 17(a))优于用 MAAH 作为螯合剂的涂层的阻抗数据(图 16(a))。相比于用 MAAH 作为螯合剂的情形(图 16(b)),用 DPTZ 作

为螯合剂时（图 17(b)）腐蚀产物的形成要更慢，再次显示出用 DPTZ 作为螯合剂所形成的涂层具有更优的缓蚀特性。

[0371] 实施例 12——动电位扫描：溶胶-凝胶的屏蔽性质

[0372] 为将所述溶胶-凝胶涂层的性质与未涂覆的裸（或坯料）合金进行比较，使用动电位扫描（PDS）。所述技术在整个电极（涂覆有溶胶-凝胶的铝板）上对电位（Y 轴）进行扫描，并由工作电极（被测金属）的表面测定电流密度（X 轴），特别是腐蚀作用发生时的电流密度（ I_{CORR} 和 E_{CORR} ）。以从所述金属表面释放电子所需要的电压为基础，在不同的涂层体系之间进行对比。电流更低表明涂层更佳。

[0373] 图 18 中裸（坯料）2024-T3 的数据给出了所述合金的基准性能，并显示出已经形成自然的氧化层（ $E_{\text{CORR}} = -480\text{mV}$, $I_{\text{CORR}} = 10^{-8}\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ）。

[0374] 虽然存在着自然电位的改变（ $E_{\text{CORR}} = -600\text{mV}$ ），但还是通过应用有机硅烷（仅 MAPTMS）提高了性能（ $I_{\text{CORR}} = 10^{-8}\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ）。这意味着所述有机硅烷通过表面羟基结合至所述表面，并且未形成保护性的氧化物。将锆包络到所述有机硅烷中显著地提高了性能，将所述电位（ E_{CORR} ）提高到 -550mV ，并将 I_{CORR} 降低至 $10^{-10}\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。在高电位（ $E = -50\text{mV}$ ）发现了表面的点蚀（小的腐蚀电池的生成），表明侵蚀性的离子穿透到了所述金属。然而，将四嗪螯合剂用于最终的体系显示出类似的屏蔽性质，但却没有受到点状腐蚀。这很可能是由于富氮的四嗪具有与氯离子键合的能力。因此，锆修饰的有机硅烷的存在保护了铝合金，并可能通过加入四嗪螯合剂作为缓蚀剂进行进一步的保护。

[0375] 实施例 13——拉曼光谱：四嗪与锆的结合

[0376] 为研究所述四嗪螯合剂的结合，由于要避免溶剂效应，因而使用拉曼光谱，而非傅里叶变换红外光谱（FTIR）。将所述四嗪用于对锆进行螯合，而非与所述有机硅烷混合。然后按照实施例 2 对所述材料进行处理，使其反应一天，接下来进行干燥以形成小片。这一方法确保被检验的键仅与所述经螯合的锆相关。

[0377] 如图 19 所示，所述 DPTZ 配位体的拉曼光谱在 1439.4cm^{-1} 附近以及 1581cm^{-1} 和 1568.6cm^{-1} 处显示出强的谱带。所述 1439.4cm^{-1} 基团的模式被指认为主要是四嗪环的伸展，并且该信号较强是由于富电子的 $\text{N}=\text{N}$ 键和 $\text{N}-\text{C}$ 键。高频率处的模式为吡啶环的伸展。 1100.5cm^{-1} 处的谱带可被指认为吡啶基之间 $\text{C}-\text{C}$ 键的振动模式。

[0378] 如图 20 所示，当与锆发生反应时， 1439.4cm^{-1} 处的峰（DPTZ 的四嗪伸展峰）略微移至 1435.8cm^{-1} （所述复合物）。在此前的研究成果中，预测 1457.3cm^{-1} 处的四嗪峰会移至接近 1380cm^{-1} （DPTZ）。在本文中，所述峰移至 1387cm^{-1} ，表明了金属-配位体的电子转移。在接近 400.8cm^{-1} 处观察到所述复合物的附加峰，可能是由于 $\text{N}-\text{M}-\text{N}$ 的面内弯曲振动。

[0379] 实施例 14——缓蚀剂

[0380] 合成一些杂环（包括四嗪），并将其作为潜在的缓蚀剂进行研究。将 3.5% NaCl (aq) 中浓度为 250、500、750 和 1,000ppm 的每种缓蚀剂暴露至铝板（AA2024-T3）直至 4 天。这一特定的合金含有高达 4.2% 的铜，因此在富离子水性体系中易于发生腐蚀作用。

[0381] 无缓蚀剂

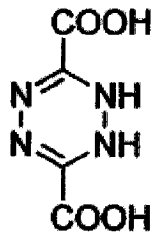
[0382] 将铝板暴露于 3.5% 的 NaCl (aq) 溶液 1 天。在整个暴露面上发生腐蚀作用（图 21），并且在 SEM 上可看到一系列的人为痕迹（artefacts）（图 22）。这些人为痕迹的元素分析（图 23）显示，在所述合金中具有高水平的氯，以及邻近的高水平的铜。这与会在

AA2024-T3 上的富铜部位附近形成氯化铝的理论一致。

[0383] 二氢 -1,2,4,5- 四嗪 -3,6- 二羧酸 (H₂DCTZ) 缓蚀剂

[0384] 当将所述 AA2024-T3 板暴露于 1000ppm 具有下式的 H₂DCTZ 时，

[0385]

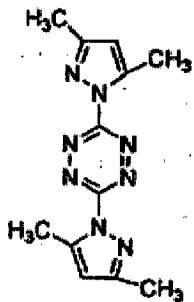


[0386] 虽然观察到一些表面失去光泽的情形，却没有发生点蚀（图 25），但没有显示出与
所述合金内较高水平的铜或镁相匹配的图案。这意味着所述缓蚀剂在所述富铜部位阻止了
腐蚀作用。

[0387] 3,6- 双 (3,5- 二甲基吡唑 -1- 基)-1,2,4,5- 四嗪 (DMPTZ) 缓蚀剂

[0388] 当将所述 AA2024-T3 板在 1000ppm 具有下式的 DMPTZ 的存在下暴露于盐溶液时，
发生了点蚀。

[0389]



[0390] 由于所述部位处粉红色四嗪的沉积，可容易检出所述凹点的存在。通过将所述合
金磨光（图 29）并通过元素分析使下面的凹点显像，来证实所述凹点的存在。所述凹点（图
30）显示出高水平的铜和低水平的镁，这可以解释为脱合金成分腐蚀（dealloying）（一种
典型的腐蚀现象）。

[0391] 因此，对于富铜的铝合金 AA-2024-T3 而言，H₂DCTZ 比 DMPTZ 更适于用作缓蚀剂。

[0392] 实施例 15——抗腐蚀溶胶

[0393] 作为示例性的实施例，可由下述组合物制得含有 DMPTZ 作为缓蚀剂的溶胶：

抗腐蚀溶胶（缓蚀剂：DMPTZ）	质量（g）
MAPTMS	39.6
Zr(OPr) ₄	13.0
1,4-双(3,5-二甲基吡唑-1-基)-1,2,4,5-四嗪	10.8
稀硝酸（0.04 mol/L）	4.0
乙醇	18.3
水	14.3
总组成	100

[0394]

[0395] 将 MAPTMS (39.6g) 用 HNO_3 (0.01M) 水溶液 (4g) 水解, 然后进行至少 45 分钟的搅拌。同时, 将 1,4- 双 (3,5- 二甲基吡唑 -1- 基) -1,2,4,5- 四嗪 (10.8g) 溶解于乙醇 (18.3g), 将所得溶液缓慢加入到 $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ (13.0g) 中, 并进行至少 45 分钟的搅拌以确保发生螯合。将部分水解的 MAPTMS 缓慢加入到锆 - 四嗪溶液中。至少 2 分钟后, 向这一混合物中加入水 (14.3g)。在约 45 分钟后, 该第二次水解产生了稳定均一的溶胶。所得溶胶可在 4°C 进行贮藏。

[0396] 实施例 16——抗腐蚀溶胶

[0397] 作为示例性的实施例, 可由下述组合物制得含有二氨基苯甲酸 (DABA) 作为缓蚀剂的溶胶:

[0398]

抗腐蚀溶胶 (缓蚀剂 :DABA)	质量 (g)
MAPTMS	41.51
$\text{Zr}(\text{OPr})_4$	13.69
二氨基苯甲酸	6.35
稀硝酸 (0.04mol/L)	4.18
乙醇	19.22
水	15.04
总组成	100

[0399] 将 MAPTMS (41.51g) 用 HNO_3 (0.01M) 水溶液 (4.18g) 水解, 然后进行至少 45 分钟的搅拌。同时, 将二氨基苯甲酸 (6.35g) 溶解于乙醇 (19.22g), 将所得溶液缓慢加入到 $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ (13.69g) 中, 并进行至少 45 分钟的搅拌以确保发生螯合。将部分水解的 MAPTMS 缓慢加入到锆 - 二氨基苯甲酸溶液中。至少 2 分钟后, 向这一混合物中加入水 (15.04g)。在约 45 分钟后, 该第二次水解产生了稳定均一的溶胶。所得溶胶可在 4°C 进行贮藏。

[0400] 实施例 17——氟代溶胶

[0401] 作为示例性的实施例, 可由下述组合物制得氟代溶胶:

[0402]

氟代溶胶	质量 (g)
MAPTMS	41.84
Dynasylan 8815 (总硅烷的 2%)	0.85
$\text{Zr}(\text{OPr})_4$	14.08

MAAH	3.70
稀硝酸 (0.04mol/L)	4.30
乙醇	19.77
水	15.47
总组成	100

[0403] 将 MAPTMS (41.84g) 用 HNO_3 (0.01M) 水溶液 (4.18g) 水解, 然后进行至少 20 分钟的搅拌。将 Dynasylan 8815 (0.85g) 的乙醇溶液 (19.77g) 缓慢加入到这一溶液中, 然后进一步搅拌 25 分钟。同时, 将 MAAH (3.7g) 缓慢加入到 $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ (13.69g) 中, 并进行至少 45 分钟的搅拌以确保发生螯合。将部分水解的 MAPTMS/Dynasylan 8815 缓慢加入到所述锆-MAAH 溶液中。至少 2 分钟后, 向这一混合物中加入水 (15.04g)。在约 45 分钟后, 该第二次水解产生了稳定均一的溶胶。所得溶胶可在 4°C 进行贮藏。

[0404] 实施例 18——耐磨溶胶

[0405] 作为示例性的实施例, 可由下述组合物制得耐磨 / 耐划伤的溶胶:

[0406]

耐磨溶胶	质量 (g)
MAPTMS	42.65
$\text{Zr}(\text{OPr})_4$	13.94
MAAH	3.65
稀硝酸 (0.04mol/L)	4.25
乙醇	19.57
水	15.32
Levasil 100S (总组成的 1%)	1.00
总组成	100

[0407] 将 MAPTMS (42.65g) 用 HNO_3 (0.01M) 水溶液 (3.65g) 水解, 然后进行至少 20 分钟的搅拌。将 Levasil 100S (1.0g) 的乙醇溶液 (19.57g) 缓慢加入到这一溶液中, 然后进一步搅拌 25 分钟。同时, 将 MAAH (3.65g) 缓慢加入到 $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ (13.94g) 中, 并进行至少 45 分钟的搅拌以确保发生螯合。将部分水解的 MAPTMS/Levasil 溶液缓慢加入到所述锆-MAAH 溶液中。至少 2 分钟后, 向这一混合物中加入水 (15.32g)。在约 45 分钟后, 该第二次水解产生了稳定均一的溶胶。所得溶胶可在 4°C 进行贮藏。

[0408] 实施例 19——光引发剂辅助的溶胶

[0409] 作为示例性的实施例,可由下述组合物制得光引发剂辅助的溶胶:

[0410]

光引发剂辅助的溶胶	质量 (g)
MAPTMS	42.65
Zr(OPr) ₄	14.06
MAAH	3.70
稀硝酸 (0.04mol/L)	4.29
乙醇	19.75
水	15.45
Irgacure 819(总组成的0.1%)	0.10
总组成	100

[0411] 将 MAPTMS(42.65g) 用 HNO₃(0.01M) 水溶液 (4.29g) 水解,然后进行至少 20 分钟的搅拌。将 Irgacure 819(0.10g) 的乙醇溶液 (19.57g) 缓慢加入到这一溶液中,然后进一步搅拌 25 分钟。同时,将 MAAH(3.70g) 缓慢加入到 Zr(OPr)₄(14.06g) 中,并进行至少 45 分钟的搅拌以确保发生螯合。将部分水解的 MAPTMS/Irgacure 819 溶液缓慢加入到所述锆-MAAH 溶液中。至少 2 分钟后,向这一混合物中加入水 (15.45g)。在约 45 分钟后,该第二次水解产生了稳定均一的溶胶。所得溶胶可在 4℃ 进行贮藏。

[0412] 实施例 20——抗微生物溶胶

[0413] 作为示例性的实施例,可由下述组合物制得含有纳米银作为抗微生物添加剂的溶胶:

[0414]

抗微生物溶胶	质量 (g)
MAPTMS	42.65
Zr(OPr) ₄	13.94
MAAH	3.65
稀硝酸 (0.04mol/L)	4.25
乙醇	19.57
水	15.32

AgIONAJ10D(总组成的 0.1%)	1.00
总组成	100

[0415] 将 MAPTMS (42.65g) 用 HNO_3 (0.01M) 水溶液 (3.65g) 水解, 然后进行至少 20 分钟的搅拌。将 AgION AJ10D (1.0g) 的乙醇溶液 (19.57g) 缓慢加入到这一溶液中, 然后进一步搅拌 25 分钟。同时, 将 MAAH (3.65g) 缓慢加入到 $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ (13.94g) 中, 并进行至少 45 分钟的搅拌以确保发生螯合。将部分水解的 MAPTMS/AgION AJ10D 溶液缓慢加入到所述锆 -MAAH 溶液中。至少 2 分钟后, 向这一混合物中加入水 (15.32g)。在约 45 分钟后, 该第二次水解产生了稳定均一的溶胶。所得溶胶可在 4°C 进行贮藏。

[0416] 总结

[0417] 在氯离子的存在下, 四嗪被还原, 从大红色溶液变为粉红色。在铝离子的存在下, 由于铝的高度氧化, 这一变色过程得以加速。

[0418] 在铝的存在下, 发现所述四嗪的电化学活性保护所述金属不被氧化。观察到不可逆的结合, 这是吸附型缓蚀剂的表现。

[0419] 作为基于溶胶 - 凝胶涂层的有机硅烷中的掺杂剂, 将四嗪与唑缓蚀剂使用阻抗光谱进行比较。所得结果表明, 所述四嗪显著优于另外的选择。

[0420] 对所述四嗪螯合丙醇锆的能力进行了研究, 通过拉曼光谱观察到了有效的螯合作用。

[0421] 通过拉曼光谱对锆与 DPTZ 的结合进行了研究。所得结果证明了金属配位体结合的存在。

[0422] 本发明不限于上文所描述的实施方式, 参考所述附图, 本发明可在结构和细节方面进行变化。

[0423] 参考文献

[0424] V. Barranco, S. Feliu Jr, S. Feliu, Corr. Sci. 46 (2004) 2203-2220.

[0425] M. Chatry. M. Henry, M. In, C. Sanchez, J. Livage, J. Sol-Gel Sci. Technol. 1 (1994) 233-240.

[0426] M. D. Codburn and D. G. Ott J. Heterocyclic Chem (1991) 27 :1990.

[0427] M. D. Codburn, G. A. Buntain, B. W. Harris, M. A. Hiskey, K-Y. Lee., D. G. Ott, J. Heterocyclic Chem (1991) 28 :2049.

[0428] M. S. Donley et al., Prog. Org. Coat. 47 (2003) 401-415.

[0429] Environmental Security Technology Certification Program (ESTCP) Project No PP0025 :Non-Chromate Aluminium Pretreatments Phase II interim Report.

[0430] EUCAR, Key Issues to meet the Challenges of the Future Mobility and Road Transport System, 7/12/04.

[0431] EuMAT, Materials for the Life Cycle, Roadmap of the European Technology Platform For Advanced Engineering Materials and Technologies, Version 7, June 27th 2006.

[0432] European Aeronautics :a vision for 2020, ISBN 92-894-0559-7.

[0433] D. Hoebbel, T. Reinert and H. Schmidt, J. Sol-Gel.

Sci&Techn. 10(1997)115-126.

[0434] W. Kaim, Coordination Chemistry Reviews 230(2002)127-139.

[0435] M. Kendig, S. Jeanjaquet, R. Addison, J. Waldrop, Surf. Coat. Technol. 140(2001)58-66.

[0436] A. N. Khramov et al., Thin Solid Films 447(2004)549-557.

[0437] A. N. Khramov, et al., Thin Solid Films 483 2005,191-196.

[0438] J. Livage, C. Sanchez, J. Non-Cryst. Solids 145(1992)11.

[0439] M. Oubaha, P. Etienne, S. Calas, R. Sempere, J. M. Nedelec and Y. Moreau, J. Non-Cryst. Solids 351(2005)2122-2128.

[0440] F. X. Perrin, V. Nguyen, J. L. Vernet, J. Sol-Gel Technol. 28(2003)205.

[0441] F. Rubio, J. Rubio and J. L. Oteo, J. Mat. Sci. Lett. ,17(1998)1839-1842.

[0442] C. Sanchez, G. J. de A. A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer, V. Cabuil, Chem. Mater. ,13(2001)3061-3083.

[0443] S. Tan et al. , Surf, and Coat. Technol. ,198(2005)478-482.

[0444] N. N. Voevodin et al. , Surf, and Coat. Technol. 140(2001)24-28).

[0445] Z. Weihua, Z. Gaoyang, C. Zhiming, Mat. Sci&Eng. B 99(2003)168-172.

[0446] M. L. Zheludkevich, R. Serra, M. F. Montemor, K. A. Yasakau, I. M. Miranda Salvado, M. G. S. Ferreira Electrochim. Acta 51(2005)208-217.

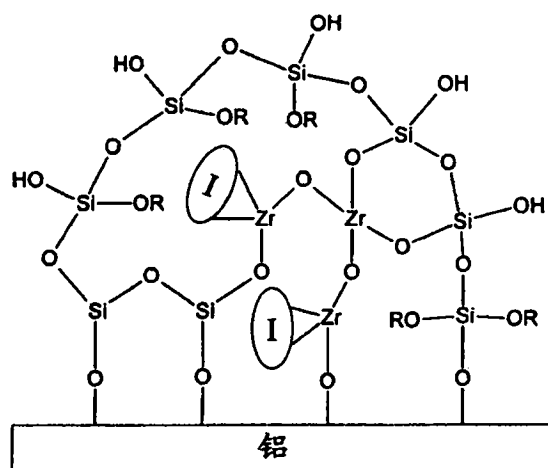


图 1

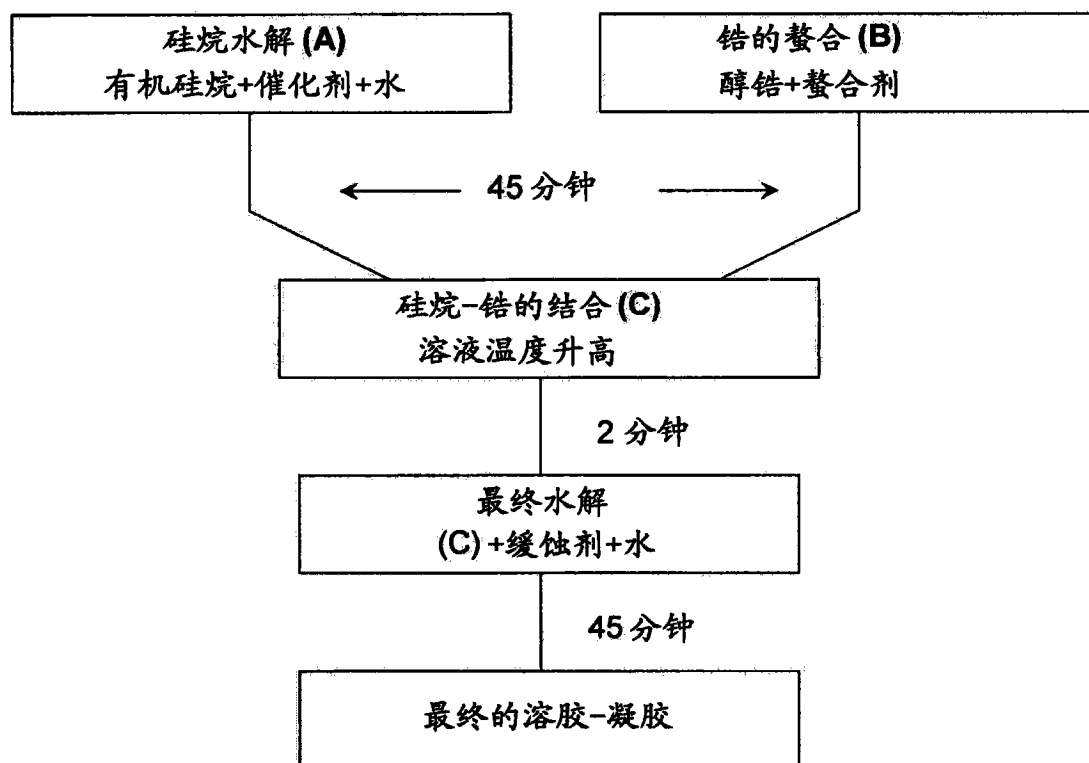


图 2

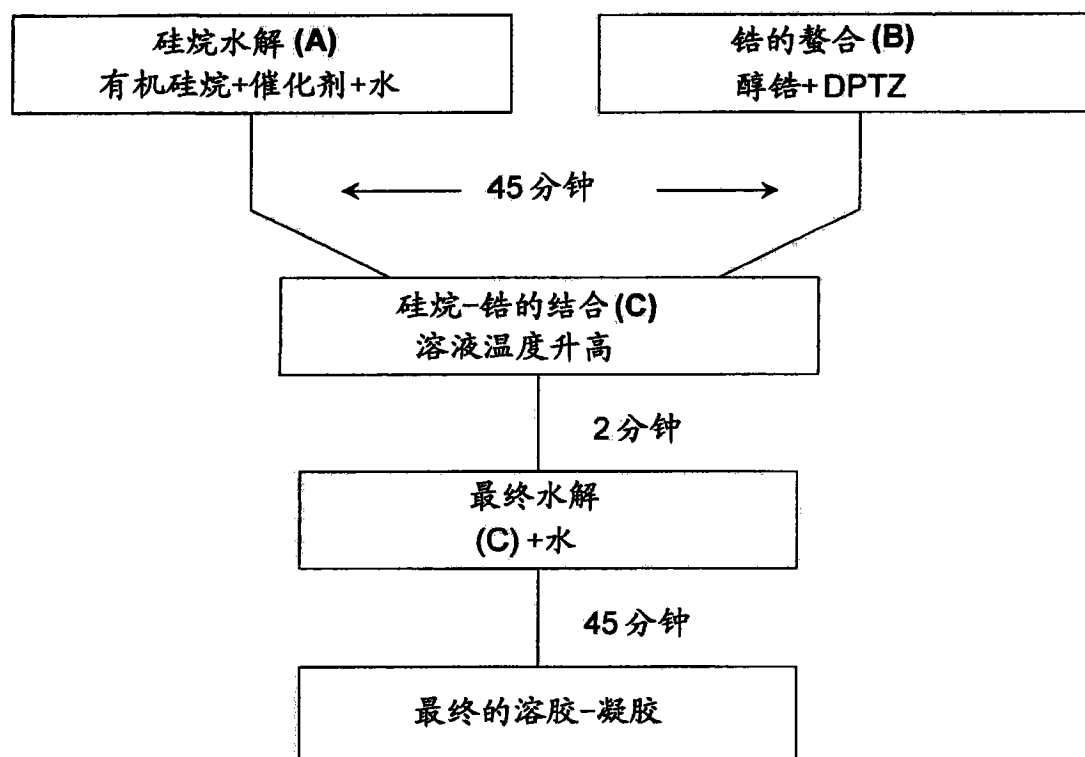


图 3

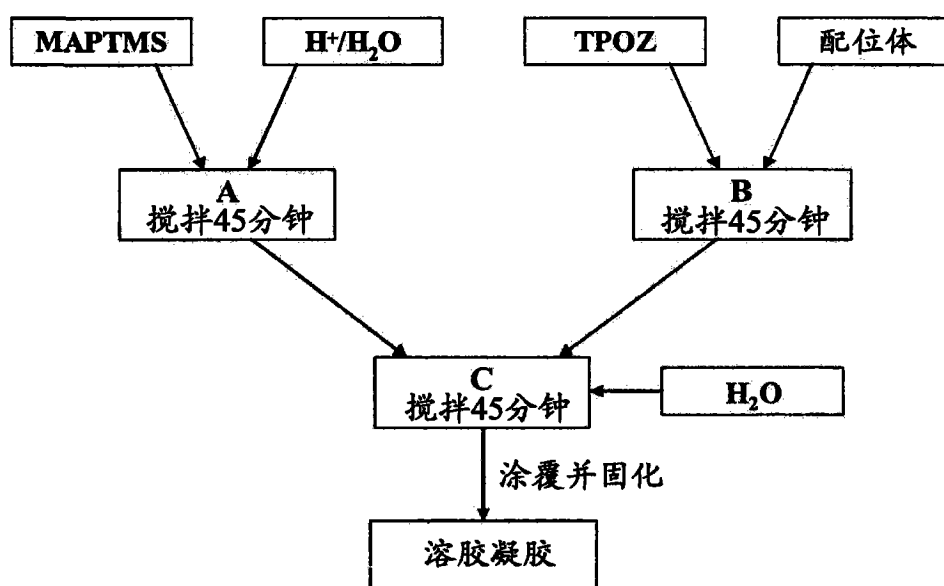


图 4

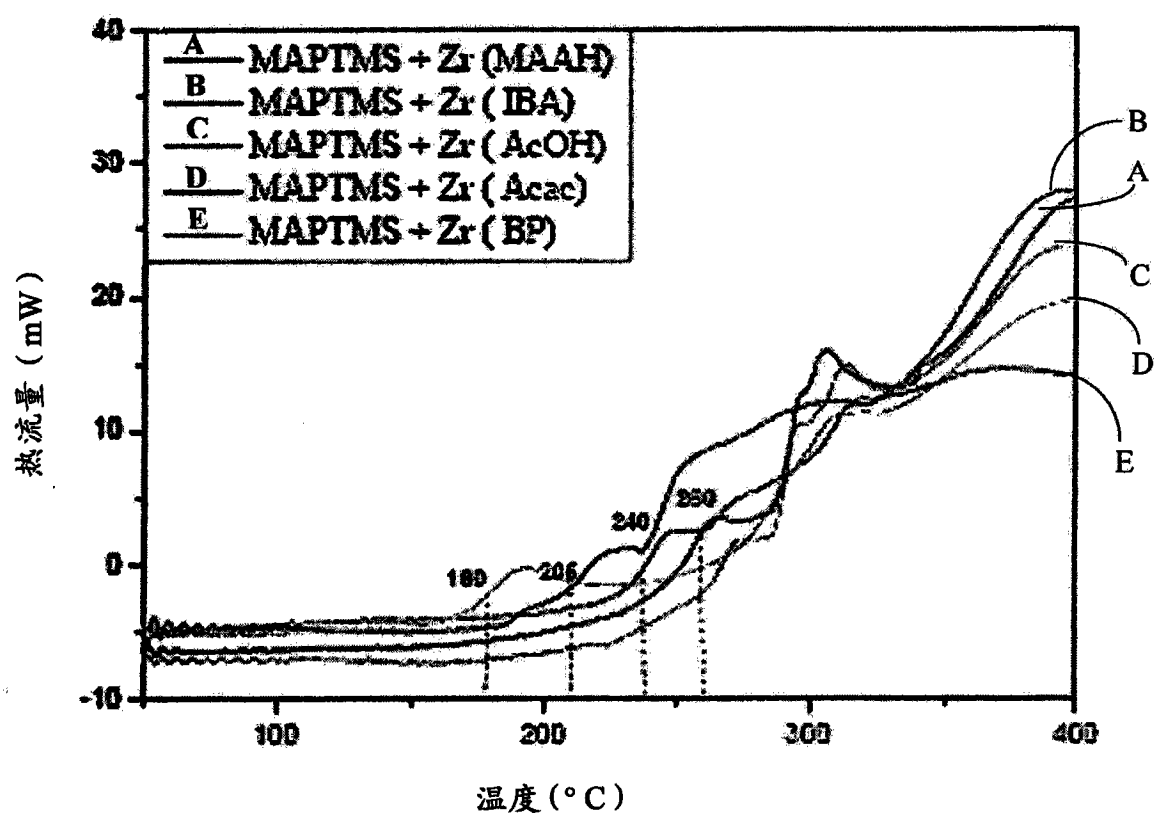


图 5

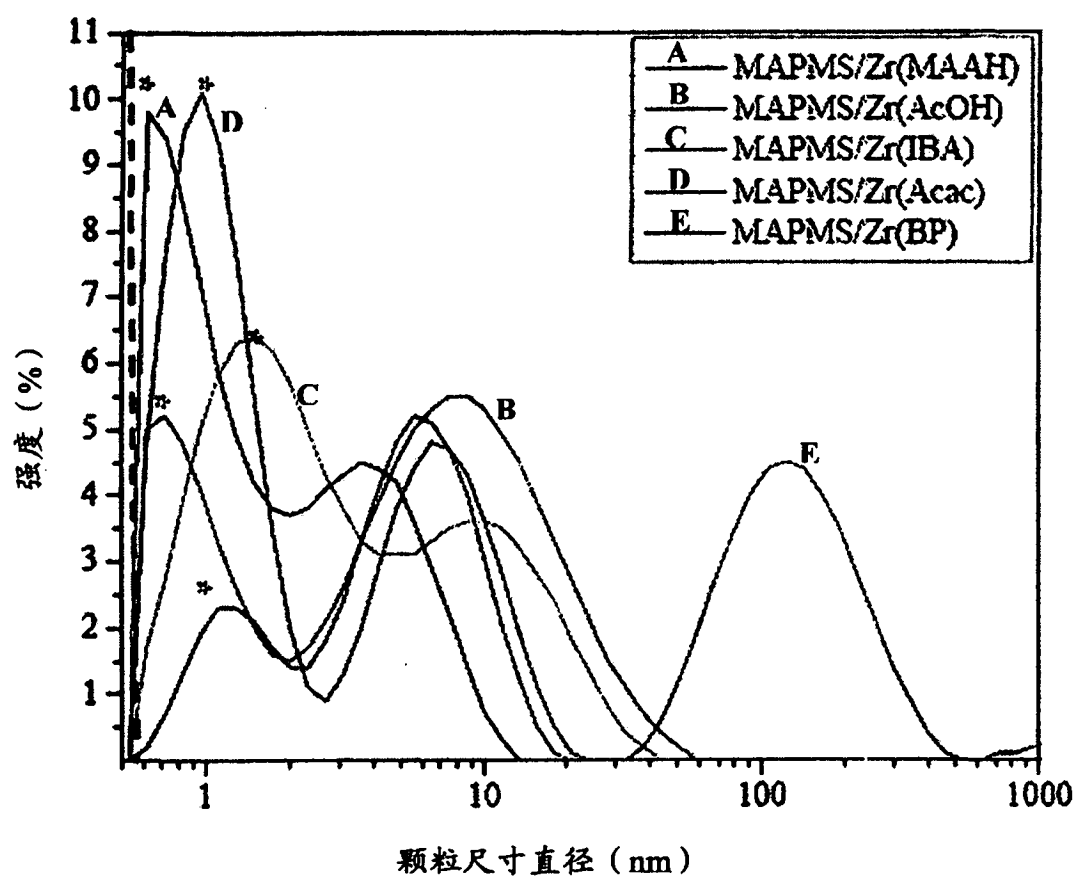


图 6

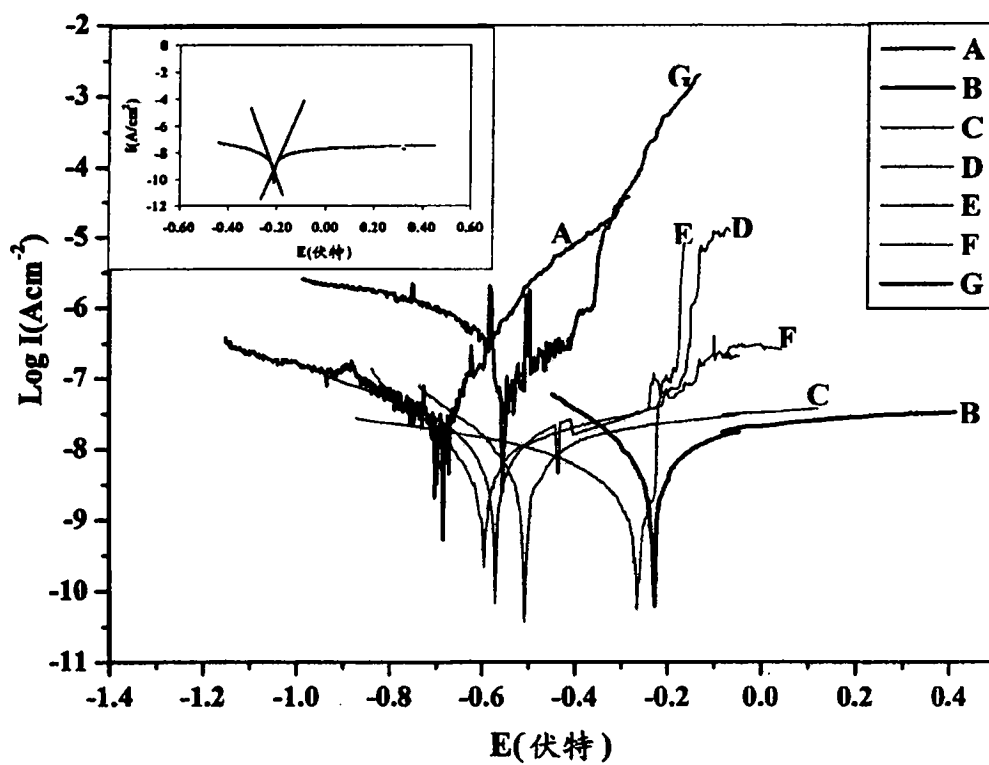


图 7

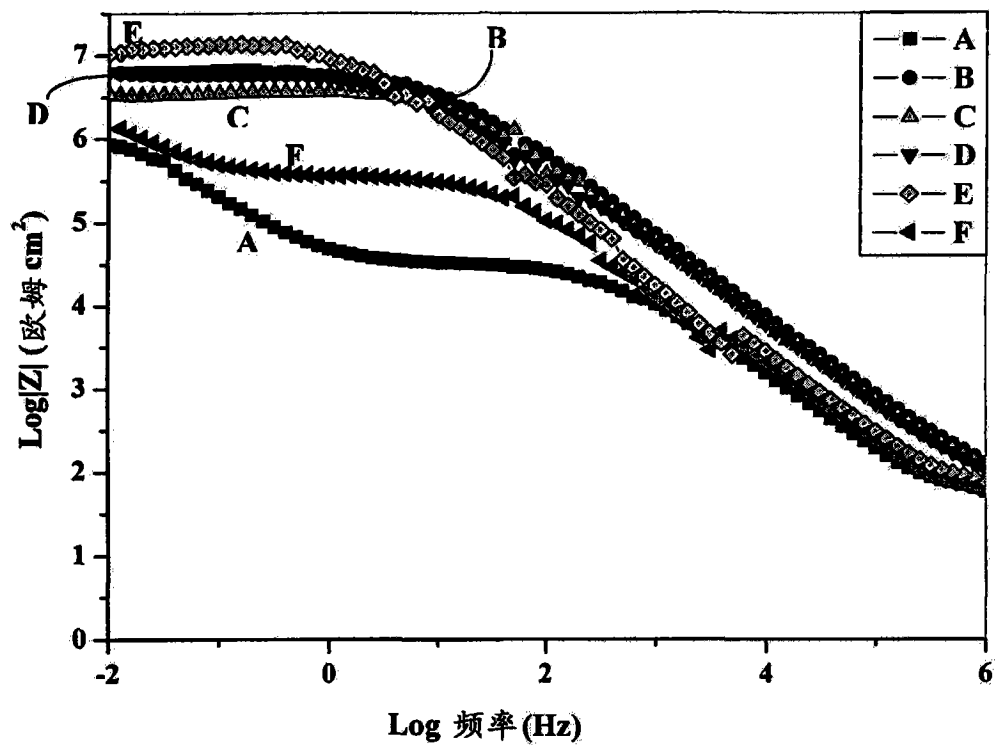


图 8A

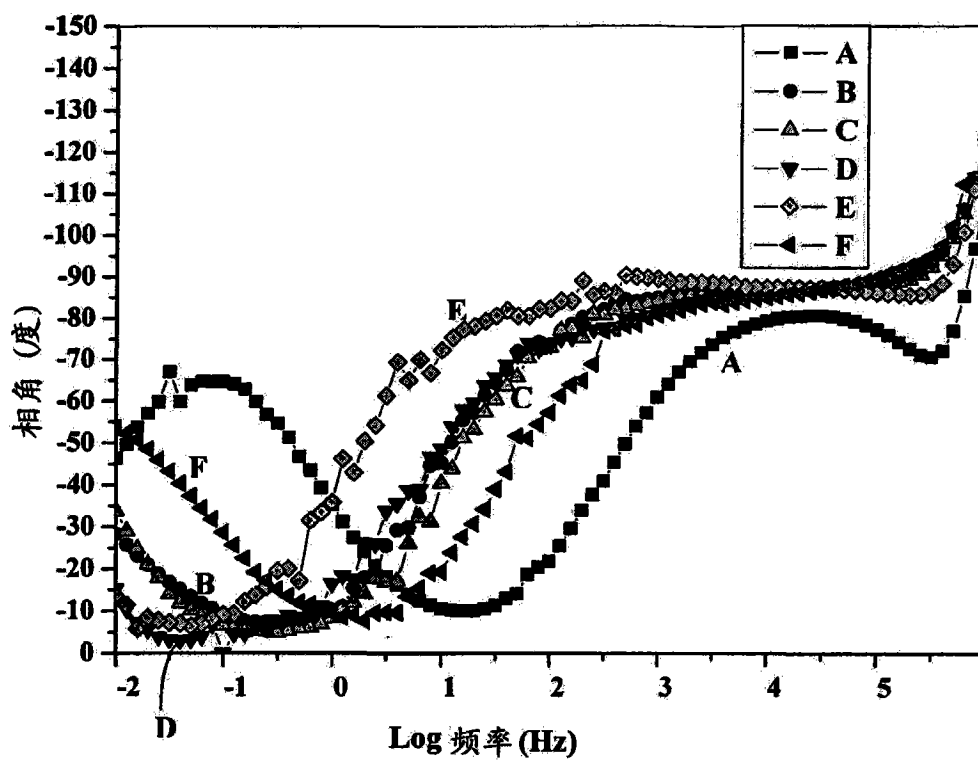


图 8B

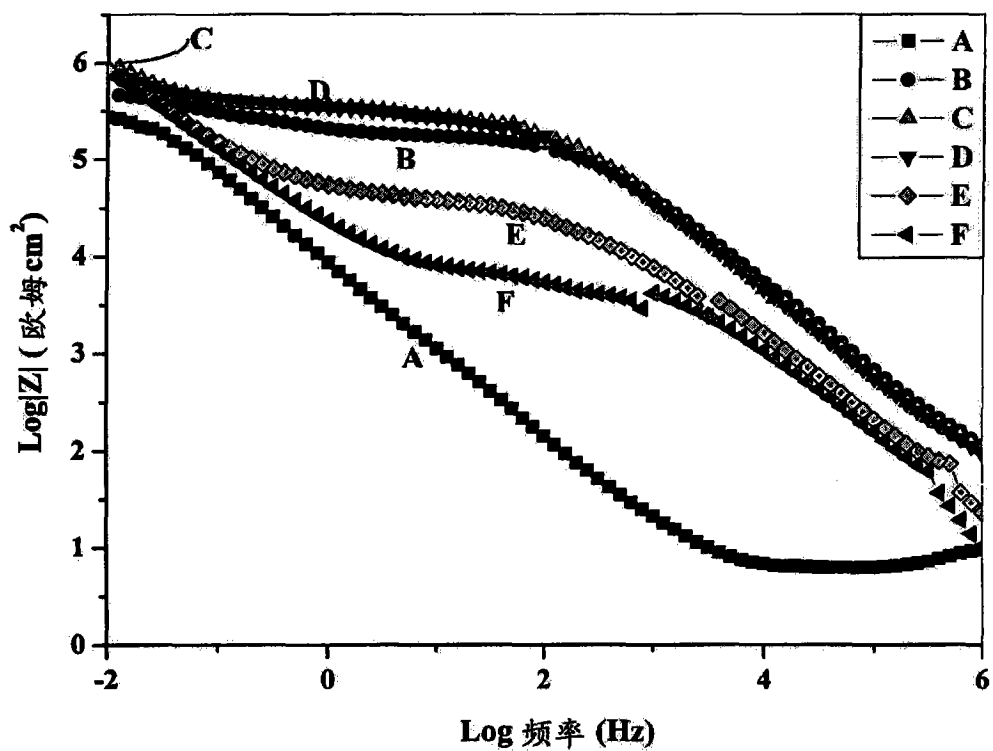


图 9A

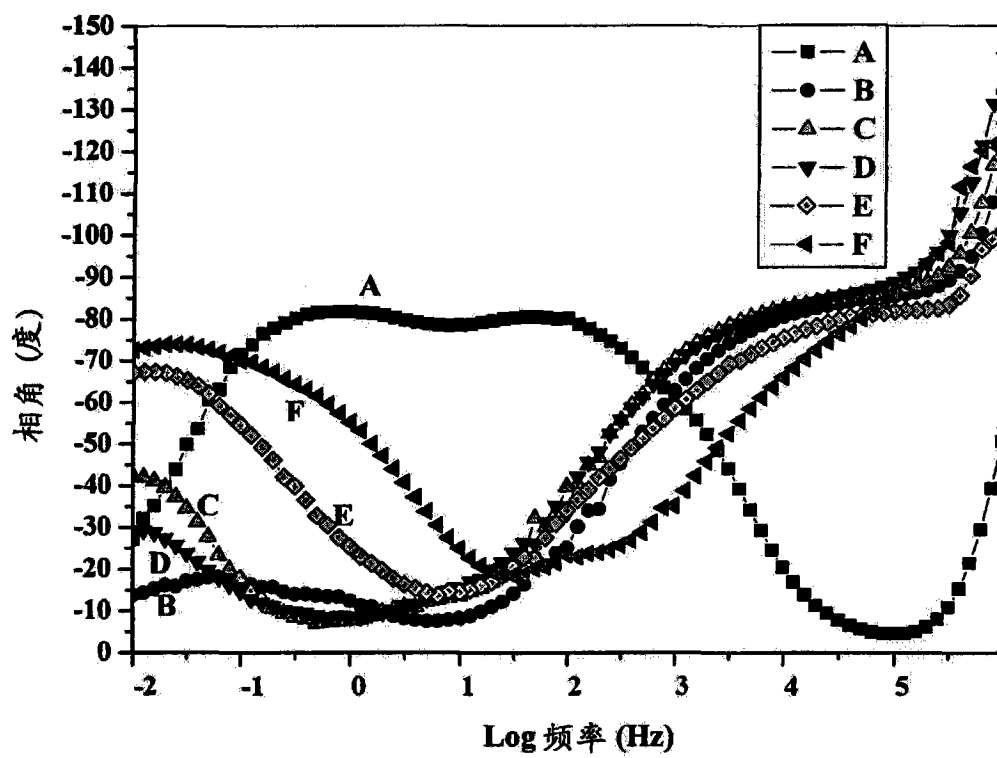


图 9B

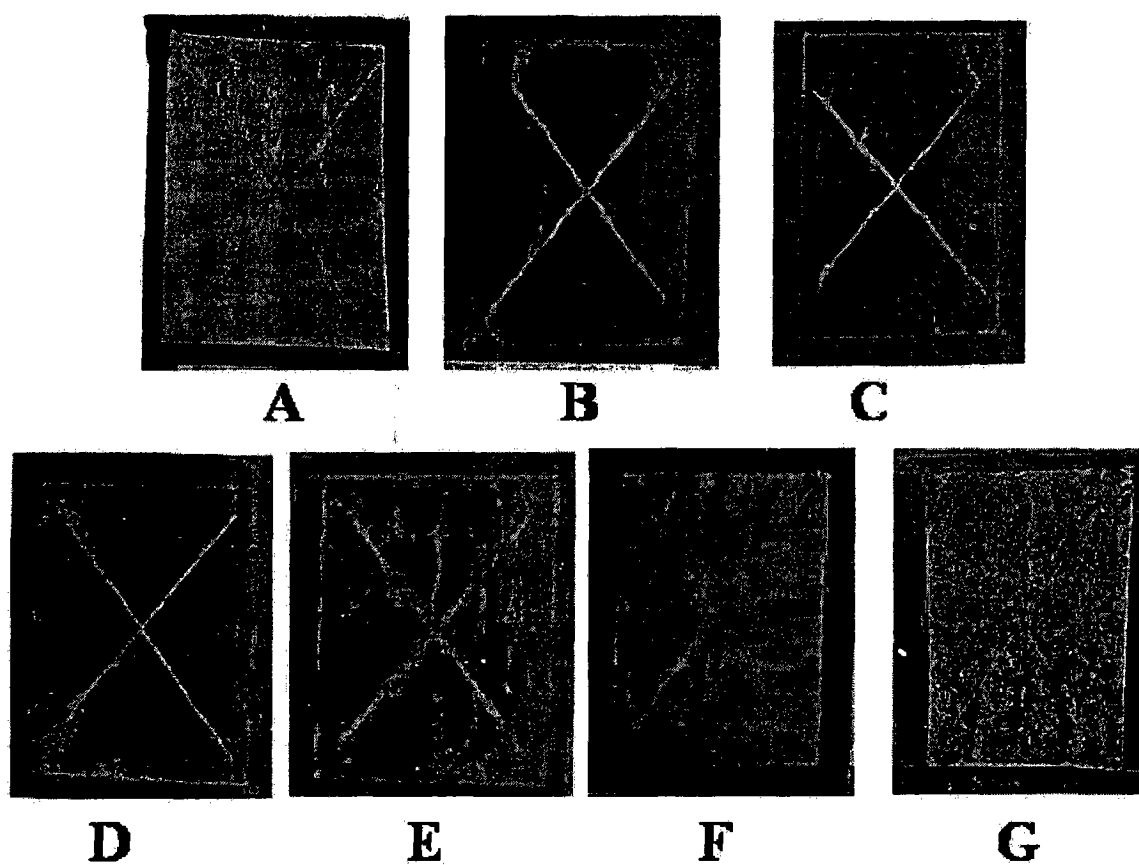


图 10

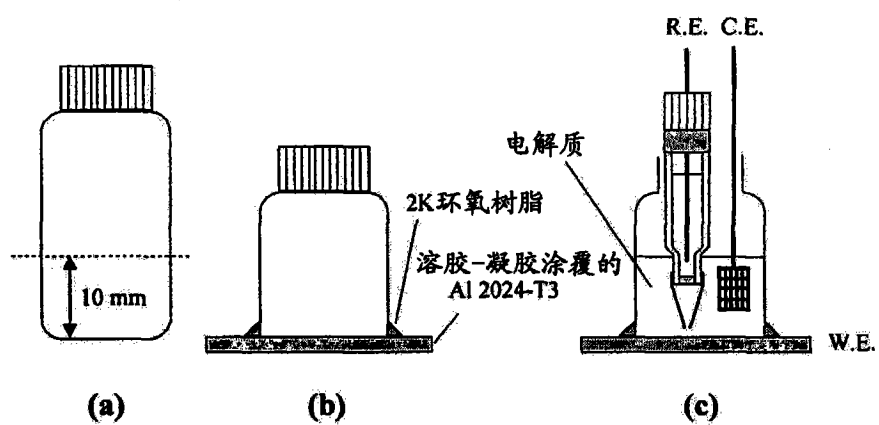


图 11

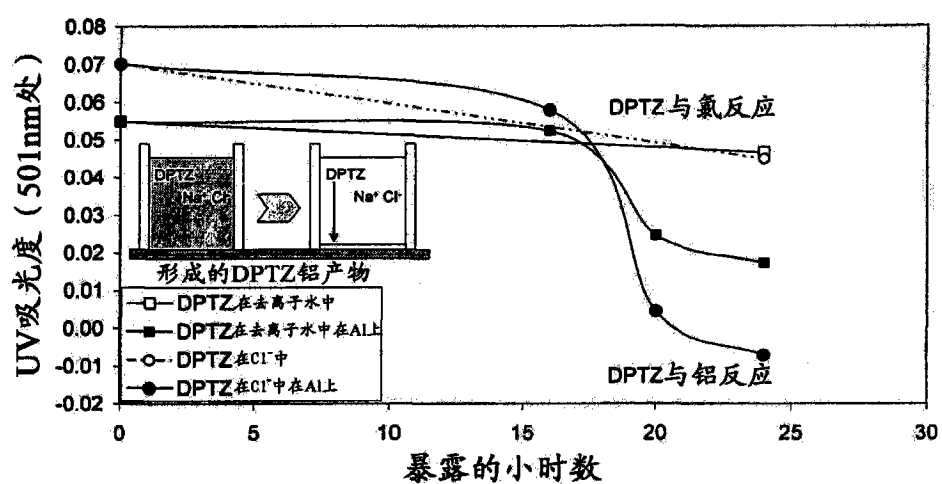


图 12

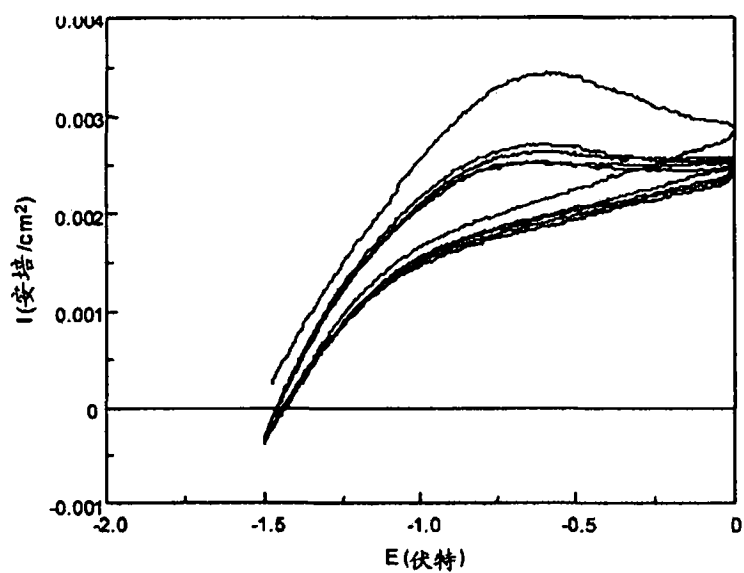


图 13

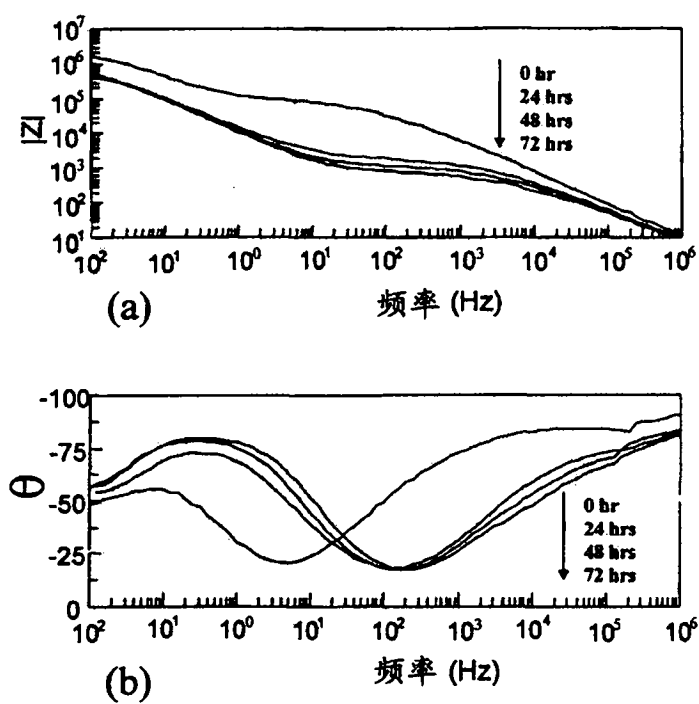


图 14

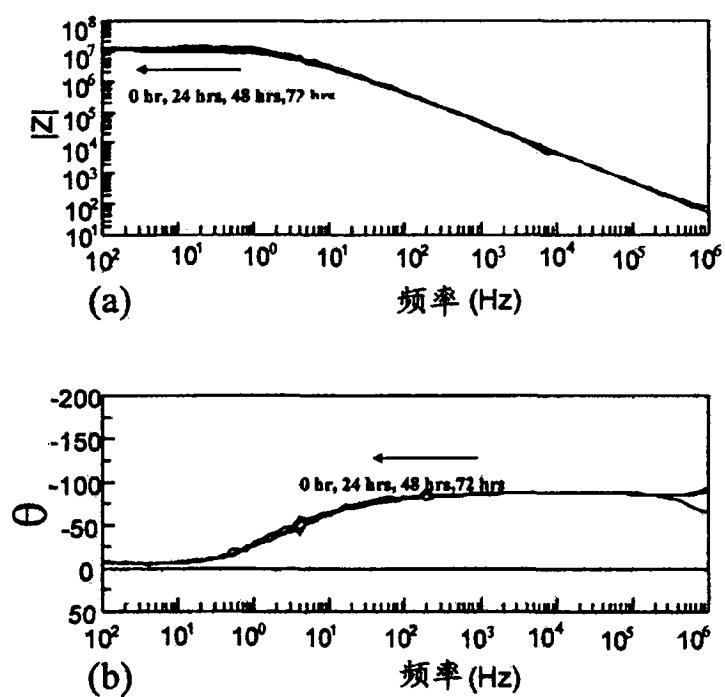


图 15

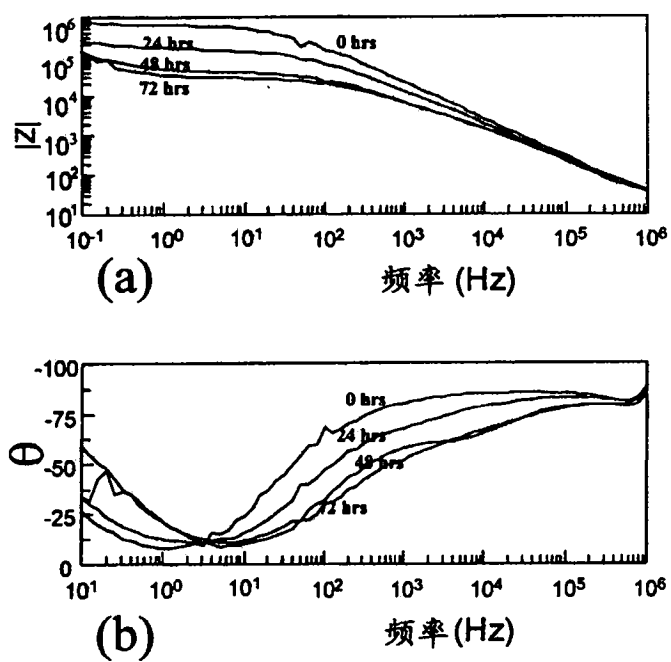


图 16

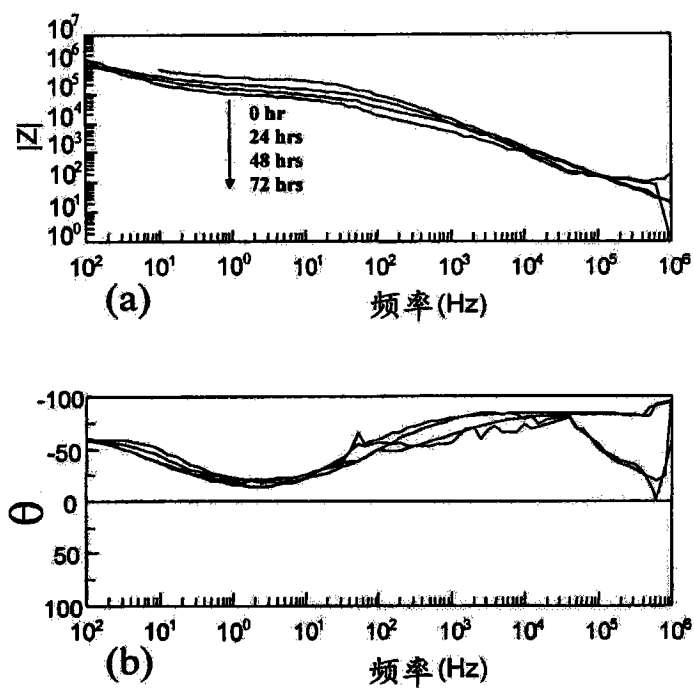


图 17

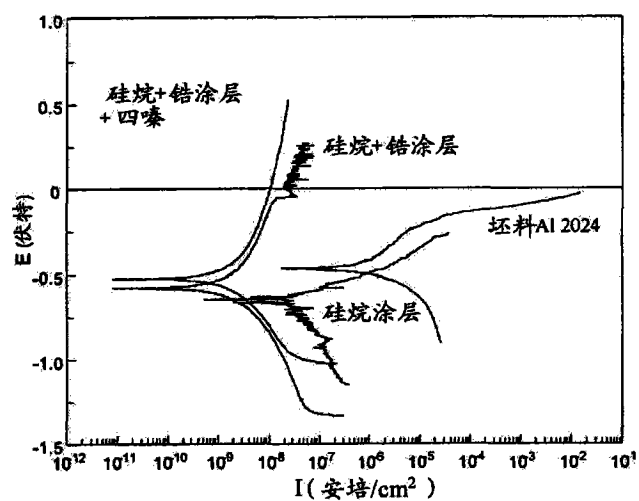


图 18

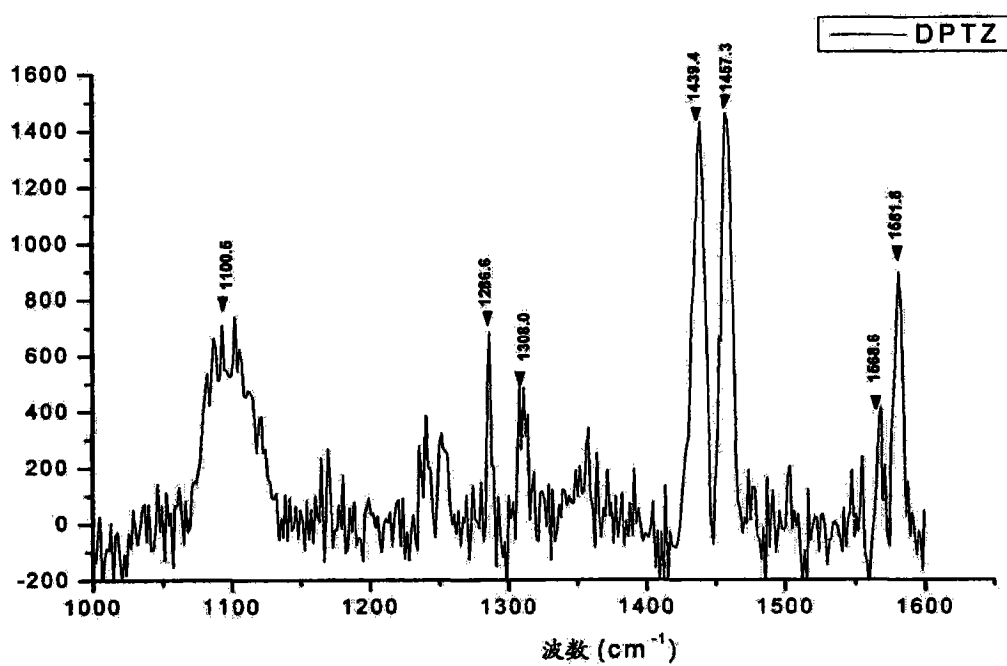


图 19

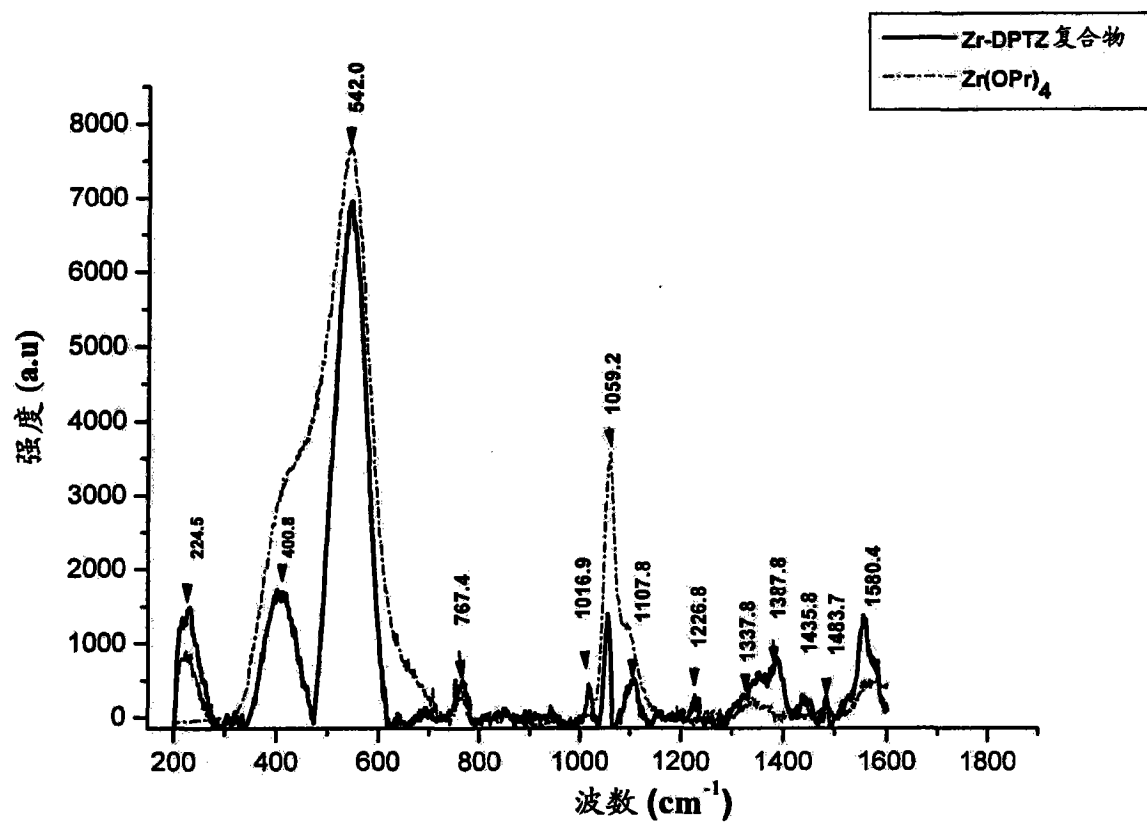


图 20

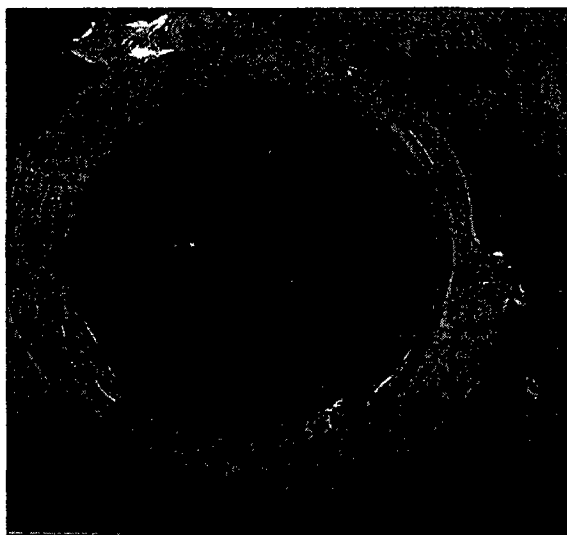


图 21

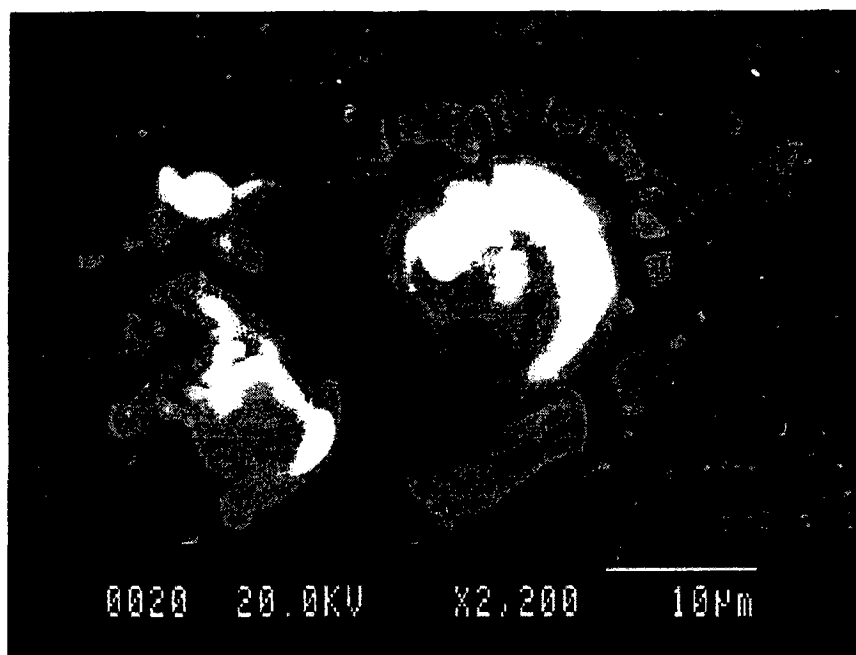


图 22

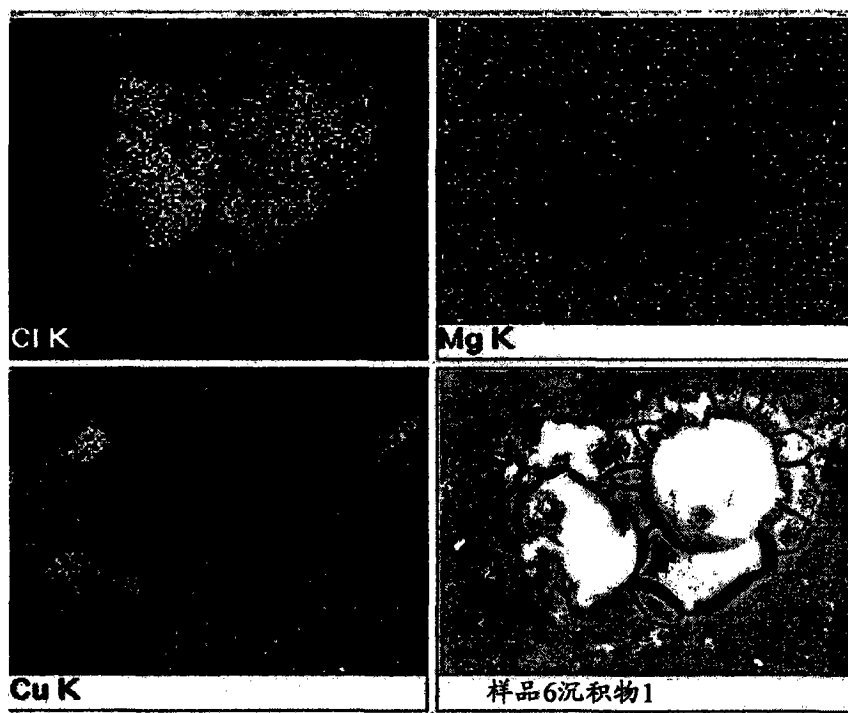


图 23

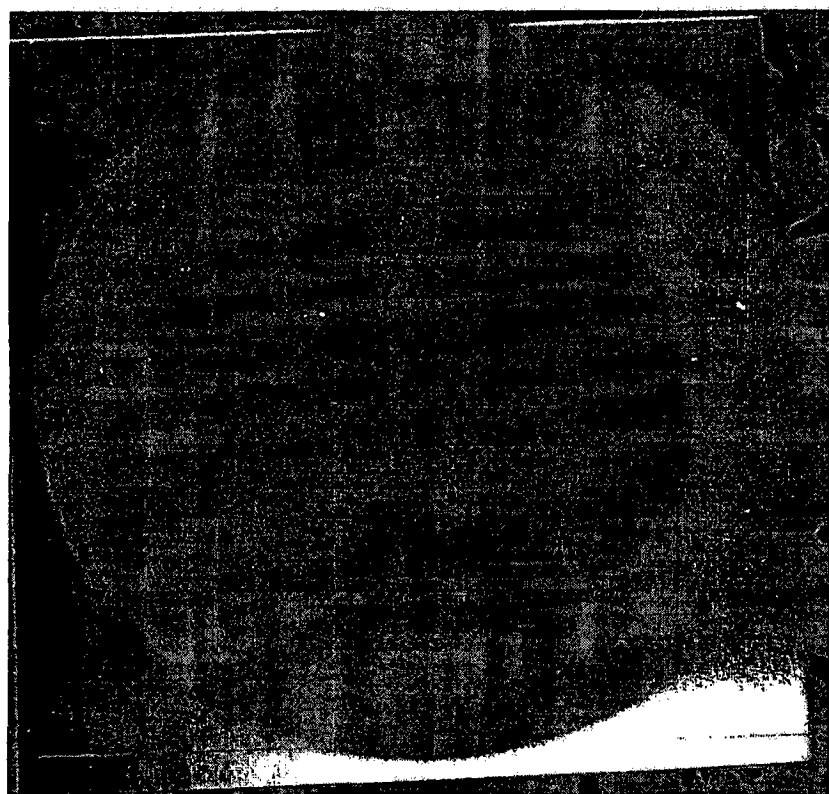


图 24

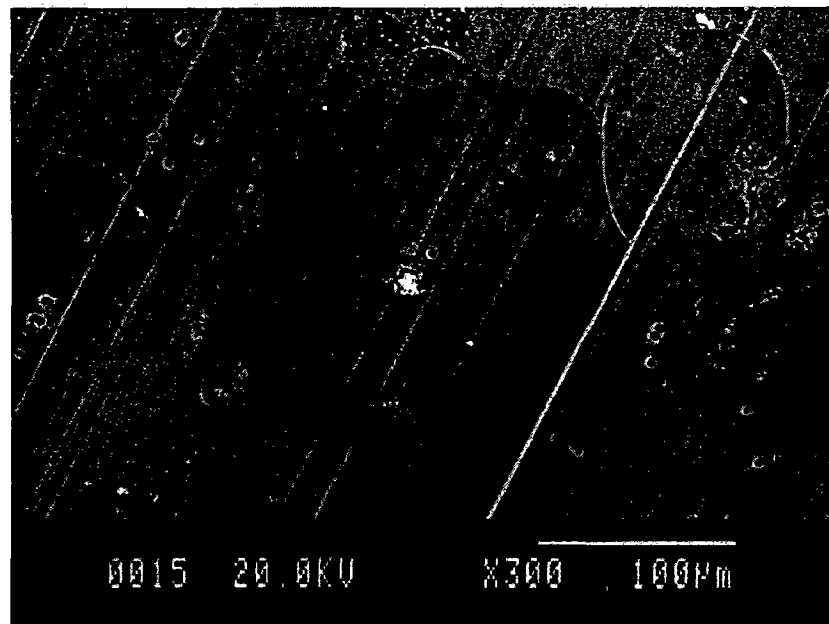


图 25

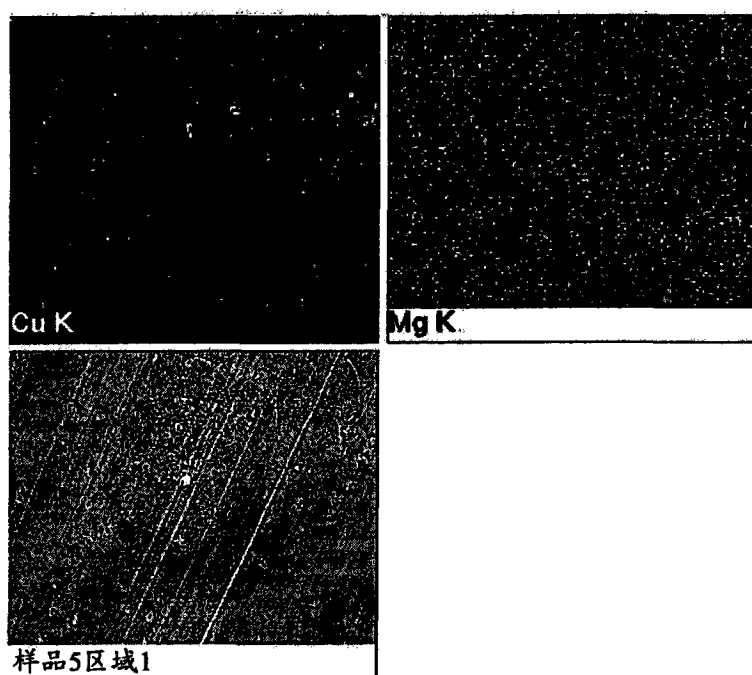


图 26

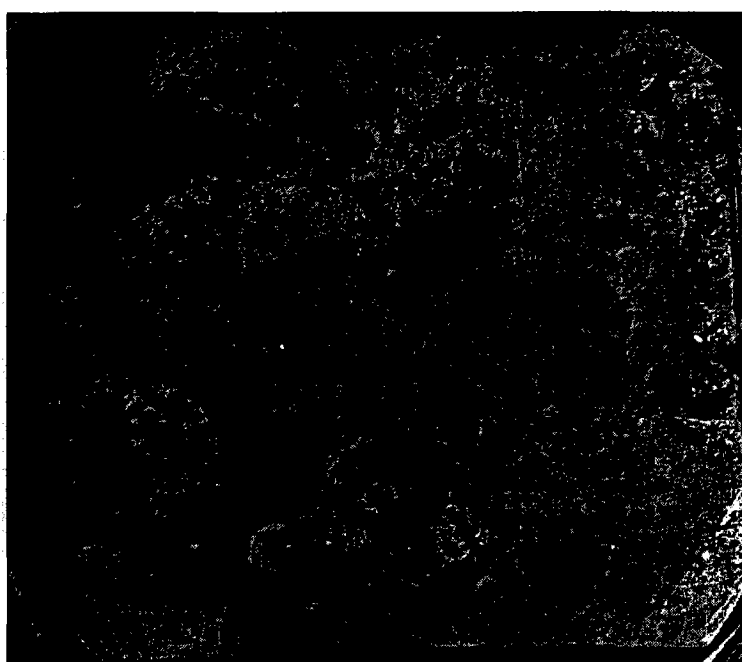


图 27

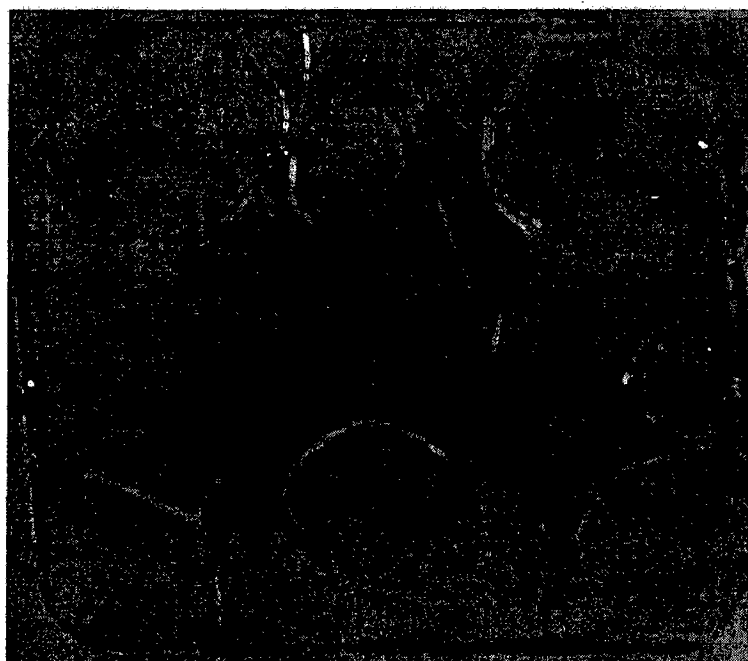


图 28

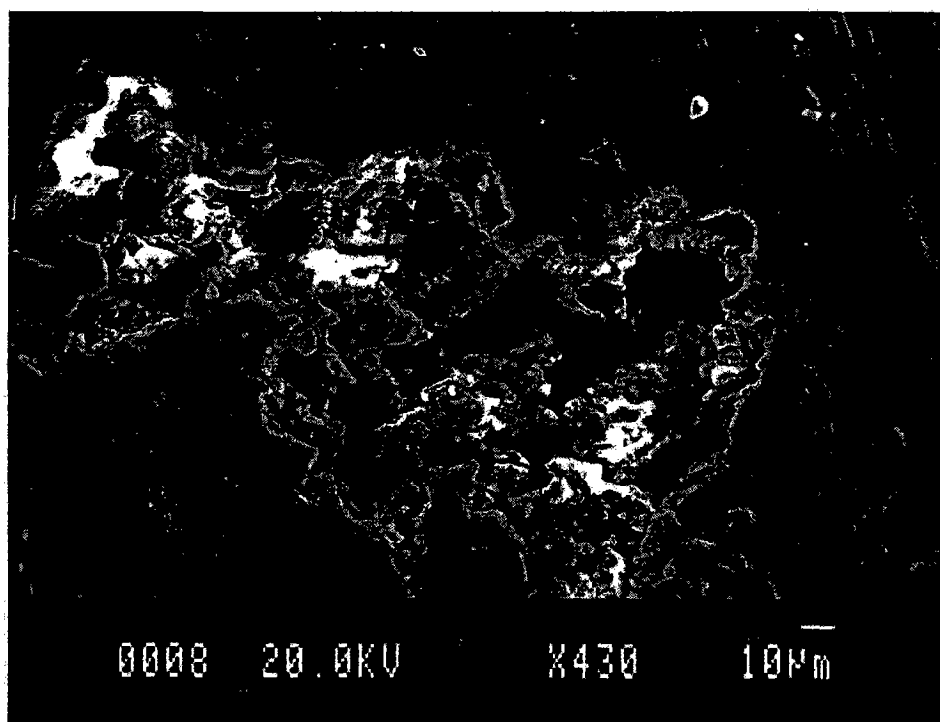


图 29

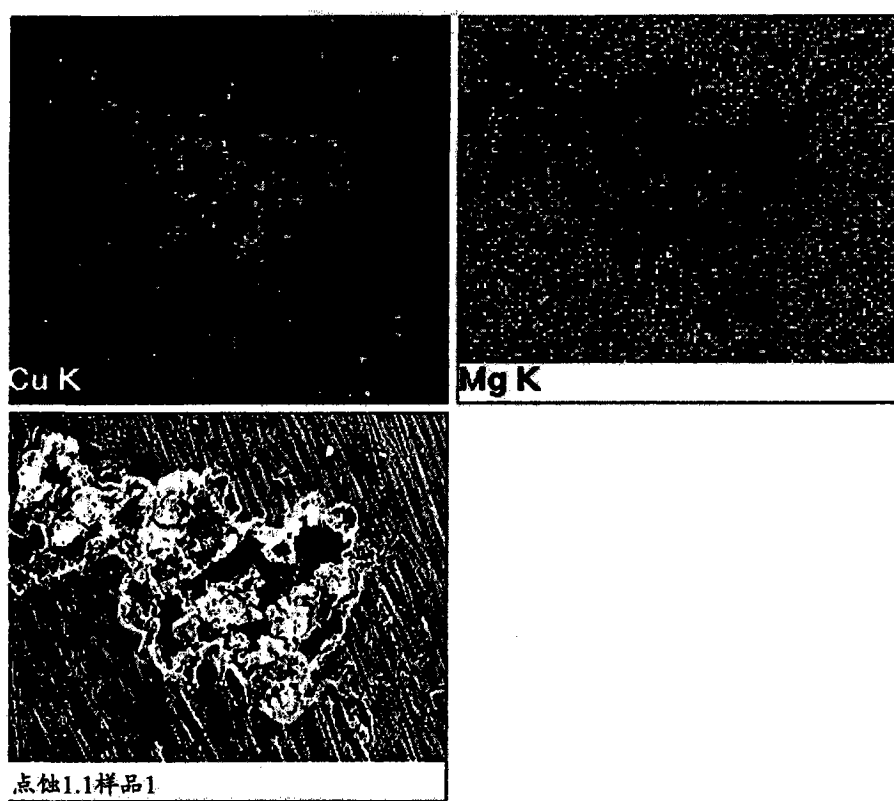


图 30