



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103249867 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 20

(21) 申请号 201180058954. 2

G23C 22/80(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 12. 07

G23C 22/06(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/420, 509 2010. 12. 07 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 06. 07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/063789 2011. 12. 07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/078788 EN 2012. 06. 14

(73) 专利权人 汉高股份有限及两合公司

地址 德国杜塞尔多夫

(72) 发明人 D·R·冯克 E·卡皮克

M·L·斯恩科斯基

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 柴丽敏 于辉

(51) Int. Cl.

G23C 22/78(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1325461 A, 2001. 12. 05,

CN 1325461 A, 2001. 12. 05,

W0 2009/115504 A1, 2009. 09. 24,

US 2003/0096893 A1, 2003. 05. 22,

US 5964928 A, 1999. 10. 12,

US 2010/00153467 A1, 2010. 01. 21,

CN 1128053 A, 1996. 07. 31,

审查员 谢荟

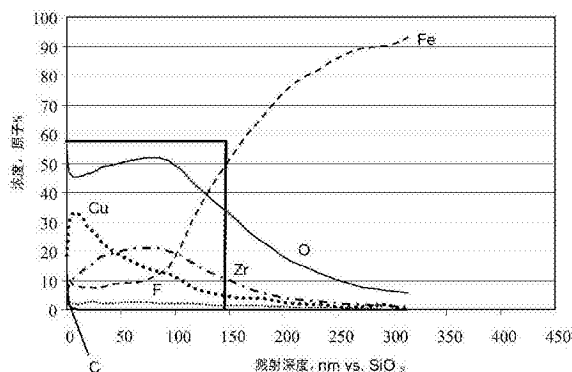
权利要求书2页 说明书14页 附图5页

(54) 发明名称

含有锆、铜和金属整合剂的金属预处理组合
物和金属基材上的相关涂层

(57) 摘要

本发明提供一种锆基金属预处理涂料组合物, 所述金属预处理涂料组合物包含整合所述金属预处理涂料组合物中的铜的金属整合剂, 从而提高涂布有所述预处理涂料组合物的金属基材的油漆粘附性。所述的预处理涂料组合物与不含有所述金属整合剂的涂料组合物相比具有更长的适用期, 因此可以提供宽范围的施用时间。所述的整合剂以足够的量存在, 以确保金属基材上沉积的预处理涂层的铜的原子%与锆的原子%的平均总比率等于或小于1.1。所述的预处理涂料组合物对处理多种金属基材是有用的。



1. 锆基金属预处理涂料组合物,其包含水和溶解的锆、氟化物源、铜螯合剂、任选存在的包括硅、硼、钇和任选添加的溶解的铜中的一种或多种的材料,其中通过使金属基材与锆基金属预处理涂料组合物接触,所述铜螯合剂能够降低在所述金属基材上的锆基涂层中沉积的铜的量,所述铜螯合剂的量足以使得沉积在金属基材上的锆基涂层中 Cu 的原子%与 Zr 的原子%的平均总比率等于或小于 1.1。

2. 根据权利要求 1 所述的锆基金属预处理涂料组合物,其包含:

- A.) 50 至 300ppm 的所述溶解的锆,
- B.) 0 至 50ppm 的所述添加的溶解的铜,
- C.) 5 至 100ppm 的 SiO_2 ,
- D.) 150 至 2000ppm 的总氟化物,
- E.) 10 至 100ppm 的游离氟化物,和
- F.) 至少 10ppm 的所述的铜螯合剂。

3. 根据前述权利要求任一所述的锆基金属预处理涂料组合物,其中所述添加的溶解的 Cu 存在于所述涂料组合物中,且所述铜螯合剂以 25 至 1500ppm 的量存在。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的锆基金属预处理涂料组合物,其中所述铜螯合剂选自具有多个羧基和 / 或磷酸官能团的分子。

5. 根据权利要求 3 所述的锆基金属预处理涂料组合物,其中所述铜螯合剂选自具有多个羧基和 / 或磷酸官能团的分子。

6. 根据权利要求 4 所述的锆基金属预处理涂料组合物,其中所述铜螯合剂选自氨基水杨酸、抗坏血酸、天冬氨酸、苯甲酸、柠檬酸、三聚氰酸、二亚乙基三胺 - 五亚甲基膦酸、二羟基苯甲酸、二亚甲基三胺五乙酸、乙二胺四乙酸、葡萄糖酸、谷氨酸、羟基乙酸、羟基亚乙基二膦酸、羟基谷氨酸、亚氨基二琥珀酸、曲菌酸、乳酸、丙二酸、次氨基三乙酸、硝基苯磺酸、硝基水杨酸、草酸、聚丙烯酸、聚天冬氨酸、水杨酸、酒石酸以及所述酸的盐。

7. 根据权利要求 5 所述的锆基金属预处理涂料组合物,其中所述铜螯合剂选自氨基水杨酸、抗坏血酸、天冬氨酸、苯甲酸、柠檬酸、三聚氰酸、二亚乙基三胺 - 五亚甲基膦酸、二羟基苯甲酸、二亚甲基三胺五乙酸、乙二胺四乙酸、葡萄糖酸、谷氨酸、羟基乙酸、羟基亚乙基二膦酸、羟基谷氨酸、亚氨基二琥珀酸、曲菌酸、乳酸、丙二酸、次氨基三乙酸、硝基苯磺酸、硝基水杨酸、草酸、聚丙烯酸、聚天冬氨酸、水杨酸、酒石酸以及所述酸的盐。

8. 根据权利要求 6 或 7 所述的锆基金属预处理涂料组合物,其中所述铜螯合剂含有酒石酸和 / 或其盐。

9. 提高金属基材的油漆粘附性的方法,其包括以下步骤:

- a) 任选地清洁金属基材;
- b) 施加根据前述权利要求任一所述的锆基金属预处理涂料组合物于所述金属基材上,从而在所述金属基材上形成预处理涂层;

其中,铜螯合剂在所述锆基金属预处理涂料组合物中的存在量足以导致沉积在金属基材上的所述预处理涂层中 Cu 的原子%与 Zr 的原子%的平均总比率等于或小于 1.1;和

- c) 施加油漆于所述金属预处理涂料组合物涂布的金属基材上。

10. 提高用锆基预处理涂料组合物预处理的金属基材的油漆粘附性的方法,其包括以下步骤:

a) 在施加锆基预处理涂料组合物于金属基材前,将金属基材与含有铜螯合剂和任选存在的铜的预洗液接触;

b) 将含有溶解的锆、氟化物源、任选存在的包括硅、硼和钇和任选添加的溶解的铜中的一种或多种的材料的锆基金属预处理涂料组合物施加于所述金属基材,从而在所述金属基材上形成预处理涂层;

其中,所述铜螯合剂在所述预洗液中的存在量足以控制通过锆基金属预处理涂料组合物沉积在金属基材上的铜的量使得沉积在金属基材上的所述预处理涂层中 Cu 的原子%与 Zr 的原子%的平均总比率等于或小于 1.1。

11. 根据权利要求 9 所述的提高金属基材的油漆粘附性的方法,其中所述铜螯合剂以至少 10ppm 和至多 2000ppm 的量存在。

12. 根据权利要求 10 所述的提高用锆基预处理涂料组合物预处理的金属基材的油漆粘附性的方法,其中所述铜螯合剂以至少 10ppm 和至多 2000ppm 的量存在。

13. 包含涂布的金属基材的制品,其包括:金属基材;和沉积于所述金属基材上的包括来自所述基材的金属、锆、氧、铜和任选存在的元素氟和碳的预处理涂层;其中所述金属基材上的所述预处理涂层具有 Cu 的原子%与 Zr 的原子%的平均总比率等于或小于 1.1。

14. 根据权利要求 13 所述的制品,其中所述金属基材上的所述预处理涂层中 Cu 的原子%与 Zr 的原子%的平均总比率为 0.9 至 0.02。

15. 根据权利要求 13 所述的制品,其中在从预处理涂层的外表层至金属基材的一系列深度处所测量的所述预处理涂层中的 Cu 的原子%在任何所述的深度处不超过 33 原子%的 Cu。

16. 根据权利要求 14 所述的制品,其中在从预处理涂层的外表层至金属基材的一系列深度处所测量的所述预处理涂层中的 Cu 的原子%在任何所述的深度处不超过 33 原子%的 Cu。

17. 根据权利要求 13、14、15 或 16 所述的制品,进一步包括至少一种施加于所述预处理涂层的油漆,从而得到当依据 ASTM D3330M 测定时达到至少 95%的油漆保持的油漆涂布的基材,其中 ASTM D3330M 是在 2004 年 10 月 1 日修订的。

18. 根据权利要求 13、14、15 或 16 所述的制品,进一步包括至少一种施用于所述预处理涂层的油漆,从而得到当依据 ASTM B117 测定持续 500 小时时达到 1.9 毫米或更小的平均腐蚀蠕变的油漆涂布的基材,其中 ASTM B117 是在 2007 年 12 月 15 日修订的。

含有锆、铜和金属螯合剂的金属预处理组合物和在金属基材上的相关涂层

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求 2010 年 12 月 7 日提交的美国临时专利申请 61/420, 509 的优先权, 在此通过引用将其全部并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及涂料组合物, 特别是可以被施用于金属基材上的、即使较长的涂布时间之后也能够提高油漆粘附性的涂料组合物。本发明还涉及由所述涂料组合物得到的涂层, 施加所述涂层的方法和涂布的基材。

背景技术

[0004] 在施用保护性涂料或装饰性涂料之前, 通常将预处理涂料施用于金属基材, 尤其是含有铁的金属基材例如钢铁。所述预处理涂料将对金属基材的腐蚀量降低到最低。此外, 所述的预处理涂料可以影响随后施加的装饰性涂料如油漆和清漆的粘附性。许多现有的预处理涂料组合物是基于金属磷酸盐, 和 / 或依赖于含铬的洗液。所述金属磷酸盐和含铬洗液产生对环境有害的废液。其结果是, 与废液处置相关的持续升高的成本。因此, 期望开发避免产生含金属磷酸盐和铬废液的预处理涂料组合物和应用这一组合物的方法。进一步优选, 所述预处理涂料组合物能够有效地对各种金属基材最大限度地降低腐蚀和提高装饰性涂料的粘附力, 因为许多商用领域的物品包含多于一种金属基材。例如, 汽车工业中经常使用包含多于一种金属基材的金属组件。使用可有效用于多于一种金属基材的涂料组合物, 则可以提供更加简化的制备过程。

[0005] 本发明的涂料组合物被称作预处理涂料的原因在于其通常在基材被清洗之后、各种底漆和装饰性涂料施用之前施用。在汽车工业中, 从基材依次向外, 涂层通常包括以下的层: 用于防腐蚀的预处理涂层、电沉积电涂层、然后为底漆层、基漆涂层、然后为上清漆涂层。在本申请中, 除非另有说明, 预处理涂料之后的所有涂料均被认为是油漆。一种已知的预处理涂料为得自 Henkel Adhesive Technologies 的 **Bonderite**[®] 958。所述的 **Bonderite**[®] 958 提供了一种基于磷酸锌的含有锌、镍、锰和磷酸盐的转化涂料组合物。目前, **Bonderite**[®] 958 是一种在汽车行业中广泛使用的标准的转化涂料。

[0006] 为了避免使用含有重金属 (此处根据转化涂料行业的理解指的是锌、镍、钴、锰、铬) 或产生磷酸盐废水的转化涂料, 一类新的环境友好的转化涂料组合物被创造出来。所述新的涂料通常包括锆基转化涂料, 其通过与含有在涂料组合物中溶解的锆的工作液接触而沉积在金属基材上。这些基于锆涂层技术的转化涂料组合物典型的不含有磷酸盐和镍或锰。发现锆基涂料作为预处理涂料正越来越多地应用于汽车工业中。

[0007] 制造工厂的金属涂层装配生产线是一个整体的高度协调和精密计算的工艺的一部分。金属工件被切割成一定的尺寸、成型、清洗、预处理涂料涂布, 然后被一些表层涂布。

几种不同类型的金属可以单独通过一部分工艺进而在一个步骤中彼此接合,然后作为不同的金属的组件通过剩余工艺步骤。这些工艺每小时执行几百件,因此该系统需要金属工件精确通过所述工艺。时不时地,加工处理生产线可能会有时意外地由于装配线的一个工艺中的一个问题而停止。当生产线停机时,工件被保持在生产线的各阶段的时间远远超过期望的时间。当工件保持在预处理液中时间太长,通常涂布的工件达不到规定的标准。例如,涂布的工件可能不表现出期望的耐腐蚀性或油漆粘合特征。这可能会导致废料率增加和潜在的召回,增加制造成本。因此,最好是提供一种具有更长适用期的预处理涂料组合物,这意味着金属工件可浸入溶液更长的时间而不降低涂布的金属工件的耐腐蚀性或油漆粘附性。

[0008] 还期望提供预处理涂料对广泛的金属基材在增强的防腐蚀保护和改进的油漆粘附性方面增加的功能性。同时,这些改进优选不要求改变现有的工业生产工艺或这些加工线上使用的设备。

[0009] 许多铅基转化涂布液中含有铜,无论是作为添加剂以提高预处理涂料和 / 或工艺的特性,还是作为来自水或被涂布的金属工件的痕量元素。不管其来源如何,本发明的发明人已经发现,以相对于其他涂料成分过高的量来自沉积在预处理涂层中的铅基涂布液的铜对涂布的金属基材的性能产生负面影响。因此,希望开发铅基涂布液以克服这一缺陷。

发明内容

[0010] 总体而言,本发明提供一种铅基的、提供更长的适用期和提高油漆粘附性且不降低耐腐蚀性的金属预处理涂料。本发明还涉及由此的涂层和由所述涂料组合物得到的涂布的基材。

[0011] 在一个实施方式中,铅基金属预处理涂料组合物含有水和溶解的 Zr、氟化物源、铜螯合剂、任选存在的含有硅、硼、钇和任选添加的溶解的铜中的一种或多种的材料。期望的,通过使金属基材与铅基金属预处理涂料组合物接触,所述铅基金属预处理涂料组合物中的所述铜螯合剂能够降低在所述金属基材上的铅基涂层中沉积的铜的量,所述的铜螯合剂的存在量足以产生在沉积在金属基材上的所述涂层中 Cu 的原子%与 Zr 的原子%的平均总比率等于或小于 1.1。

[0012] 在一个实施方式中,提供铅基金属预处理涂料组合物,其包括:

[0013] A.) 50 至 300ppm 的所述溶解的铅,

[0014] B.) 0 至 50ppm 的所述添加的溶解的铜,

[0015] C.) 0 至 100ppm 的 SiO_2 ,

[0016] D.) 150 至 2000ppm 的总氟化物,

[0017] E.) 10 至 100ppm 的游离氟化物,和

[0018] F.) 至少 10ppm 的所述的铜螯合剂。

[0019] 在一个实施方式中,所述添加的溶解的 Cu 存在于涂料组合物中,和所述的铜螯合剂以 25 至 1500ppm 的量存在。

[0020] 在一个实施方式中,所述铜螯合剂选自具有多个羧基和 / 或磷酸官能团的分子。期望的铜螯合剂选自氨基水杨酸、抗坏血酸、天冬氨酸、苯甲酸、柠檬酸、三聚氰酸、二亚乙基三胺 - 五亚甲基磷酸、二羟基苯甲酸、二亚甲基三胺五乙酸、乙二胺四乙酸、葡糖酸、谷氨

酸、羟基乙酸、羟基亚乙基二膦酸、羟基谷氨酸、亚氨基二琥珀酸、曲菌酸、乳酸、丙二酸、次氨基三乙酸、硝基苯磺酸、硝基水杨酸、草酸、聚丙烯酸、聚天冬氨酸、水杨酸、酒石酸以及所述酸的盐。

[0021] 在一个实施方式中,上述铅基金属预处理涂料组合物具有含有酒石酸和 / 或其盐的铜螯合剂。

[0022] 本发明的另一个方面是一种用于提高金属基材的油漆粘附性的方法,其包括以下步骤:

[0023] a) 任选地清洁金属基材;

[0024] b) 施加根据前述的任意一种铅基金属预处理涂料组合物于金属基材上,从而在金属基材上形成预处理涂层;

[0025] 其中,所述铜螯合剂在所述铅基金属预处理涂料组合物中的存在量足以导致沉积在金属基材上的所述预处理涂层中 Cu 的原子 % 与 Zr 的原子 % 的平均总比率等于或小于 1.1 ;和

[0026] c) 施加油漆于所述的金属预处理涂料组合物涂布的金属基材上。

[0027] 本发明的另一个方面是提高用铅基预处理涂料组合物预处理的金属基材的油漆粘附性的方法,包括以下步骤:

[0028] a) 在施加铅基预处理涂料组合物于金属基材前,将金属基材与含有铜螯合剂和任选存在的铜的预洗液接触;

[0029] b) 将含有溶解的铅、氟化物源、任选存在的包括硅、硼和钇和任选添加的溶解的铜中的一种或多种的材料的铅基金属预处理涂料组合物施加于金属基材,从而在金属基材上形成预处理涂层;

[0030] 其中,所述铜螯合剂在预洗液中的存在量足以控制通过铅基金属预处理涂料组合物沉积在金属基材上的铜的量使得沉积在金属基材上的所述预处理涂层中 Cu 的原子 % 与 Zr 的原子 % 的平均总比率等于或小于 1.1。

[0031] 在一个实施方式中,所述的铜螯合剂以至少 10ppm 和至多 2000ppm 的量存在。

[0032] 本发明的另一个方面是一种包括涂布的金属基材的制品,其包括:金属基材;和沉积于所述金属基材上的包括来自所述基材的金属、铅、氧、铜和任选存在的元素氟和碳的预处理涂层;其中金属基材上的所述预处理涂层具有 Cu 的原子 % 与 Zr 的原子 % 的平均总比率等于或小于 1.1。

[0033] 在一个实施方式中,提供所述的制品,其中金属基材上的所述预处理涂层中 Cu 的原子 % 与 Zr 的原子 % 的平均总比率为约 0.9 至 0.02。

[0034] 在一个实施方式中,提供所述的制品,其中在从预处理涂层的外表层至金属基材的一系列的深度处所测量的所述预处理涂层中的 Cu 的原子 % 在任何所述的深度处不超过 33 原子 % 的 Cu。

[0035] 在一个实施方式中,提供所述的制品,进一步包括至少一种施用于所述预处理涂层的油漆,从而得到当依据 ASTM3330M(2004 年 10 月 1 日修订)测定时达到至少 95% 的油漆保持的油漆涂布的基材。

[0036] 在一个实施方式中,提供所述制造的物品,进一步包括至少一种施用于所述预处理涂层的油漆,从而得到当依据 ASTM B117(2007 年 12 月 15 日修订)测定持续 500 小时

达到 1.9 毫米或更小的平均腐蚀蠕变的油漆涂布的基材。

[0037] 在一个实施方式中,本发明涉及一种含水金属预处理涂料组合物,其含有:50 至 300ppm 溶解的锆、0 至 50ppm 的溶解的 Cu、0 至 100ppm 的 SiO_2 、150 至 2000ppm 的总氟化物、10 至 100ppm 的游离氟化物和螯合剂。

[0038] 在一个实施方式中,本发明所述的锆基预处理涂料组合物提供一种预处理涂层,其中金属基材上的所述预处理涂层中 Cu 的原子%与 Zr 的原子%的平均总比率小于 1.1。在另一个实施方式中,这个比例范围向下,以递增优选顺序 1.10、1.05、1.0、0.95、0.90、0.85、0.80、0.75、0.70、0.65、0.60、0.55、0.50、和不少于以递增优选顺序 0.0001、0.0005、0.0010、0.0050、0.010、0.050。在某些实施方式中,例如在涂料组合物中不存在添加的 Cu 时,沉积涂层中 Cu 和 Zr 的比率可能为零。

[0039] 在另一个实施方式中,本发明涉及一种提高金属基材的油漆粘附性的方法,其包括以下步骤:提供金属基材;施加含有 50 至 300ppm 溶解的锆、0 至 50ppm 溶解的铜、0 至 100ppm 的 SiO_2 、150 至 2000ppm 的总氟化物、10 至 100ppm 游离氟化物和螯合剂的含水的锆基金属预处理涂料组合物于金属基材,从而在金属基材上形成预处理涂层,其中螯合剂的存在量使得金属基材上的预处理涂层中 Cu 的原子%与 Zr 的原子%的平均总比率等于或小于 1.1;和施加油漆于所述金属预处理涂料组合物涂布的金属基材上。

[0040] 所述的预处理涂料可用于各种金属基材上,包括冷轧钢 (CRS), 热轧钢、不锈钢、金属锌涂层的钢、锌合金例如电镀锌钢 (EG)、55% 铝-锌合金涂层的钢板,例如 Galvalume®、热镀锌钢(具有完全合金的铁-锌涂层的钢板)(HIA) 和热浸镀锌钢板 (HDG)、铝合金如 AL6111 和镀铝钢基板。本发明提供的一个优点是包含多于一种类型的金属基材的成分可以在一个工艺中钝化,原因在于广泛的金属基材可以由本发明所述的预处理涂料组合物钝化。

[0041] 在另一个实施方式中,本发明涉及一种涂布的基材,其包括金属基材和沉积于所述金属基材上的含有来自所述基材的金属、锆、氧、铜和任选存在的元素氟和碳的预处理涂层;其中金属基材上的所述预处理涂层中的 Cu 的原子%与 Zr 的原子%的平均总比率等于或小于 1.1。在一个实施方式中,涂布的基材进一步包括至少一种施用于所述预处理涂层的油漆,其中当依据 ASTM3330M(2004 年 10 月 1 日修订)测定时所述油漆涂布的基材达到至少 95% 的油漆保持率。

[0042] 本发明的这些和其它特征和优点,通过优选实施方式的详细描述,对本领域技术人员来说将变得更加明显。除了在权利要求和操作实施例中或明确指出的地方之外,本说明书中所有表示材料量或反应和/或应用条件的数值均被理解为以描述发明的最宽范围的“约”修饰。通常优选在所述的数值范围内进行实践。此外,在整个说明书中,除非有相反的描述:百分比、份数、和比值皆为以重量为基准;一组或一类物质适用或优选于与发明相关的特定目的的描述隐含了所述组或类成员的任意两种或更多种的混合物也是同样适用或优选的。化学术语中对组分的描述是指添加至说明书中所描述的任何组合时的组分或通过说明书所描述的化学反应原位生成的组分,而不必排除一旦混合后混合物的组分中其它化学上的相互作用;此外,材料离子形式的描述隐含了存在足够的反离子以使组合物作为一个整体呈现电中性(由此隐含描述的反离子,在可能范围内,优选选自明确描述的离子形式的其他成分;否则这种反离子可自由选择,除了避免对发明目的产生不利影响的反

离子) ;术语“油漆”包括所有可能被更专业术语定义类似材料,如底漆、天然漆、瓷釉、清漆、虫漆、面漆及其类似物 ;术语“摩尔”及其变化形式可以被应用于元素、离子和用数量定义的任何其他化学物类和存在的原子类型,以及具有明确定义的分子的化合物。

附图说明

[0043] 伴随有详细描述附图描述如下。

[0044] 图 1A、1B、1C 和 1D 为冷轧钢上预处理涂层的扫描电镜 (SEM) 图像 ;

[0045] 图 2A 是图 1A 中所示的样品几个感兴趣的圆形区域中的 SEM 图像,图 2B 是图 2A 圆形区域中的化学成分图 ;

[0046] 图 3A 是图 1B 中所示的样品几个感兴趣的圆形区域中的 SEM 图像,图 3B 是图 3A 圆形区域中的化学成分图 ;

[0047] 图 4 是根据本发明的图 1A 中的预处理涂料组合物的 X- 射线光电子能谱分析图 ;

[0048] 图 5 是图 1B 中的预处理涂料组合物的 X- 射线光电子能谱分析图。

具体实施方式

[0049] 本发明涉及一种金属预处理涂料组合物,和应用其的方法,以及包括本发明涂层的制品。本发明提供了铅基转化涂料预处理涂料组合物如非限制性的例子,通过与含有涂料组合物中溶解的铅的工作液接触而沉积在金属基材上的铅基转化涂料在性能上令人惊讶的改善。这些转化涂料组合物的实例是含有溶解形式的铅和游离氟化物以形成含有铅和氧的涂层的含水涂布液。所述的溶液通常是水溶液,中性至酸性,且包括溶解的铅、作为添加剂或作为来自水或金属基材的痕量元素的溶解的铜、和氟化物源。任选存在的成分包括含有硅 (例如二氧化硅、硅酸盐、硅烷)、硼、钇中的一种或多种的材料,在特定的实施方式中,不含有磷酸盐和锌、镍、钴、锰和铬。

[0050] 许多铅基涂布液中含有作为添加剂或作为来自水或待涂布的金属工件的痕量元素的铜。不管其来源如何,本发明的发明人已经发现,如果铜的存在量导致涂层中产生不希望的形态和 / 或高于预期水平的量的话,沉积在涂层中的来自铅基涂布液的铜可能对涂布的金属基材的性能产生负面影响。

[0051] 许多铅基预处理涂料组合物将从本发明中受益。所述涂布液通常是含水的,中性至酸性,且包括溶解的铅、溶解的铜、氟化物源和溶解的金属的反离子,例如硫酸盐和 / 或硝酸盐。任选存在的成分包括含有硅 (例如二氧化硅、硅酸盐、硅烷)、硼、钇中的一种或多种的材料。所述的铅基预处理涂料组合物可含有酸,通常为无机酸,但任选存在的有机酸 ;和 / 或碱源。所述的酸和 / 或碱可以是组合物中其他成分的来源,可用于控制 pH 值,或两者兼有。根据本发明的所述铅基预处理涂料组合物同样可基本上由此处所述的材料组成或由此处所述的材料组成。

[0052] 根据本发明所述的涂料组合物提供了具有改进的油漆粘附性和保持的耐腐蚀性的铅基涂层。通过向铅基涂料组合物 (溶液或浓缩物) 中添加螯合剂优选金属铜螯合剂来控制由铅基预处理涂料组合物沉积在金属基材上的铜的量,从而达到这些和其它的优点。即使在未使用的铅基预处理涂料组合物中不存在铜的情况下,这些螯合剂也可以作为保护剂添加至铅基预处理涂料组合物中,来防止后续的铜沉积,随着溶液老化,铜作为痕量元素

来自水中（例如从预先清洗或冲洗步骤）和 / 或来自待涂布的金属工件进入溶液。螯合剂的加入也延长了预处理涂布液的适用期，因为其允许更广泛的浸渍时间而对油漆粘附性或腐蚀保护没有负面影响。

[0053] 在本发明的一个实施方式中，提供一种含有 50 至 300ppm 溶解的锆、0 至 50ppm 的溶解的 Cu、0 至 100ppm 的 SiO_2 、150 至 2000ppm 的总氟化物、10 至 100ppm 的游离氟化物和螯合剂的锆基预处理涂料组合物。也就是说，所述组合物可包含所公开的范围的量，如：50、60、70、80、90、100、120、130、140 或 150ppm 至 160、170、180、190、200、210、220、230、240、250、260、270、280、290 或 300ppm 的溶解锆；0、5、10、15、或 20ppm 至 25、30、35、40、45 或 50ppm 的溶解铜；0、5、10、15、20、25、30、35、40、45 或 50ppm 至 60、65、70、75、80、85、90、95 或 100ppm 的二氧化硅；150、170、190、200、225、250、275、300、325、350、375、400、425、450、475、500、525、550、575、600、700、800、900 或 1000ppm 至 1150、1170、1190、1200、1225、1250、1275、1300、1325、1350、1375、1400、1425、1450、1475、1500、1525、1550、1575、1600、1700、1800、1900 或 2000ppm 的总氟化物；10、15、20、25、30、35、40、45 或 50ppm 至 60、65、70、75、80、85、90、95 或 100 ppm 的游离氟化物和螯合剂。

[0054] 在本发明的另一个实施方式中，提供含有 100 至 300ppm 溶解的锆、0 至 50ppm 的溶解的铜、0、25、50、75、100、200、300、400、500、600、700、800、900、1000 或 2000ppm 至 2500、3000、4000、4500 或 5000ppm 的硫酸根、100 至 1600ppm 的总氟化物、10 至 200ppm 的游离氟化物和螯合剂的锆基预处理涂料组合物。

[0055] 所述的螯合剂可以是任何能够减少沉积在锆基涂层上的铜的量的螯合剂。所述螯合剂可以是铜金属螯合剂。可用于本发明的部分示例性的螯合剂列表包括（其中许多是具有多个羧基和 / 或膦酸基官能团的分子）：腺嘌呤、腺苷、丙氨酸、氨基水杨酸、抗坏血酸盐 / 抗坏血酸、天门冬氨酸盐 / 天门冬氨酸、苯甲酸、柠檬酸盐 / 柠檬酸、氰尿酸、半胱氨酸、双环己酮草酰二脲（cuprizone）、二乙醇胺、二亚乙基三胺、二亚乙基三胺 - 五亚甲基膦酸、二羟基苯甲酸、二亚甲基二胺、二亚甲基三胺、二亚甲基三胺五乙酸盐（DTPA）、二甲基甘氨酸、二甲基乙二肟、乙二胺四乙酸（EDTA）、乙二醇、葡萄糖酸盐 / 葡糖酸、谷氨酸盐 / 谷氨酸、甘油、甘氨酸、鸟嘌呤（鸟苷）、组氨酸（histadine）、组胺、羟基乙酸、羟基亚乙基二膦酸（HEDP）、羟基谷氨酸、羟胺、亚氨基二丁二酸盐、曲菌酸、乳酸盐 / 乳酸、亮氨酸、丙二酸、甘露糖醇、甲基甘氨酸、钼酸盐、次氨基三乙酸、硝基水杨酸、鸟氨酸、草酸、聚丙烯酸酯、聚天门冬氨酸、苯基丙氨酸、水杨酸、水杨醛肟、亚硝酸钠、硝基苯磺酸钠、酒石酸盐 / 酒石酸、三乙醇胺（TEA）、三亚乙基三胺（TETA）、三（2-氨基乙基）胺（二亚乙基三胺）或硫代乙酰胺。

[0056] 这些螯合剂可以根据下列方法使用：在金属基材与锆基预处理涂料组合物接触之前，将其加入到预洗液中应用；所述螯合剂可结合到如上所讨论的锆基预处理涂料组合物中；所述的螯合剂也可以在金属基材与锆基预处理涂料组合物接触之后，作为后洗液应用。

[0057] 所述螯合剂的使用量足以确保在沉积的预处理涂层中在金属基材上的预处理涂层中 Cu 的原子 % 与 Zr 的原子 % 的平均总比率等于或小于 1.1，优选 0.9 至 0.02，最优选 0.30 至 0.10。

[0058] 所述涂料组合物中的螯合剂的量为从 10ppm 到 2000ppm 的范围。所需的量受例如涂料组合物中存在的铜的量、涂布液的温度、被涂布的基材的影响，无论所述组合物为浓缩液或工作液以及所使用的具体螯合剂。具有多个配位点的螯合剂可以以较低的水平使

用。在一个实施方式中,所述螯合剂以 25-100ppm 的量存在于涂布液中。可以加入更多的螯合剂,前提是所述浓度不对溶液性能产生负面影响。期望的,预处理涂料组合物中的螯合剂的量是足以及在沉积涂层中实现所需的 Cu :Zr 比例的量,优选所述螯合剂的量至少为递增优选顺序 10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70 或 75ppm,和最多为递增优选顺序 2000、1500、1000、900、800、700、600、500、400、300、200、100ppm。

[0059] Cu 的原子 % 与 Zr 的原子 % 的平均总比率可以从递增优选顺序 1. 10、1. 05、1. 0、0. 95、0. 90、0. 85、0. 80、0. 75、0. 70、0. 65、0. 60、0. 55、0. 50 向下。对于某些锆基预处理涂料组合物,铜是所述组合物和所述涂层期望的成分。对于某些这样的涂料组合物,铜和锆的比例期望地以递增优选顺序不低于 0. 0001、0. 0005、0. 0010、0. 0050、0. 010、0. 050。

[0060] 本发明的锆基预处理涂料可以在涂料中具有各种成分,前提是涂料中铜的量不会导致不希望的涂层形态和性能缺乏的结果。

[0061] 实施例

[0062] 在标准的工业涂布工艺中,预处理涂布步骤的浸浴时间为约 120 秒,但在装配线停止期间,这一时间可以为 10 分钟或更长。为了模拟生产线停机和测试各种参数,本发明人开发了一种替代方案。在本说明书中所描述的实验所用的工艺参见表 1。

[0063] 除非另有说明,标准的预处理工艺的所有数据如下所述表 1 所描述。Parco[®] 清洁剂 1533R 是碱性的清洁剂,得自 Henkel Adhesive Technologies。Ridosol11270 是碱性的非离子型表面活性剂,得自 Henkel Adhesive Technologies。应用的 Parco[®] 与 Ridosol 的重量比为 8.33 : 1。清洁剂的老化通过添加得自 Tirreno Industries 的油 Tirroil906 模拟,以 4 克 / 升老化该清洁剂。碱性预处理组合物为锆基预处理剂。所有油漆粘附性试验中使用的电沉积油漆涂料为得自 BASF 的 BASF Cathoguard310X。这是一种在汽车行业中使用的标准涂料。

[0064] 表 1

[0065]

阶段	处理	产品	应用	时间, 秒	温度, °C
1	清洁	Parco [®] 清洁剂 1533R/Ridosol 1270 新鲜或老化的	喷洒	70	60
2	清洁	Parco [®] 清洁剂 1533R/Ridosol 1270 新鲜或老化的	浸泡	150	60
3	冲洗	自来水	喷洒	60	28
4	冲洗	去离子水	喷洒	60	25
5	预处理	铅基预处理液	浸泡	600	25
6	预处理	铅基预处理液	喷洒	30	25
7	冲洗	去离子水	喷洒	60	25
8	电沉积涂层	BASF Cathoguard 310 X	浸泡	120	32 (230V)
9	冲洗	去离子水	喷洒	30	25
10	烘烤电沉积油漆			1200	350° F 或 375° F

[0066] 实施例 1

[0067] 用于实施例 1 的铅基预处理液包括 180ppm(parts per million) 的铅、30ppm 的铜、35ppm 的游离和 400ppm 的总氟化物、42ppm SiO₂; 所述铅基预处理液的 pH 设定为 4.2。两个不同批次的市售冷轧钢 (CRS1 和 CRS2) (通常在汽车制造中使用的) 根据表 1 进行了处理。测定每个样品铅涂层的重量 (毫克铅 / 平方米)。

[0068] 此外对于每个样品, 使用下面的方法测定 BASF Cathoguard310X 的油漆粘附力。用刮刀向下划至基材水平从而以网状线划出一个样品区域, 线间距为 1 毫米且每个方向 6 根线。然后施加一段 75 毫米长、20 毫米宽的胶带于网状区域。胶带按照 ASTM3330M(2004 年 10 月 1 日修订) 使用 180 度剥离强度值 430N/m 粘于钢上。经过 5 至 10 秒的粘合后, 抓住胶带的末端垂直于油漆快速的向上拉。仍旧连接于基材的油漆百分比 (油漆粘附性的指标) 由胶带的覆盖区域的百分比确定。实施例 1 的结果列于表 2。

[0069] 表 2

[0070]

样品编号	CRS 样品	清洁剂	Zr 涂层重量, mg/m ²	烘烤温度, °F	% 油漆保留
1	CRS 1	1533/1270 新鲜	143	350	100
2	CRS 1	1533/1270 老化的	203	350	100
3	CRS 1	1533/1270 新鲜	143	375	99-100
4	CRS 1	1533/1270 老化的	203	375	100
5	CRS 2	1533/1270 新鲜	165	350	95-98
6	CRS 2	1533/1270 老化的	182	350	99-100
7	CRS 2	1533/1270 新鲜	165	375	60-70
8	CRS 2	1533/1270 老化的	182	375	80

[0071] 结果证实烘烤温度影响电沉积涂层的粘附性。当电沉积油漆的烘烤温度从 350° F 升至 375° F 时,油漆粘附性降低,尤其是 CRS2 基板。CRS2 的结果也完全不同于 CRS1。进一步检查每个 CRS 样品显示其沉积的预处理涂料组合物显著不同。

[0072] 图 1A 和图 1C 为根据实施例 1 的预处理涂料组合物涂布的 CRS1 的扫描电镜 (SEM) 照片,如上描述 (样品 3),使用了新鲜的 1533/1270,钨涂层重量为 143mg/m²,和烘烤温度为 375° F。图 1A 和图 1B 的放大倍数为 10,000x,图 1C 和 1D 的放大倍数为 30,000x。

[0073] 图 1B 和图 1D 为根据实施例 1 的预处理涂料组合物涂布的 CRS2 的扫描电镜 (SEM) 照片,如上描述 (样品 7),使用新鲜的 1533/1270,钨涂层重量为 165mg/m²,和烘烤温度为 375° F。样品 7,所述 CRS2 样品表现出差的油漆粘附性。照片显示,图 1A 和图 1C 中样品 3 中沉积的预处理涂层由比图 1B 和图 1D 中样品 7 的预处理涂层表面中所发现的更小的子结构组成。图 1B 和 1D 的表面有更大和更多簇状子结构。

[0074] 图 2A 和 2B 是图 1A 和 1C 所示样品 3 表面的进一步分析。图 2A 示出了在 15,000x 放大倍数下预处理涂层的 SEM 照片,并且还显示了三个 圆圈标记 1、2 和 3。这些区域均都进行了俄歇发射光谱分析 (AES) 以识别在每个分析区域发现的元素及其含量。所述结果通过观察每个区域的相对于基线的偏差来评价,为了可以进行比较,如所看到的,基线被平移。图 2B 中 y 轴的单位是 (数量 / 秒)X10⁵,即,y 轴数值扩大了 100,000 倍。结果表明这三个区域中铜的含量的差异。三个区域中铁、钨和碳的含量十分相似。最大的子结构,区域 1,铜含量最高。相反在区域 2,一个非常小的子结构,具有非常少的铜。最后,区域 3,在两个较大的子结构中拍摄,铜含量介于区域 1 和区域 2 之间。实际的铜含量如下:区域 1 中铜含量为 27 原子%;区域 2 中铜含量为 5 原子%;区域 3 的铜含量为 6 原子%。这表明:如表 2 所示,预处理涂层 (样品 3) 实现良好的油漆粘附性。

[0075] 图 3A 和 3B 是图 1B 和 1D 所示样品 7 表面的进一步分析。图 3A 示出了在 15,000x 放大倍数下预处理涂层的 SEM 照片,并且还显示了两个圆圈标记 4 和 5。这些区域均都进行

了 AES 分析以识别在每个分析区域发现的元素及其含量。所述结果通过观察每个区域的相对于基线的偏差来评价,为了可以进行比较,如所看到的,基线被平移。图 3B 中 y 轴的单位是 (数量 / 秒) $\times 10^4$, 即, y 轴数值扩大了 10,000 倍, 因此图 3B 中的 1 个单位相当于图 2B 中的 10 个单位。区域 4 是一个大的子结构且 AES 分析表明其具有非常高含量的铜, 远高于示于图 2A 和 2B 区域 1 中大的子结构中发现的铜含量。此外, 区域 5, 一个小的子结构, 表现出与区域 4 相比, 较低的铜含量, 但考虑单位的差异, 仍远远高于图 2A 和 2B 的区域 1。图 3B 样品 7 的实际值如下: 区域 4 铜含量为 31 原子 %, 区域 5 铜含量为 25 原子 %, 平均值远高于具有良好的油漆粘附性的样品 3。这些结果表明, 沉积的预处理涂层中过量的铜导致较差的油漆粘附性, 并导致较大子结构的形成, 其对油漆粘附性也是不利的。具有良好的油漆粘附性的预处理涂层往往具有更小和更少的子结构和更少沉积的铜。

[0076] 图 4 和图 5 分别是图 2 和图 3 描述的两个样品的预处理涂层各自 X 射线光电子能谱 (XPS) 深度分析结果的图形表示。在此分析中, 使用氩气束穿透涂层, 随着其在涂层中移动, 测定自涂层外表面一系列深度处的涂层组分的原子百分比。进行分析的斑点尺寸约为 2×2 毫米。一旦铁 (Fe) 的原子百分比超过 50%, 则光束到达下面的 CRS 基板。关于图 4, 方框代表 预处理涂层, 可以看出所述涂层的厚度为约 145nm, 而图 5 的涂层厚度为约 220nm。这些图进一步证实, 涂层中较高的铜含量与较差的油漆粘附性相关: 图 5, 示出了样品 7 (该样品表现出较差的油漆粘附性) 的图表, 表明沉积的预处理涂层中的铜含量远高于样品 3 (所述预处理涂层表现出较好的油漆粘附性), 其图表如图 4 所示。图 5 (样品 7) 中的原子百分比与铜曲线下的面积均远远大于图 4 (样品 3)。图 4 中 Cu 的峰值原子 % 为 33 原子 %。图 5 中 Cu 的峰值原子 % 在任何深度为 42.73 原子 %。

[0077] 在进一步的试验中已经确定, 当所述预处理涂料组合物具有足够的螯合剂以确保金属基材上沉积的预处理涂层中铜的原子 % 与锆的原子 % 的平均总比率等于或小于 1.1, 更优选比率为 0.9 至 0.02, 最优选 0.3 至 0.1 时, 观察到提高的油漆粘附性。此比例为 Zr 和 Cu 在涂层中的平均总原子 %, 而非某个单一深度的比值确定。由图 4 和 5 中的数据可以看出, 随着从涂料组合物向下移动至金属基材, 涂层成分的原子百分比随着深度的变化而变化, 直到到达金属基材, 所以必须测定全部整体的平均原子 %。经过对比, 于图 1B、1D、3、5 中显示的沉积的预处理涂料组合物中 Cu 的原子 % 和 Zr 的原子 % 的全部整体平均原子 % 比率为 2.73。这一结果致使本发明人产生的假设, 即控制预处理涂层中沉积的铜量, 预处理液中存在铜, 可以提高油漆粘附性, 并延长锆基预处理涂布液的适用期, 这将在下面的实施例 2 中进行测试。

[0078] 实施例 2

[0079] 在实施例 2 中, 所述对照预处理涂料组合物为锆基涂布液, 其中所述 Zr 含量为 180ppm、铜为 30ppm、总氟化物为 400ppm 且游离氟化物为 35ppm、 SiO_2 为 42ppm。测试的预处理涂料组合物是在对照的基础上进一步包括螯合剂, 酒石酸盐以 50ppm 的酒石酸加入。预处理涂料组合物的 pH 值调节为 4.0。基材为如上述表 1 中所述已预先用新鲜的 Parco[®] 1533 清洁和漂洗的 CRS。在对照和测试锆基涂布液中的浸泡时间为 4 分钟或 10 分钟, 模拟较短和较长的生产线停机。然后每组样本的一部分进一步用如上所述的 BASF Cathoguard310X 涂布并在 375°F 下烘烤, 所述烘烤的样品如上所述进行油漆粘附性测试。另外, 测试样品中 Zr 的涂层重量 (mg/m^2)。最后, 对每个样品测定预处理涂层中 Zr 和 Cu 的平均原子百分

比。结果示于下表 3。

[0080] 表 3

[0081]

实施例	预处理涂布液	浸泡时间, 分	Zr 涂层重量 mg/m ²	平均原子 % Cu	平均原子 % Zr	Cu/Zr 比例	油漆粘附性 % 保留
对比 Ex. 2-1	锆基涂布液	4	166	3.8	3.3	1.15	90
对比 Ex. 2-2	锆基涂布液	10	340	9.1	7.6	1.20	50
Ex. 2-3	锆基涂布液, 加 50 ppm 酒石酸盐	4	115	2.5	2.6	0.96	100
Ex. 2-4	锆基涂布液, 加 50 ppm 酒石酸盐	10	182	4.0	5.2	0.77	100

[0082] 表 3 的结果表明, 浸渍时间的增加导致锆涂层重量、沉积的 Zr 的量、沉积的 Cu 的量的增加。加入 50ppm 的酒石酸盐降低锆涂层重量、预处理涂层中沉积的 Zr 的量、沉积的 Cu 的量。更明显的, 酒石酸盐的存在增加了锆基涂布液的适用期。这由以下事实可以看出: 当酒石酸盐存在于涂布液中时, 甚至浸泡 10 分钟后油漆粘附性仍保持在 100%, 而在缺少酒石酸盐的情况下, 油漆粘附性显著降低到应用的油漆涂层的 90% 或 50%。这表明, 在锆基预处理涂布液浴沉积期间, 相对于锆, 太多的铜可以降低油漆粘附性且缩短涂布液的适用期, 而螯合剂、尤其是金属铜螯合剂可以提高油漆粘附性和适用期。

[0083] 实施例 3

[0084] 在接下来的一系列的试验中, 测试了加入金属螯合剂酒石酸盐对防腐性能的影响。基材还是 CRS。所述的 CRS 进行如下表 4 所述的处理。在锆基涂层浸泡液中处理 2 分钟是工业中使用的标准时间。

[0085] 作为单独对照样品的 CRS 也按照制造商的指示用预处理涂料 **Bonderite**[®] 958 和密封剂 **Parcolene**[®] 91 处理, 二者均得自 Henkel Adhesive Technologies。作为最终对照的 CRS 样品, 用新鲜 **Parco**[®] Cleaner 1533R/Ridosol1270 简单清洁和冲洗, 不含有预处理涂层。然后所有样品用 BASF Cathoguard310X 涂布、冲洗和烘烤。

[0086] 表 4

[0087]

阶段	处理	产品	应用	时间, 秒	温度, °C
1	清洁	Parco [®] 清洁剂 1533R/Ridosol 1270 新鲜	喷洒	70	60
2	清洁	Parco [®] 清洁剂 1533R/Ridosol 1270 新鲜	浸泡	150	60
3	冲洗	自来水	喷洒	60	28
4	冲洗	去离子水	喷洒	60	25
5	预处理	铅基涂布液浴, 含或 不含 50ppm 的酒石酸 盐	浸泡	120 或 600	25
6	预处理	铅基涂布液浴, 含或 不含 50ppm 的酒石酸 盐	喷洒	30	25
7	冲洗	去离子水	喷洒	60	25
8	电沉积涂层	BASF Cathoguard 310 X	浸泡	120	32 (230V)
9	冲洗	去离子水	喷洒	30	25
10	烘烤电沉积油漆			1200	375° F

[0088] 对 CRS 基板样品划线, 且进行两个腐蚀性能测试中的一个。第一个测试是根据 ASTM B117 (2007 年 12 月 15 日修订) 持续 500 小时。第二个测试, 为 31 次循环的试验, 样品板使用的盐喷洒液进行 31 次 24 小时循环的测试规程。所述盐喷洒液包括 0.9 重量 % 的氯化钠、0.1 重量 % 氯化钙、0.075 重量 % 碳酸氢钠, pH 为 6 至 9。在第一个 8 小时内, 样品板保持在 25°C 和 45% 相对湿度 (RH) 和在 8 小时内喷雾 4 次, 分别在 0 时、1.5 小时、3 小时和 4.5 小时。在接下来的 8 个小时, 把样品板置于 49° C 和 100%RH, 第一小时从 25°C 变为 49°C 和 100%RH。最后 8 小时为 60°C 和小于 30%RH, 花费 3 小时变换到新的环境。执行 31 次循环。然后以毫米为单位从刻画线评价样品板的平均蠕变和最大蠕变。ASTM B117 测试结果见表 5。31 次循环腐蚀试验结果见表 6。

[0089] 表 5 :ASTM B117

[0090]

预处理	最大腐蚀蠕变, 毫米	平均腐蚀蠕变, 毫米
铅基涂布液浴, 2 分钟	9	3.9
铅基涂布液浴, 10 分钟	3.5	2.5
铅基涂布液浴, 2 分钟, 50 ppm 酒石酸盐	6	3
铅基涂布液浴, 10 分钟, 50 ppm 酒石酸盐	3	1.9
Bonderite [®] 958/ Parcolene [®] 91	2	1.3

[0091] 表 6 :31 次循环腐蚀试验

[0092]

预处理涂层	最大腐蚀蠕变, 毫米	平均腐蚀蠕变, 毫米
仅清洁	11	10.4
铅基涂布液浴, 2 分钟	3.8	3.1
铅基涂布液浴, 10 分钟	5.3	4.3
铅基涂布液浴, 2 分钟, 50 ppm 酒石酸盐	4.2	3.6
铅基涂布液浴, 10 分钟, 50 ppm 酒石酸盐	4.5	3.8
Bonderite® 958/ Parcolene® 91	2.2	2.2

[0093] 结果表明,加入酒石酸盐并没有对铅基预处理涂层对 CRS 提供耐腐蚀能力产生负面影响。根据 ASTM B117500 小时的测试结果,使用酒石酸盐至少与标准的铅基涂布液浴一样好,且对于在浴中 CRS 延长的停留时间,略微更好,证明螯合剂改善了适用期。较长的浸泡时间没有减少腐蚀保护,甚至可能增加。在 31 次循环的试验中,显示了使用预处理涂层的益处,在仅清洁的样品中,存在比任何预处理涂层实施例更多的腐蚀。酒石酸盐的存在与否似乎没有影响预处理涂层的腐蚀保护能力。这些结果是重要的,因为如果螯合剂如酒石酸盐的存在不利于腐蚀保护,那么人们就必须平衡该负面影响和油漆粘附性方面的有益效果。

[0094] 实施例 4

[0095] 在接下来的一系列的试验中,测试了其他螯合剂三乙醇胺 (TEA) 的效果。基材为 CRS 和预处理涂层和 BASF Cathoguard 的应用见表 7 中所述。铅基涂布液浴也包括 180ppm 的铅、30ppm 的铜、35ppm 的游离和 400ppm 总氟化物和 42ppm 的 SiO₂。然后测试样品铅涂层重量 (mg/m²)、油漆粘附性和 ASTM B117 持续 500 小时下的腐蚀保护。另外,作为对照样品也由实施例 3 中所述的预处理涂料 Bonderite® 958 和 Parcolene® 91 制备。结果示于下表 8 中。仅测试了一个 TEA 浓度,与酒石酸盐相同水平 50ppm。

[0096] 表 7

[0097]

阶段	处理	产品	应用	时间, 秒	温度, °C
1	清洁	Parco [®] 清洁剂 1533R/Ridosol 1270 新鲜	喷洒	70	60
2	清洁	Parco [®] 清洁剂 1533R/Ridosol 1270 新鲜	浸泡	150	60
3	冲洗	自来水	喷洒	60	28
4	冲洗	去离子水	喷洒	60	25
5	预处理	锆基涂布液浴, 含或 不含 50ppm 的 TEA	浸泡	240 或 600	25
6	预处理	锆基涂布液浴, 含或 不含 50ppm 的 TEA	喷洒	30	25
7	冲洗	去离子水	喷洒	60	25
8	电沉积涂层	BASF Cathoguard 310 X	浸泡	120	32 (230V)
9	冲洗	去离子水	喷洒	30	25
10	烘烤电沉积油 漆			1200	375° F

[0098] 表 8

[0099]

预处理	Zr 涂层重 量 mg/m ²	油漆粘附 性 % 保留	最大蠕变 毫米	平均蠕变 毫米
锆基涂布液浴, 浸泡 4 分钟	122	60	9	3.9
锆基涂布液浴, 浸泡 10 分钟	202	50	3.5	2.5
锆基涂布液浴, 加 50 ppm TEA, 浸泡 4 分钟	115	98	11.8	8.8
锆基涂布液浴, 加 50 ppm TEA, 浸泡 10 分钟	231	90	4.8	3.3
Bonderite [®] 958/ Parcolene [®] 91	0	ND	2.0	1.3

[0100] ND= 未检测到

[0101] 这些结果再次表明预处理涂层中包含螯合剂、尤其是金属铜螯合剂对油漆粘附性的益处。在 50ppm 的 TEA 存在下, 油漆粘附性显著增加, 甚至经过 10 分钟的长时间浸泡。结果表明, 该含量的 TEA 对腐蚀保护产生负面影响。很显然, 合适含量的金属铜螯合剂取决于螯合剂本身。在 50ppm 的 TEA 也没有减少锆涂层的重量。

[0102] 上述发明已根据相关法律标准进行描述, 因此该说明书的作用在本质上为举例而非限制。对公开的实施方式进行的改变和修饰对于本领域技术人员都是显而易见的, 而且的确包含于本发明范围内的。因此, 只能通过研究权利要求书来确定本发明法律保护的范围。

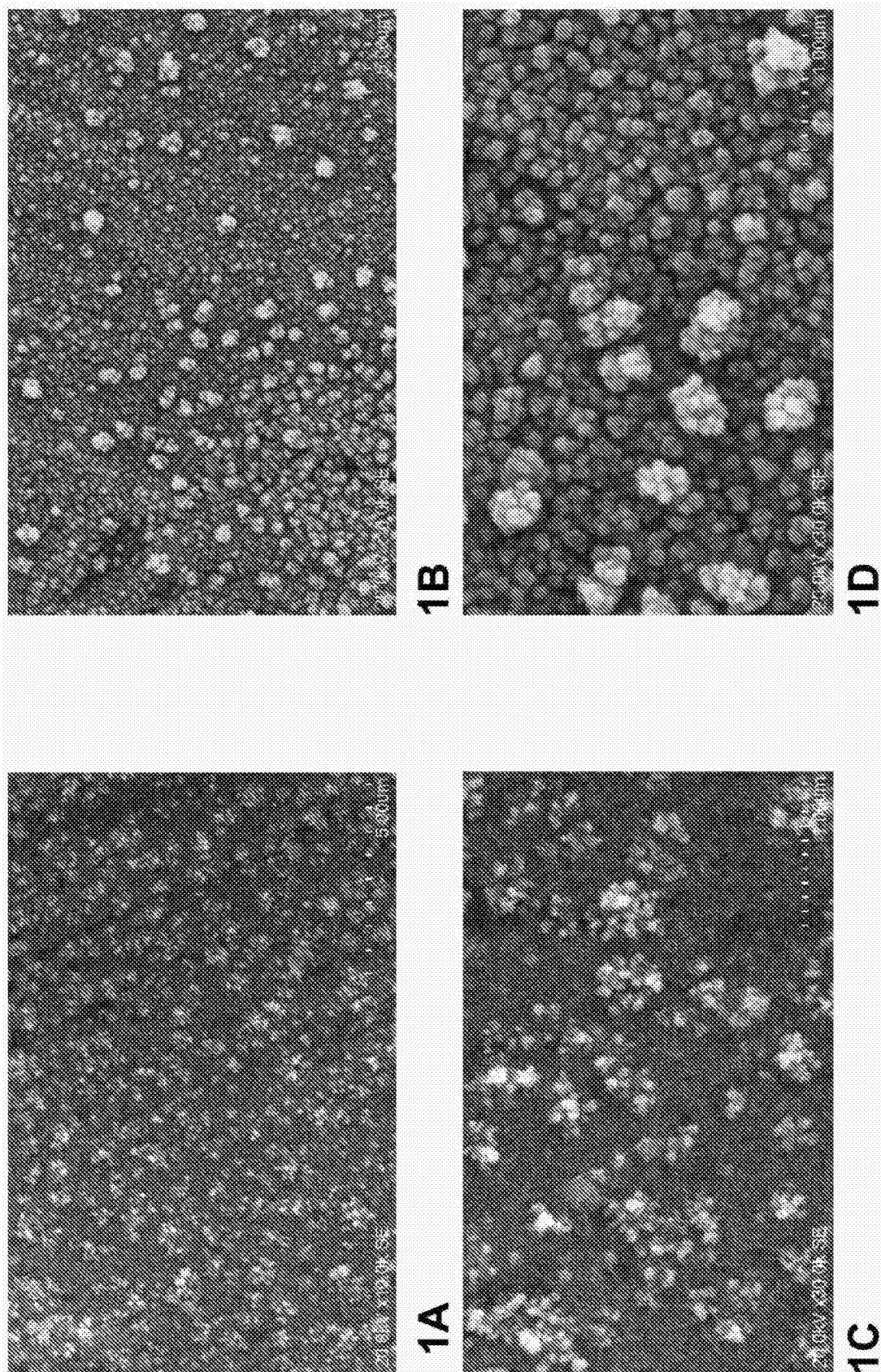
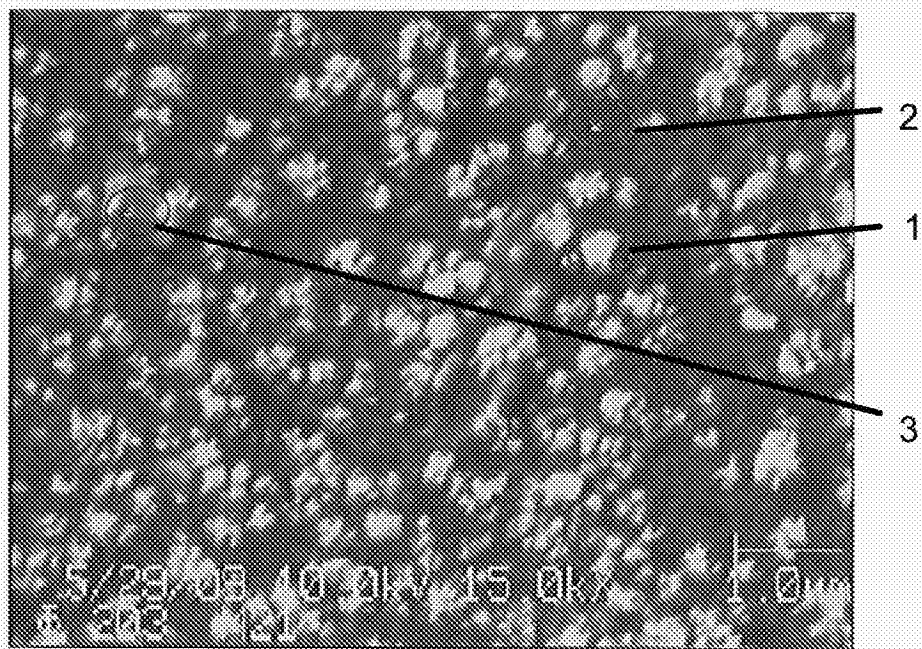


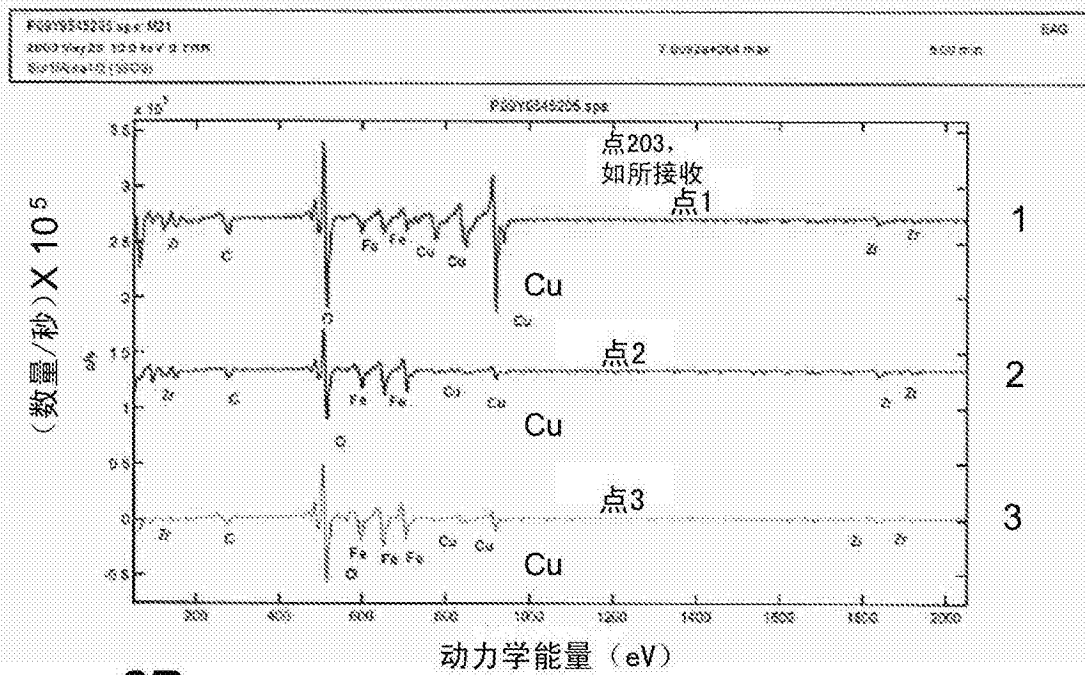
图 1

2A



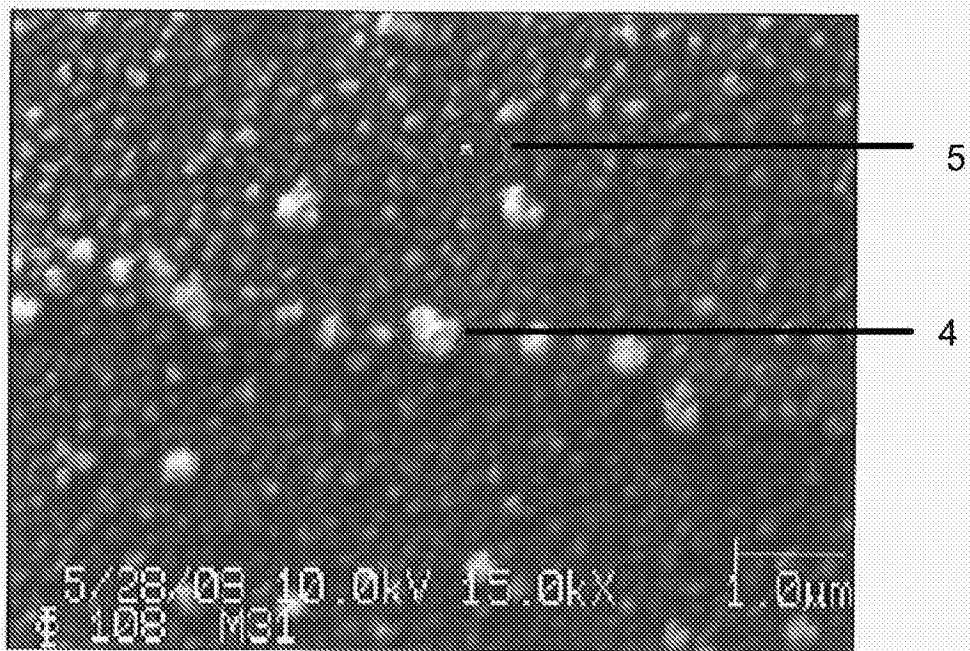
SEM

分析点

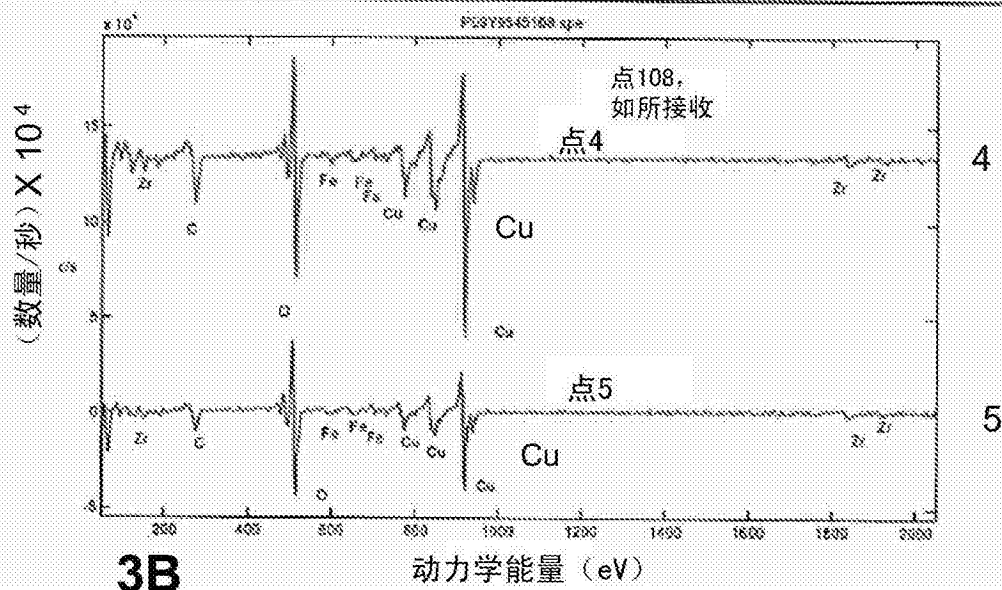


2B

图 2

3A**SEM**

分析点

**3B**

动力学能量 (eV)

图 3

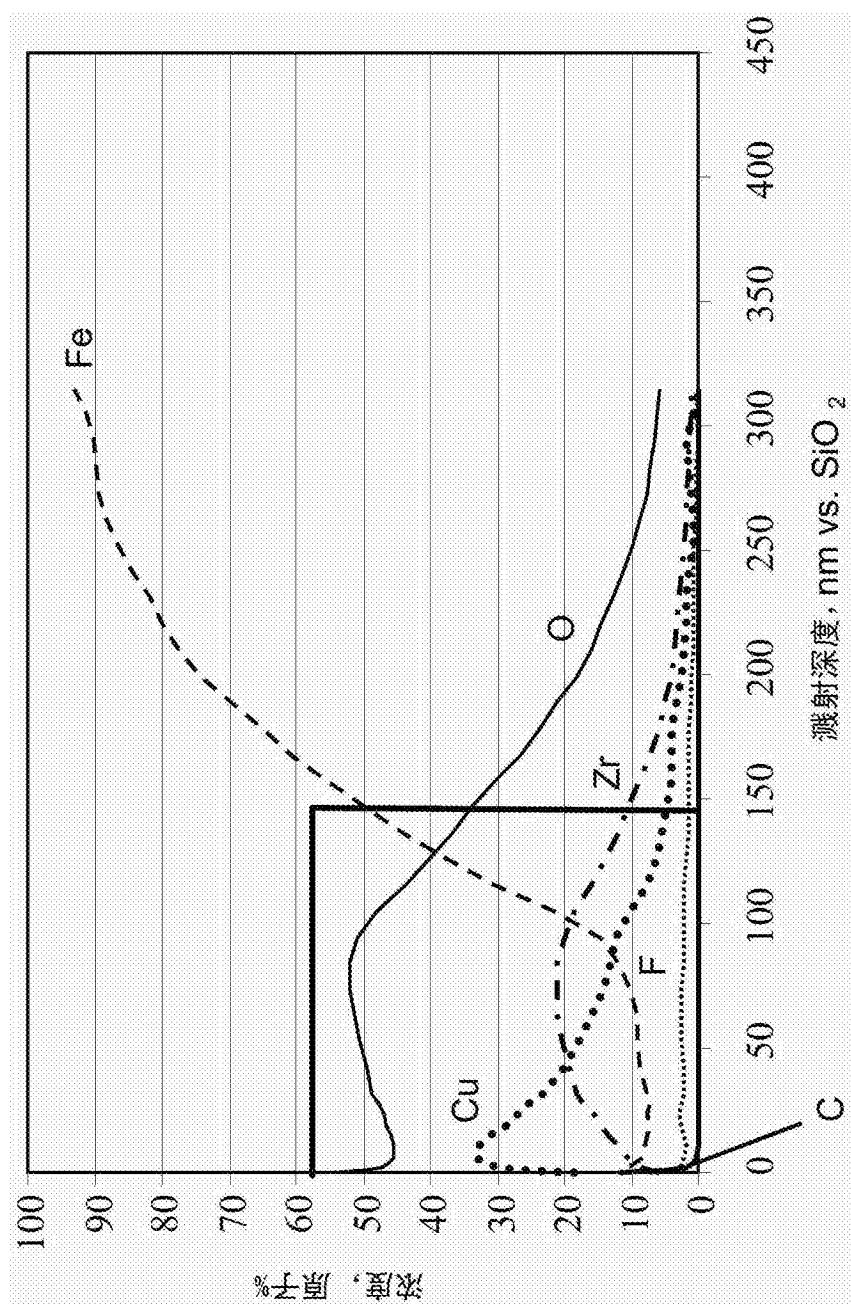


图 4

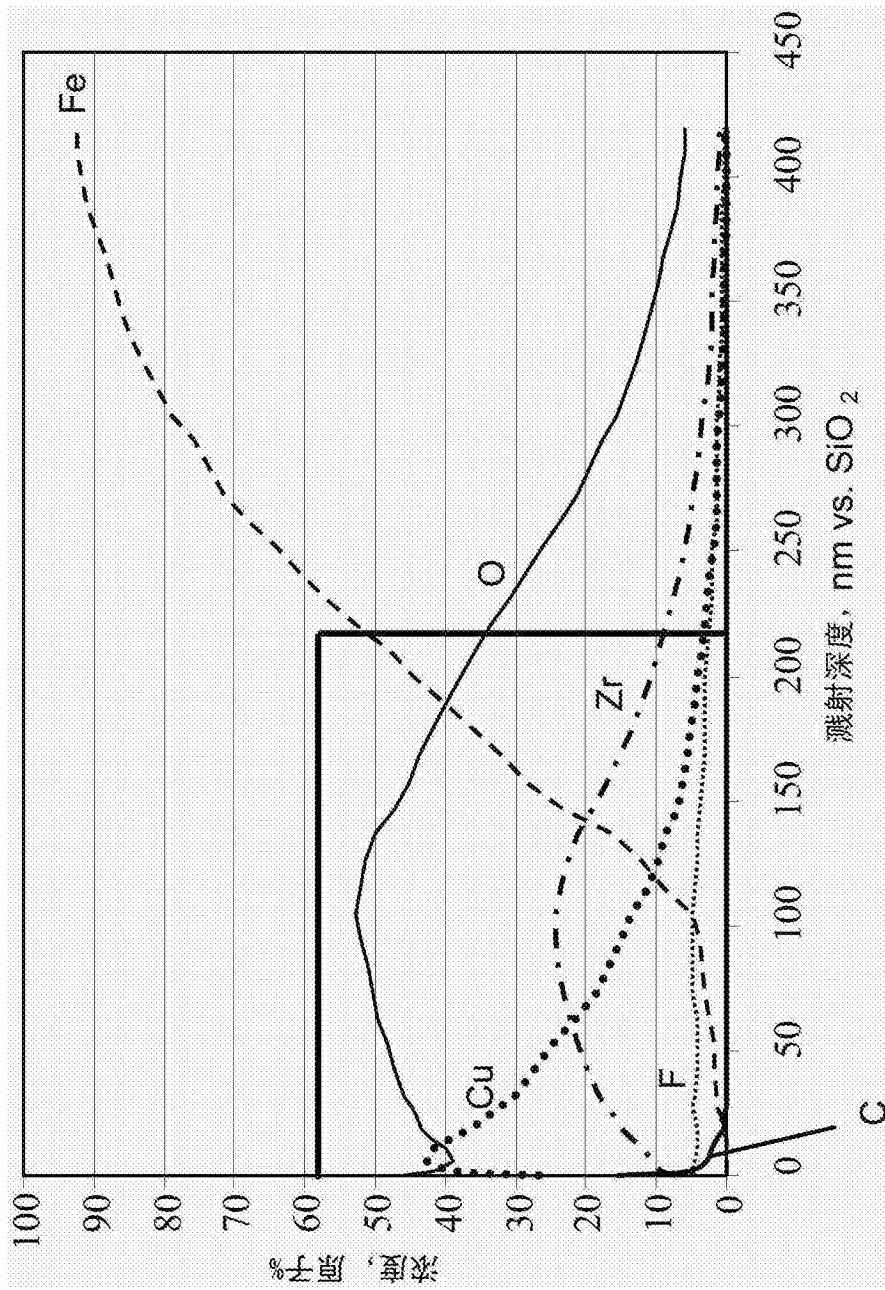


图 5