



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105121702 B

(45)授权公告日 2018.10.02

(21)申请号 201480016258.9

(72)发明人 K·克拉默 L·K·萨莱

(22)申请日 2014.03.12

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105121702 A

代理人 祁丽 于辉

(43)申请公布日 2015.12.02

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

G23C 22/83(2006.01)

13/832,833 2013.03.15 US

G09D 5/08(2006.01)

G23C 18/12(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.09.15

(56)对比文件

CN 101258266 A,2008.09.03,全文.

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2014/001103 2014.03.12

WO 2011/156438 A1,2011.12.15,权利要求
1-3、6-7、9-13、16,说明书第[0027]、[0030]段.

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/167416 EN 2014.10.16

审查员 张明宇

(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

权利要求书2页 说明书12页

(54)发明名称

可环境固化的耐腐蚀溶胶-凝胶涂层和组合物和制备其的方法

(57)摘要

本发明提供一种涂层组合物和利用该涂层组合物涂覆金属基材用以防腐的方法。在至少一种实施方式中,涂层组合物包含酸、金属乙酸盐、环氧硅烷、氨基硅烷和水。

1. 用于涂覆金属组件的含水有机溶胶-凝胶组合物,所述组合物包含:
 酸;
 金属乙酸盐,其包括乙酸钙、乙酸镁、或它们的组合;
 环氧硅烷;
 氨基硅烷;和
 水;
 任选存在的表面活性剂;
 其中所述环氧硅烷和所述氨基硅烷的重量比为从3:1到6:1,
 其中基于固体重量百分比,各个组分以如下重量百分比存在:

组分	重量百分比
酸	1.75-8
金属乙酸盐	1.5-8
环氧硅烷	8-40
氨基硅烷	2-10
水	35-90
表面活性剂	0-1

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中基于固体重量百分比,各个组分以如下重量百分比存在:

组分	重量百分比
酸	2-4
金属乙酸盐	1.75-4
环氧硅烷	8-20
氨基硅烷	2-5
水	55-80
表面活性剂	0-1
溶剂	6-12

3. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述酸包括冰乙酸。
 4. 根据权利要求3所述的组合物,其中所述环氧硅烷包括缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷。
 5. 根据权利要求4所述的组合物,其中所述氨基硅烷包括N-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷。
 6. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组合物的pH值在2.5和5之间。

7. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组合物可喷涂至金属基材上以在基材上形成0.6微米至2.5微米的涂层。

8. 根据权利要求5所述的组合物,其中基于固体重量百分比,各个组分以如下重量百分比存在:

组分	重量百分比
冰乙酸	1.75-8
金属乙酸盐	1.5-8
缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	8-40
N-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷	2-10
水	35-90
表面活性剂	0-1

9. 根据权利要求1、2、3、4、5、6、7或8所述的组合物,其中所述金属乙酸盐包括乙酸锆,并且所述环氧硅烷和所述氨基硅烷的重量比为从3.5:1到4.5:1。

10. 提高金属基材的耐腐蚀性的方法,该方法包括:

提供根据权利要求1、2、3、4、5、6、7或8所述的含水有机溶胶-凝胶组合物;

将所述组合物沉积在铝合金基材上;和

使该组合物干燥以在基材上形成溶胶-凝胶涂层。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述基材包括铝和铜,并且在其上具有金属氧化物涂层,所述溶胶-凝胶涂层以0.6微米到2.5微米的厚度设置在所述金属氧化物涂层上以形成在氧化物涂层上的密封,并且沉积所述组合物的步骤包括将所述组合物喷涂在氧化物涂层上。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中所述金属氧化物涂层选自氧化锆、氧化钛和它们的组合。

可环境固化的耐腐蚀溶胶-凝胶涂层和组合物和制备其的方法

技术领域

[0001] 在至少一种实施方式中,本发明涉及赋予耐腐蚀性的环境固化或烘烤固化的溶胶-凝胶表面涂层。在其他实施方式中,本发明涉及可环境固化或可烘烤固化的溶胶-凝胶涂层组合物和制备和使用该溶胶-凝胶涂层组合物的方法。

背景技术

[0002] 溶胶-凝胶涂层已被用作铝和其它金属基材如铁和锌基材的转化涂层。溶胶-凝胶涂层的一个特别用途是用于在航空航天工业中。例如,溶胶-凝胶涂层已应用于特别是用于该工业的基材例如铝和钛合金上,作为底层基材和底漆如环氧树脂底漆之间的粘合促进剂。除了作为粘合促进剂,当涂层被烘烤后,溶胶-凝胶涂层可以提供良好的耐腐蚀性,特别是在铝基材上。

[0003] 典型的溶胶-凝胶烘烤系统为100E摄氏度至250E摄氏度。然而,当在航空业中使用溶胶-凝胶涂层时,由于将飞行器基材暴露于实现烘烤所需的温度下不被认为有利的,典型的溶胶-凝胶涂层并不特别合适。在高烘烤温度下具有良好耐腐蚀性的相同溶胶-凝胶涂层当在环境条件下如在室温下固化时往往表现不好,而环境条件例如室温是用于固化在飞行器外部使用的组合物的优选温度。

[0004] 因此,有利的是提供一种溶胶-凝胶涂层,该涂层当在低于100E摄氏度的温度和优选在室温左右固化时可具有良好的耐腐蚀性。此外,也希望这种涂层在升高的固化温度下具有良好的耐腐蚀性。

发明内容

[0005] 已发现,含有酸、金属乙酸盐、环氧硅烷和氨基硅烷的一些含水溶胶-凝胶组合物提供当在低于100E摄氏度的温度如室温下被固化时具有良好的耐腐蚀性的溶胶-凝胶涂层。

[0006] 在至少一种实施方式中,本发明包括的溶胶-凝胶组合物,所述组合物包含酸、金属乙酸盐、环氧硅烷、氨基硅烷、水和任选存在的表面活性剂。在本实施方式中,溶胶-凝胶组合物包含1.75-8.0重量%的酸,1.5-8.0的金属乙酸盐,8-40重量%的环氧硅烷,2-10重量%的氨基硅烷,35-90重量%的水和0-1重量%的表面活性剂。在另一种实施方式中,溶胶-凝胶组合物包含:2-4.0重量%的酸,1.75-4.0重量%的金属乙酸盐,8-20重量%的环氧硅烷,2-5重量%的氨基硅烷,65-88重量%的水和0-0.25重量%的表面活性剂。除非有相反说明,这些和其它的重量%都基于活性物质。

[0007] 在优选实施方式中,本发明包括溶胶-凝胶组合物,所述组合物包含冰乙酸、金属乙酸盐、缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、N-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、水和任选存在的表面活性剂。在本实施方式中,金属乙酸盐可以是乙酸钙、乙酸镁、或它们的组合。在本实施方式中,溶胶-凝胶组合物包含1.75-8.0重量%的冰乙酸,1.5-8.0重量%的

金属乙酸盐, 8-40重量%的环氧硅烷, 例如缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷, 2-10重量%的氨基硅烷, 如氨基丙基三甲氧基硅烷, 35-90重量%的水, 和0-1重量%的表面活性剂。在另一实施方式中, 溶胶-凝胶组合物包含: 2-4.0重量%的冰乙酸, 1.75-4.0重量%的金属乙酸盐, 8-20重量%的环氧硅烷, 2-5重量%的氨基硅烷, 65-88重量%的水和0-0.25重量%的表面活性剂。

[0008] 根据本发明的各种实施方式是用于涂覆金属基材如铝及其合金的含水组合物, 其中所述含水组合物包含、优选地基本由以下组成、和更优选地由以下组成:

[0009]

组分	重量百分比
酸	1.75-8.0
金属乙酸盐(固体)	1.5-8.0
环氧硅烷	8.0-40.0
氨基硅烷	2.0-10
水	35.0-90.0
表面活性剂	0-1.0

[0010] 根据本发明的其它各种实施方式是用于涂覆金属基材的含水组合物, 其中所述含水组合物包含、优选地基本由以下组成、和更优选地由以下组成:

[0011]

组分	重量百分比
酸	2.0-4.0
金属乙酸盐(固体)	1.75-4.0
环氧硅烷	8.0-20.0
氨基硅烷	2.0-5.0
水	65.0-88.0
表面活性剂	0-0.25

[0012] 根据本发明的各种实施方式是用于涂覆金属基材如铝及其合金的含水组合物, 其中所述含水组合物包含、优选地基本由以下组成、和更优选地由以下组成:

[0013]

组分	重量百分比
冰乙酸	1.75-8.0
乙酸锆(固体)	1.5-8.0
缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	8.0-40.0
氨基丙基三甲氧基硅烷	2.0-10
水	35.0-90.0
表面活性剂	0-1.0

[0014] 根据本发明的其它各种实施方式是用于涂覆金属基材的含水组合物, 其中所述含水组合物包含、优选地基本由以下组成、和更优选地由以下组成:

[0015]

组分	重量百分比

冰乙酸	2.0-4.0
乙酸锆(固体)	1.75-4.0
缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	8.0-20.0
氨基丙基三甲氧基硅烷	2.0-5.0
水	65.0-88.0
表面活性剂	0-0.25

[0016] 根据本发明的各种实施方式是用于涂覆金属基材如铝及其合金的含水组合物，其中所述含水组合物包含、优选地基本由以下组成、和更优选地由以下组成：

[0017]

组分	重量百分比
冰乙酸	1.75-8.0
乙酸镁(固体)	1.5-8.0
缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	8.0-40.0
氨基丙基三甲氧基硅烷	2.0-10.0
水	35.0-90.0
表面活性剂	0-1.0

[0018] 根据本发明的其它各种实施方式是用于涂覆金属基材的含水组合物，其中所述含水组合物包含、优选地基本由以下组成、和更优选地由以下组成：

[0019]

组分	重量百分比
冰乙酸	2.0-4.0
乙酸镁(固体)	1.75-4.0
缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	8.0-20.0
氨基丙基三甲氧基硅烷	2.0-5.0
水	65.0-88.0
表面活性剂	0-0.25

[0020] 根据另一实施方式，涂层组合物可以任选地提供溶剂，特别是有助于流动性和润湿性的溶剂。在本实施方式中，含水组合物包含、优选地基本由以下组成、和更优选地由以下组成：

[0021]

组分	重量百分比
酸	1.5-8.0
金属乙酸盐(固体)	1.5-8.0
环氧硅烷	8.0-40.0
氨基硅烷	2.0-10.0

[0022]

水	35.0-88.0
表面活性剂	0-0.25
溶剂	3.0-25.0

[0023] 根据本发明的各种实施方式是用于涂覆金属基材如铝及其合金的含水 组合物，其中所述含水组合物包含、优选地基本由以下组成、和更优选地 由以下组成：

[0024]

组分	重量百分比
酸	2.0-4.0
金属乙酸盐(固体)	1.75-4.0
环氧硅烷	8.0-20.0
氨基硅烷	2.0-5.0
水	55.0-88.0
表面活性剂	0-1.0
溶剂	6.0-12.0

[0025] 涂层组合物可以任何合适的方式施加到任何合适的表面例如金属和复 合材料上。在至少一种实施方式中，涂层组合物被喷涂在铝基材上。通常，通过将水与酸、金属乙酸盐、溶剂、和任选地与表面活性剂结合来制备涂 层组合物，和然后在使用15分钟到60分钟内，加入硅烷以使硅烷的水 解开始。涂层组合物在室温进行空气干燥。可采用任何适当的涂层厚度，然而，而发现以0.6微米到2.5微米的涂层厚度表现特别良好。

[0026] 本发明的各种实施方式包括直接用于涂覆金属的工作组合物，以及浓 缩物，由该浓缩物可通过用水稀释和/或其它不同化学浓缩物混合来制备 工作组合物。本发明的各种实施方式还包括用根据本发明的组合物处理金 属的方法，且可包括本身已知的附加步骤，如漂洗、转化涂层、和/或喷漆 或一些类似的将含有机粘合剂的保护涂层在根据本发明的较窄实施方式处 理的金屬表面上放置到位的复涂过程。包括用根据本发明的方法处理的表 面的制品也包括在本发明的范围内。

具体实施方式

[0027] 现在将详细参考本发明的当前优选组合物、实施方式和方法，其构成 发明人当前所知的实施本发明的最佳方式。然而应该理解，所公开的实 施方式仅仅是示例性的，本发明可以各种和可替代的形式实施。因此，这里 公开的具体细节不应被解释为限制，而仅仅是作为对以后的任何权利要求 的代表性基础和/或作为教导本领域技术人员以不同方式采用本发明的代表 性基础。

[0028] 除了在实施例中，或另有明确说明，本说明书中表示材料的量或反应 和/或使用的条件的所有数值量可以理解为在描述本发明的最宽范围中被词 “大约”所修饰。除非另有明确说明，本文所有的重量百分比应被理解为基于 固体百分比。在所述的数值范围内的实施通常是优选的。而且，除非明确 有相反的说明：百分比、“一部分”、和比值是基于重量；对于与本发明相关 的给定目的而言合适或优选的材料的群组或种类的描述意味着该群组 或种 类中的任意两个或更多个成员的混合物同样是适合或优选的；以化学术语 的构成的描述是指在添加说明书中具体描述的任意组合时的构成，而不必 排除一旦混合后在混合物的构成中的化学反应；离子形式的材料的说明意 味着存在足够的平衡离子以产生用于整个组合物的电中性，和隐含描述的 任何平衡离子应当尽可能地优选从其它明确描述的离子形式的构成中选 择；否则可以自由地选择这些平衡离子，除了要避免对本发明的目的

起不利作用的平衡离子；术语“摩尔”意指“克摩尔”，“摩尔”和其变化形式在本文中可被用于离子或具有规定数值和原子类型的任何其它化学物质，以及具有规定的常规分子的化学物质；首字母缩写词或其他缩写的第一次定义适用于本文中随后使用的相同缩写并且适用于最初定义的缩写的已作必要修订的正常语法变化；而且，除非明确相反说明，性质的测定是通过与先前或后来提到的相同性质的测定技术的相同技术来测定。

[0029] 在至少一种实施方式中，本发明包括溶胶-凝胶组合物，该组合物包含酸、金属乙酸盐、环氧硅烷、氨基硅烷、水和任选存在的表面活性剂。在本实施方式中，溶胶-凝胶组合物包含1.75-8.0重量%的酸，1.5-8.0重量%的金属乙酸盐，8-40重量%的环氧硅烷，2-10重量%的氨基硅烷，35-90重量%的水，和0-1重量%的表面活性剂。在另一实施方式中，溶胶-凝胶组合物包括2-4.0重量%的酸，1.75-4.0重量%的金属乙酸盐，8-20重量%的环氧硅烷，2-5重量%的氨基硅烷，65-88重量%的水和0-0.25重量%的表面活性剂。

[0030] 在至少一种实施方式中，组合物的pH值为2.5-5，在其他实施方式中为3-4，和仍然在其它实施方式中为3.2-3.5。

[0031] 可使用任何合适的酸。在至少一种实施方式中，冰乙酸是优选的。在其他实施方式中，除了冰乙酸以外，或者作为冰乙酸的替代，可使用氟锆酸、盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、以及它们的组合。

[0032] 可使用任何合适的金属乙酸盐。在至少一种实施方式中，已发现具有氧化值等于或大于2的金属乙酸盐是特别合适的。在特别优选的实施方式中，金属乙酸盐是乙酸锆或乙酸镁，然而应该理解的是，也可以使用其它金属，如钴、铬、锰和锂的乙酸盐。

[0033] 在至少一种实施方式中，提供的环氧硅烷和氨基硅烷的重量比从2:1到8:1，在另一实施方式中为3:1到6:1，仍然在另一实施方式中为3.5:1到4.5:1。认为多官能环氧硅烷和氨基硅烷，如每分子具有1个以上环氧基的环氧硅烷和每分子具有2个或更多氨基的氨基硅烷，可提供最好的结果，但是单官能硅烷也可提供可接受的结果。在至少一种实施方式中，使用三烷氧基硅烷，和在另一种实施方式中，使用二烷氧基硅烷。认为环氧硅烷和氨基硅烷的环氧基与氨基首先与硅烷反应，然后缩合以形成具有比较紧密构架的膜或涂层。这导致比较不透水的涂层，这然后导致比较耐腐蚀的涂层。

[0034] 可使用任何合适的环氧硅烷。至少在一些实施方式中，已发现在室温下可水解的环氧硅烷是特别合适的。

[0035] 虽然可使用任何合适的环氧硅烷，一些合适的实施例包括但不限于，缩水甘油氧基甲基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三羟基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基二甲羟基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三羟基甲基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基二甲氧基甲基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基二甲基甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三丁氧基硅烷、1,3-双(缩水甘油氧基丙基)四甲基二硅氧烷、1,3-双(缩水甘油氧基丙基)四甲氧基二硅氧烷、1,3-双(缩水甘油氧基丙基)-1,3-二甲基-1,3-二甲氧基二硅氧烷、2,3-环氧丙基三甲氧基硅烷、3,4-环氧丁基三甲氧基硅烷、6,7-环氧庚基三甲氧基硅烷、9,10-环氧癸基三甲氧基硅烷、1,3-双(2,3-环氧丙基)四甲氧基二硅氧烷、1,3-双(6,7-环氧庚基)四甲氧基二硅氧烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷等。

[0036] 可使用任何合适的氨基硅烷，至少在一些实施方式中，已发现在室温下可水解的氨基硅烷是特别合适的。至少在一个实施方式中，氨基硅烷是多官能的氨基硅烷，例如每

分子具有2个或更多个氨基。

[0037] 可使用任何合适的氨基硅烷,合适的氨基硅烷的例子包括但不限于,单胺官能化的3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、二胺官能化的(包括仲胺和叔胺官能化的)2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(也称作“DAMO”)、和仲胺官能化的正丁基氨基丙基三甲氧基硅烷、和正-乙基氨基异丁基三甲氧基硅烷。

[0038] 但是应当理解的是,其它常规的溶胶-凝胶组分,如本领域已知的溶剂、腐蚀抑制剂、消泡剂、UV稳定剂、增量剂、增塑剂、和颜料可以包括在组合中。

[0039] 尽管可以使用任何合适的溶剂,已发现在至少某些实施方式中,乙二醇单丁基醚是特别合适的溶剂。其它合适的溶剂包括已发现在含水涂料技术中特别有用的溶剂。其他合适的溶剂的例子包括但不限于,醇类,如甲醇、乙醇、二醇如二丙二醇,和其他二醇醚,如丙二醇单丁基醚和二丙二醇单丁基醚。

[0040] 在一种优选实施方式中,本发明包括溶胶-凝胶组合物,该组合物包含冰乙酸、金属乙酸盐、缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、水和任选存在的表面活性剂。在本实施方式中,金属乙酸盐为乙酸铝、乙酸镁、或者它们的组合。在本实施方式中,溶胶-凝胶组合物包含1.75-8.0重量%的冰乙酸,1.5-8.0重量%的金属乙酸盐,8-40重量%的环氧硅烷,例如缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷,2.0-10重量%的氨基硅烷,如2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷,35-90重量%的水,和0-1重量%的表面活性剂。在另一实施方式中,溶胶-凝胶组合物包括:2-4.0重量%的冰乙酸,1.75-4.0重量%的金属乙酸盐,8-20重量%的环氧硅烷,2.0-5重量%的氨基硅烷,65-88重量%的水和0-0.25重量%的表面活性剂。

[0041] 根据本发明的各种实施方式是用于涂覆金属基材如铝及其合金的含水组合物,其中所述含水组合物包含、优选地基本由以下组成、和更优选地由以下组成:

[0042]

组分	重量百分比
酸	1.75-8.0
金属乙酸盐(固体)	1.5-8.0
环氧硅烷	8.0-40.0
氨基硅烷	2.0-10
水	35.0-90.0
表面活性剂	0-1.0

[0043] 根据本发明的其它各种实施方式是用于涂覆金属基材的含水组合物,其中所述含水组合物包含、优选地基本由以下组成、和更优选地由以下组成:

[0044]

组分	重量百分比
酸	2.0-4.0
金属乙酸盐(固体)	1.75-4.0
环氧硅烷	8.0-20.0
氨基硅烷	2.0-5.0
水	65.0-88.0

表面活性剂	0-0.25
-------	--------

[0045] 根据本发明的各种实施方式是用于涂覆金属基材如铝及其合金的含水组合物，其中所述含水组合物包含、优选地基本由以下组成、和更优选地由以下组成：

[0046]

组分	重量百分比
冰乙酸	1.75-8.0
乙酸镁(固体)	1.5-8.0
缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	8.0-40.0

[0047]

N-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷	2.0-10
水	35.0-90.0
表面活性剂	0-1.0

[0048] 根据本发明的其它各种实施方式是用于涂覆金属基材的含水组合物，其中所述含水组合物包含、优选地基本由以下组成、和更优选地由以下组成：

[0049]

组分	重量百分比
冰乙酸	2.0-4.0
乙酸镁(固体)	1.75-4.0
缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	8.0-20.0
N-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷	2.0-5.0
水	65.0-88.0
表面活性剂	0-0.25

[0050] 根据本发明的各种实施方式是用于涂覆金属基材如铝及其合金的含水组合物，其中所述含水组合物包含、优选地基本由以下组成、和更优选地由以下组成：

[0051]

组分	重量百分比
冰乙酸	1.75-8.0
乙酸镁(固体)	1.5-8.0
缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	8.0-40.0
N-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷	2.0-10.0
水	35.0-90.0
表面活性剂	0-1.0

[0052] 根据本发明的其它各种实施方式是用于涂覆金属基材的含水组合物，其中所述含水组合物包含、优选地基本由以下组成、和更优选地由以下组成：

[0053]

组分	重量百分比
冰乙酸	2.0-4.0
乙酸镁(固体)	1.75-4.0
缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	8.0-20.0

N-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷	2.0-5.0
水	65.0-88.0
表面活性剂	0-0.25

[0054] 根据另一实施方式,涂层组合物可以任选地提供溶剂,特别是有助于流动性和润湿性的溶剂。在本实施方式中,含水组合物包含、优选地基本由以下组成、和更优选地由以下组成:

[0055]

组分	重量百分比
酸	1.5-8.0
金属乙酸盐(固体)	1.5-8.0
环氧硅烷	8.0-40.0
氨基硅烷	2.0-10.0
水	35.0-88.0
表面活性剂	0-0.25
溶剂	0-40.0

[0056] 仍然根据另一实施方式,涂层组合物可以任选地提供溶剂,特别是有助于流动性和润湿性的溶剂。在本实施方式中,含水组合物包含、优选地基本由以下组成、和更优选地由以下组成:

[0057]

组分	重量百分比
酸	2.0-4.0
金属乙酸盐(固体)	1.75-4.0
环氧硅烷	8.0-20.0
氨基硅烷	2.0-5.0
水	55.0-88.0
表面活性剂	0-0.25

[0058]

溶剂	5.0-15.0
----	----------

[0059] 根据本发明的各种实施方式是用于涂覆金属基材如铝及其合金的含水组合物,其中所述含水组合物包含、优选地基本由以下组成、和更优选地由以下组成:

[0060]

组分	重量百分比
冰乙酸	2.0-4.0
乙酸镁(固体)	1.75-4.0
缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	8.0-20.0
N-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷	2.0-5.0
水	55.0-88.0
表面活性剂	0-1.0
溶剂	6.0-12.0

[0061] 可以任何适当的方式将涂层组合物施加到任何适当的金属表面。在至少一种实施方式中,该涂层组合物被喷涂施加到铝基材上。在另一种实施方式中,涂层组合物被喷涂施加到金属基材的耐腐蚀涂层上。在本实施方式中,已发现该涂层组合物作为铝合金基材上的金属氧化物耐腐蚀涂层的密封是特别有效的。在本实施方式中,尽管可使用任何适当的金属氧化物,优选的是Ti、Zr、Si、Al、Ge和B的金属氧化物,其中更优选Ti、Zr、Al和Si的金属氧化物,和最优选Ti和Zr的金属氧化物。已经发现将该涂层组合物用作氧化物(耐腐蚀)涂覆的合金的密封对增加下部基材的耐腐蚀性而言是特别有效的,特别是对于含铜的铝合金的基材,例如AA2024-T3。

[0062] 可以任何适当方式制备涂层组合物。在一种实施方式中,通常通过将水与酸与金属乙酸盐和任选地与表面活性剂相组合然后在使用15至60分钟内,加入硅烷以使得氨基与环氧基的反应和硅烷的水解开始,来制备涂层组合物。使得涂层组合物在室温下空气干燥。可采用任何适当的涂层厚度,而发现0.6微米到2.5微米的涂层厚度表现特别良好。

[0063] 在一个具体实施方式中,溶胶-凝胶组合物被提供为双组分(2K)产物。第一部分(A部分)由配方的大部分组成,包含酸和金属乙酸盐。第二部分(B部分)包括硅烷和对B部分的稳定性不产生负面影响的任选存在的任何组合物,例如不引起硅烷水解的那些。这两部分保持分开直到应用之前。在混合时,环氧与氨基发生反应并且硅烷开始水解,并且混合物被施加到基材上。在至少另一实施方式中,溶胶-凝胶组合物被提供为三组分(3K)产物,其中第一部分(A部分)由配方的大部分组成,包含酸和金属乙酸盐,第二部分(B部分)包括乙氧基硅烷,和第三部分(C部分)包含氨基硅烷以确保硅烷分离并有助于防止环氧基和氨基过早反应。

[0064] 在一种实施方式中,以克为单位的重量的一般配方为:

[0065]

A 部分	去离子水	70.23
	冰乙酸	2.71
	表面活性剂	0.042
	乙酸锆 (可使用各种金属乙酸盐如 Zr 或 Mg 的乙酸盐)	10.43

[0066]

B部分	缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	13.20
	N-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷	3.40

[0067] 以下是制备A部分的示例过程:

[0068] 1. 将水加入到干净的容器中并启动搅拌器

[0069] 2. 加入冰乙酸并混合5分钟

[0070] 3. 添加表面活性剂并混合5分钟

[0071] 4. 添加乙酸锆并混合15分钟

[0072] 添加的顺序并不是该产物的关键。然而,在一种实施方式中,优选的是,将酸加入到水中,而不是相反方式。

[0073] 在乙酸镁的情况下,其应该被加入到水中,从而其将溶解(其为固体 原料)。

[0074] B部分可被添加到A部分且被混合。一旦混合了产物,应该允许30分 钟的诱发时 间、再混合,然后进行使用。

[0075] 以下是特别优选的溶胶-凝胶配方的实施例,标准化为100克的总配 方重量或 金属部分。

[0076]

部分 A	重量 (g)	重量%
去离子水	70.23	70.22
冰乙酸	2.71	2.71
表面活性剂	0.042	0.04
乙酸锆 (在水基溶液中有大约 25%的固体)	10.43	10.43
部分 B		
缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	13.20	13.20
N-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷	3.40	3.40
总计	100.012	100

[0077] 通过考虑以下非限制性的工作实施例来进一步理解本发明的实施。

[0078] 实施例

[0079] 实施例1

[0080] 由以下量的以下组分制备溶胶-凝胶部分A的母料:

[0081]

组分	Wt. %
去离子水	84.2
乙酸锆氢氧化物溶液 (25%溶液)	12.5
冰乙酸	3.25
表面活性剂	0.05
总计-部分A	100%

[0082] 然后样品组成如下:

[0083]

样品	组分 (克)			
	母料	GLYMO	DAMO	总计
178 A	41.7	8.3	0	50
178B	41.7	7.5	0.8	50
178C	41.7	7.1	1.2	50
178D	41.7	6.2	2.1	50
178E	41.7	5.8	2.5	50
178F	41.7	5.4	2.9	50
		GLYMO/DAMO		
178G	41.7	6.6/1.7		50
178H	41.7	6.6/1.7		50

[0084] 样品178G和178H中的GLYMO/DAMO组分以6.6克的GLYMO和 1.7克的DAMO提供,且在 与母料组合之前一周被预混合。178h样品还包 括0.8克的正丙醇。

[0085] 用Turco 6849 (20%浓度,130°F,10分钟)清洗AA2024-T3板制备 板,和用 Deoxalume 2310 (15%浓度,室温,5分钟)脱氧。使用前大约 30分钟制备样品,以保持“诱导 时间”平等,并使得环氧和氨基的反应和硅 烷的水解开始。30分钟后,用喷涂瓶将涂层施加 在面板上和允许在环境条 件(约73°F)下空气干燥7天。

[0086] 样品经受168小时的ASTM B117盐雾,并就腐蚀总百分比评级。同时 具有GLYMO和 DAMO的样品具有良好的防腐性。

样品	板 1	板 2
178 A	100%腐蚀	100%腐蚀
178B	10 点蚀 (pits)	10 点蚀
[0087] 178C	5 点蚀	3 点蚀
178D	5 点蚀	3 点蚀
178E	0 点蚀	0 点蚀
178F	10 点蚀	12 点蚀
178G	1 点蚀	0 点蚀
[0088] 178H	0 点蚀	0 点蚀

[0089] 可见溶胶-凝胶样品178A-178H提供了在AA2024-T3板上的涂层。类 似进行336小 时的盐雾试验,具有良好效果。认为经过1000小时盐雾测试 也将得到较好的效果。

[0090] 可见溶胶-凝胶涂层板提供至少500小时盐雾小时的耐腐蚀。这超过了 无溶胶-凝 胶密封的金属氧化物单独耐腐蚀的时间。

[0091] 虽然已说明和描述了本发明的实施方式,但并不意味着这些实施方式示出和描述了本发明的所有可能形式。相反,在说明书中使用的词语是描述性而不是限制性的,并且可以理解,可作出各种改变而不脱离本发明的精神和范围。