

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580002361.9

[51] Int. Cl.

B32B 15/08 (2006.01)

B32B 27/42 (2006.01)

B32B 3/02 (2006.01)

C04B 9/02 (2006.01)

C09K 3/00 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 2 月 7 日

[11] 公开号 CN 1910042A

[22] 申请日 2005.1.4

[21] 申请号 200580002361.9

[30] 优先权

[32] 2004.1.14 [33] US [31] 10/757,137

[86] 国际申请 PCT/US2005/000158 2005.1.4

[87] 国际公布 WO2005/069915 英 2005.8.4

[85] 进入国家阶段日期 2006.7.13

[71] 申请人 海西尔公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 J·菲利普森

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 赵蓉民 路小龙

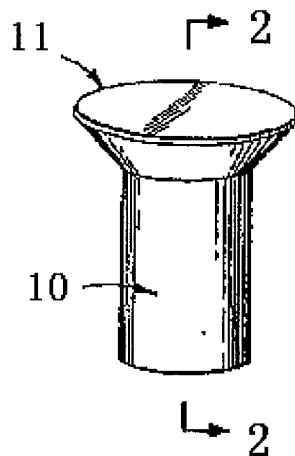
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 2 页

[54] 发明名称

不含铬酸盐的抗腐蚀涂料

[57] 摘要

用于紧固件的不含铬酸盐的抗腐蚀涂料，其含有腐蚀抑制性的无机成分，或者无机和有机腐蚀抑制性成分的结合，悬于酚醛热固性树脂中。该涂覆材料具有高度的耐磨性，并提供良好的润滑性和相对低的摩擦，这使得它尤其适合用于过盈配合的紧固件。



1. 一种紧固件, 其具有外部的涂料, 所述涂料含有抗腐蚀组合物, 改进在于其中所述抗腐蚀组合物包括:

以重量计约 8% 的无机成分的盐, 其由阳离子和阴离子形成, 其中
5 阳离子选自锌和钙, 阴离子选自硅酸根、磷酸根、碳酸根和氧化物;
以重量计约 8% 的 1-(苯并噻唑-2-硫基)琥珀酸; 并且

所述的无机成分的盐和所述 1-(苯并噻唑-2-硫基)琥珀酸被悬于剩余部分中, 所述剩余部分包括酚醛热固性树脂, 并且得到的涂料被干燥和烘烤。

10

2. 权利要求 1 的紧固件, 其中所述剩余部分进一步包括脂肪酰胺肼。

3. 权利要求 1 的紧固件, 其中所述剩余部分进一步包括聚四氟乙
15 烯。

4. 权利要求 1 的紧固件, 其中所述剩余部分进一步包括染料, 其选自二硫化钼、铝、聚丙烯和它们的结合物。

20 5. 权利要求 1 的紧固件, 其中所述抗腐蚀组合物被溶于挥发性溶剂载体中。

6. 一种紧固件, 其具有外部的涂料, 所述涂料含有抗腐蚀组合物, 改进在于其中所述抗腐蚀组合物包括:

25 以重量计约 4% 的无机成分的盐, 其由阳离子和阴离子形成, 其中阳离子选自锌和钙, 阴离子选自硅酸根、磷酸根、碳酸根和氧化物;

以重量计约 4% 的 1-(苯并噻唑-2-硫基)琥珀酸;

以重量计约 4% 的(2-苯并噻唑硫基)琥珀酸胺复合物; 并且

所述无机成分的盐, 所述 1-(苯并噻唑-2-硫基)琥珀酸和所述(2-苯
30 并噻唑硫基)琥珀酸胺复合物被悬于剩余部分中, 所述剩余部分包括酚

醛热固性树脂，并且得到的涂料被干燥和烘烤。

7. 权利要求 6 的紧固件，其中所述剩余部分进一步包括脂肪酰胺肼。

5

8. 权利要求 6 的紧固件，其中所述剩余部分进一步包括聚四氟乙烯。

9. 权利要求 6 的紧固件，其中所述剩余部分进一步包括染料，其
10 选自二硫化钼、铝、聚丙烯和它们的结合物。

10. 权利要求 6 的紧固件，其中所述抗腐蚀组合物被溶于挥发性溶剂载体中。

15

不含铬酸盐的抗腐蚀涂料

发明背景

5 [0001] 本发明涉及保护性涂料和它们所覆盖的紧固件，具体而言，涉及这样的涂料和紧固件：其可保护装配在一起的两种不同金属或其中之一不受结构上的腐蚀或损坏。

[0002] 本发明适合与许多金属和金属结合物一起使用。它特别适合于钛的涂层。一个特别的应用涉及钛紧固件，其通常用于飞行器的铝结构及类似物中。

[0003] 通常，使用高强度的钛或钛合金紧固件来装配铝或铝合金结构，诸如航空器的那些结构。众所周知，由于这些组件中存在电偶合效应(electro-chemical coupling effects)而引起的动电作用常常导致不希望的铝或钛元件的腐蚀，或二者皆被腐蚀。已知如果湿润的话，在与钛的接触中，铝趋向于电流引起的腐蚀性攻击。此外，经常遇到的苛刻的盐或酸环境增加这些结构的腐蚀易感性。当紧固件是诸如航空工业通常使用的过盈配合的类型，紧固件上的涂料必须是坚韧的，并且充分地附着，以抵受压配合工艺(force fitting operation)，这个事实又增加了问题。这些涂料也必须保持相近耐受度。

20 [0004] 迄今为止，已经提出了许多权宜的方法以减少或消除这种电流腐蚀，这些方法有：紧固件镀镉或镀铝；以钢代替钛紧固件；以有机或无机涂料涂覆紧固件；在安装时使用湿润的底层漆或弹性密封材料(elastomeric sealant)；和以漆(paint)涂布紧固件或结构外表，所述的漆诸如铬酸锌类型的。包括某些金属的磷酸盐、钼酸盐和硅酸盐，诸如硅酸钠和锌盐，包括钼酸锌、磷酸锌和氧化锌的化学物质作为腐蚀抑制剂也被发现是有效的。据信，这些材料通过多种机理防止腐蚀，诸如在金属底材上形成不导电的分子层、降低涂料的渗透性、在金属底材上形成化学抵抗的复合物或使涂覆的材料疏水，从而防止水性腐蚀性材料接触到底材，举例而言。

30 [0005] 迄今为止，使用的几种类型的涂料和腐蚀抑制剂存在问题，诸

如不能提供完全的保护、韧性或粘附性不足和花费过多。即使是那些最广泛地用于航空业的涂料和腐蚀抑制剂，即镉镀层、有机或无机涂料和密封材料也不能令人完全满意。有机和无机类型的涂料一般是充当盐、水分以及类似物的物理障碍，而不提供实质上的腐蚀保护。尽管在铝结构腐蚀的抑制上，镀镉的紧固件和湿法安装方法(wet installation approaches)被发现相当成功，其具有其它不希望的缺陷，诸如对与镉直接接触的钛和高强度钢的脆化作用。湿法安装导致了不希望的装配的高成本，并存在生产适应性的问题以及类似问题。

[0006] 铬酸盐作为腐蚀抑制性涂料中的腐蚀抑制剂已经被广泛使用了许多年，其中腐蚀抑制性涂料诸如漆、密封材料和填缝料。在航空航天业中通常使用的腐蚀抑制剂包括六价铬的碱土金属和锌盐，它们也可以增强腐蚀抑制性组合物的粘着特性。然而，现在已经普遍认为，这种铬酸盐可能是有毒的，在腐蚀抑制性涂料中持续使用铬酸盐表现出对健康与环境的危害。

[0007] 许多年以前开发出的一种用于非铝金属紧固件的抗腐蚀的保护性金属-有机碱涂料已被用于航空器的铝结构中，以对抗非铝金属紧固件另外引起的双金属腐蚀。这种涂料包括粉末状金属物质，诸如粉末状的铝或二硫化铝，与酚醛树脂的混合物，其含在挥发性载体中，挥发性载体选自诸如乙醇的低级烷基醇，甲乙酮，和石油馏出物，诸如甲苯；连同铬酸锆和铬酸锌。

[0008] 另一类用于金属表面的非铬酸盐的腐蚀抑制性涂料组合物包括至少一种选自下面的抑制剂：磷酸盐、磷硅酸盐、硅酸盐以及它们的混合物，其具有至少一种选自钛酸盐和锌盐的抑制剂。该组合物也可以包括硼酸类化合物(borate)，诸如硼酸，以及琥珀酸盐。优选的磷酸盐包括磷酸二氢钙，优选的钛酸盐为二氧化钛钠(sodium titanium oxide)。锌盐可以包括磷酸锌或氰氨化锌。

[0009] 当前许多能够为涂料提供某些抗腐蚀性质的材料都可以通过商业途径获得，但是这些材料中没有像六价铬化合物那么有效的。其它化合物一般通过针对腐蚀过程中的一个方面的一种机理提供保护。因此，对于这样的涂料配制物仍然存在着需求：该涂料组合物不含铬酸盐，但结合了不同腐蚀抑制剂的有用的抗腐蚀性质，以协同地达到

与含有铬酸盐的涂料基本上相当的防止腐蚀的效果。本发明满足了这个需求以及其他需求。

发明概述

5 [0010] 以通常的术语简单地说,本发明提供具有腐蚀抑制性涂料的紧固件,该涂料不含铬酸盐,但在防止腐蚀方面像等量的含铬酸盐涂料一样有效。

[0011] 相应地,在一个实施方案中,本发明提供这样的紧固件:其覆有涂覆材料,该涂覆材料含有抗腐蚀组合物,主要由以下成分组成:

10 以重量计约8%的无机成分的盐(salt of inorganic constituents),所述无机成分的盐是阳离子和阴离子形成的,其中阳离子选自锌和钙,阴离子选自硅酸根(silicates)、磷酸根(phosphates)、碳酸根(carbonates)和氧化物(oxides);和以重量计约8%的1-(苯并噻唑-2-硫基)琥珀酸, (BT TSA), 它的化学式如图3所示,其悬于剩余部分中,所述剩余部分
15 包括酚醛热固性树脂(phenol-formaldehyde thermosetting resin)。剩余部分可以进一步包括色素,诸如二硫化钼、铝、聚丙烯或它们的结合物。抗腐蚀组合物一般被溶于挥发性溶剂载体,使混合物具有液体的稠度,但涂布之后快速干燥。

[0012] 在另一实施方案中,本发明提供这样的紧固件:该紧固件覆有
20 涂覆材料,该涂覆材料含有抗腐蚀组合物,主要由以下成分组成:以重量计约4%的无机成分的盐,所述无机成分的盐是阳离子和阴离子形成的,其中阳离子选自锌和钙,阴离子选自硅酸根、磷酸根、碳酸根和氧化物,以重量计约4%的1-(苯并噻唑-2-硫基, Benzothiazol-2-ylthio)琥珀酸, (BT TSA), 和以重量计约4%的(2-苯并噻唑硫基,
25 2-benzothiazolylthio)琥珀酸(BT TSA)胺复合物((2-benzothiazolylthio) succinic acid (BT TSA) amine complex), 其化学式如图4所示,它们悬于剩余部分中,剩余部分包括酚醛热固性树脂。剩余部分可以进一步包括色素,诸如二硫化钼、铝、聚丙烯或它们的结合物。抗腐蚀组合物一般被溶于挥发性溶剂载体中,如上所述。

30 [0013] 本发明的涂覆材料具有高度的耐磨性,并具有良好的润滑性和相对低的摩擦,这使得它特别适合用于过盈配合的紧固件。此外,该

涂料特别适合于涂覆金属，诸如紧固件，例如铆钉、螺栓和螺钉。该涂覆材料也适用于涂覆其它类型的紧固件，诸如螺纹紧固件、合金钢零件和热加工工具钢(high-temperature tool steel)。

5 [0014] 从下面的详细描述和附带的图中，本发明的这些方面和优点以及其它方面和优点将会变得清楚，其中详细描述和附带的图的阐述方式是举例说明本发明的特点。

附图简述

[0015] 图 1 是根据本发明的保护性涂料涂覆的紧固件的等距视图。

10 [0016] 图 2 是沿着图 1 中的线 2-2 得到的截面视图。

[0017] 图 3 是 1-(苯并噻唑-2-硫基)琥珀酸的化学式的图示。

[0018] 图 4 是(2-苯并噻唑硫基)琥珀酸-胺复合物的化学式的图示。

优选实施方案的详细描述

15 [0019] 在飞行器中，防止由动电作用引起的紧固件组件的腐蚀一般通过给紧固件镀上抗腐蚀的材料，诸如镉或铝，给紧固件覆上有机或无机涂料，包括作为腐蚀抑制剂的磷酸盐、钼酸盐、硅酸盐和铬酸盐，这一般是昂贵的并且常常不能提供完全的保护、足够的韧度和粘着性。尽管在腐蚀抑制性涂料中，铬酸盐作为腐蚀抑制剂已经被用作产业标

20 准，这些铬酸盐可能是有毒的，希望能够停止使用基于铬酸盐的腐蚀抑制性涂料。

[0020] 如图所示，以紧固件将本发明具体化，该类型的紧固件通常用于航空器的框架，诸如典型的铆钉类，例如具有抗腐蚀材料的外部涂料。参考图 1 和图 2，该紧固件包括钉杆(shank)10 和钉头(head)11，其

25 均为实心金属，它可以是上面提到的类型的，铆钉的整个表面覆以保护性的抗腐蚀涂料 12，其中涂料 12 依照本发明提供。一般铆钉为过盈(interference)类型的，因此，钉杆上的涂料 12 的外表面的直径比它要被塞进的板或其它结构材料上的洞的直径稍大，铆钉的塞入诸如通过压或锤。铆钉向洞中的塞入在涂料上产生了巨大的摩擦应力。因此，

30 抗腐蚀涂料应该也提供润滑作用，以抵抗这种磨蚀性的应力。

[0021] 在第一个实施方案中，用于涂布诸如此类的紧固件的、根据本

发明的涂料混合物含有抗腐蚀组合物，其主要主要由以下成分组成：以重量计约 8% 的无机成分的盐，和以重量计约 8% 的 1-(苯并噻唑-2-巯基)琥珀酸(BTTSA)，它的化学式如图 3 所示。所述无机盐成分是阳离子和阴离子形成的，其中阳离子选自锌和钙，阴离子选自硅酸根、磷酸根、碳酸根和氧化物，无机盐成分可以例如从 Wayne Pigment Corporation, Milwaukee, Wisconsin 获得，商品名为 Wayncor 204。BTTSA 成分可以从 CIBA 获得，商品名为 IRGACOR 153。这些成分悬于酚醛热固性树脂中，它形成抗腐蚀组合物的剩余部分，该剩余部分也可以包括其它成分。剩余部分可以例如进一步包括染料，诸如二硫化钼、铝、聚丙烯，或它们的混合物。抗腐蚀组合物一般被溶于或分散于挥发性溶剂载体，使混合物具有液体的稠度，但涂布之后快速干燥。

[0022]另一个实施方案中，本发明提供覆以涂覆材料的紧固件，该涂覆材料含有抗腐蚀组合物，主要由以下成分组成：以重量计约 4% 的无机成分的盐，所述无机成分的盐是阳离子和阴离子形成的，其中阳离子选自锌和钙，阴离子选自硅酸根、磷酸根、碳酸根和氧化物，该无机成分的盐例如可以从 Wayne Pigment Corporation, Milwaukee, Wisconsin 获得，诸如商品名为 Wayncor 204，如上所述；以重量计约 4% 的 1-(苯并噻唑-2-基巯基)琥珀酸，(BTTSA)，其可从 CIBA 获得，商品名为 IRGACOR 252，如上所述；和以重量计约 4% 的(2-苯并噻唑基巯基)琥珀酸(BTTSA)胺复合物，其化学式如图 4 所示，可从 CIBA 获得，商品名为 IRGACOR 153。这些成分悬于酚醛热固性树脂中，它形成抗腐蚀组合物的剩余部分，也可以包括其它成分。剩余部分可以例如进一步包括染料，诸如二硫化钼、铝、聚丙烯，或它们的结合物。抗腐蚀组合物一般被溶于或挥发性溶剂载体，如上所述。

[0023] 当涂料厚度必须控制在小于 0.0001 英寸时，如很多紧固件的情况，无机成分的颗粒尺寸应为 10 微米或更小。染料应该根据标准的研磨工艺被研磨进入涂覆材料中。

[0024] 在上述每一实施方案中，腐蚀抑制性成分被悬于酚醛热固性树脂中，其溶解于挥发性溶剂载体，使混合物具有液体的稠度，但涂覆之后快速干燥。应该根据标准的调漆工艺(paint mixing techniques)将混合物彻底和均匀地混合。溶剂可以是低级烷基醇，诸如甲醇、乙醇、

丙醇或异丙醇，或者相似的溶剂，诸如甲、乙酮或挥发性溶剂范围内的石油馏出物，诸如二甲苯或甲苯，或者两种或更多种这些溶剂的混合物。对许多应用，聚四氟乙烯也可以包括在涂覆材料中，其可从 DuPont 获得，商标为 TEFLON。对特殊的应用，也可以包括阳离子型湿润剂，诸如脂肪酰胺肼(fatty amido diamine)。

[0025] 腐蚀抑制性成分与树脂和溶剂混合物的比率的范围可以大约从 3% 到 15%，以重量计。当使用聚四氟乙烯，它的范围可以大约从 1% 到 40%，以树脂和溶剂的混合物的重量计。使用的溶剂载体的量应该足够提供期望程度的流动性，这在某种程度上依赖于其是否通过喷、蘸或刷，或者相似的方式应用。

[0026] 当涂料要被应用在钢或合金钢零件时，经常希望在混合物中使用阳离子型湿润剂，诸如脂肪酰胺肼，因为引入脂肪酰胺肼能够得到这样的涂料：该涂料表现出优良的抗腐蚀性，特别是在盐雾(salt spray)存在的条件下。该涂料可以涂覆于热加工工具钢和合金钢，可以给予这些钢优良的腐蚀保护。

[0027] 应用涂覆材料的优选方式是喷，尽管也可以以蘸或刷来代替。由于载体溶剂的挥发性，它很快地干燥并固化。将涂料涂覆于紧固件以后，对其进行烘烤。据发现，在涂覆材料对紧固件的应用中，紧固件上固化的涂料的厚度可以控制在 0.0002 到 0.0005 英寸之间。这个厚度控制是重要的，也是期望的，特别是在螺纹紧固件的情况下，以保证合适的螺纹配合(thread fit)，以及在飞行器质量(aircraft quality)过盈或非过盈型的紧固件的情况下。过盈配合紧固件的制造通常是通过将它们的直径制成稍大于孔的直径，所述的孔穿过要紧固的结构部件。将此类紧固件塞过紧固件的孔一般导致紧固件涂覆的表面的磨损。据发现，根据本发明应用的抗腐蚀涂料有时能够润滑紧固件，以抵抗磨损并帮助保持涂料对紧固件的附着。

实施例

[0028] 多种抗腐蚀涂料是以酚醛树脂的基本载体配制物配制的，其用于乙醇溶液中，加入聚乙烯醇缩丁醛和邻苯二甲酸二辛酯(DOP)以降低脆性，并向其中加入不同的腐蚀抑制剂和染料。使用多种其它的添加

剂，诸如充当润滑剂的聚四氟乙烯，以及充当染料的铝粉。用抗腐蚀涂料涂覆钛紧固件，所述钛紧固件插入铝块(aluminum block)中，以形成组合件。每个组合件经受 3.5%氯化钠水溶液中的交替浸没循环，持续 1000 小时。每个循环由以下步骤组成：将组合件在氯化钠盐溶液中浸 10 分钟，取出紧固件，对其进行 50 分钟的强制风干(forced air drying)。试验在 75 华氏度的环境温度下进行。交替浸没筛选(screening)试验的结果如下表所示。该结果以数字化的 0 到 10 的范围给出，其中 0 为没有保护，对应于未涂覆的紧固件，10 是几乎完全保护的

10

交替浸没试验的结果

腐蚀抑制剂	使用的抑制剂的百分数%	腐蚀结果
铬酸锶	2.5	10
盐混合物-WAYNCOR 204	5	5
BT TSA-IRGACOR 252	5	3
BT TSA 胺复合物-IRGACOR 153	5	3
盐混合物和 BT TSA	3+3	4
盐混合物和 BT TSA 胺复合物	3+3	4
盐混合物和 BT TSA	8+8	8+
盐混合物、BT TSA 和 BT TSA 胺复合物	4+4+4	9+
无	-	0

[0029] 尽管在此描述的涂料被充当紧固件涂料而描述，所述涂料并不局限于紧固件，可以一般性地应用于其它要求腐蚀保护和润滑的表面，诸如热加工工具钢或其它由合金钢制成的零件。同样，并不总是须要像在紧固件上通常应用的那样将涂料涂得那么薄，其它应用中可以使用厚些的涂料。

15

[0030] 从前述容易理解，尽管图示和描述了本发明的具体形式，可以做出多种修改而不背离本发明的精神和范围。因此，除了附带的权利要求，并不意图对本发明进行限制。

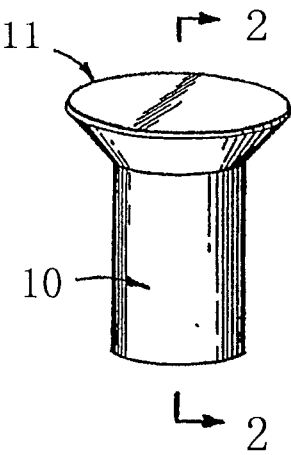


图1

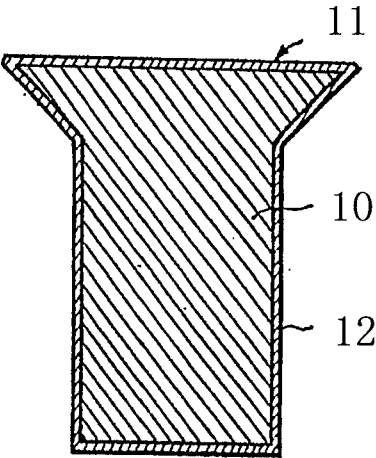


图2

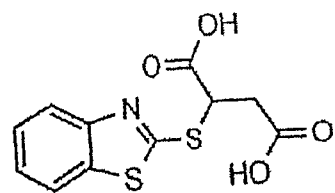


图3

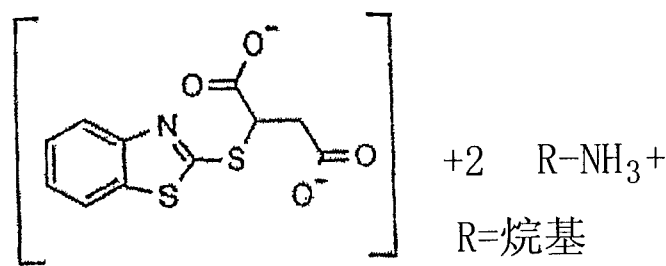


图4