



# (12)发明专利



(10)授权公告号 CN 107709483 B

(45)授权公告日 2020.03.24

(21)申请号 201680031231.6

E·L·莫里斯 T·G·布恩特

(22)申请日 2016.05.27

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专  
利商标事务所 11038

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107709483 A

代理人 孙悦

(43)申请公布日 2018.02.16

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

62/168,170 2015.05.29 US

C09D 163/00(2006.01)

C09D 175/04(2006.01)

C09D 5/12(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.11.29

C09D 7/61(2018.01)

B05D 7/14(2006.01)

B05D 7/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/034544 2016.05.27

(56)对比文件

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/196252 EN 2016.12.08

CN 1633478 A, 2005.06.29,

US 6638628 B2, 2003.10.28,

US 6464774 B1, 2002.10.15,

W0 2014151533 A1, 2014.09.25,

(73)专利权人 PRC-迪索托国际公司

地址 美国加利福尼亚

审查员 张金龙

(72)发明人 E·A·弗拉尔 M·A·玛尤

权利要求书1页 说明书40页

## (54)发明名称

含硅酸锂作为腐蚀抑制剂的能固化的成膜  
组合物及多层涂覆的金属基材

## (57)摘要

提供了能固化的成膜组合物,其包含:(1)能固化的有机成膜粘合剂组分;和(2)包含硅酸锂的腐蚀抑制组分,该腐蚀抑制组分以基于所述能固化的成膜组合物中树脂固体的总重量计0.1至4.5重量%的锂的量存在于所述能固化的成膜组合物中。还提供了涂覆的金属基材,包括多层涂覆的金属基材,包含以上组合物。还提供了多层涂覆的金属基材,其包含(a)金属基材;(b)涂布于所述金属基材的第一能固化的成膜组合物;和(c)涂布在第一能固化的成膜组合物的至少一部分上的第二能固化的成膜组合物。第一和第二能固化的成膜组合物独立地包含(1)能固化的有机成膜粘合剂组分;和(2)包含硅酸锂、氧化镁和/或唑的腐蚀抑制组分。

1. 一种多层涂覆的金属基材, 包含:
  - (a) 金属基材;
  - (b) 施加到所述金属基材上的能固化的成膜组合物, 其中所述能固化的成膜组合物包含:
    - (1) 能固化的有机成膜粘合剂组分; 和
    - (2) 包含硅酸锂的腐蚀抑制组分, 该腐蚀抑制组分以基于所述能固化的成膜组合物中树脂固体的总重量计0.1至4.5重量%的锂的量存在于所述能固化的成膜组合物中; 和
    - (c) 在能固化的成膜组合物的至少一部分上涂布的附加涂层, 其中所述附加涂层(c) 包含腐蚀抑制组分, 所述腐蚀抑制组分包含硅酸锂、氧化镁和/或唑。
2. 如权利要求1所述的多层涂覆的金属基材, 其中所述金属基材(a) 包括铝。
3. 如权利要求2所述的多层涂覆的金属基材, 其中所述金属基材(a) 是飞机部件。
4. 如权利要求1所述的多层涂覆的金属基材, 其中所述能固化的成膜组合物(b) 直接涂布在所述金属基材上, 所述基材与所述能固化的成膜组合物之间不存在中间涂层。
5. 如权利要求1所述的多层涂覆的金属基材, 其中所述有机成膜粘合剂组分(1) 包含(i) 包含环氧官能团的树脂组分; 和(ii) 包含胺官能团的固化剂组分。
6. 如权利要求1所述的多层涂覆的金属基材, 其中所述硅酸锂包括原硅酸锂和/或偏硅酸锂。
7. 如权利要求1所述的多层涂覆的金属基材, 其中所述腐蚀抑制组分(2) 还包含氧化镁和/或唑。
8. 如权利要求1所述的多层涂覆的金属基材, 其中所述附加涂层(c) 包含含氟聚合物和/或聚氨酯聚合物。

## 含硅酸锂作为腐蚀抑制剂的能固化的成膜组合物及多层涂覆的金属基材

### 技术领域

[0001] 本发明涉及包含硅酸锂的能固化的成膜组合物。本发明还涉及至少部分地涂覆有由这种组合物沉积的涂层的基材和多层复合涂层,其中至少两个涂层由包含腐蚀抑制组分的涂料组合物沉积而成。

### 背景技术

[0002] 出于许多原因,最引人注目的是出于美学原因、防腐蚀和/或增强性能例如耐久性和防止物理损坏,涂料应用于电器、汽车、飞机等。为了改进金属基材的耐腐蚀性,通常在涂布到基材上的涂料中使用腐蚀抑制剂。然而,不断发展的涉及健康和环境问题的行政法规导致逐步淘汰涂料组合物中的某些腐蚀抑制剂和其他添加剂,使生产有效的涂料组合物变得具有挑战性。

[0003] 希望提供合适的能固化的成膜组合物,其使用替代的腐蚀抑制剂而具有增强的耐腐蚀性。

### 发明内容

[0004] 本发明提供能固化的成膜或涂料组合物,其包含:

[0005] (1) 能固化的有机成膜粘合剂组分;和

[0006] (2) 包含硅酸锂的腐蚀抑制组分,该腐蚀抑制组分以基于所述能固化的成膜组合物中树脂固体的总重量计0.1至4.5重量%的锂的量存在于所述能固化的成膜组合物中。

[0007] 另外提供了至少部分地涂覆有上述能固化的成膜组合物的金属基材。

[0008] 还提供了多层涂覆的金属基材,其包含:

[0009] (a) 金属基材;

[0010] (b) 涂布于所述金属基材的上述能固化的成膜组合物;和

[0011] (c) 涂布在能固化的成膜组合物的至少一部分上的附加涂层。

[0012] 还提供了多层涂覆的金属基材,其包括:

[0013] (a) 金属基材;

[0014] (b) 涂布于所述金属基材的第一能固化的成膜组合物,其中所述第一能固化的成膜组合物包含:

[0015] (1) 能固化的有机成膜粘合剂组分;和

[0016] (2) 腐蚀抑制剂;和

[0017] (c) 涂布在第一能固化的成膜组合物的至少一部分上的第二能固化的成膜组合物。第二能固化的成膜组合物包含:

[0018] (1) 与所述第一能固化的成膜组合物中的能固化的有机成膜粘合剂组分相同或不同的能固化的有机成膜粘合剂组分;和

[0019] (2) 与第一能固化的成膜组合物中的腐蚀抑制组分相同或不同的腐蚀抑制组分;

并且其中所述第一和第二能固化的成膜组合物各自中的所述腐蚀抑制组分(2)独立地包含(i)包含硅酸锂和/或锂盐的锂化合物;(ii)氧化镁和/或(iii)唑。

[0020] 详细说明

[0021] 除了的操作实施例中,或者除非另有明确规定,否则所有数值范围、数量、数值和百分比,例如原料用量、反应的时间和温度、数量比例、分子量(数均分子量(Mn)或重均分子量(Mw))以及在本说明书的以下部分出现的其他特征都被读作好像以“约”为前缀,即使术语“约”可能没有与该数值、数量或范围一同出现。因此,除非另有说明,否则在下述说明书和所附权利要求书中阐述的数值参数均为近似值,可根据本发明寻求获得的期望性能而变化。最起码,并且不试图限制等同原则对权利要求的范围的适用,每个数值参数应该至少根据报告的有效数字的位数和通过常规的近似手段来解释。

[0022] 虽然限定本发明的宽泛范围的数值范围和参数是近似值,但是具体实施例中列出的数值都是尽可能精确地报告的。然而,任何数值内在地含有由于各自测试手段中存在的标准偏差而不可避免地存在的某些误差。此外,当在本文中给出变化范围的数值范围时,可以设想可以使用包括引用值在内的这些值的任何组合。

[0023] 本文所用的复数形式包括单数,反之亦然。例如,虽然已经用单数形式“一种”硅酸锂描述了本发明,但是可以使用多种,包括这种硅酸盐的混合物。

[0024] 量的任何数值说明,除非另有说明,均为“以重量计”。术语“当量重量”是指基于在制备特定材料中使用的各种成分的相对量来计算的,并且是基于特定材料的固体的。相对量是由各成分制成的材料(比如聚合物)的以克计的理论重量,并且给出了存在于所得聚合物中的特定官能团的理论数目。理论聚合物重量除以官能团的理论当量数,得到当量重量。例如,氨基甲酸酯当量重量基于聚氨酯材料中的氨基甲酸酯基团的当量。

[0025] 本文所采用的术语“聚合物”是指预聚物、低聚物和均聚物及共聚物;前缀“聚合”是指两个或更多个。

[0026] 对于分子量来说,无论是数均分子量(Mn)还是重均分子量(Mw),这些量都是通过使用聚苯乙烯作为标准品的凝胶渗透色谱法测定,这是本领域技术人员熟知的并且例如讨论于美国专利第4,739,019号第4栏2-45行。

[0027] 本文所采用的“基于组合物的树脂固体的总重量”或“基于组合物的有机粘合剂固体的总重量”(可互换使用)是指组合物形成期间添加的组分的量基于成膜材料的树脂固体(非挥发物)的总重量,包括在组合物形成期间存在的交联剂和聚合物,但不包括任何水、溶剂或任何添加剂固体,如受阻胺稳定剂、光引发剂、颜料(包括增量颜料)和填料、流动改性剂、催化剂和UV光吸收剂。

[0028] 本文所采用的术语“热固性”和“能固化的”可以互换使用,是指在固化或交联后不可逆地“固定”的树脂,其中聚合物组分的聚合物链通过共价键连接在一起。该性质通常与通过热或辐射诱导的组合物组分的交联反应相关。参见Hawley, Gessner G., The Condensed Chemical Dictionary, Ninth Edition., 第856页; Surface Coatings, 第2卷, Oil and Colour Chemists' Association, Australia, TAFE Educational Books (1974)。固化或交联反应也可以在环境条件下进行。环境条件是指涂料在不借助热或其他能量的情况下进行热固化反应,例如,不在烘箱中烘烤,使用强力吹风等。通常环境温度范围为60-90°F (15.6-32.2°C),如典型的室温,72°F (22.2°C)。一旦固化或交联,热固性树脂在施加热量后

不会熔化,并且不溶于溶剂。

[0029] 本发明的能固化的成膜组合物可以是溶剂性或水性的。能固化的组合物包含(1)能固化的有机成膜粘合剂组分。反过来,有机成膜粘合剂组分(1)通常包含(a)包含反应性官能团的树脂组分;和(b)包含与树脂组分(a)中的官能团有反应性的官能团的固化剂组分,但成膜粘合剂组分也可以与其自身交联而不是另外的固化剂(即自交联)。

[0030] 用于本发明的能固化的成膜组合物的有机成膜粘合剂组分(1)中的树脂组分(a)可以选自以下的一种或多种:丙烯酸类聚合物、聚酯、聚氨酯、聚酰胺、聚醚、聚硫醚、聚硫醇酯、多硫醇、多烯、多元醇、聚硅烷、聚硅氧烷、含氟聚合物、聚碳酸酯和环氧树脂。通常,不必需是聚合物的这些化合物可以通过本领域技术人员已知的任意方法制备。成膜粘合剂上的官能团可以选自以下的至少一种:羧酸基、胺基、环氧基、羟基、硫醇基、氨基甲酸酯基、酰胺基、脲基、(甲基)丙烯酸酯基、苯乙烯基、乙烯基、烯丙基、醛基、乙酰乙酸酯基、酰肼基、环状碳酸酯基、丙烯酸酯基、马来酸和硫醇基。选择成膜粘合剂上的官能团,从与固化剂(b)上的官能团反应,或从而自交联。

[0031] 合适的丙烯酸类化合物包括一种或多种丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯任选地与一种或多种其它可聚合的烯属不饱和单体的共聚物。有用的丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯包括烷基中含有1至30个,通常4至18个碳原子的脂族烷基酯。非限制性实例包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸2-乙己酯。合适的其它可共聚的烯属不饱和单体包括乙烯基芳族化合物,如苯乙烯和乙烯基甲苯;腈类如丙烯腈和甲基丙烯腈;乙烯基和亚乙烯基卤化物如氯乙烯和偏二氟乙烯,以及乙烯基酯如乙酸乙烯酯。

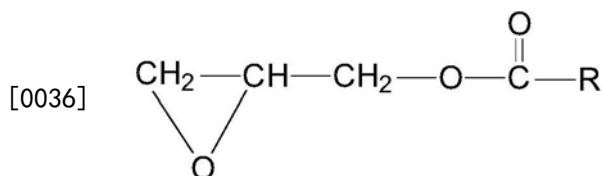
[0032] 丙烯酸类共聚物可以包括羟基官能团,其通常通过在用于制备共聚物的反应物中包括一种或多种羟基官能单体的方式引入聚合物中。有用的羟基官能单体包括丙烯酸羟基烷基酯和甲基丙烯酸羟基烷基酯,羟基烷基中通常具有2至4个碳原子,例如丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸4-羟基丁酯、己内酯和丙烯酸羟基烷基酯和相应的甲基丙烯酸酯的羟基官能加合物、以及以下描述的 $\beta$ -羟基酯官能单体。丙烯酸类聚合物也可以用N-(烷氧基甲基)丙烯酰胺和N-(烷氧基甲基)甲基丙烯酰胺制备。

[0033]  $\beta$ -羟基酯官能单体可以由烯属不饱和的环氧官能化的单体,和具有约13至约20个碳原子的羧酸制备,或由烯属不饱和酸官能单体和含有至少5个碳原子的环氧化合物制备,所述环氧化合物不能与所述烯属不饱和酸官能单体聚合。

[0034] 用于制备 $\beta$ -羟基酯官能单体的有用的烯属不饱和环氧官能单体包括丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油基醚、甲基烯丙基缩水甘油基醚、烯属不饱和和单异氰酸酯与羟基官能单环氧化物如缩水甘油的1:1(摩尔)加合物,和可聚合的多元羧酸,如马来酸的缩水甘油酯。(注意:这些环氧官能单体也可用于制备环氧官能化的丙烯酸类聚合物。)羧酸的实施例包括饱和一元羧酸,如异硬脂酸和芳族不饱和羧酸。

[0035] 用于制备 $\beta$ -羟基酯官能单体的有用的烯属不饱和酸官能单体包括单羧酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸;二羧酸如衣康酸、马来酸和富马酸;和二羧酸的单酯,例如马来酸单丁酯和衣康酸单丁酯。烯属不饱和酸官能单体和环氧化合物通常以1:1当量比反应。环氧化合物不含有会参与与不饱和酸官能单体的自由基引发聚合的烯属不饱和度。有用的环氧化合物包括1,2-环氧戊烷、环氧苯乙烯和缩水甘油酯或醚(通常含有8至30个碳原子),例如

丁基缩水甘油基醚、辛基缩水甘油基醚、苯基缩水甘油基醚和对-(叔丁基)苯基缩水甘油基醚。具体的缩水甘油酯包括以下结构的那些：



[0037] 其中R是含有约4至约26个碳原子的烃基。通常，R是具有约8至约10个碳原子的支链烃基，例如新戊酸酯、新庚酸酯或新癸酸酯。合适的羧酸缩水甘油酯包括VERSATIC ACID 911和CARDURA E，均可自Shell Chemical Co.购得。

[0038] 氨基甲酸酯官能团可以通过丙烯酸类单体与含氨基甲酸酯官能团的乙烯基单体、如甲基丙烯酸的氨基甲酸酯官能的烷基酯共聚反应来包含于丙烯酸类聚合物中，或通过使羟基官能的丙烯酸类聚合物与低分子量氨基甲酸酯官能材料（如可以衍生自醇或二醇醚）反应，通过转氨基甲酰化反应来包含于丙烯酸类聚合物中。在该反应中，衍生自醇或二醇醚的低分子量的氨基甲酸酯官能化的材料与丙烯酸类多元醇的羟基反应，产生氨基甲酸酯官能化的丙烯酸类聚合物和原始的醇或二醇醚。衍生自醇或乙二醇的低分子量氨基甲酸酯官能材料可以通过在催化剂存在下使醇或二醇醚与脲反应来制备。合适的醇包括低分子量的脂族、脂环族和芳族醇，例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、环己醇，2-乙基己醇和3-甲基丁醇。合适的二醇醚包括乙二醇甲醚和丙二醇甲醚。丙二醇甲醚和甲醇是最经常使用的。也可以使用本领域技术人员已知的其它氨基甲酸酯官能单体。

[0039] 酰胺官能团可以通过在制备聚合物中使用合适的官能化的单体或通过本领域技术人员已知的技术将其它官能团转化成酰胺基来引入丙烯酸类聚合物。同样地，可以根据需要使用如可获得的合适的单体或者根据需的转化反应来引入其它官能团。

[0040] 可以通过水性乳液聚合技术制备丙烯酸类聚合物，并将其直接用于制备水性涂料组合物，或者可以通过有机溶液中的聚合技术制备溶剂性组合物。在利用能够形成盐的基团如酸或胺基以有机溶液聚合反应制备时，在用碱或酸中和这些基团后，可以将聚合物分散在水性介质中。通常可以使用本领域技术人员已知的使用本领域认可量的单体制备这种聚合物的任何方法。

[0041] 除了丙烯酸类聚合物之外，能固化的成膜组合物中的成膜粘合剂组分(1)中的树脂组分(a)可以是醇酸树脂或聚酯。这样的聚合物可以通过多元醇和多元羧酸的缩合的已知方式制备。合适的多元醇包括但不限于乙二醇、丙二醇、丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、二甘醇、甘油、三羟甲基丙烷和季戊四醇。适用的多元羧酸包括但不限于琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、马来酸、富马酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸和偏苯三酸。除了上述多元羧酸之外，还可以使用所述酸的功能等价物，如存在的酸酐，或所述酸的低级烷基酯，如甲酯。在需要生产空气干燥的醇酸树脂时，可以使用合适的干燥用油性脂肪酸，例如衍生自亚麻籽油、大豆油、妥尔油、脱水蓖麻油或桐油的那些。

[0042] 同样地，聚酰胺可以利用多元酸和多胺制备。合适的多元酸包括上述那些，多胺可以选自乙二胺、1,2-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,3-二氨基戊烷、1,6-二氨基己烷、2-甲基-1,5-戊二胺、2,5-二氨基-2,5-二甲基己烷、2,2,4-和/或2,4,4-三甲基-1,6-二氨基己烷、1,11-二氨基十一烷、1,12-二氨基十二烷、1,3-和/或1,4-环己二胺、1-氨基-3,3,5-三

甲基-5-氨基甲基-环己烷、2,4-和/或2,6-六氢甲苯二胺、2,4'-和/或4,4'-二氨基-二环己基甲烷和3,3'-二烷基4,4'-二氨基-二环己基甲烷(例如3,3'-二甲基-4,4'-二氨基-二环己基甲烷和3,3'-二乙基-4,4'-二氨基二环己基甲烷)、2,4-和/或2,6-二氨基甲苯和2,4'-和/或4,4'-二氨基二苯基甲烷。

[0043] 氨基甲酸酯官能团可以通过首先形成氨基甲酸羟烷基酯,所述氨基甲酸羟烷基酯可以与用于形成聚酯或聚酰胺的多元酸和多元醇/多胺反应,而引入到聚酯或聚酰胺中。氨基甲酸羟烷基酯与聚合物上的酸官能团缩合,得到末端氨基甲酸酯官能团。氨基甲酸酯官能团也可以通过使聚酯上的末端羟基与低分子量氨基甲酸酯官能原料反应,通过类似于上面关于将氨基甲酸酯基团引入到丙烯酸类聚合物中的转移氨基甲酰化方法引入到聚酯,或通过使异氰酸与羟基官能聚酯反应引入到聚酯。

[0044] 利用如可获得的合适的反应试剂或根据需要通过转化反应以产生所需的官能团,可根据需要将其它官能团如胺、酰胺、硫醇、脲或其它列出的引入到聚酰胺、聚酯或醇酸树脂中。这些技术是本领域技术人员已知的。

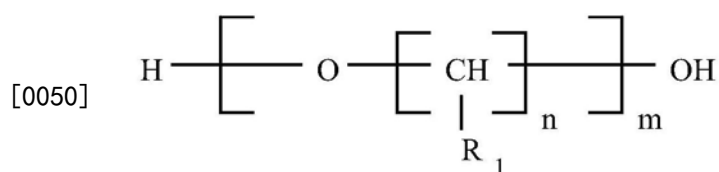
[0045] 聚氨酯也可以用作能固化的成膜组合物的成膜粘合剂组分(1)中的树脂组分(a)。可以使用的聚氨酯包括聚合物型多元醇,其通常通过聚酯多元醇或上述那些丙烯酸类多元醇与多异氰酸酯反应制备,使得OH/NCO当量比大于1:1,使产品中存在游离羟基。用于制备聚氨酯多元醇的有机多异氰酸酯可以是脂族或芳族多异氰酸酯或两者的混合物。通常使用二异氰酸酯,尽管可以使用更高级的多异氰酸酯代替二异氰酸酯或与二异氰酸酯组合使用。合适的芳族二异氰酸酯的实例是4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和甲苯二异氰酸酯。合适的脂族二异氰酸酯的实例是直链脂族二异氰酸酯,例如1,6-六亚甲基二异氰酸酯。此外,可以使用脂环族二异氰酸酯,实例包括异佛尔酮二异氰酸酯和4,4'-亚甲基-双-(环己基异氰酸酯)。合适的高级多异氰酸酯的实例是1,2,4-苯三异氰酸酯多亚甲基多苯基异氰酸酯和基于1,6-六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯的异氰酸酯三聚体。与聚酯中的情况一样,聚氨酯可以用未反应的羧酸基团制备,其在用碱如胺的中和后可以分散在水性介质中。

[0046] 末端和/或侧链氨基甲酸酯官能团可以通过使多异氰酸酯与含有末端/侧链氨基甲酸酯基团的聚合物型多元醇反应而引入到聚氨酯中。或者,氨基甲酸酯官能团可以通过使多异氰酸酯与多元醇和氨基甲酸羟烷基酯或异氰酸作为分开的反应物反应而引入到聚氨酯中。氨基甲酸酯官能团也可以通过羟基官能聚氨酯与低分子量氨基甲酸酯官能材料反应,通过类似于上文将氨基甲酸酯基团引入丙烯酸类聚合物中所述的转移氨基甲酰化方法来引入到聚氨酯中。另外,异氰酸酯官能化聚氨酯可以与氨基甲酸羟烷基酯反应得到氨基甲酸酯官能化的聚氨酯。

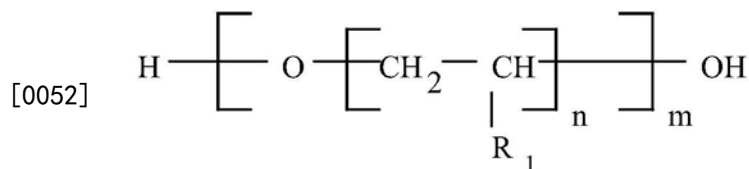
[0047] 根据需要,可以通过使用适当的官能化试剂或通过转化反应以产生所需的官能团,将上述列出的其它官能团如酰胺、硫醇、脲等引入聚氨酯。这些技术是本领域技术人员已知的。

[0048] 聚醚多元醇的实例是聚亚烷基醚多元醇,其结构式如下:

[0049] (i)



[0051] 或(ii)



[0053] 其中取代基 $\text{R}_1$ 为氢或含有1-5个碳原子的低级烷基,包括混合取代基, $n$ 通常为2-6, $m$ 为8-100或以上。包括聚(氧四亚甲基)二醇、聚(氧四亚乙基)二醇、聚(氧-1,2-亚丙基)二醇和聚(氧-1,2-亚丁基)二醇。

[0054] 还可以使用多种由多元醇烷氧化形成的聚醚多元醇,例如二醇,如乙二醇、1,6-己二醇、双酚A等;或其它高级多元醇,如三羟甲基丙烷、季戊四醇等;所指出的可以使用的更高官能度的多元醇可以例如通过蔗糖或山梨糖醇的化合物的烷氧化来制备。一种常用的烷氧化方法是,在酸性或碱性催化剂存在下,多元醇与烯烃氧化物反应,例如环氧丙烷或环氧乙烷反应。特定的聚醚包括商品名TERATHANE和TERACOL销售的那些,可从Invista获得,以及POLYMEG,可从Lyondell Chemical Co.获得。

[0055] 侧基氨基甲酸酯官能团可以通过转移氨基甲酰化反应引入聚醚中。如酸、胺、环氧化物、酰胺、硫醇和脲等其它官能团,可以根据需要使用合适的官能化试剂,或根据需要通过转化反应引入聚醚中。合适的胺官能聚醚的实例包括以名称JEFFAMINE(如JEFFAMINE D2000,一种聚醚官能二胺)销售的那些,可获自Huntsman Corporation。

[0056] 用作树脂组分(a)的合适的环氧官能化的聚合物可包括扩链的多环氧化物,扩链是通过将多环氧化物和含多羟基的原料一起反应进行,该含多羟基的原料选自含醇羟基的原料和含酚羟基的原料以对多环氧化物进行扩链或分子量构建。

[0057] 扩链的多环氧化物通常通过多环氧化物和含多羟基的材料在无溶剂或惰性有机溶剂的存在下反应,惰性有机溶剂例如酮,包括甲基异丁基酮和甲基戊基酮;芳族化合物,如甲苯和二甲苯;二醇醚,如二甘醇的二甲醚。反应通常在约80℃至160℃的温度下进行约30至180分钟,直到获得含环氧基的树脂反应产物。

[0058] 反应物的当量比,即环氧:含多羟基的材料通常为约1.00:0.75至1.00:2.00。

[0059] 根据定义,多环氧化物具有至少两个1,2-环氧基。通常,多环氧化物的环氧当量可以为100至约2000,优选为约180至500。环氧化合物可以是饱和的或不饱和的、环状的或非环状的、脂族的、脂环族的、芳族的或杂环的。它们可以含有如卤素、羟基和醚基团的取代基。

[0060] 多环氧化物的实例为1,2-环氧当量大于1且通常约2的那些;也就是说,每分子具有平均两个环氧基团的多环氧化物。最常用的多环氧化物是环状多元醇的多缩水甘油醚,例如,多元酚如双酚A、间苯二酚、氢醌、苯二甲醇、间苯三酚和儿茶酚的多缩水甘油醚;或者多元醇的多缩水甘油醚,所述多元醇如脂环族多元醇,特别是1,2-环己二醇、1,4-环己二醇、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷、1,1-双(4-羟基环己基)乙烷、2-甲基-1,1-双(4-羟基环己基)乙烷。



基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-叔丁基环己基)丙烷、1,3-双(羟甲基)环己烷和1,2-双(羟甲基)环己烷。脂族多元醇的实例包括三甲基戊二醇和新戊二醇等。

[0061] 用于扩链或增加多环氧化物的分子量的含多羟基的材料还可以是聚合物型多元醇,例如上面公开的那些。本发明可以包括环氧树脂,例如双酚A、双酚F、甘油、酚醛清漆等的二缩水甘油醚。美国专利4,681,881号第5栏第33至58行中描述了合适的多环氧化物,所引述的内容通过引用并入本文。

[0062] 环氧官能化的成膜聚合物还可以是用环氧官能单体,如丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚和甲基烯丙基缩水甘油醚制备的丙烯酸类聚合物。用缩水甘油醇或缩水甘油胺制备或与表卤代醇反应的聚酯、聚氨酯或聚酰胺也是合适的环氧官能树脂。通过使树脂上的羟基与表卤代醇或二卤代醇如表氯醇或二氯丙醇在碱的存在下反应,可以将环氧官能团引入树脂中。

[0063] 合适的含氟聚合物的非限制性实例包括例如购自Asahi Glass Company的名为LUMIFLON的氟乙烯-烷基乙烯基醚交替共聚物(参见美国专利第4,345,057号中所述的那些);明尼苏达州圣保罗3M的名为FLUORAD的氟代脂族聚合物酯;和全氟化羟基官能(甲基)丙烯酸酯树脂。

[0064] 用于本发明的能固化的成膜组合物的成膜粘合剂组分(1)的合适的固化剂(b)包括氨基塑料、多异氰酸酯(包括封闭的异氰酸酯)、多环氧化物、 $\beta$ -羟基烷基酰胺、多元酸、有机金属酸官能材料、多胺、聚酰胺、多硫化物、多硫醇、聚烯烃如聚丙烯酸酯类、多元醇、聚硅烷和任何前述物质的混合物,并且包括本领域已知的任意这些材料中的那些。术语“固化剂”、“交联剂”和“交联体”在本文中可互换使用。

[0065] 有用的氨基塑料可以从甲醛与胺或酰胺的缩合反应得到。胺或酰胺的非限制性实例包括三聚氰胺、脲和苯并胍胺。

[0066] 尽管从醇和甲醛与三聚氰胺、脲或苯并胍胺的反应获得的缩合产物是最常见的,但可以使用与其它胺或酰胺的缩合物。甲醛是最常用的醛,也可以使用如乙醛、巴豆醛和苯甲醛的其他醛。

[0067] 氨基塑料可以含有亚氨基和羟甲基。在某些情况下,至少一部分羟甲基可以用醇醚化以改变固化响应。可以将任何一元醇如甲醇、乙醇、正丁醇、异丁醇和己醇用于此目的。合适的氨基塑料树脂的非限制性实例可从Allnex以商标**CYMEL®**获得和从INEOS以商标**RESIMENE®**获得。

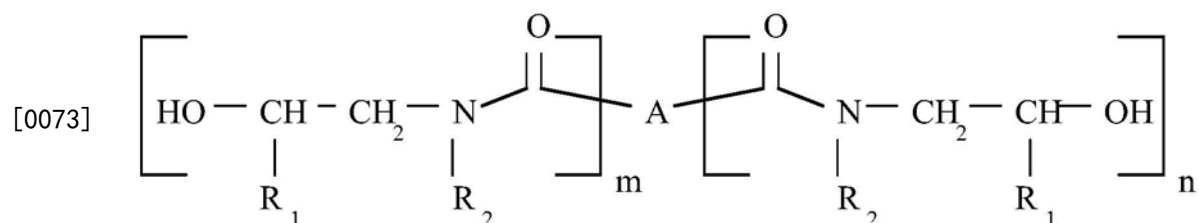
[0068] 适合使用的其它交联剂包括多异氰酸酯交联剂。如本文所采用的,术语“多异氰酸酯”包括封闭(或封端)多异氰酸酯以及未封闭的多异氰酸酯。多异氰酸酯可以是脂族、芳族或它们的混合物。虽然通常使用高级多异氰酸酯如二异氰酸酯的异氰脲酸酯,也可以使用二异氰酸酯。异氰酸酯预聚物,例如多异氰酸酯与多元醇的反应产物也可以使用。可以使用多异氰酸酯交联剂的混合物。

[0069] 多异氰酸酯可以由各种含异氰酸酯的材料制备。合适的多异氰酸酯的实例包括由以下二异氰酸酯制备的三聚体:甲苯二异氰酸酯、4,4'-亚甲基-双(环己基异氰酸酯)、异佛尔酮二异氰酸酯、2,2,4-和2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯的异构体混合物、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯和4,4'-二苯基亚甲基二异氰酸酯。此外,还可以使用各种多元醇如聚酯多元醇的封闭多异氰酸酯预聚物。

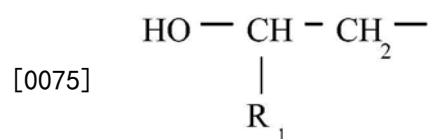
[0070] 异氰酸酯基团可以根据需要封端或解封。如果多异氰酸酯是封闭或封端的,本领域技术人员已知的任何合适的脂族、脂环族或芳族烷基一元醇或酚类化合物都可用作多异氰酸酯的封端剂。合适的封闭剂的实例包括在升高的温度下解封的物质,例如包括甲醇、乙醇和正丁醇的低级脂族醇;脂环族醇如环己醇;芳族烷基醇如苯甲醇和甲基苯甲醇;酚类化合物如苯酚本身和取代的苯酚,其中取代基不影响涂料操作,如甲酚和硝基苯酚。二醇醚也可以用作封端剂。合适的二醇醚包括乙二醇丁醚,二乙二醇丁醚,乙二醇甲醚和丙二醇甲醚。其它合适的封端剂包括肟如甲基乙基酮肟、丙酮肟和环己酮肟;内酰胺如 $\epsilon$ -己内酰胺;吡唑如二甲基吡唑;以及胺如二丁基胺。

[0071] 多环氧化物是具有羧酸基团和/或胺基的聚合物的合适的固化剂。合适的多环氧化物的实例包括低分子量多环氧化物,例如3,4-环氧环己基甲基3,4-环氧环己烷羧酸酯和双(3,4-环氧-6-甲基环己基-甲基)己二酸酯。包括上述多元酚和醇的多缩水甘油醚的高分子量多环氧化物也适合作为交联剂。

[0072]  $\beta$ -羟基烷基酰胺是适用于具有羧酸基团的聚合物的固化剂。 $\beta$ -羟基烷基酰胺的结构可以绘制如下:



[0074] 其中R<sub>1</sub>是H或C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>烷基;R<sub>2</sub>是H,C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>烷基,或:



[0076] 其中R<sub>1</sub>如上所述;A是键或衍生自饱和的、不饱和的或芳族烃的多价有机基团,包括含2至20个碳原子的取代的烃基;m等于1或2;n等于0或2,并且m+n为至少2,通常在2到至多4的范围内。最通常,A是C<sub>2</sub>至C<sub>12</sub>二价亚烷基。

[0077] 多元酸,特别是多元羧酸,是用于具有环氧官能团的聚合物的合适的固化剂。合适的多羧酸的实例包括己二酸、琥珀酸、癸二酸、壬二酸和十二烷二酸。其它合适的多酸交联剂包括由含有至少一个羧酸基团的烯属不饱和单体和至少一种不含羧酸基团的烯属不饱和单体制备的含酸基丙烯酸类聚合物。这种酸官能的丙烯酸类聚合物可以具有30至150的酸值。也可以使用含酸官能团的聚酯。可以使用基于脂族多元醇与脂族和/或芳族多元羧酸或酸酐缩合的低分子量聚酯和半酸酯。合适的脂族多元醇的实例包括乙二醇、丙二醇、丁二醇、1,6-己二醇、三羟甲基丙烷、二-三羟甲基丙烷、新戊二醇、1,4-环己烷二甲醇、季戊四醇等。多元羧酸和酸酐可以包括对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、氯氨酸酐等。也可以使用酸和/或酸酐的混合物。上述多酸交联剂在美国专利第4,681,881号第6栏第45行至第9栏第54行中进一步详细描述,其通过引用纳入本文。

[0078] 合适的多胺交联剂的非限制性实例包括伯或仲二胺或多胺,其中连接到氮原子上的基团可以是饱和或不饱和的、脂族、脂环族、芳族、芳族取代的脂族的、脂族取代的芳族的

和杂环的。合适的脂族和脂环族二胺的非限制性实例包括1,2-亚乙基二胺、1,2-丙二胺、1,8-辛二胺、异佛尔酮二胺、丙烷-2,2-环己基胺等。合适的芳族二胺的非限制性实例包括亚苯基二胺和甲苯二胺,例如邻苯二胺和对甲苯二胺。多核芳族二胺如4,4'-联苯二胺、亚甲基二苯胺和一氯亚甲基二苯胺也是合适的。

[0079] 合适的脂族二胺的实例包括但不限于乙二胺、1,2-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,3-二氨基戊烷、1,6-二氨基己烷、2-甲基-1,5-戊二胺、2,5-二氨基-2,5-二甲基己烷、2,2,4-和/或2,4,4-三甲基-1,6-二氨基己烷、1,11-二氨基十一烷、1,12-二氨基十二烷、1,3-和/或1,4-环己烷二胺、1-氨基-3,3,5-三甲基-5-氨基甲基-环己烷、2,4-和/或2,6-六氢甲苯二胺、2,4'-和/或4,4'-二氨基-二环己基甲烷和3,3'-二烷基-4,4'-二氨基-二环己基甲烷(例如3,3'-二甲基-4,4'-二氨基-二环己基甲烷和3,3'-二乙基-4,4'-二氨基-二环己基甲烷)、2,4-和/或2,6-二氨基甲苯和2,4'-和/或4,4'-二氨基二苯基甲烷或其混合物。环脂族二胺可以从Huntsman Corporation (Houston, TX) 以牌号JEFFLINK™如JEFFLINK™ 754购得。还可以使用另外的脂族环状多胺,例如可从Bayer Material Science购得的DESMOPHEN NH1520和/或可从Dorf Ketal得到的仲脂族二胺CLEARLINK 1000。可得自BASF/Hansen Group LLC的POLYCLEAR 136,异佛尔酮二胺和丙烯腈的反应产物也是合适的。其它示例性合适的多胺在美国专利第4,046,729号第6栏第61行至第7栏第26行和美国专利第3,799,854号第3栏第13至50行中有描述,引用的部分通过引用纳入本文。还可以使用其他的多胺,例如可得自Air Products and Chemicals, Inc.的ANCAMINE多胺

[0080] 合适的聚酰胺包括本领域已知的那些中的任意种。例如,可从Air Products and Chemicals, Inc.获得的ANCAMIDE聚酰胺。

[0081] 合适的多烯可以由下式表述:

[0082]  $A-(X)_m$

[0083] 其中A为有机部分,X为烯属不饱和部分,m为至少2,通常为2至6。X的实例是以下结构的基团:



[0085] 其中每个R是选自H或甲基的基团。

[0086] 多烯可以是在分子结构中具有在辐射条件下可聚合的烯属双键的化合物或聚合物。这些材料可以是(甲基)丙烯酸官能(甲基)丙烯酸共聚物、环氧树脂(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、聚氨酯(甲基)丙烯酸酯、氨基(甲基)丙烯酸酯、有机硅(甲基)丙烯酸酯和三聚氰胺(甲基)丙烯酸酯。这些化合物的数均摩尔质量(Mn)通常为约200至10,000。分子通常含有平均2至20个在辐射条件下可聚合的烯属双键。在每种情况下都经常使用脂肪族和/或脂环族(甲基)丙烯酸酯。优选(环)脂肪族聚氨酯(甲基)丙烯酸酯和(环)脂肪族聚酯(甲基)丙烯酸酯。粘合剂可以单独使用或混合使用。

[0087] 聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的具体实例是多异氰酸酯如1,6-六亚甲基二异氰酸酯和/

或异佛尔酮二异氰酸酯(包括异氰脲酸酯和其缩二脲衍生物)与(甲基)丙烯酸羟烷基酯(如(甲基)丙烯酸羟乙酯和/或(甲基)丙烯酸羟丙基酯)的反应产物。多异氰酸酯可以以1:1当量比与(甲基)丙烯酸羟烷基酯反应,或者可以以NCO/OH当量比大于1反应,形成含有NCO的反应产物,然后其可以用多元醇例如二醇或三醇,例如1,4-丁二醇、1,6-己二醇和/或三羟甲基丙烷进行扩链。聚酯(甲基)丙烯酸酯的实例是(甲基)丙烯酸或酸酐与多元醇如二醇、三醇和四醇(包括烷基化多元醇如丙氧基化二醇和三醇)的反应产物。多元醇的实例包括1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇和丙氧基化的1,6-己二醇。聚酯(甲基)丙烯酸酯的具体实例是甘油三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯和季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯。

[0088] 除了(甲基)丙烯酸酯之外,(甲基)烯丙基化合物或聚合物可以单独使用或与(甲基)丙烯酸酯组合使用。(甲基)烯丙基材料的实例是多烯丙基醚,例如1,4-丁二醇的二烯丙基醚和三羟甲基丙烷的三烯丙基醚。其它(甲基)烯丙基材料的实例是含有(甲基)烯丙基的聚氨酯。例如,异氰酸酯如1,6-六亚甲基二异氰酸酯和/或异佛尔酮二异氰酸酯(包括异氰脲酸酯和其缩二脲衍生物)与羟基官能的烯丙基醚如1,4-丁二醇的单烯丙基醚和二烯丙基醚三羟甲基丙烷的反应产物。多异氰酸酯可以以1:1的当量比与羟基官能的烯丙基醚反应,或者可以以NCO/OH当量比大于1反应,形成含有NCO的反应产物,然后其可以用多元醇例如二醇或三醇,例如1,4-丁二醇、1,6-己二醇和/或三羟甲基丙烷进行扩链。

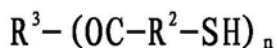
[0089] 本文所用术语“多硫醇官能材料”是指含有两个或更多个硫醇官能团(SH)的多官能材料。用于形成能固化的成膜组合物的合适的多硫醇官能材料众多,并且可以广泛变化。这种多硫醇官能材料可以包括本领域已知的那些。合适的多硫醇官能材料的非限制性实例可包括具有至少两个巯基的多硫醇,包括化合物和聚合物。多硫醇可以具有醚连接基(-O-),硫连接基(-S-),包括多硫连接基(-S<sub>x</sub>-),其中x至少为2,例如2至4,以及这些连接基的组合。

[0090] 用于本发明的多硫醇包括下式的材料:

[0091]  $R^1-(SH)_n$

[0092] 其中R<sup>1</sup>是多价有机部分,n是至少为2,通常为2至6的整数。

[0093] 合适的多硫醇的非限制性实例包括式HS-R<sup>2</sup>-COOH的含硫醇的酸的酯,其中R<sup>2</sup>是具有结构R<sup>3</sup>-(OH)<sub>n</sub>的多羟基化合物的有机结构部分,其中R<sup>3</sup>为有机结构部分,n为至少2,典型地为2至6。这些组分可以在合适的条件下反应得到具有以下通式结构的多硫醇:



[0094] 
$$\begin{array}{c} \parallel \\ O \end{array}$$

[0095] 其中R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和n如上文所定义。

[0096] 含硫醇的酸的实例是巯基丙酸(HS-CH<sub>2</sub>COOH)、α-巯基丙酸(HS-CH(CH<sub>3</sub>)-COOH)和β-巯基丙酸(HS-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH)以及多羟基化合物如乙二醇、三元醇、四元醇、五元醇、六元醇及其混合物。合适的多硫醇的其它非限制性实例包括乙二醇双(巯基乙酸酯)、乙二醇双(β-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(巯基乙酸酯)、三羟甲基丙烷三(β-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(巯基乙酸酯)和季戊四醇四(β-巯基丙酸酯)及其混合物。

[0097] 可用作固化剂的合适的多元酸和多元醇包括本领域已知的那些中的任意者,例如

本文所述的用于制备聚酯的那些。

[0098] 交联剂的合适混合物也可用于本发明。能固化的成膜组合物中的交联剂的量通常为5-75重量%，基于能固化的成膜组合物中树脂固体的总重量。例如，交联剂的最小量可以是至少5重量%，优选至少10重量%，更优选至少15重量%。交联剂的最大量可以为75重量%，更通常60重量%，或50重量%。交联剂的范围可以包括例如5-50重量%、5-60重量%、10-50重量%、10-60重量%、10-75重量%、15-50重量%、15-60重量%、15-75重量%。

[0099] 树脂组分(a)可以包含环氧官能团，固化剂组分(b)可以包含胺官能团。

[0100] 本发明的组合物还包含(2)包含硅酸锂的腐蚀抑制剂组分，硅酸锂包括原硅酸锂( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ )和/或偏硅酸锂( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ )。腐蚀抑制剂组分(2)还可以包含氧化镁( $\text{MgO}$ )和唑中的至少一种。

[0101] 根据本发明，可以使用任何数均粒径的 $\text{MgO}$ 。数均粒径可以通过如下所述目视查看透射电子显微(“TEM”)图像来确定。例如， $\text{MgO}$ 可以是微米尺寸的，例如0.5至50微米或1至15微米，该尺寸基于数均粒径。或者， $\text{MgO}$ 可以是纳米尺寸的，例如10至499纳米，或10至100纳米，该尺寸基于数均粒径。应当理解，这些粒径是指掺入能固化的成膜组合物时的 $\text{MgO}$ 的粒径。各种涂料制备方法可能导致 $\text{MgO}$ 颗粒团聚(这可能增加平均粒度)，剪切或可以降低平均粒度的其它作用。 $\text{MgO}$ 可从许多来源购得。

[0102] 超细 $\text{MgO}$ 颗粒可用于腐蚀抑制剂组分(2)中。本文所用的术语“超细”是指具有B.E.T.比表面积至少为10平方米每克，例如30至500平方米每克，或在某些情况下为80至250平方米每克的颗粒。本文所用的术语“B.E.T.比表面积”是指根据ASTMD3663-78标准，基于期刊“The Journal of the American Chemical Society”，60,309(1938)中描述的Brunauer-Emmett-Teller方法通过氮吸附确定的比表面积。

[0103] 本发明的能固化的成膜组合物可包含具有不超过200纳米，例如不超过100纳米，或例如5至50纳米的计算的等效球直径的 $\text{MgO}$ 颗粒。如本领域技术人员能够理解的，可以根据以下等式从B.E.T.比表面积确定计算的等效球直径：直径(纳米) =  $6000 / [\text{BET} (\text{m}^2/\text{g}) * \rho (\text{克}/\text{厘米}^3)]$ 。

[0104] 通常 $\text{MgO}$ 颗粒的数均初级粒径不超过100纳米，例如不超过50纳米，或不超过25纳米，该数据是通过目视查看透射电子显微(TEM)图像，测量图像中的颗粒直径，并且基于TEM图像的放大率计算测量的颗粒的平均初级粒度。本领域普通技术人员知晓如何制备这样的TEM图像并基于放大率确定初级粒度。颗粒的初级粒径是指完全包围颗粒的最小直径的球体。如本文所用术语“初级粒径”是指单个颗粒的粒径，这不同于两个或更多个单个颗粒的聚集体。

[0105]  $\text{MgO}$ 颗粒的形状(或形态)可以变化。例如，可以使用大体为球形的形态，以及立方体、板状、多面体或针状(细长或纤维状)的颗粒。颗粒可以完全覆盖在聚合物凝胶中，完全不被聚合物凝胶覆盖、或部分地用聚合物凝胶覆盖。部分地用聚合物凝胶覆盖意味着颗粒的至少一部分具有沉积在其上的聚合凝胶，聚合凝胶例如可以共价键合到颗粒上或仅与颗粒缔合。

[0106] 能固化的成膜组合物中使用的 $\text{MgO}$ 的量可以根据使用者的需要而变化。例如，能固化的成膜组合物可以包含1至50重量%的 $\text{MgO}$ 颗粒，其最小值例如为1重量%，或5重量%，或10重量%，最大值为50重量%或40重量%。示例性的范围包括5至50重量%、5至40重量%、

10至50重量%和10至40重量%，重量%基于能固化的成膜组合物中包括颜料在内的所有固体总重计。

[0107] 当MgO存在于能固化的成膜组合物中时，腐蚀抑制剂组分(2)还可以含有氨基酸。本领域技术人员将理解，氨基酸是具有酸和胺官能团的化合物，每种氨基酸具有特定的侧链。氨基酸可以是单体或低聚物，包括二聚体。当使用低聚氨基酸时，通过GPC测定的低聚物的分子量通常小于1000。

[0108] 特别合适的氨基酸是组氨酸、精氨酸、赖氨酸、半胱氨酸、胱氨酸、色氨酸、甲硫氨酸、苯丙氨酸和酪氨酸。也可以使用混合物。氨基酸可以是彼此呈镜像的L-或D-对映异构体或其混合物。L-构型通常存在于蛋白质和自然界中，因此可广泛地商购。因此，本文所用的术语“氨基酸”是指D-和L-构型；可以预见的是，可能仅包括L-或D-构型。氨基酸可购自例如Sigma Aldrich、Thermo Fisher Scientific、Hawkins Pharmaceutical或Ajinomoto。通常具体排除甘氨酸、精氨酸、脯氨酸、半胱氨酸和/或甲硫氨酸的氨基酸。

[0109] 氨基酸可以以改善涂料的耐腐蚀性的任何量存在。例如，氨基酸可以以0.1至20重量%，例如至少0.1重量%，或至少2重量%，以及至多20重量%，或至多4重量%的量存在；示例性范围包括0.1至4重量%，2至4重量%或2至20重量%，基于能固化的成膜组合物中的树脂固体的总重量。

[0110] 唑也用于腐蚀抑制剂(2)中，用于补充或替代MgO。唑是在杂环中含有2个双键，1至3个碳原子和任选的硫或氧原子的5元N-杂环化合物。常用的唑是苯并三唑，还可以是5-甲基苯并三唑、甲基苯并三唑、2,5-二巯基-1,3,4-噻唑、2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并咪唑、1-苯基-5-巯基四唑、2-氨基-5-巯基-1,3,4-噻二唑、2-巯基-1-甲基咪唑、2-氨基-5-乙基-1,3,4-噻二唑、2-氨基-5-乙基-1,3,4-噻二唑、5-苯基四唑、7h-咪唑并(4,5-d)嘧啶和2-氨基噻唑。任何前述物质的盐，例如钠盐和/或锌盐也是合适的。另外的唑包括2-羟基苯并噻唑、苯并噻唑、1-苯基-4-甲基咪唑和1-(对甲苯基)-4-甲基咪唑。合适的含唑产品，如HYBRICOR 204，可购自WPC Technologies。也可以使用唑的混合物。通常，相对于能固化的成膜组合物中的树脂固体的总重量，唑以低至0.1重量%，例如0.1至25重量%的量存在于能固化的成膜组合物中。

[0111] 硅酸锂以0.1至4.5重量%的锂，例如0.1至4.0重量%至3.5重量%、0.25至4.5重量%、0.25至4重量%、0.25至3.5重量%、0.5至4.5重量%、0.5至4重量%、或0.5至3.5重量%存在于能固化的成膜组合物中，基于能固化的成膜组合物中树脂固体的总重量。

[0112] 在具体实例中，可以考虑以下组合：硅酸锂(原硅酸盐和/或偏硅酸盐)可以与噻唑组合使用。硅酸锂(原硅酸盐和/或偏硅酸盐)可以与二唑组合使用。硅酸锂(原硅酸盐和/或偏硅酸盐)可以与咪唑组合使用。硅酸锂(原硅酸盐和/或偏硅酸盐)可以与噁唑组合使用。硅酸锂(原硅酸盐和/或偏硅酸盐)可以与四唑组合使用。硅酸锂(原硅酸盐和/或偏硅酸盐)可以与三唑组合使用。在上述每个实例中，还可以包括氧化镁。或者，硅酸锂(原硅酸盐和/或偏硅酸盐)可以与氧化镁组合使用。

[0113] 通常，能固化的成膜组合物基本上不含锂-铝合金颗粒、粘土、锂盐和氧化锂(Li<sub>2</sub>O)。根据定义，锂盐的阴离子和阳离子都应溶于水。从而，本发明中使用多硅酸盐，例如偏硅酸锂和原硅酸锂以及锂交换的(二氧化硅)颗粒因此不被认为是锂盐。

[0114] 注意，Li<sub>2</sub>O对水高度敏感，剧烈反应生成氢氧化锂，使得对在本发明的能固化的成

膜组合物中的使用有害。“实质上不含”是指这些材料对组合物不是必需的，因此能固化的成膜组合物不含任何可观的或实质量的这些材料。如果它们存在，则只是偶然量，典型地小于0.1重量%，基于能固化的成膜组合物中固体的总重量。

[0115] 包含(1)能固化的有机成膜粘合剂组分(即(a)树脂组分和(b)固化剂组分)和(2)腐蚀抑制剂组分的本发明的能固化的成膜组合物可以在使用之前作为单组分组合物存储。单组分组合物指组合物在制造、储存等期间内将所有涂料组分储存在同一容器内。典型的单组分涂层可以涂覆到基材上并且通过任意常规方式，例如通过加热、强力空气、辐射固化等固化。对于一些涂料，例如环境固化涂料，将其作为单组分组合物储存是不切实际的，于是将它们作为多组分涂料储存，以防止组分在使用前固化。术语“多组分涂料”是指其中各种组分在施用之前分开储存的涂料。本发明的涂料也可以是多组分涂料，例如双组分涂料。

[0116] 因此，组分(a)和(b)可以作为单组分(1K)或多组分，例如双组分(2K)体系提供。有机成膜粘合剂(1)的组分通常以分开的包装提供，在反应之前立即混合在一起。当反应混合物是多组分体系时，腐蚀抑制剂组分(2)可以存在于单独的组分(a)和(b)中的一种或两种中和/或作为另外的分离组分包装。

[0117] 本发明的能固化的成膜组合物可另外包含通常用于此类组合物中的任选成分。例如，组合物还可以包含用于抗紫外线降解的受阻胺光稳定剂。这种受阻胺光稳定剂包括美国专利第5,260,135号中公开的那些光稳定剂。当使用它们时，它们的用量是组合物中基于成膜组合物中树脂固体的总重量的0.1至2重量%。还可以含有其它任选的添加剂，如着色剂、增塑剂、耐磨颗粒、膜强化颗粒、流动控制剂、触变剂、流变改性剂、填料、催化剂、抗氧化剂、杀生物剂、消泡剂、表面活性剂、润湿剂、分散助剂、粘合促进剂、UV光吸收剂和稳定剂、稳定化剂、有机助溶剂、反应性稀释剂、研磨载体和其它常规助剂或其组合。本文所用术语“着色剂”如美国专利公开号2012/0149820第29至38段所述，其引用部分通过引用纳入本文。

[0118] “耐磨颗粒”是在涂料中使用，与不含有该颗粒的相同涂料相比，将赋予涂料一定程度的耐磨性的颗粒。合适的耐磨颗粒包括有机和/或无机颗粒。合适的有机颗粒的实例包括但不限于金刚石颗粒，例如金刚砂颗粒，和由碳化物材料形成的颗粒；碳化物颗粒的实例包括但不限于碳化钛、碳化硅和碳化硼。合适的无机颗粒的实例包括但不限于二氧化硅、氧化铝、氧化铝硅酸盐、二氧化硅氧化铝、碱铝硅酸盐、硼硅酸盐玻璃、包括氮化硼和氮化硅的氮化物、包括二氧化钛和氧化锌的氧化物、石英、霞石正长岩、锆石(如氧化锆形式的)、斜锆石和异性石。可以使用任何尺寸的颗粒，也可以使用不同颗粒和/或不同尺寸颗粒的混合物。

[0119] 本文所用术语“粘合促进剂”和“粘合促进组分”是指当用于组合物中时，能够增强涂料组合物与金属基材的粘合性的任何材料。这种粘合促进组分通常包含游离酸。本文使用的术语“游离酸”指的是作为组合物中所含的单独的有机和/或无机酸，与可用于形成可能存在于组合物中的聚合物的酸不同。游离酸可以包括单宁酸、没食子酸、磷酸、亚磷酸、柠檬酸、丙二酸，及其衍生物或其混合物。合适的衍生物包括这些酸的酯、酰胺和/或金属络合物。通常，游离酸包括磷酸，例如100%正磷酸、过磷酸或其水溶液，例如70%至90%的磷酸溶液。

[0120] 除了这种游离酸之外或替代这种游离酸，其它合适的粘合促进剂是金属磷酸盐、



有机磷酸盐和有机膦酸盐。合适的有机磷酸盐和有机膦酸盐包括美国专利第6,440,580号第3栏第24行至第6栏第22行;美国专利第5,294,265号第1栏第53行至第2栏第55行和美国专利第5,306,526号第2栏第15行至第3栏第8行中披露的那些,引用的部分通过引用纳入本文。合适的金属磷酸盐包括例如磷酸锌、磷酸铁、磷酸锰、磷酸钙、磷酸镁、磷酸钴、锌-铁磷酸盐、锌-锰磷酸盐、锌-钙磷酸盐,包括美国专利第4,941,930、5,238,506和5,653,790号中披露的材料。如上所述,在某些情况下,排除磷酸盐。

[0121] 粘合促进组分可包含磷酸化环氧树脂。这样的树脂可以包含一种或多种环氧官能材料和一种或多种含磷材料的反应产物。适用于本发明的这种材料的非限制性实例公开在美国专利第6,159,549号第3栏第19至62行,引用的部分通过引用纳入本文。

[0122] 本发明的能固化的成膜组合物还可以包括烷氧基硅烷粘合促进剂,例如丙烯酰氧基烷氧基硅烷,如 $\gamma$ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,和甲基丙烯酰基烷氧基硅烷,如 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,以及环氧官能的硅烷,如 $\gamma$ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷。示例性的合适的烷氧基硅烷描述在美国专利第6,774,168号第2栏第23至65行,其引用部分通过引用并入本文。

[0123] 粘合促进组分通常以0.05至20重量%,例如至少0.05重量%,或至少0.25重量%,以及至多20重量%,或至多15重量%的量存在于涂料组合物中,其中范围例如0.05至15重量%,0.25至15重量%,或0.25至20重量%,其中重量百分数基于组合物中树脂固体的总重量计。

[0124] 本发明的涂料组合物除了任何前述的耐腐蚀颗粒之外,还可以包含常规的非铬耐腐蚀颗粒。合适的常规非铬耐腐蚀颗粒包括但不限于磷酸铁、磷酸锌、钙离子交换二氧化硅、胶态二氧化硅、合成无定形二氧化硅、钼酸盐(钼酸钙、钼酸锌、钼酸钡、钼酸锶)及其混合物。合适的钙离子交换二氧化硅可从W.R.Grace&Co.以SHIELDEX AC3和/或SHIELDEX.C303购得。合适的无定形二氧化硅可作为SYLOID得自W.R.Grace&Co.。合适的羟基磷酸锌可作为NALZIN.2从Elementis Specialties, Inc.购得。这些常规的非铬耐腐蚀颜料通常包含粒度为约1微米或更大的颗粒。这些颗粒可以以5至40重量%,例如至少5重量%或至少10重量%,和至多40重量%或至多25重量%,例如范围为10至25重量%存在于本发明的涂料组合物中,其中重量百分比基于组合物的总固体重量计。

[0125] 本发明的涂层还可以包含一种或多种有机抑制剂。这些抑制剂的实例包括但不限于含硫和/或含氮杂环化合物,其实例包括噻吩、肼及其衍生物、吡咯及其衍生物。当使用时,有机腐蚀抑制剂可以以0.1-20重量%,例如0.5-10重量%存在于涂料组合物中,其重量百分比基于组合物的总固体重量计。

[0126] 本发明还提供至少部分地涂覆有上述能固化的成膜组合物的金属基材。

[0127] 用于本发明的金属基材包括黑色金属、有色金属及其组合。合适的黑色金属包括铁、钢及其合金。有用的钢材的非限制性实例包括冷轧钢、酸洗钢、用任何锌金属、锌化合物和锌合金表面处理的钢材(包括电镀锌钢,热浸镀锌钢,GALVANNEAL钢和镀锌合金的钢)和/或锌-铁合金。此外,可以使用铝、铝合金、锌-铝合金例如GALFAN、GALVALUME、镀铝钢和镀铝合金钢基材。涂有可焊接、富锌或富磷铁的有机涂料的钢基材(例如冷轧钢或上述任何钢基材)也适用于本发明。这种可焊接涂料组合物公开在美国专利第4,157,924号和第4,186,036号中。当用本领域已知的合适的溶液预处理时,冷轧钢也是合适的,所述溶液例如金属



磷酸盐溶液、含有至少一种IIIB族或IVB族金属的水溶液、有机磷酸盐溶液、有机膦酸盐溶液及其组合,如下述讨论。铝合金的实例包括用于汽车或航空航天工业的那些合金,例如2000、6000或7000系列铝;2024、7075、6061是具体实例。合金可以是未包覆的,或者它们可以在一个或多个表面上包含覆盖层,所述覆盖层由与覆盖层下面的基材/本体合金不同的铝合金构成。

[0128] 基材或者可以包括多于一种的金属或金属合金,从而基材可以是组装在一起的一种或更多种金属基材的组合,例如与铝基材组装的热浸镀锌钢。基材可以包括车辆的一部分。“车辆”在这里是广义的,包括所有类型的载人和无人的车辆,例如但不限于飞机、直升机、无人机、汽车、卡车、公共汽车、面包车、高尔夫球车、摩托车、自行车、铁路车、坦克等。应当理解,根据本发明涂覆的车辆部分可以根据为何使用涂料而变化。通常基材是飞机部件。

[0129] 当基材和能固化的成膜组合物之间不存在中间涂层时,可以将能固化的成膜组合物直接涂覆到金属基材上。这意味着基材可以是裸露的,如下所述,或者可以用如下所述的一种或多种预处理组合物处理,但是在涂覆本发明的能固化的成膜组合物之前,基材通常不涂覆任何涂料组合物,例如电可沉积组合物或底漆组合物。

[0130] 如上所述,所使用的基材可以是裸露金属基材。“裸露”是指未用任何预处理组合物如常规磷化浴、重金属冲洗等处理的原始金属基材。另外,本发明中使用的裸露金属基材可以在其表面的其余部分被处理和/或涂覆的基材的切割边缘。或者,在涂覆所述能固化的成膜组合物之前,基材可以经历本领域已知的一种或多种处理步骤。

[0131] 基材可以任选使用常规的清洁程序和材料清洁。这些包括温和的或强碱性清洁剂,例如可商购并且常规用于金属预处理的清洁剂。碱性清洁剂的实例包括Chemkleen 163和Chemkleen 177,它们均可从PPG Industries,Pretreatment and Specialty Products获得。在这样的清洁剂之前和/或之后,通常用水冲洗。金属表面在用碱性清洁剂进行清洗之后也可以用酸性水溶液洗涤,或者代替碱性清洁剂清洗。冲洗溶液的实例包括温和的或强酸性清洁剂,例如商业上可获得的和常规用于金属预处理过程的稀硝酸溶液。

[0132] 根据本发明,清洁的铝基材表面的至少一部分可以通过机械或化学方式脱氧。如本文所采用的,术语“脱氧”是指去除在基材表面的氧化物层,以促进如下文所述的预处理组合物的均匀沉积,以及促进预处理组合物涂料粘附在基材表面上。合适的脱氧剂是本领域技术人员所熟知的。典型的机械脱氧可以通过使用擦洗垫或清洁垫来实现基材表面的均匀粗糙化。典型的化学脱氧剂包括例如基于酸的脱氧剂,如磷酸、硝酸、氟硼酸、硫酸、铬酸、氢氟酸;以及氟化氢铵;或Amchem7/17脱氧剂(可得自Henkel Technologies,Madison Heights,MI)、OAKITE脱氧剂LNC(可得自Chemetal1)、TURCO脱氧剂6(可从Henkel购得)或它们的组合。通常,化学脱氧剂包含载体,通常为水性介质,使得脱氧剂可以为在载体中的溶液或分散体的形式,在这种情况下,溶液或分散体可以通过任何已知的多种技术与基材接触,如浸渍或浸泡、喷雾、间断的喷雾、浸渍后喷雾、喷雾后浸渍、刷涂或辊涂。

[0133] 金属基材可以任选地用本领域已知的任何合适的溶液预处理,例如金属磷酸盐溶液、含有至少一种IIIB族或IVB族金属的水溶液、有机磷酸盐溶液以及它们的组合。预处理溶液可以本质上不含对环境有害的重金属,如铬和镍。合适的磷酸盐转化涂料组合物可以是本领域已知的那些不含重金属的任意种。实例包括磷酸锌(最常用的)、磷酸铁、磷酸锰、磷酸钙、磷酸镁、磷酸钴、磷酸锌铁、磷酸锌锰、磷酸锌钙及可以含有一种或多种多价阳离子

的其他类型的涂层。磷酸化组合物是本领域技术人员已知的,并于美国专利第4941930号、第5238506号和第5653790号中有描述。

[0134] 本文所指的IIIB族或IVB族过渡金属和稀土金属是包含在CAS元素周期表,例如,化学物理手册,第63版,1983中的元素。

[0135] 典型的IIIB族或IVB族过渡金属化合物和稀土金属化合物是锆、钛、钪、钇和铈及其混合物的化合物。典型的锆化合物可选自六氟锆酸、其碱金属盐和铵盐、碳酸锆铵、硝酸氧锆、羧酸锆和羟基羧酸锆如氢氟锆酸、乙酸锆、草酸锆、乙醇酸锆铵、乳酸锆铵、柠檬酸锆铵以及它们的混合物。最经常使用六氟锆酸。钛化合物的实例是氟钛酸及其盐。钪化合物的实例是硝酸钪。铈化合物的实例是硝酸铈。

[0136] 在预处理步骤中使用的典型组合物包括非导电有机磷酸盐和有机膦酸盐预处理组合物,例如美国专利5,294,265和5,306,526中公开的那些。这种有机磷酸酯或有机膦酸盐预处理组合物可从PPG Industries, Inc.以商品名NUPAL<sup>®</sup>购得。

[0137] 在航空航天工业中,阳极氧化表面处理以及铬基转化涂料/预处理通常用于铝合金基材上。阳极氧化表面处理的实例是铬酸阳极氧化、磷酸阳极氧化、硼酸-硫酸阳极氧化、酒石酸阳极氧化、硫酸阳极氧化。基于铬的转化涂料将包括六价铬类型,例如Henkel的Bonderite<sup>®</sup>M-CR 1200和三价铬类型,例如Henkel的Bonderite<sup>®</sup>M-CR T5900。

[0138] 可以使用常规技术将本发明的能固化的成膜组合物涂覆到基材上。由于本发明的组合物提供了优异的耐腐蚀性,因此在本发明的能固化的成膜组合物之下使用喷涂或电沉积的底漆或底漆-表面漆通常是不必要的。

[0139] 本发明的涂料组合物可以单独用作保护层,或者可以用作统一涂层或单一涂层。或者,本发明的组合物可以作为底漆、基漆、和/或面漆组合。因此,本发明提供了多层涂覆的金属基材。这种多层涂覆的基材包括:

[0140] (a) 金属基材;

[0141] (b) 涂覆在所述金属基材上的能固化的成膜组合物,其中所述能固化的成膜组合物包含:

[0142] (1) 能固化的有机成膜粘合剂组分;和

[0143] (2) 包含硅酸锂的腐蚀抑制组分,该腐蚀抑制组分以基于所述能固化的成膜组合物中树脂固体的总重量计0.1至4.5重量%的锂的量存在于所述能固化的成膜组合物中;和

[0144] (c) 涂布在能固化的成膜组合物的至少一部分上的另外的涂层。在具体实例中,上述能固化的成膜组合物是涂覆到基材上的底漆涂料,而涂覆在该能固化的成膜组合物上的另外的涂层为面漆组合物。在另一实例中,能固化的成膜组合物是底漆涂料,并且该另外的涂料是底漆-表面漆。在某些实例中,另外的涂层包含如上所述的含氟聚合物和/或聚氨酯聚合物。

[0145] 本发明所述的能固化的成膜组合物通常用作耐腐蚀底漆。如所指出的,本发明可以涉及金属基材底漆涂料组合物,例如“蚀刻底漆”。如本文所用的,术语“底漆涂料组合物”是指这样的涂料组合物,由该涂料组合物可将衬底漆沉积到基材上。在某些行业中或在某些基材上,涂布底漆来为了保护性或装饰性涂料体系施涂而对表面作准备。在其它行业或基材中,底漆上不涂另外的涂层。例如,具有有限的或没有外部暴露的基材表面的底漆上没

有其它层。如本文所用的，术语“蚀刻底漆”是指包含粘合促进组分（例如上文更详细描述的自由酸）的底漆涂料组合物。

[0146] 合适的面漆（基漆、清漆、着色单层涂料和彩色加透明涂料组合物）包括本领域已知的那些中的任一种，并且各自可以是水性的、溶剂型的或粉末状的。面漆通常包括成膜树脂、交联材料和颜料（在有色基漆或单层涂料中）。合适的基漆组合物的非限制性实例包括水性基漆，例如美国专利4,403,003、4,147,679和5,071,904中披露的。合适的清漆组合物包括美国专利4,650,718、5814410、5,891,981和W098/14379中披露的那些。

[0147] 涂布在能固化的成膜组合物上的另外的涂层可以包含腐蚀抑制组分，其包含硅酸锂、氧化镁和/或唑；即涂布在能固化的成膜组合物顶部的另外的涂层可以包括含硅酸锂、氧化镁和唑中的至少一种的腐蚀抑制组分。在这些情况下，另外的涂层可以与能固化的成膜组合物相同或不同。它可与能固化的成膜组合物不同，但仍落入本发明的能固化的成膜组合物的范围；例如，另外的涂层的能固化的成膜粘合剂组分可以与第一层的不同，但仍可以为本发明的组合物。

[0148] 本发明还提供了多层涂覆的金属基材，其包含：

[0149] (a) 金属基材；

[0150] (b) 涂覆于所述金属基材的第一能固化的成膜组合物，其中所述第一能固化的成膜组合物包含：

[0151] (1) 能固化的有机成膜粘合剂组分；和

[0152] (2) 腐蚀抑制组分；和

[0153] (c) 涂覆在第一能固化的成膜组合物的至少一部分上的第二能固化的成膜组合物；其中所述第二能固化的成膜组合物包含：

[0154] (1) 与所述第一能固化的成膜组合物中的能固化的有机成膜粘合剂组分相同或不同的能固化的有机成膜粘合剂组分；和

[0155] (2) 与所述第一能固化的成膜组合物中的腐蚀抑制组分相同或不同的腐蚀抑制组分；并且其中所述第一和第二能固化的成膜组合物各自中的所述腐蚀抑制组分(2)独立地包含：(i) 包含硅酸锂和/或锂盐的锂化合物；(ii) 氧化镁，和/或(iii) 唑。合适的锂盐包括碳酸锂、草酸锂、磷酸锂、硫酸锂、四硼酸锂、乙酸锂、锆酸锂和钼酸锂。锂化合物的组合也是合适的。

[0156] 在具体实例中，考虑以下组合：锂化合物可以在一层（第一层或第二层）中，而噻唑在另一层中。锂化合物可以在一层（第一层或第二层）中，而二唑在另一层中。锂化合物可以在一层（第一层或第二层），而咪唑在另一层中。锂化合物可以在一层（第一层或第二层）中，而噁唑在另一层中。锂化合物可以在一层（第一层或第二层），而四唑在另一层中。锂化合物可以在一层（第一层或第二层）中，而三唑在另一层中。在上述各例中，氧化镁可以与锂化合物和/或唑组合使用。

[0157] 在另外的具体实例中，氧化镁可以在一层（第一层或第二层）中，而噻唑在另一层中。氧化镁可以在一层（第一层或第二层）中，而二唑在另一层中。氧化镁可以在一层（第一层或第二层），而咪唑在另一层中。氧化镁可以在一层（第一层或第二层）中，而噁唑在另一层中。氧化镁可以在一层（第一层或第二层），而四唑在另一层中。氧化镁可以在一层（第一层或第二层）中，而三唑在另一层中。

[0158] 在某些情况下,可能希望锂化合物、氧化镁和唑中的每一种都存在于多层涂覆的金属基材中;例如,所有三种腐蚀抑制剂都存在于涂层堆叠体中。它们可以以任何组合存在于每种成膜组合物中,条件是每个涂层中至少存在一种。例如,锂化合物和氧化镁可以在一层(第一层或第二层)中,而噻唑在另一层中。锂化合物和氧化镁可以在一层(第一层或第二层)中,而二唑在另一层中。锂化合物和氧化镁可以在一层(第一层或第二层)中,而咪唑在另一层中。锂化合物和氧化镁可以在一层(第一层或第二层)中,而噁唑在另一层中。锂化合物和氧化镁可以在一层(第一或第二层)中,而四唑在另一层中。锂化合物和氧化镁可以在一层(第一层或第二层)中,而三唑在另一层中。锂化合物可以在一层中(第一层或第二层),噻唑和氧化镁在另一层中。锂化合物可以在一层(第一层或第二层)中,而二唑和氧化镁在另一层中。锂化合物可以在一层(第一层或第二层)中,而咪唑和氧化镁在另一层中。锂化合物可以在一层(第一层或第二层)中,而噁唑和氧化镁在另一层中。锂化合物可以在一层(第一层或第二层)中,而四唑和氧化镁在另一层中。锂化合物可以在一层(第一层或第二层)中,而三唑和氧化镁在另一层中。

[0159] 在本发明的这种多层涂覆的金属基材中,金属基材可以是上述公开的那些中的任意种。类似地,第一和第二能固化的成膜组合物中的每一个均可以独立地包含以上公开的任何能固化的有机成膜粘合剂。此外,例如,在该多层涂覆的金属基材中,能固化的成膜组合物可以是涂覆到基材上的底漆涂料,而涂覆到第一能固化的成膜组合物上的第二涂料可以是面漆组合物。在另一实例中,第一可固化膜形成组合物可以是底漆涂料,第二涂料可以是第二底漆,例如底漆表面漆。

[0160] 本发明的涂料组合物可以通过已知的涂覆技术涂覆到基材上,所述涂覆技术如浸渍或浸泡、喷雾、间断喷雾、浸渍后喷雾、喷雾后浸渍、刷涂或辊涂。可以使用用于空气喷涂和静电喷涂的常规喷涂技术和设备,无论是手动还是自动方法。

[0161] 将组合物涂覆到基材之后,通过加热或通风干燥一段时间将溶剂即有机溶剂和/或水驱除出膜,从而在基材的表面上形成膜。合适的干燥条件取决于特定的组成和/或涂布方式,但是在一些情况下,在约70至250°F(27至121°C)的温度下约1至5分钟的干燥时间将是足够的。如果需要,可涂覆超过一层本发明的组合物的涂层。通常在涂层之间,将先前涂覆的涂层闪蒸;即暴露于环境条件下所需的时间量。涂料的厚度通常为0.1至3密耳(2.5至75微米),例如0.2至2.0密耳(5.0至50微米)。然后可以加热涂料组合物。在固化操作中,驱除溶剂并使组合物的能交联组分交联。加热和固化操作有时可以在70至250°F(27至121°C)的温度下进行,但如果需要,可以使用更低或更高的温度。如前所述,本发明的涂料也可在没有加热或干燥步骤的情况下固化。另外,可以涂覆第一涂料组合物,然后将第二涂料组合物“湿碰湿”涂覆到其上。或者,可以在涂覆一个或多个另外的涂层之前固化第一涂料组合物。

[0162] 本发明的涂覆的金属基材可表现出通过盐雾耐腐蚀性测试确定的优异的耐腐蚀性。

[0163] 以上描述的每个特征和实例及其组合都可以被认为由本发明涵盖。因此,本发明涉及以下非限制性方面:

[0164] 在第一方面,本发明提供了能固化的成膜组合物,其包含:(1)能固化的有机成膜粘合剂组分;和(2)包含硅酸锂的腐蚀抑制组分,该腐蚀抑制组分以基于所述能固化的成膜

组合物中树脂固体的总重量计0.1至4.5重量%的锂的量存在于所述能固化的成膜组合物中。

[0165] 在第二方面,在根据上述第一方面的组合物中,有机成膜粘合剂组分(1)包含(a)含有环氧官能团的树脂组分;和(b)含有胺官能团的固化剂组分。

[0166] 在第三方面,在根据上述第一或第二方面中的任何组合物中,所述硅酸锂包括原硅酸锂和/或偏硅酸锂。

[0167] 在第四方面,在根据上述任何方面的任何组合物中,所述腐蚀抑制组分(2)还包含氧化镁和/或唑。

[0168] 在第五方面,提供了金属基材,其至少部分地涂覆有根据以上第一至第四方面中任一方面所述的能固化的成膜组合物中的任一种。

[0169] 在第六方面,根据上述第五方面提供的涂覆的金属基材,其中所述能固化的成膜组合物直接涂覆到金属基材上,并且在基材和能固化的成膜组合物之间没有中间涂层。

[0170] 在第七方面,根据上述第五或第六方面中的任一方面提供的涂覆的金属基材,其中所述金属基材包括铝。

[0171] 在第八方面,根据上述第五至第七方面中的任一方面提供的涂覆的金属基材,其中所述金属基材是飞机部件。

[0172] 在第九方面,根据上述第五至第八方面中的任一方面提供的涂覆的金属基材,其进一步包含涂布在所述能固化的成膜组合物的至少一部分上的另外的涂层。在某些方面,另外的涂层可以包括含氟聚合物和/或聚氨酯聚合物。

[0173] 在第十方面,根据上述第九方面提供的涂覆的金属基材,其中所述能固化的成膜组合物是底漆涂料,并且所述另外的涂层是面漆组合物。

[0174] 在第十一方面,根据上述第九方面提供的涂覆的金属基材,其中所述能固化的成膜组合物是有色基漆层,并且所述另外的涂层是透明的清漆组合物。

[0175] 在第十二方面,根据上述第九至第十一方面中任一方面提供的涂覆的金属基材,其中所述另外的涂层包含含有硅酸锂、氧化镁和/或唑的腐蚀抑制组分。

[0176] 在本发明的第十三方面,提供了多层涂覆的金属基材,包括:(a)金属基材;(b)涂覆于所述金属基材的第一能固化的成膜组合物,其中所述第一能固化的成膜组合物包含:(1)能固化的有机成膜粘合剂组分;和(2)腐蚀抑制组分;和(c)涂布在第一能固化的成膜组合物的至少一部分上的第二能固化的成膜组合物;其中所述第二能固化的成膜组合物包含:(1)与所述第一能固化的成膜组合物中的能固化的有机成膜粘合剂组分相同或不同的能固化的有机成膜粘合剂组分;和(2)与所述第一能固化的成膜组合物中的腐蚀抑制组分相同或不同的腐蚀抑制组分;并且其中所述第一和第二能固化的成膜组合物各自中的所述腐蚀抑制组分(2)独立地包含(i)包含硅酸锂和/或锂盐的锂化合物、(ii)氧化镁和/或(iii)唑。

[0177] 在第十四方面,根据上述第十三方面提供的多层涂覆的金属基材,其中硅酸锂、氧化镁和唑均存在。

[0178] 在第十五方面,根据上述第十三方面提供的多层涂覆的金属基材,其中第一能固化的成膜组合物(b)中的腐蚀抑制组分(2)包含氧化镁,第二能固化的成膜组合物(c)中的腐蚀抑制组分(2)包含(i)锂化合物和/或(iii)唑。

[0179] 在第十六方面,根据上述第十三至第十五方面中任一方面提供的多层涂覆的金属基材,进一步地包括(d)涂布在第二能固化的成膜组合物的至少一部分上的另外的成膜组合物。

[0180] 将通过参考以下实施例进一步描述本发明。除非另有说明,所有份数均以重量计。

## 实施例

[0181] 表1:提供了用于制备实施例的材料的描述。

[0182]

组成	描述	供应商
Ancamide® 2569	聚酰胺固化剂	Air Products
Ancamide® 2445	聚酰胺固化剂	Air Products
Ancamine® 2432	多胺固化剂	Air Products
Ancamine® 1895	多胺固化剂	Air Products
Gaskamine® 328	多胺固化剂	Mitsubishi Gas Chemical
Ancamine® K54	催化剂	Air Products
Ti-Pure® R-706-11	二氧化钛	DuPont
Bayferrox® 3920	氧化铁; C. I. 颜料黄 42	Lanxess Corp.
Gasil® IJ35	精制二氧化硅颗粒	Ineos Silicas America
Blanc Fix (微米)	硫酸钡	Sachtleben Chemie GmbH
ACEMATT® OK412	蜡处理的二氧化硅	Evonik Degussa
Oxsol® 100	4-氯三氟甲苯	Rhodia
Epon® 828	双酚 A/环氧氯丙烷树脂	Momentive
Erisys® GA-240	多官能环氧树脂	CVS Specialty Chemicals
DEN® 431	环氧酚醛树脂	Dow Chemical

[0183]

Eponex® 1510	氢化双酚 A/环氧氯丙烷树脂	Momentive-Hexion
Epon® TM811	改性的环氧树脂	Momentive
Silquest® A187	环氧硅烷	Momentive
Silquest® A189	3-巯丙基-三甲氧基硅烷 (3-MPTMS)	Momentive
DBTDL 溶液	DABCO T12 在二甲苯中 10% 的溶液	Air Products (作为 DABCO T12)
纳米氧化镁	MgO: 20nm 平均粒径, 50m <sup>2</sup> /g 表面积	Nano Structured and Amorphous Materials
Maglite® Y	MgO: 10 微米平均粒径, 55m <sup>2</sup> /g 表面积	Hallstar
Magchem® 10-325	MgO: 10 微米平均粒径, 3m <sup>2</sup> /g 表面积	Martin Marietta Magnesia Specialties
正硅酸锂	正硅酸锂	Rockwood Lithium
偏硅酸锂	偏硅酸锂	Rockwood Lithium
碳酸锂	碳酸锂	Rockwood Lithium
Hybricor® 204	有机(唑)/有机混杂腐蚀抑制剂	WPC Technologies, Inc.
巯基苯并噻唑	2-巯基苯并噻唑 (MBT)	Americas International, Inc.
二巯基噻二唑	2, 5-二巯基-1, 3, 4-噻二唑 (DMTD)	Alfa Aesar
苯并三唑	Cobratec 99/BZ (BZT)	PMC Specialties Group
巯基苯并噻唑钠	2-巯基苯并噻唑的钠盐 (NaMBT)	TCI America
BYK 358N	丙烯酸酯类共聚物	BYK Chemie
CA 1800CX	溶剂混合物/稀释剂	PPG Aerospace/ PRC Desoto
EAC-8	金属调理剂	PPG Aerospace/Eldorado
研磨介质	部分#74582 最小 85% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (16-20 目)	Coors Tek
Turco 4215 NC-LT	碱性清洁剂	Henkel
硝酸 (68-70%)	酸浸组分	Fisher Scientific
硫酸 (93-98%)	酸浸组分	Fisher Scientific
五水合硫酸铁 (III)	酸浸组分	Fisher Scientific
氢氧化钠珠	碱性蚀刻组分	Fisher Scientific

[0184]	三乙胺	碱性蚀刻组分	Air Products
	Bostex 378	碱性蚀刻组分	Akron Dispersions
	Desmodur N 3300	改性的多异氰酸酯	Bayer
	CA8800/B70846	聚氨酯面漆基础组分 (PU 面漆)	PPG Industries
	CA8800Z	聚氨酯面漆活化剂组分	PPG Industries
	CA8800CT	聚氨酯面漆稀料组分	PPG Industries
	CA9311/F36173	聚氨酯先进性能面漆基础组分 (PU AP 面漆)	PPG Industries
	CA9300	聚氨酯先进性能面漆活化剂组分	PPG Industries

[0185] 对于所有实施例,除非另有说明,每种材料给出的量均以克为单位。实施例1是对比例。(注:所有的对比例均标注“对比”)。实施例2至4展示了根据本发明的能固化的成膜组合物的制备。

[0186] 表2:无抑制剂对原硅酸锂(各种水平)

[0187]	材料	比较例1	实施例2	实施例3	实施例4
	组分A	g	g	g	g
	Ancamide 2569	20.8	20.8	20.8	20.8
	Ancamine 2432	13.8	13.8	13.8	13.8
	Ancamine K-54	1.3	1.3	1.3	1.3
	正丁醇	51.7	51.7	51.7	51.7
	二甲苯	6.3	6.3	6.3	6.3
	总计	93.9	93.9	9.39	93.9
	组分B	g	g	g	g
	Epon 828	65.8	65.8	65.8	65.8
	二甲苯	3.4	3.4	3.4	3.4
	Oxsol 100	66.8	66.8	66.8	66.8
	Silquest A-187	1.6	1.6	1.6	1.6
	Ti-Pure R-706-11	100.0	95.0	90.0	85.0
	原硅酸锂	0	5.0	10.0	15.0
	CA 1800CX稀料	23.8	23.8	23.8	23.8
	总计	261.4	261.4	261.4	261.4
	总共混重量	355.3	355.3	355.3	355.3

[0188] 涂料实施例1-4如下制备:

[0189] 对于每个实施例的组分A,将所有材料称重加入到合适的容器中并使用气动马达和混合叶片完全混合。对于每个实施例的组分B,称量除Silquest A-187以外的所有材料,并将其放入玻璃罐中。然后将等于组分材料总重量的大约两倍的量的分散介质加入每个罐中。将罐子用盖子密封,然后放置在Lau分散装置中分散3小时的时间。所有最终分散体的Hegman量规读数大于7。在颜料分散过程完成后,将Silquest A-187加入到组分B混合物中。



然后将最终的组分B混合物充分混合。在涂料涂布之前,将表2所示的每种总组分A和总组分B的相应比例混合在一起,充分混合,并在涂布前给出30至60分钟的诱导时间。

[0190] 使用空气雾化喷枪将实施例1至4的涂料喷涂到2024T3裸露铝合金基板上至干膜厚度为0.6至1.2密耳。在涂料涂布之前,如下制备铝合金基板。使用甲基乙基酮擦拭物清洁铝合金板,然后如下表所示进行处理。

[0191]

碱性蚀刻和硝酸硫酸酸浸过程				
步骤	过程描述	溶液	时间	温度
1	碱清洁	Turco 清洗溶液	5 分钟	60-70°C
2	漂洗	去离子水	1 分钟	环境
3	空气干燥	N/A	0-12 小时	
4	碱性蚀刻	碱性蚀刻	3 分钟	环境
5	漂洗	去离子水	1 分钟	环境
6	去离子水 喷射瓶冲洗	去离子水	N/A	环境
7	去除污迹	含 30%硝酸的去离子水	0.25-1 分钟	环境
8	漂洗	去离子水	1	环境
9	酸浸	硝酸硫酸酸浸	8	50-60°C
10	漂洗	去离子水	1	环境
11	漂洗	去离子水	1	环境
12	去离子水 喷射瓶冲洗	去离子水	N/A	环境
13	空气干燥 风干	N/A	1-3 小时	环境

[0192] 用于碱性蚀刻/硝酸硫酸酸浸处理过程的溶液列于以下。工序如下所述。

[0193]

加料	Turco清洁溶液	g/ml
1	Turco 4215NC LT	48g
2	去离子水	补足总计1000ml

[0194] 将Turco 4215NC-LT在1000mL烧杯中称重,加入去离子水达到1000mL溶液。将混合物搅拌直到彻底溶解。

[0195]

加料	碱性蚀刻溶液	g/ml
1	NaOH珠	612g
2	去离子水	612g
3	Bostex 378	60ml
4	三乙胺	40ml
5	去离子水	3100ml

[0196] 在可容纳4000ml的玻璃容器中称量加料#2;加料#1在一个单独的容器中称重;然后将加料#1在搅拌下缓慢地加入到加料#2中;随后发生放热反应。使溶液冷却15分钟;依次添加剩余的加料,在添加之间充分混合。

[0197]	进料	硝酸硫酸酸浸溶液	g/ml
	1	去离子水	500ml
	2	硫酸 (93-98%)	290g
	3	硝酸 (68-70%)	150g
	4	硫酸铁●5H <sub>2</sub> O	76.75g
	5	去离子水	补足总计1000ml

[0198] 将加料#1放入1000ml烧杯中,加料#2和加料#3在两个分开的容器中称重;将加料#2、加料#3依次在搅拌下缓慢加入到1000ml烧杯中,随后发生放热反应。加料#4在单独的容器中称重后,在搅拌下缓慢加入到1000ml烧杯中。一旦溶解,加入去离子水至1000ml。

[0199] 使涂料实施例1-4涂覆的测试板在环境条件下老化最少7天,然后将该板刻上10厘米×10厘米“X”标记,使该标记划刻进板表面内的足够深度以穿透任何表面涂料并暴露下面的金属。然后将划刻的涂覆测试板放入根据ASTM B117的5%氯化钠中性盐雾箱中(例外:每周检查pH和盐浓度,而不是每天)。

[0200] 表3中所示的评分为实施例1-4暴露840小时后的。将板按照以下等级进行评分:

[0201] 划痕的腐蚀:评分数越低越好

[0202] 评分为0至100,数字表示可见腐蚀的划刻区域的百分比。

[0203] 划痕的闪亮/特性:评分数越低越好

[0204] 等级值为0至100,数字表示变黑/变暗的划刻区域的百分比。

[0205] 起泡:评分数越低越好

[0206] 与划痕相邻和远离划痕(例如面部)的起泡总数,起泡数最多数到30。

[0207] 最大划痕起泡尺寸:评分数越低越好

[0208] 与划痕相邻的最大起泡的尺寸记录为:

[0209] 0不存在划痕起泡

[0210] <1.25mm最大划痕起泡的直径小于1.25mm

[0211] >1.25mm最大划痕起泡的直径在1.25mm和2.5mm之间

[0212] >2.5mm最大划痕起泡的直径大于2.5mm

[0213] 表3:实施例1-4的腐蚀测试结果

[0214]	实施例编号	描述	划痕腐蚀	划痕闪亮	划痕起泡	表面起泡	最大的划痕起泡尺寸
	比较 1	无抑制剂	25	95	>30	0	>1.25mm
	2	1.2% Li, 通过原硅酸锂	15	80	0	0	0
	3	2.3% Li, 通过原硅酸锂	10	75	0	0	0
	4	3.5% Li, 通过原硅酸锂	10	85	0	0	0

[0215] 表3中的腐蚀数据清楚地表明,与不含腐蚀抑制剂的对比比例1的涂料相比,分别含有1.2%、2.3%和3.5%锂的含原硅酸锂腐蚀抑制剂的涂料实施例2、3和4提供了能测量的显著增强的金属基材的腐蚀保护。划痕中存在更少量的腐蚀,划痕更闪亮特性和沿划痕边

缘涂料的起泡数减少,证明了增强的金属基材的腐蚀保护。

[0216] 表4:无抑制剂对原硅酸锂腐蚀抑制剂(高水平)

[0217]	材料	比较例5	比较例6
	组分A	g	g
	Gaskamine 328	27.5	27.5
	Ancamine K-54	1.3	1.3
	正丁醇	51.7	51.7
	二甲苯	6.3	6.3
	Ti-Pure R-706-11	18.9	18.9
	纳米氧化镁	35.0	0
	原硅酸锂	0	35.0
	总计	140.7	140.7
	组分B	g	g
	Erisys GA-240	49.2	49.2
	DEN 431	21.6	21.6
	二甲苯	3.4	3.4
	Silquest A-187	1.6	1.6
	Oxsol 100	35.3	35.3
	CA 1800CX稀料	23.8	23.8
	总计	134.9	134.9
	总共混重量	275.6	275.6

[0218] 对比涂料实施例5和6如下制备:

[0219] 对于每个实施例的组分A,将所有材料称重并放入玻璃罐中。然后将分散介质加入到每个罐中,其量约等于组分材料总重量的一半。将罐子用盖子密封,然后放置在Lau分散装置分散3小时的时间。所有最终分散体的Hegman量规读数大于6。对于每个实施例的组分B,除了Silquest A-187以外的所有材料都称重并放入玻璃罐中。然后将分散介质加入到每个罐中,其量约等于组分材料总重量的两倍。将罐子用盖子密封,然后放置在Lau分散装置中分散3小时的时间。所有最终分散体的Hegman量规读数大于7。在颜料分散过程完成之后,将Silquest A-187添加到组分B混合物中。然后将最终的组分B混合物充分混合。在涂料涂布之前,每种总组分A和总组分B按表4中所示的相应比率共混在一起,充分混合,并在涂布前给予30至60分钟的诱导时间。

[0220] 使用空气雾化喷枪将实施例5和6的涂料喷涂到2024T3裸露铝合金基板上,使干膜厚度为0.6至1.5密耳。在涂料涂布之前,将铝合金基板如下准备。使用甲基乙基酮擦拭物清洁2024T3铝合金板,然后使用EAC-8调理剂,用**Scotchbrite®**7448超细垫进行湿研磨以产生无水成珠的表面。在研磨之后,在板的表面上喷射EAC-8并使其停留1分钟。将板用水彻底冲洗,用纱布擦拭以确保去除氧化物,并在涂料涂布之前使其干燥1至3小时。

[0221] 使涂料实施例5和6涂覆的测试板在环境条件下老化最少7天,然后将该板刻上10厘米×10厘米“X”标记,使该标记划刻进板表面内的足够深度以穿透任何表面涂料并暴露

下面的金属。然后将划刻的涂覆测试板放入根据ASTM B117的5%氯化钠中性盐雾箱中(例外:每周检查pH和盐浓度,而不是每天)。

[0222] 表5中所示的评分为实施例5和6暴露1920小时后的。将板按照以下等级进行评分:

[0223] 划痕的腐蚀:评分数越低越好

[0224] 评分为0至100,数字表示可见腐蚀的划刻区域的百分比。

[0225] 划痕的闪亮/特性:评分数越低越好

[0226] 等级值为0至100,数字表示变黑/变暗的划刻区域的百分比。

[0227] 起泡:评分数越低越好

[0228] 与划痕相邻和远离划痕(例如面部)的起泡总数,起泡数最多数到30。

[0229] 最大划痕起泡尺寸:评分数越低越好

[0230] 与划痕相邻的最大起泡的尺寸记录为:

[0231] 0不存在划痕起泡

[0232] <1/16"最大起泡的直径小于1/16"

[0233] >1/16"最大起泡的直径在1/16"和1/8"之间

[0234] >1/8"最大起泡的直径大于1/8"

[0235] 表5:实施例5和6的腐蚀试验结果

实施例 编号	描述	划 痕 腐蚀	划 痕 闪 亮	划 痕 起泡	表 面 起泡	最大的划痕起 泡尺寸
[0236] 比较 5	35%比较腐蚀抑制剂	10	85	4	3	<1/16"
比较 6	8.1% Li, 通过 原硅酸锂	0	10	na*	na*	na*

[0237] na\*:涂覆板的面起泡并且涂料从基材起层

[0238] 表5中的腐蚀数据清楚地表明,当与较高负载量(8.1%锂)的已知无铬无机腐蚀抑制剂相比时,聚硅酸锂提供了出色的腐蚀保护改进,然而涂料膜变得对水敏感,导致严重的起泡以及涂层从金属基材脱层。因此,聚硅酸锂必须保持在可能导致对涂料膜有害的水敏感性的水平以下。

[0239] 表6:仅MgO(对比)对MgO/原硅酸锂和MgO/偏硅酸锂(根据本发明的组合)

[0240]

材料	比较例 7	实施例 8	实施例 9
组分 A	g	g	g
Ancamide 2569	20.8	20.8	20.8
Ancamine 2432	13.8	13.8	13.8
Ancamine K-54	1.3	1.3	1.3
正丁醇	29.3	29.3	29.3
二甲苯	6.3	6.3	6.3
总计	71.5	71.5	71.5
组分 B	g	g	g
Epon 828	65.8	65.8	65.8
二甲苯	3.4	3.4	3.4

[0241]

二甲苯			
Oxsol 100	38.3	38.3	38.3
Silquest A-187	1.6	1.6	1.6
Ti-Pure R-706-11	65.0	60.0	65.0
纳米氧化镁	10.0	10.0	10.0
原硅酸锂	0	5.0	0
偏硅酸锂	0	0	5.0
乙酸正丁酯	6.0	0	10.5
CA 1800CX 稀料	23.8	23.8	23.8
总计	213.9	207.9	223.4
总共混重量	285.4	279.4	294.9

[0242] 涂料实施例7-9如下制备:

[0243] 对于每个实施例的组分A,将所有材料称重后放入合适的容器中并使用气动马达和混合叶片彻底混合。对于每个实施例的组分B,除了Silquest A-187以外的所有材料都称重并放入玻璃罐中。然后将分散介质加入到每个罐中,其量约等于组分材料总重量的两倍。将罐子用盖子密封,然后放置在Lau分散装置中,分散时间为1.5小时。所有最终分散体的Hegman量规读数大于7。在颜料分散过程完成之后,将Silquest A-187添加到组分B混合物中。然后将最终的组分B混合物充分混合。在涂料涂布之前,每种总组分A和总组分B按表6中所示的相应比率共混在一起,充分混合,并在涂布前给予30至60分钟诱导时间。

[0244] 使用空气雾化喷枪将实施例7-9的涂料喷涂到2024T3裸露铝合金基板上,使干膜厚度为0.6-1.2密耳。在涂料涂布之前,铝合金基板可使用实施例1-4中描述的相同方式准备。

[0245] 使用实施例7-9中涂料涂覆的测试板在环境条件下老化最少7天,然后将板刻上10厘米×10厘米“X”标记,使其刻入板表面足够深度以穿透任何表面涂料以暴露下面的金属。然后将刻有划痕的涂覆的测试板放入根据ASTM B117的5%氯化钠中性盐雾箱中(例外:每周检查pH和盐浓度,而不是每天)。

[0246] 表7中所示的评分为实施例7-9暴露1128小时后的。板按照实施例1-4中所用的相同等级进行评分：

[0247] 表7:实施例7-9的腐蚀试验结果

实 施 例 编 号	描 述	划 痕 腐 蚀	划 痕 闪 亮	划 痕 起 泡	表 面 起 泡	最大的划痕 起泡尺寸
[0248] 比较 7	10% MgO	25	90	19	0	<1.25mm
8	10%MgO+1.2% Li, 通过 原硅酸锂	5	80	0	0	0
9	10% MgO + 0.8% Li, 通过偏硅酸锂	10	75	4	0	<1.25mm

[0249] 表7中的腐蚀数据清楚地表明,与仅含有MgO相比,除MgO外还包含有聚硅酸锂腐蚀抑制剂的涂料为金属基材提供了增强的腐蚀保护。划痕中存在更少量的腐蚀,划痕的更闪亮特性和沿划痕边缘涂料的起泡数减少证明了耐腐蚀性显著增强的证据。

[0250] 表8:统一涂层(无抑制剂对硅酸锂+MgO)

材料	比较例 10	实施例 11
组分 A	g	g
Ancamide 2445	41.1	41.1
Ancamine 1895	8.8	8.8
Ancamine K-54	1.8	1.8
正丁醇	24.1	24.1
二甲苯	5.9	5.9
[0251] Ti-Pure R-706-11	74.5	25.4
Gasil U35 Silica	4.9	4.9
Blanc-Fix (Micro)	13.1	13.1
总计	174.2	125.1
组分 B	g	g
Eponex 1510	60.7	60.7
甲基正戊基酮	30.4	30.4
BYK 385N	2.0	2.0

[0252]

Silquest A-187	5.1	5.1
纳米氧化镁	0	44.2
原硅酸锂	0	5.0
Bayferrox 3920	2.6	2.6
总计	100.8	150.0
稀释剂组分	g	g
甲基正戊基酮	16.0	16.0
1:1:1 正丁醇 : 丙酮: 乙酸正丁酯		6.0
总计	16.0	22.0
总共混重量	291.0	297.1

[0253] 涂料实施例10-11如下制备:

[0254] 对于每个实施例的组分A,所有材料称重并放入玻璃罐中。然后将分散介质加入到每个罐中,其量约等于组分材料总重量的一半。对于每个实施例的组分B,除了Silquest A-187以外的所有材料都称重并放入玻璃罐中。然后将分散介质加入到每个罐中,其量约等于组分材料总重量的两倍。每种组分的罐都用盖子密封,然后放置在Lau分散装置中分散3.0小时的时间。所有最终分散体的Hegman量规读数大于7。在颜料分散过程完成之后,将Silquest A-187添加到组分B混合物中。然后将最终的组分B混合物充分混合。在涂料涂布之前,每种总组分A,每种总组分B和每种稀释剂组分按表8中所示的相应比率共混在一起,充分混合,并在涂覆前给予30至60分钟的诱导时间。

[0255] 使用空气雾化喷枪将实施例10-11的涂料喷涂到2024T3裸露铝合金基板上,使干膜厚度为1.5至2.0密耳。在涂料涂布之前,铝合金基板可使用实施例1-4中描述的相同方式准备。

[0256] 使用实施例10-11中涂料涂覆的测试板在环境条件下老化最少7天,然后将板刻上10厘米×10厘米“X”标记,使其刻入板表面足够深度以穿透任何表面涂料以暴露下面的金属。然后将刻有划痕的涂覆的测试板放入根据ASTM B117的5%氯化钠中性盐雾箱中(例外:每周检查pH和盐浓度,而不是每天)。

[0257] 表9中所示的评分为暴露1104小时后的。板按照实施例1-4中所用的相同等级进行评分:

[0258] 表9:实施例10-11的腐蚀试验结果

[0259]	实施 例编 号	描述	划痕 腐蚀	划的 痕亮	划痕 起泡	表面 起泡	最大的划痕 起泡尺寸
	比 较 10	统一涂层, 含/不含腐蚀 抑制剂	20	95	>30	0	>1.25mm
	11	统一涂层, 含 45%纳米 MgO+1.2% Li, 通过原硅 酸锂	5	65	15	0	<1.25mm

[0260] 表9中的腐蚀数据清楚地表明,与不含腐蚀抑制剂的相同统一涂层制剂相比,含有MgO腐蚀抑制剂和聚硅酸锂腐蚀抑制剂的统一涂层涂料为金属基材提供了增强的腐蚀保护。划痕中存在更少量的腐蚀,划痕的更闪亮特性和沿划痕边缘涂料的起泡数减少证明了耐腐蚀性显著增强的证据。

[0261] 表10:多层涂料(含硅酸锂的第一涂料+不含腐蚀抑制剂的第二涂料)

[0262] 比较例12和14,实施例13和15,实施例16和17

[0263]	材料	比较例 12	实施例 13	比较例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17
	第一涂料						
	组分 A	g	g	g	g	g	g
	Ancamide 2569	20.8	20.8	20.8	20.8	20.8	20.8
	Ancamine 2432	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8
	Ancamine K-54	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	正丁醇	29.3	29.3	29.3	29.3	29.3	29.3
	二甲苯	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3



[0264]

总计	71.5	71.5	71.5	71.5	71.5	71.5
组分 B	g	g	g	g	g	g
Epon 828	65.8	65.8	65.8	65.8	65.8	65.8
二甲苯	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
Oxsol 100	38.3	38.3	38.3	38.3	38.3	38.3
Silquest A-187	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
Ti-Pure R-706-11	75.0	70.0	75.0	70.0	60.0	60.0
纳米氧化镁	0	0	0	0	10.0	10.0
原硅酸锂	0	5.0	0	5.0	5.0	5.0
CA1800CX 稀释剂	23.8	23.8	23.8	23.8	23.8	23.8
总计	207.9	207.9	207.9	207.9	207.9	207.9
总计共混重量	279.4	279.4	279.4	279.4	279.4	279.4
第二涂料						
组分 A	ml	ml	ml	ml	ml	ml
CA8800/B70846	100	100			100	
CA9311/F36173			150	150		150
总计	100	100	150	150	100	150
组分 B						
CA8800Z	50	50			50	
CA9300			50	50		50
总计	50	50	50	50	50	50
组分 C						
CA8800CT	50	50			50	
丙酮			20	20		20
总计	50	50	20	20	50	20
总共混体积	200	200	220	220	200	220

[0265] 涂料实施例12-17如下制备：

[0266] 第一涂料：对于所有实施例，将组分A的所有材料称重后放入合适的容器中并使用气动马达和混合叶片彻底混合。对于每个实施例的组分B，除了Silquest A-187以外的所有材料都称重并放入玻璃罐中。然后将分散介质加入到每个罐中，其量约等于组分材料总重量的两倍。将罐子用盖子密封，然后放置在Lau分散装置中分散3.0小时的时间。在实施例13和15的组分B的3.0小时的分散时间之后，将额外量的介质以大约等于组分材料的总重量的水平添加到每个罐中。用盖密封所有的罐，然后放置在Lau分散装置中额外一个小时的分散时间。所有最终分散体的Hegman量规读数大于7。对于所有实施例，在颜料分散过程完成之后，将Silquest A-187添加到组分B混合物中。在涂料涂布之前，每种总组分A和总组分B按表6中所示的相应比率共混在一起，充分混合，并在涂覆前给予30至60分钟的诱导时间。使用空气雾化喷枪将实施例12至17的第一涂料喷涂到2024T3裸露铝合金基板上，使干膜厚度为0.7-1.3密耳。在涂料涂布之前，铝合金基板可使用实施例1-4中描述的相同方式准备。在

对每个实施例涂覆第一涂料之后,将涂覆的板在环境条件下储存12-24小时,然后对每个实施例涂覆第二涂料。

[0267] 第二涂料:对于实施例12、13、14、15、16和17,将表10中所示的各实施例中的组分A和组分B的相应量加入适当尺寸的容器中,并使用气动马达和搅拌叶片充分混合。然后将表10中所示的每个实施例中组分C的相应量添加到每个实施例的相应的混合的A和B组分中。实施例12至17的第二涂料完全混合后,将它们喷涂到事先涂覆有实施例12至17的第一涂料的板上,其方法是将每个第二涂料实施例涂覆在相应的第一涂料实施例上(如表10中所示)。第二涂料的干膜厚度范围为约2.0至3.0密耳。每个实施例最终的第二涂料初始混合后,在10至60分钟内涂覆第二涂料。

[0268] 使用实施例12-17中涂料涂覆的测试板在环境条件下老化最少7天,然后将板刻上10厘米×10厘米“X”标记,使其刻入板表面足够深度以穿透任何表面涂料以暴露下面的金属。然后将刻有划痕的涂覆的测试板放入根据ASTM B117的5%氯化钠中性盐雾箱中(例外:每周检查pH和盐浓度,而不是每天)。

[0269] 表11中所示的评分为暴露1176小时后的。板按照实施例1-4中所用的相同等级进行评分。

[0270] 表11:实施例12-17的腐蚀试验结果

[0271]

实施例 编号	描述	划 痕 腐蚀	划 的 痕 亮	划痕起 泡	表面起 泡	最大的 划痕起 泡尺寸
比较例 12	第一涂料-无腐蚀 抑制剂 第二涂料 PU 面漆 -无腐蚀抑制剂	25	95	>30	0	>2.5mm
13	第一涂料-1.2% 锂, 原硅酸锂 第二涂料- PU 面 漆-无腐蚀抑制剂	15	85	3	0	<1.25m m
比较例 14	第一涂料-无腐蚀 抑制剂 第二涂料-PU AP 面漆-无腐蚀抑制 剂	40	90	>30	0	>2.5mm
15	第一涂料-1.2% 锂, 通过原硅酸锂 第二涂料- PU AP -无腐蚀抑制剂	25	85	4	0	<1.25m m
16	第一涂料-1.2% 锂, 通过原硅酸锂 + 10%MgO 第二涂料-PU-无 腐蚀抑制剂	20	90	4	0	<1.25m m
17	第一涂料-1.2% 锂, 通过原硅酸锂 + 10%MgO 第二涂料-PU AP - 无腐蚀抑制剂	25	85	5	0	<1.25m m

[0272] 表11中的腐蚀数据清楚地显示,在第二涂料不含有腐蚀抑制剂的多层涂层体系(实施例12至17)时,当第一涂料中只含有原硅酸锂(实施例13和15)或与氧化镁组合使用(实施例16和17)时,2024铝合金上的耐腐蚀性能要显著优于第一涂料不含有腐蚀抑制剂(实施例12和14)的情况。划痕中存在更少量的腐蚀情况,沿划痕边缘涂料的起泡数减少证明了耐腐蚀性显著增强的证据。

[0273] 表12多层涂料(含抑制剂的第一涂料+含抑制剂的第二涂料)

[0274]

材料	实施 例 18	实施 例 19	实施 例 20	实施 例 21	实施 例 22	实施 例 23	材料	实施 例 18	实施 例 19	实施 例 20	实施 例 21	实施 例 22	实施 例 23
第一涂料							第二涂料						
组分 A	g	g	g	g	g	g	组分 A	ml	ml	ml	ml	g	ml
Ancamide 2569	20.8	20.8	20.8	20.8	18.4	20.8	CA8800 /B70846	100		100			
Ancamine 2432	13.8	13.8	13.8	13.8	12.2	13.8	CA9311 /F36173		150		150		150
Ancamine K-54	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	Joncryl 500					72.1	
正丁醇	29.3	29.3	29.3	29.3	24.2	29.3	乙酸 正丁酯					10.0	
二甲苯	6.3	6.3	6.3	6.3	2.9	6.3	甲基 正戊基酮					10.0	
纳米氧化镁					15.0	15.0	Gasil IJ35					4.9	
Ti-Pure R-706-11					30.0		Hybricor 204					20.0	
总计	71.5	71.5	71.5	71.5	104.0	86.5	Bayferrox 3920					2.6	
组分 B	g	g	g	g	g		原硅酸锂					5.0	
Epon 828	65.8	65.8	65.8	65.8	60.1	65.8	Blanc-Fix (Micro)					13.1	
Epon TM 8111					9.6		Ti-Pure R-706-11					49.5	
乙酸 正丁酯					29.8		总计	100	150	100	150	187.2	150
二甲苯	3.4	3.4	3.4	3.4	1.5	3.4	组分 B	ml	ml	ml	ml	g	ml
Oxsol 100	38.3	38.3	38.3	38.3		38.3	CA8800Z	50		50			
Silquest A-187	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	CA9300		50		50		50
Ti-Pure R-706-11	70.0	70.0	60.0	60.0		40.0	3-MPTMS					4.0	
纳米氧化镁			10.0	10.0		20.0	DBTDL 溶 液					0.8	
Maglite Y					15.0		二甲苯					17.4	
MagChem 10-325					30.0		Desmodur N 3300					42.3	
OK-412 二氧 化硅					10.0		总计	50	50	50	50	64.5	50
原硅酸锂	5.0	5.0	5.0	5.0			组分 C	ml	ml	ml	ml	g	ml
丙酮			23.8	23.8	16.3		CA8800CT	50		50			
CA 1800X	23.8	23.8				23.8	丙酮		20		20		20
总计	207.9	207.9	207.9	207.9	173.9	192.9	二甲苯					9.0	
组分 C	g	g	g	g	g	g	甲基正丙 基酮					9.0	
1:1:1 正丁 醇 : 丙酮 : 乙酸正丁酯					31.3		乙酸正丁 酯					6.9	
总计	0	0	0	0	31.3	0	Hybricor 204	18 (g)	18 (g)	18 (g)	18 (g)		18 (g)
							总计	约 68	约 38	约 68	约 38	24.9	约 38
	g	g	g	g	g	g		ml	ml	ml	ml	g	ml
总计共混	279.4	279.4	279.4	279.4	309.2	279.4	总计共混	约 218	约 238	约 218	约 238	约 276.6	约 238

[0275] 涂料实施例18-23如下制备：

[0276] 第一涂料：对于实施例18、19、20和21，将组分A的所有材料称重后放入合适的容器中并使用气动马达和混合叶片彻底混合。对于实施例22和23，将组分A的所有材料称重并放入玻璃罐中。然后将分散介质加入到每个罐中，其量约等于组分材料总重量的一半。将罐子用盖子密封，然后放置在Lau分散装置中分散3.0小时的时间。对于实施例18、19、20、21和23，组分B的除了Silquest A-187以外的所有材料都称重并放入玻璃罐中。然后将分散介质加入到每个罐中，其量约等于组分材料总重量的两倍。将罐子用盖子密封，然后放置在Lau分散装置中分散3.0小时的时间。在实施例18和19的组分B的3.0小时的分散时间之后，将额外量的介质以大约等于组分材料的总重量的水平添加到每个罐中。用盖密封所有的罐，然后放置在Lau分散装置中额外一个小时的分散时间。所有最终分散体的Hegman量规读数大

于7。在颜料分散过程完成之后,将Silquest A-187添加到组分B混合物中。然后将最终的组分B混合物充分混合。对于实施例22,组分B除Silquest A-187,OK-412二氧化硅和丙酮以外的所有材料称重并放入一个玻璃罐中。然后将分散介质以等于组分材料总重量的约两倍的水平添加到罐中。将罐子用盖子密封,然后放置在Lau分散装置中分散3.0小时的时间。在约3.0小时的分散过程之后,将OK-412和丙酮加入罐中并放回Lau分散装置约5分钟。在颜料分散过程完成之后,将Silquest A-187添加到组分B混合物中。然后将最终的组分B混合物充分混合。

[0277] 涂覆之前,每种总组分A,每种总组分B和每种总组分C按表12中所示的相应比率共混在一起,充分混合,并在涂覆前给予30至60分钟的诱导时间。使用空气雾化喷枪将实施例18-23的第一涂料喷涂到2024T3铝合金基板上,使干膜厚度为0.7-1.3密耳。在涂料涂布之前,铝合金基板可使用实施例1-4中描述的相同方式准备。在对每个实施例涂覆第一涂料之后,将涂覆的板在环境条件下储存12-24小时,然后对每个实施例涂覆第二涂料。

[0278] 第二涂料:将表12中所示的实施例18-23中的组分C的相应量加入适当尺寸的容器中,并使用气动马达和搅拌叶片充分混合。对于

[0279] 实施例18、19、20、21和23,将表12中所示的各实施例中的组分A和组分B的相应量加入适当尺寸的容器中,并使用气动马达和搅拌叶片充分混合。然后,将表12中所示的每个实施例(18、19、20、21和23)中所示组分C的相应量加入到每个实施例相应的组分A和B共混物中,以产生每种最终共混的第二涂料。对于实施例22,将组分A的所有材料称重并放入玻璃罐中。然后将分散介质加入到每个罐中,其量约等于组分材料总重量的两倍。将罐子用盖子密封,然后放置在Lau分散装置中分散3.0小时的时间。将实施例22中组分B的所有材料称重后放入合适的容器中并使用气动马达和混合叶片彻底混合。然后将表12中所示的实施例22的组分A、B和C的总量添加到适当尺寸的容器中,用气动马达和混合叶片充分混合以产生最终混合的第二涂料。

[0280] 实施例18-23的第二涂料一旦充分混合,将它们以将每种第二涂料实施例涂覆在相应的第一涂料实施例(即第二涂料实施例20涂覆在第一涂料实施例20上)的方式喷涂到事先涂覆有实施例18-23的第一涂料的板上。第二涂料的干膜厚度范围约1.5-2.5密耳。每种最终的第二涂料初始混合后,在10-60分钟内进行每种第二涂料的涂覆。

[0281] 将涂覆有涂料实施例18-23的完全涂覆的测试板在环境条件下老化最少7天,然后将板刻上10厘米×10厘米“X”标记,使其刻入板表面足够深度以穿透任何表面涂料以暴露下面的金属。然后将刻有划痕的涂覆的测试板放入根据ASTM B117的5%氯化钠中性盐雾箱中(例外:每周检查pH和盐浓度,而不是每天)。

[0282] 表13中所示的评分为实施例18、19、20、21和23暴露1176小时后的。板按照实施例1-4中所用的相同等级进行评分。

[0283] 表13:实施例18-23的腐蚀试验结构

[0284]

实施 例编 号	描述	划痕 腐蚀	划的 痕闪 亮	划痕 起泡	表面 起泡	最大的划痕 起泡尺寸
18	第一涂料-1.2%锂, 通过原 硅酸锂 第二涂料 -PU+ 唑 (Hybricor)	20	85	3	0	<1.25mm
19	第一涂料-1.2%锂, 通过原 硅酸锂 第二涂料 -PU AP+ 唑 (Hybricor)	5	70	2	0	<1.25mm
20	第一涂料-1.2% 锂, 通过 原硅酸锂 + 10% MgO 第二涂料 PU+ 唑 (Hybricor)	25	90	4	0	<1.25mm
21	第一涂料-1.2% 锂, 通过 原硅酸锂 + 10% MgO 第二涂料 -PU AP+ 唑 (Hybricor)	5	70	3	0	<1.25mm
22	第一涂料-无 锂 + 60% MgO 第二涂料-PU+ 1.2% 锂, 通过原硅酸锂 + 唑 (Hybricor)	5	70	1	0	<1.25mm
23	第一涂料-无 LioSi + 35% MgO 第二涂料 - PU AP + 唑 (Hybricor)	10	70	5	0	<1.25mm

[0285] 表13中的腐蚀数据清楚地表明,当第一涂料和第二涂料都包含选自锂化合物、氧化镁和唑的至少一种腐蚀抑制剂时,全部六个实施例均提供良好的耐腐蚀性能。良好的耐腐蚀性可以通过划痕边缘的最小起泡,以及在某些情况下划痕中的腐蚀产物最小来证明。

[0286] 表14多层涂料(含抑制剂的第一涂料+含抑制剂的第二涂料)-各种唑和锂源

[0287]

材料	实施例 24-27	实施例 28	材料	实 施 例 24	实施例 25	实施例 26	实施例 27	实施例 28
<b>第一涂料</b>			<b>第二涂料</b>					
组分 A	g	g	组分 A	g	g	g	g	ml
Ancamide 2569	20.8	20.8						
Ancamine 2432	13.8	13.8	CA9311/F36173	70.2	70.2	70.2	70.2	75.0
Ancamine K-54	1.3	1.3	总计	70.2	70.2	70.2	70.2	75.0
正丁醇	29.3	29.3						
二甲苯	6.3	6.3	组分 B	g	g	g	g	ml
总计	71.5	71.5						
			CA9300	19.3	19.3	19.3	19.3	25.0
组分 B	g	g	总计	19.3	19.3	19.3	19.3	25.0
Epon 828	65.8	65.8						
二甲苯	3.4	3.4	组分 C	g	g	g	g	ml
Oxsol 100	38.3	38.3	丙酮	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Silquest A-187	1.6	1.6	Hybricor 204					9.0(g)
Ti-Pure R-706-11	60.0	58.0	巯基苯并噻唑	2.2				
纳米氧化镁	10.0	10.0	二巯基苯并 噻二唑		2.2			
原硅酸锂	5.0		苯并三唑			2.2		
碳酸锂		7.0	巯基苯并噻 唑钠				2.2	
CA 1800X	23.8	23.8	总计	12.2	12.2	12.2	12.2	约 19
总计	207.9	207.9						
			总计共混	101.7	101.7	101.7	101.7	约 119
总计共混	279.4	279.4						

[0288] 涂料实施例24-28如下制备：

[0289] 第一涂料：对于实施例24-28，将组分A的所有材料称重后放入合适的容器中并使用气动马达和混合叶片彻底混合。组分B的除了Silquest A-187以外的所有材料都称重并放入玻璃罐中。然后将分散介质加入到每个罐中，其量约等于组分材料总重量的两倍。将罐子用盖子密封，然后放置在Lau分散装置中分散3.0小时的时间。所有最终分散体的Hegman量规读数大于7。在颜料分散过程完成之后，将Silquest A-187添加到组分B混合物中。然后将最终的组分B混合物充分混合。

[0290] 在涂料涂布之前，每种总组分A、每种总组分B和每种总组分C按表14中所示的相应比率共混在一起，充分混合，并在涂覆前给予30至60分钟的诱导时间。使用空气雾化喷枪将实施例24-28的第一涂料喷涂到2024T3铝合金基板上，使干膜厚度为0.5-1.3密耳。在涂料涂布之前，铝合金基板可使用实施例1-4中描述的相同方式准备。在对每个实施例涂覆第一涂料之后，将涂覆的板在环境条件下储存12-24小时，然后对每个实施例涂覆第二涂料。

[0291] 第二涂料：将表14中所示的实施例24-28中的组分C的相应量加入适当尺寸的容器中，并使用气动马达和搅拌叶片充分混合。在涂覆各第二涂料之前，将表14中所示的各实施例的组分A、B和C的总量添加到适当尺寸的容器中，用气动马达和混合叶片充分混合以产生最终混合的第二涂料。

[0292] 实施例24-28的第二涂料一旦充分混合，将它们以每个第二涂料实施例涂覆在相应的第一涂料实施例上（即第二涂料实施例24涂覆在第一涂料实施例24上）的方式喷涂到

事先涂覆有实施例24-28的第一涂料的板上。第二涂料的干膜厚度范围为约1.5-2.5密耳。每种第二涂料初始混合后,在10-60分钟内进行每种第二涂料的涂覆。

[0293] 将涂覆有涂料实施例24-28的完全涂覆的测试板在环境条件下老化最少7天,然后将板刻上10厘米×10厘米“X”标记,使其刻入板表面足够深度以穿透任何表面涂料以暴露下面的金属。然后将刻有划痕的涂覆的测试板放入根据ASTM B117的5%氯化钠中性盐雾箱中(例外:每周检查pH和盐浓度,而不是每天)。

[0294] 表15中所示的评分为暴露1152小时后的。板按照实施例1-4中所用的相同等级进行评分。

[0295] 表15:实施例24-28的腐蚀试验结果

实 施 例 编 号	描 述	划 痕 腐 蚀	划 痕 亮 闪	划 痕 起 泡	表 面 起 泡	最大的划 痕起 泡尺 寸
24	第一涂料-1.2%锂,通过原 硅酸锂 + 10% MgO 第二涂料 PU AP + 唑 (MBT)	5	40	0	0	0
25	第一涂料-1.2%锂,通过原 硅酸锂 + 10% MgO 第二涂料 -PU AP+ 唑 (DMTD)	5	50	0	0	0
26	第一涂料-1.2%锂,通过原 硅酸锂 + 10% MgO 第二涂料 -PU AP+ 唑 (BZT)	10	50	0	0	0
27	第一涂料-1.2%锂,通过原 硅酸锂 + 10% MgO 第二涂料 -PU AP+ 唑 (NaMBT)	5	30	0	0	0
28	第一涂料-1.3%锂,通过碳 酸锂 + 10% MgO 第二涂料 -PU AP+ 唑 (Hybricor)	10	30	0	0	0

[0297] 表15中的腐蚀数据清楚地表明,当第一涂料和第二涂料均包含有选自锂化合物、氧化镁和唑的至少一种腐蚀抑制剂时,全部五个实施例均提供良好的耐腐蚀性能。良好的耐腐蚀性可以通过划痕边缘没有起泡和划痕中的腐蚀产物最小来证明。表16:耐腐蚀性的主要对比(总结)



[0298]

实 施 例 编 号	描 述	划 痕 腐 蚀	划 痕 的 闪 亮	划 痕 起 泡	表 面 起 泡	最 大 的 划 痕 起 泡 尺 寸
比较 1	单一涂层: 无抑制剂	25	95	>30	0	>1.25mm
2	单一涂层: 1.2%锂(通过硅酸盐)	15	80	0	0	0
➤ 将硅酸锂加入单一涂层, 显著的改进了其耐腐蚀性。						
15	第一涂料-1.2%锂(通过硅酸盐) 第二涂料-PU AP-无抑制剂	25	85	4	0	<1.25mm
➤ 将不含腐蚀抑制剂的第二涂料涂覆于含有锂腐蚀抑制剂的第一涂料上, 得到耐腐蚀性也相对于不含腐蚀抑制剂的单一涂层提高的多层涂层。 ➤ 然而, 不含腐蚀抑制剂的面漆抑制了第一(即单一)涂料的一些腐蚀抑制效果。						
19	第一涂料-1.2%锂(通过硅酸盐) 第二涂料- PU AP + 唑 (Hybricor)	5	70	2	0	<1.25mm
➤ 将唑抑制剂掺入到第二涂料中(在含有锂腐蚀抑制剂的第一涂料上涂覆)克服了在第一涂料上涂覆不含腐蚀抑制剂的第二涂料时出现的腐蚀抑制效果的下降。						

[0299] 表17:耐腐蚀性的主要对比(总结)

[0300]

实 施 例 编 号	描 述	划 痕 腐 蚀	划 痕 的 闪 亮	划 痕 起 泡	表 面 起 泡	最 大 的 划 痕 起 泡 尺 寸
比较 1	单一涂料: 无抑制剂	25	95	>30	0	>1.25mm
8	1.2%锂(通过硅酸盐)与 10% MgO 1.2%锂(通过硅酸盐)与 10% 氧化镁	5	80	0	0	0
➤ 将氧化镁和硅酸锂用于单一涂料, 显著改进了耐腐蚀性。						
17	第一涂料-1.2%锂(通过硅酸盐) & 10%MgO 第二涂料- PU AP-无抑制剂	25	85	5	0	<1.25mm
➤ 将不含腐蚀抑制剂的第二涂料涂覆于含有锂和氧化镁腐蚀抑制剂的						

[0301]

<p>第一涂料上，得到相对于不含腐蚀抑制剂的单一涂料耐腐蚀性也改进的多层涂层。</p> <p>➤ 然而，不含腐蚀抑制剂的面漆抑制了第一(即单一)涂料的一些腐蚀抑制效果。</p>						
21	<p>第一涂料-1.2%锂(通过硅酸盐) + 10% MgO</p> <p>第二涂料 -PU AP+ 唑(Hybricor)</p>	5	70	3	0	<1.25mm
<p>➤ 将唑抑制剂掺入到第二涂料(在含有锂和 MgO 蚀抑制剂的第一涂料上涂覆)克服了在第一涂料上涂覆不含腐蚀抑制剂的第二涂料时出现的腐蚀抑制效果的下降。</p>						

[0302] 与不含抑制剂的相同涂料相比，不管是单层使用该涂料还是在第一涂料上再涂覆第二涂料，将本发明要求保护的抑制剂添加到涂料中都提供了更优良的耐腐蚀性能。然而，在含有本发明抑制剂的第一涂料上涂覆不含抑制剂的面漆导致对腐蚀抑制的压制。对多层涂料体系的第一涂料和第二涂料均引入腐蚀抑制剂使耐腐蚀性能与含腐蚀抑制剂的单层的耐腐蚀性相似。