

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C09D 4/00
C09D183/14 C23C 22/02



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00805195.X

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 1 日 [11] 授权公告号 CN 1164690C

[22] 申请日 2000.2.4 [21] 申请号 00805195.X [30] 优先权 [32] 1999. 2. 5 [33] US [31] 09/245,602 [86] 国际申请 PCT/GB2000/000350 2000.2.4 [87] 国际公布 WO2000/046311 英 2000.8.10 [85] 进入国家阶段日期 2001.9.18 [71] 专利权人 舍米塔尔公开有限公司 地址 英国米尔顿凯恩斯 [72] 发明人 K·布朗 E·B·比尼斯 J·孙 N·唐 审查员 秦 艳	[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 代理人 王 杰
权利要求书 3 页 说明书 18 页	

[54] 发明名称 使用呈混合物的脲基硅烷和多甲硅烷基官能化硅烷处理金属的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种金属处理方法，特别是改进耐腐蚀性的金属处理方法。 所述方法包括在金属基体上涂覆含有一或多种脲基硅烷与一或多种多甲硅烷基官能化硅烷混合的溶液。 所述方法特别适用于冷轧钢、锌、铁、铝和铝合金表面。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

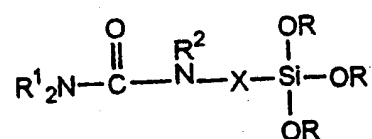
1.一种金属板的处理方法，其中包括如下步骤：

(a)提供一种金属基体，和

(b)通过使所述金属基体与含有一或多种水解或部分水解的脲基硅烷、一或多种水解或部分水解的多甲硅烷基官能化硅烷和溶剂的溶液接触并除去所述溶剂在所述金属基体上涂覆涂层；

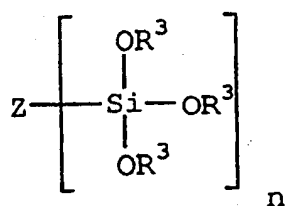
其中所述金属基体选自冷轧钢；镀覆上锌、锌合金、铝和铝合金的钢；铁；铝；和铝合金；

其中脲基硅烷具有如下通式：



R 选自氢、C₁-C₆烷基、C₂-C₄酰基，各个 R 可相同或不同，且各个 R 不同时为氢；X 选自 C₁-C₆亚烷基、C₂-C₆亚烯基、被至少一个氨基取代的 C₁-C₆亚烷基、被至少一个氨基取代的 C₂-C₆亚烯基、亚芳基和烷基亚芳基；R¹和 R²是独立地选自氢、C₁-C₆烷基、C₂-C₆烯基、被至少一个氨基取代的 C₁-C₆烷基、被至少一个氨基取代的 C₂-C₆烯基、亚芳基和烷基亚芳基的基团；

其中所述多甲硅烷基官能化硅烷具有如下通式结构：



其中 Z 选自 C₁-C₆亚烷基、C₂-C₆亚烯基、被至少一个氨基取代的 C₁-C₆亚烷基、被至少一个氨基取代的 C₂-C₆亚烯基、亚芳基和烷基亚芳基，R³选自氢、C₁-C₂₄烷基、C₂-C₂₄酰基、且 R³可相同或不同；n 为 2 或 3。

2.权利要求 1 的方法，其中还包括在步骤(b)之后在 40°C 至 180°C

的温度下使所述涂层固化的步骤。

3.权利要求 1 的方法，其中还包括在所述金属板上涂覆另一处理溶液的步骤，所述另一处理溶液含有一或多种水解或部分水解的脲基硅烷和一或多种水解或部分水解的多甲硅烷基官能化硅烷。

4.权利要求 1 的方法，其中还包括涂覆含有一或多种水解的或部分水解的有机官能化硅烷的另一处理溶液的步骤，该有机官能化硅烷具有三取代的甲硅烷基基团和至少一个有机官能团，所述取代基独立地选自烷氧基、酰氧基和芳氧基，所述有机官能团选自氨基、乙烯基、环氧基、巯基、氰基、甲基丙烯酸酯和乙烯基苯甲基。

5.权利要求 1 的方法，其中各 R 独立地选自氢、乙基、甲基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基和乙酰基，其中各个 R 可相同或不同。

6.权利要求 1 的方法，其中 R^1 和 R^2 独立地选自氢、乙基、甲基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基和乙酰基。

7.权利要求 1 的方法，其中 R^3 选自氢、 C_1-C_6 烷基、 C_2-C_4 酰基，且 R^3 可相同或不同。

8.权利要求 1 的方法，其中各 R^3 独立地选自氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基和乙酰基。

9.权利要求 1 的方法，其中所述脲基硅烷是 γ -脲基丙基三乙氧基硅烷。

10.权利要求 1 的方法，其中所述水解或部分水解的多甲硅烷基官能化硅烷是 1,2-双-(三乙氧基甲硅烷基)乙烷。

11.权利要求 1 的方法，其中所述溶液还包括一种酸。

12.权利要求 11 的方法，其中所述酸选自乙酸、草酸、甲酸或丙酸。

13.权利要求 1 的方法，其中所述溶剂包括有机溶剂。

14.权利要求 13 的方法，其中所述溶剂是醇。

15.权利要求 1 的方法，其中所述溶剂包括水。

16.权利要求 1 的方法，其中在硅烷处理层之上涂覆聚合物涂层。

17.权利要求 20 的方法，其中所述聚合物涂层选自漆料、橡胶、和附着剂，且聚合物涂层被粘附在硅烷涂层上。

18.权利要求 1 的方法，其中在所述溶液中多甲硅烷基官能化硅烷的浓度为 0.1% 至 10%。

19.权利要求 18 的方法，其中在所述溶液中多甲硅烷基官能化硅烷的浓度为 0.2% 至 2%

20.权利要求 19 的方法，其中在所述溶液中多甲硅烷基官能化硅烷的浓度为小于 1%。

21.权利要求 1 的方法，其中在所述溶液中脲基硅烷的浓度为 0.1% 至 10%。

22.权利要求 21 的方法，其中在所述溶液中脲基硅烷的浓度为 0.2% 至 3%。

23.权利要求 22 的方法，其中在所述溶液中脲基硅烷的浓度为小于 1%。

24.权利要求 1 的方法，其中脲基硅烷与多甲硅烷基官能化硅烷的比值范围为 1:1 - 1:10。

25.权利要求 24 的方法，其中脲基硅烷与多甲硅烷基官能化硅烷的比值范围为 1:1 - 1:8。

26.权利要求 25 的方法，其中脲基硅烷与多甲硅烷基官能化硅烷的比值范围为 1: 2 - 1: 5。

27.权利要求 1 的方法，其中金属基体在处理溶液中的浸渍时间为 1 秒钟至 20 分钟。

28.权利要求 27 的方法，其中金属基体在处理溶液中的浸渍时间为 10 秒钟至 2 分钟。

29.含有一或多种水解或部分水解的脲基硅烷、一或多种水解或部分水解的多甲硅烷基官能化硅烷和溶剂的溶液在持久地改进金属基体的耐腐蚀性方面的用途。

使用呈混合物的脲基硅烷和多甲硅烷基官能化 硅烷处理金属的方法

发明背景

本发明涉及金属的处理方法。更具体而言，本发明涉及处理金属以改进耐腐蚀性的方法。当所述金属随后有待被涂漆时，或在硅烷处理后有待进行诸如使橡胶与金属附着或金属与金属附着之类操作时，所述方法是特别适用的。所述方法包括在金属基体上涂覆含有与一或多种多甲硅烷基官能化的硅烷混合的一或多种脲基硅烷的溶液。所述方法特别适合于在冷轧钢、锌、铁、铝和铝合金表面上使用。

相关现有技术的说明

大多数金属易于发生某种腐蚀，特别是包括形成各种锈蚀在内的大气腐蚀。这类腐蚀可明显影响这类金属基体的质量以及由其制备的产品的质量。虽然常常可从金属基体上除去腐蚀层，但这些方法常常耗时长且可进一步降低金属的完整性。另外，在将聚合物涂层如漆料、附着剂或橡胶涂覆在金属基体上时，基底金属材料的腐蚀可引起聚合物涂层与基底金属之间附着力的损失。这种涂层与基底金属之间附着力的损失还可导致金属的腐蚀。

在包括汽车制造、建筑和器械工业在内的许多工业中，使用例如镀锌钢之类的镀覆金属的钢板。在多数情况下，镀锌钢进行涂漆或涂覆聚合物层以得到耐久并有美感的产品。然而，在贮存和运输过程中，镀锌钢、特别是热浸镀锌钢常常产生“白锈”。白锈（也称为“贮存斑”）通常由在镀锌钢表面上凝结的水分与锌镀层进行反应所引起。白锈无美感且影响镀锌钢经受后续加工步骤如涂漆或用聚合物涂覆的能力。因而，在进行这类涂覆之前，必须对镀锌钢的锌的表面进行预处理以除去存在的白锈，并防止其在聚合物层之下重新形成。目前采用各种方法不仅用于防止在运输和贮存过程中形成白锈，而且防止在聚合物层（如油

漆)之下形成白锈。

众所周知,通过用铬酸盐薄膜处理钢表面可防止热浸镀锌钢在贮存和运输过程中形成白锈。虽然这类铬酸盐涂层确实可防止形成白锈,但铬是高毒性的且其对环境是不利的。

采用与铬酸盐漂洗相结合的磷酸盐转化涂层保护处理改进油漆附着力并提供防腐性同样属于公知内容。确信铬酸盐漂洗覆盖了在磷酸盐涂层中的孔隙,从而改进了耐腐蚀性和附着力性能。然而,同样非常希望完全避免使用铬酸盐。但不利的是,在无铬酸盐漂洗的情况下,磷酸盐转化涂层保护处理通常无效。

铝合金特别易于腐蚀,这是因为用于改进金属机械性能的合金元素(如铜、镁和锌)会降低耐腐蚀性。

近来,人们提出了各种目的在于避免使用铬酸盐的技术。这些包括提供数量可涂覆钢板的含无机硅酸盐和金属盐的碱性水溶液,随后用有机官能化的硅烷处理硅酸盐涂层的步骤(US 专利 No. 5108793)。

US 专利 5292549 教导了用含有低浓度有机官能化的硅烷和交联剂的水溶液漂洗金属板以提供临时防腐蚀作用。交联剂对有机官能化的硅烷进行交联以形成致密的硅氧烷薄膜。硅烷与交联剂的比值范围为 20: 1 - 1: 2。

W098/30735 公开了使用分别涂覆的 2 种处理溶液来防止腐蚀的方法。第一种溶液采用多甲硅烷基官能化的硅烷交联剂,而第二种溶液采用有机官能化的硅烷。

US 专利 No. 5433976 教导采用含有溶解的硅酸盐或铝酸盐、多甲硅烷基官能化的硅烷和交联剂的碱性溶液漂洗金属板从而形成不溶性的含有硅氧烷的复合物层。

W098/19798 涉及通过在金属板上涂覆含有一或多种水解的乙烯基硅烷来实现金属板防腐的方法。该方法特别适用作镀锌钢喷漆前的预处理步骤,因为乙烯基官能团促进金属表面与油漆涂层间的附着。但其缺点是,乙烯基硅烷不能特别好地与金属表面附着。

U. S. Re34675 (US4689085 的再颁专利)叙述了偶合剂和底漆组合

物，其中包括通用的硅烷偶合剂和双（三烷氧基）有机化合物，以及这类混合物的部分水解产物。

发明简述

本发明的目的之一是提供改进金属基体耐腐蚀性的方法。

本发明的另一目的是提供一种采用一步处理法提供金属基体板材长期耐腐蚀性涂层的方法。

本发明的另一目的是提供一种用于给金属基体提供耐腐蚀性涂层的处理溶液，其中在喷漆之前不需除去所述处理组合物。

本发明的另一目的是提供用于促进橡胶与金属附着的处理涂层和溶液。

本发明的另一目的是提供一种使用附着剂用于促进金属与金属附着的处理溶液。

按照本发明的一个方面，前述目的可通过提供金属基体的处理方法得以实现，所述方法包括如下步骤：

(a) 提供一种金属基体，和

(b) 通过使所述金属基体与含有一或多种水解的或部分水解的脲基硅烷、一或多种水解或部分水解的多甲硅烷基官能化的硅烷和溶剂的溶液进行接触并基本上除去所述溶剂在所述金属基体上涂覆涂层。

所述金属基体优选地选自：

- 钢；
- 镀覆选自锌、锌合金、铝和铝合金的金属的钢；
- 铁；
- 锌和锌合金；
- 铝；

和

- 铝合金。

本发明的一个显著的优点是所述处理溶液无需硅酸盐、铝酸盐或其它涂层的底层便可直接涂覆在金属表面上。另一显著优点是采用一步处理法。

如在进行金属基体处理后，金属基体有待被喷漆或用诸如附着剂或橡胶之类聚合物涂覆的情况下，本发明是特别适用的。这可在一或多步硅烷处理后进行，有利的是在所述硅烷处理层固化后进行。

在特别优选的实施方案中，本发明提供了耐腐蚀性，尤其是长期耐腐蚀性。

硅烷处理溶液还可包含一或多种已至少部分水解的有机官能化硅烷。

优选实施方案的详细说明

本申请人已发现，可通过在所述金属上涂覆含有一或多种水解或部分水解的脲基硅烷的处理溶液防止金属、特别是冷轧钢、镀覆选自锌、锌合金、铝和铝合金的的金属的钢、铝和铝合金本身和铁的腐蚀，其中，所述处理溶液还含有一或多种多甲硅烷基官能化的具有2或3个三取代甲硅烷基基团的硅烷，其中所述多甲硅烷基官能化的硅烷已至少部分地水解。

由这些涂层所提供的改进的耐腐蚀性出人意料地优于通用的基于铬酸盐的处理，并避免了铬处理问题。此外，所述涂层提供了金属基体与漆料、橡胶、附着剂或其它聚合物层之间的优异的附着力。

本申请人还发现上述处理溶液可使使用者特别方便地通过使用附着剂促进橡胶与金属附着以及金属与金属附着。

这里所使用的术语“脲基硅烷”是指具有三取代的甲硅烷基基团和脲基部分的硅烷，其中所述取代基独立地选自烷氧基和酰氧基。

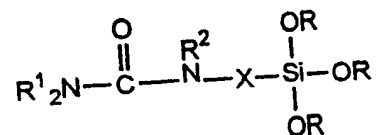
本发明的处理方法可在特别包括冷轧钢、镀覆选自锌、锌合金、铝和铝合金的的金属的钢、铝和铝合金本身和铁在内的各种金属基体中任一种上使用。本发明方法通过在所述金属上涂覆含有一或多种水解或部分水解的脲基硅烷的处理溶液来实现，其中所述处理溶液还含有一或多种具有2或3个三取代的甲硅烷基基团的多甲硅烷基官能化的硅烷，其中所述多甲硅烷基官能化的硅烷至少部分地被水解。

这里使用的术语“多官能化硅烷”是指具有二或三个三取代的甲硅烷基基团（即双或三官能化）的硅烷，其中所述取代基独立地选自烷氧

基和酰氧基。

可在本发明中采用的优选脲基硅烷各具有单一的三取代的甲硅烷基基团，其中所述取代基独立地选自烷氧基、酰氧基和芳氧基。

因而，可在本发明中采用的所述脲基硅烷可具有如下通式结构：



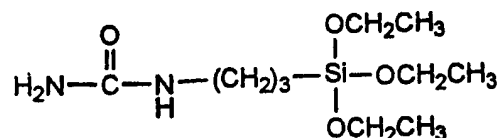
R 选自氢、C₁-C₂₄ 烷基、优选 C₁-C₆ 烷基、C₂-C₂₄ 酰基、优选 C₂-C₄ 酰基，各个 R 可相同或不同。优选 R 独立地选自氢、乙基、甲基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基和乙酰基。

X 是选自一个价键、取代或未取代的脂族、烯属或芳族基团。优选 X 选自一个价键、C₁-C₆ 亚烷基、C₂-C₆ 亚烯基、被至少一个氨基取代的 C₁-C₆ 亚烷基、被至少一个氨基取代的 C₂-C₆ 亚烯基、亚芳基和烷基亚芳基。

R¹ 和 R² 是独立地选自氢、C₁-C₆ 烷基、C₂-C₆ 烯基、被至少一个氨基取代的 C₁-C₆ 烷基、被至少一个氨基取代的 C₂-C₆ 烯基、亚芳基和烷基亚芳基的基团。优选 R¹ 和 R² 独立地选自氢、乙基、甲基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基和乙酰基。

这里使用的术语“被取代的”脂族或芳族基团是指其中碳骨架可具有位于骨架内的杂原子、或者与碳骨架相连的杂原子或含杂原子的基团的脂族或芳族基团。

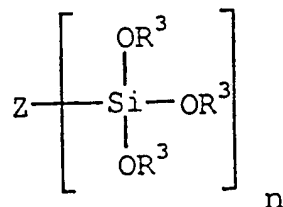
在本发明方法中采用的特别优选的脲基硅烷是γ-脲基丙基三乙氧基硅烷，它被称为γ-UPS，并具有如下结构：



商业生产的γ-UPS 不是纯的化合物，而是含有与同一硅原子相连的甲氧基和乙氧基基团。当完全水解时硅烷的种类相同，但在部分水解混合物中处理溶液的组成会变化。

可采用多于一种多甲硅烷基官能化的硅烷，且所述多甲硅烷基官能

化的硅烷具有至少 2 个三取代的甲硅烷基基团, 其中取代基独立选自烷氧基和酰氧基。本发明的多甲硅烷基官能化的硅烷优选具有如下通式结构:

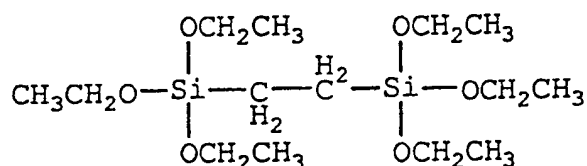


其中 Z 选自一个价键、脂族或芳族基团; 各个 R^3 是烷基或酰基, n 为 2 或 3。

各个 R^3 选自氢、 C_1 - C_{24} 烷基、优选 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_{24} 酰基、优选 C_2 - C_4 酰基, 且各个 R^3 可相同或不同。优选各个 R^3 独立地选自氢、乙基、甲基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基和乙酰基。

优选 Z 选自一个价键、 C_1 - C_6 亚烷基、 C_2 - C_6 亚烯基、被至少一个氨基取代的 C_1 - C_6 亚烷基、被至少一个氨基取代的 C_2 - C_6 亚烯基、亚芳基和烷基亚芳基。在 Z 是一个价键的情况下, 多官能化的硅烷包含两个直接彼此键合的三取代的甲硅烷基基团。

优选的多甲硅烷基官能化的硅烷是被称为 BTSE 的双-(三乙氧基甲硅烷基)乙烷, 并具有如下结构:



其它适用的多甲硅烷基官能化的硅烷包括 1, 2-双-(三甲氧基甲硅烷基)乙烷(TMSE)、和 1, 6-双-(三烷氧基甲硅烷基)己烷(包括 1, 6-双-(三甲氧基甲硅烷基)己烷)、1, 2-双-(三乙氧基甲硅烷基)乙烯、1, 4-双-(三甲氧基甲硅烷基乙基)苯、和 1, 2-双-(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺。

上述脞基和多甲硅烷基官能化的硅烷必须至少部分、并且优选完全水解, 以使得硅烷与金属表面键合。在水解过程中, 烷基或酰基(即 R 和 R^3 部分)被氢原子所取代。这里使用的术语“部分水解”实际上是指仅有一部分在硅烷上的烷基或酰基基团被氢原子所取代。硅烷应优选

水解至每个分子上至少两个烷基或乙酰基基团被氢原子取代的程度。硅烷的水解可仅通过所述硅烷与水混合并且任选地包含溶剂如醇以改进溶解度来实现。

所述溶液的 pH 也优选保持在低于约 7，最优选为约 3 至约 6，以改进水解。所述 pH 例如可通过添加酸如乙酸、草酸、甲酸或丙酸来调节。如允许所述 pH 增加至高于约 7，水解的多甲硅烷基官能化的硅烷可开始通过缩合反应进行聚合。如允许这种情况发生，则耐腐蚀性会显著降低，因为硅烷不会与金属表面牢固地连接。

在所述溶液中多甲硅烷基官能化的硅烷如 BTSE 的浓度应为约 0.01% 至约 5%，优选大于 0.1%。更优选地，所述浓度为约 0.4 至约 3%，最优选约 0.5%。在本发明的一个实施方案中，所述溶液中的多甲硅烷基官能化的硅烷的浓度为约 0.1% 至 10%，优选为约 0.2% 至 2%，最优选小于 1%。

该溶液中脲基硅烷的浓度应为约 0.1 至 10%。更优选地，所述浓度为约 0.2% 至约 3%，最优选约 2%。在本发明的一个实施方案中，该浓度优选小于 1%。

脲基硅烷与多甲硅烷基官能化的硅烷的比值决定了所得到的防腐类型。多甲硅烷基官能化的硅烷与脲基硅烷的高比值提供了长期的耐腐蚀性。在这里使用的术语“长期”是相对于“临时防腐”涂层，如在专利 US5292549 中所公开的，其中要求保护“在用磷酸盐转化涂层与油漆对钢板进行涂覆之前，通过在碱性溶液中漂洗镀覆有金属的钢板可除去硅氧烷膜”。在耐腐蚀性的范畴，“长期”是指耐洗或耐除去的涂层。本发明在金属表面表现出优异的性能，而且不能用碱性溶液除去。这方面可通过使用如实施例 10 所给出的碱性漂洗溶液尝试除去本发明的涂层来评价。在涂覆溶液中多甲硅烷基官能化的硅烷与脲基硅烷的低的比值导致提供临时性的耐腐蚀性涂层，所述涂层可在如涂覆其它聚合物层之前除去。这种去除可通过使用以上讨论并在实施例 7 中给出的碱性漂洗溶液来实现。

BTSE 与 γ -UPS 的比值范围为约 1: 1 - 1: 10，优选 1: 1 - 1: 8，最优选 1: 4。在本发明的一个实施方案中，BTSE 与 γ -UPS 的比值范围优选为 1: 2-1: 5。

虽然更浓的溶液会在金属上提供更大的膜厚度，但这会导致费用增加。此外，较厚的膜常常弱且脆。膜厚度范围通常为 0.05 - 0.2 μm 。

应指出的是，这里所讨论并要求保护的硅烷浓度均以所采用的未水解的、多甲硅烷基官能化的硅烷（即水解之前）的数量与处理溶液组分（即硅烷、水、任选的溶剂和 pH 调节酸）的总体积之间的比值计。另外，所述浓度是指添加的未水解的多甲硅烷基官能化的硅烷的总的数量，因为在这种处理溶液中可以任选地采用多种硅烷。

溶液温度不是关键的。低至 0°C 的温度都应令人满意的。无需对溶液进行加热，但 40°C 的温度是令人满意的。更高的温度可引起硅烷的聚合（即，它们可缩短浴寿命）因而无益处。由于所使用的一些硅烷在水中的溶解度是有限的，所述处理溶液可任选地包括一或多种溶剂，优选有机溶剂，如醇，以改进硅烷的溶解度。所述醇也可改进处理溶液的稳定性，以及金属基体的润湿性。醇或其它非水溶剂如丙酮的使用还特别适用于与水接触时易于腐蚀的金属基体（如一些合金的原电池腐蚀，包括 CRS）。特别优选的醇包括：甲醇、乙醇、丙醇、丁醇和其异构体。其用量取决于具体多甲硅烷基官能化的硅烷在处理溶液中的溶解度，因而在本发明处理溶液中醇相对于水的浓度范围为 1: 99 至 99: 1 的比值（以体积计）。应有足够的水以确保硅烷至少部分水解，优选每 95 份醇采用至少 5 份水。但如果硅烷可溶于水，则醇可完全省去。当采用醇时，优选甲醇和乙醇。

处理溶液本身的制备过程简便易行。未水解的脲基硅烷通过用水稀释来进行预水解从而得到所需的浓度。pH 可通过使用上述酸进行调节。使用相似的方法对 BTSE 进行预水解，并混合所述溶液，然后使用酸来调节 pH。可以任选地采用醇以有助于达到所需的溶解度或稳定性。在实际中，所述浴以本发明中所采用的硅烷进行补充。这些硅烷可以呈可用水稀释的浓缩物的预水解及预混合形态来提供。

在应用本发明上述处理组合物之前，所要进行处理金属基体优选溶剂和/或碱清洗（通过现有技术的公知技术）。然后可将处理溶液涂覆到清洗过的金属上，这可通过将金属浸于所述溶液中（也称为“漂洗”）、将所述溶液喷涂于金属表面、或甚至将处理溶液擦或刷于金属基体上来实现。确实，能在表面上留下基本上均匀的膜的任何方法均可有效地采用。当采用浸涂的优选涂覆方法时，浸渍时间不是关键的，因为其一般不影响所得到的膜厚度。优选浸渍

时间为约 2 秒钟至约 30 分钟，优选约 0.5 至 2 分钟，以保证金属完全涂覆。在本发明的优选实施方案中，浸渍时间优选为约 1 秒至约 20 分钟，且更优选为约 10 秒至 2 分钟。

如所述金属并非有待被诸如漆料之类聚合物进行涂覆，特别在铝和铝合金的情况下，在上述涂覆方法之后应有利地对硅烷涂层进行固化。固化将使水解的硅烷醇基团进行聚合。所述金属可就地吹干或干燥。

所述硅烷处理涂层可在约 40°C 至 180°C 的温度下进行固化。固化时间取决于固化温度，但这种时间不是关键的。将工件在尽可能最短的时间内进行干燥就足够了。较低的温度会过度延长干燥时间。在固化后，可涂覆第二处理溶液或再涂覆第一处理溶液，且在必要时进行固化。固化时间可为 0.5 分钟至 1 小时，但优选使用的固化时间为约 0.5 至 3 分钟。甚至在室温下经过足够长的时间最终也可进行固化。

在固化后，可涂覆硅烷处理溶液的第二涂层，然后以相同方式进行固化。

第二或随后的硅烷处理溶液中可引入一或多种与脲基硅烷和多甲硅烷基官能化硅烷同时存在或替代脲基硅烷和多甲硅烷基官能化硅烷的至少部分水解的有机官能化硅烷。有机官能化的硅烷优选具有三取代的甲硅烷基基团和至少一个有机官能团，其中所述取代基独立地选自烷氧基、酰氧基和芳氧基。所述有机官能团可选自氨基（具有任何数目的氨基部分）、乙烯基、环氧基、巯基、氰基、甲基丙烯酸酯、和乙烯基苯甲基。此外，在本发明的实施方案中，可在硅烷处理层之上涂覆聚合物涂层，其选自漆料、橡胶、和附着剂，且聚合物涂层优选被粘附在硅烷涂层上。

以下实施例证明了通过采用本发明的方法所得到的一些优异和意想不到的结果。

在评价本发明功效中所使用的标准预处理、对比预处理和试验如下：

试验：

加速腐蚀试验是对铝进行 BS6496 乙酸盐喷雾，对锌进行 BS6497 乙酸盐喷雾，对钢和锌是 ASTM B117 中性盐喷雾。这些方法均被用于进行 1000 小时试验。

引入较短的试验以加速所选择的方法，发现系列基体试验结果与盐

雾方法密切相关。这种较短的试验包括将有划痕的板浸于 55°C、pH7±0.25 的 2wt%氯化钠溶液中达 5 天的时间，并检测漆料剥离程度。

使用按照 BS3900 的 E3 部分的反面冲击和改进的压凹法 (cupping method) 来评价漆料的附着力，在所述压凹法中，漆膜以间隔 1.5mm 的垂直线网格图型被刻划至金属基体以产生 100 个单独的漆块，随后按照 BS3900 的 E4 部分压凹至固定深度。在压凹后，粘附胶带以确定由金属变形所引起的漆料剥离程度。损失以剥离的块数计 (= 网格图型百分比)。

按照 BS6496 中第 17 段对具有粉末涂覆漆料的铝板也进行加压蒸煮试验。

循环疲劳试验:

典型的循环疲劳试验是在施加的 + / - 1200N 循环力和 8Hz 频率下经过 500000 次循环。全部变体均通过这一试验而无一例失败。

实施例 1: 电涂

将 6'' × 4'' 的试件板在 Pyroclean® 1055 (硅酸盐化的多金属清洗剂) 中在 55°C 下喷雾清洗 3.5 分钟。然后作为标准将所述板按如下进行加工，并相对该标准对硅烷预处理进行评估:

钢: 其在室温下在 2g/l Parcolene® X 中调理 30 秒钟，在 50°C 下浸于 Bonderite® 26SF (一种磷酸三锌 (a trication zinc phosphate)) 中 3 分钟，以产生约 2.1g/m² 微晶磷酸锌涂层。在 1.5 g/l 的 Parcolene® 86 (铬 III 溶液) 中进行后漂洗，随后漂洗并干燥。

锌: (电镀锌 (EZ) 和热浸镀锌 (HDG)) - 使用与上述相同的工艺条件。示于表 1 中的硅烷混合物如下: (1) .1vol%BTSE+2vol%UPS

表 1: 在电涂基体上进行的耐腐蚀试验

	腐蚀 (mm 漆料损失 × 压出划痕 %)	
电涂	铝	
	Bonderite® 26SF	硅烷混合物 (1)
1000 小时盐雾	-	-
120 小时热盐浸	2 - 3 × 85	1 × 20

实施例 2: 粉末涂漆

钢: 使用同时对金属表面进行清洗和磷酸盐化的清洗剂 - 涂覆剂。在 60°C 下用 Pyrene[®]2-68 对所述板进行 3 分钟的喷涂以产生重量为 1.1g/m² 的磷酸铁涂层。这一涂层用 5g/l 的 Pyrene Eco Seal[®]800 进行后漂洗。

锌(EZ & HDG): 使用上述的但设计用于锌和铝的清洗剂 - 涂覆剂。所述板用 Pyrene[®]2-69 在 60°C 下喷涂 3 分钟以在钢上产生 0.65 g/m² 的涂层重量。用 5g/l 的 Pyrene Eco Seal[®]800 对磷酸盐涂层进行后漂洗。

铝: 与上述锌的处理相同。结果示于表 2 中。所述硅烷混合物 (1) 是 2vol% γ -UPS+1vol%BTSE。

表 2: 在粉末涂覆基体上进行的耐腐蚀试验

粉末涂覆	腐蚀 (mm 漆料损失 × 压出划痕 %)			
	HDG		铝	
试验	Pyrene2-69+ EcoSeal800	硅烷混合物 (1)	Pyrene2-69+ EcoSeal800	硅烷混合物 (1)
中性盐雾, 984 小时	2 × 80	1 × 60	-----	-----
乙酸盐雾, 984 小时	-----	-----	0 × 100	0 × 100
漆料损失 (%)	65	0	0	0

实施例 3: 硅烷预处理

按如下制备硅烷溶液: 在使用前按如下对 BTSE 进行水解: -

将 3 体积份 BTSE 与 4 体积份软化水和 17 体积份工业甲基化酒精混合。将这种混合物放置 7 天。

在使用前通过如下方法对 γ -UPS 进行水解, 即取 Silquest A1160 (一种 50% γ -UPS 的甲醇溶液), 添加软化水以得到 40% γ -UPS 溶液, 并放置 1 小时。然后将 γ -UPS 溶液稀释至 2%, 并用乙酸将 pH 调节至 6。然后向中和过的 γ -UPS 中添加足够的水解的 BTSE 以得到 1% 的浓度。

对于作为预处理的这种对钢进行涂敷的过程, 人们发现该硅烷溶液

的 pH 通过产生锈蚀可对一些分级和/或表面光洁度产生不利影响。我们发现，应用 pH 为 6 的溶液对于我们迄今为止所遇到的所有变化形式均是一致可靠的。为了易于操作，对锌和铝也采用了这种 pH，但当将硅烷应用于这些基体时，较低的 pH 也是允许的。

将所述基体浸于含有 2% γ -UPS + 1% BTSE 的所述溶液中 30 秒，并使之短时间的排水，然后在 85°C 烘箱中干燥。

将电涂板涂覆 30 μ m 厚的层，而粉末涂覆部件所给予的是 60 至 90 μ m 的漆膜。然后对板进行加速腐蚀试验和漆膜附着力试验。

实施例 4：在冷轧钢上 γ -UPS/BTSE 的腐蚀性

在各种油漆体系中观察冷轧钢上 γ -UPS/BTSE 的耐腐蚀性。硅烷溶液含有 4% γ -UPS、0.5% BTSE、5% 乙醇、0.02% 酸、约 90% 去离子水。那些漆料的商标名和树脂基料列于下表中。前三种漆料是溶剂型的，Ferro 是粉末漆。

表 3：漆料体系

商标名	树脂基料
Hanna	丙烯酸类树脂
Sheboygan	聚酯 + 三聚氰胺
River Valley	聚酯
Ferro	聚酯

将来自 ACT (Advanced Coating Technologies, Inc., Hillsdale, Michigan) 的标准冷轧钢板 (尺寸 4'` × 6'`) 用 (γ -UPS/BTSE) 溶液处理。用列于上表中的漆料对处理过的板和对照板涂漆。对照板采用由 ACT 提供的磷酸锌和铬密封漂洗进行处理。在各板的涂漆表面上交叉划线。将划线的板置于盐雾试验室中达一定时间。从先前的实验中确定试验的小时数。通过测量沿划线的蔓延 (creepage) 来评价耐腐蚀性能。蔓延较小的板被认为具有较好的耐腐蚀性。表 4 列出了所有试验板的蔓延量。

表 4：冷轧钢板的盐雾试验结果

漆料名	试验小时数	对照板蔓延, mm	γ -UPS/BTSE 处理板的蔓延, mm
Hanna	360	2.9 ± 0.2	2.0 ± 0.2
Sheboygan	312	1.4 ± 0.4	1.3 ± 0.4
River Valley	216	1.1 ± 0.3	1.7 ± 0.1
Ferro	600	1.5 ± 0.5	2.0 ± 0.4

可以看出, 以上述漆料体系中 γ -UPS/BTSE 的性能优于磷酸锌/铬。

实施例 5: 电镀锌钢板的处理

与实施例中 1 所述处理相同的 γ -UPS/BTSE 处理溶液也被用于处理来自 ACT 的电镀锌钢板。采用相同的漆料体系和试验方法来进行性能评价。表 5 示出了镀锌板的腐蚀试验结果。

表 5: 电镀锌板的盐雾试验结果

漆料名	试验小时数	对照板蔓延, mm	γ -UPS/BTSE 处理板的蔓延, mm
Hanna	360	3.0 ± 0.2	2.0 ± 0.3
Sheboygan	312	0.6 ± 0.3	0.5 ± 0.4
River Valley	216	2.0 ± 0.1	0.7 ± 0.1
Ferro	600	2.8 ± 0.3	2.2 ± 0.2

实施例 6: 在三种基体上的卷涂应用

对 ACT CRS, Baycoat 热浸镀锌钢 (HDG) 和 Galvalume[®]板进行 γ -UPS/BTSE 处理。对照板对于 CRS 进行 B1000 P60 DIW, 对 HDG 和 Galvalume[®]是在 Baycoat 生产线上进行铬酸盐处理。Galvalume 板用底漆 (m856-016) 和面漆 (22-20752) 涂漆; HDG 板用由 Lilly Industries 生产的底漆 (PMY0154) 和面漆 (SPG0068) 涂漆; CRS 板用由 Specialty Coating Company 生产的 80G Newel White Polyester (408-1-w976) 涂漆。它们均是基于聚酯的漆料。

表 6 列出了如下处理溶液的腐蚀试验结果。

1. γ -UPS 2%vol. + BTSE 0.25%vol., pH=5

2. γ -UPS 2%vol. + BTSE 0.5%vol., pH=5

3. γ -UPS 2%vol. + BTSE 1%vol., pH=5

4. 对照处理

表 6 盐雾试验结果 (mm)

处理溶液	Galvalume® 744 小时		HDG1080 小时	CRS336 小时
	晶边	划痕	划痕	划痕
1	2.2±0.2	0	6.0±0.7	3.8±0.4
2	1.8±0.1	0	1.6±0.1	3.6±0.3
3	1.6±0.1	0	2.0±0.2	6.0±0.8
4	3.4±0.6	0	7.0±1.0	4.4±0.4

实施例 7

按下述方式对铝合金 5251 级试验板使用 γ -UPS/BTSE 进行加工:

1. 将铝板在 Pyroclean630 中浸洗 (25g/l, 70°C, 5 分钟)。
(Pyroclean630 是硅酸盐化碱性非腐蚀性清洗剂)。

2. 所述板用冷水漂洗。

在使用前将 BTSE 按下述方式水解: -

将 3 体积份 BTSE 与 4 体积份软化水和 17 体积份工业甲基化酒精混合。将这一混合物放置 7 天。

3. 将所述板浸于含有 (a) 1%v/v BTSE 和 2%v/v γ -UPS 和 (b) 0.5%v/v BTSE 和 2%v/v γ -UPS 的溶液中达 30 秒。两种溶液在 pH4 - 5 下使用。

在使用前 γ -UPS 按下述方式水解: 取 Silquest A1160 (γ -UPS 在甲醇中的 50% 溶液), 添加软化水以得到 40% γ -UPS 溶液, 并放置一小时。然后将 γ -UPS 溶液稀释至 2%, 并用乙酸将 pH 调节至 6。然后添加足够的水解 BTSE 以中和 γ -UPS, 得到 1% 的浓度。

4. 然后将所述板在 80°C 下干燥。

作为对比, 将 5251 板按下述方式进行铬酸盐预处理加工:

1. 在 Pyroclean71 中浸洗 (25g/l, 70°C, 5 分钟)。(Pyroclean71

是非硅酸盐化的碱性非腐蚀性清洗剂)；

2. 冷水漂洗；

3. 浸于 Aluma Etch 701(40g/l Aluma 701 添加剂, 50°C, 2 分钟)；

4. 冷水漂洗；

5. 浸于 10% v/v 硝酸中 (以除去刻蚀留下的污物)；

6. 冷水漂洗；

7. 浸于 Bonderite 711(15g/l, 40°C, 4 分钟, 涂层重量 0.74g/m², Bonderite 711 是设计用来得到适于涂面漆的黄色铬酸盐转化涂层的方法)；

8. 冷水漂洗；

9. 软化水漂洗；

10. 在压缩空气流中干燥。

用以下漆料对经过铬酸盐化和硅烷处理的板进行涂漆：

(a) 在建筑铝工业中所使用的双组分液体聚氨脂漆料，通过混合 6 份漆料与 1 份硬化剂来制备，并在 120°C 下焙烤 30 分钟以得到厚度为 50μm 的漆膜。

(b) 聚酯粉末涂覆漆料，在 200°C 金属温度下焙烤 10 分钟，以得到 60μm 的最小漆膜厚度。

所述板经受 1000 小时 BS6496 乙酸盐雾，用两组分液体漆料涂漆的板经受 4mm 反面冲击和 3mm 及 7mm Erichsen 压痕/1.5mm 划格法附着力试验。

表 7: ； 1000 乙酸盐雾试验

	双组分液体漆料		粉末涂覆	
	漆料去除		漆料去除	
	mm ×%	mm ×%	mm ×%	mm ×%
Bonderite711(铬酸盐)	2.5 ×5	2.5 × 20	0	0
1%BTSE/2%γ-UPS	2 × <5	2.5 × <5	0	0
0.5%BTSE/2%γ-UPS	3 × 25	3 × 20	0	5 × 20

表 8: 反面冲击和 3mm 及 7mm Erichsen 压痕/1.5mm 划格法附着力试验。

	双组分液体漆料		
	反面冲击	Erichsen/划格法	
		3mm 压痕 % 附着力	7mm 压痕 % 附着力
Bonderite711(铬酸盐)	部分除去至 10mm	100	100
1%BTSE/2% γ -UPS	部分除去至 10mm	100	100
0.5%BTSE/2% γ -UPS	部分除去至 10mm	100	100

实施例 8: 铝卷预处理

铝 (3005 和 3105 级合金) 试验板按下述方式加工: -

1. 浸于 Pyroclean 630 (25g/l, 70°C, 5 分钟);
2. 冷水漂洗;
3. 浸于硅烷溶液中 10 秒钟, 经过橡皮滚以除去过量液体并在 80°C 烘箱中干燥。

所使用的硅烷溶液是:

1 % BTSE + 2 % UPS, pH4.5

0.5 % BTSE + 2 % UPS, pH4.5

作为对比, 将 3005 和 3105 试验板按上述清洗并漂洗, 并按下述方式镀铬至漂洗过程进行镀覆。将 Accomet C (由 Albright 和 Wilson 提供的不含漂洗过程的铬) 稀释至 12.5%v/v, 倾倒在所述板上, 然后将所述板旋转以除去过量液体, 并在 105°C 下干燥。在所述板上的铬镀层重量为 45mg Cr/m²。

用由 Bollig 和 Kemper 提供的 Polycoat 聚酯漆料对所述板进行涂漆。将所述板在 243°C 的峰值金属温度下固化 40 秒钟。干膜厚度为 17 μ m。

使所述板经受 1000 小时 BS6496 乙酸盐雾和 T 交变附着力试验 (按 ECCA - T20 [1992] 规范)。结果示于表 9 和 10 中。

表 9: 1000 小时乙酸盐雾

	漆料去除	
	3005 合金	3105 合金
	mm × %	Mm × %
Accomet C(Cr 无漂洗)	1 × 10	1 × <5
1%BTSE/2%UPS	4 × 30-40	<1 × <1
0.5%BTSE/2%UPS	3 × <10	<1 × <1

表 10: T 交变

	3005 合金		3105 合金	
	OT	1/2T	OT	1/2T
Accomet C(Cr,无漂洗)	仅有裂纹	未去除	仅有裂纹	未去除
1%BTSE/2%UPS	仅有裂纹	未去除	仅有裂纹	未去除
0.5%BTSE/2%UPS	仅有裂纹	未去除	仅有裂纹	未去除

实施例 9: 橡胶附着

如用于减震器与抗振托架而在汽车工业中广泛使用的那样，在金属与橡胶附着方面目前的作法是，对金属部件进行磷化处理，然后涂覆底漆涂层，接着涂覆面漆层，并使橡胶与所述面漆层附着。本申请人已从提供给各种制造者的加工部件证实，在金属表面涂覆硅烷后涂覆面漆层（无底漆层）所产生的金属-橡胶结合强度和耐久性与目前的体系相同。

金属部件在 pH 为 5 的 2% γ -UPS + 0.25% BTSE 的硅烷混合物中于室温下加工 30 秒钟，随后在 100°C 下干燥，并进行循环疲劳试验以确定复合结构的强度和破坏模式。

最终强度测量:

2% UPS + 0.25% BTSE 8691 N

在所有情况下，破坏发生在橡胶内部而不是在金属-橡胶界面。按现行方法需要 > 3500N 的值。

实施例 10：长期耐腐蚀性评价

选择 CRS、HDG 70G 和铝 3003 作为试验基体。选择与 Parker 338 相似的碱性清洗剂 Brent Chem clean 1111 (AC1111) 来作为 CRS 和 HDG 的清洗剂。所述基体在 140°F 的 AC1111 (15g/l) 中漂洗 2 分钟。由于强的未阻蚀性碱性清洗剂如 AC1111 会侵蚀并溶解铝，所以选择 AC1220 来清洗铝 3003。AC1220 在 5% (体积) 的浓度下于 130°F 下使用。所述基体用 γ -UPS/BTSE (分别为 2% 和 0.5%) 溶液处理，然后在 220°F 下固化 30 分钟。近年来红外光谱被认为是研究分子结构和组成的最强有力的工具之一。文献充分记载硅氧烷基团在 IR 光谱的约 1000cm^{-1} 处呈现特征吸收峰。因而，使用 Nicolet AVATAR-360 FTIR 来表征在碱性清洗之前和之后通过 APS/BTSE 沉积在金属表面上的膜。在收集 IR 光谱后，这些基体在上述清洗剂中洗涤。再次收集 IR 光谱。将相同处理和相同基体在清洗之前和之后得到的光谱进行对比。如在清洗后硅氧烷基团吸收峰消失，则表示除去了硅氧烷膜。

评价结果：

IR 光谱表明，碱性清洗剂不能除去在 CRS 和 HDG 上的那些硅氧烷膜，硅酸盐清洗剂也不能除去在铝上的硅氧烷膜。结果示于表 11 中。

表 11：在 IR 光谱中硅氧烷吸收峰的概貌

	铝		HDG		CRS	
	之前	之后	之前	之后	之前	之后
γ -UPS/BTSE	有	有	有	有	有	有