



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102985594 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 06

(21) 申请号 201180033850. 6

(22) 申请日 2011. 06. 08

(30) 优先权数据

61/352, 541 2010. 06. 08 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 01. 08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/039539 2011. 06. 08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/156438 EN 2011. 12. 15

(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 K·克拉默 L·K·萨莱

S·E·多兰 P·A·斯卡莱拉

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 于辉

(51) Int. Cl.

G23C 18/12(2006. 01)

(56) 对比文件

US 5028489 A, 1991. 07. 02,

US 5958578 A, 1999. 09. 28,

US 2003/0024432 A1, 2003. 02. 06,

CN 101007901 A, 2007. 08. 01,

CN 101184866 A, 2008. 05. 21,

CN 101184866 A, 2008. 05. 21,

审查员 张明宇

权利要求书2页 说明书15页

(54) 发明名称

抗腐蚀溶胶-凝胶涂料和组合物及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种涂料组合物以及一种涂覆金属基底以增加抗腐蚀性的方法。在至少一个实施方案中,所述涂料组合物包含酸、金属乙酸盐、有机硅烷以及水。

1. 用于涂覆金属构件的含水有机溶胶-凝胶组合物,所述组合物包含:
酸,其含量使得所述含水有机溶胶-凝胶组合物的 pH 为 2.5 至 5;
选自乙酸锆以及乙酸锆与乙酸镁的混合物的金属乙酸盐;
有机硅烷;以及
水。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中各组分以基于整体重量的如下重量%存在:

组分	重量%
酸	1.75 至 8
金属乙酸盐	1.5 至 8
有机硅烷	10 至 50
水	35 至 90
表面活性剂	0 至 1

3. 根据权利要求 2 所述的组合物,其中各组分以基于整体重量的如下重量%存在:

组分	重量%
酸	2 至 4
金属乙酸盐	1.75 至 4
有机硅烷	10 至 25
水	55 至 80
表面活性剂	0 至 1
溶剂	6 至 12

4. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述组合物可喷涂于金属基底,以在该基底上形成 0.6 至 2.5 微米厚的涂层。

5. 根据权利要求 2 所述的组合物,其中所述酸包括冰醋酸;所述有机硅烷包括缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷;并且所述金属乙酸盐包括乙酸镁。

6. 增加金属基底的抗腐蚀性的方法,所述方法包括:
提供前述权利要求中任一项的含水有机溶胶-凝胶组合物;
将所述含水有机溶胶-凝胶组合物涂覆于铝合金基底上;以及
使所述组合物干燥以于该基底上形成溶胶-凝胶涂层。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其中所述含水有机溶胶-凝胶组合物以包含以下组分

的二组分产品形式提供：

A) 包含所述酸以及所述金属乙酸盐的第一组分；和

B) 包含所述有机硅烷和任选存在的不会造成硅烷水解的组分的第二组分；

所述方法还包括诱导步骤，其中在涂覆之前将所述第一组分和第二组分混合从而形成混合物，使所述混合物有诱导时间，在该诱导时间期间所述有机硅烷开始水解，并将所述混合物再次混合。

8. 根据权利要求 6 所述的方法，其中所述基底包含铝，并且该基底上有金属氧化物涂层，其中以 0.6 至 2.5 微米的厚度在该金属氧化物涂层上涂覆所述溶胶 - 凝胶涂层以在该氧化物涂层上形成密封层，且涂覆所述含水有机溶胶 - 凝胶组合物的步骤包括将所述含水有机溶胶 - 凝胶组合物喷涂在该氧化物涂层上。

9. 根据权利要求 8 所述的方法，其中所述基底还包含铜。

10. 根据权利要求 8 所述的方法，其中所述金属氧化物涂层选自氧化锆、氧化钛及其混合物。

11. 根据权利要求 8 所述的方法，其中所述金属氧化物包括氧化钛。

12. 根据权利要求 9 所述的方法，其中所述金属氧化物涂层选自氧化锆、氧化钛及其混合物。

13. 根据权利要求 9 所述的方法，其中所述金属氧化物包括氧化钛。

14. 经按照权利要求 6 的方法涂覆的金属基底。

15. 经按照权利要求 8 的方法涂覆的金属基底。

16. 经按照权利要求 9 的方法涂覆的金属基底。

17. 经按照权利要求 10 的方法涂覆的金属基底。

18. 经按照权利要求 11 的方法涂覆的金属基底。

19. 经按照权利要求 12 的方法涂覆的金属基底。

20. 经按照权利要求 13 的方法涂覆的金属基底。

抗腐蚀溶胶－凝胶涂料和组合物及其制备方法

[0001] 发明背景

技术领域

[0002] 在至少一个实施方案中,本发明涉及一种能赋予抗腐蚀性能的溶胶－凝胶表面涂料。在其他实施方案中,本发明还涉及一种溶胶－凝胶涂料组合物、其制备方法以及这种溶胶－凝胶涂料组合物的使用方法。

背景技术

[0003] 溶胶－凝胶涂料已被用于铝或者其他金属(如铁或锌)作为基底的转化涂料(conversion coating)。溶胶－凝胶涂料的一个具体用途是用于航空航天工业。例如,溶胶－凝胶涂料已被用于航空航天工业特定的底层基底(比如铝和钛合金)和底漆(比如环氧底漆)之间的助粘剂。除了作为助粘剂,溶胶－凝胶涂料还能提供焙烘后良好的抗腐蚀性,特别是当为铝基底上的涂料时。

[0004] 典型的溶胶－凝胶焙烘体系处于 100℃ 至 250℃。然而,当溶胶－凝胶涂料用于航空器上时,典型的溶胶－凝胶涂料由于不便于将航空器基底暴露于必要的温度下以完成焙烘而不具有优势,因此并不特别合适。在高焙烘温度固化时具有良好抗腐蚀性能的同一种溶胶－凝胶涂料在环境条件比如室温(这是用于航空器外表面上的组合物固化的优选温度)下固化时并不趋向于表现良好。

[0005] 因此,提供一种在温度小于 100℃ 的温度固化时——优选在室温附近固化时——具有良好抗腐蚀性能的溶胶－凝胶涂料是有利的。此外,这种涂料在升高的固化温度下具有良好的抗腐蚀性能也是想要的。

发明内容

[0006] 已发现,某些包含酸、金属乙酸盐和有机硅烷的含水溶胶－凝胶组合物提供当在小于 100℃ 的温度(比如室温)固化时可具有有利的抗腐蚀性能的溶胶－凝胶涂料。

[0007] 在至少一个实施方案中,本发明的溶胶－凝胶组合物包含酸、金属乙酸盐、有机硅烷、水和任选存在的表面活性剂。在该实施方案中,所述溶胶－凝胶组合物包含 1.75-8.0 重量%酸、1.5-8.0 重量%金属乙酸盐、10-50 重量%有机硅烷、35-90 重量%水、以及 0-1 重量%表面活性剂。在另一个实施方案中,所述溶胶－凝胶组合物包含 2-4.0 重量%酸、1.75-4.0 重量%金属乙酸盐、10-25 重量%有机硅烷、65-88 重量%水、以及 0-0.25 重量%表面活性剂。除非做出相反说明,本文中上述和其他地方出现的重量%都是基于有效成分。

[0008] 在一个优选实施方案中,本发明的溶胶－凝胶组合物包含冰醋酸、金属乙酸盐、缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、水以及任选存在的表面活性剂。在该实施方案中,所述金属乙酸盐可以为乙酸钙、乙酸镁、或其混合物。在该实施方案中,所述溶胶－凝胶组合物包含 1.75-8.0 重量%冰醋酸、1.5-8.0 重量%金属乙酸盐、10-50 重量%环氧硅烷比如缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、35-90 重量%水、以及 0-1 重量%表面活性剂。在另一个实施方案

中,所述溶胶-凝胶组合物包含 2-4.0 重量 % 冰醋酸、1.75-4.0 重量 % 金属乙酸盐、10-25 重量 % 的环氧硅烷、65-88 重量 % 水、以及 0-0.25 重量 % 表面活性剂。

[0009] 依照本发明各实施方案的用于涂覆金属基底(比如铝及其合金)的含水组合物包含以下组分,优选基本由以下组分组成,更优选由以下组分组成:

[0010]

组分	重量 %
酸	1.75 至 8.0
金属乙酸盐(固体)	1.5 至 8.0
有机硅烷	10 至 50.0
水	35 至 90
表面活性剂	0 至 1

[0011] 依照本发明各其它实施方案的用于涂覆金属基底的含水组合物包含以下组分,优选基本由以下组分组成,更优选由以下组分组成:

[0012]

组分	重量 %
酸	2.0 至 4.0
金属乙酸盐(固体)	1.75 至 4.0
有机硅烷	10 至 25.0
水	65 至 88
表面活性剂	0 至 0.25

[0013] 依照本发明各实施方案的用于涂覆金属基底(比如铝及其合金)的含水组合物包含以下组分,优选基本由以下组分组成,更优选由以下组分组成:

[0014]

组分	重量 %
冰醋酸	1.75 至 8.0
乙酸铅(固体)	1.5 至 8.0
缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	10 至 50.0
水	35 至 90

表面活性剂	0 至 1
-------	-------

[0015] 依照本发明各其它实施方案的用于涂覆金属基底的含水组合物包含以下组分, 优选基本由以下组分组成, 更优选由以下组分组成:

[0016]

组分	重量 %
冰醋酸	2.0 至 4.0
乙酸铅 (固体)	1.75 至 4.0

[0017]

缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	10 至 25.0
水	65 至 88
表面活性剂	0 至 0.25

[0018] 依照本发明各实施方案的用于涂覆金属基底 (比如铝及其合金) 的含水组合物包含以下组分, 优选基本由以下组分组成, 更优选由以下组分组成:

[0019]

组分	重量 %
冰醋酸	1.75 至 8.0
乙酸镁 (固体)	1.5 至 8.0
缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	10 至 50.0
水	35 至 90
表面活性剂	0 至 1

[0020] 依照本发明各其它实施方案的用于涂覆金属基底的含水组合物包含以下组分, 优选基本由以下组分组成, 更优选由以下组分组成:

[0021]

组分	重量 %
冰醋酸	2.0 至 4.0
乙酸镁 (固体)	1.75 至 4.0
缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	10 至 25.0
水	65 至 88

表面活性剂	0 至 0.25
-------	----------

[0022] 依照另一实施方案,所述涂料组合物可任选包含溶剂,特别是能增加组合物流动性和润湿性的溶剂。在该实施方案中,所述含水组合物包含以下组分,优选基本由以下组分组成,更优选由以下组分组成:

[0023]

组分	重量 %
酸	1.5 至 8.0
金属乙酸盐 (固体)	1.5 至 8.0
有机硅烷	10 至 50.0
水	35 至 88
表面活性剂	0 至 0.25
溶剂	3 至 25.0

[0024] 依照本发明各实施方案的用于涂覆金属基底 (比如铝及其合金) 的含水组合物包含以下组分,优选基本由以下组分组成,更优选由以下组分组成:

[0025]

组分	重量 %
酸	2.0 至 4.0
金属乙酸盐 (固体)	1.75 至 4.0
有机硅烷	10 至 25.0
水	55 至 88
表面活性剂	0 至 1
溶剂	6.0 至 12.0

[0026] 所述涂料组合物可以任意合适方式施用于任意合适的表面 (比如金属和复合材料) 上。在至少一个实施方案中,将涂覆组合物喷涂于铝基底之上。通常,所述涂料组合物通过以下方式制备:将水与酸、金属乙酸盐、溶剂和任选存在的表面活性剂混合,并然后在使用前 15 至 60 分钟内,加入硅烷使其开始水解。将所述涂料组合物在室温下风干。可以采用任意适合的涂覆厚度,但是发现涂覆厚度在 0.6 至 2.5 微米时表现特别良好。

[0027] 本发明的各实施方案包括直接用于涂覆金属的工作组合物以及浓缩物,其中所述工作组合物可以由所述浓缩物通过用水稀释和 / 或与其他化学上不同的浓缩物混合而制备。本发明的各实施方案还包括用本发明的组合物处理金属的方法,并且所述方法可包括

本身常规的附加步骤,比如冲洗、转化涂覆,和 / 或将包含有机粘合剂的保护性涂料涂覆于经依照本发明较窄的实施方案处理的金属表面上的涂抹或某些类似的外涂覆步骤。按照本发明方法所得制品,包括经按照本发明方法处理的表面在内,也都在本发明范围之内。

具体实施方式

[0028] 将详细提及本发明优选的组合物、实施方案和方法,其构成了发明人所知的实践本发明的最佳实施方式。然而,应当理解,所公开的实施方案仅为本发明的示例,本发明可以通过多种替代的方式实施。因此,本文中所公开的具体细节不应解释为限制性的,而仅为任何所附权利要求的代表性依据和 / 或教导本领域技术人员以各种方式实施本发明的代表性依据。

[0029] 除了在实施例,除非另有其他明确表述,本说明书中表示材料数量或反应条件和 / 或使用条件的所有数量值在描述本发明的最宽范围时都应理解为用措辞“约”修饰。除非另有其他明确描述,本文中提及的所有重量 % 均被理解为基于整体的 % (based on percent solids)。通常优选在所述数值范围内实施。另外,除非有相反明确表述,“份”以及比率都是以重量计;一组或一类材料被描述为适合或优选用于本发明相关的给定目的,这暗示该组或该类的任意两个或更多个成员的混合物同样适用或优选;化学术语形式的成分描述是指在添加到本说明书规定的任意混合物时的成分,且不必排除一旦混合后该混合物的各成分之间的化学相互作用。离子形式材料的说明暗示存在足以实现整个组合物的电中性的抗衡离子,因此隐含指定的任意抗衡离子优选尽可能选自以离子形式明确规定的其它成分;否则除了避免对本发明目的起不利作用的抗衡离子外,可以自由选择这类抗衡离子。术语“摩尔”意指“克 / 摩尔”,本文中的“摩尔”及其变型可应用于具有限定原子数目和限定原子类型的离子物种或任何其他化学物种以及具有清楚定义的常规分子的化学物质。首字母缩略词或者其他简写的第一次定义适用于同一缩写的全部在后使用,并且适应性地适用于最初限定的缩写的正常语法变型体。并且,除非有相反明确表述,对性质的测量通过使用在前或在后提及的对同一性质的相同技术手段测定。

[0030] 在至少一个实施方案中,本发明的溶胶-凝胶组合物包含酸、金属乙酸盐、有机硅烷、水和任选存在的表面活性剂。在该实施方案中,所述溶胶-凝胶组合物包含至少(按优选程度递增的顺序)1.75、1.8、1.9、2.0、2.1、2.25、2.5、2.75、3.0 或 3.5 重量 % 并且不多于(按优选程度递增的顺序)大约 8.0、7.5、7.0、6.5、6.0、5.5、5.0、4.5 或者 4.0 重量 % 的酸;至少(按优选程度递增的顺序)1.5、1.6、1.7、1.75、1.8、1.9、2.0、2.1、2.25、2.5、2.75、3.0 或者 3.5 重量 % 并且不多于(按优选程度递增的顺序)大约 8.0、7.5、7.0、6.5、6.0、5.5、5.0、4.5 或 4.0 重量 % 金属乙酸盐;至少(按优选程度递增的顺序)10、12、14、16、18、20、22、23、24 或 25 重量 % 并且不多于(按优选程度递增的顺序)50、45、40、35、30、29、28、27 或 26 重量 % 有机硅烷;至少(按优选程度递增的顺序)35、40、45、50、55、60 或 65 重量 % 并且不多于(按优选程度递增的顺序)90、85、80、75、70、68 或 66 重量 % 的水;以及 0 至 1 重量 % 的表面活性剂。通常当使用任选存在的表面活性剂时,其以至少(按优选程度递增的顺序)0.001、0.01、0.1、0.2 或 0.25 重量 % 并且不多于(按优选程度递增的顺序)1、0.75、0.50 或 0.30 重量 % 的量存在。在一个实施方案中,所述溶胶-凝胶组合物包含 2-4.0 重量 % 酸、1.75-4.0 重量 % 金属乙酸盐、10-25 重量 % 有机硅烷、65-88 重量 % 水、以及 0-0.25 重量 % 表面活性

剂。

[0031] 在至少一个实施方案中,本发明组合物的 pH 值为 2.5-5,在其他实施方案中为 3-4,并且在另外一些其他实施方案中为 3.2-3.5。

[0032] 可以使用任意适合的酸。在至少一个实施方案中,优选冰醋酸。在其他实施方案中,氟锆酸、盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、及其混合物都可以与冰醋酸混合使用或替代冰醋酸使用。

[0033] 可以使用任意适合的金属乙酸盐。在至少一个实施方案中,发现氧化值等于或大于 2 的金属乙酸盐是特别合适的。在一个特别优选实施方案中,所述金属乙酸盐是乙酸锆或乙酸镁,然而应当理解其他金属的乙酸盐,比如钴、铬、锰和锂的乙酸盐,都可以被使用。

[0034] 可以使用任意适合的有机硅烷。在至少某些实施方案中,发现在室温下可水解的有机硅烷是特别合适的。在至少一个实施方案中,所述有机硅烷是环氧硅烷或氨基硅烷(amine silane)。

[0035] 可使用任何合适的环氧硅烷,某些合适的环氧硅烷的例子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甲氧基硅烷、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、及其类似物。

[0036] 可以使用任意合适的氨基硅烷。合适氨基硅烷的例子包括但不限于 3- 氨基丙基三甲氧基硅烷和 3- 氨基丙基三乙氧基硅烷。

[0037] 应该理解其他常规的溶胶 - 凝胶组分,比如本领域已知的溶剂、抗腐蚀剂、消泡剂、UV 稳定剂、填充剂、增塑剂和颜料,也可包含在该组合物中。

[0038] 尽管可使用任意合适溶剂,但发现在至少某些实施方案中乙二醇单丁醚是特别适合的溶剂。其他合适的溶剂包括在含水涂料技术中具有特定应用的那些溶剂。其他合适溶剂的例子包括但不限于:醇类,比如甲醇和乙醇;二醇类,比如二丙二醇;和其他二醇醚,比如丙二醇单丁醚和二丙二醇单丁醚。

[0039] 在一个优选实施方案中,本发明的溶胶 - 凝胶组合物包含冰醋酸、金属乙酸盐、缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、水和任选存在的表面活性剂。在该实施方案中,所述金属乙酸盐为乙酸锆、乙酸镁、或其混合物。在该实施方案中,所述溶胶 - 凝胶组合物包含 1.75-8.0 重量%冰醋酸、1.5-8.0 重量%金属乙酸盐、10-50 重量%环氧硅烷(比如缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷)、35-90 重量%水、以及 0-1 重量%表面活性剂。在另一实施方案中,所述溶胶 - 凝胶组合物包含 2-4.0 重量%冰醋酸、1.75-4.0 重量%金属乙酸盐、10-25 重量%环氧硅烷、65-88 重量%水、以及 0-0.25 重量%表面活性剂。

[0040] 依照本发明各实施方案的用于涂覆金属基底(比如铝及其合金)的含水组合物包含以下组分,优选基本由以下组分组成,更优选由以下组分组成:

[0041]

组分	重量 %
酸	1.75 至 8.0
金属乙酸盐（固体）	1.5 至 8.0
有机硅烷	10 至 50.0
水	35 至 90
表面活性剂	0 至 1

[0042] 依照本发明各其它实施方案的用于涂覆金属基底的含水组合物包含以下组分,优选基本由以下组分组成,更优选由以下组分组成:

[0043]

组分	重量 %
酸	2.0 至 4.0
金属乙酸盐（固体）	1.75 至 4.0
有机硅烷	10 至 25.0
水	65 至 88

[0044]

表面活性剂	0 至 0.25
-------	----------

[0045] 依照本发明各实施方案的用于涂覆金属基底(比如铝及其合金)的含水组合物包含以下组分,优选基本由以下组分组成,更优选由以下组分组成:

[0046]

组分	重量 %
冰醋酸	1.75 至 8.0
乙酸锆（固体）	1.5 至 8.0
缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	10 至 50.0
水	35 至 90
表面活性剂	0 至 1

[0047] 依照本发明各其它实施方案的用于涂覆金属基底的含水组合物包含以下组分,优选基本由以下组分组成,更优选由以下组分组成:

[0048]

组分	重量 %
冰乙酸	2.0 至 4.0
乙酸锆（固体）	1.75 至 4.0
缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	10 至 25.0
水	65 至 88
表面活性剂	0 至 0.25

[0049] 依照本发明各实施方案的用于涂覆金属基底(比如铝及其合金)的含水组合物包含以下组分,优选基本由以下组分组成,更优选由以下组分组成:

[0050]

组分	重量 %
冰醋酸	1.75 至 8.0
乙酸镁（固体）	1.5 至 8.0
缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	10 至 50.0
水	35 至 90
表面活性剂	0 至 1

[0051] 依照本发明各其它实施方案的用于涂覆金属基底的含水组合物包含以下组分,优选基本由以下组分组成,更优选由以下组分组成:

[0052]

组分	重量 %
冰醋酸	2.0 至 4.0
乙酸镁（固体）	1.75 至 4.0
缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	10 至 25.0
水	65 至 88
表面活性剂	0 至 0.25

[0053] 依照另一实施方案,所述涂料组合物可任选含有溶剂,特别是能增加该组合物流动性和润湿性的溶剂。在该实施方案中,所述含水组合物包含以下组分,优选基本由以下组分组成,更优选由以下组分组成:

[0054]

组分	重量 %
酸	1.5 至 8.0
金属乙酸盐（固体）	1.5 至 8.0
有机硅烷	10 至 50.0
水	35 至 88
表面活性剂	0 至 0.25
溶剂	0 至 40

[0055] 依照本发明的再一实施方案,所述涂料组合物可任选含有溶剂,特别是能增加该组合物流动性和润湿性的溶剂。在该实施方案中,所述含水组合物包含以下组分,优选基本由以下组分组成,更优选由以下组分组成:

[0056]

组分	重量 %
酸	2.0 至 4.0
金属乙酸盐（固体）	1.75 至 4.0
有机硅烷	10 至 25.0
水	55 至 88
表面活性剂	0 至 0.25
溶剂	5 至 15

[0057] 依照本发明的各实施方案的用于涂覆金属基底(比如铝及其合金)的含水组合物包含以下组分,优选基本由以下组分组成,更优选由以下组分组成:

[0058]

组分	重量 %
冰醋酸	2.0 至 4.0
乙酸镁（固体）	1.75 至 4.0
缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	10 至 25.0
水	55 至 88

表面活性剂	0 至 1
溶剂	6.0 至 12.0

[0059] 所述涂料组合物可以以任意适合的方式涂覆于任意适合的金属表面上。在至少一个实施方案中,将所述涂料组合物喷涂于铝基底上。在另一实施方案中,将所述涂料组合物喷涂于位于金属基底上的抗腐蚀涂层上。在该实施方案中,发现所述涂料组合物作为用于铝合金基底上的金属氧化物抗腐蚀涂层的密封剂特别有效。在该实施方案中,尽管可使用任意合适的金属氧化物,但优选 Ti、Zr、Si、Al、Ge 和 B 的金属氧化物,更优选 Ti、Zr、Al 和 Si 的金属氧化物,最优选 Ti 和 Zr 的金属氧化物。发现使用所述涂料组合物作为经氧化物(抗腐蚀)涂覆的合金的密封剂在提高底层基底的抗腐蚀性时特别有效,特别是含铜的铝合金的基底,比如 AA2024-T3。

[0060] 可以采用任意合适方式制备所述涂料组合物。在一个实施方案中,所述涂料组合物通常可通过以下方式制备:将水和酸、金属乙酸盐和任选存在的表面活性剂混合,然后在使用前 15-60 分钟之内,加入硅烷以使其开始水解。将所述涂料组合物在室温下风干。可以采用任意合适的涂覆厚度,但是发现涂覆厚度在 0.6 至 2.5 微米时表现特别良好。

[0061] 在一个特定实施方案中,所述溶胶-凝胶组合物以二组分(2K)产品形式提供。第一组分(组分 A)包括配制物中的大部分,包含酸以及金属乙酸盐。第二组分(组分 B)包含硅烷和任选存在的不会对组分 B 的稳定性造成不利影响的任何组分,比如不会造成硅烷水解的那些组分。在施用之前使两组分处于分离状态。一经混合所述硅烷开始水解,并将该混合物施用于基底。

[0062] 在一个实施方案中,一般性配制物以克为单位的重量计为:

[0063]	组分 A	去离子水	84.2
		冰醋酸	3.25
		表面活性剂	0.05
		乙酸锆(此处可以使用各种金属乙酸盐,比如 Zr 或 Mg 的乙酸盐。)	12.5

[0064]

组分 B	缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	20
------	----------------	----

[0065] 以下是制备组分 A 的示例性方法:

[0066] 1. 将水加入干净容器中并开始搅拌

[0067] 2. 加入冰醋酸并混合 5 分钟

[0068] 3. 加入表面活性剂并混合 5 分钟

[0069] 4. 加入乙酸锆并混合 15 分钟

[0070] 在该产品中添加的顺序并非关键性的。然而,在一个实施方案中,优选将酸加入水

中而不是将水加入酸中。

[0071] 在乙酸镁的情况下,应将其加入水中,这样乙酸镁才会溶解(其为固体原料)。

[0072] 可将组分 B 加入组分 A 中并混合。一旦将产品混合,应有 30 分钟的诱导时间,再次混合后使用。

[0073] 以下为归一化为 100g 总配制物重量或金属部分的溶胶-凝胶配制物的特别优选实施方案。

[0074]

基于锆的		
组分 A	重量(克)	重量%
去离子水	84.2	70.17
冰醋酸	3.25	2.71
表面活性剂	0.05	0.04
乙酸锆(约 25%的固体溶于水形成的溶液)	12.5	10.42
组分 B		
缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	20	16.67
合计	120	100

[0075]

基于镁的		
组分 A		
去离子水	94.47	78.73
冰醋酸	3.25	2.71
表面活性剂	0.05	0.04
乙酸镁	2.23	1.86
组分 B		
缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	20	16.67

合计	120	100
----	-----	-----

[0076] 在至少一个其他实施方案中,合适的组合物包含:

[0077]

组分	重量 %
去离子水	37.26-84.91
冰醋酸	1.91-7.98
表面活性剂	0.00-0.04
金属乙酸盐(固体)	1.84-7.68
缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	11.29-47.05

[0078] 本发明的实施可通过考虑以下非限制性的工作实施例而得以进一步解释说明。

[0079] 实施例

[0080] 实施例 1

[0081] 一个溶胶-凝胶的样品由以下量的以下组分制得:

	组分	重量(克)
	去离子水	152.564
	乙酸铅氢氧化物溶液(25%溶液)	37.59
[0082]	冰醋酸	9.75
	表面活性剂	0.096
	组分 1 总量	200.000
	缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷- 组分 2	57.54
[0083]	合计	257.54

[0084] 通过以下方式制得板(panel):使用 Turco6849 (20% 浓度,在 130° F 下进行 10 分钟)清洁 AA2024-T3 板,并使用 Deoxalume2310 (15% 浓度,在室温下进行 5 分钟)进行脱氧。为保持“诱导时间”一致,以及使硅烷开始水解,在使用前大约 30 分钟制备样品。30 分钟后,使用喷涂瓶将涂料施用在所述板上,并且在环境条件下(约 73° F)风干 7 天。

[0085] 7 天之后,将样品经过 168 小时 ASTM B117 盐雾试验并且评价总的腐蚀百分比。结

果表明样品具有良好的防腐蚀保护性能。

[0086] 实施例 2

[0087] 对大约每总计 220 克溶胶-凝胶含有介于 2.5g 到 10g 之间的不同的乙酸镁含量的溶胶-凝胶进行如下测试：

	组分	(重量以克为单位)			
		A	B	C	D
[0088]	去离子水	168.4	168.4	168.4	168.4
	乙酸镁(固体)	2.5	4	5	6
	冰醋酸	6.5	6.5	6.5	6.5
	10%表面活性剂	1	1	1	1
	缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	38.36	38.36	38.36	38.36

[0089] 下表为前一表的各组分的重量 %：

[0090]

组分	重量%			
	A	B	C	D
去离子水	77.69	77.16	76.80	76.46
乙酸镁(固体)	1.15	1.83	2.28	2.72
冰醋酸	3.00	2.98	2.96	2.95

[0091]

10% 表面活性剂	0.46	0.46	0.46	0.45
缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	17.70	17.58	17.49	17.42
合计	100.00	100.00	100.00	100.00

[0092] 以下结果显示样品在风干和焙烘时抗腐蚀性能均表现良好：

[0093]		风干, 72 小时 SS 结果		230F, 30 分钟, 168 小时 SS 结果	
	样品	板 1	板 2	板 1	板 2
	A	75 个 斑 点 (pit)	75 个斑点	10 个斑点	10 个斑点
	B	75 个斑点	75 个斑点	25 个斑点	15 个斑点
	C	100 个斑点	100 个斑点	25 个斑点	25 个斑点
	D	200 个斑点	200 个斑点	100 个斑点	100 个斑点

[0094] 实施例 3

[0095] 金属氧化物涂料(比如氧化钛和氧化锆)是大部分铝合金上良好的抗腐蚀涂料。然而,对于 AA2024-T3,由于其具有高的铜含量而使之更具有挑战性。如以下实施例所示,发现使用溶胶-凝胶产品密封的经金属氧化物涂覆的 AA2024-T3 基底在全部过程中超过了 AA2024-T3 施用过程中的抗腐蚀需求。使用溶胶-凝胶进行密封的技术提供了相对于其他类型的密封技术的显著进步。

[0096] 经金属氧化物涂覆的板在 AA2024-T3 板(8 英寸 × 3 英寸)上制造。将该板用 4 种主要区别为不同浓度的溶胶-凝胶配制物变型涂覆。

[0097] 配制物变型示于下表:

[0098]		重量(克)			
	组分	A- 对照组	B- 2 倍	C- 5 倍	D- 15 倍
	冰醋酸	0.65	1.3	3.25	9.75
[0099]	去离子水	196.748	193.592	184.124	152.564
	表面活性剂	0.096	0.096	0.096	0.096
	乙酸锆氢氧化物溶液	2.506	5.012	12.53	37.59
	总计 - 组分 1	200	200	200	200
	总计 - 组分 2	3.836	7.672	19.18	57.54

[0100] 将上述每种涂料施用于位于 AA2024-T3 上的金属氧化物之上。之后将其中一些样品风干并在 100°C 下的烘箱中固化 30 分钟(焙烘),且将其中一些样品在施用溶胶-凝胶后直接置于烘箱中(焙烘)。所得板如下标记:

[0101] A - 将组合物 A 施用于金属氧化物之上并且竖立风干后焙烘;

[0102] B - 将组合物 B 施用于金属氧化物之上并且竖立风干后焙烘;

[0103] C - 将组合物 C 施用于金属氧化物之上并且竖立风干后焙烘;

[0104] D - 将组合物 D 施用于金属氧化物之上并且竖立风干后焙烘;

[0105] E - 不施用溶胶-凝胶涂料。此为在 AA2024-T3 之上的金属氧化物板对照组;

- [0106] F - 将组合物 D 施用于金属氧化物之上并且平放风干后焙烘；
- [0107] G - 将组合物 A 施用于金属氧化物之上并且直接置于立式烘箱中进行焙烘；
- [0108] H - 将组合物 B 施用于金属氧化物之上并且直接置于立式烘箱中进行焙烘；
- [0109] I - 将组合物 C 施用于金属氧化物之上并且直接置于立式烘箱中进行焙烘；
- [0110] J - 将组合物 D 施用于金属氧化物之上并且直接置于立式烘箱中进行焙烘。
- [0111] 施用溶胶 - 凝胶之后,按照 ASTM B117,将板于盐雾室中经受 500 小时。不以腐蚀斑点评价板,这是因为金属氧化物涂层表面的斑点通常不像铝氧化物涂层时那么明显。记录腐蚀(或脱色)结果,并且进行腐蚀程度的定性评价。结果如下所示:
- [0112] A - 整个板普遍被腐蚀,没有局限于一个区域;
- [0113] B - 腐蚀主要在板的底部,或者在由于竖直悬挂时涂料流动的原因而造成的板上溶胶 - 凝胶涂层稍薄的区域;
- [0114] C - 板完全没有被腐蚀;
- [0115] D - 板完全没有被腐蚀;
- [0116] E - 整个板被腐蚀;
- [0117] F - 板完全没有被腐蚀;
- [0118] G - 整个板普遍被腐蚀,没有局限于一个区域;
- [0119] H - 腐蚀主要在板的底部,或者在由于竖直悬挂时涂料流动的原因而造成的板上溶胶 - 凝胶涂层稍薄的区域;
- [0120] I - 板完全没有被腐蚀;以及
- [0121] J - 板完全没有被腐蚀。
- [0122] 不论板是竖立或平放风干,也不论是风干还是施用溶胶 - 凝胶后直接进入烘焙,溶胶 - 凝胶样品 C 和 D 表现出提供经金属氧化物涂覆的 AA2024-T3 板之上良好的密封性能。
- [0123] 所述经溶胶 - 凝胶涂覆的板提供了能经受盐雾至少 500 小时的抗腐蚀保护。这超过了不施用溶胶 - 凝胶、仅使用金属氧化物密封的同一基底的盐雾性能。
- [0124] 尽管对本发明实施方案进行了解释和描述,但并不意味这些实施方案解释和描述了本发明全部可能的形式。更确切地说,本说明书中使用的词语是描述性的而非限制性的,并且应当理解可在没有脱离本发明的精神和范围的情况下做出各种变化。