



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114717543 A

(43) 申请公布日 2022.07.08

(21) 申请号 202210239853.5

(22) 申请日 2022.03.12

(71) 申请人 浙江五源科技股份有限公司
地址 314599 浙江省嘉兴市桐乡市经济开发
区光明路868号

(72) 发明人 陆国建 李翀 朱小辉 李颖

(74) 专利代理机构 嘉兴启帆专利代理事务所
(普通合伙) 33253

专利代理师 金亚丁

(51) Int. Cl.

G23C 22/05 (2006.01)

G23C 22/83 (2006.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

增加钢铁无磷转化处理后的涂层耐盐雾性能的组合
物制备方法

(57) 摘要

本发明公开了增加钢铁无磷转化处理后的涂层耐盐雾性能的组合物制备方法,包括下述步骤:下述组分皆为质量份S1改性栲胶的制备;S2增加钢铁无磷转化处理后的涂层耐盐雾性能的组合物的制备,该组合物包括下述质量份的组分:S1中的栲胶改性物20~40份、多羟基分散液2~5份、烷基硅烷偶联剂3~8份、有机金属酯类偶联剂3~8份、醇醚助溶剂5~15份,其中组合物总质量份为100份,余量为去离子水。本发明的增加钢铁无磷转化处理后的涂层耐盐雾性能的组合物制备方法与现有技术的相比,具备下述有益效果:钢铁无磷转化处理后的涂层盐雾性能明显提升,处理液既能除锈同时能成膜,不含磷、铬等有害物质,处理液化学组成稳定,处理质量可靠。

1. 增加钢铁无磷转化处理后的涂层耐盐雾性能的组合物的制备方法, 其特征在于, 包括下述步骤: 下述组分皆为质量份

S1改性栲胶的制备

将30质量份的缩合类栲胶溶于50~65质量份去离子水中, 过滤除去不溶物后, 升温到50~90℃左右, 加入2.4~5.0质量份的有机胺, 缓慢加入3.0~6.0质量份的甲醛溶液, 保持温度反应1.5~3小时后, 补充水至100质量份;

S2增加钢铁无磷转化处理后的涂层耐盐雾性能的组合物的制备

该组合物包括下述质量份的组分: S1栲胶改性物20~40份、多羟基分散液2~5份、烷基硅烷偶联剂3~8份、有机金属酯类偶联剂3~8份、醇醚助溶剂5~15份, 其中组合物总质量份为100份, 余量为去离子水。

2. 根据权利要求1所述的增加钢铁无磷转化处理后的涂层耐盐雾性能的组合物的制备方法, 其特征在于, S1中的有机胺为三乙醇胺、二甲胺、羟乙基乙二胺、丙烯酰胺、葡甲胺中的任意一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的增加钢铁无磷转化处理后的涂层耐盐雾性能的组合物的制备方法, 其特征在于, 所述缩合类栲胶为坚木栲胶、杨梅栲胶、余柑栲胶、马占相思栲胶中的任意一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的增加钢铁无磷转化处理后的涂层耐盐雾性能的组合物的制备方法, 其特征在于, 多羟基分散液为纳米二氧化硅水分散液。

5. 根据权利要求1所述的增加钢铁无磷转化处理后的涂层耐盐雾性能的组合物的制备方法, 其特征在于, 烷基硅烷偶联剂为烷基烷氧基硅烷 $R_m-Si-(OR')_n$, 其中R为碳数不大于4的直链饱和烷基, OR' 为乙氧基或甲氧基, 例如: 二甲基二乙氧基硅烷、二乙氧基二甲基硅烷、丙基三甲氧基硅烷等。

6. 根据权利要求1所述的增加钢铁无磷转化处理后的涂层耐盐雾性能的组合物的制备方法, 其特征在于, 有机金属酯类偶联剂为二(三乙醇胺)钛酸二异丙酯。

7. 根据权利要求1所述的增加钢铁无磷转化处理后的涂层耐盐雾性能的组合物的制备方法, 其特征在于, 醇醚助溶剂为乙二醇和丙二醇的低碳醇醚, 如二丙二醇丁醚、二丙二醇甲醚、乙二醇丁醚、二乙二醇甲醚中。

增加钢铁无磷转化处理后的涂层耐盐雾性能的组合物制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及表面处理技术领域,具体涉及增加钢铁无磷转化处理后的涂层耐盐雾性能的组合物制备方法。

背景技术

[0002] 长期以来,磷化工艺一直是钢铁涂装领域首选的前处理工艺,在汽车、家电、建筑、办公用品等方面有着广泛的应用。

[0003] 磷化膜与油漆、粉末涂料、电泳涂料等涂料配套形成涂层后,可以有效达到耐腐蚀的要求,一般以中性盐雾试验的结果来评价复合涂层的耐蚀性。例如,磷化膜与环氧-聚酯粉末涂料形成的复合涂层,划痕后经500小时中性盐雾试验后划痕处单边扩蚀小于2mm。但由于磷化工艺含有磷和重金属,对环境和人类身体健康存有危害。因此,近年来,对传统型高污染的前处理工艺的限制越来越多。目前,替代磷化工艺最成熟的无磷前处理技术为钝化/硅烷工艺,其在涂装性能上基本可以同磷化相当。但是,相较磷化其也存在明显的缺点,由于无磷转化膜的膜厚非常薄($20\text{mg}/\text{m}^2 \sim 200\text{mg}/\text{m}^2$),膜层的耐蚀性相对较差,与油漆、粉末涂料、电泳涂料等配合形成的涂层后,其耐中性盐雾性难以达到要求,因此无磷转化工艺在应用推广过程中收到了限制。

[0004] 现有技术中,存在下述技术问题:1、无磷转化膜的膜厚非常薄($20\text{mg}/\text{m}^2 \sim 200\text{mg}/\text{m}^2$),膜层的耐蚀性相对较差;2、相对薄的膜层,使得与油漆、粉末涂料、电泳涂料等配合形成的涂层后,其耐中性盐雾性难以达到要求。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种增加钢铁无磷转化处理后的涂层耐盐雾性能的组合物制备方法,不仅转化膜耐腐蚀性能佳,而且进一步的减少了废水的处理,无磷无铬环境友好。

[0006] 为实现上述目的,本发明是通过下列技术方案实现的:

[0007] 增加钢铁无磷转化处理后的涂层耐盐雾性能的组合物制备方法,包括下述步骤:
下述组分皆为质量份

[0008] S1改性栲胶的制备

[0009] 将30质量份的缩合类栲胶溶于50~65质量份去离子水中,过滤除去不溶物后,升温到50~90℃左右,加入2.4~5.0质量份的有机胺,缓慢加入3.0~6.0质量份的甲醛溶液,保持温度反应1.5~3小时后,补充水至100质量份;

[0010] S2增加钢铁无磷转化处理后的涂层耐盐雾性能的组合物制备

[0011] 该组合物包括下述质量份的组分:S1栲胶改性物20~40份、多羟基分散液2~5份、烷基硅烷偶联剂3~8份、有机金属酯类偶联剂3~8份、醇醚助溶剂5~15份,其中组合物总质量份为100份,余量为去离子水。

[0012] 作为本方案的进一步改进, S1中的有机胺为三乙醇胺、二甲胺、羟乙基乙二胺、丙烯酰胺、葡甲胺中的任意一种或多种。

[0013] 作为本方案的进一步改进, 所述缩合类栲胶为坚木栲胶、杨梅栲胶、余柑栲胶、马占相思栲胶中的任意一种或多种。

[0014] 作为本方案的进一步改进, 多羟基分散液为纳米二氧化硅水分散液。

[0015] 作为本方案的进一步改进, 烷基硅烷偶联剂为烷基烷氧基硅烷 $R_m-Si-(OR')_n$, 其中R为碳数不大于4的直链饱和烷基, OR' 为乙氧基或甲氧基, 例如: 二甲基二乙氧基硅烷、二乙氧基二甲基硅烷、丙基三甲氧基硅烷等

[0016] 作为本方案的进一步改进, 有机金属酯类偶联剂为二(三乙醇胺)钛酸二异丙酯。

[0017] 作为本方案的进一步改进, 醇醚助溶剂为乙二醇和丙二醇的低碳醇醚, 如二丙二醇丁醚、二丙二醇甲醚、乙二醇丁醚、二乙二醇甲醚中。

[0018] 本发明的一种增加钢铁无磷转化处理后的涂层耐盐雾性能的组合物制备方法, 具备下述有益效果:

[0019] 1) 通过本发明的组合物结合处理工艺处理, 可以明显增强钢铁无磷转化后涂层的耐盐雾性能, 具体处理方式可以为按照一定比例添加到无磷转化处理液中辅助处理成膜, 或者钢铁经无磷转化处理后再经该组合物的水溶液处理;

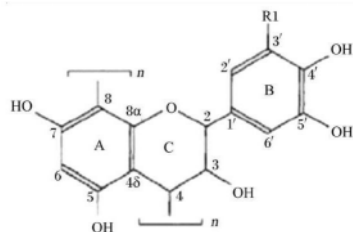
[0020] 2) 附着力的优劣对涂装金属耐蚀性有很大的关联, 提高在盐雾环境下的涂膜附着力, 或者减轻在盐雾环境下附着力的衰减速度, 对提高无磷转化处理后复合涂层的耐盐雾性有很大意义。本发明的组合物处理处理增效后的无磷转化膜, 经本组合物作用后, 不仅可以提高钢铁无磷转化膜与涂层之间的附着力, 而且涂层耐盐雾性能也可以提高;

[0021] 3) 盐雾试验时, 盐雾于工件表面可形成盐水渗透涂层到达金属/涂层界面, 会产生去粘效果, 在金属/涂层界面扩散, 与钢铁反应产生锈蚀。经本组合物作用后, 短链烷基硅烷中的亲油性烷基在复合膜层中掺杂, 可以增加金属界面无磷转化薄膜的亲油疏水性; 再者, 盐雾试验时可以减少盐水进入金属/涂层界面的量, 盐水溶液进入金属/涂层界面后, 降低渗透通过薄膜到达金属表面的速度;

[0022] 4) 由于钢铁表面存在金相组织缺陷, 不能形成完整的无磷转化膜层, 金属与涂层之间存在非粘合区, 无磷转化膜为非晶态膜层, 经常还会有裂隙等缺陷, 添加或使用本组合物后可形成不水解的高分子量聚合物膜层, 有助于减少无磷转化膜的缺陷、金属与涂层的非粘合区, 有利于阻止盐水溶液进一步扩散至金属界面而腐蚀金属, 该组合物难水解的特性也可避免膜层被盐水水解破坏, 提高抗盐水性能;

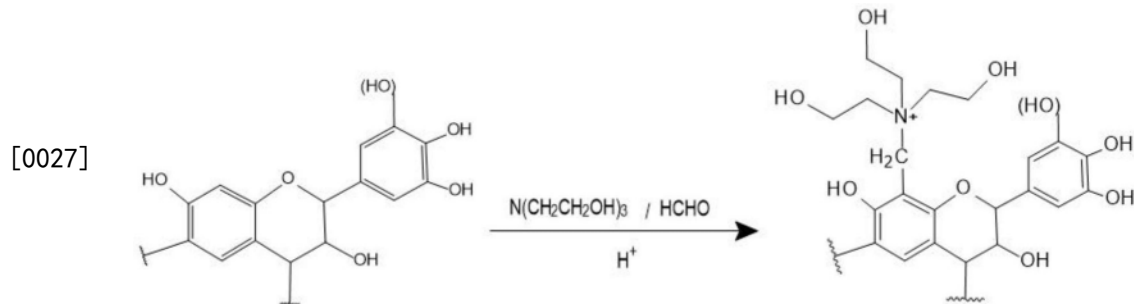
[0023] 5) 不同于由五倍子等提取物制得的水解单宁酸, 缩合类栲胶主要由缩合类单宁组成, 由黄烷醇等化合物以C-C键为主结合而成的复杂聚缩物, 在水溶液中很难分解, 利用这种难水解的天然大分子生成金属与涂层之间的中间膜层, 可以避免或阻碍盐水介质破坏金属与涂层的界面;

[0024]

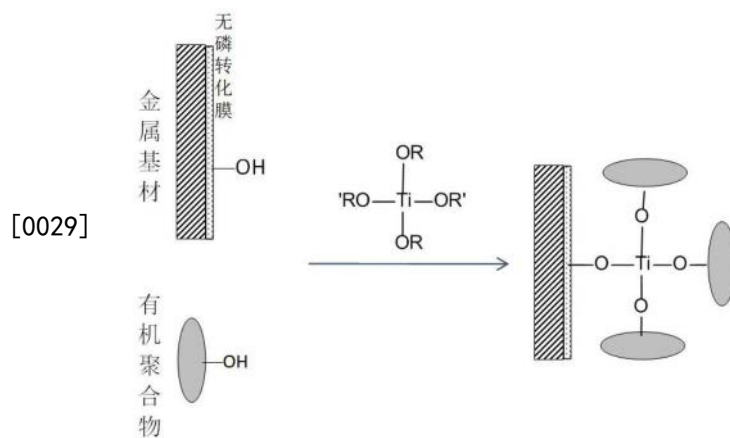


[0025] 缩合类单宁和多元酚结构能与涂料中的羟基、羧基等基团的结合,也能与金属离子发生结合,具有两亲性的偶联作用,为涂层与金属基体提供良好的附着力。但栲胶属于天然产物,分子量相对较大,且有少部分难水溶成分。需要进行胺基化改性提高水溶性,也可以提高与金属结合能力。改性后的缩合单宁与铁牢固结合,同时起到阻止腐蚀介质对钢铁的浸蚀,同时也可以减缓铁离子的扩散。未与金属氧化物、涂料中的羟基等基团结合的活性酚羟基,尤其是邻位酚羟基,可优先与侵入涂层中的氧反应,具有良好抗氧化性,直到迟缓腐蚀的作用。

[0026] 缩合栲胶改性如下所示:



[0028] 6) 有机钛偶联剂水解后形成的二氧化钛掺杂膜具有优秀的耐腐蚀性,也可以填补无磷转化膜的缺陷,同时与硅烷偶联剂水解物一起参与形成大分子的聚合物膜层,优化复合膜层的耐蚀性能;硅烷偶联剂和有机金属酯类偶联剂还能够与涂层中的-OH或-COOH基团能够形成交联,与金属形成共价键结合,协同栲胶一起为金属-涂层提供优秀的结合力。以钛酸酯为例,如下所示:



[0030] 7) 多羟基无机分散物不仅可以填补缩合单宁的间隙,而且可以提供大量羟基,与改性后的缩合单宁结合,形成交联的高分子膜。而本发明所述的硅烷偶联剂带有C1~C4短链烷基,水解后形成带有短链烷基的硅醇,具有一定的憎水性,与缩合单宁结合后,赋予复合膜层阻碍盐水接触或避免浸润的性能。部分钛酸酯水解后形成二氧化钛凝胶,使得膜层含有一定量的二氧化钛,也有利于提高复合膜层的耐盐雾性。

具体实施方式

[0031] 为了使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,以下结合实施例a~f对本发明作进一步说明:

[0032] 增加钢铁无磷转化处理后的涂层耐盐雾性能的组合制备物制备方法,包括下述步骤:

下述组分皆为质量份

[0033] S1改性栲胶的制备

[0034] 将30质量份的缩合类栲胶溶于50~65质量份去离子水中,过滤除去不溶物后,升温到50~90℃左右,加入2.4~5.0质量份的有机胺,缓慢加入3.0~6.0质量份的甲醛溶液,保持温度反应1.5~3小时后,补充水至100质量份;

[0035] S2增加钢铁无磷转化处理后的涂层耐盐雾性能的组合物制备

[0036] 该组合物包括下述质量份的组分:S1栲胶改性物20~40份、多羟基分散液2~5份、烷基硅烷偶联剂3~8份、有机金属酯类偶联剂3~8份、醇醚助溶剂5~15份,其中组合物总质量份为100份,余量为去离子水。

[0037] 作为本方案的进一步改进,S1中的有机胺为三乙醇胺、二甲胺、羟乙基乙二胺、丙烯酰胺、葡甲胺中的任意一种或多种。

[0038] 作为本方案的进一步改进,所述缩合类栲胶为坚木栲胶、杨梅栲胶、余柑栲胶、马占相思栲胶中的任意一种或多种。

[0039] 作为本方案的进一步改进,多羟基分散液为纳米二氧化硅水分散液。

[0040] 作为本方案的进一步改进,烷基硅烷偶联剂为烷基烷氧基硅烷 $R_m-Si-(OR')_n$,其中R为碳数不大于4的直链饱和烷基,OR'为乙氧基或甲氧基,例如:二甲基二乙氧基硅烷、二乙氧基二甲基硅烷、丙基三甲氧基硅烷等

[0041] 作为本方案的进一步改进,有机金属酯类偶联剂为二(三乙醇胺)钛酸二异丙酯。

[0042] 作为本方案的进一步改进,醇醚助溶剂为乙二醇和丙二醇的低碳醇醚,如二丙二醇丁醚、二丙二醇甲醚、乙二醇丁醚、二乙二醇甲醚中。

[0043] 实施例1

[0044] S1改性物

成分		质量份数
[0045] S1-1 栲胶改性物	坚木栲胶	30
	三乙醇胺	4
	甲醛	4
	去离子水	62
小计		100

[0046] S2组合物

成分		质量份数
栲胶改性物	S1-1	35
[0047] 多羟基分散液	纳米二氧化硅水分散液	3
烷基硅烷偶联剂	二甲基二乙氧基硅烷	6
有机钛偶联剂	二(三乙醇胺)钛酸二异丙酯	5

[0048]	助溶剂	二丙二醇丁醚	8
	水	去离子水	43
	合计		100

[0049] 实施例2

[0050] S1

成分		质量份数
[0051] S1-2 栲胶改性物	杨梅栲胶	30
	羟乙基乙二胺	4.5
	甲醛	4.5
	去离子水	61
小计		100

[0052] S2组合物

成分		质量份数
栲胶改性物	S1-2	38
多羟基分散液	纳米二氧化硅水分散液	3
烷基硅烷偶联剂	丙基三甲氧基硅烷	4.5
有机钛偶联剂	二(三乙醇胺)钛酸二异丙酯	5
助溶剂	二丙二醇甲醚	9.5
水	去离子水	40
合计		100

[0054] 实施例3

[0055] S1

成分		质量份数
[0056] S1-3 栲胶改性物	马占相思栲胶	30
	二甲胺	5
	甲醛	4
	去离子水	61
小计		100

[0057] S2组合物

	成分	质量份数	
[0058]	栲胶改性物	S1-3	33
	多羟基分散液	纳米二氧化硅水分散液	4
	烷基硅烷偶联剂	二乙基二甲氧基硅烷	3
	有机钛偶联剂	二(三乙醇胺)钛酸二异丙酯	6
	助溶剂	乙二醇丁醚	12
	水	去离子水	42
	合计		100

[0059] 对比例1

[0060] 现有技术中,无磷转化膜处理工艺,包括以下步骤:

[0061] 1) 脱脂除油:将钢铁用碱性清洗剂彻底清洗干净;

[0062] 2) 水漂洗:洗净钢铁表面残留的清洗剂,表面完全被水浸润;

[0063] 3) 无磷转化膜处理:按照表3空白处理1中工艺配方制成无磷转化水溶液,PH值3.8-4.2,温度为常温,处理时间:1.5min,处理方式为喷淋。

[0064] 4) 水漂洗:洗净钢铁表面或结构件缝隙中的处理液残留;

[0065] 5) 烘干:80-120℃热风干燥。

[0066] 对比例2

[0067] 现有技术中,无磷转化膜处理工艺,包括以下步骤:

[0068] 1) 脱脂除油:将钢铁用碱性清洗剂彻底清洗干净;

[0069] 2) 水漂洗:洗净钢铁表面残留的清洗剂,表面完全被水浸润;

[0070] 3) 无磷转化膜处理:按照表4空白处理2中工艺配方制成无磷转化水溶液,PH值3.8-4.5,温度为常温,处理时间:2min,处理方式为浸泡。

[0071] 4) 水漂洗:洗净钢铁表面或结构件缝隙中的处理液残留;

[0072] 5) 烘干:80-120℃热风干燥。

[0073] 表3:实施例1中经增效处理后的涂层性能与对比例1中处理方式处理后对比

项目	空白处理 1	增效的处理 1
[0074] 处理工艺	45%氟锆酸: 0.2g/L 硝酸钠: 0.01g/L	实施例 1 溶液: 0.6g/L 45%氟锆酸: 0.2g/L 硝酸钠: 0.01g/L

	用氢氧化钠调 pH 至 3.8~4.2 处理方式：喷淋 温度：20~25℃ 时间：1.5min	用氢氧化钠调 pH 至 3.8~4.2 处理方式：喷淋 温度：20~25℃ 时间：1.5min
[0075]	涂层	60~70μm 环氧-聚酯粉末涂层
	NASS 试验 (500h)	涂层无起皮鼓泡等不良现象， 划痕处单边扩蚀量平均 2.0mm
	NASS 试验 (600h)	涂层有少量鼓泡，划痕处单边 扩蚀量平均 4.0mm
		涂层无起皮鼓泡等不良现象， 划痕处单边扩蚀量平均 2.0mm

[0076] 表4: 实施例2、3中经增效处理后的涂层性能与对比例2中处理方式处理后对比

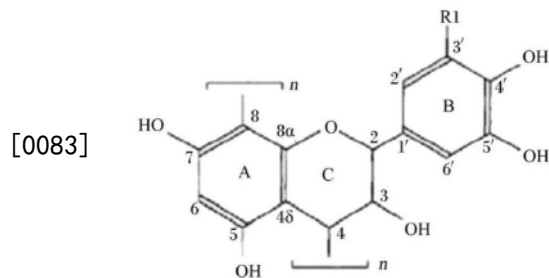
项目	空白处理 2	增效的处理 2	增效的处理 3
[0077]	处理工艺 50%氟钛酸：0.2g/L 碳酸锆：0.015g/L 硝酸钠：0.01g/L 用氢氧化钠调 pH 至 3.8~4.5 处理方式：浸泡 温度：20~25℃ 时间：2min	实施例 2 溶液：1.0g/L 50%氟钛酸：0.2g/L 碳酸锆：0.015g/L 硝酸钠：0.01g/L 用氢氧化钠调 pH 至 3.8~4.5 处理方式：浸泡 温度：20~25℃ 时间：2min	实施例 3 溶液：0.7g/L 50%氟钛酸：0.2g/L 碳酸锆：0.015g/L 硝酸钠：0.01g/L 用氢氧化钠调 pH 至 3.8~4.5 处理方式：浸泡 温度：20~25℃ 时间：2min
	涂层	20~25μm 环氧基阴极电泳漆涂层	20~25μm 环氧基阴极电泳漆涂层
	NASS 试验 (1000h)	涂层无起皮鼓泡等不良现象，划痕处单边扩蚀量平均 2.2mm	涂层无起皮鼓泡等不良现象，划痕处单边扩蚀量平均 1.6mm
[0078]	NASS 试验 (1200h)	涂层无起皮鼓泡，划痕处单边扩蚀量平均 4.5mm	涂层无起皮鼓泡等不良现象，划痕处单边扩蚀量平均 2.5mm

[0079] 通过表3实施例1及对比例空白处理1的NASS试验结果,以及表4实施例2、实施例3与对比例空白处理2的NASS试验结果,可知:经过本发明的组合物处理后,钢铁无磷转化处理后的涂层盐雾性能明显提升,可以满足更多客户需求;再者,处理液既能除锈同时能成膜,功能多,应用范围广,不含磷、铬等有害物质;操作使用简单便捷,参数指标适用范围广,处理液化学组成稳定,处理质量可靠;

[0080] 本发明的组合物处理处理增效后的无磷转化膜,经本组合物作用后,不仅可以提高钢铁无磷转化膜与涂层之间的附着力,而且涂层耐盐雾性能也可以提高;经本组合物作用后,短链烷基硅烷中的亲油性烷基在复合膜层中掺杂,可以增加金属界面无磷转化薄膜的亲油疏水性;再者,盐雾试验时可以减少盐水进入金属/涂层界面的量,盐水溶液进入金属/涂层界面后,降低渗透通过薄膜到达金属表面的速度;

[0081] 由于钢铁表面存在金相组织缺陷,不能形成完整的无磷转化膜层,金属与涂层之间存在非粘合区,无磷转化膜为非晶态膜层,经常还会有裂隙等缺陷,添加或使用本组合物后可形成不水解的高分子量聚合物膜层,有助于减少无磷转化膜的缺陷、金属与涂层的非粘合区,有利于阻止盐水溶液进一步扩散至金属界面而腐蚀金属,该组合物难水解的特性也可避免膜层被盐水水解破坏,提高抗盐水性能;

[0082] 缩合类栲胶主要由缩合类单宁组成,由黄烷醇等化合物以C-C键为主结合而成的复杂聚缩物,在水溶液中很难分解,利用这种难水解的天然大分子生成金属与涂层之间的中间膜层,可以有效避免或阻碍盐水介质破坏金属与涂层的界面;



[0084] 缩合类单宁和多元酚结构能与涂料中的羟基、羧基等基团的结合,也能与金属离子发生结合,具有两亲性的偶联作用,为涂层与金属基体提供良好的附着力。但栲胶属于天然产物,分子量相对较大,且有少部分难水溶成分。需要进行胺基化改性提高水溶性,也可以提高与金属结合能力。改性后的缩合单宁与铁牢固结合,同时起到阻止腐蚀介质对钢铁的浸蚀,同时也可以减缓铁离子的扩散。未与金属氧化物、涂料中的羟基等基团结合的活性酚羟基,尤其是邻位酚羟基,可优先与侵入涂层中的氧反应,具有良好抗氧化性,迟缓腐蚀的作用。增效的无磷转化处理后的复合涂层,NASS试验(视不同涂层,时间至少500h或至少1000h)涂层无起皮鼓泡等不良现象,划痕处单边扩蚀量平均1.2~1.6mm;而对照组的涂层无起皮鼓泡等不良现象,划痕处单边扩蚀量平均2.0~2.2mm,表面增效处理后有效的提升了涂层的耐盐雾性能。

[0085] 以上所述仅为本发明的优选实施方式,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明所作的等效变换,均在本发明的专利保护范围内。