(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105247105 A
(43)申请公布日 2016.01.13

(21)申请号 201480024399.5

(22)申请日 2014.03.13

(30)优先权数据
61/802,619 2013.03.16 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.10.26

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/026108 2014.03.13

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2014/151617 EN 2014.09.25

(71)申请人 PRC-迪索托国际公司
地址 美国加利福尼亚

(72)发明人 E·L·莫里斯

(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
代理人 夏正东

(51)Int.Cl.
C23G 1/16(2006.01)
C11D 11/00(2006.01)
C23G 1/18(2006.01)
C23G 1/22(2006.01)

权利要求书2页 说明书10页

(54)发明名称

用于金属基材的碱性清洗组合物

(57)摘要

涂布至金属基材的组合物，其包含含水载体、氢氧化物阴离子和/或磷酸阴离子、以及包含唑类化合物、稀土离子、碱土金属离子、和/或过渡金属离子的缓蚀剂。基材或者制品，其包括用于涂布至金属基材的组合物以及在该组合物之上的涂层。制造基材的方法，其包含将该组合物涂布至基材，使该组合物干燥以形成干燥的组合物、以及在干燥的组合物之上涂布涂层。

CN 105247105 A

1. 涂布至金属基材的组合物，该组合物包含：

含水载体；

氢氧化物阴离子和 / 或磷酸根阴离子；以及

包含唑类化合物、稀土离子、碱土金属离子、和 / 或过渡金属离子的缓蚀剂。

2. 权利要求 1 所述的涂料组合物，还包含偏硅酸盐阴离子。

3. 权利要求 1 所述的涂料组合物，还包含表面活性剂。

4. 权利要求 1 所述的涂料组合物，还包含添加剂，该添加剂包含聚乙烯基吡咯烷酮、卤化物、尿囊素、碳酸盐、表面活性剂、螯合剂、增稠剂、2,5- 二巯基 -1,3,4- 噻二唑、硅烷和 / 或醇。

5. 权利要求 1 所述的涂料组合物，其中该组合物基本上无铬酸盐。

6. 权利要求 1 所述的涂料组合物，其中该唑类化合物包含具有 1 个氮原子的环状化合物，具有 2 个或更多个氮原子的环状化合物、具有 1 个氮原子以及 1 个氧原子的环状化合物、和 / 或具有 1 个氮原子以及 1 个硫原子的环状化合物。

7. 权利要求 1 所述的涂料组合物，其中该唑类化合物包含吡咯、吡唑、咪唑、三唑、四唑、五唑、噁唑、异噁唑、噻唑和 / 或异噻唑。

8. 权利要求 1 所述的涂料组合物，其中该唑类化合物包含 2,5- 二巯基 -1,3,4- 噻二唑，1H- 苯并三唑，1H-1,2,3- 三唑，2- 氨基 -5- 巯基 -1,3,4- 噻二唑，和 / 或 2- 氨基 -1,3,4- 噻二唑。

9. 权利要求 1 的组合物，其中该过渡金属阳离子包含锌。

10. 涂布至金属基材的组合物，该组合物包含：

含水载体；

氢氧化物阴离子和 / 或磷酸盐阴离子；以及

包含唑类化合物、稀土离子、碱土金属离子、Li 离子、K 离子、Rb 离子、Cs 离子、Fr 离子、和 / 或过渡金属离子的缓蚀剂。

11. 一种制品，其包含：

基材；以及

在该基材至少一部分之上的权利要求 1 的组合物。

12. 权利要求 11 的制品，其中该基材包含铝。

13. 权利要求 11 的制品，还包含在该组合物之上的涂层。

14. 权利要求 13 的制品，其中该涂层包含底涂层和 / 或面涂层。

15. 一种制品，其包含：

基材；以及

在该基材至少一部分之上的权利要求 10 的组合物。

16. 制备制品的方法，该方法包括：

将权利要求 1 的组合物涂布至基材的至少一部分。

17. 权利要求 16 的方法，还包含在涂布该组合物之前，预处理该基材。

18. 权利要求 16 的方法，还包含在该组合物至少一部分之上涂布涂层。

19. 权利要求 18 的方法，其中该涂层包含底涂层和 / 或面涂层。

20. 制备制品的方法，该方法包括：

将权利要求 10 的组合物涂布至基材的至少一部分。

用于金属基材的碱性清洗组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2013 年 3 月 16 日向美国专利商标局提交的申请号为 61/802,619 的美国临时申请的优先权以及权益，其中全部内容引入本文作为参考。

背景技术

[0003] 诸如铝以及它们的合金之类的金属在航天、工业、以及私营工业中具有许多应用。然而，这些金属由于它们的氧化还原（氧化还原作用）电位低，在水存在下容易快速腐蚀，因此严重限制由这些金属制造物品的使用期限、和 / 或使保养费用增加。这些金属还有涂料粘附问题，因为当形成物品时金属表面通常非常光滑。

[0004] 用于航天、工业、以及民间行业的金属的氧化以及降解是严重的以及要花很多钱才能解决的问题。为防止用于这些应用的金属氧化以及降解，防护涂层涂布于该金属表面。此防护涂层可以是涂布于该金属的仅有的涂层、或者可以涂布其它的涂料以进一步保护该金属表面。为了提供涂料对于该基材表面的适当粘附力以及向金属基材提供耐腐蚀性，在涂料涂布之前，可以清洗该基材。一般清洗剂可以包括碱性基清洗剂，其除去润脂油、油类、蜡以及从金属表面除去污垢。此外或者可替换的是进行可以酸清洗 / 蚀刻以除去金属氧化物（例如锈、污迹等）以及使得金属表面呈化学活性用于紧接着的涂漆步骤。

[0005] 当基材清洗时，常规的清洗剂常常产生污迹，为随后的涂料提供差的或者不足的粘附力，需要商业上不引人注意的步骤，比如额外的清洗、还原和 / 或密封步骤，和 / 或需要利用高温溶液。分步清洗过程增加的金属表面处理成本以及增加环境污染。因此，需要不产生污迹的碱性金属清洗剂，其有效增加随后的涂料在金属涂漆过程中的粘附力，不需要分步涂布、和 / 或可以在室温下涂布。

发明内容

[0006] 按照本发明的实施方案，涂布至金属基材的组合物包含含水载体、氢氧化物阴离子和 / 或磷酸阴离子、以及包含唑类化合物、稀土离子、碱土金属离子、和 / 或过渡金属离子的缓蚀剂。

[0007] 发明详述

[0008] 按照本发明的实施方案，用于金属基材的清洗组合物包含碱性偏硅酸盐配方。在一些实施方案中，该组合物包含氢氧化物和 / 或磷酸盐、以及缓蚀剂比如锌盐和 / 或唑类化合物。

[0009] 如本文所用，以下术语具有下列含义。

[0010] 该术语 " 基材 " 如本文所用，指具有表面的材料。就涂布转化涂料而言，该术语 " 基材 " 指金属基材比如铝、铁、铜、锌、镍、镁、和 / 或这些金属任一合金，包括而不限于钢。一些作例证的基材包括铝以及铝合金。额外的作例证的基材包括高含铜量铝基材（即，包括合金的基材，合金包含铝以及铜二者，其中在该合金里铜的数量多，例如铜在该合金里的量是 3-4％）。

[0011] 该术语″涂布″以及类似术语，如果在本申请作为动词使用，则指涂布组合物的过程，即，使基材接触组合物，比如用转化涂料、底漆和/或面漆接触基材。该术语″涂布″可与术语″涂覆/施用″互换使用，″处理/处置″或者″预处理/预处置″，以及也可以用以表明各种形式的涂布或者处理，比如涂刷、喷涂和浸涂，其中基材通过上述涂布方式与组合物接触。可以接触基材全部或者一部分。换言之，本发明组合物可以涂布于基材的至少一部分。

[0012] 该术语″转化涂布″，在本申请中也称为″转化处理″或者″预处理″，指金属基材处理，引起金属表面化学性质改变为不同的表面化学性质。该术语″转化处理″以及″转化涂布″也指涂布或者处理金属表面，其中金属基材和具有与在基材内所包含金属不同的元素金属的水溶液接触。另外，该术语″转化涂布″以及″转化处理″指水溶液具有金属元素与不同元素的金属基材接触，其中该基材表面部分溶于该水溶液，导致涂料沉淀在金属基材上（任选利用外部的驱动力将该涂料沉积在金属基材上）。

[0013] 该术语″金属酸盐(metallate)″，如本文所用，指包含连接至几个原子或者小基团的金属的配位阴离子。

[0014] 该术语″偏硅酸盐″，如本文所用，指偏硅酸H_2SiO_3的盐，比如，举例来说，偏硅酸钠、钙、和/或钡。

[0015] 该术语″稀土元素″如本文所用，指元素周期表IIIB族元素（或者镧系）或者钇。被称为稀土元素的元素族包括，例如元素57-71（即，La，Ce，Pr，Nd，Pm，Sm，Eu，Gd，Tb，Dy，Ho，Er，Tm，Yb以及Lu）以及钇。在一些实施方案中，然而，如下记载，该术语稀土元素可以指La，Ce，Pr，Nd，Sm，Eu，Gd，Tb，Dy，Ho，Er，Tm，Yb，Lu以及Y。

[0016] 该术语″IA族金属离子″或者″1族金属离子″如本文所用，指该周期表第一行元素的离子或者多个离子(H除外)。通过IA族或者1族确定的元素组（除氢外）又名碱金属，并且包括，例如，Li，Na，K，Rb，Cs，以及Fr。

[0017] 该术语″IIA族金属离子″或者″2族金属离子″如本文所用，指来自周期表第二行元素的离子或者多个离子。标识为族IIA或2族的元素族或者又名碱土金属，以及包括，例如，Be，Mg，Ca，Sr，Ba以及Ra。

[0018] 该术语″过渡金属酸盐″，如本文所用，指包含过渡金属的金属酸盐化合物。被称为过渡金属的元素族包括Sc，Ti，Zr，Hf，Rf，V，Nb，Ta，Db，Cr，Mo，W，Sg，Mn，Tc，Re，Bh，Fe，Ru，Os，Hs，Co，Rh，Ir，Mt，Ni，Pd，Pt，Ds，Cu，Ag，Au，Rg，Zn，Cd，Hg以及Cn。

[0019] 该术语″盐″，如本文所用，指离子键无机化合物和/或在溶液中一种或多种无机化合物离子化的阴离子以及阳离子。

[0020] 如本说明书所用，该术语″包含″以及该术语变体，比如″包含″以及″包含″不是要把其它的添加剂、组分、整体成分(integers ingredients)或者步骤排除。

[0021] 本申请公开的全部数量是按在25℃以及一个大气压压力下占该组合物总重量的重量百分数给出，除非另有说明。

[0022] 按照本发明实施方案，涂布至金属基材的组合物可以是碱性的以及包含氢氧化物、磷酸盐和/或偏硅酸盐、以及包含金属阳离子（比如，举例来说，锌阳离子）和/或唑类化合物的缓蚀剂。该组合物可以是含水的，也就是说，该组合物可以进一步包含含水载体、例如水。该含水载体可以任选地包含一种或多种有机溶剂。上述溶剂的非限制性适合实例

包括丙二醇、乙二醇、甘油、低分子量醇等。如果使用，则该有机溶剂在该组合物含量可以为 30 克溶剂每 12 公升的组合物至 400 克溶剂每 12 公升的组合物，及该载体的余量是水。例如，在一些实施方案中，该有机溶剂在该组合物含量可以为 100 克溶剂每 12 公升的组合物至 200 克溶剂每 12 公升的组合物，例如 107 克溶剂每 12 公升组合物，该载体的余量是水。然而，在一些实施方案中，该含水载体主要是水，例如，去离子水。该含水载体的提供数量足够为该组合物提供如上所述金属离子以及唑类化合物的浓度。

[0023] 在一些实施方案中，该氢氧化物离子在该组合物中含量可以为 0.05-25g/1000g 溶液，例如 18-20g/1000g 溶液。在具有磷酸盐的组合物中，该磷酸盐可以包含磷酸盐 $(PO_4)^3$，磷酸二氢盐 (H_2PO^4)，和 / 或焦磷酸盐 $(P_2O_7)^4$，例如，磷酸盐 $(PO_4)^3$ 和 / 或焦磷酸盐 $(P_2O_7)^4$。在该组合物中该磷酸盐含量可以为 50g/1000g 溶液至 10g/1000g 溶液，例如 70g/1000g 溶液至 90g/1000g 溶液。磷酸盐其它非限制性适合实例包括有机的磷酸盐，比如从 Monsanto(St. Louis, MO) 获得的 Dequest™。

[0024] 在该缓蚀剂（如果包括）中金属阳离子可以包含具有抑制腐蚀特性的各种金属阳离子。例如，在一些实施方案中，该金属阳离子可以包含稀土元素、比如，举例来说，La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu。在一些实施方案中，该稀土元素包含 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 和 / 或 Y。例如，在一些实施方案中，该稀土元素包含 Ce, Y, Pr 和 / 或 Nd, 以及在一些实施方案中，该稀土元素包含 Ce, Pr 和 / 或 Nd。其它的合适的金属阳离子包括 IA 族或者 IIA 族金属阳离子（即，该碱金属以及碱土金属）或者过渡金属阳离子（例如，Zn)。在一些实施方案中，例如，该金属阳离子可以包含稀土离子、碱土金属离子、过渡金属离子、Li 离子、K 离子、Rb 离子、Cs 离子和 / 或 Fr 离子。在一些实施方案中，例如，该金属阳离子可以包含 Ce, Y, Pr, Nd, Zr, Zn, Li, K 和 / 或 Mg。在一些实施方案中，该金属离子可以是 Cr，然而，在其它的实施方案中，该组合物可以基本上无铬。如本文所用，该术语 " 基本上 " 作为近似化术语使用而不作为程度术语使用。另外，该术语 " 基本上无铬 " 作为近似化术语使用以表示在该组合物中铬的数量可以忽略不计的，以至于如果铬在组合物中真的存在的话，则它是附带的杂质。

[0025] 该金属阳离子在组合物中的浓度可以为 0.01g 每公升的组合物至 25g 每公升的组合物，例如，0.05g 每公升的组合物至 25g 每公升的组合物。例如，在一些实施方案中，该金属阳离子在组合物中的浓度可以为 0.05g 每公升的组合物至 16g 每公升的组合物。在一些实施方案中，例如，该金属阳离子在组合物中的浓度可以为 0.1g 每公升的组合物至 10g 每公升的组合物。例如，在一些实施方案中，该金属阳离子在组合物中的浓度可以为 1g 每公升的组合物至 5g 每公升的组合物。该金属离子的数量上限可以取决于用作金属离子来源的盐的溶解度。例如，如果金属阳离子包括稀土阳离子或者过渡金属阳离子，则该稀土阳离子或者过渡金属阳离子存在浓度可以是 0.01g 每公升的组合物至 25g 每公升的组合物，或者 0.05g 每公升的组合物至 10g 每公升的组合物。例如，如果该金属阳离子包含 Zn 阳离子，该 Zn 阳离子在该组合物中含量可以为 0.08g/L。如果该金属阳离子包括碱金属或者碱土金属阳离子，则该碱金属或者碱土金属阳离子存在浓度可以是 0.05g 每公升的组合物至 16g 每公升的组合物，或者 1g 每公升的组合物至 5g 每公升的组合物。如以下进一步详述的，在该组合物中，该金属阳离子可以采用金属盐形式提供，在这样情况下，本文列出的数量反映的是在该组分中该盐的数量。

[0026] 如上所述，在该组合物中，该金属阳离子可以以盐的形式提供（即，在该组合物中金属盐作为金属阳离子来源），该盐具有阴离子以及该金属阳离子作为盐的阳离子。该盐的阴离子可以是任何合适的阴离子，其能够与稀土元素、碱金属、碱土金属、和/或过渡金属形成盐。适于与碱金属、碱土金属、过渡金属以及稀土元素形成盐的阴离子非限制性实例包括碳酸根、氢氧根、硝酸根、卤素（例如，Cl，Br，I 或者 F）、硫酸根、磷酸根以及硅酸根（例如，原硅酸根以及偏硅酸根）。然而，按照本发明的实施方案所述的组合物包含至少一种氢氧化物和/或磷酸盐。例如，该金属盐可以包含 Li，Na，K，Rb，Cs，Fr，Be，Mg，Ca，Sr，Ba，Ra，Y，La，Ce，Pr，Nd，Pm，Sm，Eu，Gd，Tb，Dy，Ho，Er，Tm，Yb，Lu，Sc，Ti，Zr，Hf，Rf，V，Nb，Ta，Db，Cr，Mo，W，Sg，Mn，Tc，Re，Bh，Fe，Ru，Os，Hs，Co，Rh，Ir，Mt，Ni，Pd，Pt，Ds，Cu，Ag，Au，Rg，Zn，Cd，Hg 和/或 Cn 的碳酸盐、氢氧化物、卤化物、硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐和/或硅酸盐（例如，原硅酸盐以及偏硅酸盐）。举例来说，在一些实施方案中，该金属盐可以包含 Li，Na，K，Rb，Cs，Be，Mg，Ca，Sr，Ba，Y，La，Ce，Pr，Nd，Sm，Eu，Gd，Tb，Dy，Ho，Er，Tm，Yb，Lu，Sc，Ti，Zr，Hf，V，Nb，Ta，Cr，Mo，W，Mn，Tc，Re，Fe，Ru，Os，Co，Rh，Ir，Ni，Pd，Pt，Cu，Ag，Au，Zn，Cd 和/或 Hg 的碳酸盐、氢氧化物、卤化物、硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐和/或硅酸盐（例如，原硅酸盐或者偏硅酸盐）。在一些实施方案中，例如，该金属盐可以包含 Li，Na，K，Rb，Cs，Be，Mg，Ca，Sr，Ba，Y，La，Ce，Pr，Nd，Sm，Eu，Gd，Tb，Dy，Ho，Er，Tm，Yb，Lu，Sc，Ti，Zr，Hf，V，Nb，Ta，Mo，W，Mn，Tc，Re，Ru，Os，Co，Rh，Ir，Pd，Pt，Ag，Au，Zn，Cd 和/或 Hg 的碳酸盐、氢氧化物、卤化物、硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐和/或硅酸盐（例如，原硅酸盐或者偏硅酸盐）。在一些实施方案中，例如，该金属盐可以包含稀土离子、碱土金属离子、过渡金属离子、Li 离子、K 离子、Rb 离子、Cs 离子和/或 Fr 离子的碳酸盐、氢氧化物、卤化物、硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐和/或硅酸盐（例如，原硅酸盐或者偏硅酸盐）。例如，在一些实施方案中，该金属盐可以包含 Ce，Y，Pr，Nd，Zr，Zn，Li，Na，K 和/或 Mg 的碳酸盐、氢氧化物、卤化物、硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐和/或硅酸盐（例如，原硅酸盐或者偏硅酸盐）。在一些实施方案中，例如，该金属盐可以包含 Ce，Y，Pr，Nd，Zr，Zn，Li，K 和/或 Mg 的碳酸盐、氢氧化物、卤化物、硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐和/或硅酸盐（例如，原硅酸盐或者偏硅酸盐）。

[0027] 在一些实施方案中，例如，金属阳离子包含锌，并且作为盐提供。该锌盐可以包含，磷酸锌、氟化锌、和/或类似物。在一些实施方案中，该锌阳离子（以及当提供作为盐提供时，该盐存在）在该组合物中含量为 0.1g/1000g 溶液至 12g/1000g 溶液。

[0028] 另外，在一些实施方案中，该组合物可以包括至少两种金属盐，并且该至少两种金属盐可以包含，互不相同的阴离子和/或阳离子。例如，该至少两种金属盐可以包含不同阴离子但是相同阳离子、或者可以包含不同阳离子但是相同阴离子。

[0029] 按照本发明所述的实施方案，该盐包含偏硅酸盐阴离子以及如上所述金属阳离子。例如，该偏硅酸盐可以包含偏硅酸的碱金属或者碱土金属盐。在一些实施方案中，例如，该偏硅酸盐可以包含 Li，Na，K，Rb，Cs，Fr，Be，Mg，Ca，Sr，Ba 和/或 Ra 的偏硅酸盐。例如，在一些实施方案中，该偏硅酸盐可以包含 Li，Na，K，Rb，Cs，Be，Mg，Ca，Sr 和/或 Ba 的偏硅酸盐。在一些示范性的实施方案中，该偏硅酸盐可以包含 Na，Ca 和/或 Ba 的偏硅酸盐。按照本发明所述的实施方案，包含偏硅酸盐的组合物包括具有碱性的 pH 值。

[0030] 该唑类化合物可以包括诸如吡咯之类的具有 1 个氮原子的环状化合物、诸如吡唑、咪唑、三唑、四唑以及五唑之类的具有两个或更多个氮原子的环状化合物、诸如噁唑以

及异噁唑之类的具有 1 个氮原子以及 1 个氧原子的环状化合物、以及诸如噻唑以及异噻唑之类的具有 1 个氮原子和 1 个硫原子的环状化合物。适合的唑类化合物的非限制性实例包括 2,5- 二巯基 -1,3,4- 噻二唑 (CAS:1072-71-5)，1H- 苯并三唑 (CAS:95-14-7)，1H-1,2,3- 三唑 (CAS:288-36-8)，2- 氨基 -5- 巯基 -1,3,4- 噻二唑 (CAS:2349-67-9)，也称为 5- 氨基 -1,3,4- 噻二唑 -2- 硫醇，以及 2- 氨基 -1,3,4- 噻二唑 (CAS:4005-51-0)。在一些实施方案中，例如，该唑类包含 2,5- 二巯基 -1,3,4- 噻二唑。该唑类化合物在组合物中含量为有效耐腐蚀的数量，例如，0.5g/L 组合物至 15g/L 组合物。在一些实施方案中，例如，在该组合物中该唑类化合物含量可以为 .7g/L 组合物。例如，2,5- 二巯基 -1,3,4- 噻二唑在该组合物中含量可以为 1g/L 组合物至 12g/L 组合物，以及在一些实施方案中 10g/L 组合物至 15g/L 组合物，或者 12g/L 组合物。在一些实施方案中，1H- 苯并三唑含量可以为 0.5g/L 组合物至 5g/L 组合物，例如 1g/L 组合物。

[0031] 该组合物可以进一步包括卤素离子。合适的卤素离子包括氯离子、氟离子、碘离子以及溴离子。例如，在一些实施方案中，该卤素离子包含氟离子。该组合物中，卤素离子可以提供为与如上所述金属阳离子的盐形式。例如，在一些实施方案中，氟离子提供为 ZnF 盐。在一些实施方案中，在该组合物中，该卤素离子含量可以为（以及当该卤素离子作为盐提供时，该盐可以存在于该组合物中）0.2g/1000g 溶液至 1.5g/1000g 溶液。

[0032] 在一些实施方案中，该组合物可包含其它组分和 / 或添加剂比如，但不限于，碳酸盐、表面活性剂、螯合剂、增稠剂、尿囊素、聚乙烯基吡咯烷酮、2,5- 二巯基 -1,3,4- 噻二唑、卤化物、诸如促进粘附的硅烷之类的增粘剂（例如，具有胺基和 / 或羟基官能硅烷；或者烷氧基锆和 / 或硅烷偶联剂）以及醇。在一些实施方案中，该添加剂包括表面活性剂，其在该溶液中含量可以为 0.015g/1000g 溶液至 60g/1000g 溶液。适合本发明实施方案的表面活性剂包括 Dynol 604 以及 Carbowet® DC01Surfactant（二者均商购自 Air Products，在 Allentown，PA 有办事处），以及 Triton X-100（从 The Dow Chemical Company，Midland MI 获得）。

[0033] 在一些实施方案中，聚乙烯基吡咯烷酮用作添加剂，以及在该组合物中含量可以为 0.01g/1000g 溶液至 5g/1000g 溶液，例如 0.02g/1000g 溶液至约 1g/1000g。

[0034] 按照本发明的一些实施方案，该组合物可以包含，氢氧化钾、磷酸钾、焦磷酸钾、聚乙烯基吡咯烷酮、尿囊素、磷酸锌、以及表面活性剂（例如，Air Products 的 Carbowet® DC01 Surfactant）。在该组合物中氢氧化钾含量可以为 19.4g/12,000 组合物，该磷酸钾含量可以为 57.6g/12,000g 组合物，该焦磷酸钾含量可以为 27.6g/12,000g 组合物，该聚乙烯基吡咯烷酮含量可以为 0.23g/12,000g 组合物，该尿囊素含量可以为 0.33g/12,000g 组合物，该磷酸锌含量可以为 0.8g/12,000g 组合物，以及该表面活性剂含量可以为 49g/12,000g 组合物。该组合物还可以包括水，数量足够产生 12,000g 全部组合物和 / 或提供组合物，该组合物具有本文所公开浓度的氢氧化钾、磷酸钾、焦磷酸钾、聚乙烯基吡咯烷酮、尿囊素、磷酸锌、以及表面活性剂。

[0035] 按照本发明的一些实施方案，该组合物可以包含氢氧化钠、磷酸钠、磷酸锌、聚乙烯基吡咯烷酮、尿囊素、以及表面活性剂（例如，Air Products 的 Carbowet® DC01 Surfactant）。在该组合物中氢氧化钠含量可以为 19g/12,000 组合物，该磷酸钠含量可以

为75/12,000g组合物，该磷酸锌含量可以为1g/12,000g组合物，该聚乙烯基吡咯烷酮含量可以为0.23g/12,000g组合物，该尿囊素含量可以为0.33g/12,000g组合物，以及该表面活性剂含量可以为49g/12,000g组合物。该组合物还可以包括水，数量足够产生12,000g全部组合物和/或提供组合物，该组合物具有本文所公开浓度的氢氧化钠、磷酸钾、磷酸锌、聚乙烯基吡咯烷酮、尿囊素、以及表面活性剂。

[0036] 按照本发明的一些实施方案，该组合物可以包含氢氧化钠、磷酸钠、聚乙烯基吡咯烷酮、尿囊素、DMTZ(2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑)、以及表面活性剂(例如，Air Products的Carbowet® DC01 Surfactant)。在该组合物中氢氧化钠含量可以为19g/12,000g组合物，该磷酸钠含量可以为75g/12,000组合物，该聚乙烯基吡咯烷酮含量可以为0.23g/12,000g组合物，该尿囊素含量可以为0.33g/12,000g组合物，该DMTZ含量可以为12g/12,000g组合物，以及该表面活性剂含量可以为49g/12,000g组合物。该组合物还可以包括水，数量足够产生12,000g全部组合物和/或提供组合物，该组合物具有本文所公开浓度的氢氧化钠、磷酸钠、聚乙烯基吡咯烷酮、DMTZ、以及表面活性剂。

[0037] 按照本发明的一些实施方案，该组合物可以包含氢氧化钾、磷酸钾、焦磷酸钾、聚乙烯基吡咯烷酮、尿囊素、邻苯二酚紫(CV)、ZnF、以及表面活性剂(例如，Air Products的Carbowet® DC01 Surfactant)。在该组合物中氢氧化钾含量可以为19.4g/12,000组合物，该磷酸钾含量可以为57.6g/12,000g组合物，该焦磷酸钾含量可以为27.6g/12,000g组合物，该聚乙烯基吡咯烷酮含量可以为0.921g/12,000g组合物，该尿囊素含量可以为0.8g/12,000g组合物，该CV含量可以为0.0123g/12,000g组合物，该ZnF含量可以为0.3g/12,000g组合物，以及该表面活性剂含量可以为49g/12,000g组合物。该组合物还可以包括水，数量足够产生12,000g全部组合物和/或提供组合物，该组合物具有本文所公开浓度的氢氧化钾、磷酸钾、焦磷酸钾、聚乙烯基吡咯烷酮、尿囊素、CV、ZnF以及表面活性剂。

[0038] 按照本发明的一些实施方案，该组合物可以包含氢氧化钠、磷酸钠、聚乙烯基吡咯烷酮、尿囊素、ZnF、磷酸锌以及表面活性剂(例如，Air Products的Carbowet® DC01 Surfactant)。在该组合物中氢氧化钠含量可以为19g/12,000组合物，该磷酸钠含量可以为74g/12,000g组合物，该聚乙烯基吡咯烷酮含量可以为0.23g/12,000g组合物，该尿囊素含量可以0.33g/12,000g组合物，该ZnF含量可以为1g/12,000g组合物，该磷酸锌含量可以为0.8g/12,000g组合物，以及该表面活性剂含量可以为49g/12,000g组合物。该组合物还可以包括水，数量足够产生12,000g全部组合物和/或提供组合物，该组合物具有本文所公开浓度的氢氧化钠、磷酸钠、聚乙烯基吡咯烷酮、尿囊素、ZnF、磷酸锌以及表面活性剂。

[0039] 按照本发明的一些实施方案，该组合物可以包含氢氧化钠、磷酸钠、焦磷酸钠、磷酸锌、AMTZ(2-氨基-5-巯基-1,3,4-噻二唑)，胱氨酸、以及表面活性剂(例如，Air Products的Carbowet® DC01 Surfactant)。在该组合物中氢氧化钠含量可以为19g/12,000组合物，该磷酸钠含量可以为57.6g/12,000g组合物，该焦磷酸钠含量可以为27.6g/12,000g组合物，该磷酸锌含量可以为0.8g/12,000g组合物，该AMTZ含量可以为3g/12,000g组合物，该胱氨酸含量可以为3g/12,000g组合物，以及该表面活性剂含量可以为49g/12,000g组合物。该组合物还可以包括水，数量足够产生12,000g全部组合物和/或提供组合物，该组合物具有本文所公开浓度的氢氧化钠、磷酸钠、焦磷酸钠、磷酸锌、AMTZ、

胱氨酸以及表面活性剂。

[0040] 按照本发明的一些实施方案，该组合物可以包含氢氧化钠、磷酸钠、聚磷酸钠、磷酸锌、胱氨酸、以及表面活性剂（例如，Air Products 的Carbowet® DC01 Surfactant）。在该组合物中氢氧化钠含量可以为 19g/12,000 组合物，该磷酸钠含量可以为 57.6g/12,000g 组合物，该焦磷酸钠含量可以为 27.6g/12,000g 组合物，该磷酸锌含量可以为 1.5g/12,000g 组合物，该胱氨酸含量可以为 1g/12,000g 组合物，以及该表面活性剂含量可以为 49g/12,000g 组合物。该组合物还可以包括水，数量足够产生 12,000g 全部组合物和 / 或提供组合物，该组合物具有本文所公开浓度的氢氧化钠、磷酸钠、焦磷酸钠、磷酸锌、胱氨酸以及表面活性剂。

[0041] 按照本发明的一些实施方案，该组合物可以包含，氢氧化钠、磷酸钠、Start Right®（水调节剂，可以从 United Pet Group，Inc.，Madison，WI 获得）、以及表面活性剂（例如，Air Products 的Carbowet® DC01Surfactant）。在一些实施方案中，任何合适的水调节剂可以用来代替 Start Right®。例如，尿囊素以及聚乙烯基吡咯烷酮混合物可以用作水调节剂，以及在一些实施方案中，此混合物可以包括 0.33g 尿囊素以及 0.22g 聚乙烯基吡咯烷酮每 12L 组合物。在该组合物中氢氧化钠含量可以为 19g/12,000 组合物，该磷酸钠含量可以为 75g/12,000g 组合物，该水调节剂（例如 Start Right®）含量可以为 1.8g/12,000g 组合物，以及该表面活性剂含量可以为 49g/12,000g 组合物。该组合物还可以包括水，数量足够产生 12,000g 总量组合物和 / 或提供组合物，该组合物具有本文所公开浓度的氢氧化钠、磷酸钠、水调节剂（例如 Start Right®）以及表面活性剂。

[0042] 按照本发明的一些实施方案，该组合物可以包含氢氧化钠、磷酸钠、聚乙烯基吡咯烷酮、尿囊素、DMTZ、以及第一表面活性剂（例如，Dynol604）、以及第二表面活性剂（例如，Air Products 的Carbowet® DC01 Surfactant）。在该组合物中氢氧化钠含量可以为 19g/12,000 组合物，该磷酸钠含量可以为 75g/12,000g 组合物，该聚乙烯基吡咯烷酮含量可以为 0.23g/12,000g 组合物，该尿囊素含量可以为 0.23g/12,000g 组合物，该 DMT 含量可以为 12g/12,000g 组合物，第一表面活性剂含量可以为 25g/12,000g 组合物，以及第二表面活性剂含量可以为 25g/12,000g 组合物。该组合物还可以包括水，数量足够产生 12,000g 全部组合物和 / 或提供组合物，该组合物具有本文所公开浓度的氢氧化钠、磷酸钠、聚乙烯基吡咯烷酮、尿囊素、DMTZ、以及第一以及第二表面活性剂。

[0043] 根据本发明另一个实施方案，金属基材（例如铝或者铝合金基材）可以包含与本发明实施方案所述组合物接触的表面。适合基材的非限制性实例包括铝、锌、铁、和 / 或镁基材。另外适合的金属基材的非限制性实例包括高含铜量铝合金比如铝 2024。

[0044] 按照一些实施方案，在该金属基材与如上所述组合物接触之前，金属基材可以预处理。如本文所用，该术语 " 预处理 " 指在后续加工之前，基材表面改性。上述表面改性可以包括各种的操作、包括但不限于清洗（从该表面除去杂质和 / 或污垢）、脱氧化膜、和 / 或涂覆溶液或者涂料，如本领域已知的那样。预处理可以具有一个或多个好处、比如产生更均匀的初始金属表面，改善随后涂层对于预处理基材粘附力、和 / 或改性初始表面以至促进随后组合物沉积。

[0045] 按照一些实施方案，在该金属基材与如上所述组合物接触之前，可以通过第一溶剂处理该金属基材而准备该金属基材。如本文所用，该术语"溶剂处理"指在溶剂中清洗、擦拭、喷射、或者浸渍该基材，该溶剂辅助除去在金属表面上的油墨、油类等。可替换的是，在该金属基材与如上所述组合物接触之前，可以通过利用常规的脱脂方法使该金属基材脱脂而准备该金属基材。

[0046] 该金属基材可以通过溶剂处理金属基材而预处理。然后，该金属基材可以通过用诸如本发明实施方案所述的组合物之类的碱性清洗剂清洗金属基材而预处理。

[0047] 在一些实施方案中，通过在该金属基材之上涂布该组合物之前为该金属机械脱氧化膜而预处理。典型的机械脱氧器的非限制实例是使用 Scotch-Brite 垫、或者类似装置将该表面均匀打磨。

[0048] 按照一些实施方案，在该金属基材涂布该组合物之前通过溶剂擦拭该金属而预处理金属基材。适合的溶剂的非限制性实例包括甲基乙基酮 (MEK)、甲基丙基酮 (MPK)、丙酮等。

[0049] 用于准备金属基材的另外可选的工序包括使用诸如酸洗液或者轻度酸刻蚀、或者污迹清除剂之类的表面光亮剂。

[0050] 在每一预处理步骤之间金属基材可以用自来水、或者蒸馏 / 去 - 离子水清洗、以及可以在与该组合物接触之后用蒸馏 / 去离子水和 / 或醇充分清洗。然而，如上所述，按照本发明的一些实施方案，在涂布本发明实施方案的组合物之前或者之后，以上公开的预处理工序以及清洗中的一些不是必须的。

[0051] 一旦金属基材已经适当预处理，如果要求的话，则然后可以容许本发明实施方案所述的组合物与金属基材表面至少一部分接触。利用任何常规方法、比如浸渍浸没、喷射、或者使用刷、辊等涂抹，使金属基材可以与该组合物接触。对于经由喷射而涂布而言，可以使用常规的（自动的或者手工的）喷射技术以及设备用于气压喷涂。在其它的实施方案中，该组合物可以涂布利用电涂系统。

[0052] 在用该组合物接触金属基材以后，该金属基材可以任选风干。然而，该基材不需要干燥，以及在一些实施方案中，干燥省略。不要求清洗，但是如果需要，可以进行清洗。

[0053] 按照一些实施方案，金属基材可以首先通过机械磨蚀然后湿 - 擦拭以除去污渍。在涂覆之前，该基材可任选风干。然而，该基材不需要干燥，以及在一些实施方案中，干燥省略。紧接着，该组合物可以涂布至金属基材以及任选容许干燥、例如在没有高于室温的加热中。然而，干燥不是必需的，以及在一些实施方案中，干燥省略。该基材不需要干燥，以及金属基材可进一步涂布转化膜、底层和 / 或面层涂层以获得具有修饰涂层的基材。

[0054] 当该组合物通过浸没涂布于金属基材时，该浸渍时间可以从几秒至多个小时变化，例如少于 30 分钟或者三分钟或者更少。当该组合物使用喷涂涂布于金属基材时，可以利用常规喷涂方法使该组合物接触该基材至少一部分。其中该组合物保持接触金属基材的停留时间可以从几秒至多个小时变化、例如少于 30 分钟或者三分钟或者更少。

[0055] 也可利用本领域已知的其它的技术、比如经由擦刷涂布来涂布该涂料组合物。再次，其中该组合物保持接触金属基材的停留时间可以从几秒至多个小时变化、例如少于 30 分钟或者三分钟或者更少。

[0056] 在用该组合物接触金属基材以后，该金属基材可以任选风干，以及然后用自来水、

或者蒸馏/去离子水清洗。可替换的是，在用该组合物接触金属基材以后，可以用自来水、或者蒸馏/去离子水清洗金属基材，以及然后接着风干（如果要求）。然而，该基材不需要干燥、以及在一些实施方案中干燥被省略。另外，如上所述，该基材不需要干燥，以及金属基材然后可进一步涂布转化涂料、底涂层和/或面层涂层以获得具有修饰涂层的基材。因此，在一些实施方案中，随后的这个清洗可以省略。

[0057] 在一些实施方案中，本发明实施方案所述组合物可以涂布金属基材1至10分钟（例如，3至5分钟），以及该金属基材表面可以通过再涂布该组合物而保持湿润。然后，该组合物任选容许干燥，例如在最后涂覆该组合物之后，在没有高于室温的加热下，干燥5至10分钟（例如，7分钟）。然而，该基材不需要考虑干燥，以及在一些实施方案中省略干燥。例如，按照一些实施方案，溶剂（例如，醇）可以用来清洗该基材，其容许干燥步骤省略。在该干燥步骤之后（如果实施），该金属基材可以进一步用转化涂料处理，例如，稀土转化涂料，比如铈或者钇基转化涂料。上述的涂料实例包括具有铈和/或钇盐的那些。除稀土涂料之外，任何合适的转化涂料化学性质可以使用，比如，举例来说，刚一变化pH就能够形成沉淀物的那些。具有上述涂料化学性质的非限制实例包括三价的铬，比如Alodine 5900（获得自Henkel Technologies，Madison Heights，MI）、锆，比如Alodine 5900（获得自Henkel Technologies，Madison Heights，MI），溶胶凝胶涂料，比如按名称DesoGel™销售的那些（获得自PRC-DeSoto International，Inc.of Sylmar，CA），钴涂料，钒酸盐涂料，钼酸盐涂料，高锰酸盐涂料，诸如此类，以及组合，比如，但是不限于Y以及Zr。该转化涂料（例如，稀土转化涂料）可以涂布金属基材5分钟。该基材不需要干燥，以及金属基材然后可进一步涂布底涂层和/或面层涂层以获得具有修饰涂层的基材。

[0058] 尽管本说明书特定的实施方案已经如上所述进行了举例说明，，但是本领域普通技术人员应理解本说明书细节可以进行很多变化而不背离本发明，如附加权利要求书及其等同物所限定那样。例如，尽管本申请实施方案已经公开与"一种"氢氧化物或者磷酸盐等有关，但是按照本说明书可以使用这些组分的一种或多种或者其它列举组分任一项。

[0059] 尽管本说明书许多的实施方案已经按术语"包含"或者"包括"公开，但是实施方案"基本上由...组成"或者"由...组成"也在该本说明书范围内。例如，尽管本说明书公开组合物包括缓蚀剂以及氢氧化物和/或磷酸盐，基本上组成为或者组成为缓蚀剂以及氢氧化物和/或磷酸盐的组合物和/或溶液也在本说明书范围内。同样，虽然公开缓蚀剂包含或者包括金属离子，组成基本上为或者组成为金属离子的缓蚀剂也在本说明书范围内。因此，如上所述，该组合物可以组成基本上为该缓蚀剂以及氢氧化物和/或磷酸盐。在本上下文中，"组成基本上为"意指在该组合物中任何另外的组分不会实质上影响包括该组合物的金属基材耐腐蚀性或者该组合物碱性pH。例如，组成基本上为缓蚀剂以及氢氧化物或者磷酸盐的组合物不含除氢氧化物和/或磷酸盐之外的阴离子。

[0060] 如本文所用，除非以另外方式清楚地说明，诸如那些表示数值、范围、数量或者百分比之类的所有数字都读作如由措词"约"开头一样，即使该术语未清楚地出现。此外，使用措词"约"反映的是与测量法、有效数字、以及互换性有关偏差边缘部分，完全如本说明书所属领域普通技术人员所理解的。本申请列举任何数值范围意指包括其中包含的全部子区间。复数包含单数，反之亦然。例如，尽管本说明书公开"一种"金属配合物试剂，但是可以使用上述金属配合物试剂的混合物。当给出范围时，在那些范围之内任一端点和/或

在那些范围之内数字的组合在本说明书范围之内。该术语＂包括＂以及类似术语意指＂包括而不限于＂。同样，如本文所用，该术语＂在...之上＂、＂涂布在...之上＂以及＂形成在...之上＂意指在...之上、涂布在...之上或者形成在...之上，但是未必和该表面接触。例如，涂层＂形成在基材之上＂不排除存在相同或者不同组成的其它涂层位于所形成涂层以及该基材之间。

[0061] 尽管本申请所述数值范围以及参数可以是近似值，但是在具体实施例中所述数值是按实际准确公开的。然而，任何数值，固有地包含某些由它们的各自的试验测定中的标准偏差而必然产生的误差。该措词＂包含＂及其变体如本说明书以及权利要求书所用没有限制公开内容把任何变化或者附加物排除在外。