[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09D 5/08 (2006.01)
C23F 11/08 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410055067.1

[45] 授权公告日 2006 年 8 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1267509C

[22] 申请日 2004.6.29
[21] 申请号 200410055067.1
[30] 优先权
[32] 2003.6.30 [33] US [31] 10/611047
[71] 专利权人 联合工艺公司
地址 美国康涅狄格州
[72] 发明人 X·于 W·张 T·加洛申
P·巴蒂亚 M·亚沃罗夫斯基
F·拉姆 X·唐 A·贝辛
M·A·克里兹曼 X·常
审查员 郝洪波

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 关立新 段晓玲

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称

非致癌腐蚀抑制添加剂

[57] 摘要

一种非致癌耐腐蚀添加剂，包括阳极腐蚀抑制剂和/或阴极腐蚀抑制剂和金属络合剂形式的抑制剂溶解性增强剂。

1. 一种腐蚀抑制添加剂，该添加剂包含阳极腐蚀抑制剂和阴极腐蚀抑制剂中的至少一种，其中所述阴极腐蚀抑制剂选自稀土金属化合物并且阳极腐蚀抑制剂选自过渡金属盐；和金属络合剂，其中该金属络合剂选自柠檬酸盐、葡糖酸盐、多磷酸盐、酒石酸盐、β-二酮酸盐、α-羟酸、D-果糖、L-山梨糖和它们的混合物。

2. 根据权利要求1所述的腐蚀抑制添加剂，其中阴极腐蚀抑制剂选自周期表第IIIB族元素的金属盐，阳极腐蚀抑制剂选自周期表第VB和VIB族元素的一种元素的化合物。

3. 根据权利要求1所述的腐蚀抑制添加剂，其中阴极腐蚀抑制添加剂选自三价铈的化合物，阳极腐蚀抑制添加剂选自钼酸盐、钨酸盐、钒酸盐和它们的混合物。

4. 根据权利要求1所述的腐蚀抑制添加剂，其中腐蚀抑制添加剂选自柠檬酸铈；柠檬酸铈与钼酸锌、氧化锌和钨酸锶；柠檬酸铈与氧化钼和钨酸锶，和它们的混合物。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的腐蚀抑制添加剂，其中相对于全部的阳极和阴极腐蚀抑制剂的摩尔分数，存在的金属络合剂的量为0.1-1.0。

6. 根据权利要求1-4任一项所述的腐蚀抑制添加剂，其中相对于全部的阳极和阴极腐蚀抑制剂的摩尔分数，存在的金属络合剂的量为0.3-0.7。

7. 一种腐蚀抑制溶液，包含至少一种载体和根据权利要求1-4中任一项的腐蚀抑制添加剂。

8. 根据权利要求7所述的腐蚀抑制溶液，其中存在的至少一种阳极和阴极腐蚀抑制剂的量为至少0.1克/升，存在的络合剂的量为至少0.05克/升。

9. 根据权利要求7所述的腐蚀抑制溶液，其中存在的全部阳极腐蚀抑制剂和阴极腐蚀抑制剂的量为0.1-100克/升，存在的金属络合剂的量为0.05-50克/升。

10. 根据权利要求7所述的腐蚀抑制溶液，其中溶液的pH值为3-9。

11. 根据权利要求8所述的腐蚀抑制溶液，其中载体包括至少一种有机粘合剂。

12. 一种制品，包括具有腐蚀抑制膜的铝或铝合金金属基材，该膜包括根

据权利要求1-4中任一权利要求的腐蚀抑制添加剂。

13. 根据权利要求12所述的制品，其中存在的阳极腐蚀抑制剂加上阴极腐蚀抑制剂的量为1-50重量%，存在的金属络合剂的量为全部抑制剂的0.1-1.0摩尔分数。

14. 根据权利要求12所述的制品，其中膜选自转化膜、粘性底漆、环氧树脂漆和有机密封材料。

非致癌腐蚀抑制添加剂

发明背景

本发明涉及一种腐蚀抑制添加剂，更具体地说，一种与六价铬化合物具有相同效果但没有与六价铬化合物相关的健康危害的腐蚀抑制添加剂。

使用腐蚀抑制化合物已经有很长时间了，例如，用其抑制金属表面的腐蚀。美国专利2，387，528描述了含有三价及六价铬的碱土金属铬酸盐作为金属保护颜料的添加剂。美国专利2，430，589描述了包含铬酸钙和少量铁、锰或铬氧化物添加物的防护颜料。美国专利2，902，394描述了在应用于金属表面或金属表面上转化膜的金属处理或漂洗水溶液中使用可溶性含铬化合物提高耐腐蚀性。美国专利3，063，877描述了在一定程度上改善抗腐蚀性的处理金属表面的水溶液，其是用甲醛部分还原溶解的六价铬化合物制备的。美国专利3，279，958描述了用稀释的铬铬酸盐络合物酸性水溶液漂洗金属表面上的磷酸盐、铬酸盐和其它化学转化膜，然后进行水漂洗。通过用有机还原剂处理铬酸水溶液以将部分六价铬还原到三价态来制备该络合物。

在航天航空工业中，通过混入诸如铜、硅、铬、锰、锌和镁这样的附加元素使铝合金获得高的强度/重量比。在高强度铝合金中存在的这些元素使它们比纯铝更易受腐蚀的影响。因此，通常在使用中利用基于六价铬的腐蚀抑制化合物来保护这些高强度铝合金。这些化合物包括：用作抑制颜料和粘合剂、涂料和底漆的铬酸钡或铬酸锶颗粒；铬酸，其用于产生富含铬的转化膜；和重铬酸钠与重铬酸钾，其用作阳极电镀膜的密封化合物。

美国国家环境健康科学研究所承认所有形式的六价铬都属于第1组已知的人类致癌物。因此，包含六价铬形式的腐蚀抑制化合物的使用受到严格的管理和控制。对于上述腐蚀抑制化合物来说，不用六价铬作为腐蚀抑制添加剂是非常有益的。

美国专利5，030，285描述了一种替代六价铬化合物的腐蚀抑制颜料。该腐蚀抑制添加剂包括磷酸铁与磷酸亚铁的组合。虽然提议的腐蚀抑制添加剂不会受到伴随六价铬化合物的可能的健康问题困扰，但是当其作为粘合剂、涂料

和底漆中抑制性颜料的添加剂、或作为转化膜时，还没有证明其在抑制腐蚀方面是特别有效的，尤其对于金属。

美国专利6，537，678公开了一种包含阳极腐蚀抑制剂和阴极腐蚀抑制剂的非致癌腐蚀抑制添加剂。这种抑制添加剂对局部腐蚀和全面腐蚀均提供保护作用。虽然这种腐蚀抑制添加剂是有效的并且不会受到伴随六价铬化合物的可能的健康问题困扰，但已经发现用于抑制添加剂的阳极和阴极腐蚀抑制剂的效能受阳极和阴极腐蚀抑制剂溶解性的限制。

自然地，非常需要提供能使用并替代六价铬抑制剂的腐蚀抑制剂以便为金属表面，特别是航天航空应用中使用的高强度铝合金，提供有效的腐蚀保护而又避免潜在的健康危害。

因此，本发明的主要目的是提供一种非致癌的腐蚀抑制添加剂。

本发明的特定目的是提供一种如上面所述的在防护金属腐蚀方面有效的腐蚀抑制添加剂。

本发明的另一目的是提供一种如上面所述的当应用于高强度铝合金时特别有效的腐蚀抑制添加剂。

本发明的又一目的是提供一种如上面所述的对全面腐蚀和点状腐蚀都有效的腐蚀抑制添加剂。

本发明更多的目的和优点将出现在下文。

发明概述

根据本发明，容易达到前述的目的和优点。

本发明涉及非致癌腐蚀抑制添加剂，其包含阳极腐蚀抑制剂和阴极腐蚀抑制剂中的至少一种以及能提高腐蚀抑制添加剂溶解性的金属络合剂。优选地，抑制添加剂包含阳极腐蚀抑制剂与阴极腐蚀抑制剂的组合物。本发明的抑制添加剂对局部点状腐蚀和全面腐蚀均提供防护作用。

金属络合剂选自水溶性有机酸盐、水溶性无机酸盐和它们的混合物。阴极腐蚀抑制剂选自稀土金属和稀土金属化合物，阳极腐蚀抑制剂选自过渡金属盐。金属络合剂能提高阳极和阴极腐蚀抑制添加剂的溶解性。

本发明的腐蚀抑制添加剂可以在粘合剂、涂料和底漆、有机密封剂、环氧树脂类等等中用作抑制添加剂，然后将其通过本领域中已知的机械法施用到基材上或溶于溶液并应用于基材作为转化膜。

附图简要描述

图1a、1b和1c是实施例测试结果的图片。

发明详述

本发明涉及一种非致癌腐蚀抑制添加剂，更具体地说，一种对全面腐蚀和点状腐蚀均有效的非致癌腐蚀抑制添加剂。

根据本发明，非致癌腐蚀抑制添加剂同时包含阳极腐蚀抑制剂和阴极腐蚀抑制剂。阳极腐蚀抑制剂意味着抑制金属氧化反应。阴极腐蚀抑制剂意味着抑制还原反应。为了有效果，阳极和阴极腐蚀抑制剂都应该是“强”腐蚀抑制剂。强阳极腐蚀抑制剂是指可溶于碱性介质的化合物，但在中性或酸性还原条件下沉淀为一种还原的、不溶的氧化物，也就是说，在pH为7和对Ag/AgCl低于-600mv时以及在pH为2和对Ag/AgCl低于-300mv时以不溶性氧化物的形式存在。强阴极腐蚀抑制剂是指可溶于酸性介质的化合物，但在中性和碱性和温和的氧化条件下经历化合价转变而沉淀为一种不溶的氧化物，也就是说，在pH为7和对Ag/AgCl高于-300mv时以及在pH为12和对Ag/AgCl高于-900mv时以不溶性氧化物的形式存在。腐蚀抑制添加剂既需要阳极腐蚀抑制剂也需要阴极腐蚀抑制剂是为了有效防护全面腐蚀和点状腐蚀。全面腐蚀意思指基底金属均匀的溶解。点状腐蚀是指导致侵蚀点的形成的金属的局部腐蚀。阳极腐蚀抑制剂对全面腐蚀是有效的，而阴极腐蚀抑制剂对点状腐蚀是特别有效的。

供本发明的抑制添加剂使用的适当的阴极腐蚀抑制剂包括过渡元素金属盐。特别是周期表（CAS版）中第IIIB族元素的金属盐。所有前述的元素都具有阴极腐蚀抑制特征；然而，已经发现铈、钕和镨是如上所述的“强”阴极腐蚀抑制剂，并因此为优选的第IIIB族元素。特别优选的阴极腐蚀抑制剂是铈的化合物,最优的是三价铈化合物。供本发明抑制添加剂使用的适当的阳极腐蚀抑制剂包括周期表中第VB族和第VIB的元素，六价铬除外，更特别的包括钒、钼和钨的化合物，尤其是钨酸盐同钼酸盐相结合的化合物。

根据本发明，金属络合剂与上述阳极和阴极腐蚀抑制剂结合使用。金属络合剂优选水溶性有机酸盐和/或水溶性无机酸盐。特别有用的金属络合剂是选自柠檬酸盐、葡糖酸盐、多磷酸盐、酒石酸盐、 β-二酮酸盐,α-羟酸, D-果糖,L-山梨糖和它们的混合物。相对于结合的阳极和阴极腐蚀抑制剂的摩尔分数，金属络合剂的存在量应为0.1-1.0，优选0.3-0.7。

作为非致癌、有效防止腐蚀并显示极佳溶解性的优选添加剂包括，例如，柠檬酸铈；与钼酸锌、氧化锌和钨酸锶结合的柠檬酸铈；与氧化钼和钨酸锶结合的柠檬酸铈，和它们的混合物。

本发明腐蚀抑制添加剂可以添加在粘合剂、涂料和底漆、有机密封剂、环氧树脂类等等（以下称为有机载体）中作为抑制颜料。这些产品可以采用本领域已知的任何适当方式例如喷涂、刷涂等来施用到要保护的基材上。另外，将用金属络合剂提高了溶解性的腐蚀抑制添加剂溶于载体例如醇、水等并在基材表面上形成转化膜。在任何一种情况下，即用作粘合剂、涂料和底漆、环氧树脂类等的添加剂，或用作转化膜溶液的添加剂，都以包含载体和腐蚀抑制添加剂的溶液形式提供腐蚀抑制添加剂。在上面所述的关于涂料和底漆等的第一种情况下，载体可以是至少一种有机粘合剂。当借助转化膜应用腐蚀抑制添加剂时，载体可以简单地为例如水或醇。转化膜用溶液和用作粘合剂、涂料和底漆、环氧树脂的化合物以及它们的制备在本领域中是众所周知的，这在发明背景技术中引用的上述参考专利中已被证明，这里引入它们作为参考。

当腐蚀抑制添加剂用作溶液例如粘合剂、涂料和底漆、密封剂、环氧树脂类等（这里称为有机载体）的添加剂时，添加剂的含量优选在大约5-12vol%之间，阳极腐蚀抑制剂加上阴极腐蚀抑制剂的最低量是至少为1vol%，存在的金属络合剂是全部抑制剂至少0.1摩尔分数。阳极腐蚀抑制剂和阴极腐蚀抑制剂在水中的摩尔溶解度优选在$1E^{-6}$和$1E^{-4}$摩尔/升之间。

当腐蚀抑制添加剂溶于载体，例如醇或水中形成溶液，并施用于基材用作转化膜时，添加剂的量优选在大约100-300mg/ft^2，其中全部阳极腐蚀抑制剂与阴极腐蚀抑制剂的最低量为至少50mg/ft^2，金属络合剂的量至少是全部络合剂的0.1摩尔分数。优选在本发明的腐蚀抑制溶液中溶液的pH值为3-9。

载体中阳极腐蚀抑制剂和阴极腐蚀抑制剂的浓度应为0.1- 100克/升,优选1-10克/升，金属络合剂的浓度为0.05-50克/升，优选0.5-5克/升。当腐蚀抑制添加剂用载体溶解用于供水循环系统例如锅炉供水系统、散热器流体系统等时，载体中阳极腐蚀抑制剂和阴极腐蚀抑制剂的浓度应为1ppm-1000ppm,优选10ppm-500ppm，而金属络合剂的存在量为0.5-500，优选5-300。

腐蚀抑制添加剂对防止金属基材上的全面腐蚀和点状腐蚀特别有用，尤其是对于航天工业使用的高强度铝合金。可以本领域熟知的任何方式应用添加

剂，包括用作转化膜，或用作底漆、粘合剂、环氧树脂、涂料、有机密封剂、阳极化铝的密封剂、再循环水系统所用的添加剂等。显然，本发明的腐蚀抑制添加剂除航天航空外还可延伸到其它领域中，包括汽车、建筑、包装、电子、暖通空调（HVAC）和海运业。

最终产品是包含具有腐蚀抑制涂层的金属基材的制品，该涂层中含有腐蚀抑制添加剂，其在最终产品上包含阳极腐蚀抑制剂和阴极腐蚀抑制剂的至少一种以及金属络合剂，其中存在的阳极和/或阴极腐蚀抑制剂为1wt%-50wt%，存在的金属络合剂为全部抑制剂的0.1-1.0摩尔分数。当腐蚀抑制添加剂用作金属基材上的转换膜时,优选的是膜具有至少50mg/ft^{2}的膜重，优选在100-500mg/ft^{2}之间，存在的阳极和/或阴极腐蚀抑制剂量为60-200mg/ft^2，金属络合剂的量为40-300mg/ft^2。当将腐蚀抑制添加剂掺入有机载体（如上所述的）并用本领域熟知的机械法施用到金属基材上时，膜应至少有2.5微米厚，优选2.5-250微米，并且存在的阳极加上阴极腐蚀抑制剂的量为5vol%-12vol%，金属络合剂的量为全部抑制剂的0.1-1.0摩尔分数。

本发明添加剂的腐蚀抑制性质现在将通过以下的实施例变得清楚。

实施例

为腐蚀试验准备了三个样品。样品I是不含腐蚀抑制添加剂的空白试样，样品II是含有六价铬添加剂的试样，而样品III是含有根据本发明添加剂的试样。研磨每种颜料添加剂至颗粒尺寸小于5μm。分别称出抑制剂颜料，然后在将其加入底漆涂料之前混合、干燥。以适当的比例将抑制剂颜料组（见表1）加入到底漆涂料中并且通过机械搅拌方式混合。仅仅在施用之前加入催化剂组分。通过先用喷砂处理，用异丙醇擦拭，用去离子水漂洗，然后在空气中干燥来预处理试验样品以取得无水膜残迹表面。在试验之前使试验样品在空气中干燥和固化7天。

在固化期过后，使用碳化钨划线工具给样品刻痕。用带子绑住样品短端，并将样品放入到用于盐雾暴露试验的Q-Fog CCT-600Prohesion试验箱。根据美国材料试验标准（ASTM）B117进行2000小时的盐雾暴露试验。目测评价（刻痕和区域）每个样品的性能，并且在暴露的2000小时期间每200小时记载一次数据。在完成2000小时的试验之后，彻底漂洗样品，干燥，并对其进行目测评价。在2000小时之后具有光亮金属表面的样品在30-50X放大倍数下作进一步评价。

将2000小时之后的结果列于表1并且在图中显示。

表1. 2000小时盐雾暴露之后的样品评价

组 成	说 明	2000小时评价
Ⅲ	柠檬酸-铈（Ⅲ）/ 钼酸锌+锌 氧化物/$SrWO_4$	80-90%有光泽的金属；少量锈膜
Ⅰ	不含抑制剂的底漆	厚的黑色沉积物；白色腐蚀产品；600小时出现1个以上的（1+）锈斑
Ⅱ	$SrCrO_4$	有光泽的金属；70-80%锈膜

如从表1和图1-3可以看到的那样，本发明的添加剂对于防止腐蚀是有效的并且优于六价腐蚀抑制剂。

应理解本发明不局限于在此所述的例子，它们仅仅是实施本发明最佳方式的说明，并且可以对部件的形状、大小、排列和操作细节进行修改。本发明恰恰要将属于权利要求所限定的本发明精神与范围内的所有这些变更都包括在内。



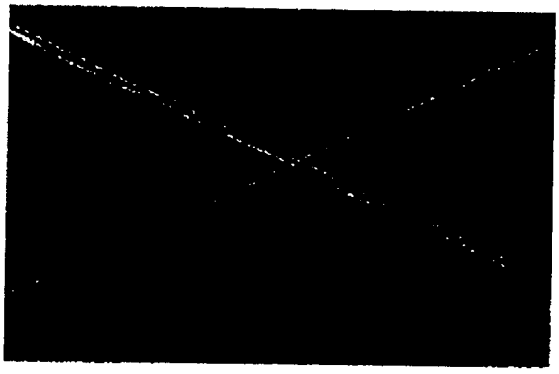
样品II
$SrCrO_4$ 环氧树脂底漆
（六价铬）
2000小时

图 1c



样品I
无环氧树脂
底漆
200小时

图 1b



样品III
本发明环氧树脂
底漆
2000小时

图 1a