

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

[51] Int. Cl.
C07F 7/10 (2006.01)
B05D 5/00 (2006.01)
C08G 77/04 (2006.01)

专利号 ZL 200580022044.3

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 100572386C

[22] 申请日 2005.6.28

[21] 申请号 200580022044.3

[30] 优先权

[32] 2004.6.30 [33] US [31] 10/881,902

[86] 国际申请 PCT/US2005/022691 2005.6.28

[87] 国际公布 WO2006/004642 英 2006.1.12

[85] 进入国家阶段日期 2006.12.29

[73] 专利权人 纳尔科公司

地址 美国伊利诺斯州

[72] 发明人 J·库伊

[56] 参考文献

US6506921B1 2003.1.14

EP0570173A2 1993.5.10

US6261638B1 2001.7.17

审查员 李士坤

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 沙 捷 彭益群

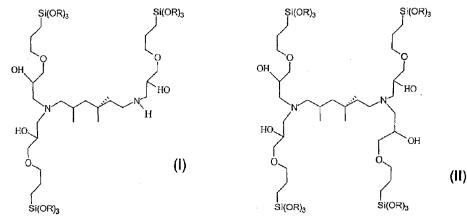
权利要求书 4 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

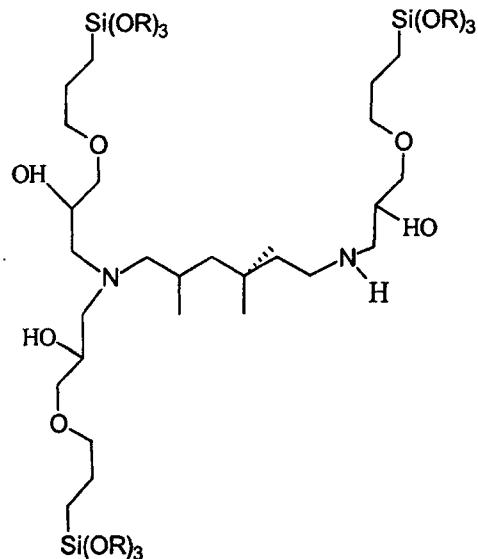
铝涂层组合物

[57] 摘要

结构式 TG13 - R 的物质组合物和结构式 TG14
- R 的物质组合物。

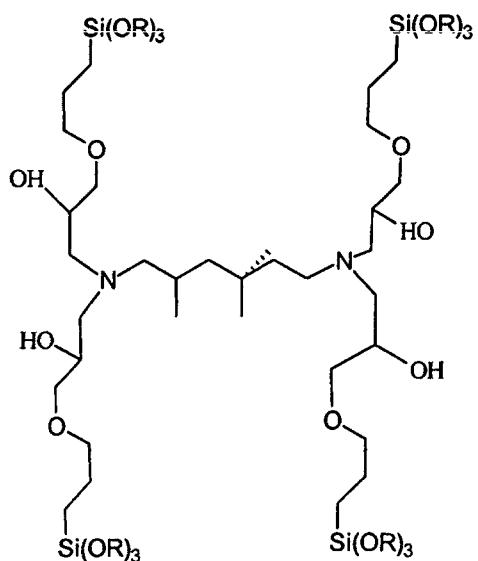


1. 一种结构式 TG13-R 的化合物:



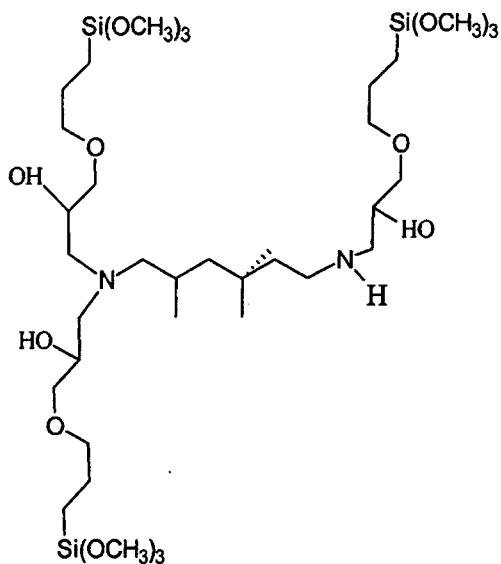
其中 R 是 H 或 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ 烷基。

2. 一种结构式 TG14-R 的化合物:

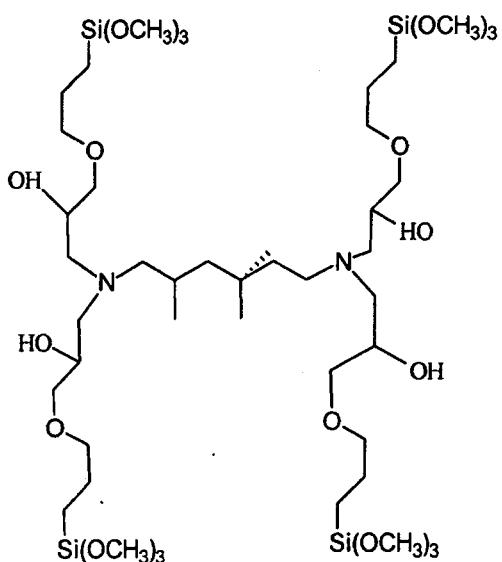


其中 R 是 H 或 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ 烷基。

3. 一种结构式 TG13 的化合物:



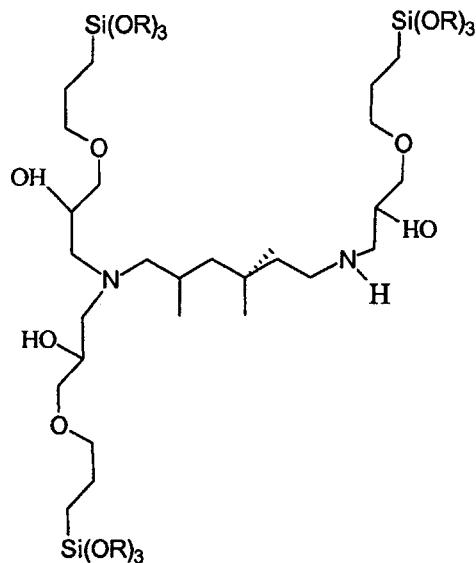
4. 一种结构式 TG14 的化合物:



5. 一种涂敷金属的方法，该方法包括

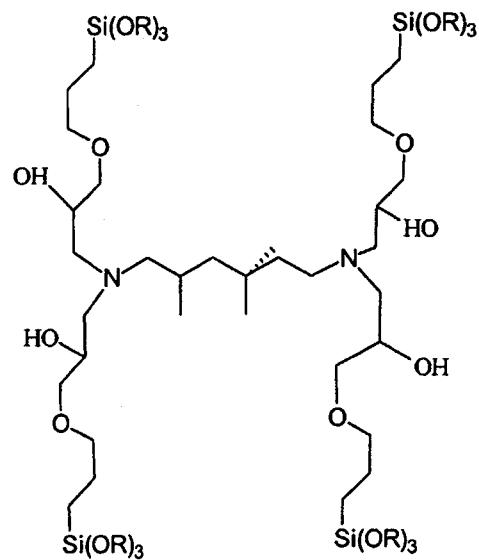
- (a) 任选地用清洁剂清洗金属表面；
- (b) 用涂料混合物涂敷金属表面；和
- (c) 对金属表面的涂料混合物进行热退火，形成交联涂层；

其中所述的涂料混合物包括结构式 TG13-R 的化合物：



其中 R 是 H 或 C₁-C₆ 烷基；

或包括结构式 TG14-R 的化合物：



其中 R 是 H 或 C₁-C₆ 烷基；或包括其组合；且
其中所述的金属是铝或铝合金。

6. 根据权利要求 5 所述的方法，其中所述的化合物是 TG13-R。

7. 根据权利要求 5 所述的方法，其中所述的化合物是 TG14-R。

8. 根据权利要求 6 所述的方法，其中所述的 R 是甲基。

9. 根据权利要求 7 所述的方法，其中所述的 R 是甲基。

铝涂层组合物

技术领域

本发明涉及金属涂层领域。该涂层用于铝和铝合金。

背景技术

铝和铝合金金属一般需要进行涂层，否则它们由于暴露于大气和水分而生锈或显示其它不良作用。

铬酸盐处理是数十年来铝涂饰和航空航天工业中对所有类型铝合金进行预处理所选择的方法。铝表面上形成的铬酸盐转化涂层有两种基本作用：本身暂时保护金属不受腐蚀，以及作为涂保护膜的粘结基底。前者可通过 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 混合氧化层对铝进行电化学和势垒钝化（barrier passivation）处理来实现，后者很大程度归因于铬酸盐表面的表面积较大。铬酸盐处理反应通过用 Cr(VI) 氧化将 Al 氧化成 Al(III)，形成无定形混合氧化层进行。该反应并不是化学计量的，在得到的氧化物膜中经常存在有过量的 Cr(VI)。当新鲜金属表面暴露于物理撞击和适当的湿度水平时，膜中残余的 Cr(VI) 可以缓慢析出，氧化并封闭“创口”，这种现象称为“自行修复”。但是，铬酸盐的应用要遵循更严格的操作规程，因为铬酸盐已经被鉴定为一种人类致癌物。

十多年来人们一直在进行腐蚀保护性能相当、健康/环保的铬酸盐替代物的开发。目前，新型化学品研究仅部分满足了这个目标。这些推出的新型转化涂层经常需要使用其它过渡金属（尽管毒性较低），并/或就其本身的保护作用和涂料粘结作用而言不能满足与铬酸盐相同的性能标准。

在考查的不同转化涂层系统中，硅烷基系统具有若干有价值的特性。硅烷基涂料完全不含金属（因此实际上是“绿色的”），可以使涂料与金属共价结合，得到优异的涂料粘结性。长期以来有机官能（organofunctional）硅烷一直用作使两种不同化学品表面（如纤维玻璃与塑料、橡胶与金属）。有机官能硅烷通常称为“有机-无机杂化”化合

物，一端具有反应性有机官能团（如环氧基、氨基、丙烯基等），另一端具有可水解的烷氧基硅烷基。通过硅烷和树脂分子的有机官能团之间的反应实现与涂料树脂的偶联；而通过形成金属-氧-硅，或 M-O-Si 键与金属表面发生偶联，其中 M 等于金属。当在酸性 pH 下应用于水溶液时，硅烷的疏水性烷氧基硅烷基水解成就表面能而言与亲水性金属氧化物表面更为相容的亲水性硅烷醇基。

Van Ooij 等人已经使用硅烷偶联剂作为铬酸盐替代物进行了开拓性研究。其它研究小组最初的努力很大程度上局限于单官能团硅烷，即具有一个可水解烷氧基硅烷基的硅烷。单官能团硅烷-X-R-Si-(OR')₃（其中 X 是有机官能团）趋向于在受控水解时形成具有硅烷醇侧基的线性硅氧烷聚合物。这表明经由这些硅烷醇侧基的进一步缩合得到交联良好的势垒膜。但是，已经发现，在不使用额外的交联剂如四乙氧基硅烷（TEOS）或四价 Zr 的情况下，源于单官能团硅烷的涂层性能很难令人满意，涂层溶液的使用寿命非常短。稀释的水溶液中问题仍然存在，单官能团硅烷也趋向于在羟基化或含硅表面上通过 M-Si-O 键形成单层，没有-Si(OR')₃ 基团与其它硅烷分子交联，不能形成腐蚀防护所必需的较厚膜。

Van Ooij 小组已经确定，多官能团硅烷（具有多于一个烷氧基硅烷基的硅烷）可以更有效地在铝上形成保护层。这一发现强调了对于未涂敷金属的腐蚀保护，硅烷成膜特性的重要性。可以相信，但不限于此，被涂敷金属表面的腐蚀涉及腐蚀物种从环境中扩散至涂料/金属界面，当扩散通道变得弯曲，涂敷层交联程度很高使扩散性降低时，该过程可以被阻止。

在双官能团硅烷的情况下差异很大，双官能团硅烷表示成(R'O)₃-Si-R-Si-(OR')₃，其中 R 是具有或没有杂原子的桥连基。这种双官能团硅烷能够通过两个烷氧基硅烷基中的一个与金属表面自身的金属氧化物共价结合，并能够通过另一个在其间缩合/交联。因而交联基质的性质不再是硅氧烷的性质，而是有机/无机杂化材料的性质。

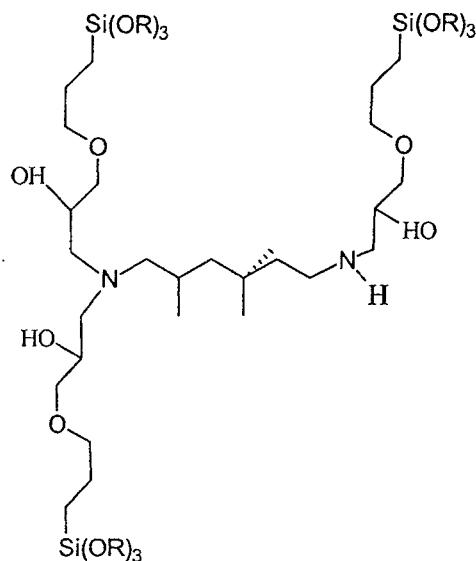
文献中报道的用于金属腐蚀保护的双-型硅烷包括双-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫烷 (BTSPS)、双-1,2-[三乙氧基甲硅烷基]乙烷 (BTSE)、双-1,2-[三甲氧基甲硅烷基丙基]胺 (BTSPA)，其均有市售。

BTSE 是首个开发的双官能团硅烷，由于其在骨架亚乙基上缺少涂料粘结所必需的反应性有机官能团而很快被摒弃。硫化物硅烷-BTSPS 作为保护层已经在多种级别的钢和铝合金上进行了研究。一系列包括中性和铜加速盐雾试验、涂料粘结、热盐浸泡、以及几种电化学表征的腐蚀试验证明，BTSPS 的总体性能等于铬酸盐转化涂层，有时还要更好。相信硫化物-(S₄)-和 Fe 原子之间的相互作用明显有助于钢的电化学钝化，S₄ 基团和外涂层官能残基之间的相互作用提高了硅烷层与涂料和橡胶的粘结。尽管 BTSPS 也可保护铝和锌酸盐表面，以及保护钢，它存在两个主要缺陷。它是溶剂型的，由于其疏水性很强，使用之前需要很长时间（经常为数天）的水解。而且，尽管双氨基硅烷-BTSPA 总体上是水溶性的，不需要任何有机溶剂，但是它对未涂敷铝的腐蚀保护性能远远不如四硫化物硅烷。这一点可以从其由于存在亲水性仲胺基而疏水性较弱来部分解释。向 BTSPA 溶液中加入乙烯基三乙酰氧基硅烷-VTAS 有助于一定程度上提高其性能，但是乙烯基硅烷在水中不稳定，观察到其随着时间缓慢从溶液中缩合并沉淀出来。

硅烷基金属预处理方法成功的关键在于鉴别具有以下性质理想组合的多官能硅烷：水溶性（实用问题）、疏水性（为使腐蚀保护作用最佳）、交联能力高（腐蚀物扩散的屏障）、缩合速率慢（溶液寿命长）、和反应性（涂料粘结性）。但是，四硫化物和双氨基硅烷以及现有的任何市售硅烷都不能满足 5 项要求。因此，需要有新的用于涂敷铝和铝合金的金属涂料。

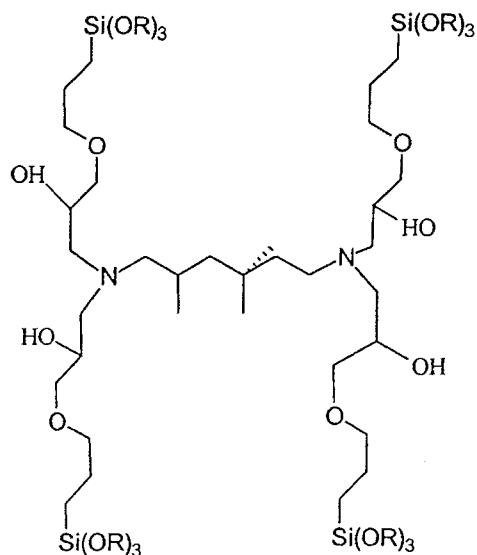
发明内容

本发明的第一个方面是结构式 TG13-R 的物质的组合物：



其中 R 是 H 或 C₁-C₆ 烷基。

本发明的第二个方面是结构式 TG14-R 的物质的组合物：

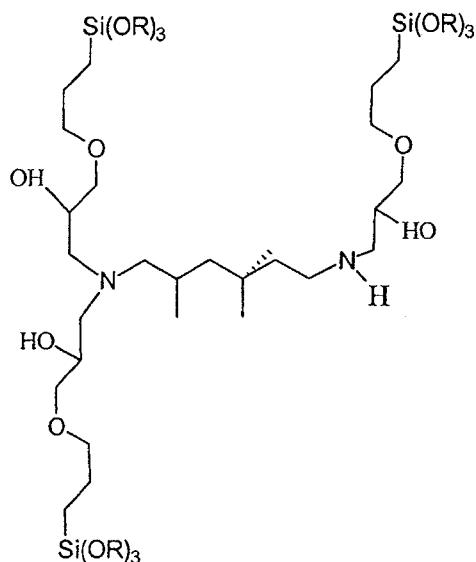


其中 R 是 H 或 C₁-C₆ 烷基。

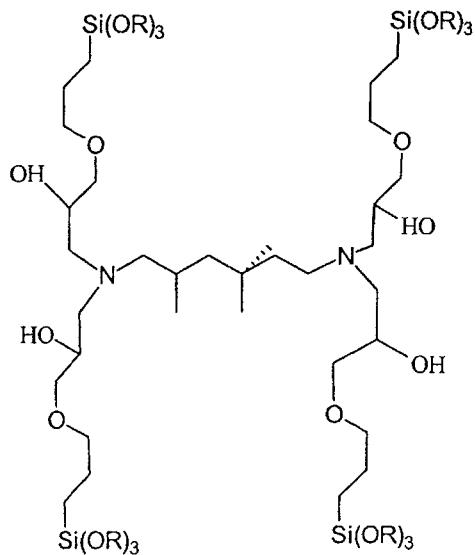
本发明的第三个方面是涂敷金属的方法，该方法包括

- (a) 用清洁剂清洗金属表面；
- (b) 用涂料混合物涂敷金属的表面；和
- (c) 对金属表面的涂料混合物进行热退火，形成交联涂层；

其中所述的涂料混合物包括结构式 TG13-R 的物质的组合物：

**TG13-R**

其中 R 是 H 或 C₁-C₆ 烷基；
或包括结构式 TG14-R 的物质的组合物：

**TG14-R**

其中 R 是 H 或 C₁-C₆ 烷基；或者包括其组合；且
其中所述的金属是铝或铝合金。

具体实施方式

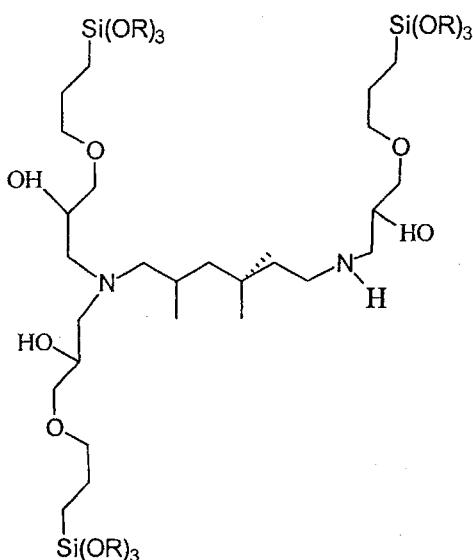
在本专利申请中，下面的术语具有规定的含义。

“烷基”是指通过去掉单个氢原子从直链饱和烃得到的单价基团。

C₁-C₆烷基是指选自甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基和正己基的烷基。

“Nalco”是指纳尔科公司（Nalco Company），1601 W. Diehl Road, Naperville, IL 60563. (630) 305-1000。

本发明的第一个方面是结构式 TG13-R 的物质的组合物：



其中 R 是 H 或 C₁-C₆ 烷基。

TG13-R 通过环氧硅烷和脂肪族二胺以环氧硅烷/脂肪族二胺 3:1 的摩尔比反应形成。

当 R 是甲基时，环氧硅烷是 3-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷，脂肪族二胺是 C,C,C,-三甲基-1,6-己二胺。

当 R 是乙基时，环氧硅烷是 3-缩水甘油醚氧丙基三乙氧基硅烷，脂肪族二胺是 C,C,C,-三甲基-1,6-己二胺。

当 R 是正丙基时，环氧硅烷是 3-缩水甘油醚氧丙基三丙氧基硅烷，脂肪族二胺是 C,C,C,-三甲基-1,6-己二胺。

当 R 是正丁基时，环氧硅烷是 3-缩水甘油醚氧丙基三丁氧基硅烷，脂肪族二胺是 C,C,C,-三甲基-1,6-己二胺。

当 R 是正戊基时，环氧硅烷是 3-缩水甘油醚氧丙基三戊氧基硅烷，脂肪族二胺是 C,C,C,-三甲基-1,6-己二胺。

当 R 是正己基时，环氧硅烷是 3-缩水甘油醚氧丙基三己氧基硅烷，脂肪族二胺是 C,C,C,-三甲基-1,6-己二胺。

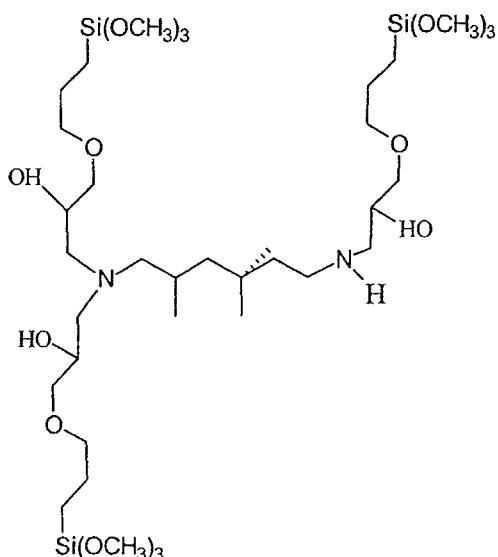
C,C,C,-三甲基-1,6-己二胺、3-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷和3-缩水甘油醚氧丙基三乙氧基硅烷均有市售。3-缩水甘油醚氧丙基三丙氧基硅烷、3-缩水甘油醚氧丙基三丁氧基硅烷、3-缩水甘油醚氧丙基三戊氧基硅烷和3-缩水甘油醚氧丙基三己氧基硅烷均可使用本领域普通技术人员公知的技术合成。

反应最适合在等量合适溶剂如合适的醇中发生。合适的醇包括但不限于甲醇和乙醇。优选的醇是甲醇。

混合物在室温大约21℃下反应大约24至大约48小时。如果时间有问题，混合物在大约70℃下反应大约3小时。对于任一合成路线，产率均很高，通常在95%以上（以胺计算）。

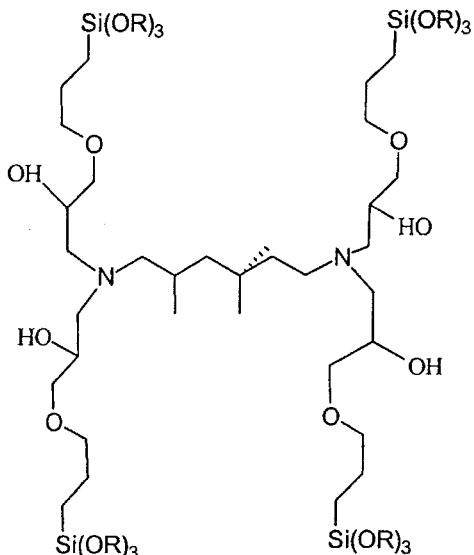
当R为氢（缩写为“H”）时，TG13-R和TG14-R也可以合成。这种合成包括首先制备TG13-R或TG14-R（其中R是C₁-C₆烷基），然后将TG13-R和TG14-R在水中水解大约2至大约24小时。其中R是H的物质组合物是硅烷醇，已知硅烷醇相对不稳定。因此，如果需要制备其中R是H的物质组合物，则必须认识到该组合物必须在合成结束后的尽快用于金属。

当R是甲基时的结构式TG13-R的物质组合物是优选的。该组合物描绘在结构式TG13中。



TG13

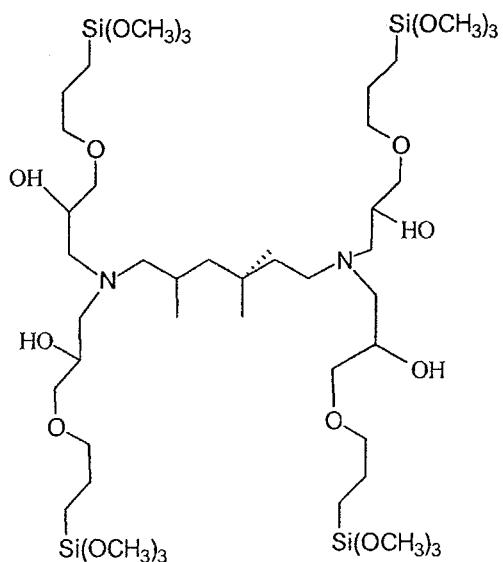
本发明的第二个方面是结构式 TG14-R 的物质的组合物：



其中 R 是 H 或 C₁-C₆ 烷基。

结构式 TG14-R 的物质组合物通过将环氧硅烷和脂肪族二胺以环氧硅烷/脂肪族二胺 4:1 的摩尔比反应形成。环氧硅烷和脂肪族二胺与 TG13-R 的合成相同。合成法也与 TG14-R 的合成相同，只是改变了环氧硅烷与脂肪族二胺的摩尔比。

当 R 是甲基时的结构式 TG14-R 的物质组合物是优选的。该组合物描绘在结构式 TG14 中。



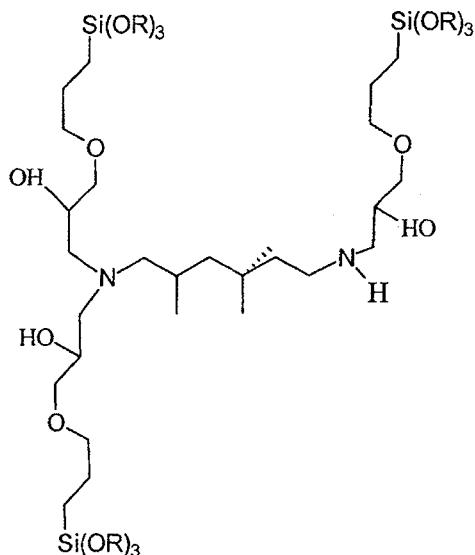
TG14

已经发现，包括结构式 TG13-R 的物质组合物或结构式 TG14-R 的物质组合物或其组合的涂料混合物可用于涂敷铝或铝合金。

本发明的第三个方面是涂敷金属的方法，该方法包括

- (a) 任选地用清洁剂清洗金属表面；
- (b) 用涂料混合物涂敷金属表面；和
- (c) 对金属表面的涂料混合物进行热退火，形成交联涂层；

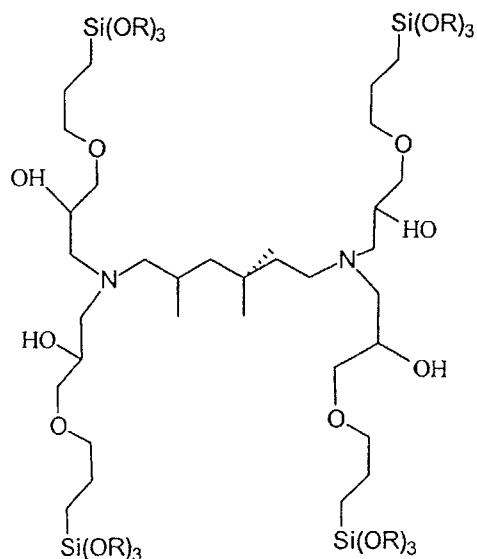
其中所述的涂料混合物包括结构式 TG13-R 的物质组合物：



TG13-R

其中 R 是 H 或 C₁-C₆ 烷基。

或包括结构式 TG14-R 的物质组合物：



TR14-G

其中 R 是 H 或 C₁-C₆ 烷基；

或者包括其组合；且

其中所述的金属是铝或铝合金。

金属选自铝和铝合金。市售的铝和铝合金包括但不限于：板材成形合金 2024、7075、6061、6111、1100、3003、3015、5086、5052 和铸件成形合金 356。这些铝和铝合金可获自 ACT 实验室。

金属表面可以任选地用本领域公知的铝清洁技术进行清洗。在实践中，优选地在用涂料混合物涂敷之前对金属进行清洗。

为了使结构式 TG13-R 或结构式 TG14-R 的物质组合物或其组合可溶于水，该结构式必须用一定化学计量的适当的酸进行中和。一种这样的适合的酸是乙酸。

一旦使物质组合物可溶于水，由其制成的任何涂料的挥发性有机化合物（“VOC”）释放量应当很低。

除了含有 TG13R 或 TG14R 物质组合物或其组合之外，涂料混合物可以含有普遍可见的用于铝或铝合金涂层的其它成分。这些成分可以包括杀虫剂、缓蚀剂、颜料、流变改性剂和表面活性剂。这些配制而成的涂料还可以包括金属涂层工业中公知的其它功能成分。

涂料混合物可以作为涂料使用任何公知的涂敷方法应用，这些方法包括浸渍、喷涂、刷涂或任何其它涂敷技术。

在一种典型的涂敷方法中，金属被

- (a) 清洗，
- (b) 漂洗，
- (c) 涂敷，然后
- (d) 热固化。

推荐应用于铝或铝合金表面的涂层厚度至少为大约 0.1 微米至大约 1.0 微米。这种涂料组合物的一个非常有用的特征是涂料组合物与现有的涂敷装置兼容。

将涂层铝加热大约 10 分钟至大约 16 小时，对金属表面上的涂料混合物进行热退火，形成交联涂层。在此范围内退火的时间取决于退火温度。典型的退火温度范围是大约 20°C 至大约 120°C 的高温。时间和退火温度之间的关系是：退火温度越高，涂层退火所需的时间越短，

退火温度越低，则涂层退火所需的时间越长。

该涂料混合物的另一个有用的特征在于：如本文所述，涂料混合物不需要任何金属铬来增强其作用。

该涂料混合物的另一个有用的特征在于：含水 5% wt.的固体涂料混合物（其中 R 是 C₁-C₆ 烷基，不是 H）经发现显示出至少大约 3 周的稳定储存期，经喷涂的金属没有显示任何抗腐蚀性能的下降。

本发明的另一个有用的特征在于：含有 TG14 物质组合物的含水 5% wt.的固体涂料混合物经发现产生肉眼不可见的透明薄涂层，因此不会影响金属的天然色泽。已经发现使用含铬涂层会影响金属的天然色泽。

已经发现，摩尔比为 4:1 的环氧硅烷-脂肪族二胺形成的涂料混合物在盐雾腐蚀试验中表现优良。对于几种类型的铝合金，在裸露或喷涂的情况下，用本发明的涂料混合物形成的涂层显示出与铬基转化涂层相当或更好的总体性能。

参考以下实施例可更好地理解前述内容，提出这些实施例的目的是进行说明，而不是对本发明的范围进行限定。

实施例

实施例 1a

TG13 的合成

将 3:1 摩尔比的 3-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(GPS)和 C₂C₂C-三甲基-1,6-己二胺 (TMH) 加入到等重量乙醇中。混合物在 70°C 下反应 3 小时。随后用过量 20% 的乙酸（以化学计量计）中和反应产物。

实施例 1b

TG13 的检测

将实施例 1a 的中和过的硅烷浓缩物用水稀释至 5 wt.% 硅烷，通过浸涂法应用于铝板。

将用该涂料混合物浸涂的板材首先在烘箱中在 120°C 下烘烤大约 0.5 小时，然后进而用大约 20 微米的白色聚酯基涂料（获自从 Sherwin Williams Coatings Company）涂敷。然后对将经涂敷的白色板材进行

ASTM B117 条件下的中性盐雾腐蚀试验。盐水喷雾 3000 小时后，沿划线没有发现涂料损失或起泡。

得到的结论是，即使当铝暴露于潮湿和腐蚀性条件下，包括 TG13 的涂料混合物将涂料与铝结合得非常良好。

实施例 2

实施例 2a

TG14 的合成

将 4:1 摩尔比的 3-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(GPS)和 C,C,C-三甲基-1,6-己二胺(TMH) 加入到等重量乙醇中。混合物在 70°C 下反应 3 小时。随后用过量 20% 的乙酸(以化学计量计) 中和反应产物。

实施例 2b

TG14 的第一项检测

将实施例 2a 的中和过的硅烷浓缩物用水稀释至 5 wt.% 硅烷，通过浸涂法应用于铝板。

发现经涂敷的铝板可以耐受 360 小时以上的盐水喷雾(依照 ASTM B117 进行检测)，没有显示出任何腐蚀迹象，与传统铬基转化涂层性能相当。

与使用本发明的涂料混合物获得的结果相反，裸露 Al 板在 6 小时内开始腐蚀。其它市售的硅烷基涂层在 96 小时(双-[三甲氧基甲硅烷基]胺和乙烯基三乙酰氧基硅烷混合物) 和 240 小时(3-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷和 N-(2-氨基乙基)3-氨基丙基三甲氧基硅烷的结构) 时失效。

实施例 2c

TG14 的第二项检测

在第二项检测中，将实施例 2a 的中和过的硅烷浓缩物用水稀释至 5 wt.% 硅烷，通过浸涂法应用于铝板。将用该 TG14 涂料混合物浸涂的板材首先在烘箱中在 120°C 下烘烤大约 0.5 小时，然后进而用大约 20 微米的白色聚酯基涂料(获自 Sherwin Williams Coatings Company) 涂

敷。然后对经涂敷的白色板材进行 ASTM B117 条件下的中性盐雾腐蚀试验。盐水喷雾 3000 小时后，沿划线没有发现有涂料损失或起泡。

对于本领域专业技术人员来说，对本文所述的优选实施方式的改变和修改是显而易见的。可以在不偏离本发明精神和范围并不消除其附带优势的情况下做出这些改变和修改。因此，这些改变和修改也包括在所附权利要求中。