



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113549351 A

(43) 申请公布日 2021. 10. 26

(21) 申请号 202110827857.0

C09D 5/08 (2006.01)

(22) 申请日 2015.11.25

(30) 优先权数据

14/554,335 2014.11.26 US

(62) 分案原申请数据

201510828774.8 2015.11.25

(71) 申请人 波音公司

地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 P·J·肯伦 L·M·劳力仕

E·杰克逊

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

公司 11245

代理人 王宇宁

(51) Int. Cl.

C09D 1/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书16页 附图1页

(54) 发明名称

腐蚀抑制溶胶-凝胶涂覆系统和方法

(57) 摘要

本申请涉及腐蚀抑制溶胶-凝胶涂覆系统和方法。腐蚀抑制涂覆材料包含溶胶-凝胶和具有至少一个二硫基的腐蚀抑制化合物。腐蚀抑制化合物包含在溶胶-凝胶内。涂覆的和/或层压的结构可以包括金属基底上的腐蚀抑制涂覆材料,并且可以包括与金属基底相对的粘附至涂覆材料的次级层(例如,涂料等)。形成腐蚀抑制溶胶-凝胶的方法包括将有机金属化合物和腐蚀抑制化合物混合至溶胶溶液中,和保温(例如,反应)溶胶溶液以形成腐蚀抑制溶胶-凝胶,其中该腐蚀抑制化合物包含在溶胶-凝胶内。一般而言,腐蚀抑制涂覆材料不含六价铬。

1. 一种结合至金属基底的腐蚀抑制涂覆材料(10),所述涂覆材料包含:
包括至少一个二硫基的腐蚀抑制化合物(12);和
结合至所述金属基底的锆基溶胶-凝胶(14);
其中所述腐蚀抑制化合物(12)包含在所述锆基溶胶-凝胶(14)内。
2. 根据权利要求1所述的腐蚀抑制涂覆材料,其中所述腐蚀抑制化合物(12)包括至少一个硫醇基。
3. 根据权利要求1所述的腐蚀抑制涂覆材料,其中所述腐蚀抑制化合物(12)是2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑的聚合物。
4. 根据权利要求1所述的腐蚀抑制涂覆材料,其中所述腐蚀抑制化合物包括硫醇盐基团。
5. 一种层压结构(30),包括:
金属基底(20);和
结合至所述金属基底的权利要求1所述的腐蚀抑制涂覆材料(10)。
6. 根据权利要求5所述的层压结构,进一步包括与所述金属基底(20)相对的结合至所述腐蚀抑制涂覆材料(10)的有机材料的次级层(40)。
7. 一种形成腐蚀抑制溶胶-凝胶的方法,所述方法包括:
将有机锆酸盐与腐蚀抑制化合物(12)混合以形成溶胶溶液,其中所述腐蚀抑制化合物(12)包括至少一个二硫基(过程102);和
保温所述溶胶溶液以形成所述腐蚀抑制溶胶-凝胶(过程104)。
8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述混合包括使得所述有机锆酸盐在所述溶胶溶液中的重量分数是至少0.5%且至多5%的混合。
9. 根据权利要求7所述的方法,其中所述混合包括使得所述腐蚀抑制化合物在所述溶胶溶液中的重量分数是至少0.1%且至多10%的混合。
10. 根据权利要求7所述的方法,其中所述混合包括混合有效量的所述腐蚀抑制化合物(12)以当结合至所述腐蚀抑制溶胶-凝胶时保护金属基底(20)免受在24小时的暴露于5wt.%的氯化钠溶液的喷雾之后的显著腐蚀。

腐蚀抑制溶胶-凝胶涂覆系统和方法

[0001] 本申请为分案申请，原申请的申请日是2015年11月25日、申请号是“201510828774.8”、发明名称为“腐蚀抑制溶胶-凝胶涂覆系统和方法”。

技术领域

[0002] 本公开内容涉及腐蚀抑制溶胶-凝胶涂覆系统和方法。

背景技术

[0003] 腐蚀损害对于暴露于环境的金属是一个昂贵的问题。因此，人们已经尝试了很多解决方案以防止或降低腐蚀的作用。

[0004] 化学上，金属腐蚀可以描述为一种由阳极金属氧化和阴极氧化剂还原组成的成对电化学反应。金属材料在多种气态和/或水性环境——如大气中的湿空气——中受腐蚀。具体而言，由于电耦合，金属材料易受腐蚀的影响，即，当不同电化电势的两种材料（例如，不同金属）在电解质（例如，具有溶解的盐类的水）的存在下电连接时。电化腐蚀可以在宏观尺度——如在不同金属组分之间——上，或者在微观尺度——如在合金的表面处的金属间相之间——上发生。

[0005] 腐蚀抑制可以采取多种形式，包括利用耐腐蚀的金属合金、使不同的金属隔离、施加化学转化镀层、电镀金属和施加密封剂（例如，涂料、环氧树脂、聚氨酯）。在使用中时，可以将附加的水分阻隔物——如粘性的润滑剂和/或保护剂——添加至可腐蚀的表面。

[0006] 用于金属的常规表面处理可使用六价铬作为有效的腐蚀抑制成分。虽然有效，但是正在寻求六价铬的环境上优选的替代物。然而，六价铬替代物通常具有若干限制，包括低的腐蚀抑制效力、与常见涂覆材料的差的相容性和高成本。

[0007] 密封剂一般通过使金属与环境隔离保护下面的金属免受腐蚀。如果密封剂涂层的完整性受损，例如，因为涂层没有很好地粘附至金属或者因为涂层受损（破裂、划损等），下面的金属可能暴露于腐蚀性条件。由于损失密封剂完整性而使腐蚀的威胁复杂化，密封剂通常是不透明的并且遮掩金属表面。因此，由于损失密封剂完整性开始的腐蚀可能是隐藏的并且可能不引人注意地发展。

[0008] 有机密封剂（如，涂料、环氧树脂、聚氨酯等）至金属的偶合可以通过在施加密封剂之前将助粘剂（也被称为底漆和/或预处理）施加至金属表面而增强。例如，硅-锆基溶胶-凝胶（例如，3MTM表面预处理AC-131）通常用于促进密封剂粘附，无需依靠铬酸盐转化镀层，但是不能腐蚀抑制。

[0009] 因此，存在对于改进的和/或环境上更优选的还可增强密封剂性能的腐蚀抑制涂覆系统和方法的需求。

发明内容

[0010] 腐蚀抑制涂覆材料包含溶胶-凝胶和具有至少一个二硫基的腐蚀抑制化合物。腐蚀抑制化合物包含在溶胶-凝胶内。通常，腐蚀抑制涂覆材料不含六价铬。溶胶-凝胶可以是

锆基溶胶-凝胶并且可以包括溶解、悬浮、乳化和/或分散在溶胶-凝胶内的腐蚀抑制化合物。

[0011] 涂覆的和/或层压的结构可以包括金属基底上的腐蚀抑制涂覆材料,并且可以包括粘附至涂覆材料的与金属基底相对的次级层(例如,涂料等)。

[0012] 形成腐蚀抑制溶胶-凝胶的方法包括使有机金属化合物和腐蚀抑制化合物混合至溶胶溶液中并且保温(例如,反应)溶胶溶液以与包含在溶胶-凝胶内的腐蚀抑制化合物一起形成腐蚀抑制溶胶-凝胶。可以将腐蚀抑制涂覆材料涂覆在金属基底上和/或固化在金属基底上。可以在涂覆的金属基底上施加有机材料的次级层。

附图说明

[0013] 图1是本公开内容的腐蚀抑制溶胶-凝胶涂覆系统的示意图。

[0014] 图2是形成本公开内容的腐蚀抑制溶胶-凝胶涂覆系统的方法的示意图。

具体实施方式

[0015] 本文公开了腐蚀抑制溶胶-凝胶涂覆系统和方法。一般而言,在附图中,可能包括在给定实施方式中的要素以实线图解,而任选的要素或者可选的要素以虚线图解。然而,以实线图解的要素不是对于本公开内容的所有实施方式都是必要的,并且以实线示出的要素可以从具体的实施方式中省略,而不偏离本公开内容的范围。参考其中一个图讨论的要素、组分和/或特征可以包括在这两个图中和/或与这两个图一起使用,而不偏离本公开内容的范围。

[0016] 图1是本公开内容的腐蚀抑制溶胶-凝胶涂覆系统的示意图。普通的溶胶-凝胶,如商业产品3M表面预处理AC-131(硅-锆基),是在金属表面上作为密封剂——如涂料、环氧树脂、聚氨酯等——的助粘剂采用的系统。通常,溶胶-凝胶对金属提供很少至没有腐蚀保护。在腐蚀保护已经是期望的情况下,溶胶-凝胶已经连同常规的腐蚀保护机制——如电镀的金属基底——使用。相比之下,本公开内容的腐蚀抑制溶胶-凝胶涂覆系统包含涂覆材料10,所述涂覆材料10包括溶胶-凝胶14内的腐蚀抑制化合物12。由于掺入腐蚀抑制化合物12,可以利用涂覆材料10保护金属基底20免受腐蚀和/或降低金属基底20上的腐蚀的作用和/或程度。因此,涂覆材料10可以被称为腐蚀抑制涂覆材料,并且由于涂覆材料10掺入溶胶-凝胶14,可以被称为腐蚀抑制溶胶-凝胶。虽然不需要由于涂覆材料10的腐蚀抑制活性,但是涂覆材料10可以与常规的腐蚀保护机制一起被利用以增加和/或增强由涂覆材料10给予的腐蚀保护。

[0017] 腐蚀抑制化合物12是包括二硫基和/或硫醇盐基的有机化合物,即,腐蚀抑制化合物12可以是包括至少一个二硫键和/或至少一个金属硫化物键的化合物。腐蚀抑制化合物12可以包括至少一个多硫基并且可以包括至少一个硫醇基(例如,两个或更多个硫醇基)。腐蚀抑制化合物12的通式是 $R^1-S_n-X-R^2$,其中 R^1 是有机基团, n 是大于或等于1的整数, X 是硫或金属原子,并且任选的基团 R^2 是有机基团。 R^1 和 R^2 的每一个可以包括或者可以不包括其他多硫基和/或硫醇基。进一步地,腐蚀抑制化合物12可以与通式 $R^1-S_n-X-R^2$ 的单体单元聚合,其中 R^1 是有机基团, n 是大于或等于1的整数, X 是硫或金属原子,并且任选的基团 R^2 是有机基团。作为适用于腐蚀抑制化合物12的聚合和一般实例两者的 R^1 和 R^2 的具体实例, R^1 和 R^2 各自

独立地可以包括H、烷基、环烷基、芳基、硫醇基、多硫基和/或硫酮基,基团中的每个可以用1-10个选自C、N、P、O、S、Se和Te的非氢原子取代。一般而言, R^1 和 R^2 中的每个具有1-24个碳原子和/或非氢原子,并且可以具有1-6个碳原子和/或非氢原子。例如, R^1 和 R^2 基团的适合的杂环实例包括唑、三唑、噻唑、二噻唑和/或噻二唑。作为进一步实例,腐蚀抑制化合物12可以是2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑和/或5,5-二硫双-(1,3,4-噻二唑-2(3H)-硫酮)的聚合物。

[0018] 腐蚀抑制化合物12可以包括金属硫醇盐络合物中的金属。腐蚀抑制化合物12可以包括金属中心和与金属中心结合和/或配位的具有金属硫化物键的一个或多个硫醇基(配体)。硫醇盐是硫醇的衍生物,其中金属原子取代结合至硫的氢。硫醇盐具有通式 $M-S-R^1$,其中M是金属并且 R^1 是所描述的有机基团。 R^1 可以包括二巯基或多巯基。金属硫醇盐络合物具有通式 $M-(S-R^1)_n$,其中n通常是从2至9的整数并且M是对于硫具有亲和力的金属原子。适合金属的实例包括铜、锌、镉、铝、铁、镉、铅、汞、银、铂、钯、金和/或钴。

[0019] 腐蚀抑制化合物12通常难溶(如果发生)于水和水性溶剂。腐蚀抑制化合物12可以是不可溶的粉末、不可溶的材料(例如,聚集体、固体和/或液体)、疏水性化合物、重油和/或润滑脂。因此,腐蚀抑制化合物12可以溶解在相容的溶液和/或溶剂中,并且可以悬浮、乳化和/或分散在不相容的溶液和/或溶剂内。用于溶解、悬浮、乳化和/或分散腐蚀抑制化合物12的适合溶液和/或溶剂可以是水性的、极性有机的和/或非极性有机的。一般而言,用于溶解、悬浮、乳化和/或分散有机化合物、硫化物化合物和/或溶胶-凝胶组分的溶液和/或溶剂可以适合于溶解、悬浮、乳化和/或分散腐蚀抑制化合物12。对于水性的和/或包括水性组分的溶胶-凝胶14,极性有机溶剂对于溶解腐蚀抑制化合物12可以是有利的,在与溶胶-凝胶14或其组分结合之前其难溶于水。另外地或可选地,腐蚀抑制化合物12在与溶胶-凝胶组分——例如,水性的和/或包括水性组分的溶胶-凝胶组分——结合之前可以悬浮、乳化和/或分散于水性溶液中。用于溶解、悬浮、乳化和/或分散腐蚀抑制化合物12的溶液和/或溶剂的实例可以包括和/或可以是水、醚(例如,二甲醚)、乙二醇醚、THF(四氢呋喃,环醚)、NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮)和DMSO(二甲亚砜)中的至少一种。

[0020] 金属的溶胶-凝胶涂覆可以促进金属基底20和次级层40(例如,有机材料如密封剂)之间的强的粘附(例如,强的结合),同时使另外由六价铬(或其他有害组分)的传统使用引起的环境影响最小化。

[0021] 溶胶-凝胶14是一种或多种金属种类(例如,有机金属种类如金属醇盐)在溶液中的溶液-凝胶凝聚物。金属种类被水解并且被凝聚以形成金属氧化物交联和凝胶网络。在金属种类包括有机基团的情况下,凝胶网络是混合的有机/无机聚合物。金属种类的金属部分可以与金属基底20和/或金属基底20上的金属氧化物层相互作用、与其反应、粘附至其和/或结合至其。

[0022] 在形成溶胶-凝胶的反应之前,金属种类的溶液被称为溶胶溶液和/或溶胶。溶胶溶液通常是包括金属种类的小颗粒的胶体溶液。溶胶-凝胶反应通常是慢的,并且因此溶胶溶液可以包括水解催化剂以加快金属种类的水解和/或稳定水解速率。通常的催化剂包括酸和碱。

[0023] 溶胶-凝胶14可以是锆基的、硅-锆基的和/或硅基的溶胶-凝胶。一般而言,溶胶-凝胶14包括锆并且可以具有有机锆酸盐网络、混合的金属氧化物网络、混合的金属有机锆酸盐网络和/或锆酸盐有机硅酸盐网络。锆可产生高强度的氧化物键,其可以将溶胶-凝胶

14化学结合至金属基底,和/或其可以形成凝胶网络的组成部分。具有与锆和/或硅类似的化学活性的其他金属可以部分或者完全替代锆和/或硅。适合的替代金属包括钛、钇、铈和镧。这些金属产生高强度的氧化物键,类似于由锆产生的那些。

[0024] 被配置以形成溶胶-凝胶14的溶胶溶液中的金属种类可以包括有机锆酸盐和/或其他有机金属化合物,并且可以包括金属化合物。例如,适合的化合物包括有机锆、有机锆酸盐、锆醇盐、氧化锆、有机硅、硅醇盐、有机钛、钛醇盐、氧化钇、钇醇盐、有机铈、氧化铈、铈醇盐、有机镧、氧化镧和镧醇盐。有机锆和/或有机金属化合物包括有机基团,如脂肪族、脂环族和/或芳香族基团,其中每个有机基团独立地包括1-24个碳原子和/或非氢原子。每个有机基团任选地可以是包括1-6个碳原子和/或非氢原子的‘低级’有机基团。例如,有机锆酸盐可以包括和/或可以是锆醇盐、四正丙醇锆、和四异丙醇锆中的至少一种。作为另一个实例,有机金属化合物可以是有机硅烷,如四乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷或3-氨基丙基三乙氧基硅烷。进一步地,有机锆和/或其他有机金属化合物可以包括被配置为结合至有机材料(例如,至环氧树脂、聚氨酯和/或聚酰亚胺)的有机基团。适合的基团包括结合至环氧树脂和/或聚氨酯材料的环氧基团(例如,缩水甘油氧基基团)和结合至聚酰亚胺材料的伯胺。

[0025] 溶胶溶液可包含溶胶载体溶液,其中金属种类被溶解、悬浮、乳化和/或分散。溶胶载体溶液可以是水性溶液、极性有机溶液和/或非极性有机溶液。例如,溶胶载体溶液可以包括水、醇、丙醇、醚、乙二醇醚、一缩二丙二醇二甲醚、和二甲醚中的一种或多种。另外地或可选地,溶胶溶液可以包括若干其他组分,包括例如有机组分、非极性组分、表面活性剂、乳化剂和/或颜料。

[0026] 当溶胶-凝胶14形成时,腐蚀抑制化合物12包含在溶胶-凝胶14内。腐蚀抑制化合物12可以溶解在溶胶溶液内。另外地或可选地,因为腐蚀抑制化合物12可以不显著地溶于溶胶溶液中,所以腐蚀抑制化合物12可以悬浮、乳化和/或分散在溶胶溶液内。当腐蚀抑制化合物12包含在溶胶-凝胶14内时,腐蚀抑制化合物12可以被保留、封装和/或陷入溶胶-凝胶14的凝胶网络内。另外地或可选地,包含在溶胶-凝胶14内的腐蚀抑制化合物12可以与溶胶-凝胶14的凝胶网络相关联和/或化学地结合至溶胶-凝胶14的凝胶网络。当与凝胶网络相关联和/或化学地结合至凝胶网络时,腐蚀抑制化合物12可以是凝胶网络的完整组分(例如,结合为部分凝胶网络的主干)、凝胶网络内的交联和/或凝胶网络上的侧基。

[0027] 作为用于形成溶胶-凝胶14的适合的溶胶溶液的一个实例,溶胶溶液可以是水溶液,其包括四正丙醇锆和有机硅烷(如3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷)的混合物,四正丙醇锆是为了结合至金属基底20,有机硅烷是为了共价地结合至次级层40的有机材料。溶胶溶液可以进一步包括乙酸组分作为催化剂以及锆和硅水解的速率稳定剂。锆组分的浓度可以是0.2-3wt.%(例如,约1wt.%)并且硅组分的浓度可以是锆组分的浓度的约两倍(即,0.4-6wt.%,例如,约2wt.%)。可以调整组分的浓度和浓度的比例以在金属基底20上形成适合的膜(例如,具有很少至没有裂缝和/或缺陷的连续的膜)。

[0028] 作为用于形成溶胶-凝胶14的适合的溶胶溶液的另一个实例,溶胶溶液可以是包括四正丙醇锆的醇醚溶液。锆组分的浓度可以是约1-3wt.%(例如,2wt.%)并且溶胶载体溶液可以是10%-25%(例如,约20%)的丙醇、25%-50%(例如,约40%)的一缩二丙二醇二甲醚和35%-50%(例如,约40%)的二甲醚。

[0029] 一般而言,涂覆材料10不含铬和/或不含六价铬,即,它们基本上不包括铬和/或六价铬。腐蚀抑制化合物12和溶胶-凝胶14不含铬和/或不含六价铬。涂覆材料10、腐蚀抑制化合物12和/或溶胶-凝胶14可以包括痕量的六价铬,例如按重量计小于10,000ppm(百万分之一)、小于1000ppm、小于100ppm、小于10ppm、小于1ppm、小于100ppb(十亿分之一)、小于10ppb或小于1ppb的六价铬。

[0030] 金属基底20可以从任何适合的材料形成和/或可以包括任何适合的结构,该结构可受益于涂覆材料10和/或可以暴露于自然环境。作为实例,金属基底20可以限定暴露至环境的装置——如航空器、船只、宇宙飞船、陆地车辆、设备和/或易受环境退化影响的任何装置——的一种或多种部件(如结构或机械部件)。金属基底20可以包括和/或可以是金属和/或金属合金,如铝、铝合金、铁、铁合金、钢、钛、钛合金、铜和/或铜合金。金属基底20可以是在金属基底20和涂覆材料10之间不具有电镀的(未镀的金属)、转化镀层和/或腐蚀保护的‘裸’基底。另外地或可选地,金属基底20可包括表面氧化作用。因此,涂覆材料10可以直接结合至金属基底20和/或金属基底20的表面层。

[0031] 涂覆材料10可以被配置为牢固地结合至金属基底20和/或次级层40。涂覆在、粘附至和/或结合至金属基底20的涂覆材料10形成涂覆的金属基底30。次级层40可以粘附和/或可以结合至涂覆的金属基底30的涂覆材料10,例如,与金属基底20相对的次级层40可以接触、可以粘附至和/或可以结合至涂覆材料10。具有或不具有次级层40的涂覆的金属基底30可以被称为层压结构。当涂覆在、粘附至和/或结合至金属基底20时,和当任选地当粘附和/或结合至次级层40时,涂覆材料10的厚度是相对薄的,即,通常比金属基底20更薄。例如,涂覆的金属基底30的涂覆材料10的厚度可以是至少20nm(纳米)、至少100nm、至少500nm、至少1 μ m(微米)、至少5 μ m、至少10 μ m、至多100 μ m、至多10 μ m、至多1 μ m、至多500nm和/或至多100nm。较薄的涂层可具有较少的缺陷(更可能没有缺陷),而较厚的涂层可以为下面的金属基底20提供更多的磨损保护、电保护和/或热保护。

[0032] 次级层40包括配置为结合和/或粘附至涂覆材料10的有机材料(例如,有机化学组合物)。次级层40可以是和/或可包括涂料、面漆、聚合物涂层(例如,环氧树脂涂层和/或聚氨酯涂层)、聚合物材料、复合材料(例如,填充的复合材料和/或纤维增强的复合材料)和/或层压材料。次级层40可以是和/或包括聚合物、树脂、热固性聚合物、热塑性聚合物、环氧树脂、漆、聚氨酯、聚酯和/或其组合。根据具体应用的需要,次级层40可以进一步包括颜料、粘合剂、表面活性剂、稀释剂、溶剂、微粒(例如,矿物填充剂)、纤维(例如,碳纤维、芳族聚酰胺纤维和/或玻璃纤维)和/或其他制剂添加剂。

[0033] 图2是形成涂覆材料10的方法100的示意图。涂覆材料10可以通过以下步骤创造、形成和/或配制:使溶胶溶液14中的一种或多种组分(例如,至少有机金属如有机锆酸盐)与腐蚀抑制化合物12混合102,并且然后使混合的组分保温104以形成溶胶-凝胶14,腐蚀抑制化合物12在溶胶-凝胶14内。

[0034] 一般而言,进行混合102,使得溶胶溶液组分组合(分散、乳化、悬浮和/或溶解)并且任选地很好地组合足以形成宏观上均匀的溶胶溶液(例如,彻底地分散、乳化和/或悬浮和/或完全地溶解)。因此,溶胶溶液可以被称为溶胶混合物、溶胶乳液、溶胶悬浮液和/或溶胶胶体悬浮液,即,溶胶溶液未必是溶质和溶剂的真溶液,并且可以包括混合物、乳液、悬浮液和/或胶体。进一步地,混合102通常包括以足以提供有效的溶胶溶液的量 and/或比例混合

溶胶溶液组分——其可以反应以形成包含腐蚀抑制化合物12的溶胶-凝胶14。

[0035] 混合102包括使溶胶-凝胶组分(一种或多种)与腐蚀抑制化合物12混合以形成溶胶溶液(例如,溶液、混合物、乳液、悬浮液和/或胶体)。因此,混合102可以包括混合有机金属化合物、其他金属化合物和/或溶胶载体溶液。在混合102包括使多于一种组分与腐蚀抑制化合物12混合的情况下,单独组分的混合顺序可以根据期望的结果改变,例如基于最终应用的需要和/或基于组分的体积、质量、相关溶剂(一种或多种)和化学反应性改变。例如,出于方便、化学反应性和/或化学稳定性的原因,一种或多种组分可以与其他组分分开储存。至少一种组分的分开储存可以是有利的,以允许通过将所有组分组合在一起启动溶胶-凝胶反应。混合的顺序通常不是关键的。例如,混合102可以包括将溶胶溶液的所有组分同时混合在一起。可选地,混合102可以包括混合任何两种组分(例如,有机锆、其他金属化合物和腐蚀抑制化合物12中的任何两种)以形成组合的混合物,并且然后将剩余的组分混合至组合的混合物中。

[0036] 混合102可以包括在混合至溶胶溶液的一种或多种其他组分中之前将腐蚀抑制化合物12溶解、悬浮、乳化和/或分散在溶剂中。腐蚀抑制化合物溶剂可以是有机溶剂和/或极性溶剂,例如,醚、乙二醇醚、THF、NMP、和DMSO中的至少一种。另外地或可选地,混合102可以包括将腐蚀抑制化合物12作为固体、聚集体和/或粉末混合至腐蚀抑制化合物溶剂中和/或至溶胶溶液的一种或多种其他组分中。特别是在混合102包括混合固体、粉末和/或粘性液体的情况下,混合102可以包括用高剪切混合机(例如,涂料振动器或行星式离心混合机)混合。高剪切混合机可以是有利的,以破坏和/或精细地分散固体以形成宏观上均匀的溶胶溶液。例如,可以利用高剪切混合机使固体溶解、悬浮、乳化、分散、均匀化、解凝集(deagglomerate)和/或分解至溶胶溶液中。

[0037] 一般而言,混合102包括混合以产生包括腐蚀抑制化合物12的稀释的溶胶溶液。通常稀释溶胶组分以控制自凝聚反应,并且因此增加混合的溶胶溶液的贮存期。以类似于溶胶溶液组分的浓度的浓度混合腐蚀抑制化合物12。混合102可以包括使得腐蚀抑制化合物12在溶胶溶液中的重量分数是下列的混合:至少0.1%、至少0.2%、至少0.5%、至少1%、至少2%、至少3%、至少4%、至少5%、至少7%、至少10%、至多15%、至多10%、至多7%、至多5%、至多4%、至多3%、至多2%、至多1%、约1%、约3%和/或约5%。在方法100包括用锆形成溶胶-凝胶(通过与有机锆如有机锆酸盐混合)的情况下,混合102可以包括使得锆化合物在溶胶溶液中的重量分数是下列的混合:至少0.1%、至少0.2%、至少0.5%、至少1%、至少2%、至少3%、至少4%、至少5%、至多6%、至多5%、至多4%、至多3%、至多2%、至多1%、约3%、约2%和/或约1%。在方法100包括用其他金属形成溶胶-凝胶(即,通过与有机金属和/或其他金属化合物混合)的情况下,混合102可包括使得其他金属化合物在溶胶溶液中的重量分数是下列的混合:至少0.1%、至少0.2%、至少0.5%、至少1%、至少2%、至少3%、至少4%、至多5%、至多4%、至多3%、至多2%、至多1%、约2%、约3%和/或约3.4%。适合的其他金属化合物和有机金属化合物的实例包括有机硅、硅醇盐、有机钛、钛醇盐、有机钪、氧化钪、钪醇盐、有机铈、氧化铈、铈醇盐、有机镧、氧化镧和镧醇盐中的一种或多种。另外地或可选地,混合102可以包括使得金属化合物——如锆化合物和硅化合物——在溶胶溶液中的总重量分数是下列的混合:至少0.1%、至少0.2%、至少0.5%、至少1%、至少2%、至少3%、至少4%、至少5%、至多6%、至多5%、至多4%、至多3%、至多2%、至多1%、约4.4%、

约3.4%、约3%、约2%和/或约1%。

[0038] 混合102可以包括混合足够少量的腐蚀抑制化合物12以避免实质上改变溶胶溶液和/或所得的溶胶-凝胶的性质(相对于没有腐蚀抑制化合物12的溶胶溶液和/或所得的溶胶-凝胶)。具体而言,混合102可以包括混合足够少量的腐蚀抑制化合物12以允许所得的涂覆材料10粘附至金属基底20和任选的次级层40。进一步地,混合102可以包括混合对于抑制金属基底20的腐蚀和/或保护金属基底20免受腐蚀的有效的量的腐蚀抑制化合物12。腐蚀的存在和程度(并且,因此,抑制/保护的不存在或程度)可以用中性盐喷雾试验(也被称为盐雾试验)进行评估,其中将具有金属基底的测试样品暴露于标准盐溶液的喷雾(如5wt.%的氯化钠溶解在水中,按照ASTM B117-11,用于操作盐喷雾(雾)装置的标准惯例(Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011, www.astm.org)。

[0039] 在中性盐喷雾试验之后存在于测试样品上的腐蚀的程度可以根据ASTM D1654-08,用于评估经受腐蚀环境的涂漆的或涂覆的试样的标准测试方法(Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008, www.astm.org中描述的标准进行评估。在此ASTM方法的步骤B(评估未划线面积)中,可以给予样品从0(大于50%的暴露的面积腐蚀)至10(小于或等于0.01%的暴露的面积腐蚀)的腐蚀等级。未划线测试样品的通常可接受的腐蚀等级是6,对应于0.3%-1.0%的腐蚀面积。例如,如果在暴露于中性盐喷雾24小时之后没有观察到显著的腐蚀(例如,6或更高的腐蚀等级),则涂覆材料20可以被认为具有可接受的腐蚀保护。可以根据应用调整在喷雾中暴露的长度和化合物的类型。当在24小时、48小时、100小时、300小时、1,000小时或更长时间之后不存在显著腐蚀时,一些应用可以认为性能可接受。

[0040] 混合102可以包括混合足以形成溶胶-凝胶的量的有机金属化合物,以在所得的溶胶-凝胶内包含腐蚀抑制化合物12和/或以粘附至和/或结合至金属基底20。进一步地,混合102可以包括选择溶胶组分、腐蚀抑制化合物和/或溶胶载体溶液以稳定溶胶溶液内的腐蚀抑制化合物。腐蚀抑制化合物12可以是分子、纳米颗粒和/或具有外壳和内核的微粒的形式。外壳可以包括表面部分,所述表面部分可遮蔽核内的硫基团(如硫化物-硫化物和/或金属-硫化物缔合和/或键)免受当它形成时与凝胶网络的反应。表面部分可以包括实质上不反应性基团和/或实质上反应性基团(其中相对于其他溶胶溶液组分评估反应性)。例如,腐蚀抑制化合物12的表面硫醇基可以与包含在溶胶溶液的有机金属组分中的环氧基团反应和/或可与溶胶溶液的有机金属组分的适合的金属形成络合物。相比之下,腐蚀抑制化合物12的表面硫酮基团可以实质上是较低反应性的。另外地或可选地,混合102可以包括将稳定化组分混合至溶胶溶液中。稳定化组分可以被配置为与腐蚀抑制化合物12反应、与腐蚀抑制化合物12缔合和/或遮蔽腐蚀抑制化合物12。

[0041] 混合102可以包括混合溶胶溶液的其他组分,如溶胶载体溶液、有机组分、非极性组分、表面活性剂、乳化剂和/或颜料。溶胶载体溶液可以是水性溶液、极性有机溶液和/或非极性有机溶液。例如,溶胶载体溶液可包括水、醇、丙醇、醚、乙二醇醚、一缩二丙二醇二甲醚、和二甲醚中的一种或多种。其中溶胶载体溶液主要是水,涂覆材料10可以被称为水基涂覆材料10。在溶胶载体溶液主要是醇的情况下,涂覆材料可以被称为醇基涂覆材料10。

[0042] 一般而言,使溶胶溶液的组分保持分开便于运输和储存,并且接近应用(例如,作为涂覆材料使用)的时间时将其混合。当被混合(通过混合102)并且在适当的反应条件下(通过保温104)混合时,溶胶溶液的组分反应(例如,水解和凝聚)以开始形成溶胶-凝胶网络(凝胶过程)。形成最初的(部分)溶胶-凝胶网络的初始反应可相对快速地进行。初始反应时间,也被称为诱导时间,是部分地形成足以在网络内包含至少一些腐蚀抑制化合物12的溶胶-凝胶网络所需的时间。在初始反应时间之后,溶胶溶液通常继续反应直到一种或多种反应组分耗尽、直到全部溶胶-凝胶网络形成和/或直到溶胶溶液形成溶胶组分的絮凝剂。当溶胶-凝胶继续形成时,可以利用混合的溶胶溶液以涂覆金属基底20。从混合直到溶胶溶液不可用的时间段被称为溶胶溶液的贮存期。

[0043] 混合102可以以保持诱导时间相对短并且贮存期相对长同时保持涂覆材料10的功效(例如,腐蚀抑制以及任选的结合和/或粘附至金属基底20)的方式进行(通过控制组分的量和/或比率)。例如,为了影响诱导时间和/或贮存期,混合的溶胶溶液可以包括催化和/或稳定有机金属化合物的水解速率和/或凝聚速率的化合物。进一步地,在混合的溶胶溶液包含多于一种形成溶胶-凝胶网络的组分(如形成混合的金属氧化物网络的两种不同的有机金属组分)的情况下,混合的溶胶溶液可以包括用于每种有机金属化合物的催化和/或速率稳定组分。适合的诱导时间可以是至多60分钟、至多30分钟、至多10分钟、至多5分钟或至多1分钟,同时贮存期可以是至少1小时、至少2小时、至少4小时、至少8小时或至少24小时。保温104可以在环境条件下、在室温下和/或在升高的温度下进行。适合的保温温度包括至少10℃、至少20℃、至少30℃、至少40℃、至少50℃、至少70℃、至多100℃、至多70℃、至多50℃和/或至多40℃。

[0044] 方法100可以包括用通过混合102和保温104形成的涂覆材料10涂覆106金属基底(因此形成涂覆的金属基底30)。涂覆106可以包括用涂覆材料10润湿金属基底20,例如,通过喷雾、浸入、刷涂和/或擦拭涂覆材料10至金属基底20上。例如,喷雾的适合形式可以包括利用喷枪,大容量、低压喷枪和/或手动泵喷雾器。可以允许润湿的金属基底20沥干几分钟(例如,1-30分钟、1-10分钟和/或3-10分钟),并且如果必要,可以将过量的、未沥干的溶液从金属基底20抹干和/或通过压缩空气从金属基底20温和地吹出。

[0045] 另外地或可选地,涂覆106可以与混合102和/或保温104同时进行。作为实例,可以将溶胶溶液组分(如有机金属的)和腐蚀抑制化合物12分开地和/或同时地喷雾在金属基底20上,允许所有组分在喷雾期间混合。

[0046] 涂覆106可以包括在用涂覆材料10润湿金属基底之前清洗和/或预处理金属基底20。一般而言,涂覆材料10将更好地与基本上没有污物、表面氧化物和/或腐蚀产物的干净的、裸金属基底20粘附和/或结合。清洗可以包括除油污、碱洗、化学侵蚀、化学除氧和/或机械除氧(例如,砂磨和/或打磨)。涂覆106通常不包括用涂底漆涂覆金属基底20或在金属基底20上形成化学转化镀层。而是,涂覆106通常包括直接涂覆(裸)金属基底20。

[0047] 方法100可以包括固化108(也被称为凝胶化)涂覆材料10以形成固化的(溶胶-凝胶)涂覆材料10。固化108包括溶胶-凝胶组分的凝胶化反应并且可以包括溶剂蒸发,施加加热、光、电势和/或化学反应物。一旦溶胶溶液组分混合就可以开始固化108。另外地或可选地,固化108可以在涂覆106期间和/或之后(例如,在润湿和/或沥干之后)进行。固化108可以在涂覆材料10和金属基底20之间形成牢固的键和/或共价键。涂覆材料10对金属基底20

的粘附的强度和/或质量可以通过方法如在ASTM D3359-09e2,通过带测试用于测量粘附的标准测试方法(Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test),ASTM International,West Conshohocken,PA,2011,www.astm.org中描述的带测试进行评价。在此测试中,将带从划线涂覆的样品中脱去并且粘附被评级为从0(基本上去除涂层)至5(没有去除涂层)。通常可接受的粘附等级是4(痕量去除涂层)或5(没有去除)。在带测试之前,涂覆的样品可以在水中,并且任选地在升高的温度下保温,在此情况下测试可以被称为湿带测试。例如,恰好在表面干燥和ASTM D3359-09e2的带测试之前,可以将涂覆的样品浸入至沸腾的去离子水中持续两个小时或浸入至65℃去离子水中持续七天。

[0048] 固化108可以包括干燥金属基底20上的涂覆材料10并且可以在环境条件下、在室温下和/或在升高的温度下进行。适合的温度可以包括至少10℃、至少20℃、至少30℃、至少40℃、至少50℃、至少70℃、至少100℃、至多150℃、至多100℃、至多70℃、至多50℃、至多40℃、约20℃、约50℃和/或约120℃。固化108可以进行一段时间,如持续至少1分钟、至少5分钟、至少10分钟、至少30分钟、至少1小时、至少4小时、至少8小时、至多48小时、至多24小时和/或至多8小时。

[0049] 在涂覆106和/或固化108之后,涂覆材料10和/或涂覆的金属基底30可以适合于外部环境使用和/或适合于施加次级层40(例如,通过施加110)。施加110有机材料的次级层40可以在完全完成固化108之前进行,即,施加110次级层40可以至少部分地与固化108同时进行。施加110可以包括用次级层40的有机材料喷涂、喷雾、浸入、接触、粘附和/或结合涂覆的金属基底30。如进一步在本文中讨论的,次级层可以包括和/或可以是涂料、纤维增强塑料或其他适合的有机材料。

[0050] 可进一步参考以下说明性的、非排他性的实施例理解腐蚀抑制溶胶-凝胶涂覆系统和方法。

[0051] 实施例1

[0052] 将二硫化物腐蚀抑制剂5,5-二硫双-(1,3,4-噻二唑-2(3H)-硫酮)(作为Vanlube[®]829从Vanderbilt Chemicals,LLC商业可得)溶解在THF中,并且然后添加至四正丙基锆酸酯(zirconium tetrapropanolate)(也被称为四正丙醇锆)的溶胶溶液中以产生具有0.1%和1.0%浓度的二硫化物腐蚀抑制剂的混合的溶胶溶液。溶胶溶液是商业产品3M[™]表面预处理AC-131。3M[™]表面预处理AC-131是包括约2%的有机硅烷和约1%的锆醇盐的混合物的硅-锆基溶胶溶液。

[0053] 将四个2024-T3铝合金板用Scotch Brite[™]衬垫打磨。一个板是铬转化涂覆的以充当阳性对照(已知的耐腐蚀性)。一个板喷涂有3M[™]表面预处理AC-131以充当阴性对照(已知的腐蚀敏感性)。其他两个板喷涂有混合的溶胶溶液以形成0.1%的样品和1.0%的样品。板被允许干燥并且然后经受盐雾暴露(中性盐喷雾试验)。在24小时的中性盐雾之后检查板。阳性对照板基本上不受盐雾暴露的影响。阴性对照板严重起凹点,具有0的腐蚀等级(ASTM 1654-08,步骤B)。0.1%的样品展现比阴性对照少得多的凹点,具有3-4的腐蚀等级。1.0%的样品展现甚至更少的凹点,具有约6的腐蚀等级。使分开制备的0.1%和1.0%的样品经过涂料粘附的湿带测试。

[0054] 实施例2

[0055] 将二硫化物腐蚀抑制剂5,5-二硫双-(1,3,4-噻二唑-2(3H)-硫酮)(Vanlube[®]

829) 溶解在THF中,并且然后添加至3MTM表面预处理AC-131中以产生3%和6%的浓度的二硫化物腐蚀抑制剂。在6%的腐蚀抑制剂浓度下,所有的二硫化物腐蚀抑制剂不溶解,所以仅仅进一步评价3%的腐蚀抑制剂浓度。制备铝合金板并且如用实施例1测试。在24小时的中性盐雾暴露之后检查板。与阴性对照相比3%的样品展现优越的腐蚀保护,其中几乎没有观察到凹点。阴性对照具有0的腐蚀等级;3%的样品具有约9的腐蚀等级 (ASTM 1654-08,步骤B)。使分开制备的3%的样品经过涂料粘附的湿带测试。

[0056] 在以下枚举的段落中描述了根据本公开内容的发明性主题的实例。

[0057] A1. 结合至金属基底的腐蚀抑制涂覆材料,涂覆材料包括:

[0058] 包括硫的腐蚀抑制化合物;和

[0059] 结合至金属基底的溶胶-凝胶;

[0060] 其中腐蚀抑制化合物包含在溶胶-凝胶内。

[0061] A1.1. 如段落A1所述的腐蚀抑制涂覆材料,其中腐蚀抑制化合物包括至少一个二硫基。

[0062] A1.2. 如段落A1-A1.1中任一项所述的腐蚀抑制涂覆材料,其中腐蚀抑制化合物包括硫醇盐基团和金属硫醇盐络合物中的至少一种。

[0063] A1.3. 如段落A1-A1.2中任一项所述的腐蚀抑制涂覆材料,其中腐蚀抑制化合物包括选自锌和锆的金属。

[0064] A2. 如段落A1-A1.3中任一项所述的腐蚀抑制涂覆材料,其中腐蚀抑制化合物包括至少一个多硫基。

[0065] A3. 如段落A1-A2中任一项所述的腐蚀抑制涂覆材料,其中腐蚀抑制化合物包括至少一个硫醇基。

[0066] A4. 如段落A1-A3中任一项所述的腐蚀抑制涂覆材料,其中腐蚀抑制化合物包括噻二唑基团。

[0067] A5. 如段落A1-A4中任一项所述的腐蚀抑制涂覆材料,其中腐蚀抑制化合物是2,5-二硫基-1,3,4-噻二唑的聚合物。

[0068] A6. 如段落A1-A5中任一项所述的腐蚀抑制涂覆材料,其中腐蚀抑制化合物是5,5-二硫双-(1,3,4-噻二唑-2(3H)-硫酮)。

[0069] A7. 如段落A1-A6中任一项所述的腐蚀抑制涂覆材料,其中腐蚀抑制化合物不包括六价铬。

[0070] A8. 如段落A1-A7中任一项所述的腐蚀抑制涂覆材料,其中腐蚀抑制涂覆材料和/或溶胶-凝胶不包括六价铬和/或不含六价铬。

[0071] A9. 如段落A1-A8中任一项所述的腐蚀抑制涂覆材料,其中腐蚀抑制涂覆材料和/或溶胶-凝胶包括按重量计小于10,000ppm、小于1000ppm、小于100ppm、小于10ppm、小于1ppm、小于100ppb、小于10ppb或小于1ppb的六价铬。

[0072] A10. 如段落A1-A9中任一项所述的腐蚀抑制涂覆材料,其中腐蚀抑制化合物溶解、悬浮、乳化和/或分散在溶胶-凝胶内。

[0073] A11. 如段落A1-A10中任一项所述的腐蚀抑制涂覆材料,其中溶胶-凝胶是锆基溶胶-凝胶。

[0074] A12. 如段落A1-A11中任一项所述的腐蚀抑制涂覆材料,其中溶胶-凝胶包括有机

锆酸盐网络、混合的金属氧化物网络、混合的金属有机锆酸盐网络和/或锆酸盐有机硅酸盐网络。

[0075] A13.如段落A1-A12中任一项所述的腐蚀抑制涂覆材料,其中溶胶-凝胶包括锆、硅、钛、钪、铈、和镧中的至少一种。

[0076] A14.如段落A1-A13中任一项所述的腐蚀抑制涂覆材料,其中溶胶-凝胶包括锆和硅、钛、钪、铈、和镧中的至少一种。

[0077] A15.如段落A1-A14中任一项所述的腐蚀抑制涂覆材料,其中溶胶-凝胶直接结合至金属基底。

[0078] A16.如段落A1-A15中任一项所述的腐蚀抑制涂覆材料,其中金属基底是未镀的金属基底。

[0079] A17.如段落A1-A16中任一项所述的腐蚀抑制涂覆材料,其中金属基底包括、任选地是铝、铝合金、钛、钛合金、铁、铁合金、钢、铜和铜合金中的至少一种。

[0080] A18.如段落A1-A17中任一项所述的腐蚀抑制涂覆材料,其中金属基底是航空器、船只、宇宙飞船、陆地车辆、和设备中的至少一种的部件。

[0081] A19.层压结构,包括:

[0082] 金属基底;和

[0083] 结合至金属基底的如段落A1-A18中任一项所述的腐蚀抑制涂覆材料。

[0084] A19.1.如段落A19所述的层压结构,其中金属基底是未镀的金属基底。

[0085] A19.2.如段落A19-A19.1中任一项所述的层压结构,其中金属基底包括、任选地是铝、铝合金、钛、钛合金、铁、铁合金、钢、铜和铜合金中的至少一种。

[0086] A19.3.如段落A19-A19.2中任一项所述的层压结构,其中金属基底是航空器、船只、宇宙飞船、陆地车辆、和设备中的至少一种的部件。

[0087] A19.4.如段落A19-A19.3中任一项所述的层压结构,进一步包括与金属基底相对的结合至腐蚀抑制涂覆材料的有机材料的次级层。

[0088] A19.4.1.如段落A19.4所述的层压结构,其中次级层包括、任选地是纤维增强塑料和碳纤维增强塑料中的至少一种。

[0089] A19.4.2.如段落A19.4-A19.4.1中任一项所述的层压结构,其中次级层包括、任选地是涂料、环氧树脂、聚氨酯和聚酰亚胺。

[0090] B1.形成腐蚀抑制溶胶-凝胶的方法,所述方法包括:

[0091] 将有机锆酸盐与腐蚀抑制化合物混合以形成溶胶溶液,其中腐蚀抑制化合物包括硫;和

[0092] 保温溶胶溶液以形成腐蚀抑制溶胶-凝胶。

[0093] B1.1.如段落B1所述的方法,其中腐蚀抑制化合物包括至少一个二巯基。

[0094] B1.2.如段落B1-B1.1中任一项所述的方法,其中腐蚀抑制化合物包括硫醇盐基团和金属硫醇盐络合物中的至少一种。

[0095] B1.3.如段落B1-B1.2中任一项所述的方法,其中腐蚀抑制化合物包括选自锌和锆的金属。

[0096] B2.如段落B1-B1.3中任一项所述的方法,其中混合包括使得有机锆酸盐在溶胶溶液中的重量分数是下列的混合:至少0.1%、至少0.2%、至少0.5%、至少1%、至少2%、至少

3%、至少4%、至少5%、至多6%、至多5%、至多4%、至多3%、至多2%、至多1%、约3%、约2%和/或约1%。

[0097] B3.如段落B1-B2中任一项所述的方法,其中混合包括使得腐蚀抑制化合物在溶胶溶液中的重量分数是下列的混合:至少0.1%、至少0.2%、至少0.5%、至少1%、至少2%、至少3%、至少4%、至少5%、至少7%、至少10%、至多15%、至多10%、至多7%、至多5%、至多4%、至多3%、至多2%、至多1%、约1%、约3%和/或约5%。

[0098] B4.如段落B1-B3中任一项所述的方法,其中混合包括将第二金属化合物与有机锆酸盐和腐蚀抑制化合物混合以形成溶胶溶液。

[0099] B4.1.如段落B4所述的方法,其中混合包括同时混合有机锆酸盐、第二金属化合物和腐蚀抑制化合物。

[0100] B4.2.如段落B4所述的方法,其中混合包括首先混合有机锆酸盐与第二金属化合物以形成组合的混合物,并且然后将腐蚀抑制化合物混合至组合的混合物中。

[0101] B4.3.如段落B4所述的方法,其中混合包括首先混合有机锆酸盐与腐蚀抑制化合物以形成组合的混合物,并且然后将第二金属化合物混合至组合的混合物中。

[0102] B4.4.如段落B4所述的方法,其中混合包括首先混合第二金属化合物与腐蚀抑制化合物以形成组合的混合物,并且然后将有机锆酸盐混合至组合的混合物中。

[0103] B4.5.如段落B4-B4.4中任一项所述的方法,其中混合包括使得第二金属化合物在溶胶溶液中的重量分数是下列的混合:至少0.5%、至少1%、至少2%、至少3%、至少4%、至多5%、至多4%、至多3%、至多2%、约2%、约3%和/或约3.4%。

[0104] B4.6.如段落B4-B4.5中任一项所述的方法,其中第二金属化合物包括选自硅、钛、钇、铈、和镧中的至少一种金属。

[0105] B4.7.如段落B4-B4.6中任一项所述的方法,其中第二金属化合物包括选自以下的化合物中的至少一种:硅醇盐、钛醇盐、氧化钇、钇醇盐、氧化铈、铈醇盐、氧化镧和镧醇盐。

[0106] B5.如段落B1-B4.7中任一项所述的方法,其中混合包括在形成溶胶溶液之前将溶胶载体溶液与有机锆酸盐混合。

[0107] B5.1.如段落B5所述的方法,其中溶胶载体溶液包括水、醇、丙醇、醚、乙二醇醚、一缩二丙二醇二甲醚和二甲醚中的至少一种。

[0108] B6.如段落B1-B5.1中任一项所述的方法,其中混合包括混合有效量的腐蚀抑制化合物以当结合至腐蚀抑制溶胶-凝胶时保护金属基底免受在24小时的暴露于5wt.%的氯化钠溶液的喷雾之后的显著腐蚀。

[0109] B7.如段落B1-B6中任一项所述的方法,其中混合包括在与有机锆酸盐和/或第二金属化合物混合之前将腐蚀抑制化合物溶解和/或悬浮于在溶剂中。

[0110] B7.1.如段落B7所述的方法,其中溶剂是极性有机溶剂。

[0111] B7.2.如段落B7-B7.1中任一项所述的方法,其中溶剂包括醚、乙二醇醚、四氢呋喃、N-甲基-2-吡咯烷酮和二甲亚砜中的至少一种。

[0112] B8.如段落B1-B7.2中任一项所述的方法,其中混合包括将为粉末的腐蚀抑制化合物引入至有机锆酸盐中。

[0113] B9.如段落B1-B8中任一项所述的方法,其中混合包括用高剪切混合机混合,并且任选地其中高剪切混合机是涂料振动器和行星式离心混合机中的至少一种。

- [0114] B10.如段落B1-B9中任一项所述的方法,其中腐蚀抑制化合物包括至少一个多硫基。
- [0115] B11.如段落B1-B10中任一项所述的方法,其中腐蚀抑制化合物包括至少一个硫醇基。
- [0116] B12.如段落B1-B11中任一项所述的方法,其中腐蚀抑制化合物包括噻二唑基团。
- [0117] B13.如段落B1-B12中任一项所述的方法,其中腐蚀抑制化合物是2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑的聚合物。
- [0118] B14.如段落B1-B13中任一项所述的方法,其中腐蚀抑制化合物是5,5-二硫双-(1,3,4-噻二唑-2(3H)-硫酮)。
- [0119] B15.如段落B1-B14中任一项所述的方法,其中腐蚀抑制化合物不包括六价铬。
- [0120] B16.如段落B1-B15中任一项所述的方法,其中有机锆酸盐和/或腐蚀抑制溶胶-凝胶不包括六价铬和/或不含六价铬。
- [0121] B17.如段落B1-B16中任一项所述的方法,其中有机锆酸盐和/或腐蚀抑制溶胶-凝胶包括按重量计小于10,000ppm、小于1000ppm、小于100ppm、小于10ppm、小于1ppm、小于100ppb、小于10ppb或小于1ppb的六价铬。
- [0122] B18.如段落B1-B17中任一项所述的方法,其中有机锆酸盐包括、任选地是锆醇盐、四正丙醇锆和四异丙醇锆中的至少一种。
- [0123] B19.如段落B1-B18中任一项所述的方法,其中有机锆酸盐包括被配置为结合至有机材料的有机基团,并且任选地其中有机材料是环氧树脂、聚氨酯和聚酰亚胺中的至少一种。
- [0124] B20.如段落B1-B19中任一项所述的方法,其中保温包括保温溶胶溶液以水解和/或以凝聚有机锆酸盐和任选的第二金属化合物以形成有机锆酸盐网络、锆醇盐网络、混合的金属锆酸盐网络和锆酸盐有机硅酸盐网络中的至少一种。
- [0125] B21.如段落B1-B20中任一项所述的方法,其中腐蚀抑制溶胶-凝胶是醇基腐蚀抑制溶胶-凝胶和水基腐蚀抑制溶胶-凝胶中的至少一种。
- [0126] B22.如段落B1-B21中任一项所述的方法,进一步包括用腐蚀抑制溶胶-凝胶涂覆金属基底。
- [0127] B22.1.如段落B22所述的方法,其中涂覆包括用腐蚀抑制溶胶-凝胶润湿金属基底,并且任选地其中润湿包括将腐蚀抑制溶胶-凝胶喷雾、浸入、刷涂和擦拭在金属基底上的至少一种。
- [0128] B22.2.如段落B22-B22.1中任一项所述的方法,其中涂覆包括涂覆航空器、船只、宇宙飞船、陆地车辆和设备的至少一部分。
- [0129] B23.如段落B1-B22.2中任一项所述的方法,进一步包括固化金属基底上的腐蚀抑制溶胶-凝胶,任选地当还取决于段落B22时,其中固化在涂覆之后进行,并且任选地当还取决于段落B22.1时,其中固化在润湿之后进行。
- [0130] B23.1.如段落B23所述的方法,其中固化包括干燥在金属基底上的腐蚀抑制溶胶-凝胶。
- [0131] B23.2.如段落B23-B23.1中任一项所述的方法,其中固化包括固化金属基底上的腐蚀抑制溶胶-凝胶持续至少1分钟、至少5分钟、至少10分钟、至少30分钟、至少1小时、至少

4小时、至少8小时、至多48小时、至多24小时和/或至多8小时。

[0132] B23.3.如段落B23-B23.2中任一项所述的方法,其中固化包括在环境条件下和/或在室温下固化金属基底上的腐蚀抑制溶胶-凝胶。

[0133] B23.4.如段落B23-B23.3中任一项所述的方法,其中固化包括在至少10℃、至少20℃、至少30℃、至少40℃、至少50℃、至少70℃、至少100℃、至多150℃、至多100℃、至多70℃、至多50℃、至多40℃、约20℃、约50℃和/或约120℃的温度下固化金属基底上的腐蚀抑制溶胶-凝胶。

[0134] B23.5.如段落B23-B23.4中任一项所述的方法,其中固化包括固化在航空器、船只、宇宙飞船、陆地车辆和设备的至少一部分上的腐蚀抑制溶胶-凝胶。

[0135] B24.如段落B22-B23.5中任一项所述的方法,其中金属基底是未镀的金属基底。

[0136] B24.1.如段落B24所述的方法,其中金属基底包括、任选地是铝、铝合金、钛、钛合金、铁、铁合金、钢、铜和铜合金中的至少一种。

[0137] B24.2.如段落B24-B24.1中任一项所述的方法,其中金属基底是航空器、船只、宇宙飞船、陆地车辆和设备中的至少一种的部件。

[0138] B24.3.如段落B24-B24.2中任一项所述的方法,进一步包括将有机材料的次级层施加至金属基底上的腐蚀抑制溶胶-凝胶。

[0139] B24.3.1.如段落B24.3所述的方法,其中次级层包括、任选地是纤维增强塑料和碳纤维增强塑料中的至少一种。

[0140] B24.3.2.如段落B24.3-B24.3.1中任一项所述的方法,其中次级层包括、任选地是涂料、环氧树脂、聚氨酯和聚酰亚胺。

[0141] B24.3.3.如段落B24.3-B24.3.2中任一项所述的方法,其中施加在涂覆之后和/或在固化之后进行。

[0142] 进一步地,本公开内容包括根据以下条款的实例:

[0143] 结合至金属基底的腐蚀抑制涂覆材料,所述涂覆材料包括:包括至少一个二巯基的腐蚀抑制化合物;和结合至金属基底的锆基溶胶-凝胶;其中腐蚀抑制化合物包含在锆基溶胶-凝胶内。

[0144] 腐蚀抑制涂覆材料,其中腐蚀抑制化合物包括至少一个硫醇基。

[0145] 如前述条款所述的腐蚀抑制涂覆材料,其中腐蚀抑制化合物是2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑的聚合物。

[0146] 如前述条款中任一项所述的腐蚀抑制涂覆材料,其中腐蚀抑制化合物包括硫醇盐基团。

[0147] 层压结构,包括:金属基底;和结合至金属基底的如前述条款中任一项所述的腐蚀抑制涂覆材料。

[0148] 如前述条款所述的层压结构,其中金属基底是未镀的铝合金。

[0149] 如前述条款中任一项所述的层压结构,进一步包括与金属基底相对的结合至腐蚀抑制涂覆材料的有机材料的次级层。

[0150] 形成腐蚀抑制溶胶-凝胶的方法,所述方法包括:将有机锆酸盐与腐蚀抑制化合物混合以形成溶胶溶液,其中腐蚀抑制化合物包括至少一个二巯基;和保温溶胶溶液以形成腐蚀抑制溶胶-凝胶。

[0151] 如前述条款所述的方法,其中混合包括使得有机锆酸盐在溶胶溶液中的重量分数是至少0.5%且至多5%的混合。

[0152] 如前述条款中任一项所述的方法,其中混合包括使得腐蚀抑制化合物在溶胶溶液中的重量分数是至少0.1%且至多10%的混合。

[0153] 如前述条款中任一项所述的方法,其中混合包括混合有效量的腐蚀抑制化合物以当结合至腐蚀抑制溶胶-凝胶时保护金属基底免受在24小时的暴露于5wt.%的氯化钠溶液的喷雾之后的显著腐蚀。

[0154] 如前述条款中任一项所述的方法,其中混合包括在与有机锆酸盐混合之前将腐蚀抑制化合物溶解在溶剂中。

[0155] 如前述条款中任一项所述的方法,其中溶剂包括醚、乙二醇醚、四氢呋喃、N-甲基-2-吡咯烷酮或二甲亚砜中的至少一种。

[0156] 如前述条款中任一项所述的方法,其中混合包括将为粉末的腐蚀抑制化合物引入至有机锆酸盐中。

[0157] 如前述条款中任一项所述的方法,其中混合包括用高剪切混合机混合。

[0158] 如前述条款中任一项所述的方法,其中腐蚀抑制化合物包括至少一个硫醇基。

[0159] 如前述条款中任一项所述的方法,其中腐蚀抑制化合物是2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑的聚合物。

[0160] 如前述条款中任一项所述的方法,进一步包括用腐蚀抑制溶胶-凝胶涂覆金属基底。

[0161] 如前述条款中任一项所述的方法,进一步包括固化金属基底上的腐蚀抑制溶胶-凝胶。

[0162] 如前述条款中任一项所述的方法,进一步包括将有机材料的次级层施加至金属基底上的腐蚀抑制溶胶-凝胶。

[0163] 如本文所用,术语“适于”和“被配置”意思是要素、组件或其他主题被设计和/或旨在执行给定的功能。因此,术语“适于”和“被配置”的使用不应被解释为意思是给定的要素、组件或其他主题简单地“能够”执行给定的功能,而是意思是为了执行功能的目的特别地选择、创造、实施、利用、规划和/或设计要素、组件和/或其他主题。也在本公开内容的范围内的是,被阐述为适于执行具体功能的要素、组件和/或其他所阐述的主题可以另外地或可选地被描述为被配置为执行该功能,并且反之亦然。类似地,被阐述为被配置为执行具体功能的主题可以另外地或可选地被描述为有效执行该功能。进一步地,如本文所用,单数形式“一个(a)”、“一种(an)”和“该(the)”可旨在同样包括复数形式,除非上下文另外明确指示。

[0164] 本文公开的系统的各种公开的要素和方法的步骤不是根据本公开内容所有系统和方法都需要的,并且本公开内容包括本文公开的各种要素和步骤的所有新颖的和非显而易见的组合和子组合。此外,本文公开的各种要素和步骤中的一个或多个可以限定独立的发明性主题,该主题是单独的并且与全部公开的系统或方法分开。因此,这种发明性主题不需要与本文明确公开的特定系统和方法相关联,并且这种发明性主题可以在本文没有明确公开的系统 and/或方法中发现实用性。

[0165] 如本文所用,短语“例如”、短语“作为实例”和/或简单地术语“实例”,当提及根据本公开内容的一种或多种组件、特征、细节、结构、实施方式和/或方法使用时,旨在表达所

描述的组件、特征、细节、结构、实施方式和/或方法是根据本公开内容的组件、特征、细节、结构、实施方式和/或方法的说明性的、非排他性的实例。因此,所描述的组件、特征、细节、结构、实施方式和/或方法不旨在是限制性的、必需的或排他性的/穷尽性的;并且包括结构上和/或功能上类似的和/或等效的组件、特征、细节、结构、实施方式和/或方法的其他组件、特征、细节、结构、实施方式和/或方法也在本公开内容的范围内。

[0166] 在任何专利或专利申请通过引用并入本文并且 (1) 以一种方式限定术语和/或 (2) 另外与本公开内容的非并入的部分或者与任何其他并入的参考文献不一致的情况下,本公开内容的非并入的部分应对照,并且术语或其中并入的公开内容应仅仅相对于在其中限定术语和/或并入的公开内容最初在其中存在的参考文献对照。

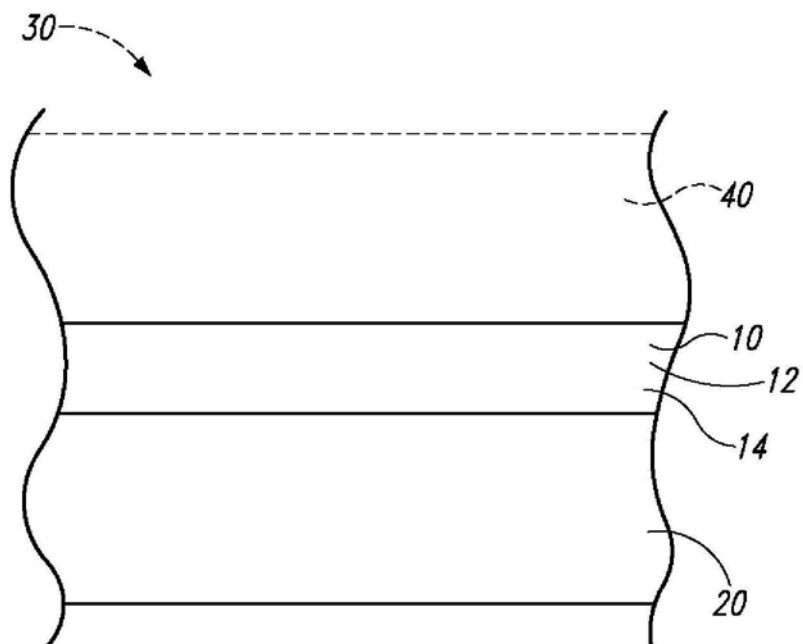


图1

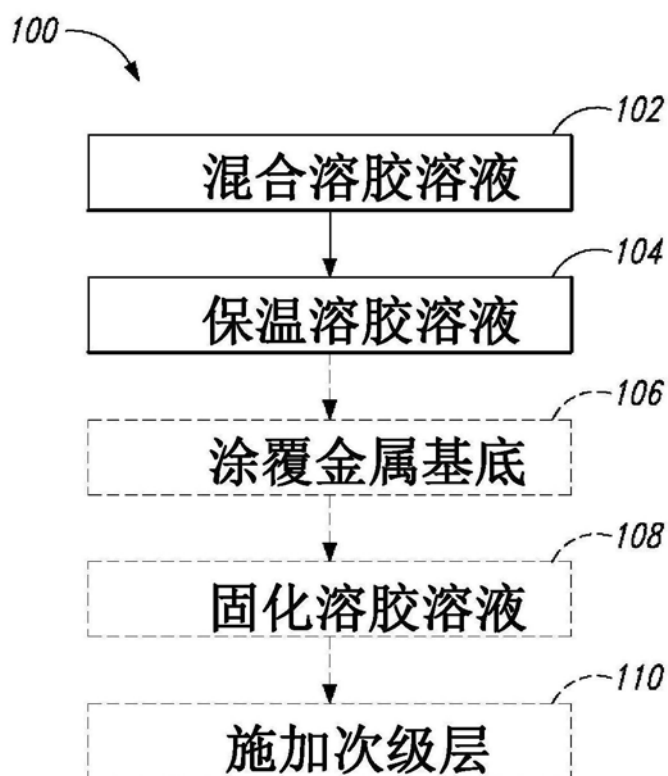


图2