(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101343506 B
(45)授权公告日 2011.12.28

(21)申请号 200810042189.5

(22)申请日 2008.08.28

(73)专利权人 胡仲寅
地址 200442 上海市宝山区华灵路 198 弄 6 号 401 室

(72)发明人 胡仲寅 胡祺

(74)专利代理机构 上海脱颖律师事务所 31259
代理人 李强

(51)Int.Cl.
C09D 183/02(2006.01)
C09D 183/04(2006.01)
C09D 129/14(2006.01)
C09D 101/28(2006.01)
C09D 5/10(2006.01)

(56)对比文件
CN 101121842 A,2008.02.13,
US 2005287376 A1,2005.12.29,
CN 101191028 A,2008.06.04,

审查员 许明

权利要求书 2 页 说明书 5 页

(54)发明名称

一种锌金属涂层

(57)摘要

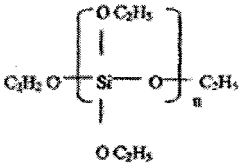
本发明公开了一种锌金属涂层，其特征在于，按重量份数计算包括以下组分：聚醚硅酸酯或聚硅酸酯 50-100 份；聚乙烯醇缩丁醛或乙基纤维素 50-100 份；纳米二氧化硅、纳米二氧化钛、纳米二氧化铝或纳米氧化锌中的一种或几种 1-20 份；锌粉 80-200 份；防锈剂 0-20 份；偶联剂 5-10 份；光亮剂 5-25 份；成膜助剂 8-25 份；润湿剂 5-10 份；表面活性剂 1-5 份；稀释剂 100-200 份；抑泡剂 0.5-3 份；抗划痕剂 0.5-5 份。本发明涉及的光亮金属锌涂层，可作为金属制件特别是黑色金属制件的防腐蚀抗氧化锌金属涂层，其可替代通常采用的镀锌工艺。本发明中的光亮锌金属涂层，能十分方便有效地在金属制件特别是黑色金属制件上涂上一层结合牢固的锌金属涂层。

CN 101343506 B

1. 一种锌金属涂层，其特征在于，按重量份数计算包括以下组分：

聚醚硅酸酯或聚硅酸乙酯	50-100 份；
聚乙烯醇缩丁醛或乙基纤维素	50-100 份；
纳米二氧化硅、纳米二氧化钛、纳米三氧化二铝或纳米氧化锌中的一种或几种	1-20 份；
锌粉	80-200 份；
防锈剂	0-20 份；
偶联剂	5-10 份；
光亮剂	5-25 份；
成膜助剂	8-25 份；
润湿剂	5-10 份；
表面活性剂	1-5 份；
稀释剂	100-200 份；
抑泡剂	0.5-3 份；
抗划痕剂	0.5-5 份；

所述的偶联剂为硅烷偶联剂或螯合型钛酸酯偶联剂，其中，所述的聚醚硅酸酯或聚硅酸乙酯的合成方法：硅酸乙酯-28：100-200 重量份，硅酸乙酯-40：100-200 重量份，无水乙醇 300 份，在微酸条件下水解，可得到聚硅酸乙酯：



聚醚硅酸酯是所合成得到的硅酸乙酯水解物再与 50-100 重量份丙三醇：$CH_2(OH)CH(OH)CH_2(OH)$ 进行酯交换反应的生成物。

2. 根据权利要求 1 所述的锌金属涂层，其特征在于，所述的纳米二氧化硅、纳米二氧化钛、纳米三氧化二铝或纳米氧化锌粒径在 5 ～ 40nm 范围内。

3. 根据权利要求 1 所述的锌金属涂层，其特征在于，所述的防锈剂是三聚磷酸铝或磷酸锌。

4. 根据权利要求 1 所述的锌金属涂层，其特征在于，所述的成膜助剂为三丙二醇丁醚、丙二醇醚或 Texanol 酯醇。

5. 根据权利要求 1 所述的锌金属涂层，其特征在于，所述的润湿剂选自 YE-20、Worlee-Add400、TRITON N-57 或 PE-100。

6. 根据权利要求 1 所述的锌金属涂层，其特征在于，所述的表面活性剂为辛基苯酚聚乙二醇醚、十二烷基酚聚氧乙烯 (10) 醚或聚醚硅油。

7. 根据权利要求 1 所述的锌金属涂层，其特征在于，所述的稀释剂为乙醇、异丙醇、正丁醇、环己酮、丙酮、乙酸乙酯或乙酸甲酯中的一种或其中的一种与去离子水的混合物。

8. 根据权利要求 1 所述的锌金属涂层，其特征在于，所述的光亮剂选自铝银浆与改性 CP 卵磷脂助剂 W-250 的混合物。

9. 根据权利要求 1 所述的锌金属涂层，其特征在于，所述的抑泡剂选自有机硅消泡剂

或、聚醚改性甲基烷基聚硅氧烷共聚物溶液或芳烷基改性甲基烷基聚硅氧烷溶液。

10. 根据权利要求 1 所述的锌金属涂层，其特征在于，所述的抗划痕剂选自聚醚改性的二甲基聚硅氧烷共聚物、聚四氟乙烯改性聚乙烯或交联高分子蜡。

一种锌金属涂层

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锌金属涂层。

背景技术

[0002] 人们通常采用在金属或黑色金属制品表面镀上一层其它金属或合金，如：金属锌、镍、铬、铜、铑等工艺，来达到或改善对基体金属的抗蚀性和其它性能。在工业上，应用最多的生产工艺是采用电镀工艺，但传统的电镀工艺存在要使用多种有毒有害物质，如：各种无机、有机酸液、氰化物、铬酸盐等化学品；由此，会造成严重的安全、环保问题。此外，传统的电镀工艺其工艺过程十分繁复，在电镀前，要对金属部件表面进行一系列的工艺处理，如：粗化、活化、敏化或需预镀其它相对应的金属过渡层等；在电镀后，还须经除氢、钝化、干燥等工艺处理；总之传统的电镀工艺除需解决环保问题外，还急需考虑和解决如何减轻操作工人的劳动强度和安全生产问题；当然，其高的工艺成本也有待解决。

发明内容

[0003] 本发明的目的主要是为解决现有技术不足，提供一种锌金属涂层。

[0004] 为实现以上目的，本发明通过以下技术方案实现：

[0005] 一种锌金属涂层，其特征在于，按重量份数计算包括以下组分：

[0006] 聚醚硅酸酯或聚硅酸酯 50-100 份；

[0007] 聚乙烯醇缩丁醛或乙基纤维素 50-100 份；

[0008] 纳米二氧化硅、纳米二氧化钛、纳米二氧化铝或纳米氧化锌中的一种或几种 1-20 份；

[0009] 锌粉 80-200 份；

[0010] 防锈剂 0-20 份；

[0011] 偶联剂 5-10 份；

[0012] 光亮剂 5-25 份；

[0013] 成膜助剂 8-25 份；

[0014] 润湿剂 5-10 份；

[0015] 表面活性剂 1-5 份；

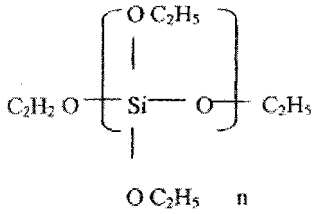
[0016] 稀释剂 100-200 份；

[0017] 抑泡剂 0.5-3 份；

[0018] 抗划痕剂 0.5-5 份。

[0019] 其中，所述的聚醚硅酸酯或聚硅酸乙酯，均自行合成：聚硅酸乙酯 -28：100-200 重量份，硅酸乙酯 -40：100-200 重量份，无水乙醇 300 份，在微酸条件下水解，可得到如下聚合物（聚硅酸乙酯）：

[0020]



[0021] 聚醚硅酸酯是在上述配方中，所合成得到的硅酸乙酯水解物再与丙三醇：$CH_2(OH)CH(OH)CH_2(OH)$，重量份为 50-100 份进行酯交换反应生成物。

[0022] 其中，所述的纳米二氧化硅、二氧化钛、二氧化铝或氧化锌粒径在 5 ～ 40nm 范围内。

[0023] 其中，所述的偶联剂为硅烷偶联剂，如：r- 氨丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三（β - 甲基乙氧基）硅烷、商品名：Silquest® a-174™ 供应商：美国威科公司（Witco）组份为：r- 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷，或螯合型钛酸酯偶联剂。

[0024] 其中，所述的防锈剂是三聚磷酸铝或磷酸锌，但优选的是三聚磷酸铝。

[0025] 其中，所述的成膜助剂为三丙二醇丁醚、丙二醇醚或 Texanol 酯醇，优选的是三丙二醇丁醚。

[0026] 其中，所述的润湿剂为硅酮树酯和醇胺脂肪酸钛的复配物，如：供应厂商：越佑企业有限公司的 YE-20 高效润湿分散剂；供应厂商：获利化工有限公司（法国）的 Worlee-Add400 润湿、分散剂、供应厂商：美国联合碳化公司（UNION CARBIDE）的 TRITON N-57 润湿剂或 Henkel 公司的 PE-100。

[0027] 其中，所述的表面活性剂为辛基苯酚聚乙二醇醚、十二烷基酚聚氧乙烯（10）醚或聚醚硅油。

[0028] 其中，所述的稀释剂为乙醇、异丙醇、正丁醇、环己酮、丙酮、乙酸乙酯或乙酸甲酯的一种或其中一种与去离子水的混合物。优选的是乙醇与去离子水的混合物。去离子水的重量含量为 3-8 重量份。

[0029] 其中，所述的光亮剂是一种片状或颗粒状光亮型铝银浆，并加入灵高公司（Langer&Co）的商品名为：Soya-Lecinthin-Concentrate W-250 的一种改性 CP 卵磷脂助剂。

[0030] 其中，抑泡剂选自有机硅消泡剂，可使用德国的 BYK 公司的商品 BYK-141，聚醚改性甲基烷基聚硅氧烷共聚物溶液可使用德国的 BYK 公司的 BYK-320，芳烷基改性甲基烷基聚硅氧烷溶液可使用德国的 BYK 公司的 BYK-322；优选的是 BYK-141。

[0031] 其中，所述的抗划痕剂选自聚醚改性的二甲基聚硅氧烷共聚物，可使用德国的 BYK 公司的 BYK-333 或 BYK-344，还可以使用聚四氟乙烯改性聚乙烯，如台湾德谦公司的 MW-320，还可以使用交联高分子蜡，如台湾德谦公司的 MW-1875，优选的是 BYK-333。

[0032] 本发明中锌金属涂层的制备方法为：将选定重量的聚醚硅酸酯或聚硅酸乙酯为一组分，装于塑料容器中；将余下选定重量份的组分，通过机械混合均匀后，分装于马口铁漆桶中。产品应密闭储存。使用时，将两组分充分混合均匀即可。

[0033] 本发明中的光亮金属锌涂层，可作为金属制件特别是黑色金属制件的防腐蚀抗氧化锌金属涂层，其可替代通常采用的镀锌工艺。本发明中的光亮锌金属涂层，能十分方便有效地在金属制件特别是黑色金属制件上涂上一层结合牢固的锌金属涂层。其可采用浸

涂、喷涂、滚涂、刷涂等多种涂复工艺。例如：可采用将工件浸渍到本涂料中，并旋抛的涂复工艺，小工件可放在特制网袋内浸渍旋抛；加涂前工件经一般的粗化处理即可。浸涂后的工件可常温固化，也可立即经 170℃左右热风干燥固化。加涂前的工件可以是常温的，也可以是经热风干燥处理后的热工件；热风干燥时间一般控制在 5—10 分钟范围，视被涂工件的热容大小而定。采用上述方法加涂一次后的涂层厚度在 5—8μm 左右，一般再重复加涂一次，共二次，即可达到满意的防蚀性能。使用上述方法制及的光亮金属锌涂层，按相关 GB 标准方法检测，其附着力可达 0 级或 1 级、耐冲击强度达到 50kg. cm，柔韧性为 1mm、耐温 ≤ 400℃。

[0034] 盐雾试验结果：

[0035] 当上述锌金属涂层，其厚度为 15μm±3μm 时，用自制的丙烯酸聚氨酯共聚物为其表面进行封闭处理后；按 GB/T1771-91 国标，在 FQY010 盐雾腐蚀试验机上通过了≥ 600h 的耐盐雾腐蚀试验。

具体实施方式

[0036] 下面结合具体实施例对本发明做进一步说明：

[0037] 按重量份计算

[0038]

实施例 组分	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
聚醚硅酸酯							100	80	50		100	
聚硅酸乙酯	100	90	80	70	60	50				100		100
聚乙烯醇缩丁醛	50	60	70	65	55	50				50		50
乙基纤维素							50	70	50		50	
纳米 SiO_2	2		20		15	3	2	20				
纳米 TiO_2		5		8								5
纳米 AL_2O_3									3			
纳米 ZnO										5	5	
片状锌粉	150		130	150			100	130		150	190	
颗粒状锌粉		150			130	145			145			150
防锈剂	8		20		3			15				
光亮剂	5	5	10	8	10	8	5	10	8	25	25	25
偶联剂	5	5	10	8	10	8	5	10	8	5	5	5
成膜助剂	8	8	15	20	18	20	8	15	20	25	25	25
润湿剂	7	7	10	5	10	8	7	10	8	5	5	5
表面活性剂	3	3	5	5	2	5	3	5	5	3	3	3
稀释剂	150	150	180	120	100	120	150	180	120	150	150	150
抑泡剂	3	3	0.5	0.5	2	2	2	3	0.5	0.5	3	2
抗划痕剂	5	5	0.5	5	3	3	2	5	5	3	3	5

[0039] 各实施例中的组分名称为

[0040]

实施例 / 组分	1～3	4～6	7～9	10～12
聚醚硅酸酯			聚醚硅酸酯	聚醚硅酸酯
聚硅酸乙酯	聚硅酸乙酯	聚硅酸乙酯		
聚乙烯醇缩丁醛	8Wt%浓度聚乙烯醇缩丁醛乙醇胶体	8Wt%浓度聚乙烯醇缩丁醛乙醇胶体		8Wt%浓度聚乙烯醇缩丁醛乙醇胶体
乙基纤维素			10Wt%浓度乙基纤维素乙醇胶体	
防锈剂	三聚磷酸铝	三聚磷酸铝	磷酸锌	磷酸锌
光亮剂	95wt%光亮铝银浆+5 wt% W-250 改性卵磷脂助剂	95wt%光亮铝银浆+5 wt% W-250 改性卵磷脂助剂	95wt%光亮铝银浆+5 wt% W-250 改性卵磷脂助剂	95wt%光亮铝银浆+5 wt% W-250 改性卵磷脂助剂
偶联剂	r-氨丙基三甲氧基硅烷	Silquest®a-174™	乙烯基三（β-甲基乙氧基）硅烷	乙烯基三（β-甲基乙氧基）硅烷
成膜助剂	三丙二醇丁醚	丙二醇醚	Texanol 酯醇	三丙二醇丁醚
润湿剂	PE-100	YE-20W	Worlee-Add400	50Wt%硅酮树脂+50wt%醇胺脂肪酸钛
表面活性剂	辛基苯酚聚乙二醇醚	辛基苯酚聚乙二醇醚	十二烷基酚聚氧乙烯（10）醚	聚醚硅油
稀释剂	乙醇	丙酮	5 重量份去离子水与乙醇	7 重量份去离子水与乙醇乙醇
抑泡剂	BYK-141	BYK-320	BYK-322	BYK-320
抗划痕剂	BYK-333	BYK-344	MW-320	MW-1875

[0041] 将实施例 1 中的锌金属涂层涂於 M10×45 六角形头钢螺丝上，锌金属涂层厚度为：12——18μm；然后进行快速老化试验，加速老化（相对于盐雾试验）试验如下：

[0042] A. 老化浸渍液配方

[0043] 30%双氧水： 12ml； 工业盐： 8g； 纯水： 80ml

[0044] B. 评判标准

[0045] 把光亮锌金属涂镀锌件浸入上述浸渍液中，放置 1.5h 后取出，若制件无锈蚀发生，既可判为可耐 500 小时常规盐雾试验同等值。

[0046] C. 实验结果：≥ 12h，制件无锈蚀发生。

[0047] 上述试验方法是相关厂商的企标或行业评判方法。

[0048] 未加入或分别引入5wt％、10wt％的光亮剂后，按ISO3906-1980(E)、GB/T13452.3-92\GB9270-88和GB5211.17-88标准，用C84-II型反射率仪，测定了涂层的反射率，见下表：

[0049]

配方	反射率（％）
未加入光亮剂	24.3
引入5wt％光亮剂	38.7
引入10wt％光亮剂	50.9