

(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 104894544 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 09

(21) 申请号 201510164204. 3

C23C 22/86(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 10. 05

(30) 优先权数据

12/575, 731 2009. 10. 08 US

(62) 分案原申请数据

201080044874. 7 2010. 10. 05

(71) 申请人 PPG 工业俄亥俄公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 程姗 J·A·德钱特

N·A·福蒂诺斯 M·麦克米伦

E·F·拉克维兹 D·A·拉尼

(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.

C23C 22/34(2006. 01)

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

补充剂组合物和补充预处理组合物的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种补充剂组合物和补充预处理组合物的方法。所述方法包括向预处理组合物中添加补充剂组合物,其中所述补充剂组合物包含:(a) 溶解的复合金属氟化物离子,其中所述金属离子包括第 IIIA 族金属、第 IVA 族金属、第 IVB 族金属或它们的组合;(b) 包括第 IIIA 族金属、第 IVA 族金属、第 IVB 族金属的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或它们的组合的组分;和任选地 (c) 溶解的金属离子,其包括第 IB 族金属、第 IIB 族金属、第 VIIB 族金属、第 VIII 族金属、镧系金属或它们的组合。

CN 104894544 A

1. 一种补充使用过的预处理组合物的方法,其包括:

向包含使用过的预处理组合物的预处理浴中添加含有至少一种不在新鲜预处理组合物中存在的组分的补充剂组合物,其中所述补充剂组合物包含:

(a) 溶解的复合金属氟化物离子,其中所述金属离子包括第 IIIA 族金属、第 IVA 族金属、第 IVB 族金属或它们的组合;和

(b) 包括第 IIIA 族金属、第 IVA 族金属、第 IVB 族金属的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或它们的组合的组分,和

其中所述至少一种不在新鲜预处理组合物中存在的组分包括 (b)。

2. 权利要求 1 所述的方法,其中所述补充剂组合物进一步包含 (c) 溶解的金属离子,其包括第 IB 族金属、第 IIB 族金属、第 VIIB 族金属、第 VIII 族金属、镧系金属或它们的组合。

3. 权利要求 2 所述的方法,其中所述组分 (c) 的溶解的金属离子包括锰、铈、钴、铜、锌或它们的组合。

4. 权利要求 2 所述的方法,其中在所述补充剂组合物中组分 (c) 以 1:10-10:1 的重量比存在,基于组分 (a) 和 (b) 的金属离子总重量对组分 (c) 的金属离子的总重量。

5. 权利要求 1 所述的方法,其中所述补充剂组合物中存在的组分 (a) 和 (b) 的所有金属离子的至少 8 重量%是由组分 (b) 提供的。

6. 权利要求 5 所述的方法,其中在所述补充剂组合物中组分 (b) 存在的数量为 8-90 重量%金属离子,基于所述补充剂组合物的组分 (a) 和 (b) 的金属离子总重量。

7. 权利要求 1 所述的方法,其中所述补充剂组合物的组分 (a) 包括 H_2TiF_6 、 H_2ZrF_6 、 H_2HfF_6 、 H_2SiF_6 、 H_2GeF_6 、 H_2SnF_6 或它们的组合。

8. 权利要求 1 所述的方法,其中在所述补充剂组合物中组分 (a) 存在的数量为 10-92 重量%金属离子,基于所述补充剂组合物的组分 (a) 和 (b) 的金属离子总重量。

9. 权利要求 1 所述的方法,其中所述组分 (b) 的金属包括钛、锆、钪、铝、硅、锗、锡或它们的组合。

10. 权利要求 1 所述的方法,其中所述组分 (b) 包括碱式碳酸锆、氢氧化铝、氧化锡、氢氧化硅或它们的组合。

11. 权利要求 1 所述的方法,其中所述新鲜预处理组合物包含:

水和 (i) 溶解的复合金属氟化物离子,其中所述金属离子包括第 IIIA 族金属、第 IVA 族金属、第 IVB 族金属、第 VB 族金属或它们的组合。

12. 权利要求 1 所述的方法,其中所述新鲜预处理组合物包含:

(i) 溶解的复合金属氟化物离子,其中所述金属离子包括第 IIIA 族金属、第 IVA 族金属、第 IVB 族金属、第 VB 族金属或它们的组合;

(ii) 溶解的金属离子,其包括第 IB 族金属、第 IIB 族金属、第 VIIB 族金属、第 VIII 族金属、镧系金属或它们的组合;和水。

13. 权利要求 12 所述的方法,其中所述新鲜预处理组合物的溶解的复合金属氟化物离子 (i) 与所述补充剂组合物的溶解的复合金属氟化物离子 (a) 相同。

14. 权利要求 12 所述的方法,其中所述新鲜预处理组合物的溶解的复合金属氟化物离子 (i) 的金属离子包括钛、锆、钪、铝、硅、锗、锡或它们的组合。

15. 权利要求 1 所述的方法,其中所述补充剂组合物以足以维持所述预处理浴中溶解

的复合金属氟化物离子 (i) 的金属离子的浓度在 10ppm-250ppm 金属离子的量进行添加。

16. 权利要求 12 所述的方法, 其中所述新鲜预处理组合物的溶解的金属离子 (ii) 与所述补充剂组合物的溶解的金属离子 (c) 相同。

17. 权利要求 12 所述的方法, 其中所述新鲜预处理组合物的溶解的金属离子 (ii) 包括锰、铈、钴、铜、锌或它们的组合。

18. 权利要求 1 所述的方法, 其中所述补充剂组合物以足以维持包含使用过的预处理组合物的浴中金属离子浓度在预处理过程之前初始浓度 25ppm 之内的量添加到所述浴中, 以元素金属测量。

19. 权利要求 1 所述的方法, 其中所述补充剂组合物以足以维持包含使用过的预处理组合物的浴中金属离子浓度为 10-250ppm 的量添加到所述浴中, 以元素金属测量。

20. 一种补充使用过的预处理组合物的方法, 其包括:

向包含使用过的预处理组合物的预处理浴中添加含有至少一种不在新鲜预处理组合物中存在的组分的补充剂组合物, 其中所述补充剂组合物包含:

(a) 包括 H_2TiF_6 、 H_2ZrF_6 、 H_2HfF_6 、 H_2SiF_6 、 H_2GeF_6 、 H_2SnF_6 或它们的组合的组分;

(b) 包括钛、锆、钆、铝、硅、锗、锡的氧化物、氢氧化物或碳酸盐或它们的组合的组分;

其中所述至少一种不在新鲜预处理组合物中存在的组分包括 (b)。

21. 权利要求 20 所述的方法, 其中所述补充剂组合物进一步包含 (c) 溶解的金属离子, 其包括锰、铈、钴、铜、锌或它们的组合。

22. 权利要求 20 所述的方法, 其中所述新鲜预处理组合物包含:

(i) 溶解的金属氟化物离子, 其中所述金属离子包括第 IIIA 族金属、第 IVA 族金属、第 IVB 族金属、第 VB 族金属或它们的组合; 和水。

23. 权利要求 20 所述的方法, 其中所述新鲜预处理组合物包含:

(i) 溶解的复合金属氟化物离子, 其中所述金属离子包括第 IIIA 族金属、第 IVA 族金属、第 IVB 族金属、第 VB 族金属或它们的组合;

(ii) 溶解的金属离子, 其包括第 IB 族金属、第 IIB 族金属、第 VIIB 族金属、第 VIII 族金属、镧系金属或它们的组合; 和水。

24. 权利要求 20 所述的方法, 其中所述补充剂组合物以足以维持包含使用过的预处理组合物的浴中金属离子浓度在预处理过程之前初始浓度 25ppm 之内的量添加到所述浴中, 以元素金属测量。

25. 权利要求 20 所述的方法, 其中所述补充剂组合物以足以维持包含使用过的预处理组合物的浴中金属离子浓度为 10-250ppm 的量添加到所述浴中, 以元素金属测量。

补充剂组合物和补充预处理组合物的方法

发明领域

[0001] 本申请是中国专利申请 201080044874.7 的分案申请。本发明涉及补充剂组合物和补充预处理组合物的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 在金属表面处理技术中,在金属表面使用保护涂层以改善耐腐蚀性和油漆粘附特性,已为大家所熟知。传统方法包括利用磷酸盐预处理涂料组合物和含铬清洗剂对金属基材进行预处理以改善耐腐蚀性。然而,使用此类含有磷酸盐和/或铬酸盐的组合物,会对环境和健康造成问题。因此,已经开发出了不含铬酸盐和/或不含磷酸盐的预处理组合物。此类组合物通常基于化学混合物,其以某种方式与基材表面进行反应并与之结合从而形成保护层。

[0004] 在典型的预处理过程中,当预处理组合物与基材接触时,某些成分,例如预处理组合物中的金属离子,与基材表面结合以形成保护层;这也导致了在此过程中所述组合物中的此类离子浓度的减少。因此,需要提供一种使用补充剂组合物以补充预处理组合物的方法,其可以为所述预处理组合物补充所需要的成分,例如金属。

[0005] 发明概述

[0006] 一方面,本发明涉及一种补充预处理组合物的方法,其包括:向预处理组合物中添加补充剂组合物,其中所述补充剂组合物包含:(a) 溶解的复合金属氟化物离子,其中所述金属离子包括第 IIA 族金属、第 IVA 族金属、第 IVB 族金属或它们的组合;和 (b) 包括第 IIIA 族金属、第 IVA 族金属、第 IVB 族金属的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或它们的组合的组分。

[0007] 另一方面,本发明涉及一种补充预处理组合物的方法,其包括:向预处理组合物中添加补充剂组合物,其中所述补充剂组合物包含:(a) 包括 H_2TiF_6 、 H_2ZrF_6 、 H_2HfF_6 、 H_2SiF_6 、 H_2GeF_6 、 H_2SnF_6 或它们的组合的组分;(b) 包括钛、锆、钨、铝、硅、锗、锡的氧化物、氢氧化物或碳酸盐或它们的组合的组分。

[0008] 发明详述

[0009] 出于以下详细描述的目的,需要理解的是,本发明可以采取各种替换的变形和步骤顺序,除了在相反明确说明的情况下。此外,除了在任意操作实施例中或者在另外说明的情况下之外,所有数值的表示,例如说明书和权利要求中使用的成分用量,将被理解为在所有情况下由术语“约”修饰。因此,除非相反地说明,在下面的说明书和附属的权利要求中所描述的数值参数是近似值,其可以依据本发明将获得的期望性能而变化。最低限度地,且并非旨在限制对于权利要求范围的等同原则应用,每一数值参数应该至少根据所报导的有效数位的数目并且通过采用一般舍入技术来理解。

[0010] 尽管描述本发明的广义范围的数值范围和参数是近似值,但描述于具体实施例中的数值被尽可能准确地报导。然而,任何数值固有地含有由在它们各自的试验测量中发现的标准偏差必然产生的一定误差。

[0011] 另外,需要理解的是,本文中列举的任何数值范围意在包括其中包含的所有子范

铵、氢氟酸等。在某些实施方案中,溶解的复合金属氟化物离子以金属的氟化物酸或盐的形式提供。在这些实施方案中,复合氟化物离子为补充剂组合物同时提供金属和氟化物的来源。合适的实例包括,但不限于,氟硅酸、氟锆酸、氟钛酸,铵和碱金属的氟硅酸盐、氟锆酸盐、氟钛酸盐,氟化锆、氟化钠、氟氢化钠、氟化钾、氟氢化钾等。

[0021] 在某些实施方案中,补充剂组合物的溶解的复合金属氟化物离子组分(a)包括 H_2TiF_6 、 H_2ZrF_6 、 H_2HfF_6 、 H_2SiF_6 、 H_2GeF_6 、 H_2SnF_6 或它们的组合。

[0022] 如前所述,本发明的方法的补充剂组合物包含组分(b),所述组分(b)包括第IIIA族金属、第IVA族金属、第IVB族金属的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或它们的组合。也可以使用这些化合物的盐。与上面相似,第IIIA、IVA和IVB族的金属选自CAS元素周期表。第IIIA族、IVA族、IVB族金属合适的实例包括,但不限于,铝、镓、铟、铊、硅、锗、锡、铅、钛、锆、钪等。在某些实施方案中,组分(b)的金属离子包括钛、锆、钪、铝、硅、锗、锡或它们的组合。在其他实施方案中,补充剂组合物的组分(b)包括碱式碳酸锆、氢氧化铝、氧化锡、氢氧化硅或它们的组合。

[0023] 在某些实施方案中,补充剂组合物的溶解的复合金属氟化物离子组分(a)在所述补充剂组合物中存在的数量为10-92重量%金属离子,基于所述补充剂组合物的组分(a)和(b)的金属离子总重量。在其他实施方案中,补充剂组合物的溶解的复合金属氟化物离子组分(a)在所述补充剂组合物中存在的数量为50-90重量%金属离子,例如65-90重量%金属离子,基于所述补充剂组合物的组分(a)和(b)的金属离子总重量。

[0024] 在某些实施方案中,组分(a)和(b)一起的金属离子重量的至少8%是由组分(b)的金属离子提供。在其他实施方案中,在补充剂组合物中,补充剂组合物中组分(b)的数量为基于补充剂组合物的组分(a)和(b)的总重量的8-90重量%金属离子。同样,在其他的实施方案中,补充剂组合物中组分(b)的数量为基于补充剂组合物的组分(a)和(b)的总重量的10-35%金属离子。

[0025] 在某些实施方案中,补充剂组合物可以任选地进一步包括(c)溶解的金属离子,其包括第IB族金属、第IIB族金属、第VIIB族金属、第VIII族金属、镧系金属或它们的组合。与上面相似,第IB族金属、第IIB族金属、第VIIB族金属、第VIII族金属、镧系金属选自CAS元素周期表。

[0026] 在某些实施方案中,溶解的金属离子(c)包括锰、铈、钴、铜、锌、铁,或它们的组合。金属的水溶性形式可以用来作为包括第IB族金属、第IIB族金属、第VIIB族金属、第VIII族金属和/或镧系金属的金属离子的来源。合适的化合物包括,但不限于,磷酸亚铁、硝酸亚铁、硫酸亚铁、硝酸铜、硫酸铜、氯化铜、氨基磺酸铜、硝酸锌、硫酸锌、氯化锌、氨基磺酸锌等。

[0027] 在某些实施方案中,在所述补充剂组合物中组分(c)以1:10-10:1的重量比存在,基于组分(a)和(b)的金属离子总重量对组分(c)的金属离子的总重量。在其他的实施方案中,组分(c)以1:6-6:1,例如1:4-4:1的重量比存在,基于组分(a)和(b)的金属离子总重量对组分(c)的金属离子的总重量。

[0028] 在某些实施方案中,本发明的方法的补充剂组合物以水溶液和/或悬浮液的形式提供。在这些实施方案中,补充剂组合物进一步包含水。水可以用来稀释本发明的方法中所用的补充剂组合物。在补充剂组合物中可以包括任意合适数量的水以提供其他成分所期

望的浓度。

[0029] 补充剂组合物的 pH 可以调节至任意所需的值。在某些实施方案中, 补充剂组合物的 pH 可以通过改变组合物中存在的溶解的复合金属氟化物离子的数量进行调节。在其他的实施方案中, 补充剂组合物的 pH 可以在必要时通过使用例如酸或碱进行调节。在某些实施方案中, 补充剂的 pH 通过包含碱性原料来维持, 所述碱性原料包括水溶性和 / 或可水分散碱, 例如氢氧化钠、碳酸钠、氢氧化钾、氢氧化铵、氨和 / 或胺如三乙胺、甲基乙基胺或它们的组合。

[0030] 在某些实施方案中, 本发明的方法的补充剂组合物通过将组分 (a)、组分 (b) 和水结合以形成第一预混物而制备。一旦将第一预混物的成分彼此结合, 所述成分可以在轻微搅动下进行搅拌。随后, 如果存在组分 (c), 组分 (c) 可以和水混合以生成第二预混物。当第二预混物的成分相互混合时, 所述成分可以在轻微搅动下进行搅拌。接下来可以将第一预混物加入第二预混物。当第一预混物和第二预混物相互混合时, 它们可以在轻微搅动下进行搅拌。补充剂组合物可以在环境条件下进行制备, 例如约 70° F-80° F (21-26°C), 或者在温度略低于和 / 或略高于环境条件下进行制备, 例如约 50° F-140° F (10-60°C)。

[0031] 如前所述, 本发明的方法涉及向预处理组合物中添加补充剂组合物。在本文中, 术语“预处理组合物”是指与基材接触、进行反应并且化学上改变基材表面, 并与之结合从而形成保护层的组合物。

[0032] 在某些实施方案中, 本发明的方法的预处理组合物包含水和 (i) 溶解的复合金属氟化物离子, 其中所述金属离子包括第 IIIA 族金属、第 IVA 族金属、第 IVB 族金属、第 VB 族金属或它们的组合。

[0033] 预处理组合物的溶解的复合金属氟化物离子 (i) 可以是涉及补充剂组合物的溶解的复合金属氟化物离子 (a) 以上所述的那些。在某些实施方案中, 预处理组合物的溶解的复合金属氟化物离子 (i) 与补充剂组合物的溶解的复合金属氟化物离子 (a) 不同。在其他的实施方案中, 预处理组合物的溶解的复合金属氟化物离子 (i) 与补充剂组合物的溶解的复合金属氟化物离子 (a) 相同。

[0034] 在某些实施方案中, 预处理组合物的溶解的复合金属氟化物离子中的金属离子包括钛、锆、钪、硅、锗、锡或它们的组合。在某些实施方案中, 预处理组合物的组分 (i) 溶解的复合金属氟化物离子包括 H_2TiF_6 、 H_2ZrF_6 、 H_2HfF_6 、 H_2SiF_6 、 H_2GeF_6 、 H_2SnF_6 或它们的组合。

[0035] 在某些实施方案中, 预处理组合物中溶解的复合金属氟化物离子 (i) 存在的数量可以提供预处理组合物中金属离子的浓度为 10ppm (百万分之一) - 250ppm (按照元素金属测量), 例如 30ppm-200ppm, 例如 150ppm-200ppm。

[0036] 在某些实施方案中, 预处理组合物可以, 任选地, 进一步包括 (ii) 溶解的金属离子, 其包括第 IB 族金属、第 IIB 族金属、第 VIIB 族金属、第 VIII 族金属、镧系金属或它们的组合。如果使用, 预处理组合物的溶解的金属离子 (ii) 可以是涉及补充剂组合物以上所述的溶解的金属离子 (c)。在某些实施方案中, 预处理组合物的溶解的金属离子 (ii) 与补充剂组合物的溶解的金属离子 (c) 不同。在其他的实施方案中, 预处理组合物的溶解的金属离子 (ii) 与补充剂组合物的溶解的金属离子 (c) 相同。

[0037] 在某些实施方案中, 如果预处理组合物包含组分 (ii) 溶解的金属离子, 则补充剂组合物将包括组分 (c) 溶解的金属离子。另外, 在一些实施方案中, 如果预处理组合物不包

括组分 (ii) 溶解的金属离子, 则补充剂组合物可以包括也可以不包括组分 (c) 溶解的金属离子。

[0038] 在某些实施方案中, 预处理组合物的溶解的金属离子 (ii) 包括锰、铈、钴、铜、锌或它们的组合。合适的化合物包括, 但不限于, 磷酸亚铁、硝酸亚铁、硫酸亚铁、硝酸铜、硫酸铜、氯化铜、氨基磺酸铜、硝酸锌、硫酸锌、氯化锌、氨基磺酸锌等。

[0039] 在某些实施方案中, 预处理组合物中溶解的金属离子 (ii) 存在的数量可以提供预处理组合物中金属离子的浓度为 5ppm-100ppm (按照元素金属测量), 例如 10ppm-60ppm。

[0040] 如前所述, 预处理组合物还可以包括水。在预处理组合物中水可以以任意合适的量存在以提供其他成分所期望的浓度。

[0041] 在某些实施方案中, 预处理组合物包含用来调节 pH 的材料。在某些实施方案中, 预处理组合物的 pH 为 2.0-7.0, 例如 3.5-6.0。本文中描述的预处理组合物的 pH 是指在预处理过程中, 预处理组合物接触基材之前组合物的 pH。补充剂组合物的 pH 可以在必要时通过使用例如任意酸或碱进行调节。在某些实施方案中, 预处理组合物的 pH 通过包含碱性材料来维持, 所述碱性材料包括水溶性和 / 或水分散性碱, 例如氢氧化钠、碳酸钠、氢氧化钾、氢氧化铵、氨和 / 或胺如三乙胺、甲基乙基胺或它们的组合。

[0042] 预处理组合物可以任选地包含其他材料, 包括但不限于非离子型表面活性剂、水分散性有机溶剂、消泡剂、润湿剂、填料, 和树脂粘结剂。

[0043] 适宜的水分散性有机溶剂及其用量公开于美国专利申请 No. 2009/0032144A1 第 [0039] 段中, 其引用部分在此引入作为参考。在其他的实施方案中, 预处理组合物基本不含水分散性有机溶剂, 在某些情况下, 完全不含任何水分散性有机溶剂。

[0044] 本文中用于与预处理组合物结合的适宜的树脂粘结剂, 及其重量百分数公开于美国专利申请 No. 2009/0032144A1 第 [0036]-[0038] 段中, 其引用部分在此引入作为参考。

[0045] 本文中用于与预处理组合物结合的适宜的填料公开于美国专利申请 No. 2009/0032144A1 第 [0042] 段中, 其引用部分在此引入作为参考。在其他的实施方案中, 预处理组合物基本不含填料, 在某些情况下, 完全不含任何填料。

[0046] 在某些实施方案中, 预处理组合物还包含反应促进剂, 例如亚硝酸盐离子、硝酸盐离子、含有硝基的化合物、羟胺硫酸盐、过硫酸盐离子、亚硫酸盐离子、连二亚硫酸盐离子、过氧化物、铁 (III) 离子、柠檬酸铁化合物、溴酸盐离子、高氯酸盐离子、氯酸盐离子、亚氯酸盐离子以及抗坏血酸、柠檬酸、酒石酸、丙二酸、琥珀酸和它们的盐。预处理组合物中此类原料的具体实例及其用量公开于美国专利申请 No. 2009/0032144A1 第 [0041] 段中和美国专利申请 No. 2004/0163736 第 [0032]-[0041] 段中, 其引用部分在此引入作为参考。在其他的实施方案中, 预处理组合物基本不含反应促进剂, 在某些情况下, 完全不含反应促进剂。

[0047] 在某些实施方案中, 预处理组合物还包含磷酸盐离子。适宜的原料及其用量公开于美国专利申请 No. 2009/0032144A1 第 [0043] 段中, 其引用部分在此引入作为参考。然而, 在某些实施方案中, 预处理组合物基本不含磷酸盐离子, 在某些情况下, 完全不含磷酸盐离子。在本文中, 当预处理组合物中出现磷酸盐离子时, 术语“基本不含”是指组合物中磷酸盐离子的量低于 10ppm。在本文中, 针对于磷酸盐离子, 术语“完全不含”是指在组合物中根本不含磷酸盐离子。

[0048] 在某些实施方案中, 预处理组合物基本不含, 或在某些情况下, 完全不含铬酸盐和

/ 或重金属磷酸盐, 例如磷酸锌。

[0049] 在本发明的方法的某些实施方案中, 补充剂组合物以足以维持溶解的复合金属氟化物离子 (i) 的金属离子的浓度为预处理过程之前, 溶解的复合金属氟化物离子 (i) 的金属离子的起始浓度的 25ppm (按照元素金属测量) 之内的量向预处理组合物进行添加。在其他的实施方案中, 补充剂组合物以足以维持预处理组合物的溶解的复合金属氟化物离子 (i) 的金属离子的浓度在 10ppm-250ppm 金属离子的量进行添加, 例如 150-200ppm 金属离子。如本领域所公知的, 预处理组合物中金属离子的浓度可以通过使用任意适宜的分析方法进行监测, 包括例如滴定法、比色法、原子吸收光谱和 X 射线荧光法。

[0050] 在某些实施方案中, 包括上述任意的组合物的补充剂组合物, 以足以维持预处理组合物的 pH 为 6.0 或低于 6.0 的 pH 的量向预处理组合物进行添加, 例如 5.5 或低于 5.5 的 pH, 例如 5.0 或低于 5.0 的 pH。同样, 在其他的实施方案中, 补充剂组合物以足以维持预处理组合物的 pH 为 4.0-5.0 的水平向预处理组合物进行添加, 例如 4.6-4.8。

[0051] 在本发明的方法的某些实施方案中, 可以在搅拌的条件下向预处理组合物中添加补充剂组合物。在其他的实施方案中, 可以在不进行搅拌的条件下向预处理组合物中添加补充剂组合物, 随后进行材料的搅拌。可以在预处理组合物处于环境温度下时, 向预处理组合物中添加补充剂组合物, 例如约 70° F-80° F (21-26°C), 也可以在预处理组合物的温度处于略低于和 / 或略高于环境温度下时进行添加, 例如约 50° F-140° F (10-60°C)。

[0052] 如本领域所公知的, 除了上述的金属离子的浓度之外, 预处理组合物的参数可以在预处理过程中进行监测, 包括例如 pH 和反应产物的浓度。在本文中, 术语“反应产物”是指在预处理组合物沉积至基材期间、以及从包括补充剂组合物在内的材料添加到预处理组合物中以控制浴参数时所形成的可溶性和 / 或不溶性的物质, 并不包含在基材上形成的预处理膜。如果这些参数中的任意参数落在了所期望的浓度范围之外, 则会影响金属化合物沉积到基材上的效果。例如, 预处理组合物的 pH 会随着反应时间而降低 (例如, 变成过酸性), 这会影响金属化合物沉积到基材上的效果。

[0053] 类似地, 预处理组合物中反应产物浓度的增加也会妨碍基材上预处理涂层适宜的生成, 这会导致性能变差, 包括耐腐蚀性。例如, 在某些情况下, 当金属化合物沉积于基材表面, 与金属化合物缔合的氟化物离子会从金属化合物中分离, 并作为游离氟化物释放进入预处理组合物, 如果任其发展, 将会随着时间而增加。在本文中, “游离氟化物”是指不再与金属离子和 / 或氢离子配合和 / 或化学上缔合的分离的氟化物离子, 而是独立地存在于浴中。在本文中, “总氟化物”是指游离氟化物和与金属离子和 / 或氢离子配合和 / 或化学上缔合的氟化物 (即, 非游离氟化物) 的总量。正如本领域技术人员所公知的, 可以使用任何合适的方法测定游离氟化物的浓度和总氟化物, 包括例如, 离子选择性电极分析 (ISE), 其使用能够进行此类测量的校准仪表进行测定, 例如带有 Orion Ionplus Sure-Flow 氟化物复合电极的 Accumet XR15 仪表 (可从 Fisher Scientific 商购)。

[0054] 在某些实施方案中, 预处理组合物的游离氟化物的初始浓度为 10-200ppm。在其他的实施方案中, 预处理组合物的游离氟化物的初始浓度为 20-150ppm。

[0055] 在某些实施方案中, 除了补充剂组合物之外, 可以向预处理组合物中添加 pH 控制剂以达到所期望的 pH。本领域所公知的任何适宜的 pH 控制剂都可以使用, 包括例如, 必要时任意的酸或碱。适宜的酸包括, 但不限于硫酸和硝酸。适应的水溶性和 / 或水分散性碱

包括,但不限于氢氧化钠、碳酸钠、氢氧化钾、氢氧化铵、氨和 / 或胺例如三乙胺、甲基乙基胺或它们的组合。在某些实施方案中,在预处理过程中,可以向预处理组合物中添加 pH 控制剂以调节预处理组合物的 pH 到 6.0 或低于 6.0 的 pH,例如 5.5 或低于 5.5 的 pH,例如 5.0 或低于 5.0 的 pH。在其他的实施方案中,可以添加 pH 控制剂以调节 pH 到 4.0-5.0,例如 4.6-4.8。

[0056] 在某些实施方案中,补充剂组合物的添加可以维持预处理组合物的 pH,因此在预处理过程中添加的 pH 控制剂的量就会减少和 / 或不添加 pH 控制剂。在某些实施方案中,补充剂组合物的添加会导致在预处理过程中,pH 控制剂以较少的频率添加。也就是说,相对于本发明之外的方法,本发明的方法中,向预处理组合物添加 pH 控制剂的次数会减少。在其他的实施方案中,相对于根据本发明之外的方法所添加的 pH 控制剂的量,在本发明的方法中,补充剂组合物的添加会导致在预处理过程中,向预处理组合物中添加的 pH 控制剂的量减少。

[0057] 在某些实施方案中,正如本领域技术人员所公知的,除了添加补充剂组合物之外,反应产物的水平可以通过溢流法进行控制。在其他的实施方案中,除了补充剂组合物之外,可以向预处理组合物中添加反应产物清除剂。在本文中,“反应产物清除剂”是指在预处理过程中,当添加到预处理组合物中时,在预处理组合物中与反应产物(例如游离氟化物)发生配合反应,以从组合物中除去反应产物的材料。本领域公知的任何反应产物清除剂都可以使用。适宜的反应产物清除剂包括,但不限于公开于美国专利申请 No. 2009/0032144A1 第 [0032]-[0034] 段中的反应产物清除剂,其引用部分在此引入作为参考。

[0058] 在某些实施方案中,补充剂组合物的添加会导致在预处理过程中反应产物的浓度的降低,因此,在预处理过程中向预处理组合物中添加的反应产物清除剂的量就会减少和 / 或不添加反应产物清除剂。在一些实施方案中,可以认为,由于补充剂组合物的添加导致反应产物的浓度的降低,在预处理过程中生成的沉淀物的水平会减少和 / 或消除,尽管发明人不希望被任何特定理论所约束。

[0059] 在某些实施方案中,补充剂组合物的添加会导致在预处理过程中,反应产物清除剂以较少的频率添加。也就是说,相对于本发明之外的方法,本发明的方法中,向预处理组合物添加反应产物清除剂的次数会减少。在其他的实施方案中,相对于根据本发明之外的方法所添加的反应产物清除剂的量,在本发明的方法中,补充剂组合物的添加会导致在预处理过程中,向预处理组合物中添加的反应产物清除剂的量减少。

[0060] 在某些实施方案中,本发明涉及一种补充预处理组合物的方法,其包括:(I) 向预处理组合物中添加补充剂组合物,其中所述补充剂组合物基本上由以下组分组成:a) 溶解的复合金属氟化物离子,其中所述金属离子包括第 IIIA 族金属、第 IVA 族金属、第 IVB 族金属或它们的组合;b) 包括第 IIIA 族金属、第 IVA 族金属、第 IVB 族金属的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或它们的组合的组分;和 c) 溶解的金属离子,其包括第 IB 族金属、第 IIB 族金属、第 VIIB 族金属、第 VIII 族金属、镧系金属或它们的组合,和其中所述预处理组合物包含:(i) 溶解的金属离子,其包括第 IB 族金属、第 IIB 族金属、第 VIIB 族金属、第 VIII 族金属、镧系金属或它们的组合;(ii) 溶解的复合金属氟化物离子,其中所述金属原子包括第 IIIA 族金属、第 IVA 族金属、第 IVB 族金属、第 VB 族金属或它们的组合;和水;以及(II) 搅拌所述补充剂组合物和预处理组合物的共混物。

[0061] 在某些实施方案中,本发明涉及一种补充预处理组合物的方法,其包括:(I)向预处理组合物中添加补充剂组合物,其中所述补充剂组合物基本上由以下组分组成:a)溶解的复合金属氟化物离子,其中所述金属离子包括第 IIIA 族金属、第 IVA 族金属、第 IVB 族金属或它们的组合;和 b)包括第 IIIA 族金属、第 IVA 族金属、第 IVB 族金属的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或它们的组合的组分;并且其中所述预处理组合物包含:(i)溶解的金属离子,其包括第 IB 族金属、第 IIB 族金属、第 VIIB 族金属、第 VIII 族金属、镧系金属或它们的组合;和水;以及(II)搅拌所述补充剂组合物和预处理组合物的共混物。

[0062] 本发明的其他实施方案涉及补充剂组合物,所述补充剂组合物包含(a)溶解的复合金属氟化物离子,其中所述金属离子包括第 IIIA 族金属、第 IVA 族金属、第 IVB 族金属或它们的组合;和(b)包括第 IIIA 族金属、第 IVA 族金属、第 IVB 族金属的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或它们的组合的组分,其中补充剂组合物中存在的组分(a)和(b)的金属离子总重量的至少 8%是由组分(b)提供。组分(a)和(b)可以是上述任意的合适的物质。

[0063] 在某些实施方案中,补充剂组合物进一步包含:(c)溶解的金属离子,其包括第 IB 族金属、第 IIB 族金属、第 VIIB 族金属、第 VIII 族金属、镧系金属或它们的组合。溶解的金属离子(c)可以是上述任意的合适的物质。

[0064] 在某些实施方案中,根据本发明的方法由补充剂组合物所补充的预处理组合物可以应用到金属基材上。在本发明中所用的适宜的金属基材包括那些通常应用于汽车车身的组合件、汽车部件和其他制品,如小的金属零件,包括紧固件,也就是螺母、螺栓、螺钉、插脚、钉子,夹子,钮扣等。适宜的金属基材的实例包括,但不限于,冷轧钢、热轧钢、涂覆锌金属、锌化合物或锌合金的钢,如镀锌钢、热浸镀锌钢、镀锌扩散处理的钢,和镀锌合金钢。另外,可以使用铝合金、镀铝钢、镀铝合金钢基材。其他适宜的有色金属包括铜和镁,以及这些材料的合金。此外,金属基材可以是在其表面的剩余部分之上被另作处理和/或涂覆的基材的切割边缘。金属基材可以是例如金属板或预制件的形式。

[0065] 首先对基材进行清洁,以除去油脂、污物或其他杂质。这通常通过使用中等或强碱性清洁剂实现,例如可商购的且通常用于金属预处理过程的清洁剂。本发明中所用的适宜的碱性清洁剂包括 CHEMKLEEN163、CHEMKLEEN 177 和 CHEMKLEEN 490MX,这些都是可以从 PPG 工业公司商购的。此类清洁剂在使用之后和/或之前通常需要用水冲洗。

[0066] 在某些实施方案中,根据本发明的方法所补充的预处理组合物可以通过所熟知的任何技术与基材接触,例如浸渍或浸入、喷涂、间歇式喷涂、浸渍之后喷涂、喷涂之后浸渍、刷涂或辊涂。在某些实施方案中,预处理组合物可以在 50-150° F(10-65°C)时应用于金属基材。接触时间通常是 10 秒-5 分钟,例如 30 秒-2 分钟。

[0067] 在某些实施方案中,预处理涂料组合物所施涂的金属离子通常是 1-1000 毫克每平方米(mg/m^2),例如 10-400 mg/m^2 。预处理涂层的厚度可以变化,但一般都是很薄的,通常具有小于 1 微米的厚度,在某些情况下,可以是 1-500 纳米,在其他情况下,可以是 10-300 纳米。

[0068] 在与预处理溶液接触之后,基材可以用水漂洗并干燥。

[0069] 在某些实施方案中,在基材与根据本发明的方法所补充的预处理组合物接触之后,其又与包括成膜树脂的涂料组合物接触,任何适宜的技术均可以用来使基材与此类涂料组合物接触,包括,例如刷涂、浸渍、流涂、喷涂等。在某些实施方案中,此类接触包括电涂

步骤,其中,通过电沉积将可电沉积的组合物沉积到金属基材上。

[0070] 在本文中,术语“成膜树脂”是指当除去存在于组合物中的任何稀释剂或载体时或者当在环境温度或升高的温度下固化时,可以在基材的至少水平面上形成自支撑的连续膜的树脂。可以使用的常规成膜树脂包括,但不限于,通常用于汽车 OEM 涂料组合物、汽车修补涂料组合物、工业涂料组合物、农业涂料组合物、卷材涂料组合物和航空航天涂料组合物中的那些涂料组合物。

[0071] 在某些实施方案中,涂料组合物包含热固性成膜树脂。在本文中,术语“热固性”是指当固化或交联时不可逆地“固定”的树脂,其中聚合物组分的聚合物链通过共价键连接在一起。该性能通常与常常例如通过热或辐射诱导的组合物组分的交联反应相关。固化或交联反应也可以在环境条件下进行。一旦固化或交联,热固性树脂在施加热时将不会熔融并且不可溶于溶剂中。在其他的实施方案中,涂料组合物包含热塑性成膜树脂。在本文中,术语“热塑性”是指包含不通过共价键连接的聚合物组分并因此当加热时可能会产生液体流动以及可溶于溶剂中的树脂。

[0072] 如前所述,可以通过电涂步骤使基材与包含成膜树脂的涂料组合物接触,在该步骤中通过电沉积将可电沉积涂层沉积在金属基材上。适宜的可电沉积涂料组合物包含公开于美国专利申请 No. 2009/0032144A1 第 [0051]-[0082] 段中的那些可电沉积涂料组合物,其引用部分在此引入作为参考。

[0073] 以下实施例用于解释本发明,这些实施例不被看作是将本发明限于它们的细节。实施例以及贯穿说明书的所有份数和百分比均以重量计,除非另外说明。

实施例

[0074] 实施例 1

[0075] 补充剂组合物通过如下方式制备。实施例 1 的补充剂组合物中各组分的量列于下面的表 1 中。百分比以重量计。

[0076] 表 1

[0077]

六氟锆酸,45% (从 Honeywell 商购)	5.6%
碱式碳酸锆 (从 Blue Line 公司商购)	1.3%
硝酸铜溶液,18% 铜 (从 Shepherd Chemical 商购)	1.8%
去离子水	余量

[0078] 使用了如下的原料:

[0079] -CHEMFIL BUFFER, 碱性缓冲溶液,从 PPG 工业公司商购。

[0080] -CHEMKLEEN 166HP, 碱性清洁产品,从 PPG 工业公司商购。

[0081] -CHEMKLEEN 171A, 碱性清洁产品,从 PPG 工业公司商购。

[0082] -ZIRCOBOND CONTROL#4, 从 PPG 工业公司商购。

[0083] -ZIRCOBOND R1, 补充剂,从 PPG 工业公司商购。

[0084] 使用 0.88 克 / 升的六氟锆酸 (45%) 和 1.08 克 / 升的硝酸铜溶液 (按重量浓度

2%铜)制备新鲜的锆预处理浴。浴的剩余部分是去离子水。通过 CHEMFIL BUFFER 将浴的 pH 调节到约 4.5。

[0085] 两个 3.7 升等份的上述预处理浴通过以下方式进行测试,其中一个使用 ZIRCOBOND R1,而另一个使用实施例 1 的补充剂组合物。为了测试每种补充剂,首先用 3.7 升前述预处理浴预处理面板以进行消耗,随后每个浴使用合适的补充剂进行调节。

[0086] 在两个浴中分别测量锆和游离氟化物的初始水平。锆的水平使用 X 射线荧光进行测量。使用 ZIRCOBOND R1 进行补充的浴中初始锆水平为约 187ppm(按照元素金属测量)。使用实施例 1 的补充剂组合物进行补充的浴中初始锆水平为约 183ppm(按照元素金属测量)。

[0087] 每个浴中初始的游离氟化物使用离子选择电极 (ISE) 分析进行测量,使用带有 Orion Ionplus Sure-Flow 氟化物复合电极(型号 #960900)的校准 Accumet XR15 仪表(可从 Fisher Scientific 商购)通过下述方法进行测量。仪表通过使用氟标准液与缓冲剂共混进行校准,其制备过程如下:将五十(50)毫升的 10%柠檬酸三钠缓冲溶液分别添加到两(2)毫升的 100mg/L、300mg/L 和 1,000mg/L 的氟标准液样品中。为了测量游离氟化物,将待分析的整洁的样品(即,不加缓冲剂)加入干净的烧杯中,并将 Accumet XR15 仪表的探针放入样品中。当读数稳定时,记录下测得的值。用测得的值除以 26 以得到游离氟化物的浓度。浴的初始游离氟化物约为 21-22ppm。

[0088] 用于浴处理的面板通过如下步骤制备:面板通过在 2% v/v CHEMKLEEN 166HP 添加 0.2% CHEMKLEEN 171A 的溶液中喷涂清洗两(2)分钟。面板通过浸入去离子水漂洗约 10 秒钟,随后用去离子水喷涂约 10 秒钟。

[0089] 一组 20 块 4x 6" 的面板通过浴处理,选择的面板由如下组成:一(1)块铝面板(6111 T43);一(1)块冷轧钢面板;两(2)块热浸镀锌钢面板;以及十六(16)块电镀锌钢面板。在约 80° F(28°C)的温度下将面板浸入预处理浴两(2)分钟,并轻微搅拌。随后,漂洗面板,用去离子水喷涂约 10-15 秒钟,并且使用热空气干燥。

[0090] 在第一组 20 块面板通过浴处理后,使用前述的方法对每个预处理浴测量锆水平、pH 以及氟化物水平。

[0091] 基于这些测量,分别将 ZIRCOBOND R1 和实施例 1 的补充剂组合物加入浴中以调节浴中的锆水平回到初始值。如果需要调整,则还可以将 pH 调整到 4.4-4.8,游离氟化物水平调整到 40-70ppm。通过向每个浴中添加 CHEMFIL BUFFER 调节 pH(如果需要的话)。通过向每个浴中添加 ZIRCOBOND CONTROL#4 调节游离氟化物(如果需要的话)。

[0092] 上述浴消耗和补充过程以 20 块面板一组持续进行,直到每个浴中处理总共 300 块面板。记录向每个浴中加入的 ZIRCOBOND R1、实施例 1 的补充剂组合物、CHEMFIL BUFFER、ZIRCOBOND CONTROL#4 的量。收集浴中生成的任何沉淀并进行测量。结果列于下面的表 2 中。

[0093] 表 2

[0094]

补充剂组合物	溶化学用品用量(克)			生成的沉淀物(克)
	补充剂	Chemfil Buffer	Zircobond Control #4	
ZIRCOBOND R1	54.3 g	7.4 g	8.7 g	1.6 g
实施例 1	48.9 g	3.4 g	3.1 g	0.9 g

[0095] 尽管上面出于解释目的描述了本发明的特定实施方案,但对于本领域技术人员而言显然是可以在不偏离如附属的权利要求书中定义的发明范围的情况下对本发明的细节作出多种变换。

IHC160127 ABSTRACT

Disclosed are replenisher compositions and methods of replenishing pretreatment compositions. The methods include adding a replenisher composition to a pretreatment composition wherein the replenisher composition includes: (a) a dissolved complex metal fluoride ion wherein the metal ion comprises a Group IIIA metal, Group IVA metal, Group IVB metal, or combinations thereof; (b) a component comprising an oxide, hydroxide, or carbonate of Group IIIA, Group IVA, Group IVB metals, or combinations thereof; and optionally (c) a dissolved metal ion comprising a Group IB metal, Group IIB metal, Group VIIB metal, Group VIII metal, Lanthanide Series metal, or combinations thereof.