

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09D 4/00 (2006.01)

C09D 183/14 (2006.01)

C23C 22/02 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00804819.3

[45] 授权公告日 2006年4月12日

[11] 授权公告号 CN 1250656C

[22] 申请日 2000.2.4 [21] 申请号 00804819.3

[30] 优先权

[32] 1999.2.5 [33] US [31] 09/245,601

[86] 国际申请 PCT/GB2000/000343 2000.2.4

[87] 国际公布 WO2000/046310 英 2000.8.10

[85] 进入国家阶段日期 2001.9.10

[71] 专利权人 舍米塔尔公开有限公司

地址 英国米尔顿凯恩斯

[72] 发明人 K·布朗 E·B·比尼斯 J·孙

N·唐

审查员 秦 艳

[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

代理人 王 杰

权利要求书 3 页 说明书 19 页

[54] 发明名称

使用呈混合物的氨基硅烷和多甲硅烷基官能化硅烷处理金属的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种改进金属耐腐蚀性的方法。所述方法包括在金属基体上涂覆含有一或多种氨基硅烷与一或多种多甲硅烷基官能化的硅烷混合的溶液，以形成长期耐腐蚀性涂层。所述方法特别适用于在冷轧钢、锌、铁、铝和铝合金表面上使用。

1.一种溶液在改进金属基体耐腐蚀性方面的用途，该溶液由一或多种水解或部分水解的氨基硅烷、一或多种水解或部分水解的多甲硅烷基官能化的硅烷、以体积计的浓度范围为1:99至99:1的醇和水、以及非必要的酸组成，其中包括如下步骤：

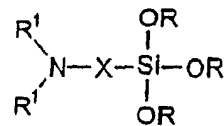
(a)用溶剂和/或碱清洗金属基体；

(b)通过使所述溶液与金属基体接触而将溶液直接涂覆到清洗后的基体表面形成长期涂层，并随后除去溶剂；和

(c)将聚合物涂层粘附于该硅烷涂层上；

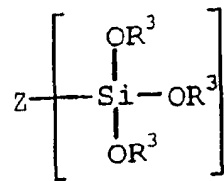
其中所述金属基体选自钢；镀覆锌、锌合金、铝和铝合金的钢；铁；锌和锌合金；铝；和铝合金；

其中氨基硅烷具有如下结构：



R 选自氢、C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>酰基，各个R可相同或不同，且各个R不同时为氢；X是取代或未被取代的C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>脂族基团或C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>芳族基团；和各个R<sup>1</sup>是独立地选自氢、取代或未被取代的C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>脂族基团、C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>烯属基团或C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>芳族基团；

其中所述多甲硅烷基官能化的硅烷具有如下通式结构：



其中Z选自C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>亚烯基、被至少一个氨基取代的C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基、被至少一个氨基取代的C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>亚烯基、亚芳基和烷基亚芳基；R<sup>3</sup>选自氢、C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>烷基和C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>酰基，且R<sup>3</sup>可相同或不同；n为2或3；

其中所述溶液中氨基硅烷的浓度为0.01至10%，以及氨基硅烷与

多甲硅烷基官能化的硅烷的比值范围为 4:1-1:8。

2.权利要求 1 的用途,其中还包括在步骤(b)之后在 40°C 至 180°C 的温度下使所述涂层固化的步骤。

3.权利要求 1 的用途,其中每个 R 是 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基或 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 酰基。

4.权利要求 1 的用途,其中每个 R 独立地选自氢、乙基、甲基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基和乙酰基。

5.权利要求 1 的用途,其中 X 选自 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 亚烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 亚烯基、被至少一个氨基取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 亚烷基、被至少一个氨基取代的 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 亚烯基、亚芳基和烷基亚芳基。

6.权利要求 1 的用途,其中各个 R<sup>1</sup> 是独立地选自氢、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 链烯基、被至少一个氨基取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、被至少一个氨基取代的 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 链烯基、亚芳基和烷基亚芳基的基团。

7.权利要求 1 的用途,其中每个 R<sup>1</sup> 独立地选自氢、乙基、甲基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基和乙酰基。

8.权利要求 1 的用途,其中 R<sup>3</sup> 选自氢、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基和 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 酰基,且 R<sup>3</sup> 可相同或不同。

9.权利要求 8 的用途,其中每个 R<sup>3</sup> 独立地选自氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基和乙酰基。

10.权利要求 1 的用途,其中所述氨基硅烷是  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷。

11.权利要求 1 的用途,其中所述多甲硅烷基官能化的硅烷是 1,2-双-(三乙氧基甲硅烷基)乙烷。

12.权利要求 1 的用途,其中所述溶液还包括一种酸。

13.权利要求 12 的用途,其中所述酸选自乙酸、草酸、甲酸或丙酸。

14.权利要求 1 的用途,其中所述聚合物涂层选自漆料、橡胶和粘合剂。

15.权利要求 1 的用途,其中在所述溶液中多甲硅烷基官能化的硅烷的浓度为 0.1% 至 10%。

16.权利要求 15 的用途，其中在所述溶液中多甲硅烷基官能化的硅烷的浓度为 0.4% 至 3%。

17.权利要求 1 的用途，其中在所述溶液中氨基硅烷的浓度为 0.1% 至 10%。

18.权利要求 17 的用途，其中在所述溶液中氨基硅烷的浓度为 0.2% 至 2%。

19.权利要求 1 的用途，其中氨基硅烷与多甲硅烷基官能化的硅烷的比值范围为 2: 1 - 1: 4。

20.权利要求 1 的用途，其中金属基体在以贮器形式提供的处理溶液中被浸渍。

21.权利要求 20 的用途，其中金属基体在处理溶液中的浸渍时间为 2 秒钟至 50 分钟。

22.权利要求 20 的用途，其中使过量的处理溶液自金属基体中排出，并返回至所述贮器。

23.权利要求 20 的用途，其中用处理溶液组分补充所述贮器以保持恒定的处理溶液。

24.权利要求 1 的用途，其中所述溶液的 pH 值为 3 至 7。

## 使用呈混合物的氨基硅烷和多甲硅烷基 官能化硅烷处理金属的方法

### 发明背景

本发明涉及金属的处理方法。更具体而言，本发明涉及改进金属耐腐蚀性的方法。当所述金属随后要进行涂漆时，或在硅烷处理后再进行橡胶与金属附着或金属与金属附着的操作时，所述方法是特别适用的。所述方法包括在金属基体上涂覆含有与一或多种多甲硅烷基官能化的硅烷混合的一或多种氨基硅烷的溶液，以形成耐腐蚀性涂层。所述方法特别适用于冷轧钢、锌、铁、铝和铝合金表面。

### 相关现有技术的说明

大多数金属易于发生某种形式的腐蚀，特别是包括形成各类锈蚀在内的大气腐蚀。这类腐蚀可明显地影响这类金属基体的质量以及由其制备的产品的质量。虽然常常可从金属基体上除去腐蚀层，但这些方法常常耗时长且可进一步降低金属的完整性。另外，在将聚合物涂层如漆料、粘合剂或橡胶涂覆在金属基体上时，基底金属材料的腐蚀可引起聚合物涂层与基底金属之间附着力的损失。这种涂层与基底金属之间附着力的损失还可导致金属的腐蚀。

在包括汽车制造、建筑和器械工业在内的许多工业中，使用例如镀锌钢之类的镀覆了金属的钢板。在多数情况下，镀锌钢进行涂漆或涂覆聚合物层以得到耐久并有美感的产品。然而，在贮存和运输过程中，镀锌钢、特别是热浸镀锌钢常常产生“白锈”。白锈（也称为“贮存斑”）通常由在镀锌钢表面上凝结的水分与锌镀层进行反应所引起。白锈无美感且影响镀锌钢经受后续加工步骤如涂漆或用聚合物进行涂覆的能力。因而，在进行这类涂覆之前，必须对镀锌钢的锌表面进行预处理以除去存在的白锈，并防止其在聚合物层之下重新形成。目前采用各种方法不仅用于防止在运输和贮存过程中形成白锈，而且防止在聚合物层（如油

漆) 之下形成白锈。

众所周知, 通过用铬酸盐薄膜处理钢表面可防止热浸镀锌钢在贮存和运输过程中形成白锈。虽然这类铬酸盐涂层确实可防止白锈形成, 但铬是高毒性的且其对环境是不利的。

采用与铬酸盐漂洗相结合的磷酸盐转化涂层保护处理来改进油漆附着力并提供防腐性同样属于公知内容。确信铬酸盐漂洗覆盖了在磷酸盐涂层中的孔隙, 从而改进了耐腐蚀性和附着力性能。然而, 同样非常希望完全避免使用铬酸盐。但不利的是, 在无铬酸盐漂洗的情况下, 磷酸盐转化涂层保护处理通常无效。

铝合金特别易于腐蚀, 这是因为用于改进金属机械性能的合金元素(如铜、镁和锌)会降低耐腐蚀性。

近来, 人们提出了各种目的在于避免使用消除铬酸盐的技术。这些包括提供数量可涂覆钢板的含有无机硅酸盐和金属盐的碱性水溶液、随后用有机官能化的硅烷处理硅酸盐涂层的步骤(US 专利 No.5108793)。

US 专利 5292549 教导了用含有低浓度有机官能化的硅烷和交联剂的水溶液漂洗金属板以提供临时防腐蚀防护。交联剂对有机官能化的硅烷进行交联以形成致密的硅氧烷薄膜。硅烷与交联剂的比值范围为 20: 1-1: 2。

WO98/30735 公开了使用分别涂覆的 2 种处理溶液来防止腐蚀的方法。第一种溶液采用多甲硅烷基官能化的硅烷交联剂, 而第二种溶液采用有机官能化的硅烷。

US 专利 No.5433976 教导采用含有溶解的硅酸盐或铝酸盐、有机官能化的硅烷和交联剂的碱性溶液漂洗金属板从而形成不溶性的含有硅氧烷的复合物层。

WO98/19798 涉及通过在金属板上涂覆含有一或多种水解的乙烯基硅烷的溶液来实现金属板防腐的方法。该方法特别适用作镀锌钢喷漆前的预处理步骤, 因为乙烯基官能团促进金属表面与油漆涂层间的附着。但其缺点是, 乙烯基硅烷不能特别好地与金属表面附着。

U.S.Re34675(US4689085 的再颁专利) 叙述了偶合剂和底漆组合物, 其中包括通用的硅烷偶合剂和双(三烷氧基)有机化合物, 以及这类混合物的部分水解产物。

发明简述

本发明的目的之一是提供给金属基体提供长期耐腐蚀性的方法。

本发明的另一目的是提供一种实质上采用单一步骤处理方法来给金属板基体提供长期耐腐蚀性涂层的方法。

本发明的另一目的是提供一种用于给金属基体提供耐腐蚀性涂层的处理溶液，其中在喷漆之前不需除去所述处理组合物。

本发明的另一目的是提供用于促进橡胶与金属附着的处理涂层和溶液。

本发明的另一目的是提供一种使用粘合剂以促进金属与金属附着处理溶液。

按照本发明的一个方面，前述目的可通过提供改进金属基体耐腐蚀性的方法得以实现，所述方法包括如下步骤：

(a)提供一种金属基体，和

(b)通过使所述金属基体与含有一或多种水解或部分水解的氨基硅烷、一或多种水解或部分水解的多甲硅烷基官能化的硅烷和溶剂的溶液进行接触并基本上除去所述溶剂，来在所述金属基体上涂覆长期涂层。

此外，本发明的再一目的是提供由一或多种水解或部分水解的氨基硅烷、一或多种水解或部分水解的多甲硅烷基官能化的硅烷、以体积计的浓度范围为 1:99 至 99:1 的醇和水，以及非必要的酸组成的溶液在改进金属基体耐腐蚀性方面的用途，其中包括如下步骤：

(a)用溶剂和/或碱清洗金属基体；

(b)通过使所述溶液与金属基体接触而将溶液直接涂覆到清洗后的基体表面形成长期涂层，并随后除去溶剂；和

(c)将聚合物涂层粘附于该硅烷涂层上；

其中所述溶液中氨基硅烷的浓度为 0.01% 至 10%，以及氨基硅烷与多甲硅烷基官能化的硅烷的比值范围为 4:1-1:8。

在本发明中，所述金属基体优选选自钢；镀覆锌、锌合金、铝和铝合金的钢；铁；锌和锌合金；铝；和铝合金。

优选实施方案的详细说明

本申请人已发现，可通过在所述金属上涂覆含有一或多种水解或部

分水解氨基硅烷的处理溶液来改进金属特别是冷轧钢、镀覆选自锌、锌合金、铝和铝合金的钢、铝和铝合金本身和铁的耐腐蚀性，其中，所述处理溶液还含有一或多种具有 2 或 3 个三取代的甲硅烷基基团的多甲硅烷基官能化硅烷，其中所述多甲硅烷基官能化硅烷已至少部分水解。所述处理溶液在固化过程中形成长期耐腐蚀性涂层。

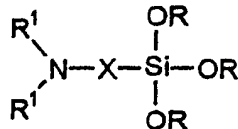
提供该长期耐腐蚀性涂层以出人意料的方式优于通用的基于铬酸盐的处理，并避免了铬处理问题。此外，所述涂层提供了金属基体与漆料、橡胶、粘合剂或其它聚合物层之间的优异的附着力。

除本发明处理方法的上述防腐蚀性能以外，本申请人还发现上述涂层特别可用于通过使用粘合剂来促进橡胶与金属的附着及金属与金属的附着。

本发明的处理方法可被用在特别包括冷轧钢、镀覆选自锌、锌合金、铝和铝合金的钢、铝和铝合金本身和铁在内的任何种类金属基体上。本发明方法通过在所述金属上涂覆含有一或多种水解或部分水解的氨基硅烷的处理溶液来实现，其中所述处理溶液还含有一或多种具有 2 或 3 个三取代的甲硅烷基基团的多甲硅烷基官能化的硅烷，其中所述多甲硅烷基官能化的硅烷至少部分水解。

这里使用的术语“取代的”脂族或芳族基团是指其中碳骨架可具有位于所述碳骨架内的杂原子或者与所述碳骨架相连的杂原子或含杂原子基团的脂族或芳族基团。

可被用于本发明的优选氨基硅烷各具有单一的三取代的甲硅烷基基团，其中所述取代基独立地选自烷氧基、酰氧基和芳氧基。因而，可在本发明中采用的所述氨基硅烷可具有如下通式结构：



R 选自氢、C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> 烷基、优选 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> 酰基、优选 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 酰基，各个 R 可相同或不同，且各 R 不同时为氢。优选 R 独立地选自氢、乙基、甲基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基和乙酰基。

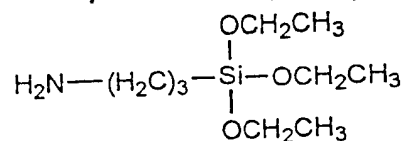
X 是选自一个价键、取代或未取代的脂族、烯属或芳族基团。优选地，X 选自取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> 脂族基团或 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> 芳族基团。更优选地，X 选自一个价键、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 亚烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 亚烯基、被至少一个氨



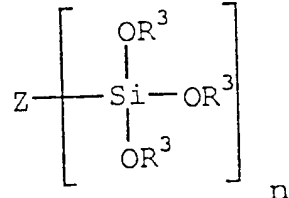
基取代的  $C_1-C_6$  亚烷基、被至少一个氨基取代的  $C_2-C_6$  亚烯基、亚芳基和烷基亚芳基。

$R^1$  是独立地选自氢、 $C_1-C_6$  烷基、 $C_2-C_6$  链烯基、被至少一个氨基取代的  $C_1-C_6$  烷基、被至少一个氨基取代的  $C_2-C_6$  链烯基、亚芳基和烷基亚芳基的基团。优选  $R^1$  独立地选自氢、乙基、甲基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基和乙酰基。

在本发明方法中采用的特别优选的氨基硅烷是  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷，它被称为  $\gamma$ -APS，并具有如下结构：



在所述处理溶液中可采用多于一种多甲硅烷基官能化的硅烷。且所述的、或每个多甲硅烷基官能化的硅烷具有至少 2 个三取代的甲硅烷基基团，其中所述取代基独立选自烷氧基和酰氧基。本发明的多甲硅烷基官能化的硅烷优选具有如下通式结构：

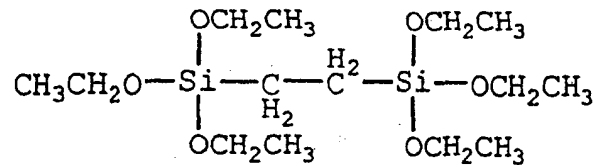


其中  $Z$  选自一个价键、脂族或芳族基团；每个  $R^3$  是烷基或酰基， $n$  为 2 或 3。

每个  $R^3$  选自氢、 $C_1-C_{24}$  烷基、优选  $C_1-C_6$  烷基、 $C_2-C_{24}$  酰基、优选  $C_2-C_4$  酰基，且可以相同或不同。优选每个  $R^3$  独立地选自氢、乙基、甲基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基和乙酰基。

优选  $Z$  选自一个价键、 $C_1-C_6$  亚烷基、 $C_2-C_6$  亚烯基、被至少一个氨基取代的  $C_1-C_6$  亚烷基、被至少一个氨基取代的  $C_2-C_6$  亚烯基、亚芳基和烷基亚芳基。在  $Z$  是一个价键的情况下，多官能化的硅烷包含两个直接相互键连的三取代的甲硅烷基基团。

优选的多甲硅烷基官能化的硅烷是 1, 2-双-(三乙氧基甲硅烷基)乙烷，称为 BTSE，并具有如下结构：



其它适用的多官能化硅烷包括 1, 2-双-(三甲氧基甲硅烷基)乙烷(TMSE)、和 1, 6-双-(三烷氧基甲硅烷基)己烷(包括 1, 6-双-(三甲氧基甲硅烷基)己烷)、1, 2-双-(三乙氧基甲硅烷基)乙烯、1, 4-双-(三甲氧基甲硅烷基乙基)苯、和双-(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺。

上述氨基和多官能化的硅烷必须至少部分、优选完全水解, 以使得硅烷与金属表面相连。在水解过程中, 烷基或酰基(即 R 和 R<sup>3</sup>部分)被氢原子所取代。这里使用的术语“部分水解”简单地指仅有一部分在硅烷上的烷基或酰基基团被氢原子所取代。硅烷应优选水解至在各分子上的至少两个烷基或酰基基团被氢原子取代的程度。硅烷的水解可通过所述硅烷与水混合来实现, 所述水中任选地包含溶剂如醇以改进溶解度。

本发明的一个明显的优点是, 所述处理溶液可直接涂覆在金属表面上, 无需硅酸盐、铝酸盐或其它涂层的底层。另一明显的优点是进一步处理法给使用者带来的实用性和便利。

本发明特别可适用于在金属基体进行处理后对所述金属基体进行涂漆或用如粘合剂或橡胶之类的聚合物进行涂覆的情况。这可在进行一或多次硅烷处理后来进行, 且有利的是在所述硅烷处理层固化后来进行。

所述溶液的 pH 也优选保持在低于约 7, 最优选为约 3 至约 6, 以改进水解。所述 pH 例如可通过添加酸如乙酸、草酸、甲酸或丙酸来调节。如允许所述 pH 增加至高于约 7, 水解的多官能化的硅烷可开始通过缩合反应进行聚合。如允许这种情况发生, 则由于硅烷不会与金属表面牢固地连接而使耐腐蚀性显著降低。

在所述溶液中多甲硅烷基官能化的硅烷如 BTSE 的浓度应为约 0.01% 至约 10%, 优选大于 0.1%, 优选大于 0.1%。更优选, 所述浓度为约 0.4 至约 3%, 最优选约 2%。

在所述溶液中氨基硅烷的浓度应为约 0.01 至 10%, 优选大于 0.1%。更优选, 所述浓度为约 0.2% 至约 2%, 最优选约 1%。

氨基硅烷与多甲硅烷基官能化的硅烷的比值对于本发明在提供长期耐腐蚀性的效果方面是关键。这里使用的术语“长期”是相对于“临时腐蚀防护”涂层，如在专利 US5292549 中所公开的，其中要求保护“在用磷酸盐转化涂层和油漆对钢板进行涂覆之前，通过在碱性溶液中漂洗镀覆有金属的钢板可除去硅氧烷膜”。在耐腐蚀性的范畴，“长期”是指耐洗或耐除去的涂层。本发明在金属表面上表现出优异的性能，而且不易被碱性溶液除去。这方面可通过使用如实施例 9 所给出的碱性漂洗溶液尝试除去本发明的涂层来评价。在本发明中所使用的氨基硅烷与多甲硅烷基官能化硅烷的比值范围为 4: 1 - 1: 8，优选 2: 1 - 1: 4，更优选比值大于 1: 2。

虽然更浓的溶液会在金属上提供更大的膜厚度，但这会导致费用增加。此外，较厚的膜常常弱且脆。膜厚度通常范围为 0.05 - 0.2 $\mu\text{m}$ 。

应指出的是，这里所讨论并提出的硅烷浓度均以所采用的未水解的、多甲硅烷基官能化的硅烷（即水解之前）的数量与处理溶液组分（即硅烷、水、任选的溶剂和 pH 调节酸）的总体积之间的比值计。另外，所述浓度是指添加的未水解的多甲硅烷基官能化的硅烷的总量，因为在这种处理溶液中可以任选地采用多种硅烷。

溶液温度不是关键的。低至 0 $^{\circ}\text{C}$  的温度应是令人满意的。无需对溶液进行加热，但在处理过程中处理浴温度为 15 至 60 $^{\circ}\text{C}$  是令人满意的。更高的温度可引起硅烷的聚合（即，它们可缩短浴寿命）因而无益处。

由于所使用的一些硅烷在水中的溶解度是有限的，所述处理溶液可任选地包括一或多种溶剂，优选有机溶剂，如醇，以改进硅烷的溶解度。所述醇还可以改进处理溶液的稳定性，以及金属基体的润湿性。醇或其它非水溶剂如丙酮的使用还特别可用于与水接触时易于腐蚀的金属基体（如一些合金的原电池腐蚀，包括 CRS）。特别优选的醇包括：甲醇、乙醇、丙醇、丁醇和其异构体。其用量取决于具体多甲硅烷基官能化的硅烷在处理溶液中的溶解度，因而在本发明处理溶液中醇相对于水的浓度范围为 1: 99 至 99: 1 的比值（以体积计）。应有足够的水以确保硅烷至少部分水解，因而优选每 95 份醇采用至少 5 份水。但如果硅烷可溶于水，则醇可完全省去。当采用醇时，优选的醇是甲醇和乙醇。

处理溶液本身的制备过程简便易行。未水解的氨基硅烷通过用水稀释来进行预水解从而得到所需的浓度。pH可通过使用上述酸进行调节。使用相似的方法对 BTSE 进行预水解，并混合所述溶液，然后使用酸来调节 pH。可任选地采用醇以有助于达到所需的溶解度或稳定性。在实际中，所述浴以本发明中所采用的硅烷进行补充。这些硅烷可以呈可用水稀释的浓缩物的预水解及预混合形态来提供。

在应用本发明上述处理组合物之前，所要处理的金属基体优选用溶剂和/或碱清洗（通过现有技术中的公知技术）。然后可将处理溶液涂覆到清洗过的金属上，这可通过将金属浸于所述溶液中（也称为“漂洗”）、将所述溶液喷涂于金属表面、或甚至将处理溶液擦或刷于金属基体上来实现。确实，能在表面上留下基本均匀的膜的任何方法均可有效地采用。当采用浸涂的优选涂覆方法时，浸渍时间不是关键的，因为其一般不影响所得到的膜厚度。优选浸渍时间为约 2 秒钟至约 50 分钟，优选约 0.5 至 2 分钟，以保证金属完全涂覆。

如所述金属并非有待被诸如漆料之类聚合物进行涂覆，特别在铝和铝合金的情况下，在上述涂覆方法之后应有利地对硅烷涂层进行固化。固化将使水解的硅烷醇基团进行聚合。所述金属可就地吹干或干燥。

所述硅烷处理涂层可在约 40°C 至 180°C 的温度下进行固化。固化时间取决于固化温度，但这种时间不是关键的。仅将工件在尽可能最短的时间内进行干燥就足够了。较低的温度会过度延长干燥时间。在固化后，可涂覆第二处理溶液或再涂覆第一处理溶液，并且在必要时进行固化。固化时间可为 0.5 分钟至 1 小时，但优选使用的固化时间为约 0.5 至 3 分钟。甚至在室温下经过足够长的时间最终也可进行固化。所述金属基体可立即进行涂漆，但这不是必需的。

此外，在本发明的实施方案中，所述聚合物涂层选自漆料、橡胶和粘合剂。

以下实施例证明通过采用本发明方法得到的一些优异和意想不到的结果。

在评价本发明功效中所使用的标准预处理、对比预处理和试验如下：

试验:

加速腐蚀试验是对铝进行的 BS6496 乙酸盐喷雾, 对锌进行的 BS6497 乙酸盐喷雾, 对钢和锌是 ASTM B117 中性盐喷雾。这两种方法均被用于进行 1000 小时试验。

引入较短的试验以加速选择过程, 并且发现较短的试验给出系列基体试验结果与盐雾方法之间所存在的紧密相关性。这种较短的试验包括将有划痕的板浸于 55°C、pH7±0.25 的 2wt%氯化钠溶液中达 5 天的时间, 并检测漆料剥离程度。

使用按照 BS3900 中 E3 部分的反面冲击和改进的压凹法 (cupping method) 来评价漆料的附着力, 在所述压凹法中, 漆膜以间隔 1.5mm 的垂直线网格图型被刻划至金属基体以产生 100 个单独的漆块, 随后按照 BS3900 的 E4 部分杯吸至固定深度。在压凹后, 粘附胶带以确定由金属变形所引起的漆料剥离程度。损失以剥离的块数计 (= 网格图型百分比)。

按照 BS6496 中第 17 段对具有粉末涂覆漆料的铝板也进行加压蒸煮试验。

浓缩物:

通常提供预处理化学品来作为浓缩物, 所述浓缩物用水稀释来产生工作溶液。目前已制备的两种浓缩溶液表现出稳定的贮存性能:

- 1) 在乙醇中的 4vol%BTSE + 2vol%APS + 水。
- 2) 在乙醇中的 8vol%BTSE + 4vol%APS + 水。

发现 20vol%BTSE + 10vol%APS 的混合物是不能使用的, 因为该溶液在大约 4 天后凝胶化。虽然所述凝胶在与水搅拌时的确分散形成均一的澄清溶液, 但以凝胶形式提供浓缩物对于大多数最终使用者来说是不实际的。

以下列出处理溶液的工业规模实例:

组成组分:

- |          |        |
|----------|--------|
| (a) BTSE | 94.8kg |
| (b) APS  | 46.5kg |

(c) 冰醋酸	12.6kg
(d) 工业甲基化酒精 99%	38.8kg
(e) 软化水	807.3kg

1. 通过将 BTSE 与 (d) 混合并随后在搅拌下添加 146.5kg 软化水和 0.3kg 冰醋酸来对 BTSE 进行预水解。将所述溶液在加盖的容器中连续搅拌以减少 IMS 的损失。在 20 - 25°C 搅拌 6 小时后所述溶液变得澄清并成为单相, 这时可停止搅拌。发生完全水解所需的时间可根据在 BTSE 中的同分异构体比值而变化, 从而确保水解完全。这种预混物优选贮存 3 天。

2. 向主混合容器中添加 400kg 软化水和 APS 并进行搅拌。

3. 在 30 分钟后, 在搅拌条件下向 2 中添加 11.8kg 冰醋酸。pH 范围为 7.0 - 7.5, 但如需要还可添加冰醋酸。

4. 向独立的容器中添加 260.8kg 软化水, 并在搅拌条件下来自 1 的水解产物。

5. 在搅拌下将 4 添加至溶液 3 中。这产生了 pH 为约 6.3 的澄清溶液。

6. 将足够量的其余冰醋酸添加至 5 中以使其 pH 范围为 6.0 至 6.1。

在清洗后, 所述金属必须用水彻底漂洗。将清洗剂带入硅烷处理溶液可破坏其化学平衡并可导致过量使用硅烷。优选在进行硅烷处理之前即刻使用软化水进行漂洗以延长工作溶液的寿命。

应确定罐的工作体积, 并用软化水将其填充至充满量的 70% 为止。

以每 1000 升工作溶液 200 升的比率添加硅烷处理溶液, 随后添加使所述溶液达到工作体积所需的其余软化水, 并将溶液完全混合。检测所述溶液的 pH 以核实其在所述范围内。

特别优选的涂覆类型是喷涂和浸涂。在该两种类型中, 在涂覆硅烷后还进行一定时间排水, 以排出过量溶液。这导致较薄的涂层, 从而得到脆性较低的涂层, 且在边缘有较美观的外观, 并使用较低数量的处理

溶液组分。然后优选将排出的处理溶液循环至处理浴，从而减少排出物并防止组成组分的过分损失。对于卷涂施涂来说，优选滚涂(squeegee)或化学镀(chemcoater)涂覆技术。

这些涂层的固化时间不是关键的，且如上所述，其取决于固化温度。固化时间可长至5小时，但由于经济上的原因，优选较短的时间。

由于处理罐通常是持续使用的，并是可再利用的，所以通常保持BTSE / APS处理溶液的浓度以使所述溶液提供最佳结果。应使用标准的滴定步骤以控制处理溶液的浓度。

这种步骤的一种实例简述如下：

1) 获得约50ml以上制备的BTSE / APS溶液。

2) 用滴管吸取20ml溶液置于烧瓶中，并添加5-10滴指示剂溶液(BDH4.5`指示剂)。

3) 用0.1N硫酸溶液滴定直到所述溶液由蓝色变为灰色为止。记录所使用的硫酸溶液的ml数作为“A”。

4) 使用如下公式来确定BTSE / APS溶液的浓度。

$$\text{BTSE / APS 浓度 (\%v/v)} = 2.2 \times A$$

另外重要的是经常并规则地检测pH。

工作溶液的pH可使用pH计来测量。所述pH值通常应保持在4.0至6.5的范围内，但在加工钢时，pH优选保持在5.8至6.5的范围。

循环疲劳试验：

典型的循环疲劳试验是在施加的 $\pm 1200\text{N}$ 循环力和8Hz频率下经过500000次循环。全部变体均通过这一试验而无一例失败。

实施例1：电涂

将 $6'' \times 4''$ 的试件板在Pyroclean<sup>®</sup>1055(硅酸盐化的多金属清洗剂)中在55°C下喷雾清洗3.5分钟。然后作为标准将所述板按如下进行加工，并相对该标准对硅烷预处理进行评估：

钢：其在室温下在2g/l Parcolene<sup>®</sup> X中调理30秒钟，在50°C下浸于Bonderite<sup>®</sup> 26SF(一种磷酸三锌(a trication zinc phosphate))中3分钟，以产生约 $2.1\text{g/m}^2$ 微晶磷酸锌涂层。在1.5

g/lParcolene<sup>®</sup> 86 (铬 III 溶液) 中进行后漂洗, 随后漂洗并干燥。

锌: (电镀锌 (EZ) 和热浸镀锌 (HDG)) - 使用与上述相同的工艺条件。示于表 1 中的硅烷混合物如下:

(1) 2vol%BTSE+1vol%  $\gamma$ -APS

表 1:

电涂	腐蚀 (mm 漆料损失 × 压出划痕 %)			
	钢		电镀锌钢	
	Bonderite <sup>®</sup> 26SF	硅烷混合物 (1)	Bonderite <sup>®</sup> 26SF	硅烷混合物 (1)
1000 小时盐雾	0	1 - 3 × 100	-	-
120 小时热盐浸	0	0	2 × 75	1 - 4 × 100

#### 实施例 2: 粉末涂漆

钢: 使用同时对金属表面进行清洗和磷酸盐化的清洗剂 - 涂覆剂。在 60°C 下用 Pyrene<sup>®</sup>2-68 对所述板喷涂 3 分钟以产生重量为 1.1g/m<sup>2</sup> 的磷酸铁涂层。这一涂层用 5g/lPyrene Eco Seal<sup>®</sup>800 进行后漂洗。

锌 (EZ & HDG): 使用上述的但配制用于锌和铝的清洗剂 - 涂覆剂。所述板用 Pyrene<sup>®</sup>2-69 在 60°C 下喷涂 3 分钟以在钢上产生 0.65 g/m<sup>2</sup> 的涂层重量。用 5g/lPyrene Eco Seal<sup>®</sup>800 对磷酸盐涂层进行后漂洗。

铝: 与上述锌的处理相同。表 2 列出了对粉末涂覆的钢、热浸镀锌钢和铝进行 1000 小时盐雾试验的结果。表 2 中所述硅烷混合物如下: (1) 2vol% BTSE + 1vol% $\gamma$ -APS。

表 2: 在粉末涂覆的钢、热浸镀锌钢和铝上进行 1000 小时盐雾试验

粉末涂覆 类型	1000 小时盐雾结果腐蚀 (mm 漆料损失 × 压出划痕 %)					
	钢		热浸镀锌钢		铝	
	Pyrene <sup>®</sup> 2-68	硅烷混合物 (1)	Pyrene <sup>®</sup> 2-68	硅烷混合物 (1)	Pyrene <sup>®</sup> 2-69	硅烷混合物 (1)
聚酯 / 环氧树脂	5 - 6 × 100	1.2 × 100	总漆料损失	2 × 10	-	-
聚酯	-	-	1 - 8 × 100	2 - 6 × 20	0	0



表 3 所示为粉末涂覆膜的附着力试验结果。在表 3 中所示的硅烷混合物如下：（1）2vol% BTSE +1vol% $\gamma$ -APS。

表 3: 粉末涂覆膜的附着力试验

	钢	热浸镀锌钢		铝	
聚酯粉末涂覆		Pyrene <sup>®</sup> 2-69	硅烷混合物(1)	Pyrene <sup>®</sup> 2-69	硅烷混合物(1)
漆料损失(%)	N/A	100	0	36074	0

表 4 所示为对锌进行 120 小时热盐浸中不同 BTSE/APS 比值结果。

表 4: 对锌进行 120 小时热盐浸

硅烷组合物	在锌上进行 120 小时热盐浸 (mm 漆料损失 × 压出划痕 %)
2 % BTSE + 2 % APS	1 - 2 × 80
2 % BTSE + 1 % APS	1 × 100
2 % BTSE + 0.5 % APS	1 - 3 × 90
2 % BTSE + 0.25 % APS	> 10 × 100
2 % BTSE + 0.3 % APS	1 × 100
1 % BTSE + 2 % APS	1 × 90
0.5 % BTSE + 2 % APS	1 × 40

### 实施例 3: 硅烷预处理

按如下制备硅烷溶液（2%v/v BTSE+1%v/v  $\gamma$ -APS 和（2%v/v BTSE+0.5%v/v  $\gamma$ -APS）： -

将 3 体积份 BTSE 与 4 体积份软化水和 17 体积份工业甲基化酒精混合。将这种混合物放置 7 天。 $\gamma$ -APS 在使用前通过添加 5%v/v 水、混合并放置 24 小时来进行水解。然后将这种溶液用软化水稀释至得到 0.5 和 1 % v/v $\gamma$ -APS，并用乙酸将 pH 调节至 6。然后向中和过的 $\gamma$ -APS 中添加足够量的水解 BTSE 以得到 2 % BTSE。

将预处理应用于钢，发现硅烷溶液的 pH 通过产生锈蚀可对钢的一些

品质和/或表面光洁度产生不利影响。我们发现，应用 pH 为 6 的溶液对于我们目前遇到的所有变化形式均是一致可靠的。为易于操作，对锌和铝也采用了这种 pH，但当将硅烷应用于这些基体时，较低的 pH 是可耐受的。

将所述基体浸于所述溶液中 30 秒钟，并使之短时间的排水，然后在 85°C 烘箱中干燥。

将电涂板涂覆 30 $\mu$ m 厚的层，而粉末涂覆部件被施涂 60 至 90 $\mu$ m 的漆膜。然后对板进行加速腐蚀试验和漆膜附着力试验。

#### 实施例 4: 在三种基体上的卷涂施涂法

对 ACT CRS, Baycoat 热浸镀锌钢 (HDG) 和 Galvalume<sup>®</sup> 板进行  $\gamma$ -APS/BTSE 处理。对照板为用于 CRS 的 B1000 P60 DIW, 对 HDG 和 Galvalume 是在 Baycoat 生产线上进行的铬酸盐处理。Galvalume 板用底漆 (m856-016) 和面漆 (22-20752) 涂漆; HDG 板用由 Lilly Industries 生产的底漆 (PMY0154) 和面漆 (SPG0068) 涂漆; CRS 板用由 Specialty Coating 公司生产的 80G Newel White Polyester (408-1-w976) 涂漆。它们均是基于聚酯的漆料。

表 5 列出了对于如下组合物的腐蚀试验结果(盐雾试验结果 (mm)(聚酯卷涂漆))。

1.  $\gamma$ -APS 0.5%vol. + BTSE 2%vol., pH=5
2.  $\gamma$ -APS 1%vol. + BTSE 2%vol., pH=5
3.  $\gamma$ -APS 2%vol. + BTSE 0.5%vol., pH=5
4. 对照处理

表 5: 盐雾试验结果 (mm)

处理溶液	Galvalume <sup>®</sup> 744 小时		HDG1080 小时	CRS336 小时
	边缘	划痕	划痕	划痕
1	2.0 $\pm$ 0.3	0	4.4 $\pm$ 0.2	3.6 $\pm$ 0.4
2	1.6 $\pm$ 0.1	0	4.1 $\pm$ 0.3	0.9 $\pm$ 0.1
3	3.5(0.7)	0	9.6(1.6)	6.5(0.5)
4	4.1(1.1)	0.1(0.1)	12.3(2.3)	28.9(12.4)
3	3.4 $\pm$ 0.6	0	7.0 $\pm$ 1.0	4.4 $\pm$ 0.4

### 实施例 5: 对 CRS 的处理

用于对 ACT 冷轧钢板进行处理的处理溶液是由 2 - 6%  $\gamma$ -APS、0.5 - 2% BTSE、0.01 - 0.1% 乙酸、5 - 15% 乙醇和 80 - 90% 去离子水组成的溶液。用硅烷处理和用磷酸锌 / 铬处理的板的面漆是 River Valley 漆 (购自 ACT 的聚酯漆)。所述板在盐雾室中试验 216 小时。表 6 列出了试验结果。

表 6: 用 River Valley 涂漆的 CRS 板的盐雾试验结果。

处理液	蔓延 mm
$\gamma$ -APS/BTSE	0.7±0.3
磷酸锌/铬	1.0±0.2

### 实施例 6

按下述对铝合金 5251 级试验板使用  $\gamma$ -APS/BTSE 进行加工:

1. 将铝板在 Pyroclean630 中浸洗 (25g/l, 70°C, 5 分钟)。(Pyroclean<sup>®</sup>630 是硅酸盐化碱性非腐蚀性清洗剂)。
2. 所述板用冷水漂洗。

注: 在使用前将 BTSE 按下述进行水解: -

将 3 体积份 BTSE 与 4 体积份软化水和 17 体积份工业甲基化酒精混合。将这一混合物放置 7 天。

3. 在使用前通过添加 5% v/v 水、混合并放置 24 小时水解  $\gamma$ -APS。然后将该溶液用软化水稀释以得到 0.5 至 1% v/v  $\gamma$ -APS, 并用乙酸将 pH 调节至 6。然后向中和过的  $\gamma$ -APS 中添加足够的水解 BTSE 以得到 2% BTSE。将清洗并漂洗过的板浸于这些 BTSE/ $\gamma$ -APS 溶液中达 30 秒钟。

4. 然后将所述板在 80°C 下干燥。

作为对比, 将 5251 板按下述进行铬酸盐预处理加工:

1. 在 Pyroclean71 中浸洗 (25g/l, 70°C, 5 分钟)。(Pyroclean71 是非硅酸盐化的碱性非腐蚀性清洗剂)。

2. 冷水漂洗。

3. 浸于 Aluma Etch 701 (40g/l Aluma Etch<sup>®</sup> 701 添加剂, 50°C,

2 分钟)。

4. 冷水漂洗。

5. 浸于 10% v/v 硝酸中 (以除去刻蚀留下的污物)。

6. 冷水漂洗。

7. 浸于 Bonderite 711<sup>®</sup> (15g/l, 40°C, 4 分钟, 涂层重量 0.74g/m<sup>2</sup>)。 (Bonderite 711 是设计用来得到适于作为面漆的黄色铬酸盐转化涂层的方法)。

8. 冷水漂洗。

9. 软化水漂洗。

10. 在压缩空气流中干燥。

用以下漆料对铬酸盐化和硅烷处理过的板进行涂漆:

(a) 在建筑铝工业中所使用的双组分液体漆料 (认为是聚氨脂), 通过混合 6 份漆料与 1 份硬化剂来制备, 并在 120°C 下焙烤 3 分钟以得到厚度为 50μm 的漆膜。

(b) 聚酯粉末涂覆漆料, 在 200°C 金属温度下焙烤 10 分钟, 以得到 60μm 的最小漆膜厚度。

所述板经受 1000 小时 BS6496 乙酸盐雾, 用双组分液体漆料涂漆的板经受 4mm 反面冲击和 3mm 及 7mm Erichsen 压痕/1.5mm 划格法附着力试验。试验结果分别示于表 7 和 8 中。

表 7: 1000 小时乙酸盐雾试验

	双组分液体漆料		粉末涂覆	
	漆料去除		漆料去除	
	mm ×%	mm ×%	mm ×%	mm ×%
Bonderite <sup>®</sup> 711 (铬酸盐)	2.5 ×5	2.5 ×20	0	0
BTSE2%/γ-APS1%	0	0	0	0
BTSE2%/γ-APS0.5%	0	2 ×10	0	0

表 8: 反面冲击和 3mm 及 7mm Erichsen 印压痕/1.5mm 交划格法附着力试验。

	双组分液体漆料		
	反面冲击	Erichsen/划格法	
		3mm 压痕	7mm 压痕
		% 附着力	% 附着力
Bonderite <sup>®</sup> 711(铬酸盐)	部分除去至 10mm	100	100
BTSE2%/γ-APS1%	部分除去至 10mm	100	95
BTSE2%/γ-APS0.5%	部分除去至 10mm	100	100

#### 实施例 7: 铝卷预处理

铝 (3005 和 3105 级合金) 试验板按下述进行加工: -

1. 浸于 Pyroclean 630 (25g/l, 70°C, 5 分钟)。
2. 冷水漂洗。
3. 浸于硅烷溶液中 10 秒钟, 经过橡皮滚以除去过量的液体并在 80°C 烘箱中干燥。

所使用的硅烷溶液是:

BTSE 2% + γ-APS 1%, pH4.9

BTSE 2% + γ-APS 0.5%, pH5.0

作为对比, 将 3005 和 3105 试验板按上述清洗并漂洗, 并按下述镀铬漂洗过程进行镀覆。将 Accomet C<sup>®</sup> (由 Albright 和 Wilson 提供的不含漂洗过程的铬) 稀释至 12.5%v/v, 倾倒在所述板上, 然后将所述板旋转以除去过量的液体, 并在 105°C 下干燥。在所述板上的铬镀层重量为 45mg Cr/m<sup>2</sup>。

用由 Bollig 和 Kemper 提供的 Polycoat 聚酯漆料对所述板进行涂漆。将所述板在 243°C 的峰值金属温度下固化 40 秒钟。干漆膜厚度为 17μm。

使所述板经受 1000 小时 BS6496 乙酸盐雾和 T 型样板交变附着力

试验（按 ECCA - T20[1992]规范）。结果示于表 9 和 10 中。

表 9: 1000 小时乙酸盐雾

	漆料去除	
	3005 合金	3105 合金
	mm ×%	mm ×%
Accomet C (Cr 无漂洗)	1 ×10	1 ×<5
BTSE2%/γ-APS1%	1 ×5	0
BTSE2%/γ-APS0.5%	1 ×10	1 ×5

表 10: T 型样板交变

	3005 合金		3105 合金	
	0T	1/2T	0T	1/2T
Accomet C (Cr, 无漂洗)	仅有裂纹	未去除	仅有裂纹	未去除
BTSE2%/γ-APS1%	仅有裂纹	未去除	仅有裂纹	未去除
BTSE2%/γ-APS0.5%	仅有裂纹	未去除	仅有裂纹	未去除

#### 实施例 8: 橡胶附着

如用于减震器与抗振托架而在汽车工业中所广泛使用的那样，在金属与橡胶附着方面目前的作法是，对金属部件进行磷化，然后涂覆底漆涂层，接着涂覆面漆层，并使橡胶与所述面漆层附着。本申请人已从提供给各种制造者的加工部件证实，在金属表面涂覆硅烷后涂覆面漆层（无底漆涂层）所产生的金属橡胶结合强度和耐久性与目前的体系相同。

将金属部件在两种不同的硅烷混合物（2% BTSE + 0.5% APS pH5.5, 2% BTSE + 1% APS pH5.5）中均于室温下加工 30 秒，随后在 100°C 下干燥，并进行循环疲劳试验以确定复合结构的强度和破坏模式。

最终强度测量:

2% BTSE + 0.5% APS            7834 N

2% BTSE + 1.0% APS                      8635 N

在所有情况下，破坏发生在橡胶内部而未在金属-橡胶界面上发生。按现行方法需要 > 3500N 的值。

#### 实施例 9: 长期耐腐蚀性评价

选择 CRS、HDG 70G 和铝 3003 作为试验基体。选择与 Parker 338 相似的碱性清洗剂 Brent Chem clean 1111 (AC1111) 来作为 CRS 和 HDG 的清洗剂。所述基体在 140°F 的 AC1111 (15g/l) 中漂洗 2 分钟。由于强的未阻蚀性碱清洗剂如 AC1111 会侵蚀并溶解铝，所以选择 AC1220 来清洗铝 3003。AC1220 在 5% (体积) 的浓度下于 130°F 下使用。所述基体用在实施例 3 中制备的 APS/BTSE 溶液处理，然后在 220°F 下固化 30 分钟。多年来红外光谱被认为是研究分子结构和组成的最强有力的工具之一。文献充分记载硅氧烷基团在 IR 光谱的约 1000cm<sup>-1</sup> 处有特征吸收峰。因而，使用 Nicolet AVATAR-360 FTIR 来表征在碱性清洗之前和之后通过 APS/BTSE 沉积在金属表面上的膜。在收集 IR 光谱后，这些基体在上述清洗剂中洗涤。再次收集 IR 光谱。将相同处理和相同基体在清洗之前和之后得到的光谱进行对比。如在清洗后硅氧烷基团吸收峰消失，则表示除去了硅氧烷膜。

#### 评价结果:

IR 光谱表明，碱性清洗剂不能除去在 CRS 和 HDG 上的那些硅氧烷膜，硅酸盐清洗剂也不能除去在铝上的硅氧烷膜。结果示于表 11 中。

表 11: 在 IR 光谱中硅氧烷吸收峰的概貌

	铝		HDG		CRS	
	之前	之后	之前	之后	之前	之后
γ-APS/BTSE	有	有	有	有	有	有