



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114981365 A

(43) 申请公布日 2022. 08. 30

(21) 申请号 202080074242.9

(22) 申请日 2020.11.16

(30) 优先权数据

1916563.8 2019.11.14 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.04.22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2020/052913 2020.11.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/094785 EN 2021.05.20

(71) 申请人 海克斯康抑制剂有限公司

地址 英国西格拉摩根

(72) 发明人 帕特里克·道兹

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有
限公司 32103

专利代理师 冯尚杰 管理员

(51) Int.Cl.

C09D 5/08 (2006.01)

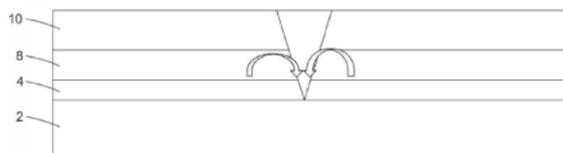
权利要求书2页 说明书7页 附图16页

(54) 发明名称

缓蚀剂

(57) 摘要

本发明涉及一种缓蚀添加剂和一种包括该添加剂的用于为金属提供耐腐蚀性的缓蚀涂料。该缓蚀添加剂包含第一缓蚀剂和第二缓蚀剂，第一缓蚀剂包含在阳离子交换树脂中的有机阳离子，第二缓蚀剂包含磷酸盐化合物。该缓蚀添加剂用于掺入在至少包含聚合物粘合剂的涂料中。



1. 一种缓蚀添加剂,其包括:
 - 包含在阳离子交换树脂中的有机阳离子的第一缓蚀剂;和,
 - 包含磷酸盐化合物的第二缓蚀剂。
2. 根据权利要求1所述的缓蚀添加剂,其中所述磷酸盐化合物包括一种或多种金属磷酸盐。
3. 根据权利要求1所述的缓蚀添加剂,其中所述磷酸盐化合物包括聚磷酸盐化合物或磷硅酸盐化合物。
4. 根据权利要求2所述的缓蚀添加剂,其中所述金属磷酸盐是磷酸锌。
5. 根据权利要求1至4任一项所述的缓蚀添加剂,其中所述第一缓蚀剂和所述第二缓蚀剂是颗粒状的。
6. 根据任一前述权利要求所述的缓蚀添加剂,其中所述第一缓蚀剂与所述第二缓蚀剂作为混合物被提供,所述混合物包含的所述第一缓蚀剂与所述第二缓蚀剂的可用重量比范围分别为2:15至15:2之间,优选分别为1:5至5:1之间,优选分别为1:4至4:1之间,优选分别为1:3和3:1之间。
7. 一种用于金属基材的涂料,所述涂料包含第一缓蚀剂和第二缓蚀剂,所述第一缓蚀剂包含在阳离子交换树脂中的有机阳离子,所述第二缓蚀剂包含磷酸盐化合物,其中所述第一缓蚀剂和所述第二缓蚀剂被提供在聚合物粘合剂中。
8. 根据权利要求7所述的涂料,其中所述第一缓蚀剂与所述第二缓蚀剂的重量比分别为2:15至15:2之间,优选分别为1:5至5:1之间,优选分别为1:4至4:1之间,优选分别为1:3和3:1之间。
9. 根据权利要求7所述的涂料,其中组合的所述第一缓蚀剂和所述第二缓蚀剂包含占湿形式的总涂料重量的4至30重量%之间。
10. 根据权利要求9所述的涂料,其中组合的所述第一缓蚀剂和所述第二缓蚀剂包含占湿形式的总涂料重量的5至20重量%之间。
11. 根据权利要求7-10中任一所述的涂料,其中所述聚合物在室温和压力下是液体。
12. 根据权利要求7-11中任一所述的涂料,其中所述聚合物粘合剂选自丙烯酸、聚酯、环氧树脂、有机硅、醇酸聚氨酯或聚乙烯醇缩丁醛中的一种或多种。
13. 根据权利要求7-12中任一所述的涂料,其中所述有机阳离子优选为唑类或脒。
14. 根据权利要求7-13中任一所述的涂料,其中所述有机阳离子是苯并三唑或其衍生物。
15. 根据权利要求7-14中任一所述的涂料,其中所述阳离子交换树脂是有机阳离子交换树脂。
16. 根据权利要求15所述的涂料,其中所述有机阳离子交换树脂是具有带负电荷基团的苯乙烯和/或二乙烯基苯共聚物。
17. 一种制备缓蚀涂料的方法,所述方法包括组合:
 - 包含在阳离子交换树脂中的有机阳离子的第一缓蚀剂;
 - 包含磷酸盐化合物的第二缓蚀剂;和
 - 聚合物粘合剂。
18. 一种保护金属基材的方法,所述方法包括向所述基材施加缓蚀涂料,所述缓蚀涂料

包括：

- 包含在阳离子交换树脂中的有机阳离子的第一缓蚀剂；
- 包含磷酸盐化合物的第二缓蚀剂；和
- 聚合物粘合剂。

缓蚀剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种缓蚀添加剂,和一种被提供用于涂覆金属,特别是黑色金属的缓蚀涂料。缓蚀添加剂还将保护铝、镁和锌及其合金,包括镀锌钢,因此在这种情况下提高了底层钢的耐腐蚀性。

背景技术

[0002] 缓蚀剂有时又被称为缓蚀颜料,目前以微溶无机盐粉末的形式存在,分散在有机涂料中,传统上已经被用来保护各种金属表面,包括钢和镀锌钢。典型的钢涂层系统如图1所示,其包括钢基材2、金属涂层4(以牺牲地保护钢基材,典型地包括锌或锌合金)、转化涂层6(以提高金属涂层和有机涂层之间的附着力,以及提供缓蚀)、底漆8和阻隔层10(典型地包括聚合物涂层)。底漆可以包括仅聚合物,聚合物和溶剂,聚合物和水,100%固体或粉末,与缓蚀剂例如铬酸锌或铬酸锶混合。如果发生如图2所示的阻隔材料破裂,源自铬酸锌或铬酸锶的抑制物质从底漆2中浸出并且在破裂点周围形成沉淀物或保护层,从而保护了下面的钢基材2。图2中体现了这一点。

[0003] 传统的防腐蚀抑制剂包括微溶的铬盐,例如铬酸锌或铬酸锶,其毒性程度是环境不可接受的。典型地基于微溶性磷酸盐技术的,可供选择的、环境更可接受的(不含Cr(vi))抑制颜料是可用的,但它们总是不如铬酸盐对应物有效。这至少部分是由于磷酸盐的低溶解度。因此,在腐蚀环境中,必须经过相当长的时间之后才有足够浓度的磷酸根阴离子与金属阳离子反应,从而导致腐蚀可以不受阻碍地进行的时间延迟。这已经通过磷酸盐的改性以增加溶解度并且结合涂层中高剂量的磷酸盐(典型地,为液体涂料总重量的30重量%)而在有限程度上解决了这一问题。磷酸盐的另一个问题是随着时间的推移逐渐浸出,导致涂层屏障保护丧失。由于涂层中需要大量的抑制物质以在合理的时间内保护下面的基材,这也会对环境产生负面影响。

[0004] 按需缓蚀剂也是已知的,并且W02018/1978659中示出了示例,缓蚀物质被储存在涂层中,直到它们需要时(即所谓的“按需(on-demand)”释放)。按需缓蚀剂可以包括有机阳离子例如苯并三唑盐(benzotriazolozate),其在阳离子交换树脂例如带负电荷基团(如磺化基团)的苯乙烯/二乙烯基苯共聚物中提供。当在腐蚀性环境中存在电解质(包括阳离子和阴离子)时,阳离子会被阳离子交换树脂螯合,该阳离子交换树脂向电解质中释放苯并三唑盐(质子化的苯并三唑),在电解质中它被去质子化,然后变成其阴离子形式。一端的唑基与金属表面以及阳极溶解所释放的金属离子形成键。然后通过苯并三唑阴离子与金属阳离子反应形成沉淀物以形成阻止对表面的进一步腐蚀损害的抑制膜。本发明寻求提供一种用于保护金属的替代缓蚀剂,其在防止腐蚀方面非常有效并且还具有成本效益。

发明内容

[0005] 根据本发明的一个方面,存在一种缓蚀添加剂,其包括:

[0006] -包含在阳离子交换树脂中的有机阳离子的第一缓蚀剂;和,

[0007] -包含磷酸盐化合物的第二缓蚀剂。

[0008] 已经确定在第一缓蚀剂和第二缓蚀剂的作用之间存在意想不到的协同效应。第一缓蚀剂,它是一种智能缓蚀剂,仅在腐蚀环境中释放离子,和第二缓蚀剂,它不是智能缓蚀剂,在正常水性条件下释放磷酸根离子到溶液中,二者的合并提供了缓蚀和并且提供显著有益的效果。已经确定,例如在金属上的涂层被刺穿而导致腐蚀的条件下,第一缓蚀剂立即响应形成沉淀物,同时释放出金属阳离子。这种响应非常快,可以最大限度地减少腐蚀进程。然而,在这些水环境条件下,磷酸根阴离子从磷酸盐中溶解出来,然后与剩余的金属阳离子反应形成金属磷酸盐沉淀。由第一缓蚀剂和第二缓蚀剂形成的组合沉淀物提供了坚固的保护层以防止进一步腐蚀。

[0009] 与预期的教导相反,将磷酸盐化合物形式的第二缓蚀剂添加到包含在阳离子交换树脂中的有机阳离子形式的智能缓蚀剂的第一缓蚀剂中,预计与孤立的第一缓蚀剂相比不会提供有益的性能。预期的是包含磷酸盐化合物的性能较差的抑制剂的组合将对第一缓蚀剂产生有害的或至少没有影响,但是已经发现情况并非如此,而是存在协同作用。此外,提供第一缓蚀剂对第二缓蚀剂的影响是第二缓蚀剂从涂层中浸出的速率降低。

[0010] 第一缓蚀剂和第二缓蚀剂优选包含或可以各自单独称为缓蚀颜料。

[0011] 缓蚀添加剂特别有益于保护黑色金属(例如低碳钢),和有色金属例如铝和镀锌涂层的金属例如镀锌钢。

[0012] 磷酸盐化合物是将磷酸根阴离子释放到溶液中的化合物。因此,在水性环境中释放出磷酸根阴离子。这些磷酸根阴离子与腐蚀环境中存在的金属阳离子反应形成固体沉淀物。磷酸盐化合物可以包括磷酸盐和/或聚磷酸盐和/或磷硅酸盐。合适的磷酸盐化合物的示例可以是一种或多种金属磷酸盐,例如磷酸锌,它是商业上最常见的缓蚀颜料。磷酸盐化合物可以包括聚磷酸盐化合物,例如聚磷酸锶、聚磷酸钙、聚磷酸镁或聚磷酸铝。与例如金属磷酸盐相比,使用多磷酸盐化合物的好处是增加了溶解速率。其他合适的磷酸盐化合物是例如磷硅酸盐(例如磷硅酸锶钙)。磷酸盐化合物可以包括多种不同磷酸盐化合物的混合物。将包含第一缓蚀剂和第二缓蚀剂的添加剂添加到涂料中的预期是,由于磷酸盐难以溶解,它要么没有效果,因为第一缓蚀剂会通过释放有机阳离子来处理腐蚀性离子,要么以某种方式影响这个过程而有有害影响。然而,磷酸盐基体系的第二缓蚀剂已经显示出显著的性能优势。已知磷酸盐基抑制剂会形成保护层;然而,由于溶解度低,这通常很慢,以至于当离子在溶液中形成沉淀时,腐蚀也正在顺利进行。然而,有机阳离子的快速释放提供了对腐蚀的即时响应,干扰了阳极位点和阴极位点。然而,磷酸盐阳离子仍然在腐蚀部位逐渐释放,尽管比第一缓蚀剂的有机阳离子慢得多,然后发现它有效地形成到阳极位点和已经形成的沉淀物上,这意味着与单独使用第一缓蚀剂相比,形成了更稳定的长期保护性沉淀物。

[0013] 第一缓蚀剂和第二缓蚀剂有益地是颗粒状的。这使得能够分散在涂料中,从而为基材提供腐蚀保护。第一缓蚀剂和第二缓蚀剂可以作为混合物提供,或者可以以非混合状态提供,并且为用户提供适当的混合说明。然而,在任何一种形式中,第一缓蚀剂和第二缓蚀剂都不是化学结合的。该混合物优选地包括范围分别为2:15和15:2的第一缓蚀剂与第二缓蚀剂的可用重量比。该混合物可以包括范围分别为1:5和5:1的第一缓蚀剂与第二缓蚀剂的可用重量比。甚至优选地,该混合物包括范围分别为1:4和4:1,1:3和3:1的第一缓蚀剂与第二缓蚀剂的可用重量比。

[0014] 第一缓蚀剂和第二缓蚀剂可以与聚合物粘合剂组合以形成用于涂覆到基材上的涂料。

[0015] 该涂料可以作为涂层系统的一部分施加到金属基材上,从而可以在涂层中提供其他材料或添加剂,和/或可以将额外的涂层施加到基材上。该涂层可称为底漆或直接金属涂料或粉末涂料。并入到聚合物粘合剂中或与聚合物粘合剂一起的固体的,优选微粒状的第一缓蚀剂和第二缓蚀剂形成有机油漆、涂料或底漆。然后可以使用这种油漆或涂料来涂覆基材,例如金属物体(例如片材)。第一缓蚀剂和第二缓蚀剂被分散在涂料中。

[0016] 根据本发明,还提供了一种用于金属基材的涂料,该涂料包含第一缓蚀剂,第一缓蚀剂包含在阳离子交换树脂中的有机阳离子,和包含磷酸盐化合物的第二缓蚀剂,其中第一缓蚀剂和第二缓蚀剂被提供在聚合物粘合剂中。

[0017] 第一缓蚀剂与第二缓蚀剂的可用重量比范围优选地分别为2:15至15:2之间,优选为1:5至5:1之间,甚至更优选为1:4至4:1之间。

[0018] 该涂料可以包含基于湿形式涂料的重量比为2至25重量%的第一缓蚀剂和基于湿形式涂料的2至25重量%的第二缓蚀剂,其中涂料中组合的第一缓蚀剂和第二缓蚀剂的总重量百分比基本上不超过30%。因此,组合的第一缓蚀剂和第二缓蚀剂一起可以占湿形式的总涂料重量的4至30重量%,更优选5至20%。这些量通常以干燥涂层的颜料体积浓度(PVC)表示,并且通常包含4-30PVC的总范围。说明性实施例呈现了相对于涂料总重量的不同重量的第一缓蚀剂和第二缓蚀剂。目前使用可溶性磷酸盐技术作为防腐蚀颜料,其中约基于湿形式涂料的30重量%由可溶性磷酸盐组成,与这相比,意味着磷酸盐含量显着降低。

[0019] 涂料的聚合物粘合剂用于携带单独的第一缓蚀剂和第二缓蚀剂并且将其粘合在聚合物内。聚合物在室温和压力下有益地是液体;然而,这不是必需的,可以以固体颗粒形式提供,用于粉末涂料基材。在这个实施例中,聚合物还优选以颗粒形式提供,其中第一缓蚀剂和第二缓蚀剂也以颗粒形式分散在其中。第一缓蚀剂和第二缓蚀剂在室温和压力下有益地是固体并且被分散在聚合物粘合剂中。聚合物粘合剂可以选自丙烯酸、环氧树脂、聚氨酯、聚酯、醇酸树脂、有机硅或聚乙烯醇缩丁醛中的一种或多种。

[0020] 有机阳离子是符合有机化合物一般定义的任何阳离子,其至少包含碳和氢原子。阳离子交换树脂中的有机阳离子提供第一缓蚀剂,该缓蚀剂具有充当智能释放缓蚀剂的有益性质的,具有改进的耐腐蚀性能力,同时也是环境可接受的。这种缓蚀剂能够在存在腐蚀性电解质的条件下使有机阳离子从阳离子交换树脂解离,并且螯合以质子化形式的离子(优选苯并三唑),以通过去质子化形成沉淀物或阻隔层,以防止进一步腐蚀。

[0021] 有机阳离子优选为唑类、脒或疏水性氨基酸,其中唑类的特点是以包含至少一个氮原子的五元环为特征的众多化合物中的任一种。有机阳离子优选为苯并三唑或其衍生物,例如5-甲基苯并三唑等。苯并三唑是在室温和压力下以粉末形式提供的固体,苯并三唑的质子化提供带正电荷的苯并三唑,然后将其吸引到阳离子交换树脂上以提供缓蚀剂。已经发现包含苯环的有机阳离子,特别是苯并三唑是有益的。

[0022] 阳离子交换树脂,有时称为阳离子交换聚合物,是不溶性基质,优选由通常称为珠子的多个颗粒形成。这些珠子的直径可以为0.2-3.0mm。离子交换树脂提供离子交换位点。

[0023] 阳离子交换树脂优选为有机阳离子交换树脂。有机阳离子交换树脂可以是具有带负电荷基团(例如磺化基团)的苯乙烯/二乙烯基苯共聚物。已发现有利的是有机阳离子交

换树脂是吸引有机阳离子以提供缓蚀剂的有机阳离子交换树脂。优选二乙烯基苯是具有磺化官能团的苯乙烯二乙烯基苯共聚物。

[0024] 根据涂料应用,第一缓蚀剂和优选地第二缓蚀剂的不规则颗粒尺寸优选小于100微米,甚至更优选小于50微米,优选小于20微米,并且优选小于5微米。根据本发明,还有一种制造缓蚀涂料的方法,其包括组合:

[0025] -包含在阳离子交换树脂中的有机阳离子的第一缓蚀剂;

[0026] -包含磷酸盐化合物的第二缓蚀剂;和

[0027] -聚合物粘合剂。

[0028] 第一缓蚀剂和第二缓蚀剂与聚合物粘合剂的组合优选混合。聚合物粘合剂在与第一缓蚀剂和第二缓蚀剂结合时可以是液体形式。第一缓蚀剂和第二缓蚀剂优选地各自为各不规则形成的颗粒的形式,并且在要求保护的尺寸范围内为粉末形式。

[0029] 根据本发明,还有一种包括向基材施加缓蚀涂料的保护金属基材的方法,该缓蚀涂料包括:

[0030] -包含在阳离子交换树脂中的有机阳离子的第一缓蚀剂;

[0031] -包含磷酸盐化合物的第二缓蚀剂;和

[0032] -聚合物粘合剂。

[0033] 缓蚀涂料优选地被直接施加到金属基材或经过预处理的金属基材上。当使用粉末涂料技术施加时,涂料可以以固体(颗粒)形式施加到基材上,或者以聚合物粘合剂在室温和压力下呈液体形式的形式施加到基材上。缓蚀涂料可称为底漆。

附图说明

[0034] 现在仅参考以下附图并且如附图所示的,以举例的方式描述本发明的实施例,其中:

[0035] 图1示出了典型的金属基材和涂层的示意性分解图;

[0036] 图2示出了在涂层破裂到达金属基材时,缓蚀剂的作用;

[0037] 图3a-d是基材保护阶段的示意图,图3e示出了放大图。

[0038] 图4是在ASTM B117盐雾下对钢板进行1000小时后的腐蚀图像,比较了携带磷酸锌的聚合物粘合剂的涂料与相同的但包括包含在阳离子交换树脂中的有机阳离子的缓蚀剂的涂料的腐蚀效果。

[0039] 图5a和图5b是示出相同钢板在250小时的ASTM B117盐雾试验条件下的腐蚀比较的图像,其中图4a中的钢板涂覆有包括第一缓蚀剂的市售已制成的单层直接到金属(direct to metal,DTM)的底漆,图4b中的钢板涂覆有仅含磷酸锌的市售单层DTM底漆。

[0040] 图6a和图6b是称为扫描开尔文探针(Scanning Kelvin Probe,SKP)脱层测试的标准腐蚀测试的示意图。

[0041] 图7a和图7b是使用如图5中所示的测试设备示出脱层对非商业性测试涂料的影响的图像,图6a中该涂料包含含有磷酸锌的在乙醇中的聚乙烯醇缩丁醛(15.5重量%),图6b中该涂料包含第一缓蚀剂。

[0042] 图8a和图8b是涂覆有包含含有不同重量百分比的第一缓蚀剂和磷酸锌的在乙醇中的聚乙烯醇缩丁醛的涂料的低碳钢试样的腐蚀图像。

[0043] 图9a和图9b是使用与图7a和图7b所示测试结果相同的涂料和重量百分比的热浸镀锌钢的腐蚀图像。

[0044] 图10是2024T3航空铝材之间的视觉比较,比较了根据要求保护的发明的涂料(a)与两种已知的市售铬酸盐涂料(b)和(c)。

[0045] 图11是冷轧钢上如图10所示的相同涂层的视觉比较。

具体实施方式

[0046] 已经开发出本发明以提供可供选择的缓蚀剂。

[0047] 参考图3,有金属基材2,其顶部是底漆8,第一缓蚀剂30和第二缓蚀剂32分散在其中。然后用阻隔涂料10涂覆底漆。第一缓蚀剂30包含在阳离子交换树脂中的有机阳离子,以颗粒形式提供。仅作为示例,有机阳离子为苯并三唑或其衍生物,阳离子交换树脂为具有带负电荷的磺化官能团的苯乙烯和/或二乙烯基苯共聚物。第二缓蚀剂32包括磷酸盐化合物,例如磷酸锌、聚磷酸锶或磷硅酸锶钙,仅作为示例,也以颗粒形式提供。第一缓蚀剂和第二缓蚀剂与聚合物粘合剂以施加所需的量混合,从而为金属提供涂料,并且以液体形式施加到金属基材2上,并且在施加阻隔涂料10之前使其干燥。

[0048] 应当理解,第一缓蚀剂30和第二缓蚀剂32可以组合然后添加到聚合物粘合剂中,或者单独添加。无论哪种方式,颗粒缓蚀剂都分散在涂料中。

[0049] 该涂料包含基于湿形式涂料的2至15重量%的第一缓蚀剂,和基于湿形式涂料的2至15重量%的第二缓蚀剂。更优选的是,该涂料可以包含基于湿形式涂料的2至10重量%的第一缓蚀剂,和基于湿形式涂料的2至10重量%的第二缓蚀剂。已经确定在这样的重量百分比范围内存在有益的耐腐蚀性效果,并且可以实现第二缓蚀剂的相对重量百分比的降低,因为第一缓蚀剂降低了第二缓蚀剂的浸出速率。第一缓蚀剂与第二缓蚀剂还优选地包括第一缓蚀剂与第二缓蚀剂的可用比率范围分别为1:5和5:1。

[0050] 现在将在由于基材的保护涂层破裂而导致腐蚀环境的条件下描述金属基材2的保护步骤。参考图3b,阻隔涂料10和底漆8已经被破坏。腐蚀性离子34因此能够与基材2连通,从而实现腐蚀。参考图3c,当存在包含腐蚀性离子34(包含阳离子和阴离子)的电解质时,第一缓蚀剂30通过阳离子交换树脂整合的阳离子起作用,阳离子交换树脂将质子化的苯并三唑释放到电解质中去质子化(这将调节膜下pH值),最终在pH值高于7.2时转变为阴离子形式。另一个有益效果是当苯并三唑呈中性形式时,能够在金属表面上形成阻隔层。一端的唑基与金属表面以及阳极溶解所释放的金属离子形成键。吸附的苯并三唑被认为会抑制电子转移反应,而苯并三唑阴离子与金属阳离子反应形成的沉淀物36会形成阻止表面进一步腐蚀的抑制膜。这种响应非常快,可以最大限度地减少腐蚀进程。

[0051] 除了第一缓蚀剂30的响应外,在这些水性环境条件下,磷酸根阴离子从磷酸盐中溶解出来,然后与剩余的金属阳离子反应形成金属磷酸盐40的沉淀物。由第一缓蚀剂和第二缓蚀剂形成的组合沉淀物提供了坚固的保护层以防止进一步腐蚀。因此,如图3e中更详细所示,腐蚀离子快速交换到离子交换树脂中,在优选实施方案中迅速释放苯并三唑(BTA)以在金属表面上形成薄膜并且与任何溶解的金属离子42络合。然后磷酸盐有足够的时间溶解到电解质中。因此,有效的保护并不依赖于足够浓度的磷酸根阴离子迅速出现以形成保护层,而是磷酸根阴离子出现较慢,但当它们确实与金属阳离子反应时,可以确保形成连续

薄膜并且填充BTA中的任何间隙。层和层是由两种沉淀物的组合构成的。

[0052] 所描述的涂料可以用于涂覆的热浸镀锌 (HDG) 钢上的多层系统中,以防止膜下腐蚀。它也可以用在没有镀锌的钢上以防止腐蚀。

[0053] 在以下每个示例中,第一缓蚀剂包含在具有带负电荷的磺化官能团的阳离子交换树脂的二乙烯基苯共聚物中的苯并三唑阳离子。

[0054] 图4a和图4b是相同钢板在腐蚀环境中1000小时后的对比照片,比较图4a中涂覆有市售的组成包括3重量%的磷酸锌的双组分环氧底漆的钢板。应当理解,对于每个钢板,已经根据标准腐蚀测试程序穿过涂层并且在钢板中刻划十字。这与图4b进行比较,图4b示出了涂覆有相同的双组分环氧底漆的相同钢基材,其中添加了5重量%的包含阳离子交换树脂中的有机阳离子(具有带负电荷的磺化官能团阳离子交换树脂的二乙烯基苯共聚物中的苯并三唑阳离子)的颗粒形式的第一缓蚀剂。图4b中呈现的腐蚀显着减少是显而易见的。

[0055] 图4c是一种替代的工业上可获得的双组分环氧底漆,其中含有3重量%的磷酸锌,其中图4c示出了1000小时后的腐蚀程度。相比之下,图3d和图4e示出了在相同的双组分环氧底漆中分别加入5%和1%的包含阳离子交换树脂中的有机阳离子的第一缓蚀剂。很明显,加入第一缓蚀剂对减少可见腐蚀有显着影响。

[0056] 图4f和图4g显示了相同的钢板对双组份环氧树脂和面漆(包括重量百分比为3%的磷酸锌)的使用情况比较,图4f和图4g显示了相同的双组份环氧树脂和面漆(包括重量百分比为5%的磷酸锌),以及一种额外的重量百分比为5%的第一种缓蚀剂(包括在阳离子交换树脂中的有机阳离子)。如图4g所示,磷酸锌和第一种缓蚀剂的组合可以明显降低腐蚀。

[0057] 图5a和图5b显示了相同的钢板(其中图5a中的钢板涂覆有包括负载5%的第一缓蚀剂的市售的单层直接到金属(DTM)底漆)。图4b中的钢板涂覆有仅含有25%的磷酸锌的市售单层DTM底漆。对于每块钢板,底漆都没有涂覆面漆。在标准ASTM B117盐雾测试条件下进行测试后,涂层和金属之间的结合已经显着削弱,导致脱层。在每个测试中,涂层上的温和机械作用导致不同程度的脱层。很明显,如图5b所示,仅包含磷酸锌的钢板由于钢板腐蚀影响涂层粘附到钢板的能力而经历了底漆与钢板的显着脱层。然而,相反地,如图5a中所示的钢板,其中底漆包含第一缓蚀剂,只有一些脱层,但是需要机械力来去除涂层,显示了第一缓蚀剂相对于含有磷酸锌的底漆的改进。重要的是,这种效果在市售的DTM底漆中很明显。

[0058] 图6a和图6b是称为扫描开尔文探针(SKP)脱层测试的标准腐蚀测试的示意图。在该测试中,提供金属基板2,并且在胶带6和绝缘胶带引导件8之间限定测试区域4。用于测试的保护涂料10使用涂覆棒12散布在测试区域4上,从而覆盖测试区域,如图6b所示。提供胶带/涂料屏障14以限定电解质井16,并且因此在电解质和测试区域4的界面处提供腐蚀部位18。扫描开尔文尖端探针20能够用于实时监测腐蚀。电解质对涂料和底层金属之间界面的作用导致阴极剥离失效,从而导致底层金属和涂料之间的键合破坏。随着腐蚀的建立和发展,阴极剥离前沿沿着测试件移动。

[0059] 参考图7a和图7b,使用如图6所示的测试设备,示出了脱层对包含乙醇中的聚乙烯醇缩丁醛(15.5重量%)的测试涂料的影响的图像,图7a中该涂料包含磷酸锌和图7b中包含第一缓蚀剂。示出了电解质井16的位置。图7b所示的涂层不含任何磷酸锌。在两个测试件都完全脱层的情况下,可以清楚地看到脱层的影响。这与图5的测试结果相比,其中在市售涂料而不是简单的测试涂料中脱层减少(但未阻止)。

[0060] 可以将图7中呈现的结果与图8中呈现的结果进行直接比较,其中低碳钢测试件涂覆有包含含有第一缓蚀剂和磷酸锌的乙醇中的聚乙烯醇缩丁醛的测试涂料。图8a中的涂料包含8重量%的第一缓蚀剂和5重量%的磷酸锌,图8b的涂料包含4重量%的第一缓蚀剂和2.5重量%的磷酸锌。明显,脱层效应是最小的。因此,第一缓蚀剂和金属磷酸盐对腐蚀减少的协同作用是显而易见的。参考图9a和图9b,示出的是热浸镀锌钢的测试结果,使用与图8a和图8b所示测试结果相同的涂料和重量百分比。与图9c中的相同基材进行直接比较,该基材涂覆有不含第一缓蚀剂的涂料,清楚地表明已发生完全脱层。图9a和图9b显示了轻微的脱层效应。再次证明了使用权利要求中定义的第一缓蚀剂和第二缓蚀剂两者的显着协同效应。

[0061] 图10是2024T3航空铝材之间的比较,比较了根据要求保护的发明的涂料(a)与两种已知的市售铬酸盐涂料(b)和(c)。图10a中测试的涂料是根据本发明的涂料,在聚合物粘合剂中包含5PVC第一缓蚀剂和20PVC第二缓蚀剂,并且在根据扫描开尔文探针(SKP)脱层测试进行测试后显示脱层。很明显,本发明大大优于传统的铬酸盐涂层。

[0062] 图11是如图10所示的冷轧钢上相同涂层和呈现顺序的视觉比较。再次,在视觉上清楚地呈现了要求保护的发明的说明性实施例的有效性。

[0063] 本发明仅以示例的方式进行了描述,本领域技术人员将理解,可以在不脱离所附权利要求提供的保护范围的情况下进行修改和变化。

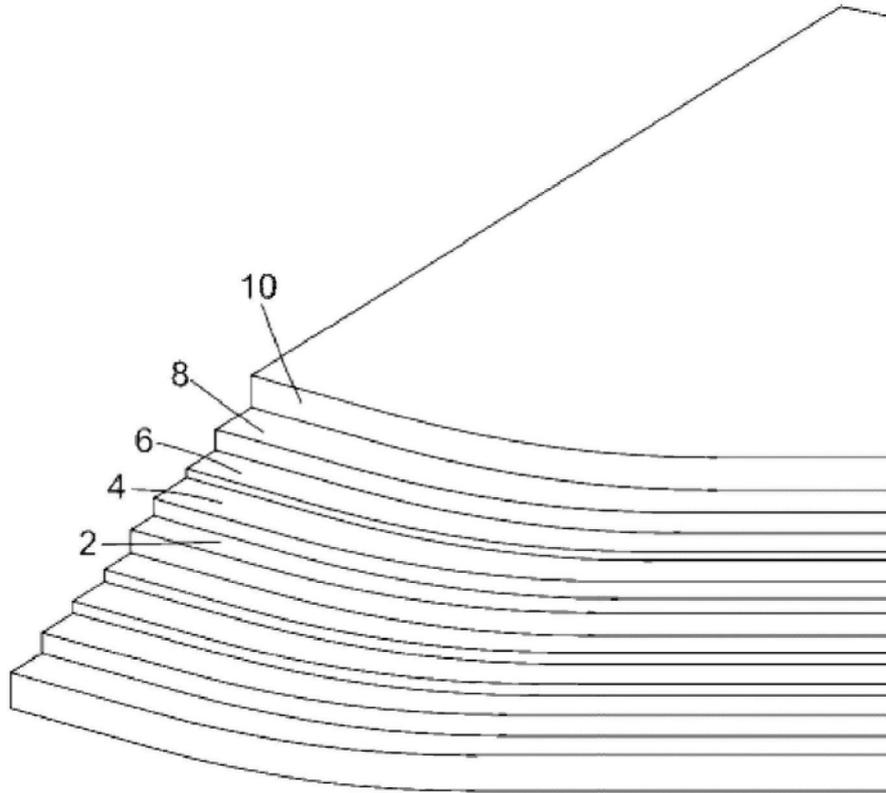


图1

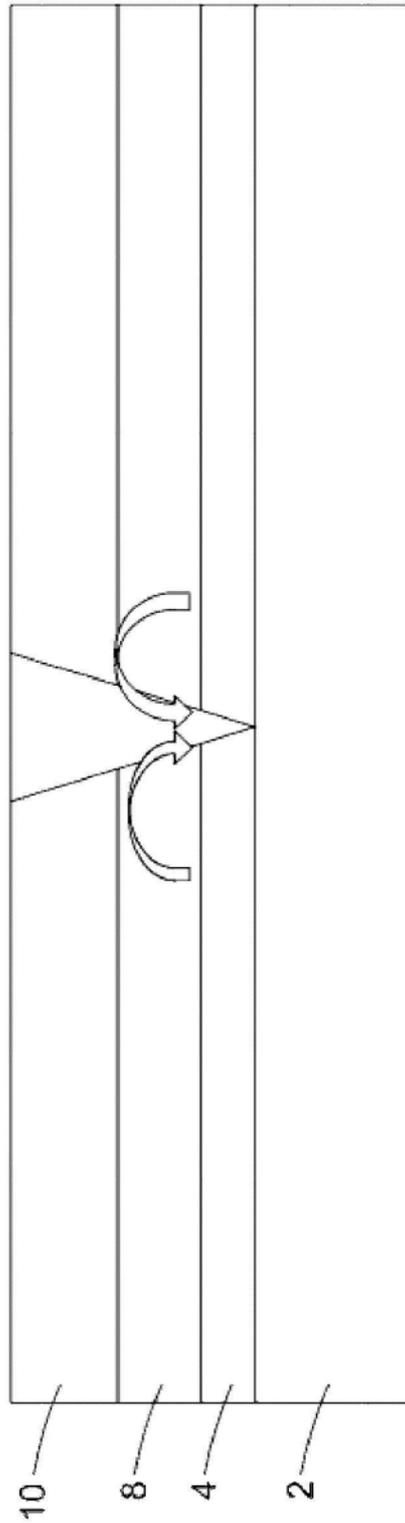


图2

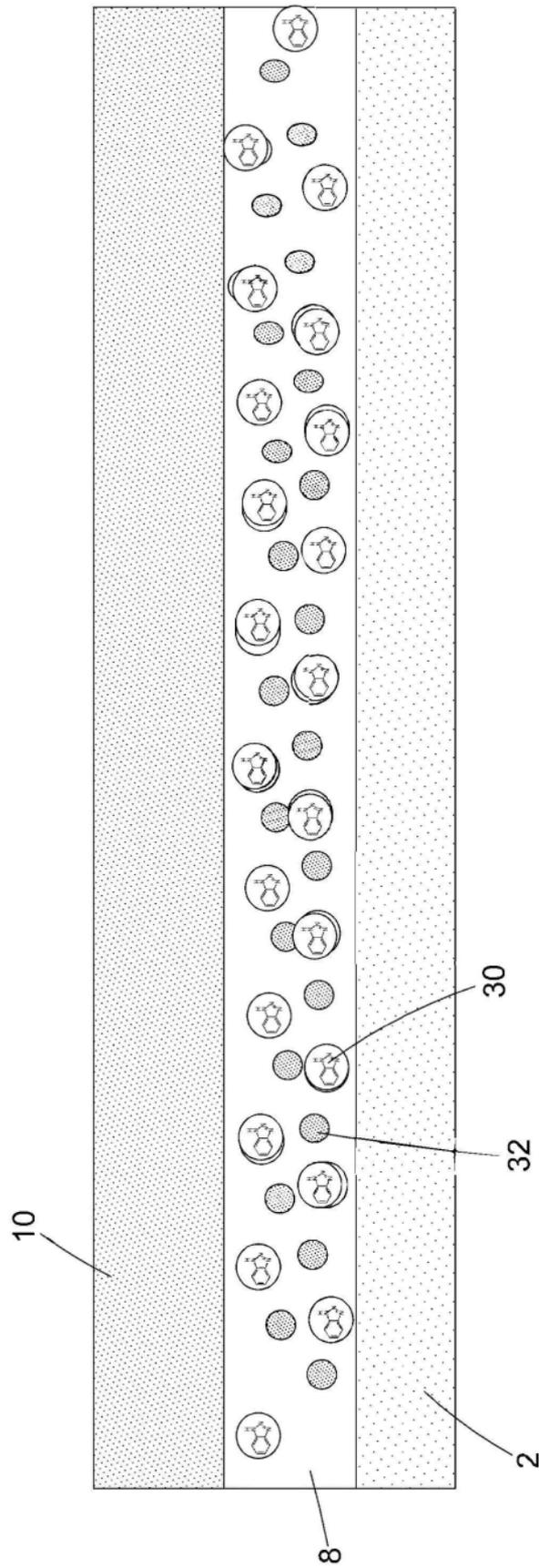


图3a

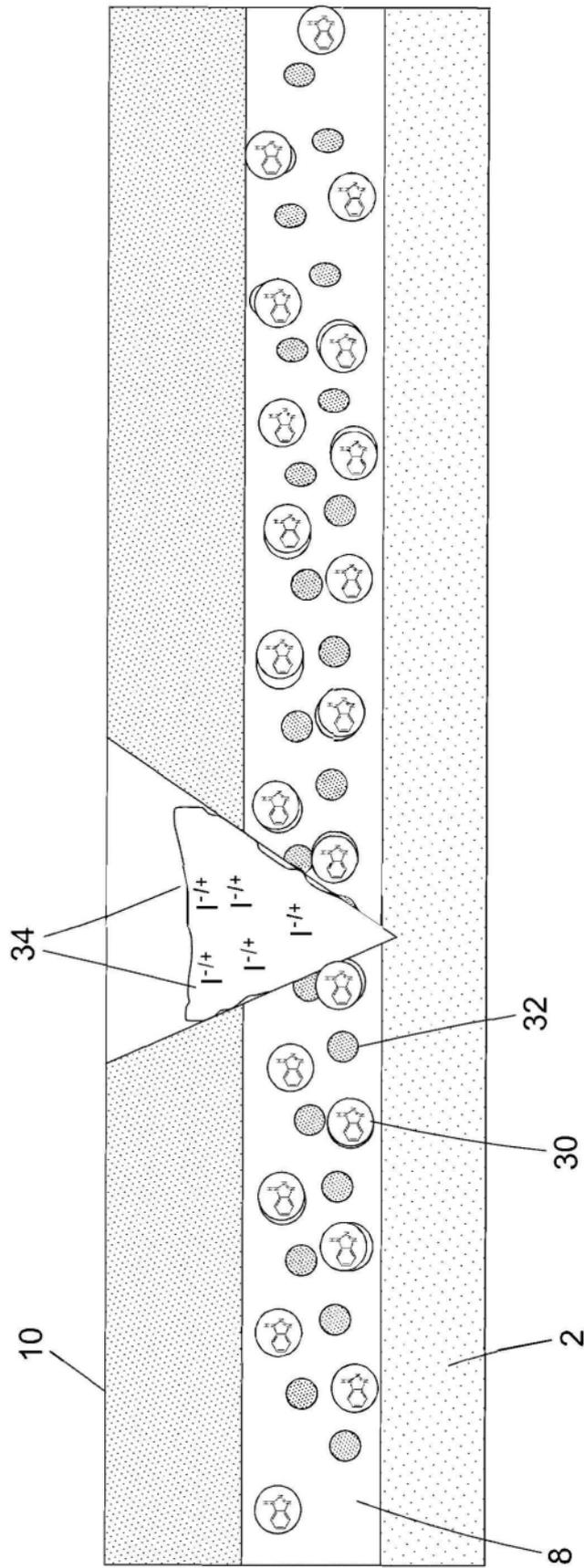


图3b

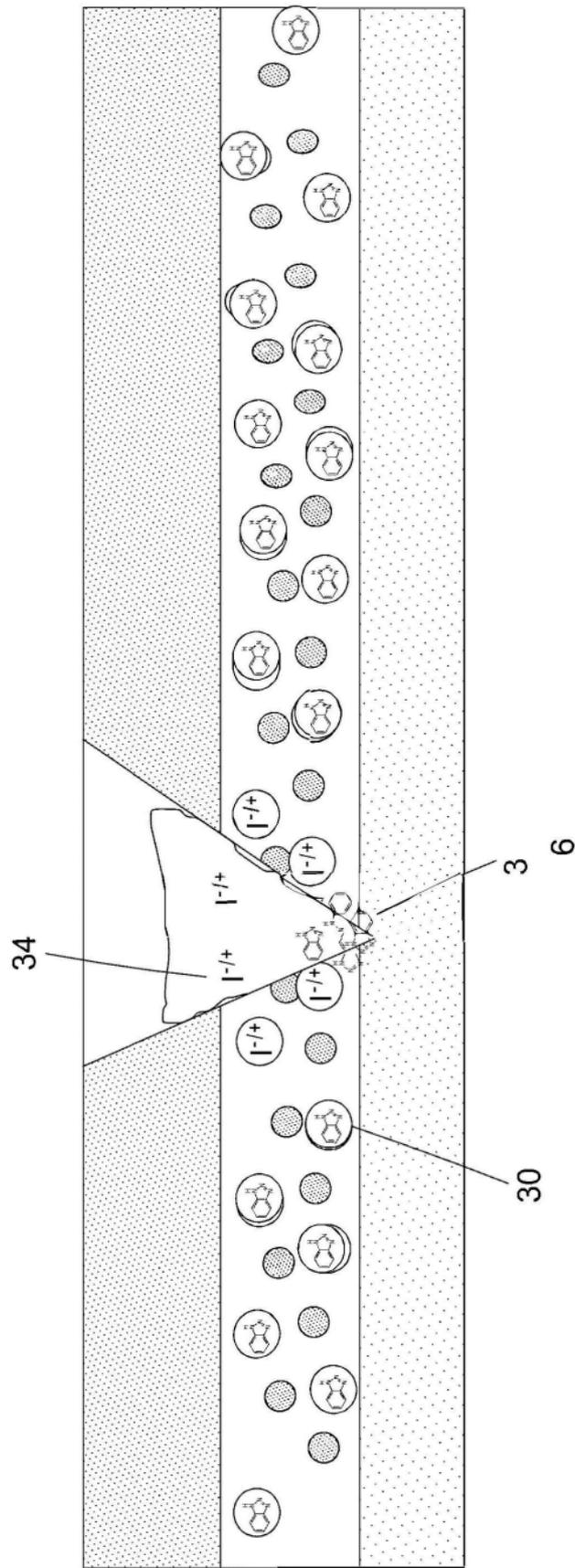


图3c

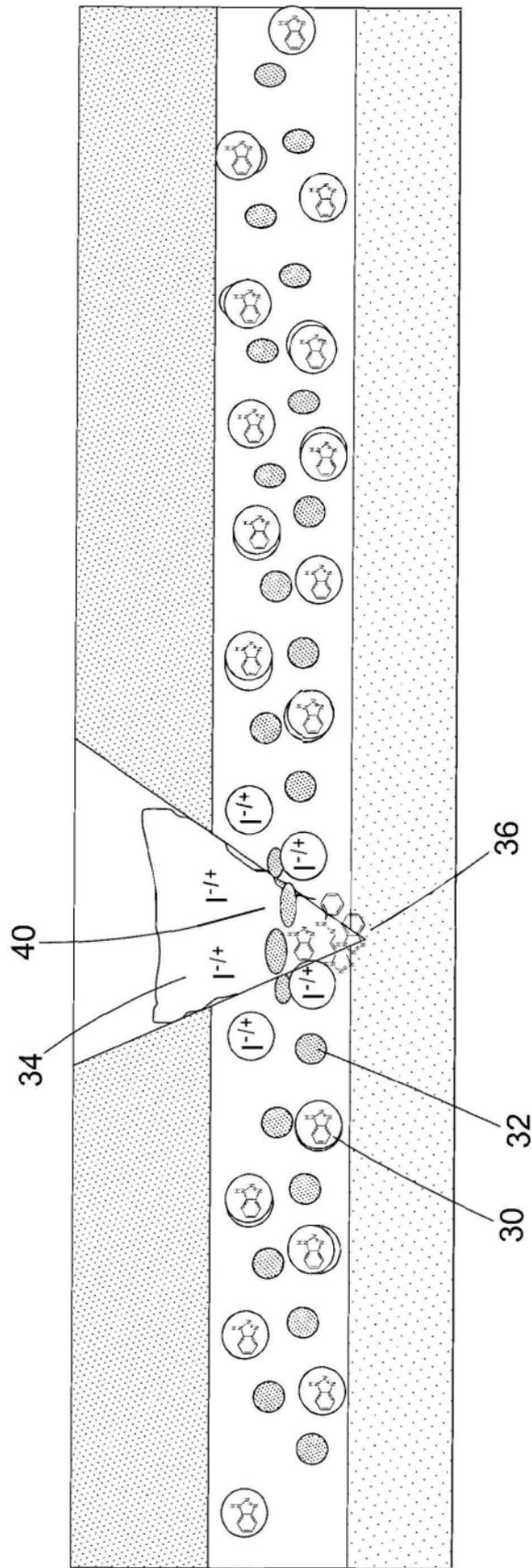


图3d

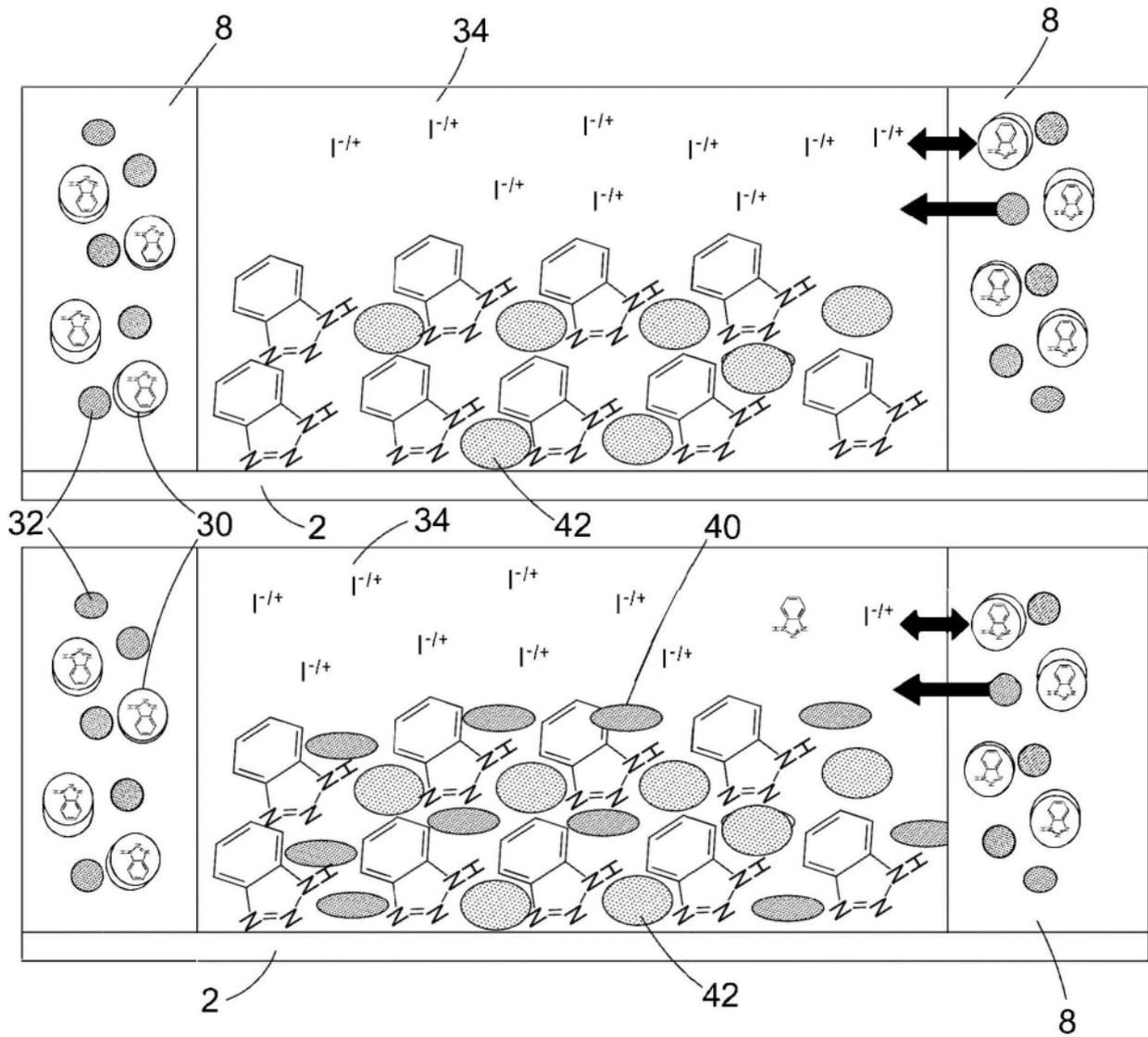


图3e

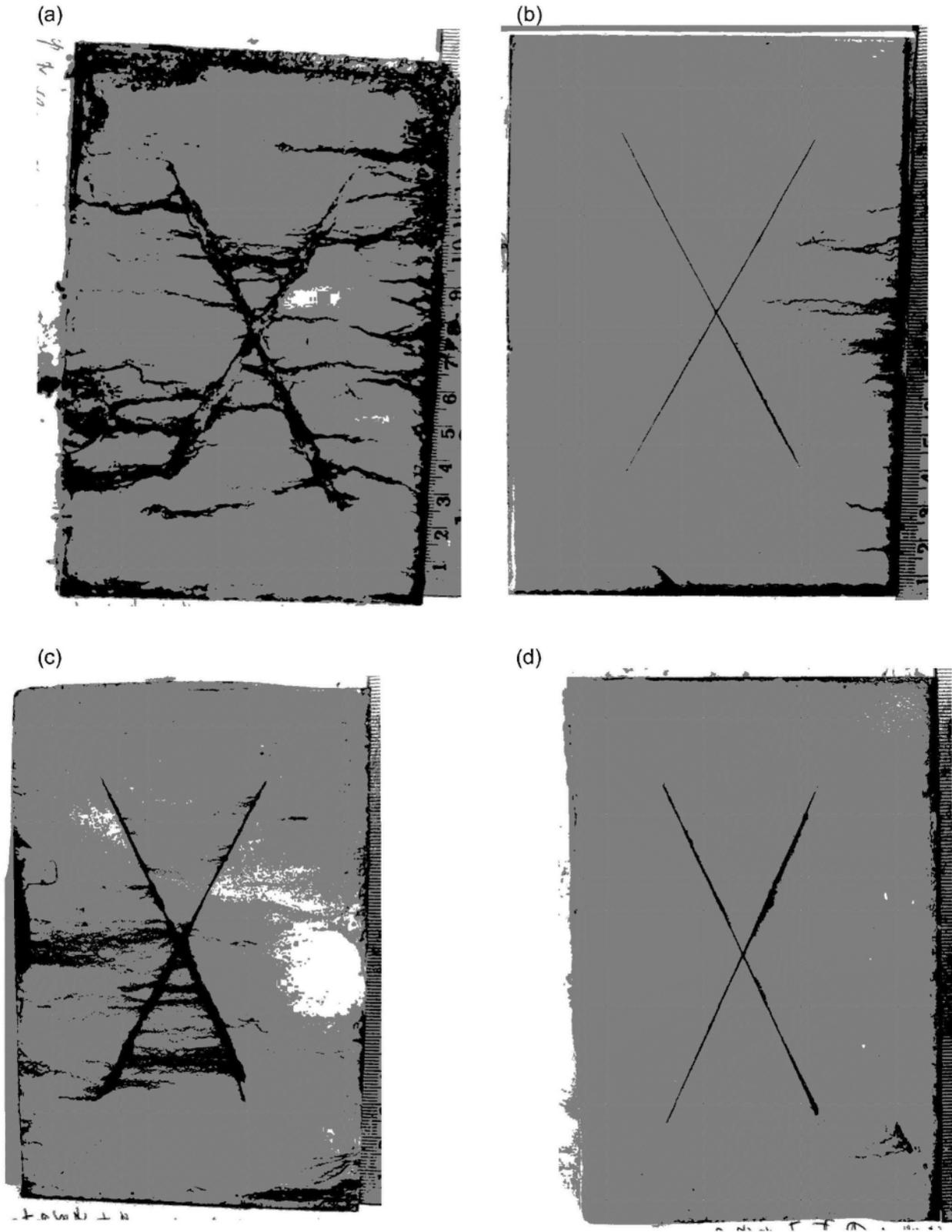
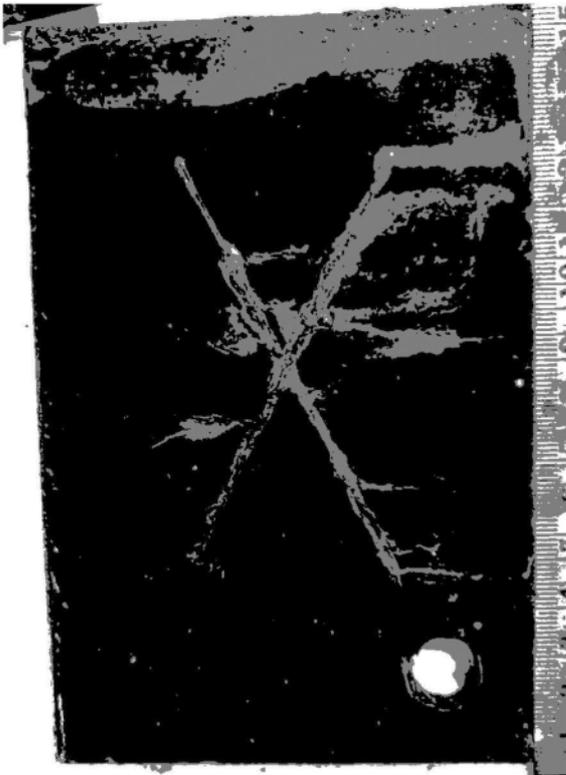


图4

(e)



(f)

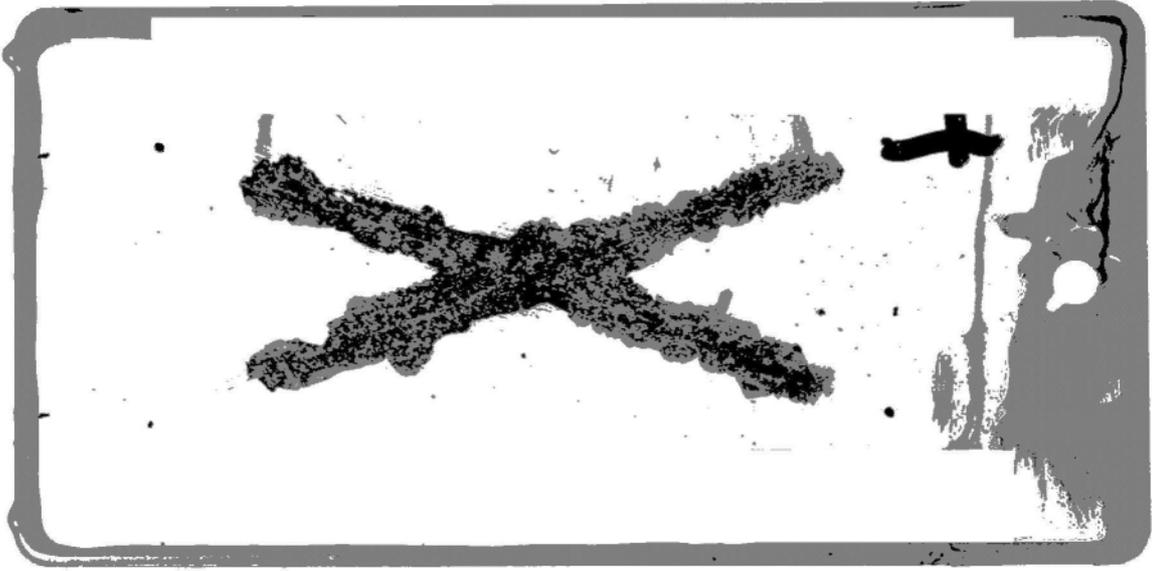


(g)



图4

(a)



(b)

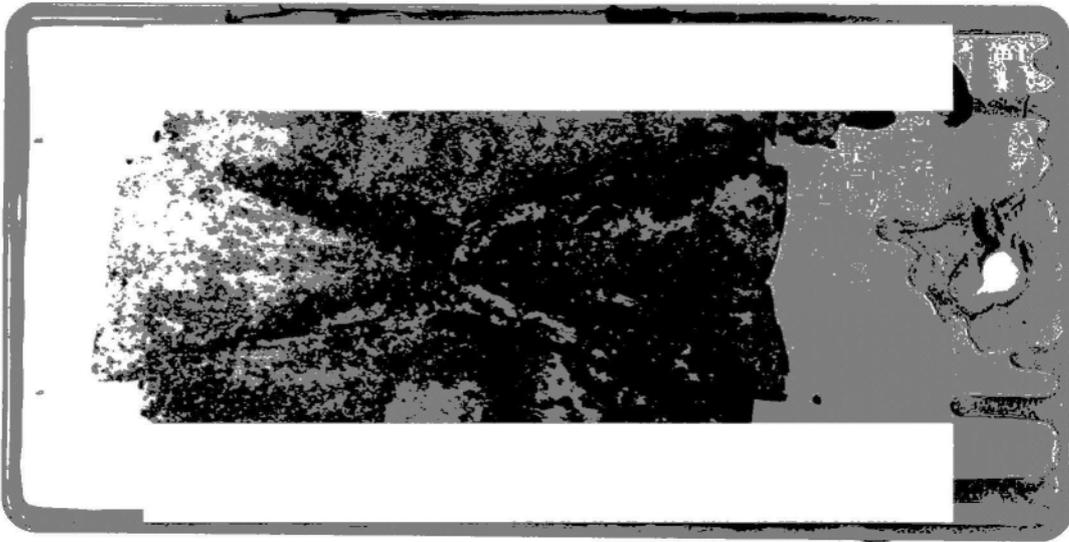
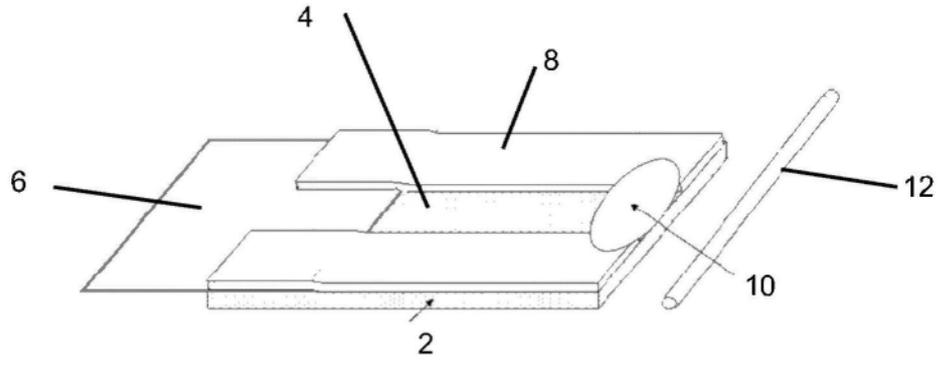


图5

(a)



(b)

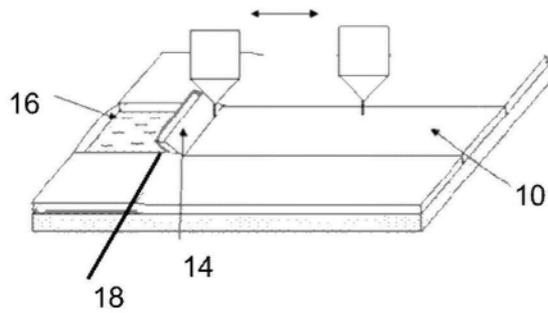
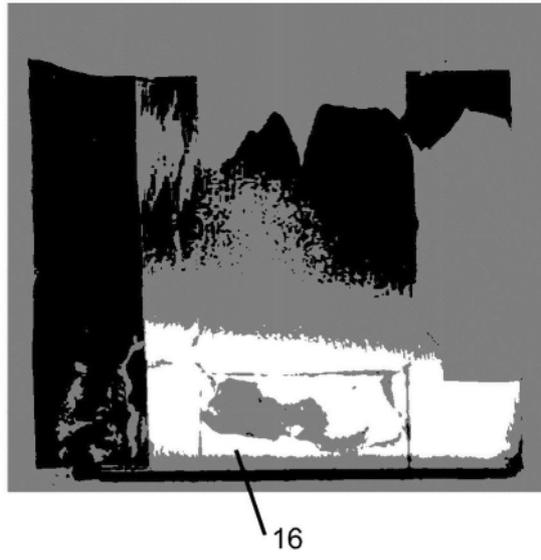


图6

(a)



(b)

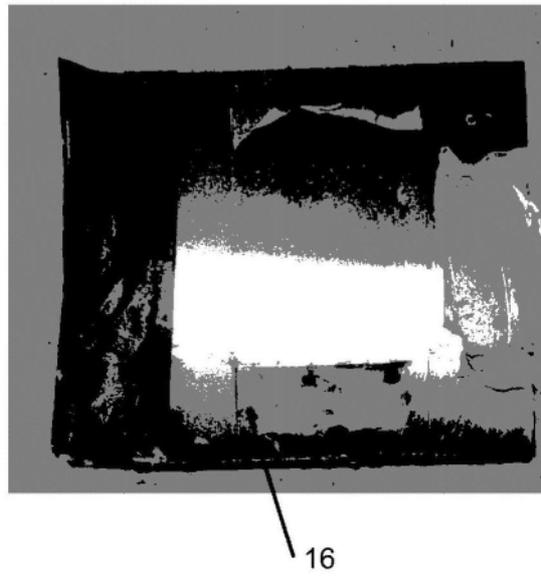
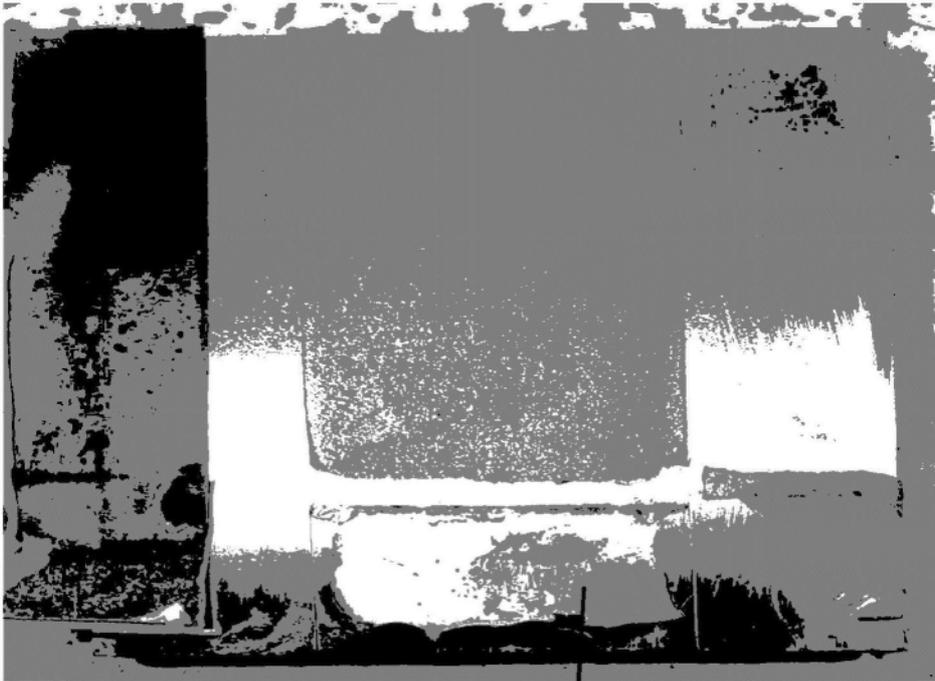


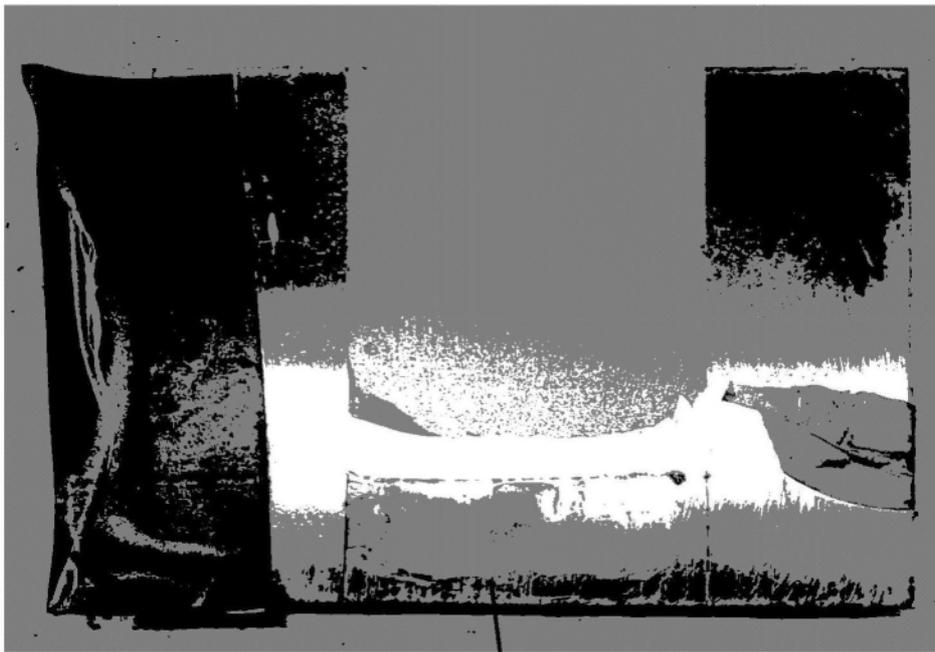
图7

(a)



16

(b)



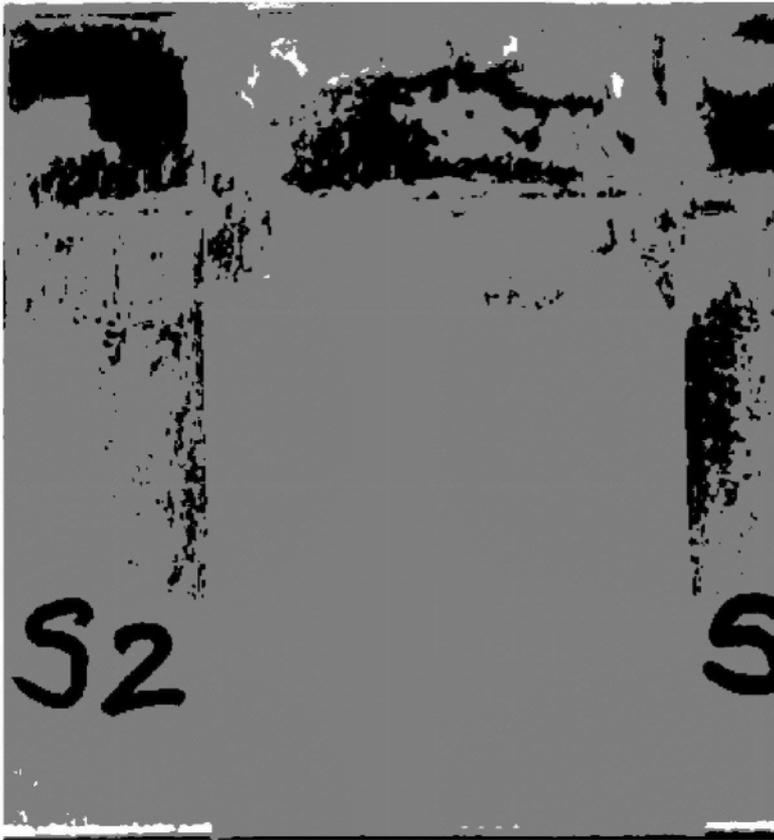
16

图8

(a)



图9 (a)



(c)



图9 (b)

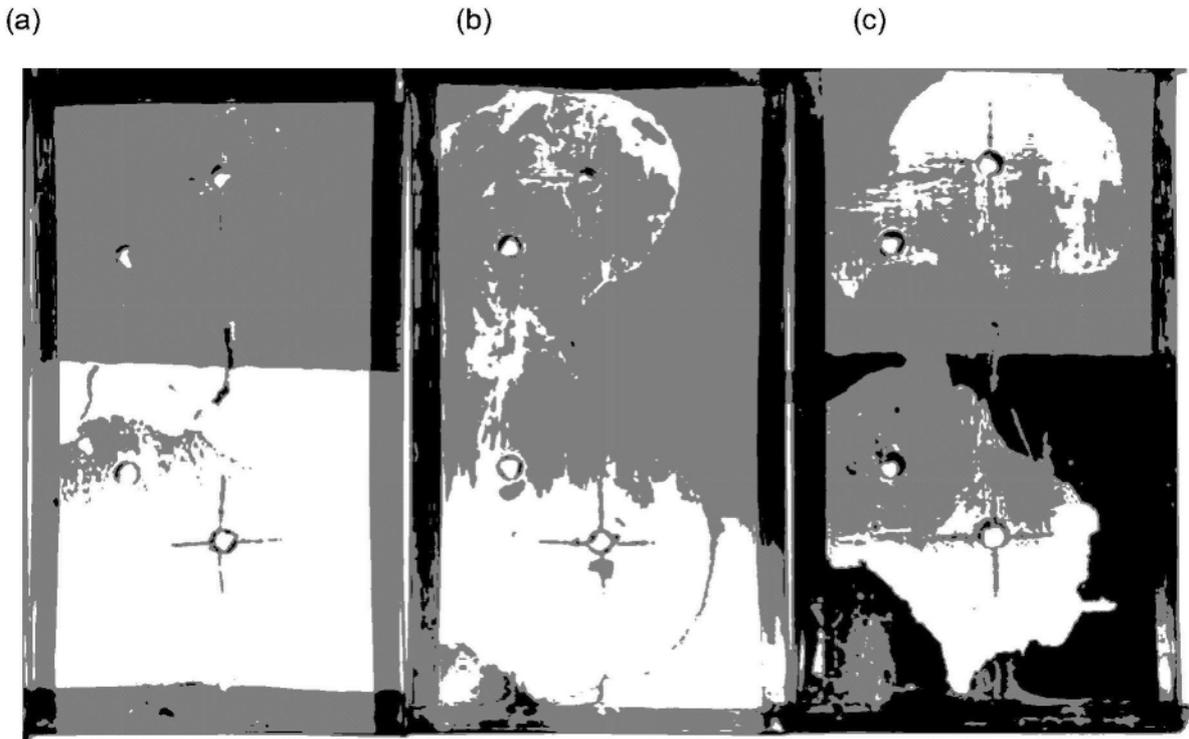


图10

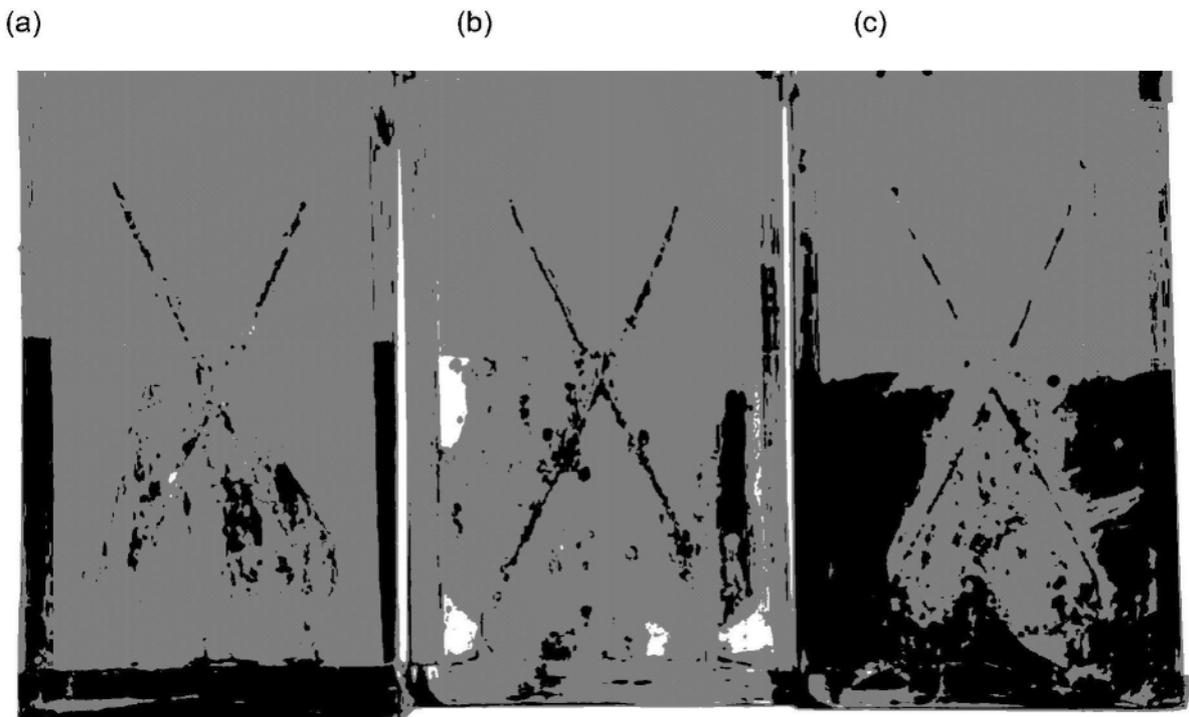


图11