



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109563628 A

(43)申请公布日 2019.04.02

(21)申请号 201780049426.8

M·L·C·利姆

(22)申请日 2017.08.14

(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

(30)优先权数据

代理人 姜煌

62/374,188 2016.08.12 US

62/374,199 2016.08.12 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(51)Int.Cl.

2019.02.12

G23C 22/83(2006.01)

G23C 22/34(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

G23C 22/56(2006.01)

G23C 22/66(2006.01)

PCT/US2017/046730 2017.08.14

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/031992 EN 2018.02.15

(71)申请人 PRC-迪索托国际公司

地址 美国加利福尼亚

(72)发明人 E·L·莫里斯 G·L·珀斯特

M·A·玛尤 B·C·奥克伯格

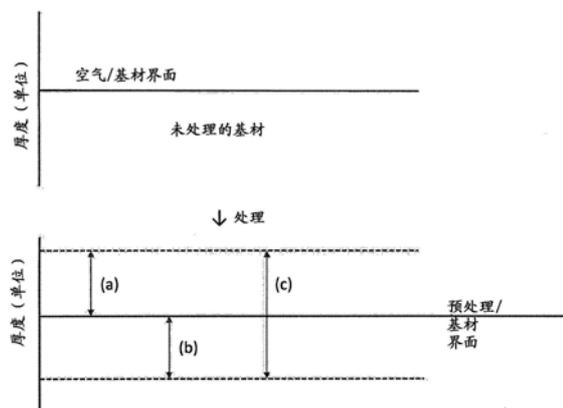
权利要求书2页 说明书41页 附图1页

(54)发明名称

密封组合物

(57)摘要

公开的是一种处理基材的方法。该表面与包含锂离子密封组合物接触；和任选地与包含镧系元素、第IIIB族和/或第IVB族金属的阳离子的转化组合物接触。施涂该转化组合物在基材表面上提供膜，这导致其上的镧系元素、第IIIB族金属和/或第IV族金属的水平比其上不具有所述膜的基材表面大了至少100个数，其是通过X射线荧光测量的（使用X-Met7500，Oxford Instruments测量；对于镧系元素、第IIIB族金属和第IVB族金属（除了锆），运行参数60秒逐时分析，15Kv，45 μA，滤波器3，T(p)=1.5 μs；对于锆，运行参数60秒逐时分析，40Kv，10 μA，滤波器4，T(p)=1.5 μs）。还公开了通过该方法可以获得的基材。



1. 一种处理基材的方法,其包括:
将该基材表面的至少一部分与包含锂离子密封组合物接触;其中施涂该密封组合物来提供厚度是5nm-550nm的干燥的密封组合物的层。
2. 权利要求1的方法,其中该锂离子在该密封组合物中的存在量是5ppm-5500ppm(作为锂离子),基于该密封组合物的总重量。
3. 权利要求1的方法,其中该密封组合物进一步包含碳酸盐源、氢氧化物源或者其组合。
4. 权利要求1的方法,其中该密封组合物进一步包含非锂的第IA族金属阳离子、第VB族金属阳离子、第VIB族金属阳离子、腐蚀抑制剂、指示剂化合物或者其组合。
5. 权利要求1的方法,其中该密封组合物的pH是9.5-12.5。
6. 权利要求1的方法,其中在与该密封组合物接触之后,在该基材表面的至少一部分与随后的处理组合物接触之前,该基材不用水冲洗。
7. 权利要求1的方法,其中该密封组合物的温度是40°F-160°F。
8. 权利要求1的方法,其中该接触是1秒-15分钟。
9. 权利要求1的方法,其进一步包含将该基材表面的至少一部分与包含镧系金属阳离子、第IIIB族金属阳离子、第IVB族金属阳离子或者其组合的转化组合物接触;其中与该转化组合物的接触是在与所述密封组合物接触之前和/或之后进行的。
10. 权利要求9的方法,其中施涂该转化组合物以在基材上提供膜,这导致所处理的基材表面上的镧系金属、第IIIB族金属阳离子和/或第IV族金属阳离子的水平比其上不具有所述膜的基材表面大至少100个数,这是通过X射线荧光测量的(使用X-Met 7500,Oxford Instruments测量;对于镧系元素、第IIIB族金属和第IVB族金属,除了锆之外,运行参数60秒逐时分析,15Kv,45μA,滤波器3,T(p)=1.5μs;对于锆,运行参数60秒逐时分析,40Kv,10μA,滤波器4,T(p)=1.5μs)。
11. 权利要求1的方法,其中该基材包含铝、铝合金或者其组合。
12. 权利要求9的方法,其进一步包括将该基材在110°C-232°C的温度加热15分钟-30分钟。
13. 一种基材,其是用权利要求1的方法处理的。
14. 一种处理基材的体系,其包含:
用于处理至少一部分的该基材的转化组合物,该转化组合物包含镧系金属阳离子、第IIIB族金属阳离子、第IVB族金属阳离子或者其组合;和
用于处理至少一部分的该基材的密封组合物,该密封组合物包含锂离子。
15. 权利要求14的体系,其中该镧系金属阳离子、第IIIB族金属阳离子和/或第IVB族金属阳离子包含铈、镨、钕、钐、铽或者其组合。
16. 权利要求14的体系,其中该镧系金属阳离子、第IIIB族金属阳离子和/或第IVB族金属阳离子的存在量是50ppm-500ppm,基于该转化组合物的总重量。
17. 权利要求14的体系,其中该锂离子在该密封组合物中的存在量是5ppm-30000ppm(作为锂离子),基于该密封组合物的总重量。
18. 权利要求14的体系,其中该密封组合物的pH是9.5-12.5。
19. 权利要求14的体系,其进一步包含含有唑的碱性清洁组合物。

20. 一种基材,其是用权利要求14的体系处理的。

21. 权利要求20的基材,其中在根据ASTM B117运行的中性盐雾室中暴露3天后,与没有用该密封组合物处理的基材相比,该基材的基材表面上的麻点数下降了至少50%。

22. 权利要求20的基材,其中在根据ASTM B117运行的中性盐雾室中暴露7天后,与用该转化组合物或者密封组合物处理,但是没有用该转化组合物和密封组合物二者都进行处理的基材相比,该基材的基材表面上的麻点数下降了至少50%。

23. 权利要求20的基材,其进一步包含底漆层、电泳涂漆层和/或面漆。

密封组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2016年8月12日提交和标题为“Sealing Composition”的美国临时申请No.62/374188和2016年8月12日提交和标题为“Pretreatment Composition”的美国临时申请No.62/374199的优先权,其二者在此以其全部通过引用并入。

发明领域

[0003] 本发明涉及用于处理金属基材的密封组合物和方法。本发明还涉及一种涂覆的金属基材。

[0004] 发明背景

[0005] 航空航天、商业和私营工业中所用的金属的氧化和降解是一个严重和昂贵的问题。为了防止这些应用中所用的金属的氧化和降解,可以将无机保护性涂料施涂到该金属表面。这种无机保护性涂料,也称作转化涂料,可以是施用到金属上的唯一涂层,或者该涂料可以是中间涂层,随后向其上施涂涂料。

[0006] 铬酸盐基涂料目前被用作无机转化涂料,因为它们提供耐腐蚀性和用于随后的涂料施涂的附着性。但是,归因于对于铬基化合物在环境中的环境关注,需要铬酸盐基转化涂料的环境更安全的替代物。还需要环境更安全的转化涂料,其可以为下面的金属表面提供耐腐蚀性和为随后施涂的涂层提供附着性。

[0007] 含有铈和其他稀土元素的涂料已经被确定为是金属精整中的铬酸盐基涂料潜在的替代品。这些涂料包括含有铈和其他稀土元素的涂料,其是通过不同的方法形成的,例如浸入,从硝酸铈溶液电镀,从含有酸性氯化铈的溶液和氧化剂(在升高的温度)镀涂(plating),以及多步方法,和具有密封步骤的电解和非电解方法。

[0008] 但是,使用这些组合物和方法所制备的至少一些涂料的表现不及使用铬酸盐处理所形成的那些涂料那样好和/或会在表面上形成腐蚀和/或麻点(pit)。此外,至少一些本领域已知的含有铈和其他稀土元素的涂料也会遭受一种或多种下面的缺点:(1)稀土元素在溶液中沉淀,以淤浆状材料的形式离开金属表面的倾向;(2)难以获得均匀涂层,其没有外涂(over-coat)倾向,并且表现出对于基材差的附着性;(3)必需使用多个步骤和长的时间期间来沉积涂料;和(4)必需使用特殊的转化和溶液组合物来涂覆多层合金,特别是铝2024合金。

[0009] 所以,需要一种处理基材的方法,其可以代替铬酸盐基转化涂料,并且其克服了已知的铬酸盐基转化涂料的替代品的缺陷、缺点和不期望的参数中的若干个。

发明内容

[0010] 本文公开的是一种处理基材的方法,其包括:将该基材表面的至少一部分与包含锂离子密封组合物接触。根据本发明,该方法可以进一步包括将该基材的至少一部分与镧系金属阳离子,第IIIB族金属阳离子,第IVB族金属阳离子或者其组合进行接触。根据本发明,该密封组合物可以施涂来提供厚度是5nm-550nm的干燥的密封组合物的层。

[0011] 还公开的是一种处理基材的体系,其包含:用于处理至少一部分的该基材的转化组合物,该转化组合物包含镧系金属阳离子,第IIIB族金属阳离子,第IVB族金属阳离子或者其组合;和用于处理至少一部分的该基材的密封组合物,该密封组合物包含锂离子。

[0012] 还公开的是通过所述体系和/或方法可以获得的基材。

附图说明

[0013] 图1显示了一个示意图,其显示了基材表面上所述密封组合物的层厚度。

具体实施方式

[0014] 根据本发明本文公开的是一种处理基材的体系,其包含或者在一些情况中本质上组成为(consisting essentially of),或者在一些情况中组成为密封组合物,该组合物包含或者在一些情况中本质上组成为,或者在一些情况中组成为锂离子。该体系可以进一步包含,或者在一些情况中本质上组成为,或者在一些情况中组成为转化组合物,该组合物包含或者在一些情况中本质上组成为,或者在一些情况中组成为镧系金属阳离子,第IIIB族金属阳离子,第IVB族金属阳离子或者其组合。在一些情况中,该体系可以进一步包含或者本质上组成为或者组成为清洁组合物和/或脱氧剂。

[0015] 如上所述,本文还公开的是一种处理基材的方法,其包括或者在一些情况中本质上组成为,或者在一些情况中组成为:将该基材表面的至少一部分与密封组合物接触,该组合物包含或者在一些情况中本质上组成为,或者在一些情况中组成为锂离子。根据本发明,该方法还可以包含或者在一些情况中本质上组成为,或者在一些情况中组成为将该基材表面的至少一部分与转化组合物接触,该组合物包含或者在一些情况中本质上组成为,或者在一些情况中组成为镧系金属阳离子,第IIIB族金属阳离子,第IVB族金属阳离子或者其组合。

[0016] 如本文所述,用本发明的该体系和/或方法处理的基材可以包含或者在一些情况中本质上组成为,或者在一些情况中组成为由包含锂离子的密封组合物形成的层。在一些情况中,该基材可以进一步包含由包含镧系金属,第IIIB族金属和/或第IVB族金属的阳离子的转化组合物形成的膜或者层。

[0017] 可以用于本发明的合适的基材包括金属基材,金属合金基材和/或已经金属化的基材例如镀镍塑料。根据本发明,该金属或者金属合金可以包含或者是钢,铝,锌,镍和/或镁。例如钢基材可以冷轧钢,热轧钢,电镀锌钢和/或热浸电镀锌钢。1XXX,2XXX,3XXX,4XXX,5XXX,6XXX或者7XXX系列铝合金以及覆铝(clad aluminum)合金也可以用作基材。铝合金可以包含0.01重量%的铜-10重量%的铜。已经处理的铝合金还可以包括铸造体例如1XX.X,2XX.X,3XX.X,4XX.X,5XX.X,6XX.X,7XX.X,8XX.X或者9XX.X(例如:A356.0)。AZ31B,AZ91C,AM60B或者EV31A系列镁合金也可以用作基材。本发明所用的基材还可以包含钛和/或钛合金,锌和/或锌合金,和/或镍和/或镍合金。根据本发明,该基材可以包含一部分的运载工具例如车体(例如但不限于门,车体板,行李箱盖,车顶板,发动机盖,车顶和/或纵梁,铆钉,起落部件和/或蒙皮(用于飞行器上))和/或运载工具框架。作为本文使用的,“运载工具”或者其变体包括但不限于民用、商用和军用飞行器,和/或陆地运载工具例如轿车,摩托车和/或卡车。

[0018] 该密封组合物可以包含锂离子。该锂离子可以处于锂盐的形式。另外,该密封组合物还可以进一步包含至少一种非锂的第IA族金属阳离子,第VB族金属阳离子和/或第VIB族金属阳离子。该至少一种非锂的第IA族金属阳离子,第VB族金属阳离子和/或第VIB族金属阳离子可以处于盐的形式。适于与锂,非锂的第IA族阳离子,第VB族阳离子和/或第VIB族阳离子形成盐的阴离子的非限定性例子包括碳酸根,氢氧根,硝酸根,卤离子(halogen),硫酸根,磷酸根和硅酸根(例如正硅酸根和偏硅酸根),以使得该金属盐可以包含碳酸根,氢氧根,硝酸根,卤离子,硫酸根,磷酸根,硅酸根(例如正硅酸根或者偏硅酸根),高锰酸根,铬酸根,钒酸根,钼酸根和/或高氯酸根。

[0019] 根据本发明,该密封组合物的金属盐(即,锂,非锂的第IA族金属,第VB族和/或第VIB族的盐)每个在该密封组合物中的存在量可以是至少25ppm,例如至少150ppm,例如至少500ppm(作为总化合物计算),基于该密封组合物的总重量,和在一些情况中不大于30000ppm,例如不大于2000ppm,例如不大于1500ppm(作为总化合物计算),基于该密封组合物的总重量。根据本发明,该密封组合物的金属盐(即,锂,非锂的第IA族金属,第VB族和/或第VIB族的盐)每个在该密封组合物中的存在量可以是25ppm-30000ppm,例如150ppm-2000ppm,例如500ppm-1500(作为总化合物计算),基于该密封组合物的总重量。

[0020] 根据本发明,该锂离子,非锂的第IA族阳离子,第VB族金属阳离子和第VIB族金属阳离子每个在该密封组合物中的存在量可以是至少5ppm,例如至少50ppm,例如至少150ppm,例如至少250ppm(作为阳离子计算),基于该密封组合物的总重量,和在一些情况中存在量可以不大于5500ppm,例如不大于1200ppm,例如不大于1000ppm,例如不大于500ppm(作为阳离子计算),基于该密封组合物的总重量。在一些情况中,根据本发明,该锂离子,非锂的第IA族阳离子,第VB族金属阳离子和第VIB族金属阳离子每个在该密封组合物中的存在量可以是5ppm-5500ppm,例如50ppm-1000ppm(作为阳离子计算),基于该密封组合物的总重量,例如150ppm-500ppm。

[0021] 根据本发明,本发明的锂盐可以包含无机锂盐,有机锂盐或者其组合。根据本发明,该锂盐的阴离子和阳离子都可以溶于水中。根据本发明,例如该锂盐在温度25°C(K;25°C)在水中的溶解度常数可以是至少 1×10^{-11} ,例如至少 1×10^{-4} 和在一些情况中可以不大于 $5 \times 10^{+2}$ 。根据本发明,该锂盐在温度25°C(K;25°C)在水中的溶解度常数可以是 1×10^{-11} 到 $5 \times 10^{+2}$,例如 1×10^{-4} - $5 \times 10^{+2}$ 。如本文使用的,“溶解度常数”表示在各自锂盐的饱和水溶液中离子平衡浓度的乘积。每个浓度升高到平衡方程中各自的离子系数的幂。不同盐的溶解度常数可以在Handbook of Chemistry and Physics中找到。

[0022] 根据本发明,本发明的密封组合物可以包括氧化剂,例如过氧化氢,过硫酸盐,高氯酸盐,喷射氧气,溴酸盐,过氧化苯甲酸盐,臭氧等或者其组合。例如该密封组合物可以包含0.1wt%-15wt%的氧化剂,基于该密封组合物的总重量,例如2wt%-10wt%,例如6wt%-8wt%。可选择地,根据本发明,该密封组合物可以基本上没有或者在一些情况中本质上(essentially)没有或者在一些情况中完全没有氧化剂。

[0023] 根据本发明,该密封组合物可以排除含有第IIA族金属阳离子或者第IIA族金属的化合物,其包括但不限于钙。这样的材料的非限定性例子包括第IIA族金属氢氧化物,第IIA族金属硝酸盐,第IIA族金属卤化物,第IIA族金属氨基磺酸盐,第IIA族金属硫酸盐,第IIA族碳酸盐和/或第IIA族金属羧酸盐。当密封组合物和/或分别由其形成的涂料或者层基本

上没有,本质上没有或者完全没有第IIA族金属阳离子时,这包括任何形式的第IIA族金属阳离子,例如但不限于上面所列的含第IIA族金属的化合物。

[0024] 根据本发明,该密封组合物可以排除铬或者含铬化合物。如本文使用的,术语“含铬化合物”指的是包括六价铬的材料。这样的材料的非限定性例子包括铬酸,三氧化铬,铬酸酐,重铬酸盐例如重铬酸铵,重铬酸钠,重铬酸钾,和重铬酸钙、重铬酸钡、重铬酸镁、重铬酸锌、重铬酸镉和重铬酸锶。当密封组合物和/或分别由其形成的涂料或者层基本上没有、本质上没有或者完全没有铬时,这包括任何形式的铬,例如但不限于上面所列的含六价铬的化合物。

[0025] 因此任选地,根据本发明,本发明的密封组合物和/或分别由其沉积的涂层或者层可以基本上没有,可以本质上没有和/或可以完全没有前段所列的一种或多种任何元素或者化合物。密封组合物和/或分别由其形成的涂料或者层(其基本上没有铬或者其衍生物)表示铬或者其衍生物并非有意加入,而是可以痕量存在,例如由于来自于环境的杂质或者不可避免的污染。换言之,所述材料的量这样小,以至于它不影响该密封组合物的性能;在铬的情况下,这可进一步包括所述元素或者其化合物在该密封组合物和/或分别由其形成的涂料或者层中不以它引起环境负担环境的这样的水平存在。术语“基本上没有(substantially free)”表示该密封组合物和/或分别由其形成的涂料或者层包含小于10ppm的前段所列的任何或者全部元素或者化合物,分别基于该组合物或者层的总重量,如果存在的话。术语“本质上没有(essentially free)”表示该密封组合物和/或分别由其形成的涂料或者层包含小于1ppm的前段所列的任何或者全部元素或者化合物,如果存在的话。术语“完全没有”表示该密封组合物和/或分别由其形成的涂料或者层包含小于1ppb的前段所列的任何或者全部元素或者化合物,如果存在的话。

[0026] 根据本发明,该密封组合物在一些情况中可以排除磷酸根离子或者含磷酸根的化合物和/或形成淤浆,例如磷酸铝,磷酸铁和/或磷酸锌,其是在使用基于磷酸锌的处理剂的情况下形成的。如本文使用的,“含磷酸根的化合物”包括含有元素磷的化合物例如正磷酸盐,焦磷酸盐,偏磷酸盐,三聚磷酸盐,有机磷酸盐等,并且可以包括但不限于单价,二价或者三价阳离子例如:钠,钾,钙,锌,镍,锰,铝和/或铁。当组合物和/或包含其的层或者涂料基本上没有,本质上没有或者完全没有磷酸盐时,这包括任何形式的磷酸根离子或者含有磷酸根的化合物。

[0027] 因此根据本发明,密封组合物和/或由其沉积的层可以基本上没有或者在一些情况中可以本质上没有,或者在一些情况中可以完全没有一种或多种前段所列的任何离子或者化合物。基本上没有磷酸盐的密封组合物和/或由其沉积的层表示磷酸根离子或者含有磷酸根的化合物并非有意加入,而是可以痕量存在,例如由于来自于环境的杂质或者不可避免的污染。换言之,所述材料的量这样小,以至于它不影响该组合物的性能;这可进一步包括磷酸盐在该密封组合物和/或由其沉积的层中不以它们引起环境负担的这样的水平存在。术语“基本上没有”表示该密封组合物和/或由其沉积的层包含小于5ppm的前段所列的任何或者全部磷酸根阴离子或者化合物,分别基于该组合物或者层的总重量,如果存在的话。术语“本质上没有”表示该密封组合物和/或包含其的层包含小于1ppm的前段所列的任何或者全部磷酸根阴离子或者化合物。术语“完全没有”表示该密封组合物和/或包含其的层包含小于1ppb的前段所列的任何或者全部磷酸根阴离子或者化合物,如果存在的话。

[0028] 根据本发明,该密封组合物在一些情况中可以排除氟化物或者氟化物源。如本文使用的,“氟化物源”包括单氟化物,二氟化物,氟化物络合物,以及已知的产生氟化物离子(fluoride ion)的其混合物。当组合物和/或包含其的层或者涂料基本上没有,本质上没有或者完全没有氟化物时,这包括任何形式的氟化物离子或者氟化物源,但不包括无意的氟化物,其可以作为下面的结果而存在于浴中:例如来源于在加工线中的在先处理浴的遗留物(carryover),市政水源(例如:将氟化物加入供水中来防止龋齿),来自于预处理基材的氟化物等。即,基本上没有,本质上没有或者完全没有氟化物的浴可以具有无意的氟化物,其可以来源于这些外部源,即使用于制造所述浴的组合物在用于加工线之前基本上没有,本质上没有或者完全没有氟化物。

[0029] 例如该密封组合物可以基本上没有任何氟化物源,例如铵和碱金属氟化物,酸氟化物,氟硼酸,氟硅酸,氟钛酸和氟锆酸和它们的铵和碱金属盐,和其他无机氟化物,其非穷举的例子是:氟化锌,氟化锌铝,氟化钛,氟化锆,氟化镍,氟化铵,氟化钠,氟化钾和氢氟酸,以及本领域技术人员已知的其他类似的材料。

[0030] 存在于该密封组合物中的氟化物(其未键合到金属离子例如第IVB族金属离子,或者氢离子,在此定义为“游离氟化物”)可以使用例如Orion Dual Star Dual Channel Benchtop Meter测量,作为密封组合物浴中的运行参数,所述Orion Dual Star Dual Channel Benchtop Meter装备有获自Thermoscientific的氟化物离子选择性电极(“ISE”),VWR International提供的**symphony®**氟化物离子选择性组合电极,或者类似电极。参见例如Light and Cappuccino,Determination of fluoride in toothpaste using an ion-selective electrode,J.Chem.Educ.,52:4,247-250,1975年4月。该氟化物ISE可以通过将该电极浸入已知氟化物浓度的溶液中,并且记录毫伏读数,然后将这些毫伏读数以对数图绘图来进行标准化。未知样品的毫伏读数然后可以与这个校正图比较,并且确定氟化物浓度。可选择地,氟化物ISE可以与这样的仪表一起使用,其将进行内部校正计算和因此在校正后,可以直接读取未知样品的浓度。

[0031] 氟化物离子是一种具有高电荷密度的小的负离子,因此在水溶液中,它经常与具有高正电荷密度的金属离子例如第IVB族金属离子络合,或者与氢离子络合。溶液中的氟化物阴离子(其离子或者共价键合到金属阳离子或者氢离子上)在此定义为“键合的氟化物”。因此络合的氟化物离子是用氟化物ISE不可测量的,除非它们存在于其中的溶液与从这样的络合物中释放氟化物离子的离子浓度调节缓冲剂(例如:柠檬酸根阴离子或者EDTA)进行混合。在那个点,(全部的)氟化物离子是通过氟化物ISE可测量的,并且所述测量被称作“总氟化物”。可选择地,总氟化物可以通过将密封胶组合物中所提供的氟化物的重量与组合物的总重量比较来计算。

[0032] 根据本发明,该处理组合物可以在一些情况中基本上没有,或者在一些情况中本质上没有,或者在一些情况中完全没有钴离子或者含钴化合物。如本文使用的,“含钴化合物”包括含有元素钴的化合物,络合物或者盐例如诸如硫酸钴,硝酸钴,碳酸钴和乙酸钴。当组合物和/或包含其的层或者涂料基本上没有,本质上没有或者完全没有钴时,这包括任何形式的钴离子或者含钴化合物。

[0033] 根据本发明,该处理组合物可以在一些情况中基本上没有,或者在一些情况中本质上没有,或者在一些情况中完全没有钒离子或者含钒化合物。如本文使用的,“含钒化合

物”包括含有元素钒的化合物,络合物或者盐例如诸如钒酸盐和十钒酸盐,其包括碱金属或者铵阳离子的抗衡离子,包括例如十钒酸钠铵。当组合物和/或包含其的层或者涂料基本上没有,本质上没有或者完全没有钒时,这包括了任何形式的钒离子或者含有钒的化合物。

[0034] 根据本发明,该密封组合物可以任选进一步包含指示剂化合物,这由于它指示了例如化学物质例如金属离子的存在,组合物的pH等而得名。如本文使用的,“指示剂”,“指示剂化合物”和类似术语指的是这样的化合物,其响应于一些外部刺激,参数或者条件,例如金属离子的存在,或者响应于具体的pH或者pH范围而变色。

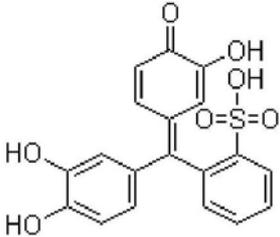
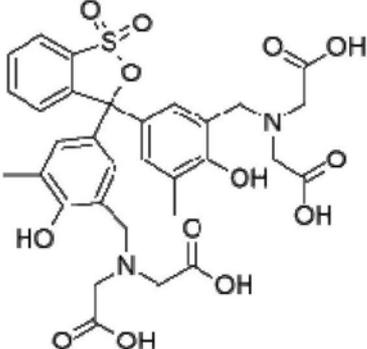
[0035] 根据本发明所用的指示剂化合物可以是本领域已知的任何指示剂,其指示了物质的存在,特别是pH等。例如合适的指示剂可以是这样的,其在与具体的金属离子形成金属离子络合物之后变色。该金属离子指示剂通常是高度共轭的有机化合物。如本文使用的和如本领域技术人员将理解的,“共轭化合物”指的是这样的化合物,其具有被单键隔开的两个双键,例如两个碳-碳双键和在它们之间的单个碳-碳键。任何共轭化合物可以根据本发明使用。

[0036] 类似地,该指示剂化合物可以是这样的,其中在改变pH时而变色;例如该化合物可以在酸性或者中性pH时是一种颜色,并且在碱性pH时变色,反之亦然。这样的指示剂是公知的和商业上广泛使用的。“在从第一pH转变到第二pH时而变色”(即,从第一pH到更大或更小酸性或碱性的第二pH)的指示剂所以当暴露于第一pH时具有第一颜色(或者无色)和在转变到第二pH(即,酸性或碱性大于或小于第一pH的pH)时而变成第二颜色(或者从无色到有色)。例如“在转变到更大碱性pH(或者更小酸性pH)时而变色”的指示剂当pH从酸性/中性变成碱性时从第一颜色/无色变成第二颜色/有色。例如“在变成更大酸性pH(或者更小碱性pH)时而变色”的指示剂当pH从碱性/中性变成酸性时从第一颜色/无色变成第二颜色/有色。

[0037] 这样的指示剂化合物的非限定性例子包括甲基橙,二甲苯酚橙,儿茶酚紫,溴苯酚蓝,绿和紫,铬黑T,天青石蓝,苏木精,钙镁试剂,花菁及其组合。任选地,该指示剂化合物可以包含有机指示剂化合物,其是金属离子指示剂。指示剂化合物的非限定性例子包括表1所存在的那些。荧光指示剂(其在某些条件将发光)也可以根据本发明使用,虽然还可以明确排除使用荧光指示剂。即,可选择地,明确排除表现出荧光的共轭化合物。如本文使用的,“荧光指示剂”和类似术语指的是这样的化合物,分子,颜料和/或染料,其将发荧光或者以其他方式表现出颜色(在暴露于紫外光或者可见光时)。“发荧光”将被理解为在吸收了较短波光或者其他电磁辐射之后将发光。这样的指示剂的例子(经常称作“标记剂(tags)”)包括吖啶,葱醌,香豆素,二苯基甲烷,二苯基萘基甲烷,喹啉,茈,三苯基甲烷,葱和/或含有任何这些部分的分子和/或任何这些的衍生物例如若丹明,菲啶,噁嗪,荧光酮,青色素和/或吖啶。

[0038] 表1

[0039]

化合物	结构	CAS 注册 No.
儿茶酚紫 同义词： 儿茶酚磺酞；焦儿茶酚磺酞；焦儿茶酚紫		115-41-3
二甲苯酚橙 同义词： 3, 3'-双 [N, N-双(羧甲基)氨基甲基]-邻甲酚磺酞四钠盐		3618-43-7

[0040] 根据本发明,可用作指示剂的共轭化合物可以例如包含儿茶酚紫,如表1所示。儿茶酚紫(CV)是一种磺酞染料,通过缩合2mol的焦儿茶酚和1mol的邻磺苯甲酸酞来制造。已经发现CV具有指示剂性能和当引入具有金属离子的组合物中时,它形成了络合物,这使得它可以用作络合滴定(compleximetric)剂。随着含有CV的组合物与来自于金属基材的金属离子(即,具有二价或者更高价的那些)发生螯合,通常观察到蓝色到蓝紫色的颜色。

[0041] 如表1所示,二甲苯酚橙同样可以用于根据本发明的组合物。已经发现二甲苯酚橙具有金属离子(即,具有二价或者更高价的那些)指示剂性能和当引入具有金属离子的组合物中时,它形成络合物,这使得它可以用作络合滴定剂。随着该含有二甲苯酚橙的组合物螯合金属离子,二甲苯酚橙溶液从红色变成大体蓝色的颜色。

[0042] 根据本发明,该指示剂化合物在密封组合物中的存在量可以是至少0.01g/1000g密封组合物,例如至少0.05g/1000g密封组合物,和在一些情况中不大于3g/1000g密封组合物,例如不大于0.3g/1000g密封组合物。根据本发明,该指示剂化合物在该密封组合物中的存在量可以是0.01g/1000g密封组合物到3g/1000g密封组合物,例如0.05g/1000g密封组合物到0.3g/1000g密封组合物。

[0043] 根据本发明,响应于某些外部刺激而变色的指示剂化合物当用于密封组合物时提供了益处,这在于它可以例如充当基材已经用该组合物进行了处理的视觉指示。例如包含当暴露于基材中所存在的金属离子而变色的指示剂的密封组合物在与那个基材中的金属离子络合时而变色;这允许用户了解基材已经与该组合物进行了接触。类似的益处可以通过将碱性或者酸性层沉积在基材上和将该基材与本发明的组合物接触来实现,该本发明的组合物当暴露于碱性或者酸性pH时变色。

[0044] 任选地,本发明的密封组合物可以进一步包含含氮杂环化合物。该含氮杂环化合物可以包括具有1个氮原子的环状化合物例如吡咯,和具有2个或者更多个氮原子的唑化合物例如吡唑,咪唑,三唑,四唑和五唑,1个氮原子和1个氧原子,例如噁唑和异噁唑,或者1个

氮原子和1个硫原子,例如噻唑和异噻唑。合适的唑化合物的非限定性例子包括2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑(CAS:1072-71-5),1H-苯并三唑(CAS:95-14-7),1H-1,2,3-三唑(CAS:288-36-8),2-氨基-5-巯基-1,3,4-噻二唑(CAS:2349-67-9),也称作5-氨基-1,3,4-噻二唑-2-硫醇,和2-氨基-1,3,4-噻二唑(CAS:4005-51-0)。在一些实施方案中,例如该唑化合物包含2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑。此外,根据本发明,该含氮杂环化合物可以处于盐例如钠盐的形式。

[0045] 该含氮杂环化合物在该密封组合物中的存在浓度可以是至少0.0005g/L组合物,例如至少0.0008g/L组合物,例如至少0.002g/L组合物和在一些情况中在该密封组合物中的存在量可以不大于3g/L组合物,例如不大于0.2g/L组合物,例如不大于0.1g/L组合物。根据本发明,该含氮杂环化合物在该密封组合物中的存在浓度(如果有的话)可以是0.0005g/L组合物-3g/L组合物,例如0.0008g/L组合物-0.2g/L组合物,例如0.002g/L组合物-0.1g/L组合物。

[0046] 根据本发明,该密封组合物可以包含含水介质和任选地可以包含其他材料例如至少一种有机溶剂。合适的这样的溶剂的非限定性例子包括丙二醇,乙二醇,甘油,低分子量醇等。当存在时,如果有的话,该有机溶剂在该密封组合物中的存在量可以是至少1g溶剂/L密封组合物,例如至少大约2g溶剂/L密封组合物和在一些情况中存在量可以不大于40g溶剂/L密封组合物,例如不大于20g溶剂/L密封组合物。根据本发明,该有机溶剂在该密封组合物中的存在量(如果有的话)可以是1g溶剂/L密封组合物-40g溶剂/L密封组合物,例如2g溶剂/L密封组合物-20g溶剂/L密封组合物。

[0047] 根据本发明,该密封组合物的pH可以是至少9.5,例如至少10,例如至少11和在一些情况中可以不高于12.5,例如不高于12,例如不高于11.5。根据本发明,该密封组合物的pH可以是9.5-12.5,例如10-12,例如11-11.5。该密封组合物的pH可以根据需要使用例如任何酸和/或碱来调节。根据本发明,该密封组合物的pH可以通过包括酸性材料来保持,其包括二氧化碳,水溶性和/或水可分散的酸例如硝酸,硫酸和/或磷酸。根据本发明,该密封组合物的pH可以通过包括碱性材料来保持,包括水溶性和/或水可分散的碱,其包括碳酸盐例如第I族碳酸盐,第II族碳酸盐,氢氧化物例如氢氧化钠,氢氧化钾或者氢氧化铵,氨和/或胺例如三乙胺,甲乙胺或者其混合物。

[0048] 如上所述,该密封组合物可以包含载体,经常是含水介质,以使得该组合物处于锂阳离子在该载体中的溶液或者分散体的形式。根据本发明,该溶液或者分散体可以与基材通过任何多种已知的技术进行接触,例如浸渍或者浸没,喷涂,间歇喷涂(intermittent spraying),浸渍随后喷涂,喷涂随后浸渍,刷涂或者辊涂。根据本发明,该溶液或者分散体当施涂到金属基材时可以处于40°F-大约160°F,例如60°F-110°F的温度。例如使金属基材与密封组合物接触的方法可以在环境温度或者室温进行。接触时间经常是大约1秒-大约15分钟,例如大约5秒-大约2分钟。

[0049] 根据本发明,在与该密封组合物接触之后,该基材任选地可以在室温空气干燥或者可以用热空气干燥,例如通过使用气刀,通过基材短暂暴露于高温来闪蒸掉水,例如在15°C-100°C,例如20°C-90°C的烘箱中干燥该基材,或者在加热器组件中使用例如红外加热,例如在70°C进行10分钟,或者将基材送过刮板辊(squeegee roll)之间。根据本发明,在该基材表面任何随后的与任何水,溶液,组合物等接触之前,该基材表面可以部分地或者在一

些情况中完全干燥。如本文涉及基材表面所使用的，“完全干燥”或者“完全干燥的”表示基材表面上不存在人眼可见的水分。

[0050] 任选地，根据本发明，在接触密封组合物之后，在该基材表面的至少一部分与随后的处理组合物接触来在其上形成膜，层和/或涂层之前，该基材任选地不用任何水溶液冲洗或者接触(下面描述)。

[0051] 任选地，根据本发明，在接触密封组合物之后，该基材任选地可以接触自来水，去离子水，RO水和/或基材处理领域技术人员已知的任何水溶液，其中这样的水或者含水溶液可以处于室温(60°F)-212°F的温度。该基材然后任选地可以干燥，例如空气干燥或者用热空气干燥，如前段所述，以使得在该基材表面任何随后的与任何水，溶液，组合物等接触之前，该基材表面可以部分地或者在一些情况中完全干燥。

[0052] 根据本发明，通过该处理组合物所形成的层厚度可以例如至多为550nm，例如5nm-550nm，例如10nm-400nm，例如25nm-250nm。通过该处理组合物形成的层厚度可以使用一些分析技术来测定，包括但不限于XPS(x射线光电子光谱)深度剖析或者TEM(透射电镜)。如本文使用的，“厚度”当涉及由本发明的处理组合物形成的层而使用时，指的是(a)在初始空气/基材界面以上形成的层，(b)在预处理/基材界面以下所形成的改性层，或者(c)是(a)和(b)二者，如图1所示。虽然图1中改性层(b)显示为延伸到预处理/基材界面，但是插入层可以存在于改性层(b)和预处理/基材界面之间。同样，(c)，(a)和(b)的组合，不限于连续层和可以包括多个层，在其之间具有插入层，并且层(c)的厚度的测量可以排除所述插入层。

[0053] 根据本发明，在根据ASTM B117运行的中性盐雾室中暴露3天后，与其上不具有由该密封组合物形成的层的基材相比，具有由该密封组合物形成的层的基材的基材表面上的麻点数下降至少50%。

[0054] 此外，根据本发明，在根据ASTM B117运行的中性盐雾室中暴露7天后，与其上不具有由该密封组合物形成的层的基材相比，具有由该密封组合物形成的层的基材的基材表面上的麻点数下降至少50%。

[0055] 根据本发明，在至少一部分的基材表面与上述密封组合物接触之前，该基材表面的至少一部分可以清洁和/或脱氧，来除去油脂，脏物和/或其他异物。该基材表面的至少一部分可以通过物理和/或化学手段来清洁，例如机械研磨该表面和/或用市售的碱性或酸性清洁剂来清洁/脱脂所述表面，其是本领域技术人员公知的。适用于本发明的碱性清洁剂的例子包括Chemkleen™ 166HP, 166M/C, 177, 490MX, 2010LP和Surface Prep 1 (SP1), Ultrax 32, Ultrax 97, Ultrax 29和Ultrax 92D, 其每个市售自PPG Industries, Inc. (Cleveland, OH), 和任何DFM系列, RECC 1001和88X1002清洁剂, 其市售自PRC-DeSoto International, Sylmar, CA), 和Turco 4215-NCLT和Ridolene(市售自Henkel Technologies, Madison Heights, MI)。这样的清洁剂经常在水冲洗例如用自来水、蒸馏水或者其组合冲洗之前或者之后。

[0056] 如上所述，根据本发明，至少一部分的清洁基材表面可以机械和/或化学地脱氧。如本文使用的，术语“脱氧”表示除去基材表面存在的氧化物层来促进转化组合物的均匀沉积(下面描述)以及促进该转化组合物涂层对于基材表面上的附着。合适的脱氧剂将是本领域技术人员熟知的。一种典型的机械脱氧剂可以是例如使用擦洗或者清洁垫来使得基材表面均匀粗糙化。典型的化学脱氧剂包括例如酸基脱氧剂例如磷酸，硝酸，氟硼酸，硫酸，铬

酸,氢氟酸和氟化氢铵,或者Amchem 7/17脱氧剂(获自Henkel Technologies, Madison Heights, MI), OAKITE DEOXIDIZER LNC(市售自Chemetall), TURCO DEOXIDIZER 6(市售自Henkel)或者其组合。通常,该化学脱氧剂包含载体,经常是含水介质,以使得该脱氧剂可以处于在载体中的溶液或者分散体的形式,在这种情况下该溶液或者分散体可以通过任何的多种已知技术来与基材接触,例如浸渍或者浸没,喷涂,间歇喷涂,浸渍随后喷涂,喷涂随后浸渍,刷涂或者辊涂。根据本发明,当施涂到金属基材时,本领域技术人员将基于蚀刻速率来选择该溶液或者分散体的温度范围,例如在50°F-150°F (10°C-66°C), 例如70°F-130°F (21°C-54°C), 例如80°F-120°F (27°C-49°C) 的温度。该接触时间可以是30秒-20分钟,例如1分钟-15分钟,例如90秒-12分钟,例如3分钟-9分钟。

[0057] 在清洁和/或脱氧化步骤(一个或多个)之后,该基材任选地可以用自来水,去离子水和/或冲洗剂的水溶液冲洗来除去任何残留物。根据本发明,湿基材表面可以用转化组合物处理(下面描述)和/或密封组合物处理(下面描述),或者该基材在处理基材表面之前可以干燥,例如空气干燥,例如使用气刀来干燥,通过基材短暂暴露于高温例如15°C-100°C, 例如20°C-90°C来闪蒸掉水,或者在加热器组件中使用例如红外加热,例如在70°C进行10分钟,或者将基材送过刮板辊之间。

[0058] 如上所述,在接触上述密封组合物之前或者之后,该基材表面的至少一部分任选地可以接触转化组合物。该转化组合物可以是自发地可沉积的或者可电沉积的。如本文使用的,“自发地可沉积的”当涉及转化组合物来使用时,指的是在无外部施加的电压时,组合物能够与基材表面反应和对其化学改变和结合到其上来形成保护性层。如本文使用的,“可电沉积”当涉及转化组合物来使用时,指的是组合物含有非单质(non-elemental)金属,即含金属的化合物,络合物,离子等,其中该金属不处于单质形式,其能够在引入外部施加的电压时,来与基材表面反应和对其化学改变和结合到其上来形成保护性层。这样的可电沉积转化组合物可以使用本领域技术人员已知的任何方法或者参数来施涂。

[0059] 根据本发明,该转化组合物可以包含镧系元素阳离子,第IIIB族金属阳离子和/或第IVB族金属阳离子。该转化组合物还可以进一步包含第IIA族金属,第VB族金属,第VIB族金属,第VIIB族金属和/或第XII族金属的离子(与镧系阳离子,第IIIB族金属阳离子和/或第IVB族金属阳离子一起,在此统称为“转化组合物金属阳离子”)。

[0060] 根据本发明,该转化组合物金属阳离子盐在该转化组合物中的存在量可以是至少5ppm,例如至少50ppm,例如至少100ppm(作为金属盐计算),基于该转化组合物的总重量,和在一些情况中存在量可以不大于25000ppm,例如不大于9000ppm,例如不大于1500(作为金属盐计算),基于该转化组合物的总重量。根据本发明,该转化组合物金属阳离子的盐在该转化组合物中的存在量可以是5ppm-25000ppm(作为金属盐计算),基于该转化组合物的总重量,例如50ppm-9000ppm,例如100ppm-1500ppm。

[0061] 根据本发明,该转化组合物金属阳离子在该转化组合物中的存在量可以是至少5ppm,例如至少150ppm,例如至少300ppm(作为金属阳离子计算),基于该转化组合物的总重量,和在一些情况中在该转化组合物中的存在量可以不大于25000ppm,例如不大于12500ppm,例如不大于10000ppm(作为金属阳离子计算),基于该转化组合物的总重量。根据本发明,该转化组合物金属阳离子在该转化组合物中的存在量可以是5ppm-25000ppm,例如150ppm-12500ppm,例如300ppm-10000ppm(作为金属阳离子计算),基于该转化组合物的总

重量。

[0062] 根据本发明,镧系元素阳离子可以例如包含铈,镨,铽或者其组合;该第IIA族金属阳离子可以包含镁;该第IIIB族金属阳离子可以包含钪,钇或者其组合;该第IVB族金属阳离子可以包含锆,钛,钪或者其组合;该第VB族金属阳离子可以包含钒;该第VIB族金属可以包含钼;该第VIIB族金属阳离子可以包含三价或者六价铬或者锰;和该第XII族金属阳离子可以包含锌。

[0063] 例如用于该转化组合物的第IIIB族金属和/或第IVB族金属阳离子可以是锆,钛,钪,钇,钪的化合物或者其混合物。合适的锆化合物包括但不限于六氟锆酸,其的碱金属和铵盐,碳酸锆铵,硝酸氧锆,硫酸氧锆,羧酸锆和羟基羧酸锆例如乙酸锆,草酸锆,乙醇酸锆铵,乳酸锆铵,柠檬酸锆铵及其混合物。合适的钛化合物包括但不限于氟钛酸及其盐。合适的钪化合物包括但不限于硝酸钪。合适的钇化合物包括但不限于卤化钇。

[0064] 根据本发明,该第IIIB族金属阳离子和/或第IVB族金属阳离子在该转化组合物中的存在总量可以是至少20ppm金属(作为金属阳离子计算),基于该转化组合物的总重量,例如至少50ppm金属,或者在一些情况中至少70ppm金属。根据本发明,该第IIIB族金属阳离子和/或第IVB族金属阳离子在该转化组合物中的存在总量可以不大于1000ppm金属(作为金属阳离子计算),基于该转化组合物的总重量,例如不大于600ppm金属,或者在一些情况中不大于300ppm金属。根据本发明,该第IIIB族金属阳离子和/或第IVB族金属阳离子在该转化组合物中的存在总量可以是20ppm金属-1000ppm金属(作为金属阳离子计算),基于该转化组合物的总重量,例如50ppm金属-600ppm金属,例如70ppm金属-300ppm金属。如本文使用的,术语“总量”当涉及第IIIB族金属阳离子和/或第IVB族金属阳离子的量来使用时,表示存在于转化组合物中的全部第IIIB族和/或第IV族金属阳离子的总和。

[0065] 根据本发明,该转化组合物金属阳离子的盐在该转化组合物中的存在量可以是至少5ppm,例如至少50ppm,例如至少100ppm(作为金属盐计算),基于该转化组合物的总重量,和在一些情况中存在量可以不大于25000ppm,例如不大于9000ppm,例如不大于1500(作为总金属盐计算),基于该转化组合物的总重量。根据本发明,该转化组合物金属阳离子的盐在该转化组合物中的存在量可以是5ppm-25000ppm,例如50ppm-9000ppm,例如100ppm-1500ppm。

[0066] 根据本发明,该转化组合物金属阳离子在该转化组合物中的存在量是至少5ppm,例如至少150ppm,例如至少300ppm(作为金属阳离子计算),基于该转化组合物的总重量,和在一些情况中在该转化组合物中的存在量可以不大于25000ppm,例如不大于12500ppm,例如不大于10000ppm(作为金属阳离子计算),基于该转化组合物的总重量。根据本发明,该转化组合物金属阳离子在该转化组合物中的存在量可以是5ppm-25000ppm,例如150ppm-12500ppm,例如300ppm-10000ppm(作为金属阳离子计算),基于该转化组合物的总重量。

[0067] 根据本发明,该转化组合物还可以包含正电性金属离子。如本文使用的,术语“正电性金属离子”指的是这样的金属离子,其在该转化溶液接触金属基材表面时,将被正处理的金属基材还原。如本领域技术人员将理解的,化学物质的还原倾向被称作还原电位,其是以伏特表示的,并且是相对于标准氢电极(其专门被赋予0的还原电位)测量的。下表2给出了几种元素的还原电位(根据CRC第82版,2001-2002)。如果元素或者离子在下表中的电压值E*比它所进行比较的元素或者离子是更大正性的,则该元素或者离子比另一元素或者离

子更容易被还原。

[0068] 表2

[0069]

元素	还原半电池反应	电压, E*
钾	$K^+ + e \rightarrow K$	-2.93
钙	$Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca$	-2.87
钠	$Na^+ + e \rightarrow Na$	-2.71
镁	$Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$	-2.37
铝	$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$	-1.66
锌	$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	-0.76
铁	$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$	-0.45
镍	$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$	-0.26
锡	$Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn$	-0.14
铅	$Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$	-0.13
氢	$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$	-0.00
铜	$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	0.34
汞	$Hg_2^{2+} + 2e \rightarrow 2Hg$	0.80
银	$Ag^+ + e \rightarrow Ag$	0.80
金	$Au^{3+} + 3e \rightarrow Au$	1.50

[0070] 因此,如将显而易见的,当该金属基材包含前面所列材料之一时,例如冷轧钢,热轧钢,用锌金属,锌化合物或者锌合金涂覆的钢,热浸镀锌钢,镀锌钢(galvanealed steel),锌合金电镀的钢,铝合金,镀铝钢,铝合金镀钢,镁和镁合金时,用于在其上沉积的合适的正电性金属包括例如镍,铜,银和金,以及其混合物。

[0071] 根据本发明,当正电性金属包含铜时,可溶性和不溶性化合物都可以充当在该转化组合物中的铜离子源。例如转化组合物中的铜离子供给源可以是水溶性铜化合物。这样的化合物具体的例子包括但不限于氰化铜,亚铜氰化钾,硫酸铜,硝酸铜,焦磷酸铜,硫氰酸铜,亚乙基二胺四乙酸二钠铜四水合物,溴化铜,氧化铜,氢氧化铜,氯化铜,氟化铜,葡萄糖酸铜,柠檬酸铜,月桂酰肌氨酸铜,甲酸铜,乙酸铜,丙酸铜,丁酸铜,乳酸铜,草酸铜,植酸铜,酒石酸铜,苹果酸铜,琥珀酸铜,丙二酸铜,马来酸铜,苯甲酸铜,水杨酸铜,天冬氨酸铜,谷氨酸铜,富马酸铜,甘油磷酸铜,叶绿酸铜钠,氟硅酸铜,氟硼酸铜和碘酸铜,以及同系列的甲酸到癸酸的羧酸的铜盐,草酸到辛二酸系列的多元酸的铜盐,和羟基羧酸(包括乙醇酸,乳酸,酒石酸,苹果酸和柠檬酸)的铜盐。

[0072] 当从这样的水溶性铜化合物提供的铜离子作为硫酸铜、氧化铜等杂质形式而沉淀时,令人期望的是可以加入络合剂,其抑制了铜离子的沉淀,因此将它们作为铜络合物稳定在组合物中。

[0073] 根据本发明,铜化合物可以加入作为铜络合物盐例如 $K_3Cu(CN)_4$ 或者Cu-EDTA而加入,其可以以它本身稳定存在于转化组合物中,但是它也可能形成铜络合物,其可以通过将络合剂与以其本身难溶的化合物相组合而稳定存在于该转化组合物中。其例子包括通过CuCN和KCN的组合或者CuSCN和KSCN或者KCN的组合而形成的氰化铜络合物,和通过CuSO₄和

EDTA·2Na的组合而形成的Cu-EDTA络合物。

[0074] 关于络合剂,可以使用能够与铜离子形成络合物的化合物;其例子包括无机化合物例如氰化物化合物和硫氰酸盐化合物,和多羧酸,并且其具体例子包括亚乙基二胺四乙酸,亚乙基二胺四乙酸的盐例如亚乙基二胺四乙酸二氢二钠二水合物,氨基羧酸例如氮川三乙酸和亚氨基二乙酸,羟基羧酸例如柠檬酸和酒石酸,琥珀酸,草酸,亚乙基二胺四亚甲基膦酸和氨基乙酸,和有机膦酸酯例如1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸(作为Dequest 2010市售自Italmatch Chemicals)。

[0075] 根据本发明,该正电性金属离子在该转化组合物中的存在量可以是至少2ppm(作为金属离子计算),基于该转化组合物的总重量,例如至少4ppm,例如至少6ppm,例如至少8ppm,例如至少10ppm。根据本发明,该正电性金属离子在该转化组合物中的存在量可以不大于100ppm(作为金属离子计算),基于该转化组合物的总重量,例如不大于80ppm,例如不大于60ppm,例如不大于40ppm,例如不大于20ppm。根据本发明,该正电性金属离子在该转化组合物中的存在量可以是2ppm-100ppm(作为金属离子计算),基于该转化组合物的总重量,例如4ppm-80ppm,例如6ppm-60ppm,例如8ppm-40ppm,例如10ppm-20ppm。该正电性金属离子在该转化组合物中的量可以处于所述值之间,包括所述的值。

[0076] 根据本发明,氟化物源可以存在于该转化组合物中。如本文使用的,该转化组合物中所公开或者所报告的氟化物的量被称作“游离氟化物”,其是以份/百万份氟化物测量的。游离氟化物是上面定义的,其能够通过氟化物选择性ISE测量。除了游离氟化物之外,转化还可以包含“键合的氟化物”,其是上述的。键合的和游离氟化物的浓度之和等于总氟化物,其可以如上所述来测定。该转化组合物中的总氟化物可以通过氢氟酸,以及碱金属和氟化铵或者氟化氢来提供。此外,该转化组合物中的总氟化物可以来源于该转化组合物中存在的第IVB族金属,包括例如六氟锆酸或者六氟钛酸。其他络合氟化物例如 H_2SiF_6 或者 HBF_4 可以加入该转化组合物来提供总氟化物。本领域技术人员将理解转化浴中游离氟化物的存在会影响基材的转化沉积和蚀刻,因此测量这种浴参数是关键。游离氟化物的水平将取决于pH和螯合剂向该转化浴的添加,并且指示了氟化物与该转化浴中存在的金属离子/质子相连的程度。例如相同总氟化物水平的转化组合物可以具有不同的游离氟化物水平,其将受转化溶液pH和所存在的螯合剂的影响。

[0077] 根据本发明,该转化组合物的总氟化物存在量可以是至少25ppm,基于该转化组合物的总重量,例如至少100ppm氟化物,例如至少200ppm氟化物。根据本发明,该转化组合物的总氟化物的存在量可以不大于5000ppm,基于该转化组合物的总重量,例如不大于2000ppm氟化物,例如不大于1000ppm氟化物。根据本发明,该转化组合物的总氟化物的存在量可以是10ppm氟化物-5000ppm氟化物,基于该转化组合物的总重量,例如100ppm氟化物-2000ppm,例如不大于200ppm氟化物-1000ppm氟化物。

[0078] 根据本发明,该转化组合物的游离氟化物的存在量可以是至少15ppm,基于该转化组合物的总重量,例如至少50ppm游离氟化物,例如至少100ppm游离氟化物,例如至少200ppm游离氟化物。根据本发明,该转化组合物的游离氟化物存在量可以不大于2500ppm,基于该转化组合物的总重量,例如不大于1000ppm游离氟化物,例如不大于500ppm游离氟化物,例如不大于250ppm游离氟化物。根据本发明,该转化组合物的游离氟化物存在量可以是15ppm游离氟化物-2500ppm游离氟化物,基于该转化组合物的总重量,例如50ppm氟化物-

1000ppm,例如不大于200ppm游离氟化物-500ppm游离氟化物,例如不大于100ppm游离氟化物-250ppm游离氟化物。

[0079] 根据本发明,该转化组合物还可以包含锂离子。根据本发明,该转化组合物可以进一步包含阴离子,其会适于与锂离子形成盐。合适的锂盐的非限定性例子包括硝酸锂,硫酸锂,氟化锂,氯化锂,氢氧化锂,碳酸锂,碘化锂及其组合。

[0080] 根据本发明,锂离子在该转化组合物中的存在量可以是至少2ppm(作为锂离子),基于该转化组合物的总重量,例如至少5ppm,例如至少25ppm,例如至少75ppm,和在一些情况中存在量可以不大于500ppm,基于该转化组合物的总重量,例如不大于250ppm,例如不大于125ppm,例如不大于100ppm。根据本发明,该锂离子在该转化组合物中的存在量可以是2ppm-500ppm(作为锂离子),基于该转化组合物的总重量,例如5ppm-250ppm,例如25ppm-125ppm,例如75ppm-100ppm。锂离子在该转化组合物中的量可以处于所述值之间,包括所述的值。

[0081] 根据本发明,该转化组合物还可以包含钼阳离子。根据本发明,该转化组合物可以进一步包含阴离子,其会适于与钼阳离子形成盐。合适的钼盐的非限定性例子包括钼酸钠,钼酸钙,钼酸钾,钼酸铵,氯化钼,乙酸钼,氨基磺酸钼,甲酸钼,乳酸钼及其组合。

[0082] 根据本发明,钼阳离子在该转化组合物中的存在量可以是至少5ppm(作为钼阳离子),基于该转化组合物的总重量,例如至少25ppm,例如100ppm,和在一些情况中在该转化组合物中的存在量可以不大于500ppm,基于该转化组合物的总重量,例如不大于250ppm,例如不大于150ppm。根据本发明,钼在该转化组合物中的存在量可以是5ppm-500ppm(作为钼阳离子),基于该转化组合物的总重量,例如25ppm-250ppm,例如100ppm-150ppm。钼在该转化组合物中的量可以处于所述值之间,包括所述的值。

[0083] 根据本发明,该转化组合物可以进一步包含阴离子,其会适于与该转化组合物金属阳离子形成盐,例如卤离子,硝酸根,硫酸根,磷酸根,硅酸根(正硅酸根和偏硅酸根),碳酸根,氢氧根等。根据本发明,该转化组合物金属盐在该转化组合物中的存在量可以是至少50ppm(作为金属盐计算),基于该转化组合物的总重量,例如至少1000ppm,和在一些情况中存在量可以不大于30000ppm,例如不大于2000ppm。根据本发明,该转化组合物金属盐的存在量可以是50ppm-30000ppm,例如1000ppm-2000ppm(作为金属盐计算),基于该转化组合物的总重量。

[0084] 根据本发明,卤素在该转化组合物中的存在量(如果有的话)可以是至少5ppm(作为阴离子计算),基于该转化组合物的总重量,例如至少50ppm,例如至少150ppm,例如至少500ppm,和存在量可以不大于25000ppm(作为阴离子计算),基于该转化组合物的总重量,例如不大于18500ppm,例如不大于4000ppm,例如不大于2000ppm。根据本发明,卤素在该转化组合物中的存在量(如果有的话)可以是5ppm-25000ppm(作为阴离子计算),基于该转化组合物的总重量,例如50ppm-18500ppm,例如150ppm-4000,例如500ppm-2000ppm。

[0085] 根据本发明,硝酸根在该转化组合物中的存在量(如果有的话)可以是至少2ppm(作为阴离子计算),基于该转化组合物的总重量,例如至少50ppm,例如至少250ppm,和存在量可以不大于10000ppm(作为阴离子计算),基于该转化组合物的总重量,例如不大于5000ppm,例如不大于2500ppm。根据本发明,卤素在该转化组合物中的存在量(如果有的话)可以是2ppm-10000ppm(作为阴离子计算),基于该转化组合物的总重量,例如50ppm-

5000ppm,例如250ppm-2500ppm。

[0086] 根据本发明,该转化组合物可以在一些情况中包含氧化剂。氧化剂的非限定性例子包括过氧化物,过硫酸盐,高氯酸盐,次氯酸盐,硝酸,喷射氧气,溴酸盐,过氧化苯甲酸盐,臭氧或者其组合。

[0087] 根据本发明,氧化剂的存在量(如果有的话)可以是至少100ppm,例如至少500ppm,基于该转化组合物的总重量,和在一些情况中存在量可以不大于13000ppm,例如不大于3000ppm,基于该转化组合物的总重量。在一些情况中,氧化剂在该转化组合物中的存在量(如果有的话)可以是100ppm-13000ppm,例如500ppm-3000ppm,基于该转化组合物的总重量。

[0088] 根据本发明,该转化组合物可以排除铬或者含铬化合物。如本文使用的,术语“含铬化合物”指的是包括六价铬的材料。这样的材料的非限定性例子包括铬酸,三氧化铬,铬酸酐,重铬酸盐例如重铬酸铵,重铬酸钠,重铬酸钾,和重铬酸钙、重铬酸钡、重铬酸镁、重铬酸锌、重铬酸镉和重铬酸锶。当转化组合物和/或分别由其形成的涂料或者层基本上没有、本质上没有或者完全没有铬时,这包括任何形式的铬,例如但不限于上面所列的含六价铬的化合物。

[0089] 因此,任选地,根据本发明,本发明的转化组合物和/或分别由其沉积的涂层或者层可以基本上没有,可以本质上没有和/或可以完全没有前段所列的任何元素或者化合物中的一种或多种。转化组合物和/或分别由其形成的涂料或者层(其基本上没有铬或者其衍生物)表示铬或者其衍生物并非有意加入,而是可以痕量存在,例如由于来自于环境的杂质或者不可避免的污染。换言之,所述材料的量这样小,以至于它不影响该转化组合物的性能;在铬的情况中,这可进一步包括所述元素或者其化合物在该转化组合物和/或分别由其形成的涂料或者层中不以引起环境负担的这样的水平存在。术语“基本上没有”表示该转化组合物和/或分别由其形成的涂料或者层包含小于10ppm的前段所列的任何或者全部元素或者化合物,分别基于该组合物或者层的总重量,如果存在的话。术语“本质上没有”表示该转化组合物和/或分别由其形成的涂料或者层包含小于1ppm的前段所列的任何或者全部元素或者化合物,如果存在的话。术语“完全没有”表示该转化组合物和/或分别由其形成的涂料或者层包含小于1ppb的前段所列的任何或者全部元素或者化合物,如果存在的话。

[0090] 根据本发明,该转化组合物在一些情况中可以排除磷酸根离子或者含磷酸根的化合物和/或形成淤浆,例如磷酸铝,磷酸铁和/或磷酸锌,其是在使用基于磷酸锌的处理剂的情况中形成的。如本文使用的,“含磷酸根的化合物”包括含有元素磷的化合物例如正磷酸盐,焦磷酸盐,偏磷酸盐,三聚磷酸盐,有机膦酸盐等,并且可以包括但不限于单价,二价或者三价阳离子例如:钠,钾,钙,锌,镍,锰,铝和/或铁。当组合物和/或包含其的层或者涂料基本上没有,本质上没有或者完全没有磷酸盐时,这包括任何形式的磷酸根离子或者含有磷酸根的化合物。

[0091] 因此根据本发明,转化组合物和/或由其沉积的层可以基本上没有或者在一些情况中可以本质上没有,或者在一些情况中可以完全没有一种或多种前段所列的任何离子或者化合物。基本上没有磷酸盐的转化组合物和/或由其沉积的层表示磷酸根离子或者含有磷酸根的化合物并非有意加入,而是可以痕量存在,例如由于来自于环境的杂质或者不可避免的污染。换言之,所述材料的量这样小,以至于它不影响该组合物的性能;这可进一步

包括磷酸盐在该转化组合物和/或由其沉积的层中不以它们引起了环境负担的这样的水平存在。术语“基本上没有”表示该转化组合物和/或由其沉积的层包含小于5ppm的前段所列的任何或者全部磷酸根阴离子或者化合物,分别基于该组合物或者层的总重量,如果存在的话。术语“本质上没有”表示该转化组合物和/或包含其的层包含小于1ppm的前段所列的任何或者全部磷酸根阴离子或者化合物。术语“完全没有”表示该转化组合物和/或包含其的层包含小于1ppb的前段所列的任何或者全部磷酸根阴离子或者化合物,如果存在的话。

[0092] 根据本发明,该转化组合物的pH可以是1.0-4.5,例如3-4,和可以根据需要使用例如任何酸和/或碱来调节。根据本发明,该转化组合物的pH可以通过包括酸性材料来保持,其包括水溶性和/或水可分散的酸例如硝酸,硫酸和/或磷酸。根据本发明,该组合物的pH可以通过包括碱性材料来保持,包括水溶性和/或水可分散的碱,例如氢氧化钠,碳酸钠,氢氧化钾,氢氧化铵,氨,和/或胺例如三乙胺,甲乙胺或者其混合物。

[0093] 该转化组合物可以包含含水介质和可以任选地包含其他材料例如非离子表面活性剂和转化组合物领域常用的辅助剂。在该含水介质中可以存在水可分散的有机溶剂,例如具有至多大约8个碳原子的醇例如甲醇,异丙醇等;或者二醇醚例如乙二醇,二甘醇或者丙二醇的单烷基醚等。当存在时,水可分散的有机溶剂典型的用量至多大约10体积%,基于含水介质的总体积。

[0094] 其他任选的材料包括表面活性剂,其充当了消泡剂或者基材润湿剂。可以使用阴离子,阳离子,两性或/或非离子表面活性剂。消泡表面活性剂可以任选地以至多1重量%,例如至多0.1%重量的水平存在,和润湿剂典型地以至多2%,例如至多0.5%重量的水平存在,基于该转化组合物的总重量。

[0095] 任选地,根据本发明,该转化组合物和/或由其沉积或者形成的膜可以进一步包含至少10ppm量的硅,基于该转化组合物的总重量,例如至少20ppm,例如至少50ppm。根据本发明,该转化组合物和/或由其沉积或者形成的膜可以包含小于500ppm量的硅,基于该转化组合物的总重量,例如小于250ppm,例如小于100ppm。根据本发明,该转化组合物和/或由其沉积或者形成的膜可以包含10ppm-500ppm量的硅,基于该转化组合物的总重量,例如20ppm-250ppm,例如50ppm-100ppm。可选择地,本发明的转化组合物和/或由其沉积或者形成的膜可以基本上没有,或者在一些情况中完全没有硅。

[0096] 该转化组合物可以包含载体,经常是含水介质,以使得该组合物处于镧系元素和/或第IIIB族金属在该载体中的溶液或者分散体的形式。在这些实施方案中,该溶液或者分散体可以与基材通过任何多种已知的技术进行接触,例如浸渍或者浸没,喷涂,间歇喷涂,浸渍随后喷涂,喷涂随后浸渍,刷涂或者辊涂。根据本发明,该溶液或者分散体当施涂到金属基材时可以处于40°F-160°F,例如60°F-110°F,例如70°F-90°F的温度。例如该转化方法可以在环境温度或者室温进行。接触时间经常是30秒-15分钟,例如4分钟-10分钟。

[0097] 根据本发明,在与该转化组合物接触之后,该基材任选地可以在室温空气干燥或者可以用热空气干燥,例如使用气刀,通过基材短暂暴露于高温来闪蒸掉水,例如在15°C-100°C,例如20°C-90°C的烘箱中干燥该基材,或者在加热器组件中使用例如红外加热,例如在70°C进行10分钟,或者将基材送过刮板辊之间。根据本发明,在与该转化组合物接触后,该基材任选地可以用自来水,去离子水和/或冲洗剂的水溶液冲洗来除去任何残留物,和然后任选地可以干燥,例如空气干燥或者热空气干燥,如前句所述。

[0098] 根据本发明,在该基材表面上由所述转化组合物所形成的膜中的镧系元素,第IIIB族金属和/或第IVB族金属的水平比其上不具有所述膜的基材表面大了至少100个数,其是通过X射线荧光测量的(使用X-Met7500,Oxford Instruments测量;对于镧系元素、第IIIB族金属和第IVB族金属,除了锆之外:运行参数60秒逐时分析(timed assay),15Kv,45 μ A,滤波器3,T(p)=1.5 μ s;对于锆:运行参数60秒逐时分析,40Kv,10 μ A,滤波器4,T(p)=1.5 μ s)。

[0099] 根据本发明,在根据ASTM B117运行的中性盐雾室中暴露3天后,与具有由该转化组合物形成的膜或者由该密封组合物形成的层,但是不具有所述膜和密封层(seal)二者的基材相比,与该转化组合物接触和具有由所述密封组合物形成的层的基材的基材表面上的麻点数下降了至少50%。

[0100] 根据本发明,在根据ASTM B117运行的中性盐雾室中暴露3天后,与具有由该转化组合物形成的膜或者由该密封组合物形成的层,但是不具有所述膜和密封层二者的基材相比,具有由所述转化组合物形成的膜和具有由所述密封组合物形成的层的基材的基材表面上的麻点数下降了至少50%。

[0101] 根据本发明,本文公开的是一种基材,其包含或者在一些情况中本质上组成为,或者在一些情况中组成为厚度25nm-250nm的层,其由密封组合物形成,该组合物包含或者在一些情况中本质上组成为或者在一些情况中组成为锂源。根据本发明,该基材可以包含铝合金,其包含1重量%-10重量%的铜。

[0102] 根据本发明,本文公开的是一种基材,其包含或者在一些情况中本质上组成为,或者在一些情况中组成为:由转化组合物形成的膜,该组合物包含或者在一些情况中本质上组成为或者在一些情况中组成为镧系元素,第IIIB族金属,第IVB族金属或者其组合,其中该膜中镧系元素,第IIIB族金属和/或第IVB族金属的水平比其上不具有所述膜的基材表面大了至少100个数,其是通过X射线荧光测量的(使用X-Met 7500,Oxford Instruments测量;对于镧系元素、第IIIB族金属和第IVB族金属,除了锆之外:运行参数60秒逐时分析,15Kv,45 μ A,滤波器3,T(p)=1.5 μ s;对于锆:运行参数60秒逐时分析,40Kv,10 μ A,滤波器4,T(p)=1.5 μ s);和由密封组合物形成的层,该组合物包含或者在一些情况中本质上组成为或者在一些情况中组成为锂源。

[0103] 根据本发明,本文公开的是一种处理基材的方法,其包括或者在一些情况中本质上组成为,或者在一些情况中组成为将该基材表面的至少一部分与密封组合物接触,该组合物包含或者在一些情况中本质上组成为,或者在一些情况中组成为锂源。根据本发明,该基材可以包含铝合金,其包含1重量%-10重量%量的铜。

[0104] 根据本发明,本文公开的是一种处理基材的方法,其包括或者在一些情况中本质上组成为,或者在一些情况中组成为(a)将该基材表面的至少一部分与转化组合物接触,该组合物包含或者在一些情况中本质上组成为,或者在一些情况中组成为镧系元素,第IIIB族金属,第IVB族金属或者其组合;和(b)将接触所述转化组合物的该基材表面的至少一部分与密封组合物接触,该密封组合物包含或者在一些情况中本质上组成为,或者在一些情况中组成为锂源。

[0105] 已经令人惊讶地发现在根据ASTM B117运行的中性盐雾室中暴露3天后,与接触该转化组合物和密封组合物(其不包括第VB族盐或者第VIB族盐)的基材表面相比,基材表面

与含镧系元素的转化组合物和含锂的密封组合物(其包括第VB族盐或者第VIB族盐)的组合接触进一步降低了该基材表面上的麻点水平。这些结果是出人意料的。

[0106] 还已经令人惊讶地发现在根据ASTM B117运行的中性盐雾室中暴露7天后,与具有该转化组合物膜或者密封组合物层,但是不具有二者的基材表面相比,由含镧系元素的转化组合物形成的膜和由含锂的密封组合物形成的层的组合导致了基材表面上麻点数下降了至少50%。这些结果是出人意料的。

[0107] 显著地,在砂磨的基材上,当这样的砂磨的基材根据本发明的体系和方法处理时,腐蚀性能明显改进。

[0108] 根据本发明,在该基材与所述密封组合物接触后,包含成膜树脂的涂料组合物可以沉积在该基材的已经与所述密封组合物接触的至少一部分的表面上。任何合适的技术可以用于将这样的涂料组合物沉积在基材上,包括例如刷涂,浸渍,流涂,喷涂等。但是在一些情况中,如下面更详细描述,涂料组合物这样的沉积可以包括电泳涂布步骤,其中可电沉积组合物是通过电沉积来沉积到金属基材上。在某些其他情况中,如下面更详细描述,涂料组合物这样的沉积包含粉末涂覆步骤。在仍然的其他情况中,该涂料组合物可以是液体涂料组合物。

[0109] 根据本发明,该涂料组合物可以包含热固性成膜树脂或者热塑性成膜树脂。如本文使用的,术语“成膜树脂”指的是这样的树脂,其可以在除去该组合物中所存在的任何稀释剂或者载体时或者在环境温度或者高温固化时,来在基材的至少水平表面上形成自支持连续膜。可以使用的常规的成膜树脂包括但不限于通常用于汽车OEM涂料组合物,汽车整饰涂料组合物,工业涂料组合物,建筑涂料组合物,卷材涂料组合物和航空航天涂料组合物等中的那些。如本文使用的,术语“热固性”指的是这样的树脂,其在固化或者交联时不可逆的“固化(set)”,其中该聚合物组分的聚合物链是通过共价键结合在一起的。这种性能通常与该组合物成分的交联反应相关,该交联反应经常是例如通过加热或者辐射来引起的。固化或者交联反应也可以在环境条件下进行。一旦固化或者交联,则热固性树脂在施加热时将不熔融和不溶于溶剂。如本文使用的,术语“热塑性”指的是这样的树脂,其包含聚合物组分,该聚合物组分不是通过共价键结合的,并且由此可以经历加热时液体流动,并且可溶于溶剂。

[0110] 如上所示,根据本发明,包含水可分散的,含离子盐基团的成膜树脂的可电沉积涂料组合物,其可以通过电泳涂布步骤来沉积到基材上,其中该可电沉积涂料组合物是通过电沉积来沉积到金属基材上。

[0111] 该含离子盐基团的成膜聚合物可以包含含有阳离子盐基团的成膜聚合物,其用于阳离子可电沉积涂料组合物。如本文使用的,术语“含阳离子的成膜聚合物”指的是这样的聚合物,其包括至少部分地中和的阳离子基团,例如铈基团和铵基团,其赋予正电荷。该含阳离子盐基团的成膜聚合物可以包含活性氢官能团,其包括例如羟基,伯或者仲胺基团,和硫醇基团。含阳离子盐基团的成膜聚合物(其包含活性氢官能团)可以称作含活性氢的,含阳离子盐基团的成膜聚合物。适于用作含阳离子盐基团的成膜聚合物的聚合物的例子包括但不限于醇酸树脂聚合物,丙烯酸类物质,聚环氧化物,聚酰胺,聚氨酯,聚脲,聚醚和聚酯等。

[0112] 该含阳离子盐基团的成膜聚合物在阳离子可电沉积涂料组合物中的存在量可以

是40%-90%重量,例如50%-80%重量,例如60%-75%重量,基于该可电沉积涂料组合物的树脂固体的总重量。如本文使用的,“树脂固体”包括含离子盐基团的成膜聚合物,固化剂,和存在于该可电沉积涂料组合物中的任何另外的水可分散的非着色的组分(一种或多种)。

[0113] 可选择地,该含离子盐基团的成膜聚合物可以包含含阴离子盐基团的成膜聚合物来用于阴离子可电沉积涂料组合物。如本文使用的,术语“含阴离子盐基团的成膜聚合物”指的是这样的阴离子聚合物,其包含至少部分地中和的阴离子官能团,例如羧酸和磷酸基团,其赋予负电荷。该含阴离子盐基团的成膜聚合物可以包含活性氢官能团。包含活性氢官能团的含阴离子盐基团的成膜聚合物可以称作含活性氢的,含阴离子盐基团的成膜聚合物。

[0114] 该含阴离子盐基团的成膜聚合物可以包含碱增溶的,含羧酸基团的成膜聚合物例如干性油或者半干性脂肪酸酯与二羧酸或者酸酐的反应产物或者加合物;和脂肪酸酯,不饱和酸或者酸酐和任何另外的不饱和改性材料的反应产物,其进一步与多元醇反应。还合适的是不饱和羧酸的羟烷基酯,不饱和羧酸和至少一种其他烯属不饱和单体的至少部分地中和的互聚物。仍然的另一合适的阴离子可电沉积树脂包含醇酸树脂-氨基塑料载体(vehicle),即,含有醇酸树脂树脂和胺-醛树脂的载体。另一合适的阴离子可电沉积树脂组合物包含树脂多元醇的混合酯。还可以使用其他酸官能聚合物例如磷化的聚环氧化物或者磷化的丙烯酸类聚合物。示例性磷化的聚环氧化物公开在美国专利申请公开No.2009-0045071的[0004]-[0015]和美国专利申请系列No.13/232093的[0014]-[0040],其引用部分在此通过引用并入。

[0115] 该含阴离子盐基团的成膜聚合物在该阴离子可电沉积涂料组合物中的存在量可以是50%-90%,例如55%-80%,例如60%-75%,基于该可电沉积涂料组合物中树脂固体的总重量。

[0116] 该可电沉积涂料组合物可以进一步包含固化剂。该固化剂可以与该含离子盐基团的成膜聚合物的反应性基团例如活性氢基团反应,来完成涂料组合物的固化以形成涂层。合适的固化剂的非限定性例子是至少部分地封闭的多异氰酸酯,氨基塑料树脂和酚醛塑料树脂,例如酚醛缩合物,包括其烯丙基醚衍生物。

[0117] 该固化剂在阳离子可电沉积涂料组合物中的存在量可以是10%-60%重量,例如20%-50%重量,例如25%-40%重量,基于该可电沉积涂料组合物的树脂固体的总重量。可选择地,该固化剂在阴离子可电沉积涂料组合物中的存在量可以是10%-50%重量,例如20%-45%重量,例如25%-40%重量,基于该可电沉积涂料组合物的树脂固体的总重量。

[0118] 该可电沉积涂料组合物可以进一步包含其他任选的成分,例如颜料组合物和如果期望,不同的添加剂例如填料,增塑剂,抗氧化剂,生物杀灭剂,UV光吸收剂和稳定剂,受阻胺光稳定剂,消泡剂,杀真菌剂,分散助剂,流动控制剂,表面活性剂,润湿剂或者其组合。

[0119] 该可电沉积涂料组合物可以包含水和/或一种或多种有机溶剂。水可以例如存在量是40%-90%重量,例如50%-75%重量,基于该可电沉积涂料组合物的总重量。如果使用,该有机溶剂典型的存在量可以小于10重量%,例如小于5重量%,基于该可电沉积涂料组合物的总重量。该可电沉积涂料组合物可以具体以含水分散体形式提供。该可电沉积涂料组合物的总固体含量可以是1%-50%重量,例如5%-40%重量,例如5%-20%重量,基于

该可电沉积涂料组合物的总重量。如本文使用的，“总固体”指的是该可电沉积涂料组合物的非挥发性内容物，即，这样的材料，其在加热到110°C持续15分钟时不挥发。

[0120] 该阳离子可电沉积涂料组合物可以如下来沉积到导电基材上：将组合物与导电阴极和导电阳极接触来放置，并且要涂覆的表面是阴极。可选择地，该阴离子可电沉积涂料组合物可以如下来沉积到导电基材上：将该组合物与导电阴极和导电阳极接触放置，并且要涂覆的表面是阳极。当在电极之间施加(impress)足够的电压时，该可电沉积涂料组合物的粘附膜以基本上连续的方式分别沉积在阴极或者阳极上。所施加的电压可以是变化的，和可以例如低到1伏到高达几千伏例如50-500伏。电流密度通常是1.0安培-15安培/平方英尺(10.8-161.5安培/平方米)和倾向于在电沉积方法过程中快速下降，这表明形成了连续自绝缘膜。

[0121] 一旦该阳离子或者阴离子可电沉积涂料组合物电沉积到至少一部分的导电基材上，则所涂覆的基材可以加热到一定温度和持续一段时间，其足以固化基材上的电沉积涂层。对于阳离子电沉积，所涂覆的基材可以加热到250°F-450°F(121.1°C-232.2°C)，例如275°F-400°F(135°C-204.4°C)，例如300°F-360°F(149°C-180°C)的温度。对于阴离子电沉积，所涂覆的基材可以加热到200°F-450°F(93°C-232.2°C)，例如275°F-400°F(135°C-204.4°C)，例如300°F-360°F(149°C-180°C)，例如200°F-210.2°F(93°C-99°C)的温度。固化时间会取决于固化温度以及其他变量，例如电沉积涂层的膜厚，组合物中存在的催化剂的水平 and 类型等。例如固化时间可以是10分钟-60分钟，例如20-40分钟。所得的固化的电沉积涂层的厚度可以是2-50微米。

[0122] 可选择地，如上所述，根据本发明，在基材与该密封组合物接触后，粉末涂料组合物可以然后沉积到基材的至少一部分的表面上。如本文使用的，“粉末涂料组合物”指的是这样的涂料组合物，其完全没有水和/或溶剂。因此，本文公开的粉末涂料组合物与本领域已知的水性和/或溶剂性涂料组合物不是同义的。

[0123] 根据本发明，该粉末涂料组合物可以包含(a)具有反应性官能团的成膜聚合物；和(b)与所述官能团有反应性的固化剂。可以用于本发明的粉末涂料组合物的例子包括聚酯基ENVIROCRON系列粉末涂料组合物(市售自PPG Industries, Inc.)或者环氧-聚酯混合式(hybrid)粉末涂料组合物。可以用于本发明的粉末涂料组合物的可选择的例子包括低温固化热固性粉末涂料组合物，其包含(a)至少一种叔氨基脲化合物，至少一种叔氨基甲酸酯化合物或者其混合物，和(b)至少一种成膜含环氧的树脂和/或至少一种含硅氧烷的树脂(例如描述在美国专利No.7470752中的那些，其归属于PPG Industries, Inc.和在此通过引用并入)；可固化的粉末涂料组合物通常包含(a)至少一种叔氨基脲化合物，至少一种叔氨基甲酸酯化合物或者其混合物，和(b)至少一种成膜含环氧的树脂和/或至少一种含硅氧烷的树脂(例如描述在美国专利No.7432333中的那些，归属于PPG Industries, Inc.和在此通过引用并入)；和包含具有 T_g 是至少30°C的含反应性基团的聚合物的固体微粒混合物(例如描述在美国专利No.6797387中的那些，归属于PPG Industries, Inc.和在此通过引用并入)。

[0124] 在粉末涂料组合物沉积之后，涂层经常加热来固化所沉积的组合物。该加热或者固化操作经常在150°C-200°C，例如170°C-190°C的温度进行10-20分钟的时间。根据本发明，所得的膜的厚度是50微米-125微米。

[0125] 如上所述,根据本发明,该涂料组合物可以是液体涂料组合物。如本文使用的,“液体涂料组合物”指的是涂料组合物,其包含一部分的水和/或溶剂。因此,本文公开的液体涂料组合物是与本领域已知的水性和/或溶剂性涂料组合物同义的。

[0126] 根据本发明,该液体涂料组合物可以包含例如 (a) 具有反应性官能团的成膜聚合物;和 (b) 与该官能团有反应性的固化剂。在其他例子中,该液体涂料可以包含成膜聚合物,其可以与空气中的氧气反应或者随着水和/或溶剂的蒸发而聚结成膜。这些成膜机理可能需要或者通过施加热或者一些类型的辐射(例如紫外或者红外)来加速。可以用于本发明的液体涂料组合物的例子包括 **SPECTRACRON®** 系列的溶剂基涂料组合物, **AQUACRON®** 系列的水基涂料组合物和 **RAYCRON®** 系列的UV固化涂料(全部市售自PPG Industries, Inc.)。

[0127] 可以用于本发明的液体涂料组合物中的合适的成膜聚合物可以包含(聚)酯,醇酸树脂,(聚)氨酯,异氰尿酸酯,(聚)脲,(聚)环氧,酸酐,丙烯酸类物质,(聚)醚,(聚)硫化物,(聚)胺,(聚)酰胺,(聚)氯乙烯,(聚)烯烃,(聚)偏氟乙烯,(聚)硅氧烷或者其组合。

[0128] 根据本发明,已经与所述密封组合物接触的基材也可以与底漆组合物和/或面漆组合物接触。该底漆涂料可以是例如铬酸盐基底漆和高性能面漆。根据本发明,该底漆涂料可以是常规的铬酸盐基底漆涂料,例如获自PPG Industries, Inc.的那些(产品代码44GN072),或者无铬底漆例如获自PPG的那些(DESOPRIME CA 7502, DESOPRIME CA 7521, Deft02GN083, Deft02GN084)。可选择地,该底漆涂料可以是无铬酸盐的底漆涂料,例如描述在美国专利申请系列No.10/758973,标题为“CORROSION RESISTANT COATINGS CONTAINING CARBON”和美国专利申请系列No.10/758972和10/758972,二者标题为“CORROSION RESISTANT COATINGS”中的涂料组合物,其全部在此通过引用并入,和本发明还可以使用本领域已知的其他无铬底漆,并且其可以通过MIL-PRF-85582N类或者MIL-PRF-23377N类的军用要求。

[0129] 如上所述,本发明的基材还可以包含面漆。如本文使用的,术语“面漆”指的是一种或多种粘合剂(其可以是有机或者无机基聚合物或者聚合物的共混物),典型的至少一种颜料的混合物,可以任选地包含至少一种溶剂或者溶剂混合物,和可以任选地包含至少一种固化剂。面漆典型地是单层或者多层涂层体系的涂层,它的外表面暴露于大气或者环境,并且它的内表面与另一涂层或者聚合物基材接触。合适的面漆的例子包括符合MIL-PRF-85285D的那些,例如获自PPG的那些(Def t 03W127A和Def t 03GY292)。根据本发明,该面漆可以是高性能面漆,例如获自PPG的那些(**Defthane®**ELT.TM.99GY001和99W009)。但是,其他面漆和高性能面漆也可以用于本发明,如参考本公开内容的本领域技术人员将理解的那样。

[0130] 根据本发明,该金属基材还可以包含自打底(self-priming)面漆,或者增强的自打底面漆。术语“自打底面漆”也称作“直接至基材”或者“直接至金属”涂料,其指的是一种或多种粘合剂(其可以是有机或者无机基聚合物或者聚合物的共混物),典型的至少一种颜料的混合物,可以任选地包含至少一种溶剂或者溶剂混合物,和可以任选地包含至少一种固化剂。术语“增强的自打底面漆”也称作“增强的直接至基材涂料”,其指的是官能化的氟化粘合剂例如氟乙烯-烷基乙烯基醚整体或者部分地与其他一种或多种粘合剂(其可以是

有机或者无机基聚合物或者聚合物共混物),典型的至少一种颜料的共混物,可以任选地包含至少一种溶剂或者溶剂混合物,和可以任选地包含至少一种固化剂。自打底面漆的例子包括符合TT-P-2756A的那些。自打底面漆的例子包括获自PPG的那些(03W169和03GY369),和增强的自打底面漆的例子包括**Defthane®**ELT™/ESPT和产品代码97GY121,获自PPG。但是,其他自打底面漆和增强的自打底面漆可以用于根据本发明的涂料体系,如本领域技术人员参考本公开内容所理解的那样。

[0131] 根据本发明,自打底面漆和增强的自打底面漆可以直接施涂到密封的基材上。该自打底面漆和增强的自打底面漆可以任选地施涂到有机或者无机聚合物涂层例如底漆或者漆膜上。该自打底面漆层和增强的自打底面漆典型地是单层或者多层涂层体系中的涂层,其中该涂层的外表面暴露于大气或者环境,和该涂层的内表面典型地与基材或者任选的聚合物涂层或者底漆接触。

[0132] 根据本发明,所述面漆,自打底面漆和增强的自打底面漆可以以湿或者“未充分固化的”条件施涂到密封的基材上,其随着时间的推移干燥或者固化,即,溶剂蒸发和/或存在化学反应。该涂层可以自然地或者通过加速手段例如紫外光固化体系干燥或者固化,来形成膜或者“固化的”漆。所述涂层也可以以半或者完全固化态来施用,例如粘结剂。

[0133] 另外,着色剂和如果期望的不同的添加剂例如表面活性剂,润湿剂或者催化剂可以包括在该涂料组合物(可电沉积,粉末或者液体涂料组合物)中。如本文使用的,术语“着色剂”表示任何这样的物质,其为组合物赋予颜色和/或其他不透明性和/或其他视觉效果。着色剂的例子包括颜料,染料和调色剂,例如用于油漆工业和/或列于Dry Color Manufacturers Association (DCMA)中的那些,以及特殊效果组合物。

[0134] 通常,着色剂在涂料组合物中的存在量可以是足以赋予期望的视觉和/或颜色效果的任何量。该着色剂可以占1-65重量%,例如3-40重量%或者5-35重量%,该重量百分比基于组合物的总重量。

[0135] 出于以下详细说明的目的,应当理解本发明可以采取不同的可选择的变化和步骤次序,除了有明确的相反规定之处。此外,除了任何操作实施例或者另有指示外,全部数字例如表示值,量,百分比,范围,子范围和分数的那些可以解读为是用措词“大约”作为前序的,即使该术语没有明确出现。因此,除非有相反的指示,否则下面的说明书和附加的权利要求中阐明的数字参数是近似值,其可以根据本发明所寻求获得的期望的性能而变化。最起码,和并非打算将等价原则的应用限制到权利要求的范围,每个数字参数应当至少按照所报告的有效数字的数目和通过使用普通的四舍五入技术来解释。在本文描述封闭或者开放式数字范围的情况下,处于或者包含于所述数字范围内的全部数字,值,量,百分比,子范围和分数被认为明确包括于和属于本申请的初始公开内容,如同这些数字,值,量,百分比,子范围和分数明确以它们整体写出一样。

[0136] 虽然阐明本发明宽的范围的数字范围和参数是近似值,但是在具体实施例中所述的数值是尽可能精确来报告的。但是任何数值本质上包含了由它们各自的测试测量中存在的标准偏差所必然形成的某些误差。

[0137] 如本文使用的,除非另有指示,否则复数术语可以包括它的单数对应物,反之亦然,除非另有指示。例如虽然在此提及“一种”转化组合物,“一种”密封组合物和“一种”氧化剂,但是可以使用这些组分的组合(即,多个)。另外在本申请中,使用“或者”表示“和/或”,

除非另有明确规定,即使“和/或”在某些情况中可以明确使用。

[0138] 如本文使用的,“包括”,“含有”和类似术语在本申请上下文中被理解为是与“包含”同义的和所以是开放式的,并且不排除存在另外的未描述和/或未叙述的要素,材料,成分和/或方法步骤。如本文使用的,“组成为”在本申请上下文中被理解为排除存在着任何未指明的要素,成分和/或方法步骤。如本文使用的,“本质上组成为”在本申请上下文中被理解为包括所规定的要素,材料,成分和/或方法步骤“和对于所描述的基本和新颖的特性(一个或多个)没有实质性影响的那些”。

[0139] 除非本文另有公开,否则术语“基本上没有”当涉及不存在具体材料来使用时,表示这样的材料(如果于组合物,含有该组合物的浴和/或由该组合物形成和包含该组合物的层中存在的话),仅仅以5ppm或者更低的痕量存在,基于该组合物或层(一个或多个)的总重量,根据情况而定,其排除了任何量的这样的材料,其可以存在或者源于带入物(drag-in),基材(一个或多个)和/或装置的溶解)。除非本文另有公开,否则术语“基本上没有”当涉及不存在具体材料来使用时,表示这样的材料(如果于组合物,含有该组合物的浴和/或由该组合物形成和包含该组合物的层中存在的话),仅仅以1ppm或者更低的痕量存在,基于该组合物或层(一个或多个)的总重量,根据情况而定。除非本文另有公开,否则术语“完全没有”当涉及不存在具体材料来使用时,表示这样的材料(如果于组合物,含有该组合物的浴和/或由该组合物形成和包含该组合物的层中存在的话)不存在于该组合物,含有该组合物的浴,和/或由其形成和包含其的层中(即,该组合物,含有该组合物的浴和/或由该组合物形成和包含该组合物的层包含0ppm的这样的材料)。

[0140] 如本文使用的,术语“其上”,“至其上”,“施涂到其上”,“施涂至其上”,“形成于其上”,“沉积于其上”,“沉积至其上”表示形成,覆盖,沉积或者提供于表面上,但不必需与表面接触。例如涂层“形成于”基材上不排除存在着一个或多个相同或不同组成的其他插入涂层,其位于所形成的涂层和基材之间。

[0141] 如本文使用的,“盐”指的是离子化合物,其由金属阳离子和非金属阴离子构成,并且具有为零的整体电荷。盐可以是水合的或者无水的。

[0142] 如本文使用的,“含水组合物”指的是在主要包含水的介质中的溶液或者分散体。例如该含水介质可以包含的水量大于50wt%,或者大于70wt%或者大于80wt%或者大于90wt%或者大于95wt%,基于该介质总重量。该含水介质可以例如基本上由水组成。

[0143] 如本文使用的,“转化组合物”指的是这样的组合物,其能够与基材表面反应和化学改变该基材表面,并且结合到其上来形成提供腐蚀保护的膜。

[0144] 如本文使用的,“转化浴”指的是含有该转化组合物的含水浴,并且其可以包含这样的组分,其是基材与该转化组合物接触的方法的副产物。

[0145] 如本文使用的,术语“转化组合物金属阳离子(一种或多种)”指的是镧系元素,第IIA族金属,第IIIB族金属,第IVB族金属,第VB族金属,第VIB族金属,第VIIB族金属和/或第XII族金属的金属阳离子。

[0146] 如本文使用的,“密封组合物”指的是组合物例如溶液或者分散体,其以这样的方式影响基材表面或者沉积在基材表面上的材料,即,改变该基材表面的物理和/或化学性能(即,该组合物提供了腐蚀保护)。

[0147] 如本文使用的,术语“第IA族金属”指的是这样的元素,其处于CAS版元素周期表的

第IA族中,如例如Handbook of Chemistry and Physics,第63版(1983)所示,对应于实际IUPAC编号的第1族。

[0148] 如本文使用的,术语“第IA族金属化合物”指的是这样的化合物,其包括处于CAS版元素周期表的第IA族中的至少一种元素。

[0149] 如本文使用的,术语“第IIIB族金属”指的是CAS版元素周期表的铈和钪,如例如Handbook of Chemistry and Physics,第63版(1983)所示,对应于实际IUPAC编号的第3族。为了清楚起见,“第IIIB族金属”明确排除镧系元素。

[0150] 如本文使用的,术语“第IIIB族金属化合物”指的是这样的化合物,其包括处于CAS版元素周期表的第IIIB族中的至少一种元素,如上所定义。

[0151] 如本文使用的,术语“第IVB族金属”指的是这样的元素,其处于CAS版元素周期表的第IVB族中,如例如Handbook of Chemistry and Physics,第63版(1983)所示,对应于实际IUPAC编号的第4族。

[0152] 如本文使用的,术语“第IVB族金属化合物”指的是这样的化合物,其包括处于CAS版元素周期表的第IVB族中的至少一种元素。

[0153] 如本文使用的,术语“第VB族金属”指的是这样的元素,其处于CAS版元素周期表的第VB族中,如例如Handbook of Chemistry and Physics,第63版(1983)所示,对应于实际IUPAC编号的第5族。

[0154] 如本文使用的,术语“第VB族金属化合物”指的是这样的化合物,其包括处于CAS版元素周期表的第VB族中的至少一种元素。

[0155] 如本文使用的,术语“第VIB族金属”指的是这样的元素,其处于CAS版元素周期表的第VIB族中,如例如Handbook of Chemistry and Physics,第63版(1983)所示,对应于实际IUPAC编号的第6族。

[0156] 如本文使用的,术语“第VIB族金属化合物”指的是这样的化合物,其包括处于CAS版元素周期表的第VIB族中的至少一种元素。

[0157] 如本文使用的,术语“镧系元素”指的是CAS版元素周期表的元素57-71,并且包括镧系元素的单质形式。在实施方案中,镧系元素可以是具有+3和+4的常见氧化态二者(在下文中称作+3/+4氧化态)的那些。

[0158] 如本文使用的,术语“镧系元素化合物”指的是这样的化合物,其包括CAS版元素周期表的元素57-71中的至少一种。

[0159] 如本文使用的,术语“卤素”指的是CAS版元素周期表的元素氟、氯、溴、碘和砹的任何一种,对应于周期表的第VIIA族。

[0160] 如本文使用的,术语“卤化物”指的是包括至少一种卤素的化合物。

[0161] 如本文使用的,术语“铝”当涉及基材来使用时,指的是由铝和/或铝合金制成或者包含其的基材,和覆铝基材。

[0162] 如本文使用的,术语“氧化剂”当涉及转化组合物的组分使用时,指的是这样的化学品,其能够氧化下面的至少一种:存在于与转化组合物接触的基材中的金属,存在于该转化组合物中的镧系元素,和/或存在于该转化组合物中的金属络合剂。如涉及“氧化剂”所使用的,短语“能够氧化”表示能够从基材或者转化组合物中存在的原子或分子中除去电子,根据情况而定,由此降低这样的原子或者分子的电子数。

[0163] 麻点腐蚀是局部形成的腐蚀,通过其在基材中产生腔室或者孔。如本文使用的,术语“麻点”指的是这样的腔室或者孔,其是由麻点腐蚀形成的,并且特征在于(1)当垂直于测试面板表面观察时是圆形的、伸长的或者不规则外观,(2)从麻点腔室发散的“彗星尾”,线或者“晕轮(halo)”(即,表面变色),和(3)在麻点内部或者紧邻麻点周围存在腐蚀副产物(例如白色,浅灰色或者黑色粒状,粉末状或者无定形材料)。观察的表面腔室或者孔必须表现出至少两种上述被认为是腐蚀麻点的特性。表现出仅仅这些特性中的一种的表面腔室或者孔在被归类为腐蚀麻点之前会需要另外的分析。当腐蚀副产物是肉眼不可见时,使用10X放大率的显微镜的目视检查被用于确定腐蚀副产物的存在。

[0164] 除非本文另有公开,否则如本文使用的,术语“总组合物重量”,“组合物总重量”或者类似术语指的是存在于各自的组合物中的全部成分的总重量,包括任何载体和溶剂。

[0165] 鉴于前述说明,本发明因此具体涉及下面的方面1-35,但不限于其:

[0166] 方面

[0167] 1.一种处理基材的方法,其包括:

[0168] 将该基材表面的至少一部分与包含锂阳离子的密封组合物接触。

[0169] 2.方面1的方法,其中施涂该密封组合物来提供厚度是5nm-550nm的干燥的密封组合物的层。

[0170] 3.前述任一方面的方法,其中该锂阳离子在密封组合物中作为锂盐存在。

[0171] 4.前述任一方面的方法,其中该锂阳离子在该密封组合物中的存在量是5ppm-5500ppm(作为锂阳离子),基于该密封组合物的总重量。

[0172] 6.前述任一方面的方法,其中该密封组合物进一步包含碳酸盐源,氢氧化物源或者其组合。

[0173] 7.前述任一方面的方法,其中该密封组合物进一步包含非锂的第IA族金属源,第VB族金属源,第VIB族金属源,腐蚀抑制剂,指示剂化合物或者其组合。

[0174] 8.前述任一方面的方法,其中该密封组合物的pH是9.5-12.5。

[0175] 9.前述任一方面的方法,其中该密封组合物基本上没有氟化物,第IIA族金属阳离子,钴离子,钒离子或者其组合。

[0176] 10.前述任一方面的方法,其中在与该密封组合物接触后,在该基材表面的至少一部分与随后的处理组合物接触之前,该基材不用水冲洗。

[0177] 11.前述任一方面的方法,其中该密封组合物的温度是40F-160F。

[0178] 12.前述任一方面的方法,其中与该密封组合物接触1秒-15分钟。

[0179] 13.前述任一方面的方法,其进一步包括将该基材表面的至少一部分与包含镧系元素阳离子,第IIIB族金属阳离子,第IVB族金属阳离子或者其组合的转化组合物接触;其中与该转化组合物的接触是在与该密封组合物接触之前进行的。

[0180] 14.方面13的方法,其中施涂该转化组合物来在基材上提供膜,其导致所处理的基材表面上的镧系元素阳离子、第IIIB族金属阳离子和/或第IV族金属阳离子的水平比其上不具有所述膜的基材表面大了至少100个数,其是通过X射线荧光测量的(使用X-Met 7500, Oxford Instruments测量;对于镧系元素、第IIIB族金属和第IVB族金属,除了锆之外:运行参数60秒逐时分析,15Kv,45 μ A,滤波器3, $T(p) = 1.5\mu$ s;对于锆:运行参数60秒逐时分析,40Kv,10 μ A,滤波器4, $T(p) = 1.5\mu$ s)。

- [0181] 15. 方面13或者14任一项的方法,其中该镧系元素阳离子,第IIIB族金属阳离子和/或第IVB族金属阳离子包含铈,镨,钇,锆,钛或者其组合。
- [0182] 16. 方面13-15任一项的方法,其中该镧系元素,第IIIB族金属和/或第IVB族金属的阳离子在该转化组合物中的存在量是5ppm-25000ppm,基于该转化组合物的总重量。
- [0183] 17. 方面13-16任一项的方法,其中该转化组合物进一步包含卤化物,硝酸盐或者其组合。
- [0184] 18. 方面17的方法,其中该卤化物在该转化组合物中的存在量是9ppm-20000ppm,基于该转化组合物的总重量。
- [0185] 19. 方面17的方法,其中该硝酸盐在该转化组合物中的存在量是2ppm-5000ppm,基于该转化组合物的总重量。
- [0186] 20. 方面13-19任一项的方法,其中该转化组合物进一步包含氧化剂。
- [0187] 21. 方面20的方法,其中该氧化剂在该转化组合物中的存在量是500ppm-3000ppm,基于该转化组合物的总重量。
- [0188] 22. 方面13-21任一项的方法,其中该转化组合物的pH是2.0-4.5。
- [0189] 23. 方面13-22任一项的方法,其进一步包括将该基材在110°C-232°C的温度加热。
- [0190] 24. 前述任一方面的方法,其中该基材包含铝,铝合金或者其组合。
- [0191] 25. 前述任一方面的方法,其中该基材包含铝合金,其包含1重量%-10重量%量的铜。
- [0192] 26. 一种处理基材的体系,其包含:
- [0193] 用于处理至少一部分的该基材的转化组合物,该转化组合物包含镧系阳离子、第IIIB族金属阳离子、第IVB族金属阳离子或者其组合;和
- [0194] 用于处理至少一部分的该基材的密封组合物,该密封组合物包含锂阳离子。
- [0195] 27. 方面26的体系,其中该密封组合物的pH是9.5-12.5。
- [0196] 28. 方面26或者27的体系,其进一步包含碱性清洁组合物。
- [0197] 29. 一种基材,其可以通过方面1-25任一项的方法获得。
- [0198] 30. 一种基材,其可以通过方面26-28任一项的体系获得。
- [0199] 31. 方面29或者30的基材,其中该基材表面的至少一部分是砂磨的。
- [0200] 32. 根据方面29-31任一项的基材,其中在根据ASTM B117运行的中性盐雾室中暴露3天后,与没有用该密封组合物处理的基材相比,用该密封组合物处理的基材的基材表面上的麻点数下降了至少50%。
- [0201] 33. 根据方面29-32任一项的基材,其中在根据ASTM B117运行的中性盐雾室中暴露7天后,与用所述转化组合物或者密封组合物处理,但是没有用该转化组合物和密封组合物二者都进行处理的基材相比,用该转化组合物和密封组合物处理的基材的基材表面上的麻点数下降了至少50%。
- [0202] 34. 根据方面29-33任一项的基材,其进一步包含底漆层。
- [0203] 35. 根据方面29-34任一项的基材,其进一步包含面漆。
- [0204] 虽然上面出于说明目的已经描述了本发明的具体特征,但是对本领域技术人员来说很显然可以对本文公开的涂料组合物,涂层和方法的细节进行诸多改变,而不脱离附加的权利要求的范围。

[0205] 下面的实施例说明本发明,其不被认为是将本发明限制到它们的细节。实施例以及整个申请文件中的全部份数和百分比是重量单位的,除非另有指示。

[0206] 实施例

[0207] 表3-用于实施例1-5的材料

[0208]

Ridoline 298 ¹	Henkel AG&Co. (德国)
脱氧剂6-16 ² (6-16)	Henkel AG&Co.
硝酸	
硝酸铈溶液 (65.37%Ce(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O)	ProChem Inc. (Rockford, IL)
硝酸钇溶液 (72.45%Y(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O)	ProChem Inc.
氯化铈溶液 (32.2%, 作为CeO ₂ *)	ProChem Inc.
过氧化氢 (30%H ₂ O ₂)	Alfa Aesar (Ward Hill, MA)
氢氧化钠粒料, 98%	Alfa Aesar
磷酸钠十二水合物, 97%	Alfa Aesar
聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP), 8000分子量	Alfa Aesar
尿囊素 ³ , 98%	Alfa Aesar
2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑, 98%	Acros Organics (Geel, 比利时)
Carbowet GA100 ⁴ , 100%	Air Products (Cleveland, OH)
碳酸锂, 98%	Alfa Aesar
钠钒氧化物, 96%	Ward Hill
脱水钠钼氧化物, 98%	Alfa Aesar

[0209] ¹非硅酸盐化 (non-silicated) 清洁剂。

[0210] ²脱氧剂。

[0211] ³(2,5-二氧代-4-咪唑烷基) 脲。

[0212] ⁴非离子表面活性剂。

[0213] *根据供应商的分析报告,铈在氯化铈溶液中的浓度是作为二氧化铈 (CeO₂) 来测量的。

[0214] 表4-装置

[0215]

技术	装置	运行参数
X 射线荧光 (XRF) 测量	X-Met 7500 , Oxford Instruments	对于镧系元素, 第 IIIB 族金属和第 IVB 族金属 (除了锆) 的运行参数: 60 秒逐时分析 电压/电流/滤波器: 15Kv-45μA-滤波器 3 Dpp 参数: T (p)=1.5μs

[0216] 用于实施例1-8的清洁剂

[0217] 表5A.-实施例A

[0218]

成分	重量%
----	-----

氢氧化钠粒料,98%	1.6
磷酸钠十二水合物,97%	6.3
聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP),8000分子量	0.02
尿囊素,98%	0.03
2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑 (DMTD),98%	1.00
Carbowet GA100	4.1
去离子水	98.7

[0219] 用于制备清洁剂实施例A的溶液的成分提供在表5A中。将氢氧化钠和磷酸钠在使用搅拌板(stir plate) (VWR,7x7CER HOT/STIR) 的温和机械搅拌下完全溶解在去离子水中。接着,将PVP搅拌直到溶解,和然后加入尿囊素和搅拌直到溶解,和然后加入DMTD和搅拌直到溶解。在DMTD完全溶解后,将Carbowet GA100在如上的温和机械搅拌下搅拌入。

[0220] 表5B-实施例B

[0221]

Ridoline 298 (R298), 体积份	100
自来水, 体积份	900

[0222] 实施例B的溶液是使用表5B所示的成分,根据制造商的说明书来制备的。

[0223] 表6-用于实施例4和5的脱氧剂

[0224]

材料	实施例C
脱氧剂6-16, 体积份	100
硝酸, 体积份	200
自来水, 体积份	1700

[0225] 实施例C的脱氧剂溶液是使用表6所示成分,根据制造商的说明书来制备的。

[0226] 表7-用于实施例1和3-8的转化涂料组合物

[0227]

	硝酸钪 溶液 (g)	硝酸铈 溶液 (g)	氯化铈 溶液 (g)	过氧化氢 溶液 (g)	去离子 水 (g)
实施例 E	12.48	10.40	0.04	1.04	1953
实施例 F	0.00	0.00	84.0	5.20	1953

[0228] 用于制备转化涂料组合物E和F的成分显示在表7中。

[0229] 对于实施例E的转化涂料组合物,将硝酸铈,硝酸钪和氯化铈溶液称重到单个杯子中。然后使用500g去离子水,在温和搅拌下将该溶液转移到含有1000g去离子水的容器中。加入其余453g水和将该溶液搅拌10分钟来确保在加入过氧化氢之前的均匀性。在使用前将最终的溶液搅拌最少30分钟。

[0230] 对于实施例F的转化涂料组合物,溶液是通过将氯化铈溶液在温和搅拌下加入足量去离子水中来制备的。将该溶液搅拌10分钟来确保加入过氧化氢之前的均匀性。在使用前将最终的溶液搅拌最少30分钟。

[0231] 表8-实施例2-9的密封组合物

[0232]

材料	实施例G	实施例H	实施例I
碳酸锂,g	3.07	3.07	3.07
去离子水,g	1996.93	1996.93	1996.93
钠钒氧化物,g	----	1.67	----
脱水钠钼氧化物,g	----	----	1.67

[0233] 实施例G的密封溶液是使用表8所示成分,通过使用上述搅拌板在温和搅拌下将碳酸锂溶解在去离子水中来制备的。

[0234] 实施例H的密封溶液是使用表8所示成分,通过使用上述搅拌板在温和搅拌下将碳酸锂溶解在去离子水中来制备的。接着加入和溶解(在上述的温和搅拌下)钠钒氧化物。

[0235] 实施例I的密封溶液是使用表8所示成分,通过使用上述搅拌板在温和搅拌下将碳酸锂溶解在去离子水中来制备的。接着加入和溶解(在上述的温和搅拌下)脱水钠钼氧化物。

[0236] 实施例1

[0237] 将尺寸是3" x5" x0.032"的铝2024T3裸基材(Priority Metals, Orange County, CA)用甲乙酮(100%)和一次性布手工擦拭和使其空气干燥,之后是化学清洁。在环境温度和间歇搅拌下将该面板浸入实施例A的清洁剂溶液中3.5分钟。该面板然后浸入两个随后的去离子水冲洗中,每个2分钟,二者都处于环境温度和间歇搅拌下。在第二冲洗之后,该面板接受级联去离子水冲洗10秒。然后将该面板在环境温度浸入实施例E的转化涂料组合中5分钟,不进行搅拌。在该转化涂料之后,该面板接受在环境温度和间歇搅拌下在去离子水中浸入冲洗1分钟,随后是10秒级联去离子水冲洗。在测试前将该面板在环境条件空气干燥过夜。

[0238] 实施例2

[0239] 将尺寸是3" x5" x0.032"的铝2024T3裸基材用甲乙酮(100%)和一次性布手工擦拭和使其空气干燥,之后是化学清洁。在环境温度和间歇搅拌下将该面板浸入实施例A的清洁剂溶液中3.5分钟。然后将该面板浸入两个随后的去离子水冲洗中,每个2分钟,二者都处于环境温度和间歇搅拌下。在第二冲洗之后,该面板接受级联去离子水冲洗10秒。然后将该面板在环境温度和间歇搅拌下浸入实施例G的密封溶液中2分钟。在测试前将该面板在环境条件空气干燥过夜。

[0240] 实施例3

[0241] 将尺寸是3" x5" x0.032"的铝2024T3裸基材用甲乙酮(100%)和一次性布手工擦拭和使其空气干燥,之后是化学清洁。在环境温度和间歇搅拌下将该面板浸入实施例A的清洁剂溶液中3.5分钟。然后将该面板浸入两个随后的去离子水冲洗中,每个2分钟,二者都处于环境温度和间歇搅拌下。在第二冲洗之后,该面板接受级联去离子水冲洗10秒。然后将该面板在环境温度浸入实施例E的转化涂料组合中5分钟,不进行搅拌。在该转化涂料之后,该面板接受在环境温度和间歇搅拌下在去离子水中浸入冲洗1分钟,随后是10秒级联去离子水冲洗。然后将该面板在环境温度和间歇搅拌下浸入实施例G的密封溶液中2分钟。在测试前将该面板在环境条件空气干燥过夜。

[0242] 实施例4

[0243] 将尺寸是3" x5" x0.032"的铝2024T3裸基材用甲乙酮(100%)和一次性布手工擦拭和使其空气干燥,之后是化学清洁。在温和搅拌下在55°C将该面板浸入实施例B的清洁剂溶液中2分钟。然后将该面板在环境温度和温和搅拌下浸入自来水冲洗1分钟,随后是10秒级联自来水冲洗。该面板在环境温度浸入实施例C的脱氧化溶液1.5分钟,随后在环境温度和温和搅拌下在自来水中进行1分钟浸入冲洗,随后是10秒级联冲洗。然后将该面板在环境温度浸入实施例E的转化涂料组合中5分钟,不进行搅拌。在该转化涂料之后,该面板接受在环境温度和间歇搅拌下在去离子水中浸入冲洗1分钟,随后是10秒级联去离子水冲洗。然后将该面板在环境温度和间歇搅拌下浸入实施例G的密封溶液中2分钟。在测试前将该面板在环境条件空气干燥过夜。

[0244] 实施例5

[0245] 将尺寸是3" x5" x0.032"的铝2024T3裸基材用甲乙酮(100%)和一次性布手工擦拭和使其空气干燥,之后是化学清洁。在温和搅拌下在55°C将该面板浸入实施例B的清洁剂溶液中2分钟。然后将该面板在环境温度和温和搅拌下浸入自来水冲洗1分钟,随后是10秒级联自来水冲洗。将该面板在环境温度浸入实施例C的脱氧化溶液1.5分钟,随后在环境温度和温和搅拌下在自来水中进行1分钟浸入冲洗,随后是10秒级联冲洗。然后将该面板在环境温度浸入实施例F的转化涂料组合中7分钟,不进行搅拌。在该转化涂料之后,该面板接受在环境温度和间歇搅拌下在去离子水中浸入冲洗1分钟,随后是10秒级联去离子水冲洗。然后将该面板在环境温度和间歇搅拌下浸入实施例G的密封溶液中2分钟。在测试前将该面板在环境条件空气干燥过夜。

[0246] 实施例6

[0247] 将3" x10" x0.032"的Al 2024-T3面板在两侧使用甲乙酮,使用无绒的纸巾进行溶剂擦拭,直到该表面目视无油脂和油。然后将该面板在环境温度浸入实施例A的清洁剂溶液中7分钟。接着,然后将该面板使用去离子水喷雾冲洗2分钟,随后去离子水浸入冲洗2分钟。然后将该面板在环境温度浸入实施例E的转化涂料组合中5分钟。然后将该面板浸入去离子水中2分钟,随后是第二去离子水冲洗2分钟。然后将该金属基材浸入实施例G的密封组合物2分钟。在测试前将该面板在环境条件空气干燥。

[0248] 实施例7

[0249] 将3" x10" x0.032"的Al 2024-T3面板在两侧使用甲乙酮,使用无绒的纸巾进行溶剂擦拭,直到该表面目视无油脂和油。然后将该面板在环境温度浸入实施例A的清洁剂溶液中7分钟。接着,然后将该面板使用去离子水喷雾冲洗2分钟,随后去离子水浸入冲洗2分钟。然后将该面板在环境温度浸入实施例E的转化涂料组合中5分钟。然后将该面板浸入去离子水中2分钟,随后是第二去离子水冲洗2分钟。然后将该金属基材浸入实施例H的密封组合物2分钟。在测试前将该面板在环境条件空气干燥。

[0250] 实施例8

[0251] 将3" x10" x0.032"的Al 2024-T3面板在两侧使用甲乙酮,使用无绒的纸巾进行溶剂擦拭,直到该表面目视无油脂和油。然后将该面板浸入实施例A的清洁剂溶液中7分钟。接着,将该面板使用去离子水喷雾冲洗2分钟,随后去离子水浸入冲洗2分钟。然后将该面板在环境温度浸入实施例E的转化涂料组合中5分钟。然后将该面板浸入去离子水中2分钟,随后是第二去离子水冲洗2分钟。然后将该金属基材浸入实施例I的密封组合物2分钟。在测试

前将该面板在环境条件空气干燥。

[0252] 实施例1-8的面板的评价

[0253] 使用X射线荧光分析实施例1-5的面板的镧系元素沉积(使用X-Met 7500, Oxford Instruments测量;运行参数60秒逐时分析, 15Kv, 45 μ A, 滤波器3, T(p) = 1.5 μ s)。数据报告在表9中。

[0254] 实施例1-5的面板是通过将每个面板置于根据ASTM B117运行的中性盐雾室中暴露7天来评价耐腐蚀性。腐蚀性能是通过计数面板上肉眼可见的麻点数来评价的。数据报告在表9中。

[0255] 实施例6-8的面板是通过将每个面板置于根据ASTM B117运行的中性盐雾室中暴露3天来评价耐腐蚀性。腐蚀性能是使用表10所示的等级表来评价的。数据报告在表9中。

[0256] 表9-腐蚀性能和XRF读数

[0257]

	清洁/脱氧	转化组合物	密封组合物	盐雾	XRF读数
				7天	
1	实施例A	实施例E	无	100+麻点	662 (Ce)
2	实施例A	无	实施例G	100+麻点	299 (Ce) -基线
3	实施例A	实施例E	实施例G	0麻点	768 (Ce)
4	实施例B/C	实施例E	实施例G	100+麻点	313 (Ce)
5	实施例B/C	实施例F	实施例G	3麻点	1478 (Ce)
				3天	
6	实施例A	实施例E	实施例G	8 (等级)	不适用
7	实施例A	实施例E	实施例H	9 (等级)	不适用
8	实施例A	实施例E	实施例I	10 (等级)	不适用

[0258] 表10-盐雾的等级表

[0259]

等级	说明
10	与它们如何进入测试相同/没有腐蚀
9	以没有“可计数的”麻点通过(如果存在麻点, 则它来自边缘, 刮痕, 预先存在物等)
8	≤5个麻点, 具有腐蚀盐尾部(tail)
7	≥5个麻点, 具有尾部, 和总共≤15个麻点
6	>15个麻点总数和≤40个麻点总数

[0260]

5	30%表面腐蚀
4	50%表面腐蚀
3	70%表面腐蚀
2	85%表面腐蚀
1	100%表面腐蚀

[0261] 表9所示的数据证实了在根据ASTM B117运行的中性盐雾室中暴露3天之后,与接触了转化组合物和密封组合物(其不包括钼盐或者钒盐)的基材表面相比,基材表面与含镧系元素的转化组合物和含锂的密封组合物(其包括钼盐或者钒盐)的组合接触进一步降低了基材表面上的麻点水平。

[0262] 表9所示的数据还证实了将阳极氧化的基材与含锂的密封组合物接触导致了这样的处理基材,其在根据ASTM B117运行的中性盐雾室中暴露7天之后盐雾等级是8。

[0263] 表9所示的数据还证实了在根据ASTM B117运行的中性盐雾室中暴露7天之后,与具有该转化组合物膜或者密封组合物层,但非二者同时的基材表面相比,由含镧系元素的转化组合物形成的膜和由含锂的密封组合物形成的层二者的组合导致了基材表面上麻点数减少了至少50%。

[0264] 实施例AA-MM

[0265] 表11-用于实施例BB,FF和II到LL的另外的材料

[0266]

氯化钇,99.9%	Alfa Aesar
六氟锆酸钾,99%	Alfa Aesar
六氟钛酸钾,97%	Alfa Aesar

[0267] 表12-用于实施例BB-FF的另外的转化涂料组合物

[0268]

	硝酸钇 溶液(g)	氯化钇固 体(g)	硝酸铈 溶液(g)	氯化铈 溶液(g)	过氧化氢 溶液(g)	去离子 水(g)
实施例 J	---	---	25.08	.04	1.01	1874.88
实施例 K	19.97	0.015	---	---	1.01	1880.03

[0269] 表13-用于实施例JJ-MM的另外的转化涂料组合物

[0270]

	六氟锆酸钾(g)	六氟钛酸钾(g)	过氧化氢溶液(g)	去离子水(g)
实施例L	2.38	---	1.19	1897.60
实施例M	---	2.38	1.00	1897.60

[0271] 制备转化组合物

[0272] 用于制备转化涂料组合物J和K的成分显示在表12中。

[0273] 对于实施例J的转化涂料组合物,将硝酸铈和氯化铈溶液称重到单个杯子中。然后使用500g去离子水,在温和搅拌下将该溶液转移到含有1000g去离子水的容器中。加入其余374.88g水和将该溶液搅拌10分钟来确保在加入过氧化氢之前的均匀性。在使用前将最终的溶液搅拌最少30分钟。

[0274] 对于实施例K的转化涂料组合物,将硝酸钇和氯化钇溶液称重到单个杯子中。然后使用500g去离子水,在温和搅拌下将该溶液转移到含有1000g去离子水的容器中。加入其余380.03g水和将该溶液搅拌10分钟来确保在加入过氧化氢之前的均匀性。在使用前将最终的溶液搅拌最少30分钟。

[0275] 对于实施例II-LL的转化涂料组合物,将全部量的去离子水称重到容器中。将锆盐称量到单独的杯子中,然后转移到该含有去离子水的容器中,同时处于中等搅拌下。将该溶液持续搅拌15分钟来使得全部量的盐溶解。这种精确方法用于制备钛溶液。

[0276] 实施例AAA(对比)

[0277] 将尺寸是3" x5" x0.032"的铝2024T3裸基材(Priority Metals,Orange County,CA)用甲乙酮(100%)和一次性布手工擦拭和使其空气干燥,之后是化学清洁。在环境温度和间歇搅拌下将该面板浸入实施例A的清洁剂溶液中3.5分钟。然后将该面板浸入两个随后的去离子水冲洗中,每个2分钟,二者都处于环境温度和间歇搅拌下。在第二冲洗之后,在测试前将该面板在环境条件空气干燥过夜。

[0278] 将该面板置于根据ASTM B117运行的中性盐雾室中进行3天和7天的暴露。腐蚀性能是通过计数该面板上肉眼可见的麻点数来评价的。数据报告在表14中。

[0279] 实施例AA

[0280] 将尺寸是3" x5" x0.032"的铝2024T3裸基材(Priority Metals,Orange County,CA)用甲乙酮(100%)和一次性布手工擦拭和使其空气干燥,之后是化学清洁。在环境温度和间歇搅拌下将该面板浸入实施例A的清洁剂溶液中3.5分钟。然后将该面板浸入两个随后的去离子水冲洗中,每个2分钟,二者都处于环境温度和间歇搅拌下。在第二冲洗之后,该面板接受级联去离子水冲洗10秒。然后将该面板在环境温度和间歇搅拌下浸入实施例G的密封溶液中2分钟。在测试前将该面板在环境条件空气干燥过夜。

[0281] 实施例BB

[0282] 将尺寸是3" x5" x0.032"的铝2024T3裸基材(Priority Metals,Orange County,CA)用甲乙酮(100%)和一次性布手工擦拭和使其空气干燥,之后是化学清洁。在环境温度和间歇搅拌下将该面板浸入实施例A的清洁剂溶液中3.5分钟。然后将该面板浸入两个随后的去离子水冲洗中,每个2分钟,二者都处于环境温度和间歇搅拌下。在第二冲洗之后,该面板接受级联去离子水冲洗10秒。然后将该面板在环境温度下浸入实施例J的转化溶液中5分钟,不进行搅拌。在该转化涂料之后,该面板在环境温度和间歇搅拌下接受在去离子水中的浸入冲洗2分钟,随后是10秒级联去离子水冲洗。在测试前将该面板在环境条件空气干燥过夜。

[0283] 实施例CC

[0284] 将尺寸是3" x5" x0.032"的铝2024T3裸基材(Priority Metals,Orange County,CA)用甲乙酮(100%)和一次性布手工擦拭和使其空气干燥,之后是化学清洁。在环境温度和间歇搅拌下将该面板浸入实施例A的清洁剂溶液中3.5分钟。然后将该面板浸入两个随后的去离子水冲洗中,每个2分钟,二者都处于环境温度和间歇搅拌下。在第二冲洗之后,该面板接受级联去离子水冲洗10秒。然后将该面板在环境温度下浸入实施例K的转化涂料中5分钟,不进行搅拌。在该转化涂料之后,该面板在环境温度和间歇搅拌下接受在去离子水中的浸入冲洗2分钟,随后是10秒级联去离子水冲洗。在测试前将该面板在环境条件空气干燥过夜。

[0285] 实施例DD

[0286] 将尺寸是3" x5" x0.032"的铝2024T3裸基材用甲乙酮(100%)和一次性布手工擦拭和使其空气干燥,之后是化学清洁。在温和搅拌下在55°C将该面板浸入实施例B的清洁剂溶

液中2分钟。然后将该面板在环境温度和温和搅拌下浸入自来水冲洗中1分钟,随后是10秒级联自来水冲洗。该面板在环境温度浸入实施例C的脱氧化溶液中1.5分钟,随后在环境温度和温和搅拌在自来水中浸入冲洗1分钟,随后是10秒级联冲洗。然后将该面板在环境温度浸入实施例J的转化涂料中5分钟,不进行搅拌。在该转化涂料之后,该面板在环境温度和间歇搅拌下接受在去离子水中的浸入冲洗2分钟,随后是10秒级联去离子水冲洗。然后将该面板在环境温度和间歇搅拌下浸入实施例G的密封溶液中2分钟。在测试前将该面板在环境条件空气干燥过夜。

[0287] 实施例EE

[0288] 将尺寸是3" x 5" x 0.032"的铝2024T3裸基材用甲乙酮(100%)和一次性布手工擦拭和使其空气干燥,之后是化学清洁。在环境温度和间歇搅拌下将该面板浸入实施例A的清洁剂溶液中3.5分钟。然后将该面板浸入两个随后的去离子水冲洗中,每个2分钟,二者都处于环境温度和间歇搅拌下。在第二冲洗之后,该面板接受级联去离子水冲洗10秒。然后将该面板在环境温度下浸入实施例J的转化涂料中5分钟,不进行搅拌。在该转化涂料之后,该面板在环境温度和间歇搅拌下接受在去离子水中的浸入冲洗2分钟,随后是10秒级联去离子水冲洗。然后将该面板在环境温度和间歇搅拌下浸入实施例G的密封溶液中2分钟。在测试前将该面板在环境条件空气干燥过夜。

[0289] 实施例FF

[0290] 将尺寸是3" x 5" x 0.032"的铝2024T3裸基材用甲乙酮(100%)和一次性布手工擦拭和使其空气干燥,之后是化学清洁。在环境温度和间歇搅拌下将该面板浸入实施例A的清洁剂溶液中3.5分钟。然后将该面板浸入两个随后的去离子水冲洗中,每个2分钟,二者都处于环境温度和间歇搅拌下。在第二冲洗之后,该面板接受级联去离子水冲洗10秒。然后将该面板在环境温度下浸入实施例K的转化涂料中5分钟,不进行搅拌。在该转化涂料之后,该面板在环境温度和间歇搅拌下接受在去离子水中的浸入冲洗2分钟,随后是10秒级联去离子水冲洗。然后将该面板在环境温度和间歇搅拌下浸入实施例G的密封溶液中2分钟。在测试前将该面板在环境条件空气干燥过夜。

[0291] 实施例GG

[0292] 将尺寸是3" x 5" x 0.032"的铝2024T3裸基材用甲乙酮(100%)和一次性布手工擦拭和使其空气干燥,之后是化学清洁。在环境温度和间歇搅拌下将该面板浸入实施例A的清洁剂溶液中3.5分钟。然后将该面板浸入两个随后的去离子水冲洗中,每个2分钟,二者都处于环境温度和间歇搅拌下。在第二冲洗之后,该面板接受级联去离子水冲洗10秒。然后将该面板在环境温度下浸入实施例E的转化涂料中5分钟,不进行搅拌。在该转化涂料之后,该面板在环境温度和间歇搅拌下接受在去离子水中的浸入冲洗2分钟,随后是10秒级联去离子水冲洗。然后将该面板在环境温度和间歇搅拌下浸入实施例G的密封溶液中2分钟。在测试前将该面板在环境条件空气干燥过夜。

[0293] 实施例HH

[0294] 将尺寸是3" x 5" x 0.032"的铝2024T3裸基材用甲乙酮(100%)和一次性布手工擦拭和使其空气干燥,之后是化学清洁。在温和搅拌下在55°C将该面板浸入实施例B的清洁剂溶液中2分钟。然后将该面板在环境温度和温和搅拌下浸入自来水冲洗1分钟,随后是10秒级联自来水冲洗。该面板在环境温度浸入实施例C的脱氧化溶液中1.5分钟,随后在环境温度

和温和搅拌下在自来水中浸入冲洗1分钟,随后是10秒级联冲洗。然后将该面板在环境温度浸入实施例F的转化涂料中5分钟,不进行搅拌。在该转化涂料之后,该面板在环境温度和间歇搅拌下接受在去离子水中的浸入冲洗2分钟,随后是10秒级联去离子水冲洗。然后将该面板在环境温度和间歇搅拌下浸入实施例G的密封溶液中2分钟。在测试前将该面板在环境条件空气干燥过夜。

[0295] 实施例II

[0296] 将尺寸是3" x5" x0.032"的铝2024T3裸基材用甲乙酮(100%)和一次性布手工擦拭和使其空气干燥,之后是化学清洁。在环境温度和间歇搅拌下将该面板浸入实施例A的清洁剂溶液中3.5分钟。然后将该面板浸入环境去离子水冲洗中5秒,随后环境去离子水浸入冲洗2分钟(在间歇搅拌下)。在第二冲洗之后,该面板接受级联去离子水冲洗10秒。然后将该面板在环境温度和间歇搅拌下浸入实施例G的密封溶液中2分钟。在测试前将该面板在环境条件空气干燥过夜。

[0297] 实施例JJ

[0298] 将尺寸是3" x5" x0.032"的铝2024T3裸基材用甲乙酮(100%)和一次性布手工擦拭和使其空气干燥,之后是化学清洁。在环境温度和间歇搅拌下将该面板浸入实施例A的清洁剂溶液中3.5分钟。然后将该面板浸入环境去离子水冲洗中5秒,随后环境去离子水浸入冲洗2分钟(在间歇搅拌下)。在第二冲洗之后,该面板接受级联去离子水冲洗10秒。然后将该面板在环境温度下浸入实施例L的转化涂料中1分钟,不进行搅拌。在该转化涂料之后,该面板在环境温度和间歇搅拌下接受在去离子水中的浸入冲洗2分钟,随后是10秒级联去离子水冲洗。在测试前将该面板在环境条件空气干燥过夜。

[0299] 实施例KK

[0300] 将尺寸是3" x5" x0.032"的铝2024T3裸基材用甲乙酮(100%)和一次性布手工擦拭和使其空气干燥,之后是化学清洁。在环境温度和间歇搅拌下将该面板浸入实施例A的清洁剂溶液中3.5分钟。然后将该面板浸入环境去离子水冲洗中5秒,随后环境去离子水浸入冲洗2分钟(在间歇搅拌下)。在第二冲洗之后,该面板接受级联去离子水冲洗10秒。然后将该面板在环境温度下浸入实施例L的转化涂料中1分钟,不进行搅拌。在该转化涂料之后,该面板在环境温度和间歇搅拌下接受在去离子水中的浸入冲洗2分钟,随后是10秒级联去离子水冲洗。然后将该面板在环境温度和间歇搅拌下浸入实施例G的密封溶液中2分钟。在测试前将该面板在环境条件空气干燥过夜。

[0301] 实施例LL

[0302] 将尺寸是3" x5" x0.032"的铝2024T3裸基材用甲乙酮(100%)和一次性布手工擦拭和使其空气干燥,之后是化学清洁。在环境温度和间歇搅拌下将该面板浸入实施例A的清洁剂溶液中3.5分钟。然后将该面板浸入环境去离子水冲洗中5秒,随后环境去离子水浸入冲洗2分钟(在间歇搅拌下)。在第二冲洗之后,该面板接受级联去离子水冲洗10秒。然后将该面板在环境温度下浸入实施例M的转化涂料中1分钟,不进行搅拌。在该转化涂料之后,该面板在环境温度和间歇搅拌下接受在去离子水中的浸入冲洗2分钟,随后是10秒级联去离子水冲洗。在测试前将该面板在环境条件空气干燥过夜。

[0303] 实施例MM

[0304] 将尺寸是3" x5" x0.032"的铝2024T3裸基材用甲乙酮(100%)和一次性布手工擦拭

和使其空气干燥,之后是化学清洁。在环境温度和间歇搅拌下将该面板浸入实施例A的清洁剂溶液中3.5分钟。然后将该面板浸入环境去离子水冲洗中5秒,随后环境去离子水浸入冲洗2分钟(在间歇搅拌下)。在第二冲洗之后,该面板接受级联去离子水冲洗10秒。然后将该面板在环境温度下浸入实施例M的转化涂料中1分钟,不进行搅拌。在该转化涂料之后,该面板在环境温度和间歇搅拌下接受在去离子水中的浸入冲洗2分钟,随后是10秒级联去离子水冲洗。然后将该面板在环境温度和间歇搅拌下浸入实施例G的密封溶液中2分钟。在测试前将该面板在环境条件空气干燥过夜。

[0305] 实施例AA-MM的面板的评价

[0306] 使用X射线荧光分析了实施例AA-MM的面板的镧系元素沉积(使用X-Met 7500, Oxford Instruments测量;运行参数60秒逐时分析,15Kv,45 μ A,滤波器3,T(p) = 1.5 μ s)。数据报告在表14中。

[0307] 对于每个实施例AA-MM,在根据ASTM B117运行的中性盐雾室中将一个面板置于3天暴露和一个面板置于7天暴露。腐蚀性能是通过计数面板上肉眼可见的麻点数来评价的。数据报告在表14中。

[0308]

表 14-腐蚀性能和 XRF 读数 (实施例 AAA 和 AA-MM)

	清洁/脱氧	转化组合物	密封组合物	盐雾 (麻点数)	XRF 读数 Ce	Y	Zr	Ti
				7 天				
AAA	实施例 A	无	无	100+	436 (基线)	322 (基线)	---	---
AA	实施例 A	无	实施例 G	79	454	345	---	---
BB	实施例 A	实施例 J	无	100+	850	---	---	---
CC	实施例 A	实施例 K	无	100+	---	418	---	---
DD	实施例 B/C	实施例 J	实施例 G	59	444	---	---	---
EE	实施例 A	实施例 J	实施例 G	8	837	---	---	---
FF	实施例 A	实施例 K	实施例 G	53	---	429	---	---
GG	实施例 A	实施例 E	实施例 G	7	845	---	---	---
HH	实施例 B/C	实施例 F	实施例 G	36	909	---	---	---
	实施例 A	无	无	---	---	---	630 (基线)	331 (基线)
II	实施例 A	无	实施例 G	100+	---	---	575	331
JJ	实施例 A	实施例 L	无	100+	---	---	670	---
KK	实施例 A	实施例 L	实施例 G	20	---	---	697	---
LL	实施例 A	实施例 M	无	100+	---	---	---	607
MM	实施例 A	实施例 M	实施例 G	24	---	---	---	904

[0309]

表 14 (续) - 腐蚀性能和 XRF 读数 (实施例 AAA 和 AA-MM)

	清洁/脱氧	转化组合物	密封组合物	盐雾 (麻点数)	XRF 读数			
					Ce	Y	Zr	Ti
				3 天				
AA	实施例 A	无	实施例 G	58	850	---	---	---
BB	实施例 A	实施例 J	无	100+	---	418	---	---
CC	实施例 A	实施例 K	无	100+	444	---	---	---
DD	实施例 B/C	实施例 J	实施例 G	19	837	---	---	---
EE	实施例 A	实施例 J	实施例 G	0	---	429	---	---
FF	实施例 A	实施例 K	实施例 G	20	845	---	---	---
GG	实施例 A	实施例 E	实施例 G	0	909	---	---	---
HH	实施例 B/C	实施例 F	实施例 G	4	---	---	575	331
II	实施例 A	无	实施例 G	100+	---	---	670	---
JJ	实施例 A	实施例 L	无	100+	---	---	697	---
KK	实施例 A	实施例 L	实施例 G	9	---	---	---	607
LL	实施例 A	实施例 M	无	100+	---	---	---	904
MM	实施例 A	实施例 M	实施例 G	15				

[0310] 以上表14中的数据证实了在暴露于中性盐雾7天后,与未根据本发明的方法处理的金属基材(实施例AAA)相比,经由本发明方法用密封组合物处理的金属基材(实施例AA)提供了在处理的基材上的腐蚀量的减少。减少的腐蚀的证据是相比于实施例AAA的100+个麻点,实施例AA仅仅出现79个麻点。

[0311] 实施例DD(其中该基材首先接触包含镧系元素(铈)的转化涂料和随后接触包含锂盐的密封溶液)证实了在暴露于中性盐雾3天和7天二者后,与实施例AA(基材仅仅接触所述密封溶液)和BB(基材仅仅接触含镧系元素的转化涂料)二者相比,腐蚀麻点数目降低。

[0312] 实施例EE(其中该基材首先接触包含镧系元素(铈)的转化涂料和随后接触包含锂

盐的密封溶液)证实了在暴露于中性盐雾3天和7天二者后,与实施例AA(基材仅仅接触所述密封溶液)和BB(基材仅仅接触含镧系元素的转化涂料)二者相比,腐蚀麻点数目的降低大于50%。此外,麻点数相对于实施例DD进一步降低,并且该基材上可测出的铈水平可测量地大于对于实施例DD所测量的。

[0313] 实施例FF(其中该基材首先接触包含镧系元素(钇)的转化涂料和随后接触包含锂盐的密封溶液)证实了在暴露于中性盐雾3天和7天二者后,与实施例AA(基材仅仅接触所述密封溶液)和CC(基材仅仅接触含镧系元素的转化涂料)二者相比,腐蚀麻点数目的降低大于50%。

[0314] 实施例GG(其中该基材首先接触包含镧系元素(铈和钇二者)的转化涂料和随后接触包含锂盐的密封溶液)证实了在暴露于中性盐雾7天后,与实施例AA(基材仅仅接触所述密封溶液)和实施例1(基材仅仅接触含镧系元素的转化涂料)二者相比,腐蚀麻点数目降低。

[0315] 实施例HH(其中该基材首先接触包含镧系元素(铈)的转化涂料和随后接触包含锂盐的密封溶液)证实了在暴露于中性盐雾7天后,与实施例AA(基材仅仅接触所述密封溶液)和实施例4(基材仅仅接触含镧系元素的转化涂料)二者相比,腐蚀麻点数目降低。此外,麻点数相对于实施例DD进一步降低,并且该基材上可测出的铈水平可测量地大于对于实施例DD所测量的。

[0316] 实施例KK(其中该基材首先接触包含第IVB族元素(锆)的转化涂料和随后接触包含锂盐的密封溶液)证实了在暴露于中性盐雾7天后,与实施例II(基材仅仅接触该密封溶液)和JJ(基材仅仅接触包含第IVB族的转化涂料)二者相比,腐蚀麻点数目降低。

[0317] 实施例MM(其中该基材首先接触包含第IVB族系列元素(钛)的转化涂料和随后接触包含锂盐的密封溶液)证实了在暴露于中性盐雾7天后,与实施例II(基材仅仅接触该密封溶液)和LL(基材仅仅接触包含第IVB族的转化涂料)二者相比,腐蚀麻点数目降低。

[0318] 实施例NN

[0319] 将铝6111面板(来自于ACT Test面板,LLC)切割成4" x6"样品尺寸。该面板的底部3"用P320粒度(grit)碳化硅纸(获自3M)在6"无规轨道掌砂磨机(random orbital palm sander)(Advanced Tool Design Model-ATD-2088)上砂磨。半砂磨面板表面用于确定在所研磨(未砂磨)和砂磨基材之间的任何腐蚀性能差异。表面砂磨或者研磨是在实地中进行来促进随后的漆施涂的附着性。

[0320] 将每个半砂磨6111铝面板用是标准Chemkleen 2010LP/181ALP浴(包含1.25vol%的Chemkleen 2010LP(无磷酸盐的碱性清洁剂,获自PPG)和0.125vol%的Chemkleen 181ALP(无磷酸盐的混合表面活性剂添加剂,获自PPG),在去离子水中)在不锈钢喷雾槽中使用V形喷射(vee-jet)喷嘴在10-15psi,在120°F进行喷雾清洁2分钟。这之后在去离子水中浸入冲洗15秒,和最后用去离子水冲洗15秒。

[0321] 在喷雾冲洗之后,立即将该清洁的面板引入转化浴中。

[0322] 将第一组面板用Zircobond 1.5(一种锆转化涂料,市售自PPG Industries,Inc.)进行预处理。5加仑浴是根据制造商的说明书来制备的,来产生pH 4.72,锆浓度200ppm和游离氟化物浓度101ppm。该面板是通过在低速搅拌下浸入80°F的转化浴中2分钟来预处理的。将该面板用去离子水喷雾冲洗20-30秒,和使用Oster®制造的高速手持吹风干燥机(型

号078302-300-000)以高设定在大约50-55℃的温度空气干燥直到完全干燥(大约3-5分钟)。

[0323] 将第二组面板用氢氧化锂转化组合物预处理。该氢氧化锂转化组合物包含0.15wt%的碳酸锂的去离子水溶液(获自Acros Organics)。该面板是通过在环境温度浸入3加仑浴1分钟来预处理的,不进行搅拌。在转化之后,立即将该面板使用**Oster®**制造的高速手持吹风干燥机(型号078302-300-000)以高设定在大约50-55℃的温度空气干燥直到完全干燥(大约3-5分钟)。

[0324] 将第三组面板用碳酸锂转化组合物预处理。该碳酸锂转化组合物包含0.15wt%的碳酸锂的去离子水溶液(获自Acros Organics)。该面板是通过在环境温度浸入3加仑浴1分钟来预处理的,不进行搅拌。在转化之后,立即将该面板使用**Oster®**制造的高速手持吹风干燥机(型号078302-300-000)以高设定在大约50-55℃的温度空气干燥直到完全干燥(大约3-5分钟)。

[0325] 将预处理的面板用阳离子ED6280Z漆(获自PPG)使用整流器(Xantrex型号XFR600-2)进行电泳涂布。0.8密耳的干燥涂膜厚度是如下来实现的:以电流限度0.5A,和施加的电势220V(在使用直流整流器(Xantrex型号XFR600-2)30秒斜坡时间(ramp time)之后),对于锆,氢氧化锂和碳酸锂转化的面板分别传送24.5C,21.5C和21.0C电荷。将该ED6280Z漆浴保持在90°F,并且搅拌速率是340rpm。将电泳涂布的面板用去离子水喷雾冲洗。将该面板在电烘箱(Despatch型号LFD-1-42)在177℃烘烤25分钟。涂层厚度是使用Permascope(Fischer Technology Inc.型号FMP40C)测量的。

[0326] 使用两种腐蚀测试方法来评价面板的腐蚀性能:ASTM G85 A2环状酸化盐雾测试3周,和丝状腐蚀测试6周。对于后者的测试,将面板水平置于环境温度的含有12N盐酸(HCl)薄层的干燥器中1h,以使得仅仅HCl烟雾(fume)应当接触样品。在5min内,将该面板以垂直定向置于保持在40℃和80%相对湿度的湿度箱中6周。每个测试包括二重(duplicate)面板。在腐蚀测试之前,将该面板以X构造进行划线。布置该划线以在所研磨的表面上具有顶部腿(top leg)和在砂磨表面上具有底部腿。每个腿长度是40mm。

[0327] 腐蚀损坏是作为从划线到细丝(filament)或者气泡的尖端的垂直距离来测量的。每个面板提供两组五个测量:一组来自于所研磨表面的顶部腿,和另一组来自于砂磨表面的底部腿。测量取自五个最长的腐蚀位置。平均腐蚀损坏是基于来自于双重面板的总共十个测量来计算的。全部读数是使用Fowler Sylvac数显卡尺型号S235测量的。

[0328] 平均腐蚀损坏在表15中制表。相对于对照锆转化涂料,氢氧化锂和碳酸锂转化涂料在砂磨的6111铝合金上都表现出更好的腐蚀性能。氢氧化锂在所研磨的表面上也表现出优异的腐蚀性能。

[0329] 表15平均腐蚀损坏(实施例NN)

[0330]

测试方法	平均腐蚀损坏 (mm)					
	所研磨的 (未砂磨)			砂磨的		
	锆 (对照)	氢氧化锂	碳酸锂	锆 (对照)	氢氧化锂	碳酸锂
细丝腐蚀测试	4.93	1.74	4.24	12.53	5.30	4.49
ASTM G85 A2	2.76	1.92	5.57	10.39	5.01	5.20

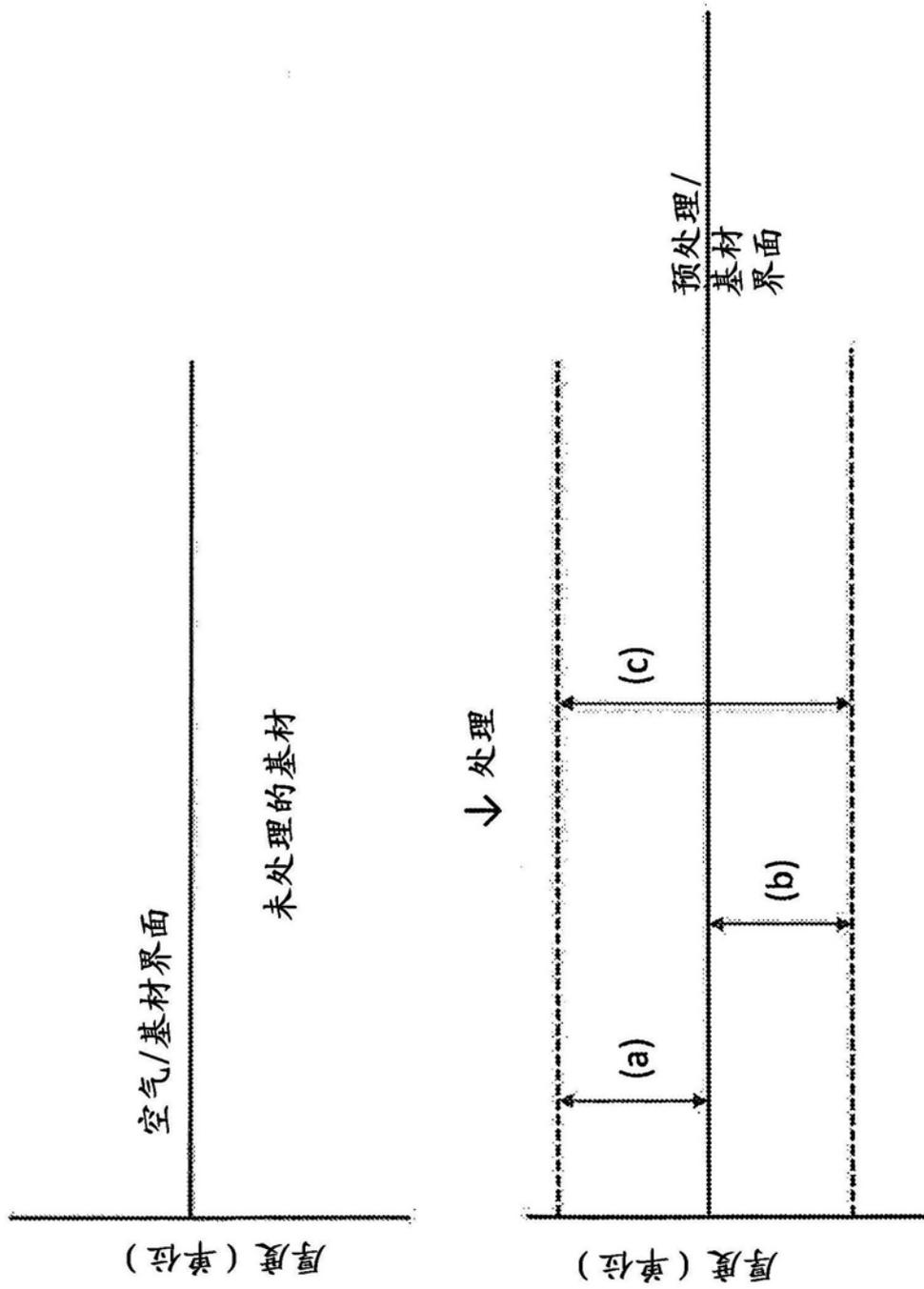


图1