



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109642326 A

(43)申请公布日 2019.04.16

(21)申请号 201780049474.7

E·S·布朗-特赛恩格

(22)申请日 2017.08.14

M·L·C·利姆 J·J·马丁

(30)优先权数据

K·T·西尔维斯特

62/374,188 2016.08.12 US

B·C·奥克伯格

62/374,199 2016.08.12 US

(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

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

代理人 冯奕

2019.02.12

(86)PCT国际申请的申请数据

(51)Int.Cl.

PCT/US2017/046764 2017.08.14

G23C 22/56(2006.01)

G23C 22/83(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/031996 EN 2018.02.15

(71)申请人 PPG工业俄亥俄公司

地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 S·J·莱蒙 G·L·珀斯特

M·A·玛尤

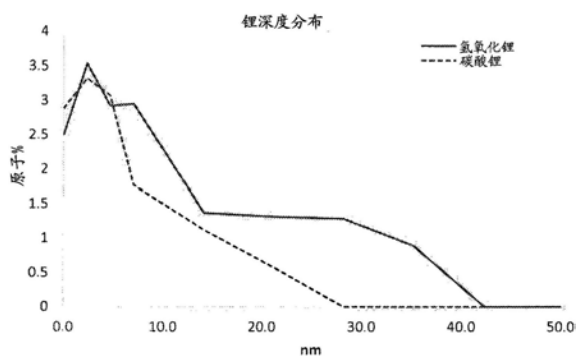
权利要求书2页 说明书40页 附图1页

(54)发明名称

预处理组合物

(57)摘要

本申请公开的是一种处理基底的方法,其包含将基底表面的至少一部分与包含镧系元素源和氧化剂的第一组合物接触。还公开了通过该方法可以获得的基底。



1. 一种用于处理基底的体系,其包含:
用于接触基底的至少一部分的第一组合物,该第一组合物包含镧系元素阳离子和氧化剂。
2. 权利要求1的体系,其中氧化剂在第一组合物中的存在量是25ppm-25000ppm,基于该第一组合物的总重量计。
3. 权利要求1的体系,其中镧系元素阳离子包含铈、镨或者其组合。
4. 权利要求1的体系,其中镧系元素阳离子在第一组合物中的存在量是50ppm-200ppm(以阳离子计),基于第一转化组合物的总重量计。
5. 权利要求1的体系,其进一步包含用于处理基底的至少一部分的第二组合物,该第二组合物包含第IA族金属阳离子。
6. 权利要求5的体系,其中第IA族金属阳离子包含锂、钠、钾或者其组合。
7. 权利要求5的体系,其中第IA族金属阳离子在第二组合物中的存在量是5ppm-30000ppm(作为金属阳离子),基于该第二组合物的总重量计。
8. 权利要求5的体系,其中第二组合物的pH是8-13。
9. 权利要求1的体系,其进一步包含用于处理基底的至少一部分的第三组合物,该第二组合物包含第IVB族金属阳离子。
10. 权利要求9的体系,其中第IVB族金属阳离子包含锆、钛或者其组合。
11. 权利要求9的体系,其中第IVB族金属阳离子在第三组合物中的存在量是110ppm-170ppm(以金属阳离子计),基于该第三组合物的总重量计。
12. 权利要求9的体系,其中第三组合物的pH是4-5。
13. 权利要求1的体系,其中所述体系基本上没有磷酸盐。
14. 一种基底,其是用权利要求1的体系处理的。
15. 权利要求14的基底,其中通过CASS测试测量,与用含锆的组合物处理的基底相比,用所述体系处理的基底在该基底表面上的划痕蠕变下降了至少5%。
16. 权利要求14的基底,其中基底表面的至少一部分是经磨砂的,和其中通过丝状腐蚀测试测量,与用含锆的组合物处理的磨砂的基底相比,用所述体系处理的基底在磨砂的基底表面上的划痕蠕变下降了至少55%。
17. 权利要求14的基底,其中基底表面的至少一部分是磨砂的,和其中通过ASTM G 85 A2腐蚀测试测量,与用含锆的组合物处理的磨砂的基底相比,用所述体系处理的基底在磨砂的基底表面上的划痕蠕变下降了至少78%。
18. 一种基底,其是用权利要求5的体系处理的。
19. 权利要求18的基底,其中通过ASTM G 85 A2腐蚀测试测量,与用含锆的组合物处理的基底相比,用所述体系处理的基底在基底表面上的划痕蠕变下降了至少25%。
20. 用权利要求9的体系处理的基底。
21. 权利要求20的基底,其中用所述体系处理的基底具有下面的至少一种:通过CASS测试测量,与用包含镧系元素阳离子或者第IVB族金属阳离子但不是二者的组合物处理的基底相比,基底表面上的划痕蠕变下降了13%;通过SAE J2635测量,与用包含镧系元素阳离子或者第IVB族金属阳离子但不是二者的组合物处理的基底相比,基底表面上的划痕蠕变下降了47%;和/或与用包含镧系元素阳离子或者第IVB族金属阳离子但不是二者的组合物

处理的基底相比,十字线附着性增加了至少42%。

22. 一种处理基底的方法,其包含:

将基底表面的至少一部分与包含镧系元素阳离子和氧化剂的第一组合物接触。

23. 权利要求22的方法,其中使基底表面接触第一组合物以在接触的基底表面上产生镧系元素阳离子的水平,该水平比未与第一组合物接触的基底表面大至少100个数,其是通过X射线荧光测量的(使用X-Met 7500测量,Oxford Instruments;运行参数60秒逐时分析,15Kv,45 μ A,滤波器3,T(p) = 1.5 μ s)。

24. 权利要求22的方法,其进一步包含将基底表面的至少一部分与包含第IA族金属阳离子和/或第IVB族金属阳离子的第二组合物接触。

25. 权利要求24的方法,其中与第一组合物的接触发生在与第二组合物的接触之前。

26. 权利要求24的方法,其中与第二组合物的接触发生在与第一组合物的接触之前。

27. 权利要求22的方法,其中与第一组合物接触了15秒-4分钟。

28. 权利要求22的方法,其进一步包含将基底在110 $^{\circ}$ C-232 $^{\circ}$ C的温度加热15分钟-30分钟。

29. 用根据权利要求28的方法处理的基底,其中该基底的b*值小于3.09(排除光谱分量,25mm孔)。

预处理组合物

[0001] 相关申请的交叉参考

[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引入作为参考。

发明领域

[0003] 本发明涉及密封组合物和处理金属基底的方法。本发明还涉及一种涂覆的金属基底。

[0004] 发明背景

[0005] 在金属基底上使用保护性涂层来改进耐腐蚀性和漆粘附特性是常规的。用于涂覆这样的基底的常规的技术包括用含铬的组合物预处理金属基底的技术。但是,使用这样的含铬酸盐的组合物导致了环境和健康问题。

[0006] 结果,已经开发了无铬酸盐的预处理组合物。这样的组合物通常基于这样的化学混合物,其与基底表面反应和结合到其上来形成保护层。例如基于第IIIB族金属或者第IVB族金属的预处理组合物已经变得更流行。这样的组合物经常包含游离氟化物的源,即可以在预处理组合物中作为分离的离子来利用的氟化物,其与共价或离子键合到另一元素阳离子例如第IIIB族或者第IVB族金属离子或者氢离子上的氟化物相反。游离氟化物会蚀刻该金属基底的表面,由此促进第IIIB族或者第IVB族金属涂层的沉积。不过,这些预处理组合物的耐腐蚀能力通常明显低于常规的含铬预处理物。

[0007] 令人期望的是提供这样的用于处理金属基底的组合物和方法,其能克服至少一些前述的现有技术的缺点,包括与使用铬酸盐相关的环境缺陷。还令人期望的是提供这样的用于处理金属基底的组合物和方法,其赋予等价于或者甚至优于通过使用含磷酸盐或者含铬的转化涂层所赋予耐腐蚀性的耐腐蚀性。还令人期望的是提供相关的涂覆的金属基底。

发明内容

[0008] 本文公开的是一种处理基底的体系,包含:用于接触该基底的至少一部分的第一组合物,该第一组合物包含镧系元素阳离子和氧化剂。

[0009] 本文还公开的是一种处理基底的方法,其包含:将基底的至少一部分与包含镧系元素阳离子和氧化剂的第一组合物接触。

[0010] 还公开的是可以通过所述体系和/或方法获得的基底。

附图说明

[0011] 图1显示了显示了基底表面上第二组合物的层厚的示意图。

[0012] 图2显示了用LiOH或者Li₂CO₃处理的基底的XPS深度分布。这两个图是整个表面的平均值,并且测量采取了50nm。该数据显示在0-45nm深度范围存在着锂。

具体实施方式

[0013] 如上所述,本文公开的是一种体系,其包含第一组合物或者在一些情况中基本由第一组合物组成,或者在一些情况中由第一组合物组成,该组合物包含镧系元素阳离子和氧化剂或者在一些情况中基本由镧系元素阳离子和氧化剂组成,或者在一些情况中由镧系元素阳离子和氧化剂组成。该体系可以进一步包含第二组合物或第三组合物或者在一些情况中基本由第二组合物或第三组合物组成,或者在一些情况中由第二组合物或第三组合物组成,该第二组合物包含第IA族金属阳离子或者在一些情况中基本由第IA族金属阳离子组成,或者在一些情况中由第IA族金属阳离子组成,和该第三组合物包含第IVB族金属阳离子或者在一些情况中基本由第IVB族金属阳离子组成,或者在一些情况中由第IVB族金属阳离子组成。该第一,第二和第三组合物每个可以是密封组合物或者转化组合物,如本文所定义的。

[0014] 根据本发明的方法,基底的至少一部分可以接触第一组合物,和可以任选地接触第二组合物或者第三组合物。根据本发明,与该第一组合物的接触可以先于或者晚于与该第二和/或第三组合物的接触。如本文更详细描述,在一些情况中可以存在冲洗步骤,其插入与该第一组合物和该第二和/或第三组合物的接触之间。

[0015] 本发明还涉及一种基底,其包含由包含镧系元素源和氧化剂的预处理组合物形成的膜,其中镧系元素在该膜中的水平比其上不具有所述膜的基底表面上的大了至少100个数,其是通过X射线荧光测量的(60秒逐时分析,15Kv,45 μ A,滤波器3,T(p)=1.5 μ s)。

[0016] 该基底可以进一步包含由第IA族金属阳离子或者第IVB族金属阳离子形成的膜或者层。

[0017] 可以用于本发明的合适的基底包括金属基底,金属合金基底和/或已经金属化的基底例如镀镍塑料。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。例如钢基底可以是冷轧钢,热轧钢,电镀钢和/或热浸电镀钢。1XXX,2XXX,3XXX,4XXX,5XXX,6XXX或者7XXX系列铝合金以及覆铝合金也可以用作基底。铝合金可以包含0.01重量%的铜到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底。本发明所用基底还可以包含钛和/或钛合金,锌和/或锌合金,和/或镍和/或镍合金。根据本发明,该基底可以包含车辆的一部分例如车体(例如但不限于门,车体板,后备箱板盖,顶板,车篷,车顶和/或用于飞机上的支承条,铆钉,起落部件和/或表面件)和/或车辆框架。如本文中使用的,“车辆”或者其变体包括但不限于民用、商用和军用飞机,和/或陆地车辆例如轿车,摩托车和/或卡车。

[0018] 第一组合物

[0019] 根据本发明,该第一组合物可以包含镧系元素阳离子。该第一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VIIIB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本文中统称为“第一组合物金属阳离子”)。

[0020] 根据本发明,该镧系金属阳离子在该第一组合物中的存在量可以是至少5ppm,例如至少150ppm,例如至少300ppm(以金属阳离子计算),基于该第一组合物的总重量计,和在一些情况中在该第一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(以金属阳离子计算),基于该第一组合物的总重量计。根据本发明,镧系金属阳离子在该第一组合物中的存在量可以是5ppm-25000ppm,例如150ppm-12500ppm,例如300ppm-10000ppm(以金属阳离子计算),基于该第一组合物的总重量计。

[0021] 根据本发明,该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(统称为“转化组合物金属阳离子”)。

[0022] 根据本发明,该第一组合物可以进一步包含适于与该第一组合物金属阳离子形成盐的阴离子,例如卤素,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,该第一组合物金属盐在该第一组合物中的存在量可以是至少50ppm(作为金属盐计算),基于该第一组合物的总重量基,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,该第一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),基于该第一组合物的总重量计。

[0023] 根据本发明,卤素在该第一组合物中的存在量(如果有的话)可以是至少5ppm(作为阴离子计算),基于该第一组合物的总重量计,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),基于该第一组合物的总重量计,例如不大于18500ppm,例如不大于4000ppm,例如不大于2000ppm。根据本发明,卤素在该第一组合物中的存在量(如果有的话)可以是5ppm-25000ppm(作为阴离子计算),基于该第一组合物的总重量计,例如50ppm-18500ppm,例如150ppm-4000,例如500ppm-2000ppm。

[0024] 根据本发明,硝酸盐在该第一组合物中的存在量(如果有的话)可以是至少2ppm(作为阴离子计算),基于该第一组合物的总重量计,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),基于该第一组合物的总重量计,例如不大于5000ppm,例如不大于2500ppm。根据本发明,卤素在该第一组合物中的存在量(如果有的话)可以是2ppm-10000ppm(作为阴离子计算),基于该第一组合物的总重量计,例如50ppm-5000ppm,例如250ppm-2500ppm。

[0025] 根据本发明,第一组合物金属阳离子在该第一组合物中的存在量可以是至少5ppm,例如至少150ppm,例如至少300ppm(以金属阳离子计算),基于该第一组合物的总重量计,和在一些情况中在该第一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(以金属阳离子计算),基于该第一组合物的总重量计。根据本发明,第一组合物金属阳离子在该第一组合物中的存在量可以是5ppm-25000ppm,例如150ppm-12500ppm,例如300ppm-10000ppm(以金属阳离子计算),基于该第一组合物的总重量计。

[0026] 根据本发明,该第一组合物可以包含氧化剂。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,硝酸,喷射氧气,溴酸盐,过氧化苯甲酸盐,臭氧或者其组合。

[0027] 根据本发明,氧化剂的存在量可以是至少100ppm,例如至少500ppm,基于该第一组合物的总重量计,和在一些情况中存在量可以不大于13000ppm,例如不大于3000ppm,基于

该第一组合物的总重量计。在一些情况中,氧化剂在该第一组合物中的存在量可以是100ppm-13000ppm,例如500ppm-3000ppm,基于该第一组合物的总重量计。

[0028] 根据本发明,该第一组合物可以不包括铬或者含铬的化合物。如本文中使用的,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,和重铬酸的钙、钡、镁、锌、镉和锶。当组合物和/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。

[0029] 因此任选地,根据本发明,该第一组合物和/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。第一组合物和/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,这可以进一步包括所述元素或者其化合物在该第一组合物和/或分别由其形成的涂料或者层中不以引起了环境负担的水平存在。术语“基本上没有”表示该组合物和/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计,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。

[0030] 根据本发明,该第一组合物在一些情况中可以排除磷酸盐离子或者含磷酸盐的化合物和/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。如本文中使用的,“含磷酸盐的化合物”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盐离子或者含有磷酸盐的化合物。

[0031] 因此根据本发明,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组合物和/或由其沉积的层表示磷酸盐离子或者含有磷酸盐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;这可以进一步包括磷酸盐在转化组合物和/或由其沉积的层中不以引起环境负担的水平存在。术语“基本上没有”表示组合物和/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盐阴离子或者化合物,分别基于该组合物或者层的总重量计,如果存在的话。术语“本质上没有”表示转化组合物和/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盐阴离子或者化合物。术语“完全没有”表示该组合物和/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盐阴离子或者化合物,如果存在的话。

[0032] 任选地,根据本发明,第一组合物可以包含不大于一种镧系元素和/或不大于一种镧系元素源,以使得该第一组合物可以包含一种镧系元素和/或单个镧系元素源,和在一些

情况中可以基本上没有,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大于一种的镧系元素和/或大于一种的镧系元素源。

[0033] 在一些情况中,根据本发明的第一组合物可以基本上没有,或者在一些情况中完全没有凝胶,例如但不限于牛,猪或者鱼。

[0034] 在一些情况中,根据本发明的该第一组合物可以基本上没有,或者在一些情况中完全没有氧化物。如本文中使用的,术语“基本上没有”当涉及该第一组合物中的氧化物来使用时,表示氧化物并非有意加入该第一组合物中,并且如果存在的话,仅仅在预处理组合物中以5ppm或者更低的痕量存在,基于该组合物的总重量计。如本文中使用的,术语“本质上没有”当涉及该第一组合物中的氧化物来使用时,表示如果氧化物在该第一组合物中存在的话,仅仅在预处理组合物中以1ppm或者更低的量存在,基于该组合物的总重量计。如本文中使用的,术语“完全没有”当涉及该第一组合物中的氧化物来使用时,表示氧化物在第一组合物中的存在量是1ppb或者更低,基于该组合物的总重量计。

[0035] 根据本发明,第一组合物的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,该第一组合物的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/或胺例如三乙基胺,甲乙胺或者其混合物。

[0036] 第一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,例如具有高到大约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,二乙二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高到大约10体积%,基于含水介质的总体积。

[0037] 其他任选的材料包括表面活性剂,其充当了消泡剂或者基底润湿剂。可以使用阴离子,阳离子,两性离子和/或非离子表面活性剂。消泡表面活性剂可以任选地以高到1重量%,例如高到0.1%重量的水平存在,和润湿剂典型地以高到2%,例如高到0.5%重量的水平存在,基于该第一组合物的总重量计。

[0038] 第一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族金属阳离子在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底通过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底时可以处于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1秒-15分钟,例如4分钟-10分钟,例如5秒-4分钟。

[0039] 根据本发明,在与该第一组合物接触之后,该基底任选地可以在室温在合适的地方干燥例如空气干燥,或者可以用热空气干燥,例如使用气刀,通过基底短暂曝露于高温来闪蒸掉水而进行,例如在15°C-100°C、例如20°C-90°C的烘箱中干燥该基底,或者在加热器组件中使用例如红外加热例如在70°C下进行10分钟,或者将基底送过橡胶辊之间。根据本发明,在基底表面任何随后的与任何水、溶液、组合物等接触之前,该基底表面可以部分地或者在一些情况中完全干燥。作为本文涉及基底表面所使用的,“完全干燥”或者“完全干燥

的”表示基底表面上不存在人眼可见的水分。根据本发明,在与第一组合物接触后,该基底(湿或者在合适之处干燥)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,然后任选地可以干燥,例如空气干燥或者热空气干燥,如前句所述那样。根据本发明,可以取消这样的水冲洗,并且该基底(湿或者在合适之处干燥)可以与随后的处理组合物接触。

[0040] 任选地,用第一组合物(和任选地用第二或者第三组合物或者电涂料,粉末涂料或者液体涂料,如本文所述的)处理的基底(湿的或者如上所述干燥)可以在烘箱或者加热器中例如上述一个中在100°C-240°C,例如110°C-232°C的温度加热。已经令人惊讶地发现这样的基底的b*值小于3.09(排除光谱分量(spectral component excluded),25mm孔)。

[0041] 包含第IA族金属阳离子的第二组合物

[0042] 根据本发明,第二组合物可以包含第IA族金属阳离子例如锂离子,其可以处于盐的形式。另外,该第二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,卤素,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盐,氢氧化物,硝酸盐,卤化物,硫酸盐,磷酸盐,硅酸盐(例如正硅酸盐或者偏硅酸盐),高锰酸盐,铬酸盐,钒酸盐,钼酸盐和/或高氯酸盐。

[0043] 根据本发明,第二组合物的金属盐(即,锂、非锂的第IA族金属、第VB族和/或第VIB族金属的盐)每个在该第二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),基于该第二组合物的总重量计,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),基于该第二组合物的总重量计。根据本发明,第二组合物的金属盐(即,锂、非锂的第IA族金属、第VB族和/或第VIB族的盐)每个在第二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),基于该第二组合物的总重量计。

[0044] 根据本发明,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第二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(以阳离子计算),基于该第二组合物的总重量,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(以阳离子计算),基于第二组合物的总重量计。在一些情况中,根据本发明,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第二组合物中的存在量可以是5ppm-5500ppm,例如50ppm-1000ppm(以阳离子计算),基于该第二组合物的总重量计,例如150ppm-500ppm。

[0045] 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} - $5 \times 10^{+2}$ 。如本文中使用的,“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。

[0046] 根据本发明,本发明的第二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。例如该第二组合物可以包含0.1wt%-15wt%的氧化剂,基于该第二组合物的总重量计,例如2wt%-10wt%,例如6wt%-8wt%。或者,根据本发明,该第二组合物可以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氧化剂。

[0047] 根据本发明,该第二组合物可以排除第IIA族金属阳离子或者含有第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。当第二组合物和/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。

[0048] 根据本发明,该第二组合物可以不包括铬或者含铬化合物。如本文中使用的,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,和重铬酸的钙、钡、镁、锌、镉和锶。当第二组合物和/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。

[0049] 因此任选地,根据本发明,所述的第二组合物和/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元素或者化合物。基本上没有铬或者其衍生物的第二组合物和/或分别由其形成的涂料或者层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,以至于它不影响该第二组合物的性能;在有铬的情况下,这可以进一步包括所述元素或者其化合物在该第二组合物和/或分别由其形成的涂料或者层中不以引起环境负担的水平存在。术语“基本上没有”表示该第二组合物和/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计,如果存在的话。术语“本质上没有”表示该第二组合物和/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”表示该第二组合物和/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。

[0050] 根据本发明,第二组合物在一些情况中可以排除磷酸盐离子或者含磷酸盐的化合物和/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。如本文中使用的,“含磷酸盐的化合物”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盐离子或者含有磷酸盐的化合物。

[0051] 因此根据本发明,第二组合物和/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第二组合物和/或由其沉积的层表示磷酸盐离子或者含有

磷酸盐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;这可以进一步包括磷酸盐在该第二组合物和/或由其沉积的层中不以引起环境负担的水平存在。术语“基本上没有”表示第二组合物和/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盐阴离子或者化合物,分别基于该组合物或者层的总重量计,如果存在的话。术语“本质上没有”表示第二组合物和/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盐阴离子或者化合物。术语“完全没有”表示该第二组合物和/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盐阴离子或者化合物,如果存在的话。

[0052] 根据本发明,该第二组合物在一些情况中可以排除氟化物或者氟化物源。如本文中使用的,“氟化物源”包括单氟化物,二氟化物,氟化物络合物,以及其已知的产生氟离子的混合物。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溶液中:例如来用于在工艺管线中的在先处理浴,市政水源(例如:将氟化物加入供水中来防止牙齿损蚀),来自于预处理基底的氟化物等的遗留物。即,基本上没有、本质上没有或者完全没有氟化物的溶液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工艺管线之前基本上没有、本质上没有或者完全没有氟化物。

[0053] 例如该第二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。

[0054] 存在于该第二组合物中的氟化物(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双频道台式仪作为密封组合物浴中的运行参数测量,所述台式仪装备有获自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校正。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。或者,氟化物ISE可以与这样的仪器一起使用,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。

[0055] 氟根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。溶液中的氟根阴离子(其离子或者共价地键合到金属阳离子或者氢离子上)在此定义为“键合的氟根”。因此络合的氟根离子是用氟化物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根离子的离子浓度调节缓冲剂(例如:柠檬酸阴离子或者EDTA)进行混合。在那个时刻,(全部的)氟根离子是可通过氟化物ISE测量的,并且所述测量被称作“总氟化物”。或者,总氟化物可以通过将密封剂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。

[0056] 根据本发明,该处理组合物可以在一些情况中基本上没有,或者在一些情况中基本上没有,或者在一些情况中完全没有钴离子或者含钴化合物。如本文中使用的,“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,基本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。

[0057] 根据本发明,该处理组合物可以在一些情况中基本上没有,或者在一些情况中基本上没有,或者在一些情况中完全没有钒离子或者含钒化合物。如本文中使用的,“含钒化合物”包括含有元素钒的化合物,络合物或者盐例如钒酸盐和十钒酸盐,其包括碱金属或者铵阳离子抗衡离子,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,基本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。

[0058] 任选地,本发明的第二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个氮原子的成环化合物例如吡咯,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,具有1个氮原子和1个氧原子的唑化合物例如噁唑和异噁唑,或者具有1个氮原子和1个硫原子的唑化合物例如噻唑和异噻唑。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。

[0059] 该含氮杂环化合物在第二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第二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第二组合物中的存在浓度(如果有的话)可以是0.0005g/L组合物到3g/L组合物,例如0.0008g/L组合物到0.2g/L组合物,例如0.002g/L组合物到0.1g/L组合物。

[0060] 根据本发明,该第二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,就算有,该有机溶剂在第二组合物中的存在量可以是至少1g溶剂/L第二组合物,例如至少大约2g溶剂/L第二组合物和在一些情况中存在量可以不大于40g溶剂/L第二组合物,例如不大于20g溶剂/L第二溶液。根据本发明,该有机溶剂在第二组合物中的存在量(就算有)可以是1g溶剂/L第二组合物到40g溶剂/L第二组合物,例如2g溶剂/L第二组合物到20g溶剂/L第二组合物。

[0061] 根据本发明,该第二组合物的pH可以是至少8,例如至少9,例如至少10,例如至少11,和在一些情况中可以不高于13,例如不高于12,例如不高于11.5。根据本发明,该第二组合物的pH可以是8-13,例如10-12,例如11-11.5。该第二组合物的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,该第二组合物的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盐酸,硝酸,硫酸和/或磷酸。根据本发明,该第二组合物的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,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锂,氢氧化钠,氢氧化钾或者氢氧

化铵,氨,和/或胺例如三乙基胺,甲乙胺或者其混合物。

[0062] 如上所述,该第二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底通过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底时可以处于40°F-160°F,例如60°F-110°F的温度。例如金属基底与第二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。

[0063] 根据本发明,在与第二组合物接触之后,基底任选地可以在室温在合适的地方干燥例如空气干燥,或者可以用热空气干燥,例如使用气刀,通过基底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的烘箱中干燥该基底,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,或者将基底送过橡胶辊之间。根据本发明,在该基底表面随后的任何与任何水、溶液、组合物等接触之前,该基底表面可以部分地或者在一些情况中完全干燥。作为本文涉及基底表面所使用的,“完全干燥”或者“完全干燥的”表示基底表面上不存在人眼可见的水分。根据本发明,在与该第二组合物接触后,基底(湿的或者在合适之处干燥的)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,例如空气干燥或者用热空气干燥,如前句所述那样。根据本发明,可以取消这样的水冲洗,并且基底(湿的或者在合适之处干燥的)可以与随后的处理组合物接触。

[0064] 任选地,根据本发明,在与该第二组合物接触后,在至少一部分的该基底表面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(如下所述的),该基底任选地不用任何水溶液冲洗或者与之接触。

[0065] 任选地,根据本发明,在与该第二组合物接触之后,基底任选地可以接触自来水,去离子水,RO水和/或基底处理领域的技术人员已知的任何水溶液,其中这样的水或者水溶液可以处于室温(60°F)-212°F的温度。该基底然后任选地可以干燥,例如空气干燥或者用热空气干燥,如前段所述那样,以使得在该基底表面与任何水、溶液、组合物等的随后接触之前,该基底表面可以部分地,或者在一些情况中完全干燥。

[0066] 图2显示了用氢氧化锂或者碳酸锂处理的基底表面的XPS测量扫描,并且证实了在基底表面处没有检测到锂。该基底具有大约2.2 μ m厚的在铝-铜合金上的氧化的铝(通过TEM测定)。根据本发明,通过该处理组合物所形成的层厚度可以例如高到550nm,例如5nm-550nm,例如10nm-400nm,例如25nm-250nm。通过该处理组合物所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)深度分布或者TEM(透射电镜法)。如本文中使用的,“厚度”当涉及由本发明的包含第IA族金属阳离子的第二组合物形成的层而使用时,指的是(a)在初始空气/基底界面以上形成的层,(b)在预处理/基底界面以下所形成的改性层,或者(c)是(a)和(b)的组合,如图1所示。虽然图1中改性层(b)显示为延伸到预处理/基底界面,但是插入层可以存在于改性层(b)和预处理/基底界面之间。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。

[0067] 包含第IVB族金属阳离子的第三组合物

[0068] 如上所述,本发明的体系和方法可以包含含有第IVB族金属阳离子的第三组合物。

该第三组合物还可以进一步包含第IA族金属阳离子和/或第VIB族金属阳离子(以及第IVB族金属阳离子,在此统称为“第三组合物金属阳离子”)。

[0069] 根据本发明,该第IA族金属阳离子可以包含锂;该第IVB族金属阳离子可以包含锆,钛,钪或者其组合;和该第VIB族金属可以包含钼。

[0070] 例如第三组合物中所用的第IVB族金属阳离子可以是锆,钛,钪的化合物或者其混合物。合适的锆的化合物包括但不限于六氟锆酸,其的碱金属和铵盐,碳酸铵锆,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,乙醇酸铵锆,乳酸铵锆,柠檬酸铵锆,碱式碳酸锆及其混合物。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。

[0071] 根据本发明,该第IVB族金属阳离子在第三组合物中的存在总量是至少20ppm金属(以金属阳离子计算),基于该第三组合物的总重量计,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IVB族金属在该第三组合物中的存在总量可以不大于1000ppm金属(以金属阳离子计算),基于该第三组合物的总重量计,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IVB族金属阳离子在该第三组合物中的存在总量可以是20ppm金属-1000ppm金属(以金属阳离子计算),基于该第三组合物的总重量计,例如50ppm金属-600ppm金属,例如70ppm金属-300ppm金属。如本文中使用的,术语“总量”当涉及第IVB族金属阳离子的量来使用时,表示存在于第三组合物中的全部第IV族金属的总和。

[0072] 根据本发明,该第三组合物还可以包含第IA族金属阳离子例如锂离子。根据本发明,该第三组合物中的第IA族金属阳离子源可以处于盐的形式。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。

[0073] 根据本发明,该第I族金属阳离子在第三组合物中的存在量可以是至少2ppm(以金属阳离子计),基于该第三组合物的总重量计,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(以金属阳离子计),基于该第三组合物的总重量计,例如不大于250ppm,例如不大于125ppm,例如不大于100ppm。根据本发明,该第IA族金属阳离子在第三组合物中的存在量可以是2ppm-500ppm(以金属阳离子计),基于该第三组合物的总重量计,例如5ppm-250ppm,例如5ppm-125ppm,例如5ppm-25ppm。第IA族金属阳离子在第三组合物中的量可以处于所述值之间的范围,包括所述值。

[0074] 根据本发明,第三组合物还可以包含第VIB族金属阳离子。根据本发明,该第VIB族金属阳离子源在第三组合物中可以处于盐的形式。合适的钼盐的非限定性例子包括钼酸钠,钼酸锂,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。

[0075] 根据本发明,第VIB族金属阳离子在第三组合物中的存在量可以是至少5ppm(以金属阳离子计),基于该第三组合物的总重量计,例如至少25ppm,例如100ppm和在一些情况中在第三组合物中的存在量可以不大于500ppm(以金属阳离子计),基于该第三组合物的总重量计,例如不大于250ppm,例如不大于150ppm。根据本发明,第VIB族金属阳离子在第三组合物中的存在量可以是5ppm-500ppm(以金属阳离子计),基于该第三组合物的总重量计,例如25ppm-250ppm,例如40ppm-120ppm。第VIB族金属阳离子在第三组合物中的量可以处于所述值之间的范围,包括所述值。

[0076] 根据本发明,第三组合物可以进一步包含阴离子,其适于与该第三组合物金属阳离子形成盐,例如卤素,硝酸盐,硫酸盐,硅酸盐(正硅酸盐和偏硅酸盐),碳酸盐,氢氧化物等。

[0077] 根据本发明,硝酸盐在第三组合物中的存在量(如果有的话)可以是至少2ppm,例如至少50ppm,例如至少50ppm(作为硝酸盐阴离子计算),基于该第三组合物的总重量计,和存在量可以不大于10000ppm,例如不大于5000ppm,例如不大于2500ppm(作为硝酸盐阴离子计算),基于该第三组合物的总重量计。根据本发明,卤素在第三组合物中的存在量(如果有的话)可以是2ppm-10000ppm,例如25ppm-5000ppm,例如50ppm-2500ppm(作为硝酸盐阴离子计算),基于该第三组合物的总重量计。

[0078] 根据本发明,第三组合物还可以包含正电性金属离子。如本文中使用的,术语“正电性金属离子”指的是这样的金属离子,其在该第三溶液接触金属基底表面时,会被处理的金属基底还原。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势,其是以伏特表示的,并且是相对于专门被赋予0还原电势的标准氢电极测量的。下表1给出了几种元素的还原电势(根据CRC第82版,2001-2002)。如果它在下表中的电压值E*比它要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其他元素或者离子更容易被还原。

[0079] 表1

[0080]

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

[0081] 因此,如将显而易见的,当该金属基底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,电镀钢,用锌合金、铝合金镀涂的钢,镀铝钢,镀铝合金钢,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,银和金及其混合物。

[0082] 根据本发明,当正电性金属包含铜时,可溶和不可溶化合物都可以充当该第三组合物中的铜离子源。例如该第三组合物中的铜离子供应源可以是水溶性铜化合物。这样的

化合物的具体例子包括但不限于硫酸铜,硝酸铜,硫氰酸铜,乙烯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,葡糖酸铜,柠檬酸铜,月桂酰肌氨酸铜,乳酸铜,草酸铜,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,氨基酸铜络合物,富马酸铜,甘油磷酸铜,叶绿酸钠铜,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,处于草酸到辛二酸系列的多元酸的铜盐。

[0083] 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,可以期望的是加入抑制铜离子的沉淀并因此将它们作为铜络合物稳定在组合物中的络合剂。

[0084] 根据本发明,铜化合物可以作为铜络合物盐例如或者Cu-EDTA而加入,其可以以它本身稳定存在于第三组合物中,但是它也可能形成铜络合物,其可以通过将络合剂与本身难溶的化合物相组合而稳定存在于该第三组合物中。例子包括通过CuSO₄和EDTA·F 2Na的组合而形成的Cu-EDTA络合物。

[0085] 根据本发明,该正电性金属离子在该第三组合物中的存在量可以是至少2ppm(作为金属离子计算),基于该第三组合物的总重量计,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,正电性金属离子在第三组合物中的存在量可以不大于100ppm(作为金属离子计算),基于该第三组合物的总重量计,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,正电性金属离子在第三组合物中的存在量可以是2ppm-100ppm(作为金属离子计算),基于该第三组合物的总重量计,例如4ppm-80ppm,例如6ppm-60ppm,例如8ppm-40ppm。正电性金属离子在该第三组合物中的量可以处于所述值之间的范围,包括所述值。

[0086] 根据本发明,氟化物源可以存在于第三组合物中。如本文中使用的,第三组合物中所公开或者报告的氟化物的量指的是“游离氟化物”,其是以份/百万份氟化物为单位测量的。游离氟化物是如上定义的,其能够通过氟化物选择性ISE测量。除了游离氟化物之外,第三组合物还可以包含如上所述的“键合的氟化物”。键合的和游离的氟化物的浓度之和等于总氟化物,其可以如本文所述来测定。第三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,第三组合物中的总氟化物可以来源于该第三组合物中存在的第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H₂SiF₆或者HBF₄可以加入到该第三组合物中来提供总氟化物。本领域技术人员将理解第三浴中游离氟化物的存在会影响第三组合物沉积和基底蚀刻,因此它对于测量这种浴参数是关键的。游离氟化物的水平将取决于pH和向该第三浴中添加螯合剂,并且指示了氟化物与该第三浴中存在的金属离子/质子相关联的程度。例如相同总氟化物水平的第三组合物可以具有不同的游离氟化物水平,其会受第三溶液中的pH和所存在的螯合剂的影响。

[0087] 根据本发明,第三组合物的游离氟化物存在量可以是至少15ppm,基于该第三组合物的总重量计,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,第三组合物的游离氟化物存在量可以不大于2500ppm,基于该第三组合物的总重量计,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,第三组合物的游离氟化物存在量可以是15ppm游离氟化物到2500ppm游离氟化物,基于该第三组合物的总重量计,例如50ppm氟化物到1000ppm,例如不大于200ppm游离氟化物到500ppm游离氟化物,例如不大于100ppm游离氟化

物到250ppm游离氟化物。

[0088] 第三组合物可以进一步包含氨基化合物。该氨基化合物可以是伯、仲、叔或者季胺。 α 氨基化合物的具体例子可以是肌氨酸,氨基乙酸和油基咪唑啉。根据本发明,该 α 氨基酸化合物可以是取代的或者未取代的氨基乙酸。该取代的氨基乙酸可以是肌氨酸,亚氨基二乙酸,亮氨酸或者酪氨酸。 β 氨基酸化合物的示例性但非限定性例子包括牛磺酸和N-甲基牛磺酸。 γ 氨基酸化合物的示例性但非限定性例子包括 γ 氨基丁酸。在同一环上具有胺基团和酸基团的环状氨基化合物的示例性但非限定性例子包括氨基苯甲酸及其衍生物。 β 氨基醇化合物的示例性但非限定性例子包括咪唑啉及其衍生物,胆碱,三乙醇胺,二乙醇氨基乙酸和2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇。 γ 氨基醇化合物的示例性但非限定性例子包括氨基丙醇。在同一环上具有胺基团和羟基的环状氨基化合物的示例性但非限定性例子包括氨基酚及其衍生物。

[0089] 氨基化合物在第三组合物中的存在量可以是至少50ppm,基于该第三组合物的总重量计,例如至少100ppm和在一些情况中的存在量可以不大于100000ppm,例如不大于10000ppm。根据本发明,氨基化合物在第三组合物中的存在量可以是50ppm-100000ppm,基于该第三组合物的总重量计,例如100ppm-10000ppm。

[0090] 根据本发明,第三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,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。根据本发明,该氧化剂的存在量(如果有的话)可以是至少50ppm,例如至少500ppm,基于该第三组合物的总重量计,和在一些情况中存在量可以不大于13000ppm,例如不大于3000ppm,基于该第三组合物的总重量计。在一些情况中,氧化剂在第三组合物中的存在量(如果有的话)可以是100ppm-13000ppm,例如500ppm-3000ppm,基于该第三组合物的总重量计。如本文中使用的,术语“氧化剂”当涉及第三组合物的组分使用时,指的是能够氧化下面的至少一种的化学品:存在于基底中的接触第三组合物的金属,和/或存在于第三组合物中的金属络合剂。如本文中涉及“氧化剂”所使用的,措词“能够氧化”表示能够从基底或者第三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。

[0091] 根据本发明,第三组合物可以不包括铬或者含铬化合物。如本文中使用的,术语“含铬化合物”指的是包括三价和/或六价铬的材料。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,和重铬酸的钙、钡、镁、锌、镉和锶,硫酸铬(III),氯化铬(III)和硝酸铬(III)。当第三组合物和/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三价和六价铬的化合物。

[0092] 因此任选地,根据本发明,第三组合物和/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的一种或多种。基本上没有铬或者其衍生物的第三组合物和/或分别由其形成的涂料或者层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,以至于它不影响该第三组合物的性能;在有铬的情况下,这会进一步包括所述元素或者其化合物在该第三组合物和/或分别由其形成的涂料或者层中不以引起环境负担的水平存在。术语“基本上没有”表示该第三组合物和/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计,如果存在的话。术语“本质上没有”表示该第三组合物和/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”表示该第三组合物和/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。

[0093] 根据本发明,第三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,其例如是在使用基于磷酸锌的处理剂的情况中形成的。如本文中使用的,“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。

[0094] 因此根据本发明,第三组合物和/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第三组合物和/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;这会进一步包括磷酸盐在该第三组合物和/或由其沉积的层中不以它们引起环境负担的水平存在。术语“基本上没有”表示该第三组合物和/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盐阴离子或者化合物,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”表示该第三组合物和/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盐阴离子或者化合物。术语“完全没有”表示该第三组合物和/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盐阴离子或者化合物,如果存在的话。

[0095] 任选地根据本发明,该第三组合物可以进一步包含磷酸盐离子源。为了清楚起见,当用于此处时,“磷酸根离子”指的是衍生自或者来源于无机磷酸盐化合物的磷酸根离子。例如在一些情况中,磷酸盐离子的存在量可以大于5ppm,基于该第三组合物的总重量计,例如10ppm,例如20ppm。在一些情况中,磷酸盐离子的存在量可以不大于60ppm,基于该第三组合物的总重量计,例如不大于40ppm,例如不大于30ppm。在一些情况中,磷酸盐离子的存在量可以是5ppm-60ppm,基于该第三组合物的总重量计,例如10ppm-40ppm,例如20ppm-30ppm。

[0096] 根据本发明,该第三组合物的pH可以是6.5或者更低,例如5.5或者更低,例如4.5或者更低,例如3.5或者更低。根据本发明,该第三组合物的pH在一些情况中可以是2.0-6.5,例如3-4.5,和可以使用例如所需的任何酸和/或碱来调节。根据本发明,第三组合物的pH可以通过包括酸性材料来保持,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,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/或胺例如三乙基胺,甲乙胺,或者其混合物。

[0097] 根据本发明,第三组合物还可以进一步包含树脂粘结剂。合适的树脂包括一种或多种烷醇胺和含有至少两个环氧基团的环氧官能材料的反应产物,例如公开在美国专利

No. 5653823中的那些。在一些情况中,这样的树脂包含β羟基酯,酰亚胺或者硫化物官能团,其通过使用二羟甲基丙酸、邻苯酰亚胺或者巯基甘油作为制备树脂中的另外的反应物而引入。或者,该反应产物可以例如是双酚A的二缩水甘油醚(例如作为EPON 880市售自Shell Chemical Company),二羟甲基丙酸和二乙醇胺以0.6-5.0:0.05-5.5:1摩尔比的反应产物。其他合适的树脂粘结剂包括水溶性和水可分散的聚丙烯酸树脂,例如公开在美国专利No. 3912548和5328525中的那些;酚醛树脂例如描述在美国专利No. 5662746中的那些;水溶性聚酰胺例如公开在W095/33869中的那些;马来酸或者丙烯酸与烯丙基醚的共聚物,例如描述在加拿大专利申请2087352中的那些;和水溶性和可分散的树脂,包括环氧树脂,氨基塑料,酚醛树脂,丹宁酸,和聚乙烯基酚例如在美国专利No. 5449415中所讨论的那些。

[0098] 根据本发明,该树脂粘结剂在第三组合物中的存在量经常可以是0.005%-30%重量,例如0.5-3%重量,基于该组合物的总重量。或者,根据本发明,第三组合物可以基本上没有或者在一些情况中完全没有任何树脂粘结剂。如本文中使用的,术语“基本上没有”当涉及第三组合物中不存在树脂粘结剂而使用时,表示如果有的话,任何树脂粘结剂在该第三组合物以小于0.005重量%的痕量存在,基于该组合物的总重量计。如本文中使用的,术语“完全没有”表示该第三组合物中根本不存在树脂粘结剂。

[0099] 该第三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第三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,例如具有高到大约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,二乙二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高到大约10体积%,基于含水介质的总体积计。

[0100] 其他任选的材料包括表面活性剂,其充当消泡剂或者基底润湿剂。可以使用阴离子,阳离子,两性离子和/或非离子表面活性剂。消泡表面活性剂可以任选地以高到1重量%,例如高到0.1%重量的水平存在,和润湿剂典型地以高到2%,例如高到0.5%重量的水平存在,基于该第三组合物的总重量计。

[0101] 任选地,根据本发明,该第三组合物和/或由其沉积或者形成的膜可以进一步包含硅例如硅烷,二氧化硅,硅酸盐等,其量是至少10ppm,基于该第三组合物的总重量计,例如至少20ppm,例如至少50ppm。根据本发明,该第三组合物和/或由其沉积或者形成的膜可以包含的硅量小于500ppm,基于该第三组合物的总重量计,例如小于250ppm,例如小于100ppm。根据本发明,第三组合物和/或由其沉积或者形成的膜可以包含的硅量是10ppm-500ppm,基于该第三组合物的总重量计,例如20ppm-250ppm,例如50ppm-100ppm。或者,本发明的第三组合物和/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。

[0102] 第三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第IVB族金属在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底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底时可以处于40°F-185°F,例如60°F-110°F,例如70°F-90°F的温度。例如该第三方法可以在环境温度或者室温进行。接触时间经常是5秒(thirds)-15分钟,例如10秒-10分钟,例如15秒-3分钟。

[0103] 在与第三组合物接触之后,该基底可以用自来水,去离子水和/或冲洗剂的水溶液

冲洗来除去任何残留物。该基底任选地可以在室温下空气干燥或者可以用热空气干燥,例如使用气刀,通过基底短暂曝露于高温来闪蒸掉水,例如通过在15°C-200°C、例如20°C-90°C的烘箱中干燥基底,或者在加热器组件中使用例如红外加热,例如在70°C下进行10分钟,或者将基底送过橡胶辊之间。根据本发明,在与该第三组合物接触后,该基底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。

[0104] 根据本发明,第三涂料组合物的残留物的膜覆盖率通常典型地是1-1000毫克/平方米(mg/m^2),例如10-400 mg/m^2 。该第三涂层的厚度可以例如小于1微米,例如1-500纳米,或者10-300纳米。涂层重量可以通过从基底上除去膜和使用多种分析技术(例如XRF, ICP等)来测定元素组成而确定。预处理厚度可以使用一些分析技术来测定,其包括但不限于XPS深度分布或者TEM。

[0105] 本发明的体系和方法的另外组分

[0106] 根据本发明,在至少一部分的该基底表面接触上述组合物之一之前,至少一部分的该基底表面可以被清洁和/或脱氧化物以除去油脂、脏物和/或其他异物。至少一部分的该基底表面可以通过物理和/或化学手段来清洁,例如机械研磨该表面和/或用市售可得的碱性或酸性清洁剂来清洁/脱脂所述表面,这是本领域技术人员公知的。适用于本发明的碱性清洁剂例子包括Chemkleen[®]F166HP, 166M/C, 177, 490MX, 2010LP和Surface Prep 1 (SP 1), 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88X 1002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。

[0107] 如上所述,根据本发明,至少一部分的清洁基底表面可以机械和/或化学地来脱氧化物。如本文中使用的,术语“脱氧化物”表示除去基底表面存在的氧化物层来促进转化组合物(如下文描述的)的均匀沉积以及促进这样的组合物涂层到基底表面上的附着。合适的脱氧化物剂将是本领域技术人员熟知的。一种典型的机械脱氧化物方式可以是例如使用擦拭或者清洁垫来使得基底表面均匀粗糙化。典型的化学脱氧化物剂包括例如酸基脱氧化物剂例如磷酸, 硝酸, 氟硼酸, 硫酸, 铬酸, 氢氟酸和二氟化铵, 或者Amchem 7/17脱氧化物剂(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,该化学脱氧化物剂包含载体,经常是含水介质,以使得该脱氧化物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底接触,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,当施涂到金属基底时,本领域技术人员会基于蚀刻速率来选择该溶液或者分散体的温度范围,例如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。

[0108] 在清洁和/或脱氧化步骤之后,该基底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,湿基底表面可以用转化组合物处理(如下

描述的)和/或密封组合物处理(如下描述的),或者该基底在处理基底表面之前可以干燥,例如空气干燥,例如使用气刀来干燥,通过基底短暂曝露于高温例如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,或者通过将基底送过橡胶辊之间。

[0109] 如上所述,在接触本发明的第一组合物之前或者之后,至少一部分的该基底表面任选地可以接触第二或者第三组合物。

[0110] 可以确定用第一组合物(铈)处理的基底的颜色测量,来表征处理基底的黄变度。颜色参数可以使用Xrite Ci 7800Benchtop Sphere Spectrophotometer测定,25mm孔,获自X-Rite, Incorporated, Grandville, Mich或者这样的类似的仪器。该Xrite Ci 7800仪器根据L*a*b*颜色空间理论测量。术语b*正值表示更大的黄色调和负值表示更大的蓝色调。术语a*当负值时表示更大绿色调和当正值时表示更大红色调。术语L*当L*=0时表示黑色调和当L*=100时表示白色调。

[0111] 根据本发明,用该第一组合物预处理的基底的b*值典型的范围是9-15。施加加热步骤明显降低了与第一组合物接触的基底的b*值,例如b*值是-20到+8,例如-15到+5,例如-10到+4,例如-5到+2.5。根据本发明处理的基底通过ASTM E313-00所测定的YI-E313(黄色指数)在加热之前和热处理之后可以例如是+5到+22,+2到+10,例如+3到+9,例如+4到+8。

[0112] 在与含铈组合物接触后加热面板的效果对于a*和L*的值具有最小影响。a*值不管热处理如何将是-15到+15,例如-10到+10,例如-5到+5。L*值不管热处理如何将是50-90,例如60-80。

[0113] 根据本发明,本文公开的是一种基底,其包含由预处理组合物形成的膜或者在一些情况中基本由由预处理组合物形成的膜组成,或者在一些情况中由由预处理组合物形成的膜组成,所述组合物包含镧系元素和氧化剂或者在一些情况中基本由镧系元素和氧化剂组成,或者在一些情况中由镧系元素和氧化剂组成,其中镧系元素在该膜中的水平比其上不具有所述膜的基底表面上的大了至少100个数,其是通过X射线荧光测量的(60秒逐时分析,15Kv,45μA,滤波器3,T(p)=1.5μs)。

[0114] 根据本发明,镧系元素在该基底表面上由预处理组合物形成的膜中的水平比其上不具有所述膜的基底表面上的大了至少100个数,其是通过X射线荧光测量的(60秒逐时分析,15Kv,45μA,滤波器3,T(p)=1.5μs)。例如镧系元素可以存在于在基底表面上所形成的膜中,如大于340个数、例如大于500个数、例如大于1000个数、例如大于1200个数的数所示,其是通过X射线荧光测量的(60秒逐时分析,15Kv,45μA,滤波器3,T(p)=1.5μs)。在此已经令人惊讶地发现,用本发明的预处理组合物来预处理磨砂的基底令人惊讶地产生了与用常规的预处理组合物预处理的未磨砂的基底相比更优异的腐蚀性能。

[0115] 根据本发明,与用含锆的预处理组合物(其还包括锂和钼)处理的基底相比,具有由该预处理组合物形成的膜的基底在该基底表面上的划痕蠕变下降了至少5%(ASTM-B368-09乙酸铜盐雾,480小时)。

[0116] 已经令人惊讶地发现,尽管固化的用含锆的预处理组合物处理的电涂面板是肉眼可见黄色的,但是相反地,固化的用含镧系元素的预处理组合物处理的电涂面板不是肉眼可见黄色的。这种结果是出人意料的。

[0117] 此外,还令人惊讶地,已经发现加热用本发明的转化组合物预处理的基底在110

°C-232°C的温度令人惊讶地降低了用本发明的转化组合物预处理的未加热面板上可见的黄变。例如已经令人惊讶地发现,当这样的面板用本发明的转化组合物预处理时,用本发明的转化组合物处理的面板(磨砂的和未磨砂的)的b*值和YI-E313值明显下降,并且当这样的面板在110°C-232°C的温度加热时甚至进一步下降。

[0118] 还已经令人惊讶地发现,在曝露于乙酸铜盐雾480小时之后(ASTM-B368-09),与用含锆的预处理组合物预处理的电涂面板相比,用包含铈的预处理组合物预处理的电涂面板导致划痕蠕变下降了27%。这个结果是出人意料的。

[0119] 还已经令人惊讶地发现,在曝露于乙酸铜盐雾480小时之后(ASTM-B368-09),与用磷酸锌预处理组合物预处理的电涂面板相比,用包含铈的预处理组合物预处理的电涂面板导致划痕蠕变下降了65%。这个结果是出人意料的。

[0120] 根据本发明,所述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。如本文中使用的,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于环境温度或者提高的温度下固化时,在基底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天涂料组合物等中的那些。如本文中使用的,术语“热固性”指的是这样的树脂,其通过固化或者交联而不可逆地“凝固”,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。这种性能通常与组合物成分的交联反应相关,其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。如本文中使用的,术语“热塑性”指的是这样的树脂,其包含这样的聚合物组分:其不是通过共价键结合的,并且由此可以在加热时经历液体流动,并且可溶于溶剂。

[0121] 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,其可以通过电涂步骤来沉积到基底上,其中该可电沉积涂料组合物是通过电沉积而沉积到金属基底上的。

[0122] 该含离子盐基团的成膜聚合物可以包含用于阳离子可电沉积涂料组合物中的含有阳离子盐基团的成膜聚合物。如本文中使用的,术语“含阳离子盐基团的成膜聚合物”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,例如赋予正电荷的铈基团和铵基团。含阳离子盐基团的成膜聚合物可以包含活性氢官能团,包括例如羟基,伯或者仲胺基团,和硫醇基团。包含活性氢官能团的含阳离子盐基团的成膜聚合物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,丙烯酸聚合物,聚环氧化物,聚酰胺,聚氨酯,聚脲,聚醚和聚酯等。

[0123] 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计。如本文中使用的,“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未着色的组分。

[0124] 或者,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。如本文中使用的,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,例如赋予负电荷的羧酸和磷酸基团。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。

[0125] 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成物;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,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的聚合物例如磷酸化的聚环氧化物或者磷酸化的丙烯酸聚合物。示例性磷酸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]中,其引用部分在此引入作为参考。

[0126] 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计。

[0127] 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,氨基塑料树脂和酚塑料树脂,例如酚醛缩合物,包括其烯丙基醚衍生物。

[0128] 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计。或者,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计。

[0129] 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的话,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。

[0130] 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。水可以例如以40%-90%重量,例如50%-75%重量的量存在,基于该可电沉积涂料组合物的总重量计。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计。可电沉积涂料组合物可以具体以含水分散体形式提供。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计。如本文中使用的,“总固体”指的是可电沉积涂料组合物的非挥发性内容物,即,在加热到110℃持续15分钟时不挥发的材料。

[0131] 该阳离子可电沉积涂料组合物可以如下来沉积到导电基底上:将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阴极。或者,该阴离子可电沉积涂料组合物可以如下来沉积到导电基底上: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

到高到几千伏例如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。

[0132] 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底上,则所涂覆的基底可以加热到一定温度和持续一段时间,其足以固化基底上的电沉积涂层。对于阳离子电沉积,所涂覆的基底可以加热到110°C-232°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,所涂覆的基底可以加热到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。所形成的固化的电沉积涂层的厚度可以是2-50微米。

[0133] 或者,如上所述,根据本发明,在基底已经与该处理组合物接触后,粉末涂料组合物可以随后沉积到基底的至少一部分的表面上,其已经与上述处理组合物接触。如本文中使用的,“粉末涂料组合物”指的是完全没有水和/或溶剂的涂料组合物。因此,本文公开的粉末涂料组合物与本领域已知的水基和/或溶剂基涂料组合物不是同义的。

[0134] 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)与上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-聚酯杂合粉末涂料组合物。可以用于本发明的粉末涂料组合物的可替代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,至少一种叔氨基氨酯化合物或者其混合物,和(b)至少一种成膜的含环氧的树脂和/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,其属于PPG Industries, Inc.和在此引入作为参考);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,至少一种叔氨基氨酯化合物或者其混合物,和(b)至少一种成膜含环氧树脂和/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,属于PPG Industries, Inc.和在此引入作为参考);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粒子混合物的那些(例如描述在美国专利No.6797387中的那些,属于PPG Industries, Inc.和在此引入作为参考)。

[0135] 在粉末涂料组合物沉积之后,所述涂层经常被加热以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,所形成的膜的厚度是50微米-125微米。

[0136] 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。如本文中使用的,“液体涂料组合物”指的是包含一部分的水和/或溶剂的涂料组合物。因此,本文公开的液体涂料组合物是与本领域已知的水基和/或溶剂基涂料组合物同义的。

[0137] 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的成膜聚合物。这些成膜机会需要或者通过施加热或者一些类型的辐射例如紫外光或者红外光来加速。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.)。

[0138] 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,丙烯酸树脂,(聚)醚,(聚)硫醚,(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。

[0139] 根据本发明,已经与本文所述的处理组合物接触的基底也可以与底漆组合物和/或顶涂组合物接触。该底漆涂料可以是例如铬酸盐基的底漆和高性能顶涂料。根据本发明,该底漆涂料可以是常规的铬酸盐基的底漆涂料,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, Def t 02GN 083, Def t 02GN 084)。或者,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,其全部在此引入作为参考,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。

[0140] 如上所述,本发明的基底还可以包含顶涂料。如本文中使用的,术语“顶涂料”指的是粘结剂,其可以是有机或者无机基聚合物或者聚合物的混合物,典型地至少一种颜料混合物,并且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。顶涂层典型的是单层或者多层涂层体系的涂层,它的外表面曝露于大气或者环境,并且它的内表面与另一涂层或者聚合物基底接触。合适的顶涂料的例子包括符合MIL-PRF-85285D的那些,例如获自PPG的那些(Def t 03W 127A和Def t 03GY 292)。根据本发明,该顶涂料可以是高性能顶涂料,例如获自PPG的那些(Def thane®ELT.TM.99GY 001和99W 009)。但是,其他顶涂料和高性能顶涂料也可以用于本发明,如参考本发明的本领域技术人员将理解的那样。

[0141] 根据本发明,该金属基底还可以包含自打底顶涂料,或者增强的自打底顶涂料。术语“自打底顶涂料”也称作“直接接触基底”或者“直接接触金属”的涂料,其指的是粘结剂(其可以是有机或者无机基聚合物或者聚合物的混合物),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“增强的自打底顶涂料”也称作“增强的直接接触基底涂料”,其指的是官能化的氟化粘结剂例如氟乙烯-烷基乙烯基醚全体或者部分地与其他粘结剂(其可以是有机或者无机基聚合物或者聚合物混合物)的混合物,典型的至少一种颜料,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。自打底顶涂料的例子包括符合TT-P-2756A的那些。自打底顶涂料的例子包括获自PPG的那些(03W 169和03GY 369),和增强的自打底顶涂料的例子包括Def thane®ELT™/ESPT和产品代码97GY 121,可获自PPG。但是,其他自打底顶涂料和增强的自打底顶涂料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发明所理解的那样。

[0142] 根据本发明,自打底顶涂料和增强的自打底顶涂料可以直接施涂到密封的基底上。该自打底顶涂料和增强的自打底顶涂料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。该自打底顶涂料层和增强的自打底顶涂料典型地是单层或者多层涂层体系中的涂层,其中涂层的外表面曝露于大气或者环境,和涂层的内表面典型地与基底或

者任选的聚合物涂层或者底漆接触。

[0143] 根据本发明,所述顶涂料、自打底顶涂料和增强的自打底顶涂料可以以湿或者“未充分固化的”条件施涂到密封的基底上,其随时间干燥或者固化,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,以形成膜或者“固化的”漆。所述涂层也可以以半固化或者完全固化态来施用,例如粘合剂。

[0144] 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中(可电沉积,粉末或者液体涂料组合)。如本文中使用的,术语“着色剂”表示任何这样的物质,其为所述组合物赋予颜色和/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,以及特殊效应组合物。

[0145] 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/或颜色效应的任何量。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计。

[0146] 为了下面详述的目的,应当理解本发明可以呈现出不同的可替代选择的变化方案和步骤次序,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之处外,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”修正的,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要获得的期望的性能而变化。最起码,和并非打算使用等同原则来限制权利要求的范围,每个数字参数应当至少按照所报告的有效数字的数值和通过使用通常的四舍五入技术来解释。在本文描述封闭或者开放的数字范围时,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,就如同这些数字,值,量,百分比,子范围和分数明确以它们的整体写出一样。

[0147] 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。

[0148] 如本文中使用的,除非另有指示,否则复数术语可以包括它的单个对应物,反之亦然,除非另有指示。例如虽然在此提及“一种”锂盐,“一种”氢氧化物和“一个”处理组合物,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。

[0149] 如本文中使用的,“包括”,“包含”和类似术语在本申请上下文中被理解为是与“含有”同义的和所以是开放的,并且不排除存在另外的未描述和/或未叙述的元件,材料,成分和/或方法步骤。如本文中使用的,“由……组成”在本申请上下文中被理解为排除存在着任何未指明的元件,成分和/或方法步骤。如本文中使用的,“基本由……组成”在本申请上下文中被理解为包括所说明的元件,材料,成分和/或方法步骤“和所描述的对于基本和新颖的特性没有实质性影响的那些”。

[0150] 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完全存在于组合物、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时,仅仅以5ppm或者更低的痕量存在,基于该组合物、浴和/或层的总重量计,

根据情况而定。除非本文另有公开,否则术语“本质上没有”当涉及不存在具体材料来使用时,表示这样的材料如果完全存在于组合物、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时,仅仅以1ppm或者更低的痕量存在,基于该组合物、浴和/或层的总重量计,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完全存在于组合物、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时,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)。

[0151] 如本文中使用的,术语“在其上”,“到其上”,“施涂到其上”,“施涂在其上面”,“形成于其上”,“沉积于其上”,“沉积到其上”表示形成,覆盖,沉积和/或提供于表面上,但不必需与表面接触。例如涂层“形成于”基底上不排除存在着一种或多种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底之间。

[0152] 如本文中使用的,“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,并且具有整体上为零的电荷。盐可以是水合的或者无水的。

[0153] 如本文中使用的,“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%,基于该介质总重量计。该含水介质可以例如基本上由水组成。

[0154] 如本文中使用的,“转化组合物”指的是组合物例如溶液或者分散体,其能够与基底表面反应和对其化学改变并且结合到其上以形成提供腐蚀保护的膜。

[0155] 如本文中使用的,“转化浴”指的是含有转化组合物的含水浴,并且其可以包含基底与该转化组合物接触方法的副产物的这样的组分。

[0156] 如本文中使用的,术语“第一组合物金属阳离子”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。

[0157] 如本文中使用的,“密封组合物”指的是组合物例如溶液或者分散体,其以改变该基底表面的物理和/或化学性能的方式影响基底表面或者沉积在基底表面上的材料(即该组合物提供了腐蚀保护)。

[0158] 如本文中使用的,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Handbook of Chemistry and Physics,第63版(1983)所示,对应于实际IUPAC编号的第1族。

[0159] 如本文中使用的,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。

[0160] 如本文中使用的,术语“第IIIB族金属”指的是CAS版元素周期表的铪和钽,如Handbook of Chemistry and Physics,第63版(1983)所示,对应于实际IUPAC编号的第3族。为了简要起见,“第IIIB族金属”明确排除镧系元素。

[0161] 如本文中使用的,术语“第IIIB族金属化合物”指的是这样的化合物,其包括如上所定义的处于CAS版元素周期表的第IIIB族中的至少一种元素。

[0162] 如本文中使用的,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Handbook of Chemistry and Physics,第63版(1983)所示,对应于实际

IUPAC编号的第4族。

[0163] 如本文中使用的,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。

[0164] 如本文中使用的,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Handbook of Chemistry and Physics,第63版(1983)所示,对应于实际IUPAC编号的第5族。

[0165] 如本文中使用的,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。

[0166] 如本文中使用的,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Handbook of Chemistry and Physics,第63版(1983)所示,对应于实际IUPAC编号的第6族。

[0167] 如本文中使用的,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。

[0168] 如本文中使用的,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。根据本发明,镧系元素可以是具有+3和+4的常见氧化态二者的那些,在下文中称作+3/+4氧化态。

[0169] 如本文中使用的,术语“镧系元素化合物”指的是这样的化合物,其包括CAS版元素周期表的至少一种元素57-71。

[0170] 如本文中使用的,术语“卤素”指的是CAS版元素周期表的元素氟、氯、溴、碘和砷的任何一种,对应于周期表的第VIIA族。

[0171] 如本文中使用的,术语“卤化物”指的是包括至少一种卤素的化合物。

[0172] 如本文中使用的,术语“铝”当涉及基底来使用时,指的是由铝和/或铝合金制成或者包含它们的基底,和覆铝基底。

[0173] 如本文中使用的,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:接触转化组合物的存在于基底中的金属,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。如本文中涉及“氧化剂”所使用的,措词“能够氧化”表示能够从基底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。

[0174] 除非本文另有公开,否则如本文中使用的,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。

[0175] 鉴于前述说明,本发明因此具体涉及下面的方面1-29,但不限于这些:

[0176] 方面

[0177] 1.一种用于处理基底的体系,其包含:用于接触基底的至少一部分的第一组合物,该第一组合物包含镧系元素阳离子和氧化剂。

[0178] 2.方面1的体系,其中氧化剂在第一组合物中的存在量是25ppm-25000ppm,基于该第一组合物的总重量计。

[0179] 3.方面1或者2的体系,其中该镧系元素阳离子包含铈、镨或者其组合。

[0180] 4.前述任一方面的体系,其中该镧系元素阳离子在第一组合物中的存在量是50ppm-200ppm(以阳离子计算),基于第一转化组合物的总重量计。

- [0181] 5. 前述任一方面的体系,其进一步包含用于处理基底的至少一部分的第二组合物,该第二组合物包含第IA族金属阳离子。
- [0182] 6. 方面5的体系,其中该第IA族金属阳离子包含锂,钠,钾或者其组合。
- [0183] 7. 方面5或者6的体系,其中第IA族金属阳离子在第二组合物中的存在量是5ppm-30000ppm(以金属阳离子计),基于第二组合物的总重量计。
- [0184] 8. 方面5-7任一项的体系,其中第二组合物的pH是8-13。
- [0185] 9. 方面1-4任一项的体系,其进一步包含用于处理基底至少一部分的第三组合物,该第三组合物包含第IVB族金属阳离子。
- [0186] 10. 方面9的体系,其中第IVB族金属阳离子包含锆,钛或者其组合。
- [0187] 11. 方面9或者10的体系,其中第IVB族金属阳离子在第三组合物中的存在量是110ppm-170ppm(以金属阳离子计),基于第三组合物的总重量计。
- [0188] 12. 方面9-11任一项的体系,其中第三组合物的pH是4-5。
- [0189] 13. 方面9-12任一项的体系,其中第三组合物进一步包含氨基化合物。
- [0190] 14. 前述任一方面的体系,其中该体系基本上没有磷酸盐。
- [0191] 15. 一种基底,其是用前述任一方面的体系处理的。
- [0192] 16. 方面15的基底,其中通过CASS测试测量,与用含锆的组合物处理的基底相比,用该体系处理的基底在该基底表面上的划痕蠕变下降了至少5%。
- [0193] 17. 方面15或者方面16的基底,其中至少一部分的基底表面是磨砂的,并且其中通过丝状腐蚀测试测量,与用含锆的组合物处理的磨砂的基底相比,用该体系处理的基底在该磨砂的基底表面上的划痕蠕变下降了至少55%。
- [0194] 18. 方面15-17任一项的基底,其中至少一部分的基底表面是磨砂的,并且其中通过ASTM G 85 A2腐蚀测试测量,与用含锆的组合物处理的磨砂的基底相比,用该体系处理的基底在该磨砂的基底表面上的划痕蠕变下降了至少78%。
- [0195] 19. 一种基底,其是用方面5的体系处理的。
- [0196] 20. 方面19的基底,其中通过ASTM G 85 A2腐蚀测试测量,与用含锆的组合物处理的基底相比,用该体系处理的基底在基底表面上的划痕蠕变下降了至少25%。
- [0197] 21. 用方面9的体系处理的基底。
- [0198] 22. 方面21的基底,其中用该体系处理的基底具有下面的至少一种:通过CASS测试测量,与用包含镧系元素阳离子或者第IVB族金属阳离子但是不是二者的组合物处理的基底相比,该基底表面上的划痕蠕变下降了13%;通过SAE J2635测量,与用包含镧系元素阳离子或者第IVB族金属阳离子但是不是二者的组合物处理的基底相比,该基底表面上的划痕蠕变下降了47%;和/或与用包含镧系元素阳离子或者第IVB族金属阳离子但是不是二者的组合物处理的基底相比,十字线附着性增加了至少42%。
- [0199] 23. 一种处理基底的方法,其包含:将基底表面的至少一部分与包含镧系元素阳离子和氧化剂的第一组合物接触。
- [0200] 24. 方面23的方法,其中基底表面与第一组合物接触以在接触的基底表面上产生镧系元素阳离子的水平比未与该第一组合物接触的基底表面大至少100个数,其是通过X射线荧光测量的(使用X-Met 7500测量,Oxford Instruments;运行参数60秒逐时分析,15Kv,45 μ A,滤波器3,T(p)=1.5 μ s)。

[0201] 25. 方面23或者24的方法,其进一步包含将基底表面的至少一部分与包含第IA族金属阳离子和/或第IVB族金属阳离子的第二组合物接触。

[0202] 26. 方面23-25任一项的方法,其中与第一组合物的接触发生在与第二组合物接触之前。

[0203] 27. 方面23-25任一项的方法,其中与第二组合物的接触发生在与第一组合物接触之前。

[0204] 28. 方面23-27任一项的方法,其中与第一组合物接触了15秒-4分钟。

[0205] 29. 方面23-28任一项的方法,其进一步包含将该基底在110°C-232°C的温度加热15分钟-30分钟。

[0206] 30. 用根据方面29的方法处理的基底,其中该基底的b*值小于3.09(排除光谱分量,25mm孔)。

[0207] 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。

[0208] 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。

[0209] 实施例

[0210] 实施例1:

[0211] 清洁剂浴

[0212] 清洁剂浴是以1.25%v/v浓度的Chemkleen 2010LP(一种无磷酸盐碱性清洁剂,获自PPG)和0.125%的Chemkleen 181ALP(一种无磷酸盐混合表面活性剂添加剂,获自PPG)来制备的。为了喷雾清洁,制备了10加仑的浴。该浴由去离子水构成。浴温是120°F和当面板穿过该清洁剂时,它使用了2分钟。喷雾清洁的压力是10-15psi,并且使用了“V型喷射(vee jet)”系列喷嘴。

[0213] 磷酸锌预处理浴1(对比)

[0214] 向5加仑容器中填充了大约四分之三满的去离子水。向其中加入700ml的Chemfos 700A,1.5ml的Chemfos FE,51ml的Chemfos AFL和375ml的Chemfos 700B(全部获自PPG)。向其中加入28.6g硝酸锌六水合物和2.5g的亚硝酸钠(二者获自Fischer Scientific)。该浴的游离酸是在0.7-0.8点的游离酸,15-19点的总酸和2.2-2.7气体点的亚硝酸盐条件下来运行的。游离酸和总酸如下测量:

[0215] 装置:

[0216] Reeve Angel 802滤纸或者等价物

[0217] 10ml吸液管

[0218] 分析漏斗

[0219] 25-50ml滴管

[0220] 150ml烧杯

[0221] 试剂:

[0222] 0.1N氢氧化钠

[0223] 溴苯酚蓝指示剂

- [0224] 酚酞指示剂
- [0225] 游离酸滴定程序：
- [0226] 1、将磷酸盐化的浴样品过滤。
- [0227] 2、将10ml的过滤溶液移液到洁净而干燥的150ml烧杯中。
- [0228] 3、将3-5滴溴苯酚蓝指示剂加入该含有过滤溶液的烧杯中。
- [0229] 4、将该溶液用0.1N氢氧化钠溶液从黄绿色滴定到透明的浅蓝色，但是在蓝紫色之前不存在绿色的终点。
- [0230] 5、将所用的0.1N氢氧化钠的毫升数记录为游离酸。
- [0231] 用于总酸滴定的程序：
- [0232] 1、将磷酸盐化的浴样品过滤。
- [0233] 2、将10ml的过滤溶液移液到洁净而干燥的150ml烧杯中。
- [0234] 3、将3-5滴酚酞指示剂加入该含有过滤溶液的烧杯中。
- [0235] 4、将该溶液用0.1N氢氧化钠溶液滴定，直到出现永久粉红色。
- [0236] 5、将所用的0.1N氢氧化钠的毫升数记录为总酸。
- [0237] 溶液中亚硝酸盐的量是使用发酵管，使用Chemfos液体添加剂 (PPG Industries, Inc., Cleveland, OH) 的技术数据表中所述方案来测量的。将发酵管填充70mL预处理浴的样品到刚刚低于管口。将大约2.0g的氨基磺酸加入该管，并且将该管反转以混合所述氨基磺酸和预处理溶液。气体形成，其替换了发酵管顶部中的液体，并且读取和记录水平面。该水平面对应于溶液中所测量的气体点，单位毫升。
- [0238] 为了调节以获得正确量的游离酸和总酸，使用CF 700B来根据产物数据表来进行调节。浴温是125°F和当面板穿过该浴时，将它使用2分钟。
- [0239] 冲洗调节剂浴
- [0240] 在使用上述磷酸锌浴之前，将1.1g/L的Versabond RC (也称作RC30，市售自PPG Industries, Inc.) 加入到用待用的去离子水填充的5加仑 (18.79L) 容器中。浴温是80°F和当面板穿过该浴时，将它使用1分钟。
- [0241] 含锆的预处理浴2 (对比)
- [0242] 将Zircobond 1.5 (一种含锆的预处理组合物，市售自PPG Industries, Inc.) 根据制造商的说明书加入5加仑去离子水中，来产生含有175ppm锆的组合物。
- [0243] 所形成的溶液的pH是4.72，其使用连接到Accumet Cat#13-620-221pH探针上的Thermo Scientific Orion Dual Star pH/ISE Bench Top Reader测得。该浴温是80°F和当面板穿过该浴时，将它使用2分钟。
- [0244] 含锆的预处理浴3 (对比)
- [0245] 将Zircobond 2.0 (一种含锆的预处理组合物，市售自PPG Industries, Inc.) 根据制造商的说明书加入5加仑去离子水中，来产生含有175ppm锆，5ppm锂和40ppm的Mo的组合物。
- [0246] 所形成的溶液的pH是4.72。该浴温是80°F和当面板穿过该浴时，将它使用2分钟。
- [0247] 含铈预处理浴4 (实验)
- [0248] 向2L容器的去离子水中加入3克氯化铈(III)七水合物(获自Acros Organics)和5克29-32%过氧化氢(获自Alfa Aesar)。该浴温是环境温度，并且当面板浸入时该浴保持静

止(即,没有搅拌或者搅动)。当该面板穿过该浴时,将它使用2分钟。

[0249] 测试面板制备

[0250] 铝面板制备:将X610 (ACT测试面板LLC,Hillsdale,MI) 切割一半以产生面板尺寸4" x6"。将每个面板底部3英寸用获自3M的P320粗砂纸进行磨砂,其在获自ATD (Advanced Tool Design Model-ATD-2088)的6"无规轨道掌上磨砂机上进行。使用所述磨砂来帮助确定任何腐蚀性能,其可以是磨砂的和未磨砂的金属部分上的腐蚀性能。磨砂在实践中用作增加随后的漆表面的附着性的手段。

[0251] 对于每次运行,首先如下清洁两个一半磨砂的X610铝面板(来自ACT测试面板,LLC切割到4" x6") :将全部测试面板在不锈钢喷雾舱中使用V型喷射的喷嘴在10-15psi下,使用上面详述的标准Chemkleen 2010LP/181ALP浴在49°C进行2分钟喷雾清洁,随后在去离子水中浸入冲洗15秒和用去离子水喷雾冲洗15秒。

[0252] 然后将面板如下引入上述预处理浴之一中:

[0253] 组1-将面板浸入冲洗调节剂浴中1分钟和然后立即浸入预处理浴1中2分钟。

[0254] 组2-将面板浸入预处理浴2中2分钟。

[0255] 组3-将面板浸入预处理浴3中2分钟。

[0256] 组4-将面板浸入预处理浴4中2分钟。

[0257] 在浸入所述预处理浴之一中之后,将全部面板然后用去离子水喷雾冲洗20-30秒。

面板使用Oster®制造的Hi-Velocity手持吹风干燥机(型号078302-300-000)在高设置下在大约50-55°C的温度下进行热空气干燥,直到该面板干燥(大约1-5分钟)。

[0258] 在干燥后,将该面板用获自PPG的ED7000Z电涂料进行电涂。该电涂料施涂到大约60密耳厚度的目标。将整流器(Xantrex型号XFR600-2)设定到“库仑控制”设置。将条件设置为23库仑(用于磷酸锌)和24库仑(用于锆和实验氯化铈预处理),.5安培限度,电压设定点220V(用于磷酸锌)和180V(用于锆和实验氯化铈预处理),和缓冲时间30s。该电涂料保持在90°F,并且搅拌速度340rpm。在施涂了该电涂料之后,将所述面板在烘箱(Despatch型号LFD-1-42)中于177°C下烘烤25分钟。涂层厚度是使用膜厚仪(Fischer Technology Inc.型号FMP40C)测量的。

[0259] 通过肉眼目视检查来评价面板的电涂层的黄变。还使用ASTM-B368-09乙酸铜盐雾测试了面板的划痕蠕变起泡,来测量划痕蠕变。划痕蠕变是从所影响的漆之间到划痕的左边和右边来测量的。在置于腔室中之前将划痕置于面板中20天或者480小时的长度。

[0260] 划痕是根据下面的方案测量的:划痕长度是4英寸/10.16cm。所影响的漆之间的读数是在沿着划痕的每厘米处测量的,这产生了总共10个测量点。从这,两个面板的平均值产生了下表1所报告的平均划痕蠕变。该测量通过使用Fowler Sylvac数字卡钳型号S235来进行。

[0261] 下表提供了上述测试的面板的划痕蠕变测量。

[0262] 表1:平均划痕蠕变(mm)和电涂的颜色

[0263]

预处理	平均划痕蠕变	电涂后的黄变
预处理浴1(对比)	3.52mm (65%)	否
预处理浴2(对比)	1.70mm (27%)	是

预处理浴3(对比)	1.31mm (5%)	是
预处理浴4(实验)	1.24mm	否

[0264] 表1的数据证实了在曝露于乙酸铜盐雾 (ASTM-B368-09) 480小时之后,与用含锆/钼/锂的预处理组合物预处理的电涂面板相比,用包含铈的预处理组合物预处理的电涂的面板产生了划痕蠕变5%的下降。值得注意的,用含锆的预处理组合物处理的电涂面板是肉眼可见黄色的,而用含镧系元素的预处理组合物处理的电涂面板是肉眼不可见黄色的。

[0265] 表1的数据还证实了在曝露于乙酸铜盐雾 (ASTM-B368-09) 480小时之后,与用含锆的预处理组合物预处理的电涂面板相比,用包含铈的预处理组合物预处理的电涂的面板产生了划痕蠕变27%的下降。

[0266] 表1所示的数据还证实了在曝露于乙酸铜盐雾 (ASTM-B368-09) 480小时之后,与用磷酸锌预处理组合物预处理的电涂面板相比,用包含铈的预处理组合物预处理的电涂的面板产生了划痕蠕变65%的下降。

[0267] 实施例2:

[0268] 实施例#2A

[0269] 将铝6111面板(来自于ACT测试面板,LLC)切割成4" x6" 样品尺寸。将面板底部3"用P320粗砂碳化硅纸(获自3M)在6"无规轨道掌上磨砂机(Advanced Tool Design Model-ATD-2088)上磨砂。半磨砂面板表面用于确定在所原样研磨(as-milled)(未磨砂)和磨砂基底之间的任何腐蚀性能差异。表面磨砂或者研磨是在实践中进行的,以促进随后的漆施涂的附着性。

[0270] 将每个半磨砂6111铝面板用标准Chemkleen 2010LP/181ALP浴(包含在去离子水中的1.25vol%的Chemkleen 2010LP(无磷酸盐的碱性清洁剂,获自PPG Industries,Inc.)和0.125vol%的Chemkleen 181ALP(无磷酸盐的混合表面活性剂添加剂,获自PPG Industries,Inc.))在不锈钢喷雾槽中使用V形喷嘴在10-15psi和在120°F下进行2分钟来喷雾清洁。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。

[0271] 在喷雾冲洗之后,将该清洁的面板立即引入预处理浴中。

[0272] 将第一组面板用Zircobond 1.5(一种含锆预处理组合物,市售自PPG Industries,Inc.)进行预处理。根据制造商的说明书制备5加仑浴,得到pH为4.72,锆浓度200ppm和游离氟化物浓度101ppm。这些面板是通过在低速搅拌下浸入80°F的预处理浴中2分钟来预处理的。

[0273] 将第二组面板用氯化铈预处理组合物预处理。该氯化铈预处理浴包含在去离子水中的0.15wt%氯化铈(III)七水合物(获自Acros Organics)和0.25wt%的29-32%过氧化氢溶液(获自Alfa Aesar)。这些面板是通过在环境温度下浸入3加仑预处理浴2分钟来预处理的,不进行搅拌。

[0274] 在从预处理浴移除时,将预处理过的面板用去离子水喷雾冲洗20-30秒。将面板使用Oster®制造的Hi-Velocity手持吹风干燥机(型号078302-300-000)以高设定在大约50-55°C温度下空气干燥,直到完全干燥(大约3-5分钟)。

[0275] 将预处理过的面板用阳离子ED 6280Z漆(获自PPG)使用直流整流器(Xantrex型号XFR 600-2)进行电涂。通过如下实现0.8密耳的干燥涂膜厚度:将24.5C或者20.0C电荷分别送往锆和铈预处理器,电流限度0.5A,并且所施加的电势在30秒缓冲时间之后是220V。该

ED6280Z漆浴保持在90°F,并且搅拌速率是340rpm。将电涂的面板用去离子水喷雾冲洗。将面板在电烘箱(Despatch型号LFD-1-42)在177°C下烘烤25分钟。涂层厚度使用Permascope(Fischer Technology Inc.型号FMP40C)测量。

[0276] 使用两种腐蚀测试方法来评价面板的腐蚀性能:ASTM G 85 A2循环酸化盐雾测试3周,和丝状腐蚀测试6周。对于后者的测试,将面板在环境温度下水平置于含有12N盐酸(HCl)薄层的干燥器中1h,以使得仅仅HCl烟雾接触样品,在5分钟内,将面板以垂直方向置于保持在40°C和80%相对湿度的湿度舱中6周。每个测试包括一对面板。在腐蚀测试前,将面板以X形进行划线。布置该划线使得顶部腿在经原样研磨的表面上和底部腿在磨砂表面上。每个腿长度是40mm。

[0277] 腐蚀损坏是作为从划线到细丝或者气泡尖端的垂直距离来测量的。每个面板提供两组五个测量值:一组来自于经原样研磨的表面的顶部腿,另一组来自于经磨砂的表面的底部腿。测量值取自五个最长的腐蚀位置。平均腐蚀损坏是基于来自于一对面板的总共十个测量值来计算的。全部读数使用Fowler Sylvac型号S235的数字卡钳测量。

[0278] 平均腐蚀损坏在下表1.1中报告。相对于对照锆预处理,氯化铈在磨砂的和未磨砂的6111铝合金上都表现出更好的腐蚀性能。

[0279] 表1.1-平均腐蚀损坏

[0280]

测试方法	平均腐蚀损坏 (mm)			
	原样研磨的 (未磨砂的)		磨砂的	
	锆 (对照)	氯化铈	锆 (对照)	氯化铈
丝状腐蚀测试	4.93	2.56	12.53	5.61
ASTM G85 A2	2.76	1.08	10.39	2.21

[0281] 实施例#2B

[0282] 将铝6111面板(来自于ACT测试面板,LLC)切割成4" x6"样品尺寸。将面板底部3"用P320粗砂碳化硅纸(获自3M)在6"无规轨道掌上磨砂机(Advanced Tool Design Model-ATD-2088)上磨砂。半磨砂面板表面用于确定在原样研磨的(未磨砂)和磨砂的基底之间的任何腐蚀性能差异。表面磨砂或者研磨会在实践中进行以促进随后的漆施涂的附着性。

[0283] 将每个半磨砂6111铝面板用标准Chemkleen 2010LP/181ALP浴(包含在去离子水中的1.25vol%的Chemkleen 2010LP(无磷酸盐的碱性清洁剂,获自PPG Industries,Inc.)和0.125vol%的Chemkleen 181ALP(无磷酸盐的混合表面活性剂添加剂,获自PPG Industries,Inc.))在不锈钢喷雾槽中使用V形喷嘴在10-15psi和在120°F下进行2分钟来喷雾清洁。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。

[0284] 在喷雾冲洗之后,立即将该清洁的面板引入预处理浴中。

[0285] 将第一组面板用Zircobond 1.5(一种含锆预处理组合物,市售自PPG Industries,Inc.)进行预处理。根据制造商的说明书制备5加仑浴,得到pH为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的预处理浴中2分

钟来预处理的。将面板用去离子水喷雾冲洗20-30秒,和使用**Oster®**制造的Hi-Velocity手持吹风干燥机(型号078302-300-000)以高设定在大约50-55°C温度空气干燥,直到完全干燥(大约3-5分钟)。

[0286] 第二到第五组面板是用两步预处理方法来预处理的,其中该面板用两个分开的预处理组合物来预处理,所述组合物是作为3加仑浴来制备的并具有下述组成。

[0287] 氯化铈预处理浴包含在去离子水中的0.15wt%氯化铈(III)七水合物(获自Acros Organics)和0.25wt%的29-32%过氧化氢溶液(获自Alfa Aesar)。

[0288] 氢氧化锂预处理浴包含在去离子水中的0.17wt%的氢氧化锂一水合物(获自Acros Organics)。

[0289] 碳酸锂预处理浴包含在去离子水中的0.15wt%的碳酸锂(获自Acros Organics)。

[0290] 第二组面板用氯化铈/氢氧化锂两步预处理方法进行处理。面板首先通过在环境温度下浸入氯化铈预处理组合物中2分钟来预处理,不进行搅拌。将面板用去离子水喷雾冲洗,随后在环境温度下完全浸入氢氧化锂预处理组合物中预处理1分钟。将面板使用**Oster®**制造的Hi-Velocity手持吹风干燥机(型号078302-300-000)以高设定在大约50-55°C温度空气干燥,直到完全干燥(大约3-5分钟)。

[0291] 第三组面板用氯化铈/碳酸锂两步预处理方法进行处理。面板首先通过在环境温度浸入氯化铈预处理组合物中2分钟来预处理,不进行搅拌。将面板用去离子水喷雾冲洗,随后在环境温度完全浸入碳酸锂预处理组合物中预处理1分钟。将面板使用**Oster®**制造的Hi-Velocity手持吹风干燥机(型号078302-300-000)以高设定在大约50-55°C温度空气干燥,直到完全干燥(大约3-5分钟)。

[0292] 第四组面板用氢氧化锂/氯化铈两步预处理方法进行处理。将面板首先通过在环境温度浸入氢氧化锂预处理组合物中1分钟来预处理,和之后直接浸入氯化铈预处理组合物中2分钟。将面板用去离子水喷雾冲洗20-30秒,并且使用**Oster®**制造的Hi-Velocity手持吹风干燥机(型号078302-300-000)以高设定在大约50-55°C温度空气干燥,直到完全干燥(大约3-5分钟)。

[0293] 第五组面板用碳酸锂/氯化铈两步预处理方法进行处理。将面板首先通过在环境温度浸入碳酸锂预处理组合物中1分钟来预处理,和之后直接浸入氯化铈预处理组合物中2分钟。将面板用去离子水喷雾冲洗20-30秒,并且使用**Oster®**制造的Hi-Velocity手持吹风干燥机(型号078302-300-000)以高设定在大约50-55°C温度空气干燥,直到完全干燥(大约3-5分钟)。

[0294] 表2.1预处理方案总结

[0295]

组	预处理 1	冲洗	预处理 2	冲洗
1(对照)	锆 (Zircobond1.5)	去离子水喷雾	不适用	不适用
2	氯化铈	去离子水喷雾	氢氧化锂	无冲洗
3	氯化铈	去离子水喷雾	碳酸锂	无冲洗
4	氢氧化锂	无冲洗	氯化铈	去离子水喷雾
5	碳酸锂	无冲洗	氯化铈	去离子水喷雾

[0296] 将预处理的面板用阳离子ED6280Z漆(获自PPG)使用直流整流器(Xantrex型号XFR600-2)进行电涂。用表2.2所列涂覆参数实现0.8密耳的干燥涂膜厚度。该ED6280Z漆浴保持在90°F,并且搅拌速率是340rpm。将电涂的面板用去离子水喷雾冲洗。将面板在电烘箱(Despatch型号LFD-1-42)中在177°C下焙烤25分钟。涂层厚度使用Permascope(Fischer Technology Inc.型号FMP40C)测量。

[0297] 表2.2 ED6280Z涂覆参数

[0298]

组	预处理	电荷,C	电势,V	电流限度,A	缓冲时间,s
1(对照)	锆	24.5	220	0.5	30
2	氯化铈/氢氧化锂	21.0	220	0.5	30
3	氯化铈/碳酸锂	21.0	220	0.5	30
4	氢氧化锂/氯化铈	21.5	220	0.5	30
5	碳酸锂/氯化铈	20.5	220	0.5	30

[0299] 使用两种腐蚀测试方法来评价面板的腐蚀性能:ASTM G 85 A2循环酸化盐雾测试3周,和丝状腐蚀测试6周。对于后者的测试,将面板在环境温度下水平置于含有12N盐酸(HCl)薄层的干燥器中1小时,以使得仅仅HCl烟雾接触样品,在5分钟内,将面板以垂直方向置于保持在40°C和80%相对湿度的湿度舱中6周。每个测试包括一对面板。在腐蚀测试之前,将该面板以X形进行划线。布置该划线使得顶部腿在经原样研磨的表面上和底部腿在磨砂表面上。每个腿长度是40mm。

[0300] 腐蚀损坏是作为从划线到细丝或者气泡尖端的垂直距离来测量的。每个面板提供两组五个测量值:一组来自于经原样研磨的表面的顶部腿,另一组来自于经磨砂的表面的底部腿。测量值取自五个最长的腐蚀位置。平均腐蚀损坏是基于来自于一对面板的总共十个测量值来计算的。全部读数使用Fowler Sylvac型号S235的数字卡钳测量。

[0301] 平均腐蚀损坏制表在表2.3中。相对于对照锆预处理组合物,全部实验的两步预处理在磨砂的6111铝合金上表现出更好的腐蚀性能。

[0302] 表2.3平均腐蚀损坏

[0303]

预处理	平均腐蚀损坏 (mm)			
	原样研磨的 (未磨砂的)		磨砂的	
	丝状腐蚀测试	ASTM G 85 A2	丝状腐蚀测试	ASTM G 85 A2
锆 (对照)	4.93	2.76	12.53	10.39
氯化铈/氢氧化锂	5.02	1.86	6.47	3.22
氯化铈/碳酸锂	5.40	4.15	5.59	4.45
氢氧化锂/氯化铈	4.76	2.82	5.14	4.78
碳酸锂/氯化铈	5.08	2.04	6.25	4.87

[0304] 实施例3:

[0305] 浴液制备

[0306] 标准ChemKleen 2010LP/181ALP清洁剂:该清洁剂浴是在1.25% v/v浓度的Chemkleen 2010LP(一种无磷酸盐碱性清洁剂,获自PPG)和0.125%的Chemkleen 181ALP(一种无磷酸盐混合表面活性剂添加剂,获自PPG)在去离子水中制备的。为了喷雾清洁,制备了10加仑浴。浴温度是120°F并且当面板穿过清洁剂时将它使用2分钟。该喷雾清洁的压力是10psi-15psi。

[0307] 对照Zircobond 1.5 (ZB-1.5,市售的锆预处理组合物):向5加仑去离子水中加入16.73g的45%六氟锆酸(获自Honeywell International Inc.),30.02g的2重量%铜溶液(通过将硝酸铜半五水合物溶解在去离子水中制备,获自Fisher Scientific),15.4g的Chemfos AFL(获自PPG)和29.8g的Chemfil缓冲液(获自PPG)。所形成的溶液具有4.68的pH和103ppm的游离氟化物。

[0308] 氯化铈预处理组合物:向2L去离子水容器中加入3克氯化铈(III)七水合物(获自Acros Organics)和5克29-32%过氧化氢(获自Alfa Aesar)。

[0309] 测试面板制备

[0310] 组A的面板是锌热浸电镀未暴露的(70G70UHDG)基底,其用**Chemfos®700**磷酸锌预处理组合物进行预处理,购自ACT测试面板(品种No.40085)。

[0311] 将来自于ACT测试面板的锌热浸电镀暴露的(HD60G60E)品种No.53170切一半来制造面板尺寸4" x6"。

[0312] 对于每次运行,首先如下清洁两个锌热浸电镀暴露的基底(切割到4" x6",来自于ACT测试面板,LLC):面板在不锈钢喷雾舱中使用“V型喷射”系列喷嘴在10-15psi喷雾压力下,使用上述的标准Chemkleen2010LP/181ALP浴在49°C浴温进行2分钟喷雾清洁,随后在去离子水中浸入冲洗15秒和用去离子水喷雾冲洗15秒。

[0313] 随后将清洁的面板浸入上述两个预处理组合物之一中:

[0314] 组B:将面板浸入Zircobond 1.5 (ZB-1.5) 预处理浴中2分钟,浴温度是80°F。

[0315] 组C:在环境温度下将面板浸入氯化铈预处理浴中1分钟。

[0316] 然后用去离子水喷雾冲洗来自于组B和C的全部面板20-30秒。使用**Oster®**制造的Hi-Velocity手持吹风干燥机(型号078302-300-000)以高设定在大约50-55°C温度热空气干燥面板,直到完全干燥(大约1-5分钟)。

[0317] 来自于组A,B和C的全部面板用获自PPG的ED7000Z电涂料进行电涂。将该电涂料施涂到0.60密耳厚度的目标。将整流器(Xantrex型号XFR600-2)设定到“库仑控制”设置。所述条件设置为用于组A(磷酸锌预处理)的23库仑和用于组B(锆预处理)和组C(氯化铈预处理)的24库仑,0.5安培限度,电压设定点220V(用于组A)和180V(用于组B和组C),和缓冲时间30s。该电涂料保持在90°F,并且搅拌速度340rpm。在施涂了该电涂料之后,将所述面板在烘箱中(Despatch型号LFD-1-42)在177°C下焙烤25分钟。涂层厚度是使用膜厚仪(Fischer Technology Inc.型号FMP40C)测量的。

[0318] 使用GMW14872循环腐蚀测试方法测试所涂覆的面板的划痕蠕变起泡。划痕蠕变是从所影响的漆之间到划痕的左边和右边来测量的。在置于腔室中40个周期长度之前将划痕置于面板中。

[0319] 评估了两个测试面板获得平均划痕蠕变。划痕长度是4英寸(10.16cm)。所影响的漆之间的读数是在沿着划痕的每厘米处测量的,这对于每个面板产生了总共10个测量点。该测量通过使用Fowler Sylvac数字卡钳型号S 235来进行。每个面板的平均划痕蠕变是10个测量的平均划痕蠕变。从这,两个面板每个的平均划痕蠕变的平均值得到了下表3.1所示的每组的平均划痕蠕变。

[0320] 表3.1

[0321]

组(预处理)	平均划痕蠕变
组A(磷酸锌)	2.35 (21%)
组B(Zircobond 1.5)	4.29 (57%)
组C(实验的氯化铈)	1.85

[0322] 表3.1的数据证实了通过GMW 14872循环腐蚀测试测量,与用磷酸锌预处理组合物或者锆预处理组合物处理的面板相比,在用本发明的体系(即铈预处理组合物)处理的面板上的平均划痕蠕变下降了至少21%。

[0323] 实施例4:

[0324] 浴液组合物

[0325] 标准Ultrapax 14AWS清洁剂:该浴是在1.25%v/v浓度的Ultrapax14(一种中等碱性清洁剂,混合有获自PPG的表面活性剂)的去离子水溶液来制备的。

[0326] AMC66AW脱氧化物剂:该浴是用2%v/v浓度的AMC 66(一种无硝酸的酸性脱氧化物剂,获自PPG)来制备的。面板穿过120°F的浴液1min。

[0327] 对照X-Bond(市售的锆预处理组合物):向5加仑去离子水中加入24.13g的45%六氟锆酸(获自Honeywell International Inc.),16g的Chemfos AFL(获自PPG)和33g的Chemfil缓冲液(获自PPG)。所形成的溶液具有4.63的pH和91.2ppm的游离氟化物。

[0328] 标准Chemseal 59:在1加仑套管中在pH=4.2下制备了1%v/v Chemseal 59(酸性密封剂,获自PPG)。

[0329] 氯化铈(实验的预处理组合物):向2L去离子水容器中加入3g氯化铈(III)七水合物(获自Acros Organics)和6g的29-32%过氧化氢(获自Alfa Aesar)。

[0330] 测试面板制备

[0331] 将铝合金6061面板(ACT测试面板,LLC)切割一半,产生面板尺寸4" x6"。对于每个

组,两个6061铝面板首先如下来清洁:全部测试面板在不锈钢喷雾舱中使用V型喷射的喷嘴在10-15psi下,使用10加仑的标准Ultrapr 14AWS清洁剂浴液在浴温度49°C喷雾清洁2分钟,随后在去离子水中浸入冲洗15秒和用去离子水喷雾冲洗15秒。面板然后浸入上述49°C浴温的AMC66AW脱氧化物剂浴中1分钟,随后用去离子水喷雾冲洗15秒。

[0332] 然后将面板引入上面详述的预处理浴中。

[0333] 组1:面板在浴温度80°F下浸入X-Bond (XB) 预处理浴中2分钟。

[0334] 组2:面板在环境温度下浸入氯化铈预处理浴中2分钟。

[0335] 组3:面板在环境温度下浸入氯化铈预处理浴2分钟,随后在环境温度下浸入Chemseal 59浴中1分钟。

[0336] 然后将全部面板用去离子水喷雾冲洗20-30秒。使用Oster®制造的Hi-Velocity手持吹风干燥机(型号078302-300-000)在高设定在大约50-55°C的温度热空气干燥面板,直到该面板干燥(大约1-5分钟)。

[0337] 干燥后,该转化涂层通过X射线荧光进行测量(X-Met 7500,Oxford Instruments;运行参数60秒逐时分析,15kV,45μA,滤波器3,对于镧系元素T(p) = 1.1μs)。归因于输出曲线,非镧系元素转化涂料不具有0计数基线,因此所测量的计数和基线之间的差值(不是计数的绝对值)是涂料组成的指示。结果报告在表4.1中。

[0338] 表4.1.Ce La的XRF测量。

[0339]

组	计数 (kps)
1	455
2	1150
3	1190

[0340] 其余面板用粉末涂料Enviracryl®PCC 10103(丙烯酸涂料,获自PPG)涂覆到2.75密耳的厚度。

[0341] 还使用ASTM-B368-09乙酸铜盐雾测试了涂覆面板的划痕蠕变起泡,以测量划痕蠕变。划痕蠕变是从所影响的漆之间到划痕的左边和右边来测量的。在置于腔室中之前将划痕置于面板中10天或者240小时的长度。下面是来自于两个测试面板的平均值的划痕蠕变测量的表,它们是在沿着4英寸划痕均匀间隔的七个点处测量的。所述测量使用Fowler Sylvac型号S235数字卡钳来记录。

[0342] 使用SAE J2635方法测试了面板的丝状腐蚀。划痕蠕变是在所影响的漆之间到划痕左边或右边来测量的。在开始之前将该划痕置于面板中和随后置于湿度舱中28天。下面是来自于每组两个面板的平均值的划痕蠕变测量的表,其是在沿着4英寸划痕均匀间隔的七个点处测量的。

[0343] 面板在加热到60°C的水浴中浸泡1天后经历了十字线附着性测试。使面板在环境条件下恢复20分钟。使用剃刀刃和Gardco Temper II量规工具,做出间隔1.5mm的11个切口,它们垂直于间隔1.5mm的另外11个切口。将纤维带粘附到所述区域和快速拉开。油漆附着性在1(没有残留漆附着性)到10(极好附着性)的等级上分级。

[0344] 表4.2.腐蚀和附着性结果

组	CASS 平均划痕蠕变 (mm)	SAE J2635 平均划痕蠕变 (mm)	十字线附着性等 级
[0345] 1	2.36 (13%)	0.255 (63%)	7 (42%)
2	3.07 (33%)	0.180 (47%)	6 (67%)
3	2.04	0.095	10

[0346] 表4.2中的数据证实了通过CASS测试测量,与仅仅用铈转化组合物或者仅仅用锆组合物处理的面板相比,用本发明的体系处理的面板的划痕蠕变下降了至少13%。此外,表4.2中的数据证实了通过SAE J2635测试测量,与仅仅用铈转化组合物或者仅仅用锆组合物处理的面板相比,用本发明的体系(即铈转化组合物,随后是含锆的转化组合物)处理的面板的划痕蠕变下降了至少47%。最后,表4.2中的数据证实了与仅仅用铈转化组合物或者仅仅用锆组合物处理的面板相比,用本发明的体系(即铈转化组合物,随后是含锆的转化组合物)处理的面板的十字线附着性增加了至少42%。

[0347] 实施例5.

[0348] 浴液组合物

[0349] 标准ChemKleen 2010LP/181ALP清洁剂:该浴是在1.25%v/v浓度的Chemkleen 2010LP(一种无磷酸盐碱性清洁剂,获自PPG)和0.125%的Chemkleen 181ALP(一种无磷酸盐混合表面活性剂添加剂,获自PPG)在去离子水中制备的。为了喷雾清洁,制备了10加仑浴。

[0350] ChemDeox 395:一种酸性脱氧化物剂(pH2.5),其是由六氟硅酸,双氟化铵和氢氧化钠来制备的。

[0351] 对照Zircobond 1.5(市售的锆预处理组合物):向5加仑去离子水中加入19.16g的45%六氟锆酸(获自Honeywell International Inc.),35.09g的2重量%铜溶液(通过将硝酸铜半五水合物溶解在去离子水中制备,获自Fisher Scientific),14g的Chemfos AFL(获自PPG)和32g的Chemfil缓冲液(获自PPG)。所形成的溶液的pH是4.61和91.2ppm的游离氟化物。

[0352] 标准Chemseal 59:在1加仑套管中,在pH=4.2下制备了1%v/v Chemseal 59(酸性密封剂,获自PPG)。

[0353] 氯化铈预处理组合物:向2L去离子水容器中加入3g氯化铈(III)七水合物(获自Acros Organics)和6g的29-32%过氧化氢(获自Alfa Aesar)。

[0354] 测试面板制备

[0355] 将铝合金6061面板(ACT测试面板,LLC)切割一半,产生面板尺寸4"x6"。对于每个组,将两个6061铝面板首先如下进行清洁:全部测试面板是在不锈钢喷雾舱中使用V型喷射的喷嘴在10-15psi下,使用上面详述的标准ChemKleen 2010LP/181ALP清洁剂浴在浴温度49°C下喷雾清洁2分钟,随后在去离子水中浸入冲洗15秒和用去离子水喷雾冲洗15秒。然后将面板浸入浴温度90°F的ChemDeox 395中,并且进行高速搅拌1min,随后用去离子水喷雾冲洗15秒。

[0356] 随后将面板如上详述引入预处理浴中:

[0357] 组4:在浴温度80°F下将面板浸入Zircobond 1.5预处理浴中2分钟。

[0358] 组5:在环境温度下将面板浸入氯化铈预处理浴中2分钟。

[0359] 组6:在环境温度下将面板浸入氯化铈预处理浴中2分钟,随后在环境温度下浸入Chemseal 59浴中1分钟。

[0360] 然后全部预处理的面板用去离子水喷雾冲洗20-30秒,和使用Oster®制造的Hi-Velocity手持吹风干燥机(型号078302-300-000)在高设定在大约50-55°C的温度热空气干燥,直到该面板干燥(大约1-5分钟)。

[0361] 干燥后,该转化涂层通过X射线荧光进行测量(X-Met 7500,Oxford Instruments;运行参数60秒逐时分析,15kV,45μA,滤波器3,对于镧系元素T(p)=1.1μs)。归因于输出曲线,非镧系元素转化涂料不具有0计数基线,因此所测量的计数和基线之间的差值(不是计数的绝对值)是涂料组成的指示。

[0362] 表5.1.Ce La的XRF测量。

[0363]

组	计数(kps)
4	218
5	2160
6	2090

[0364] 在干燥后,将面板用获自PPG的ED 7000Z电涂料进行电涂。该电涂料施涂到0.60密耳厚度的目标。将整流器(Xantrex型号XFR 600-2)设定到“库仑控制”设置。所述条件设置为22库仑(用于组4(锆))和21库仑(用于组5(氯化铈)和组6(氯化铈和密封)),0.5安培限度,电压设定点200V,和缓冲时间30s。该电涂料保持在90°F浴温度,并且搅拌速度320rpm。在施涂了该电涂料之后,将所述面板在烘箱(Despatch型号LFD-1-42)中在177°C焙烤25分钟。涂层厚度使用膜厚仪(Fischer Technology Inc.型号FMP40C)测量。

[0365] 使用ASTM-B368-09乙酸铜盐雾测试了所涂覆的面板的划痕蠕变起泡,以测量划痕蠕变。划痕蠕变是从所影响的漆之间到划痕的左边和右边来测量的。在置于腔室中之前将划痕置于面板中20天或者480小时的长度。下面是来自于每组两个测试面板的平均值的划痕蠕变测量的表,其是在沿着4英寸划痕均匀间隔的七个点处测量的。所述测量使用Fowler Sylvac型号S235数字卡钳来记录。

[0366] 测试了面板的丝状腐蚀性6周。将面板水平置于环境温度下的含有12N盐酸(HCl)薄层的干燥器中1h,以使得仅仅HCl烟雾接触样品,在5分钟内,将该面板沿着垂直方向置于保持在40°C和80%相对湿度的湿度舱中6周。划痕蠕变是从所影响的漆之间到划痕的左边和右边来测量的。下面是来自于每组两个测试面板的平均值的划痕蠕变测量的表,它们是在沿着4英寸划痕均匀间隔的七个点处测量的。所述测量使用Fowler Sylvac型号S235数字卡钳来记录。

[0367] 表5.2.腐蚀结果。

[0368]

组	CASS平均划痕蠕变(mm)	丝状腐蚀(mm)
4	4.06(61%)	6.41(18%)
5	2.62(39%)	5.82(10%)

6	1.60	5.24
---	------	------

[0369] 表5.2中的数据证实了通过CASS测试测量,与仅仅用铈转化组合物或者仅仅用锆组合物处理的面板相比,用本发明的体系处理的电涂面板上的划痕蠕变下降了至少39%。此外,表5.2中的数据证实了通过丝状腐蚀测试测量,与仅仅用铈转化组合物或者仅仅用锆组合物处理的面板相比,用本发明的体系处理的电涂面板上的划痕蠕变下降了至少10%。

[0370] 实施例6

[0371] 向2L容器的去离子水中加入3克氯化铈(III)七水合物(获自Acros Organics)和5克29-32%过氧化氢(获自Alfa Aesar)。该浴温是环境温度,并且当面板浸入时该浴保持静止(即没有搅拌或者搅动)。

[0372] 在这个实施例中,评价了6111铝面板(ACT)的铈或者磷酸锌沉积和预处理面板的变色。

[0373] 将6111铝的4" x12"面板(获自ACT测试面板,LLC,产品No.39279)切割一半,产生4" x6"面板。

[0374] 对于每个组,将一半的6111铝面板在不锈钢喷雾舱中使用V型喷射的喷嘴在10-15psi下,使用清洁剂2在120°F下喷雾清洁2分钟,随后在去离子水中浸入冲洗15秒和然后使用设定到上述淋浴模式的Melnor Rear-Trigger 7-Pattern喷嘴用去离子水喷雾冲洗15秒来进行清洁。然后将面板如下所述引入上述转化组合物浴之一中:

[0375] 组10-将面板浸入含有转化组合物4(浴液环境)的溶液中2分钟。然后使用设定在上述淋浴模式的Melnor Rear-Trigger 7-Pattern喷嘴,用去离子水喷雾冲洗面板20-30秒。面板使用上述Oster®所制造的Hi-Velocity手持吹风干燥机以高设定在50°C-55°C的温度热空气干燥,直到该面板干燥(1分钟-5分钟)。

[0376] 面板组12是对比面板铝6111磷酸锌处理的面板,购自ACT测试面板(产品No.42606,ACT磷酸锌6111AA面板)和将它们如下所述加热来用于色度计数据。

[0377] 使用X射线荧光分析了面板的铈,磷和锌沉积(使用X-Met 7500测量,Oxford Instruments;用于铈的运行参数:60秒逐时分析,15Kv,45μA,滤波器3,T(p)=1.1μs;用于磷的运行参数:60秒逐时分析,25Kv,20μA,滤波器1,T(p)=1.1μs;用于锌的运行参数:60秒逐时分析,15Kv,45μA,滤波器3,T(p)=1.1μs)。数据报告在表5中,并且每个报告值是在每个面板上的不同位置处所采取的两个测量的平均值。

[0378] 表6.1.XRF测量(实施例6)

[0379]

元素	组10	组12
铈(La)	2197	297
磷(Ka)	12	653
锌(Ka)	1750	36895

[0380] 还测量了面板在转化组合物之后的面板黄变情况(使用X-rite Ci7800色度计测量,25mm孔)。数据报告在表6中,并且每个报告值是在面板上的相同位置处所采取的两个测量的平均值。所报告的数据是排除光谱分量的。

[0381] 表6.2在加热面板之前的光谱分析(实施例6)

[0382]

组	L*	a*	b*	C*	h°	YI-E313 ¹
12	74.41	0.25	2.69	2.70	84.64	6.51
10	75.23	-3.72	11.42	12.01	108.02	21.50

[0383] 接着,面板在烘箱(Despatch型号LFD-1-42)中在177℃焙烤25分钟(面板没有电涂)。测量了该面板在预处理面板加热后面板的黄变情况(使用Xrite Ci7800色度计测量,25mm孔)。数据报告在表6.3中,并且每个报告值是在该面板上的相同位置处所采取的两个测量的平均值。所报告的数据是排除光谱分量的。

[0384] 表6.3.在加热面板后的光谱分析(实施例6)

[0385]

组	L*	a*	b*	C*	h°	YI-E313 ²
12	74.49	0.65	3.09	3.16	78.07	7.81
10	74.46	-0.86	2.08	2.25	112.38	4.06

[0386] 仅仅用含铈的组合物预处理的面板的b*值和YI-E313值与磷酸锌处理的面板相比b*值增加,这表明该铈处理的面板具有更多的黄变。值得注意地,与以相同方式预处理的未加热的面板相比,仅仅用铈预处理的加热面板中b*值和YI-E313值明显下降,这表明面板的加热进一步降低了面板的黄变。此外,用含铈组合物预处理的面板的b*和YI-E313值在加热面板后低于未处理的和加热的用常规磷酸锌处理的面板。

¹ 黄变指数根据 ASTM E313-00 测量

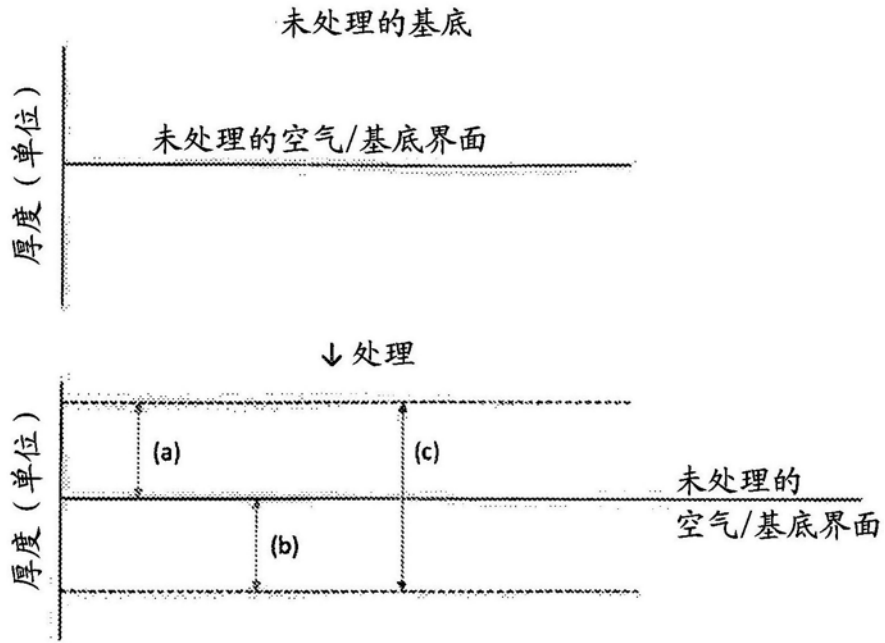


图1

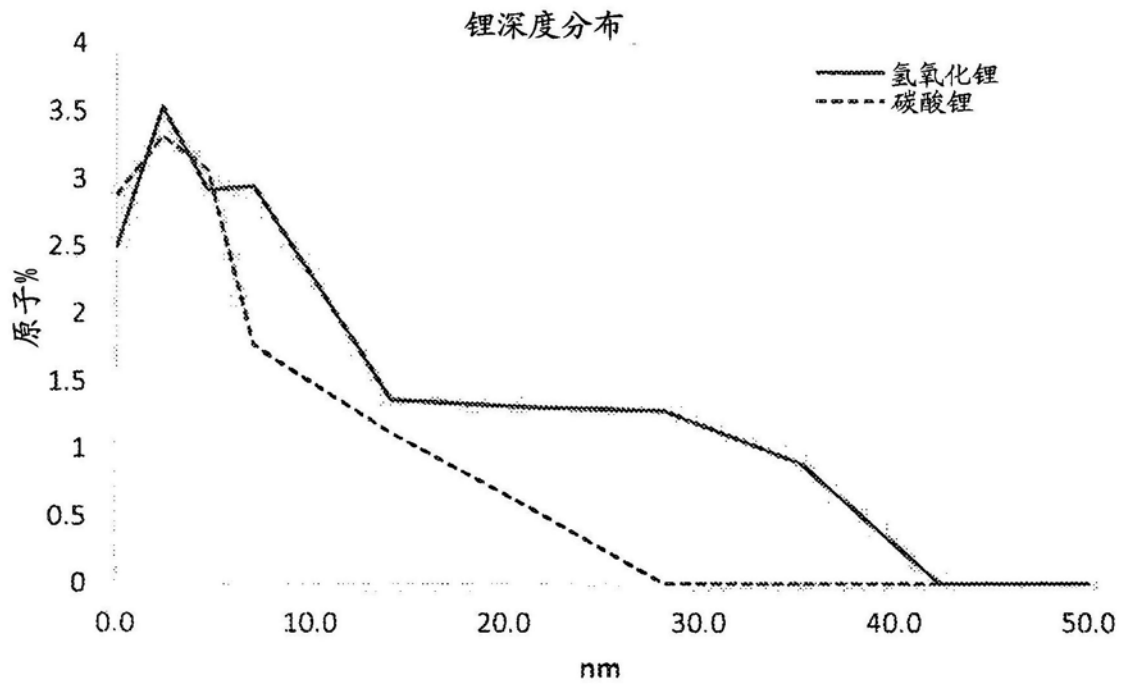


图2