



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108350577 A

(43)申请公布日 2018.07.31

(21)申请号 201680064487.7

J·F·麦克因泰尔

(22)申请日 2016.11.03

(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 孙悦

14/931,913 2015.11.04 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(51)Int.Cl.

2018.05.04

G23C 22/34(2006.01)

G23C 22/83(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/060304 2016.11.03

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/079421 EN 2017.05.11

(71)申请人 PPG工业俄亥俄公司

地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 A·科尔卡恩 R·M·瓦尔加斯

K·T·西尔维斯特

N·J·西尔弗奈尔

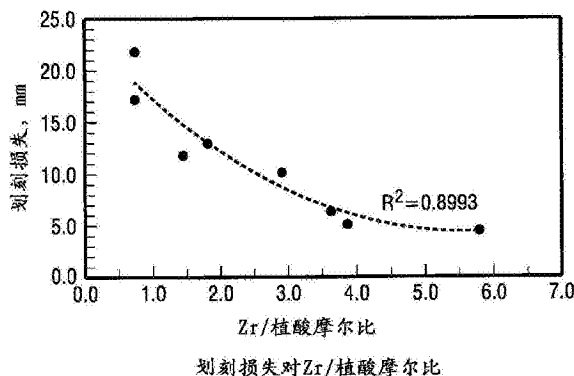
权利要求书2页 说明书35页 附图1页

(54)发明名称

预处理组合物和处理基材的方法

(57)摘要

披露了预处理组合物,其含有(a)第IIIB族金属,第IVB族金属,或它们的组合;和(b)含有至少六个磷的酸基团或其盐的化合物;其中(a)与(b)的摩尔比为至少3:1。还披露了用该预处理组合物处理基材的方法和用该预处理组合物处理的基材。



1. 预处理组合物,其包含:

(a) 存在总量为20ppm-1000ppm(作为单质金属计算)的第IIIB族金属和/或第IVB族金属,基于该预处理组合物的总重量;和

(b) 存在量为 1.82×10^{-4} 摩尔/升- 2.73×10^{-2} 摩尔/升的预处理组合物的含有含至少六个磷的酸基团或其盐的化合物;

其中(a)与(b)的摩尔比为至少3:1。

2. 权利要求1所述的预处理组合物,其中该第IIIB族和/或IVB金属包括锆,钛,钪,钇,铪,或它们的混合物。

3. 权利要求1所述的预处理组合物,其中该含有含至少六个磷的酸基团或其盐的化合物包括植酸或其盐。

4. 权利要求1所述的预处理组合物,进一步包含存在量为2ppm-100ppm的离子形式的正电金属,基于该预处理组合物的总重量。

5. 权利要求1所述的预处理组合物,进一步包含存在量为25ppm-500ppm(作为总氟离子计算)的氟离子源,基于该预处理组合物的总重量。

6. 权利要求1所述的预处理组合物,进一步包含存在量为15ppm-300ppm的氧化剂,基于该预处理组合物的总重量。

7. 权利要求1所述的预处理组合物,进一步包含氟离子源,正电金属,包含金属源的氧化剂,或它们的组合,其中第IIIB族、第IVB族和正电金属与该含有含至少六个磷的酸基团或其盐的化合物的摩尔比大于1:1。

8. 预处理组合物,其包含:

(a) 第IIIB族和/或第IVB族金属;和

(b) 含有含至少六个磷的酸基团或其盐的化合物;

其中(a)与(b)的摩尔比为至少3:1;

其中该预处理组合物基本上不含硅;和

其中该预处理组合物基本上不含第VB族金属。

9. 权利要求8所述的预处理组合物,其中该第IIIB族和/或第IVB族金属包括锆,钛,钪,钇,铪,或它们的混合物。

10. 权利要求8所述的预处理组合物,其中该含有含至少六个磷的酸基团或其盐的化合物包括植酸或其盐。

11. 权利要求8所述的预处理组合物,进一步包含氟离子源,离子形式的正电金属,氧化剂,或它们的组合。

12. 处理基材的方法,包括:

使至少一部分该基材的表面与预处理组合物接触,该预处理组合物包含:

(a) 总量为20ppm-1000ppm(作为单质金属计算)的第IIIB族金属和/或第IVB族金属,基于该预处理组合物的总重量;和

(b) 量为 1.82×10^{-4} 摩尔/升- 2.73×10^{-2} 摩尔/升的预处理组合物的含有含至少六个磷的酸基团或其盐的化合物;

其中(a)与(b)的摩尔比为至少3:1。

13. 权利要求12所述的方法,其中该预处理组合物进一步包含氟离子源,离子形式的正

电金属,氧化剂,或它们的组合。

14. 权利要求13所述的方法,进一步包括在使该基材的至少一部分表面与该预处理组合物接触之前使该表面与预漂洗组合物接触。

15. 权利要求12所述的方法,进一步包括使已与该预处理组合物接触的表面与密封剂组合物接触。

16. 权利要求15所述的方法,其中该密封剂组合物包含第IIIB族金属,第IVB族金属,镧系元素,二氧化硅,铝,硅烷,有机硅烷,磷酸化的环氧树脂,或它们的组合。

17. 权利要求12所述的方法,进一步包括将包含成膜树脂的涂料组合物沉积在至少一部分已与该预处理组合物接触的表面上。

18. 权利要求15所述的方法,进一步包括将包含成膜树脂的涂料组合物沉积在至少一部分已与该密封剂组合物接触的表面上。

19. 经处理的金属基材,其包含:

通过使该基材表面的至少一部分与预处理组合物接触而形成在该基材表面的该部分上的预处理层,该预处理组合物包含:

(a) 总量为20ppm-1000ppm(作为单质金属计算)的第IIIB族金属和/或第IVB族金属,基于该预处理组合物的总重量;和

(b) 量为 1.82×10^{-4} 摩尔/升- 2.73×10^{-2} 摩尔/升的预处理组合物的含有至少六个磷的酸基团或其盐的化合物;

其中(a)与(b)的摩尔比为至少3:1。

20. 权利要求19所述的经处理的金属基材,其中该预处理组合物进一步包含氟离子源,正电金属,氧化剂,或它们的组合。

21. 权利要求19所述的经处理的金属基材,进一步包含密封剂层包含第IIIB族金属,第IVB族金属,镧系元素,二氧化硅,铝,硅烷,有机硅烷,磷酸化的环氧树脂,或它们的组合,其中该密封剂层形成在至少一部分该预处理层上。

22. 权利要求19所述的经处理的金属基材,其进一步包含衍生自包含成膜树脂的涂料组合物的涂层,该包含成膜树脂的涂料组合物沉积在由该预处理组合物形成的层的至少一部分上。

23. 权利要求21所述的经处理的金属基材,进一步包含衍生自包含成膜树脂的涂料组合物的涂层,该包含成膜树脂的涂料组合物沉积在由该密封剂组合物形成的层的至少一部分上。

预处理组合物和处理基材的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及预处理组合物和处理金属基材的方法。本发明还涉及涂覆的金属基材。

背景技术

[0002] 将保护涂层用于金属基材以改进耐腐蚀性和涂料附着性是常见的。涂覆这种基材的常规技术包括涉及用含铬组合物预处理所述金属基材的技术。然而,使用这种含铬酸盐的组合物带来了环境和健康的忧虑。

[0003] 因此,已经开发了不含铬酸盐的预处理组合物。这种组合物通常基于化学混合物,所述化学混合物与基材表面反应并粘结到其上以形成保护层。例如,基于第IIIB族金属或第IVB族金属的预处理组合物变得更加流行。这种组合物经常含有游离氟离子源,即在预处理组合物中作为分离的离子的氟离子,而不是与另一种元素,比如第IIIB族或IVB族金属键连的氟化物。游离氟离子能够蚀刻金属基材的表面,由此促进第IIIB族或第IVB族金属涂层的沉积。然而,这些预处理组合物的耐腐蚀性能力通常显著地弱于常规的含铬的预处理剂。

[0004] 期望提供克服至少一些之前描述的现有技术的缺点,包括与铬酸盐的使用相关的环境缺点的用于处理金属基材的组合物和方法。还期望提供处理金属基材的组合物和方法,其将赋予等于,或甚至优于通过使用含磷酸盐或含铬的转化涂料赋予的耐腐蚀性能的耐腐蚀性能。还期望提供相关的经涂覆的金属基材。

[0005] 发明概述

[0006] 披露了预处理组合物,其包含:(a) 总量为20ppm-1000ppm(作为单质金属计算)的第IIIB族金属和/或第IVB族金属,基于该预处理组合物的总重量;和(b)量为 1.82×10^{-4} 摩尔/升- 2.73×10^{-2} 摩尔/升的预处理组合物的含有含至少六个磷的酸基团或其盐的化合物;其中(a)与(b)的摩尔比为至少3:1。

[0007] 还披露了预处理组合物包含:(a) 第IIIB族和/或第IVB族金属;和(b)含有含至少六个磷的酸基团或其盐的化合物;其中(a)与(b)的摩尔比为至少3:1;其中该预处理组合物基本上不含硅;和其中该预处理组合物基本上不含第VB族金属。

[0008] 还披露了处理基材的方法,其包括:使至少一部分该基材的表面与如以上以及下文更详细描述的本发明的预处理组合物接触。

[0009] 还披露了用该预处理组合物处理的基材。

[0010] 附图简述

[0011] 图1展示了腐蚀性能和该预处理组合物中锆与植酸之比之间的关系。

[0012] 详细说明

[0013] 为了以下详细描述的目的,应该理解的是,本发明可以采取各种替代变型和步骤顺序,除非明确相反地指定。此外,除了在任何操作示例中或者在另外指出的情况之外,所有数字,比如表示值、量、百分比、范围、子范围和分数的那些,也都好似读为以“约”修饰,即使该术语没有明确地出现。因此,除非有相反指示,否则在以下说明书和所附权利要求书中

列出的数值参数是可以根据本发明获得的期望性质而变化的近似值。至少并不是试图限制等同原则对权利要求范围的应用,每个数字参数应该至少根据所报告的有效数字的数量和通过应用普通舍入技术来解释。在本文中描述封闭或开放式数值范围的情况下,数值范围内或包含在数值范围内的所有数字,数值,量,百分比,子范围和分数应被视为具体地包括在和属于本申请的原始公开内容中,就好像这些数字、数值、数量、百分比、子范围和分数已经被全部明确地写出一样。

[0014] 尽管阐述本发明广泛范围的数值范围和参数是近似值,但在具体实施例中列出的数值尽可能精确地报道。然而,任何数值固有地包含必然由它们各自测试测量中存在的标准偏差产生的某些误差。

[0015] 如本文中使用的,除非另有说明,复数术语可以包含其单数对应物,反之亦然,除非另有说明。例如,虽然本文中提到了“一种”第IIIB族金属,“一种”含至少六个磷酸基团的化合物和“一种”正电金属,但在本发明中可以使用这些组分的组合(即多个)。

[0016] 此外,在本说明书中,“或”的使用是指“和/或”,除非另有明确说明,即使“和/或”可能明确地用于某些情况。

[0017] 如本文中使用的,“包括”、“包含”和类似术语在本申请的上下文中理解为与“包含”同义,因此是开放式的,并且不排除存在另外的未描述的或未列举的要素、材料、成分或方法步骤。

[0018] 如本文中使用的,“由...组成”在本申请的上下文中被理解为排除任何未指明的要素、成分或方法步骤。

[0019] 如本文中使用的,“基本上由...组成”在本申请的上下文中被理解为包括指定的要素、材料、成分或方法步骤“以及那些不会实质上影响正在描述的内容的基本和新颖特征”。

[0020] 如本文使用的,术语“在...上”,“到...上”,“施加在...上”,“施加到...上”,“形成在...上”,“沉积在...上”,“沉积到...上”,意指形成、覆盖、沉积和/或提供在表面上但不必须与表面接触。例如,“施加到”基材“上”的涂料组合物不排除存在位于形成的该涂料组合物和该基材之间的相同或不同组成的一个或多个其它插入层。

[0021] 如本文中使用的,术语“分散体”是指两相透明、半透明或不透明树脂质体系,其具有连续相和遍布其中的分散相,其中树脂为分散相和水为连续相。

[0022] 如本文中使用的,“预漂洗”或“预漂洗组合物”是指这样的组合物,其在预处理组合物前与基材接触后并当施加到基材时,活化基材表面以改进与该预处理组合物的反应,从而改善对经预处理的基材的腐蚀保护。

[0023] 如本文中使用的,“预处理组合物”是指能够与基材表面化学反应并且化学改变该基材表面和与其结合以形成提供腐蚀保护的膜的组合物。

[0024] 如本文中使用的,“预处理浴”是指这样的水性浴,其含该预处理组合物并可含有作为使基材与该预处理组合物接触的过程的副产物的组分。

[0025] 如本文中使用的,“密封剂”或“密封剂组合物”是指这样的组合物,例如溶液或分散体,其能够以改善其物理和/或化学性质的方式影响沉积在基材上的材料。

[0026] 如本文使用的,术语“第IIIB族金属”是指如例如Handbook of Chemistry and Physics第63版(1983)所示的在CAS版本的元素周期表的钪和钇,对应实际IUPAC编号中的

第3族,并且包括所述元素的单质形式和含至少一个所述元素的化合物。为清楚起见,“第IIIB族金属”明确地排除镧系元素。

[0027] 如本文使用的,术语“第IVB族金属”是指如例如Handbook of Chemistry and Physics第63版(1983)所示的在CAS版本的元素周期表第IVB族中的元素,对应于实际IUPAC编号中的第4族,并且包括所述元素的单质形式和含至少一个所述元素的化合物。

[0028] 如本文使用的,术语“第VB族金属”是指如例如Handbook of Chemistry and Physics第63版(1983)所示的在CAS版本的元素周期表第VB族中的元素,对应于实际IUPAC编号中的第5族,并且包括所述元素的单质形式和含至少一个所述元素的化合物。

[0029] 如本文使用的,术语“镧系金属”是指CAS版本的元素周期表的57-71号元素,并且包括单质形式的镧系元素和含至少一个该元素的化合物。根据本发明,镧系元素可为具有常见的氧化态+3和+4的那些,下文被称为+3/+4氧化态。

[0030] 如本文中使用的,术语“钛金属”是指CAS版本的元素周期表的22号元素,并且包括所述元素的单质形式和含至少一个所述元素的化合物。

[0031] 如本文中使用的,术语“硅”是指如例如Handbook of Chemistry and Physics第63版(1983)所示的在CAS版本的元素周期表的14号元素,并且包括所述元素的单质形式和含至少一个所述元素的化合物。

[0032] 如本文中使用的,“类金属”是指硅,硼,锗,砷,锑,碲,或钋,以它们的单质形式或含至少一个所述元素的化合物。

[0033] 如本文中使用的,术语“含磷的酸基团”是指共价键合的基团,其衍生自磷的含氧酸。

[0034] 如本文使用的,术语“氧化剂”当关于预处理组合物中的组分使用时,是指能够氧化以下至少一种的化学物质:存在于与该预处理组合物接触的基材中的金属;和/或存在于该预处理浴中由处理其中的基材产生的副产物。如本文中关于“氧化剂”使用的,短语“能够氧化”意指能够从该基材或该预处理浴中存在的原子或分子中去除电子,视情况而定,从而减少该原子或分子的电子数。

[0035] 除非在本文中另有披露,如本文使用的,术语“总组合物”、“组合物的总重量”或类似术语是指存在于相应组合物中的所有成分的总重量,包括任何载体和溶剂,视情况而定。

[0036] 除非在本文中另有披露,如本文使用的,术语“基本上不含”是指特定材料不是有意地加入到组合物中,并且如果存在的话,仅存在于以基于组合物或层的总重量1ppm或更少的痕量存在于包含其的组合物和/或层中,视情况而定。如本文中使用的,除非另有披露,术语“完全不含”是指特定材料以基于组合物和/或层的总重量1ppb或更少的量存在于包含其的组合物和/或层中,视情况而定。

[0037] 本发明的预处理组合物包含:(a) 第IIIB族金属,第IVB族金属,或它们的组合;和(b) 含有含至少六个磷的酸基团或其盐的化合物;其中(a)与(b)的摩尔比为至少3:1,或在一些情况下基本上由以上组分组成,或在一些情况下由以上组分组成。

[0038] 如上所述,该预处理组合物可包含第IIIB族和/或第IVB族金属。例如,用于该预处理组合物的第IIIB族金属和/或第IVB族金属可为锆、钛、钪、钇、铈的化合物或其混合物。合适的锆的化合物包括,但不限于,六氟锆酸,其碱金属和铵盐,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。合适的钛的化合物包括,但不限于,氟钛酸及其盐。合适锆的化合物包括,但不限于,硝酸锆。合适的钇的化合物包括,但不限于,钇卤化物。

[0039] 根据本发明,第IIIB族金属和/或第IVB族金属可存在于该预处理组合物中的总量为至少20ppm金属(作为单质金属计算),基于该预处理组合物的总重量,比如至少50ppm金属,或在一些情况下,至少70ppm金属。根据本发明,第IIIB族金属和/或第IVB族金属可存在于该预处理组合物中的总量为不超过1000ppm金属(作为单质金属计算),基于该预处理组合物的总重量,比如不超过600ppm金属,或在一些情况下,不超过300ppm金属。根据本发明,第IIIB族金属和/或第IVB族金属可存在于该预处理组合物中的总量为20ppm金属-1000ppm金属(作为单质金属计算),基于该预处理组合物的总重量,比如50ppm金属-600ppm金属,比如70ppm金属-300ppm金属。如本文中使用的,术语“总量”当关于第IIIB族金属和/或第IVB族金属的量使用时,是指存在于该预处理组合物中的所有第IIIB族和/或第IV族金属的总数。

[0040] 任选地,根据本发明,该预处理组合物可含有不超过一种第IIIB族金属或第IVB族金属,使得该预处理组合物可含有一种第IIIB族金属或第IVB族金属和在一些情况中,可基本上不含,或在一些情况中,本质上不含,或在一些情况中,完全不含超过一种第IIIB族和/或第IVB族金属。如本文中使用的,术语“基本上不含”,当关于该预处理组合物中超过一种第IIIB族和/或第IVB族金属使用时,是指如果超过一种第IIIB族金属和/或第IVB族金属存在于该预处理组合物中,则第IIIB族和/或第IVB族金属不是被有目的地被加入该预处理组合物,如果存在了,仅以痕量5ppm或更少存在于该预处理组合物中和/或包含其的层中,基于该组合物或层的总重量,视情况而定。如本文中使用的,术语“本质上不含”,当关于该预处理组合物中超过一种第IIIB族和/或第IVB族金属使用时,是指如果超过一种第IIIB族或第IVB族金属存在于该预处理组合物中和/或包含其的层中,则第IIIB族和/或第IVB族金属,如果存在了,仅以1ppm或更少的量存在于该预处理组合物中和/或包含其的层中,基于该组合物或层的总重量,视情况而定。如本文中使用的,术语“完全不含”,当关于该预处理组合物中超过一种第IIIB族和/或第IVB族金属使用时,是指仅一种第IIIB族或第IVB族金属存在于该预处理组合物中,就是说,另外的第IIIB族和/或第IVB族金属存在于该预处理组合物和/或包含其的层中的量为1ppb或更少,基于该组合物或层的总重量,视情况而定。

[0041] 在一些情况中,根据本发明的预处理组合物可基本上不含,或在一些情况下,完全不含钛金属。如本文中使用的,术语“基本上不含”,当关于该预处理组合物中的使用时钛金属,是指钛金属不是被有目的地被加入该预处理组合物,如果存在了,仅以痕量5ppm或更少存在于该预处理组合物中和/或包含其的层中,基于该组合物或层的总重量,视情况而定。如本文中使用的,术语“本质上不含”,当关于该预处理组合物中的钛金属使用时,是指如果钛金属存在于该预处理组合物和/或包含其的层中了,仅以1ppm或更少的量存在于该预处理组合物中和/或包含其的层,基于该组合物或层的总重量,视情况而定。如本文中使用的,术语“完全不含”,当关于该预处理组合物中的钛金属使用时,是指存在于该预处理组合物中和/或包含其的层中的钛金属量为1ppb或更少,基于该组合物或层的总重量,视情况而定。

[0042] 该预处理组合物还可包含含有至少六个磷的酸基团或其盐的化合物,比如含有至少六个共价键合的结构 $-P=O(OH)_2$ 的酸基团或其盐的化合物。该含有至少六个磷的

酸基团或其盐的化合物可以为天然存在的物质比如植酸或其盐,或可为合成的物质。

[0043] 根据本发明,含有含至少六个磷的酸基团或其盐的化合物可存在于该预处理组合物中的量为至少 1.82×10^{-4} 摩尔的含磷的酸基团每升预处理组合物,比如至少 4.55×10^{-4} 摩/升,比如至少 9.1×10^{-4} 摩/升,比如至少 1.82×10^{-3} 摩尔/升。根据本发明,含有含至少六个磷的酸基团或其盐的化合物可存在于该预处理组合物中的量为不超过 2.73×10^{-2} 摩尔的含磷的酸基团每升预处理组合物,比如不超过 1.82×10^{-2} 摩尔/升,比如不超过 1.1×10^{-2} 摩尔/升,比如不超过 5.46×10^{-3} 摩尔/升。根据本发明,含有含至少六个磷的酸基团或其盐的化合物可存在于该预处理组合物中的量为 1.82×10^{-4} 摩尔的含磷的酸基团每升预处理组合物至 2.73×10^{-2} 摩尔的含磷的酸基团每升预处理组合物,比如 4.55×10^{-4} 摩/升- 1.82×10^{-2} 摩尔/升,比如 9.1×10^{-4} 摩/升- 1.1×10^{-2} 摩尔/升,比如 1.82×10^{-3} 摩尔/升- 5.46×10^{-3} 摩尔/升。

[0044] 根据本发明,该预处理组合物还可包含正电金属离子。如本文使用的,术语“正电金属离子”是指当该预处理溶液接触金属基材的表面时将被处理的金属基材还原的金属离子。如本领域的技术人员将领会的,化学物质被还原的趋势称为还原电位,用伏特表示,并且相对于标准氢电极测量,标准氢电极被人为地规定为零的还原电位。几种元素的还原电位列于下表1中(根据CRC 82版,2001-2002)。如果元素或离子在下表中具有电压值 E^* 比它所比较的另一元素或离子更正,则它比该元素或离子更容易被还原。

[0045] 表1

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

[0046]

	锡	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Sn}$	-0.14
	铅	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Pb}$	-0.13
	氢	$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$	-0.00
[0047]	铜	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$	0.34
	汞	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Hg}$	0.80
	银	$\text{Ag}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Ag}$	0.80
	金	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Au}$	1.50

[0048] 因此,如将明显地,当金属基材包含较早列出的材料中的一种时,例如冷轧钢,热轧钢,由锌金属、锌化合物、或锌合金涂覆的钢,电镀锌钢,热浸镀锌钢,合金化热浸钢,和镀锌合金、铝合金的钢,镀铝的钢,镀有铝合金的钢,镁和镁合金,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。

[0049] 根据本发明,当正电金属包括铜时,可溶和不可溶的化合物均可充当该预处理组合物中的铜离子的源。例如,该预处理组合物中铜离子的供应源可为水溶性铜化合物。此类化合物的具体实例包括,但不限于,氰化铜、亚铜氰化钾、硫酸铜、硝酸铜、焦磷酸铜、硫氰酸亚铜、乙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、天门冬氨酸铜、谷氨酸铜、富马酸铜、甘油磷酸铜、叶绿素铜钠、氟硅酸铜、氟硼酸铜和碘酸铜、以及羧酸(从甲酸到癸酸的同系物)的铜盐、多元酸(从草酸到辛二酸的同系物)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。

[0050] 当由这种水溶性铜化合物提供的铜离子以硫酸铜、氧化铜等的形式作为杂质沉淀时,可期望添加抑制铜离子沉淀的配合剂,由此将它们在该组合物中作为铜配合物稳定。

[0051] 根据本发明,可将铜化合物作为铜配合物盐比如 $\text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$ 或 Cu-EDTA 加入,所述铜配合物盐可以以其本身在该预处理组合物中稳定存在,但也可能形成铜配合物,其通过将配合剂与以其本身难以溶解的化合物结合可以在该预处理组合物中稳定存在。它们的例子包括通过 CuCN 与 KCN 的结合或 CuSCN 与 KSCN 或 KCN 的结合形成的氰化铜配合物,和通过 CuSO_4 和 $\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$ 的结合形成的 Cu-EDTA 配合物。

[0052] 关于配合剂,可以使用可与铜离子形成配合物的化合物;它们的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,并且它们的具体的例子包括乙二胺四乙酸,乙二胺四乙酸的盐例如乙二胺四乙酸二氢二钠二水合物,氨基羧酸例如氨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、乙二胺四亚甲基膦酸、和甘氨酸,以及有机磷酸盐,比如1-羟乙叉基-1,1-二膦酸(可作为Dequest 2010商购自Italmatch Chemicals)。

[0053] 根据本发明,正电金属可存在于该预处理组合物中的量为至少2ppm(作为单质金属计算),基于该预处理组合物的总重量,比如至少4ppm,比如至少6ppm,比如至少8ppm,比如至少10ppm。根据本发明,正电金属可存在于该预处理组合物中的量为不超过100ppm(作

为单质金属计算),基于该预处理组合物的总重量,比如不超过80ppm,比如不超过60ppm,比如不超过40ppm,比如不超过20ppm。根据本发明,正电金属可存在于该预处理组合物中的量为2ppm-100ppm(作为单质金属计算),基于该预处理组合物的总重量,比如4ppm-80ppm,比如6ppm-60ppm,比如8ppm-40ppm,比如10ppm-20ppm。该预处理组合物中的正电金属的量可以范围在所述值之间并且包括所述值。

[0054] 根据本发明,氟离子源可存在于该预处理组合物。如本文中使用的,披露于或报告于该预处理组合物中的氟离子的量被称为“总氟离子”,以每百万份氟离子测量。该预处理组合物中的总氟离子可以通过氢氟酸,以及碱金属和铵氟化物或氢氟化物来供应。另外,该预处理组合物中的总氟离子可衍生自存在于该预处理组合物中的第IIIB族和/或第IVB族金属,包括,例如,六氟锆酸或六氟钛酸。其它配合物氟化物,比如 H_2SiF_6 或 HBF_4 ,可以加入该预处理组合物以供应总氟离子。本领域技术人员将理解,当预处理浴由该预处理组合物的组分制备时,总氟离子将在“结合的氟离子”和“游离氟离子”之间分开。如本文中关于氟离子使用的,“结合的氟离子”是指共价或离子结合到溶液中的金属或氢离子,比如锆的氟离子,而“游离氟离子”是指没有结合到金属或氢离子的氟离子。如本文中使用的,游离氟离子为预处理浴的浴参数,其可以采用氟离子选择性电极来测量。游离氟离子的含量将取决于pH和添加螯合剂到该预处理浴中,并且指示了氟离子与存在于该预处理浴中的金属离子/质子的缔合程度。例如,相同总氟离子含量的预处理组合物可以具有不同的受pH和存在于该预处理溶液中的螯合剂影响的游离氟离子含量。本领域技术人员将理解,游离氟离子在该预处理浴中的存在可以影响预处理沉积和基材的蚀刻。

[0055] 在实施例中,游离氟离子可作为在该预处理浴中的操作参数测量,采用例如可获自Thermoscientific的Orion Dual Star Dual Channel Benchtop Meter,其配有氟离子选择性电极(“ISE”),VWR International提供的**symphony®**氟离子选择性组合电极或类似电极。参见,例如Light and Cappuccino,Determination of fluoride in toothpaste using an ion-selective electrode,J.Chem.Educ.,52:4,247-250, April 1975。在实施例中,氟离子ISE可通过将该电极浸渍在已知氟离子浓度的溶液中并记录毫伏读数;然后在对数坐标图中绘制这些毫伏读数来标准化。然后可以将未知样品的毫伏读数与该校正图比较,并确定氟离子的浓度。或者,氟离子ISE可以与进行内部校正计算的计量表一起使用,由此,校正后,可以直接读出未知样品的浓度。

[0056] 氟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比如锆或钛或与氢离子配合。这样配合的氟离子不能用氟离子ISE测量,除非它们存在的溶液与从这样的配合物释放氟离子的离子浓度调节缓冲液混合。这时,氟离子能通过氟离子ISE测量,并且测量被称为“总氟离子”。不使用这样的试剂进行的氟离子测量被称为“游离氟离子”,因为只有氟离子没有与氢离子键合或键合到金属配合物中。

[0057] 根据本发明,该预处理组合物的总氟离子可存在的量为至少25ppm,基于该预处理组合物的总重量,比如至少100ppm氟离子,比如至少200ppm氟离子。根据本发明,该预处理组合物的总氟离子可存在的量为不超过5000ppm,基于该预处理组合物的总重量,比如不超过2000ppm氟离子,比如不超过1000ppm氟离子。根据本发明,该预处理组合物的总氟离子可存在的量为10ppm氟离子-5000ppm氟离子,基于该预处理组合物的总重量,比如100ppm氟离

子-2000ppm,比如不超过200ppm氟离子-1000ppm氟离子。

[0058] 任选地,根据本发明,该预处理组合物还可包含氧化剂。氧化剂的非限制性实例包括过氧化物,过硫酸盐,高氯酸盐,次氯酸盐,亚硝酸盐,鼓泡氧气,溴酸盐,过氧化苯甲酸盐,臭氧,硝基苯磺酸钠,或它们的组合。

[0059] 氧化剂可存在于该预处理组合物中的量为至少10ppm,基于总组合物重量,比如至少50ppm,比如至少75ppm。氧化剂可存在于该预处理组合物中的量为不超过1000ppm,基于总组合物重量,比如不超过500ppm,比如不超过250ppm。氧化剂可存在于该预处理组合物中的量为10ppm-1000ppm,基于总组合物重量,比如50ppm-500ppm,比如75ppm-250ppm。

[0060] 任选地,根据本发明,该预处理组合物可进一步包含磷酸根离子源。为清楚起见,当在本文中使用时,“磷酸根离子”是指衍生自或源自无机磷酸盐化合物的磷酸根离子。例如,在一些情况中,磷酸根离子可存在的量为大于5ppm,基于该预处理组合物的总重量,比如10ppm,比如20ppm。在一些情况中,磷酸根离子可存在的量为不超过60ppm,基于该预处理组合物的总重量,比如不超过40ppm,比如不超过30ppm。在一些情况中,磷酸根离子可存在的量为5ppm-60ppm,基于该预处理组合物的总重量,比如10ppm-40ppm,比如20ppm-30ppm。

[0061] 或者,根据本发明,该预处理组合物可在一些情况下排除磷酸根离子或含磷酸根的化合物和/或形成沉渣,比如磷酸铝,磷酸铁,和/或磷酸锌(在使用基于磷酸锌的处理剂的情况下形成)。如本文中使用的,“含磷酸根的化合物”包括含有元素磷,比如正磷酸根,焦磷酸根,元磷酸根,三聚磷酸根,有机磷酸根等,并可以包括,但不限于,一价、二价或三价阳离子比如:钠,钾,钙,锌,镍,锰,铝和/或铁的化合物。当组合物和/或包含其的涂料或层基本上不含,本质上不含或完全不含磷酸根时,这包括磷酸根离子或含有任何形式的磷酸根的化合物。

[0062] 因此,根据本发明,该预处理组合物和/或由其沉积的层可基本上不含或在一些情况下可本质上不含或在一些情况下可完全不含一种或多种任何前述段落列出的离子或化合物。基本上不含磷酸根的预处理组合物和/或由其沉积的层是指磷酸根离子或含磷酸根的化合物没有被有意加入,但可能以痕量存在,比如由于杂质或来自环境的不可避免的污染。换句话说,该物质的量是非常小的,使得它不会影响组合物的性质;这可进一步包括磷酸根不会对环境带来负担的水平存在于预处理组合物和/或由其沉积的层中。术语“基本上不含”是指预处理组合物和/或由其沉积的层含有小于5ppm的任何或全部前述段落中列出的磷酸根阴离子或化合物,分别基于组合物或层的总重量,如果实际上有任何存在的话。术语“本质上不含”是指预处理组合物和/或包含其的层含有小于1ppm的任何或全部前述段落中列出的磷酸根阴离子或化合物。术语“完全不含”是指预处理组合物和/或包含其的层含有小于1ppb的任何或全部前述段落中列出的磷酸根阴离子或化合物,如果实际上有任何存在的话。

[0063] 根据本发明,该预处理组合物可排除铬或含铬化合物。如本文中使用的,术语“含铬化合物”是指包含六价铬的物质。这样的物质的非限制性实例包括铬酸,三氧化铬,铬酸酐,重铬酸盐,比如重铬酸铵、重铬酸钠、重铬酸钾和钙、钡、镁、锌、镉和锆的重铬酸。当预处理组合物和/或分别由其沉积的涂层或层基本上不含、本质上不含或完全不含铬时,这包括任何形式的铬,比如但不限于上列含六价铬的化合物。

[0064] 因此,任选地,根据本发明,本发明的预处理组合物和/或分别由其沉积的涂层或层可基本上不含,可本质上不含,和/或可完全不含一种或多种前段所列的任何元素或化合物。基本上不含铬或其衍生物的预处理组合物和/或分别由其沉积的涂层或层是指,铬或其衍生物不是被有意加入的,但可以痕量存在,比如由于杂质或不可避免的环境污染。换句话说,该物质的量非常小而不会影响该预处理组合物的性能;在铬的情况下,这可进一步包括,元素或其化合物不以引起环境负担的水平存在于该预处理组合物和/或分别由其沉积的涂层或层中。术语“基本上不含”是指,如果存在任何的话,该预处理组合物和/或分别由其沉积的涂层或层含有少于10ppm的任何或全部前段所列的元素或化合物,分别基于该组合物或该层的总重量。术语“本质上不含”是指,如果存在任何的话,该预处理组合物和/或分别由其沉积的涂层或层含有少于1ppm的任何或全部前段所列的元素或化合物。术语“完全不含”是指,如果存在任何的话,该预处理组合物和/或分别由其沉积的涂层或层含有少于1ppb的任何或全部前段所列的元素或化合物。

[0065] 任选地,根据本发明,该预处理组合物和/或由其沉积或形成的层可进一步包含类金属。或者,本发明的预处理组合物和/或由其沉积或形成的层可基本上不含,或在一些情况下,完全不含类金属。

[0066] 任选地,根据本发明,本发明的预处理组合物和/或由其沉积或形成的层可基本上不含,或在一些情况下,完全不含第VB族金属。

[0067] 此外,根据本发明,该预处理组合物和/或由其沉积或形成的层可除了含至少六个磷的酸基团的化合物外进一步包含有机材料。或者,根据本发明,该预处理组合物和/或由其沉积或形成的层可除了含至少六个磷的酸基团的化合物之外基本上不含,或在一些情况下,完全不含任何有机材料。

[0068] 根据本发明,(a) 第IIIB族和/或第IVB族金属与(b) 含有含至少六个磷的酸基团或其盐的化合物的摩尔比为至少3:1,比如至少4:1和可例如至少5:1。根据本发明,(a) 第IIIB族和/或第IVB族金属与(b) 含有含至少六个磷的酸基团或其盐的化合物的摩尔比可不超过9:1,比如不超过8:1,比如不超过7:1。根据本发明,(a) 第IIIB族和/或第IVB族金属与(b) 含有含至少六个磷的酸基团或其盐的化合物的摩尔比可为3:1-9:1,比如4:1-8:1,比如5:1-7:1。

[0069] 根据本发明,总金属与含有含至少六个磷的酸基团或其盐的化合物的摩尔比可为至少1:1,比如至少1.5:1,比如至少2:1。根据本发明,总金属与含有含至少六个磷的酸基团或其盐的化合物的摩尔比可不超过400:1,比如不超过100:1,比如不超过8:1。根据本发明,总金属与含有含至少六个磷的酸基团或其盐的化合物的摩尔比可为1:1-400:1,比如1.5:1-100:1,比如2:1-8:1。如本文中使用的,术语“总金属”,当关于总金属与含有含至少六个磷的酸基团或其盐的化合物的摩尔比使用时,是指在该预处理组合物中的第IIIB族金属、第IVB族金属和/或正电金属的摩尔比。

[0070] 根据本发明,该预处理组合物的pH可在一些情况中为6.5或更少,比如5.5或更少,比如4.5或更少,比如3.5或更少。根据本发明,该预处理组合物的pH可在一些情况中范围在2.5-6.5,比如3.0-5.5并且可根据需要通过使用例如任何酸和/或碱来调节和/或保持。例如,根据本发明,组合物的pH可通过包含酸性材料,包括水溶性和/或水分散性酸,如硝酸、硫酸和/或磷酸来保持。根据本发明,组合物的pH可通过包含碱性材料来保持,包括水溶性

和/或水分散性碱,例如氢氧化钠,碳酸钠,氢氧化钾,氢氧化铵,氨和/或胺如三乙胺,甲基乙基胺,或其混合物。

[0071] 根据本发明,预处理组合物还可进一步包含树脂质粘合剂。合适的树脂包括一种或多种链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,比如披露于美国专利No.5,653,823的那些。在一些情况下,这种树脂含有 β -羟基酯、酰亚胺或硫醚官能团,通过在树脂制备中使用二羟甲基丙酸,邻苯二甲酰亚胺或巯基甘油作为附加反应物来引入。备选地,反应产物可以例如是摩尔比为0.6-5.0:0.05-5.5:1的双酚A的二缩水甘油醚(例如作为EPON880商购自Shell Chemical Company)、二羟甲基丙酸、和二乙醇胺的。其它合适的树脂粘合剂包括水溶性和水分散性聚丙烯酸,例如在美国专利号3,912,548和5,328,525中所公开的那些;酚醛树脂,比如美国专利号5,662,746中所描述的那些;水溶性聚酰胺,比如W095/33869中披露的那些;马来酸或丙烯酸与烯丙醚的共聚物,如加拿大专利申请2,087,352中所描述的那些;以及水溶性和可分散性树脂,包括环氧树脂、氨基塑料、酚醛树脂、鞣酸、和聚乙烯基苯酚,比如美国专利号5,449,415中所讨论的那些。

[0072] 根据本发明,树脂质粘合剂经常可存在于该预处理组合物中的量为0.005%-30%按重量计,比如0.5-3%按重量计,基于该组合物的总重量。或者,根据本发明,该预处理组合物可基本上不含或在一些情况下完全不含任何树脂质粘合剂。如本文中使用的,术语“基本上不含”,当参考在该预处理组合物中不含树脂质粘合剂使用时,是指,如果存在了,存在于该预处理组合物中的任何树脂质粘合剂是痕量的少于0.005%按重量计,基于该组合物的总重量。如本文中使用的,术语“完全不含”是指,在该预处理组合物中完全没有树脂质粘合剂。

[0073] 该预处理组合物可包含水性介质并可任选地含有其它材料例如常规地用于预处理的领域中非离子表面活性剂和助剂。在水性介质中,可以存在水分散性有机溶剂,例如,有至多约8个碳原子的醇例如甲醇、异丙醇等;或二醇醚例如乙二醇、二甘醇、或丙二醇等的单烷基醚。当存在时,水分散性有机溶剂基于所述水性介质的总体积计典型地以至多约10体积%的量使用。

[0074] 其它任选的材料包括起到消泡剂或基材润湿剂作用的表面活性剂。可以使用阴离子、阳离子、两性/或非离子表面活性剂。消泡表面活性剂可任选地以至多1重量%,例如至多0.1重量%的水平存在,以及润湿剂典型地以至多2%,例如至多0.5重量%的水平存在,基于该预处理组合物的总重量。

[0075] 根据本发明,该组合物还包含填料,比如硅质填料。合适的填料的非限制性实例包括二氧化硅,云母,蒙脱石,高岭石,石棉,滑石,硅藻土,蛭石,天然和合成的沸石,水泥,硅酸钙,硅酸铝,铝硅酸钠,多硅酸铝,氧化铝二氧化硅凝胶和玻璃颗粒。除了硅质填料,还可采用基本上不溶于水的填料的其它细粉碎的微粒。这种可选填料的例子包括炭黑,木炭,石墨,氧化钛,氧化铁,氧化铜,氧化锌,氧化锑,氧化锆,氧化镁,氧化铝,二硫化钼,硫化锌,硫酸钡,硫酸锶,碳酸钙和碳酸镁。

[0076] 任选地,根据本发明,该预处理组合物和/或由其沉积或形成的层可进一步包含量为至少10ppm的硅,基于该预处理组合物的总重量,比如至少20ppm,比如至少50ppm。根据本发明,该预处理组合物和/或由其沉积或形成的层可包含的硅量为少于500ppm,基于该预处理组合物的总重量,比如少于250ppm,比如少于100ppm。根据本发明,该预处理组合物和/或

由其沉积或形成的层可包含的硅量为10ppm-500ppm,基于该预处理组合物的总重量,比如20ppm-250ppm,比如50ppm-100ppm。或者,本发明的预处理组合物和/或由其沉积或形成的层可基本上不含,或在一些情况下,完全不含硅。

[0077] 如前所述,本公开涉及处理多种基材的方法。可用于本发明的方法的合适的基材包括金属基材,金属合金基材,和/或金属化的基材,比如镀镍的塑料。根据本发明,金属或金属合金可以包括或为冷轧钢,热轧钢,涂覆锌金属、锌化合物或锌合金的钢,比如电镀锌钢,热浸镀锌钢,镀锌退火钢和镀锌合金钢。2XXX,5XXX,6XXX,或7XXX系列的铝合金以及A356系列的包层铝合金和铸造铝合金也可用作基材。AZ31B、AZ91C、AM60B或EV31A系列的镁合金也可用作该基材。用于本发明的基材还可包括钛和/或钛合金。其它合适的有色金属包括铜和镁,以及这些材料的合金。用于本发明的合适的金属基材包括经常用于车辆本体组装体的那些(例如但不限制,门,本体板,行李箱盖,车顶板,引擎盖,车顶和/或桁条,铆钉,起落架部件和/或在飞机上使用的蒙皮),车辆框架,车辆部件,摩托车,车轮,小金属部件,包括紧固件,即螺母、螺栓、螺钉、销钉、钉子、夹子、钮扣等,工业结构和组件比如电器,包括洗衣机、干燥机、冰箱、炉子、洗碗机等,农业设备,草坪和园林设备,空调机组,热泵机组,草坪家具和其它物品。如本文中使用的,“交通工具”或其变体包括,但不限于,民用、商用和军用飞机,和/或陆地交通工具,例如轿车、摩托车和/或卡车。此外,受本发明的方法处理的金属基材可为基材的切割边缘,在其表面的其它部分已经受处理和/或涂覆。依照本发明的方法处理的金属基材可为例如金属片材或制作部件的形式。

[0078] 如以上披露的,本发明的方法可包括,或在一些情况下本质上由以下步骤组成,或在一些情况下由以下步骤组成:使至少一部分该基材的表面与根据本发明的预处理组合物接触,该预处理组合物包含,或在一些情况下本质上由以下组成,或在一些情况下由以下组成,(a) 第IIIB族金属和/或第IVB族金属;和(b) 含有含至少六个磷的酸基团或其盐的化合物;其中第IIIB族金属和/或第IVB族金属与含有含至少六个磷的酸基团或其盐的化合物的摩尔比为至少3:1。

[0079] 待依照本发明的方法处理的金属基材可在使至少一部分该基材表面与该预处理组合物接触前被清洁,从而去除油脂,污物,和/或其它外来物质。该基材的表面的至少一部分可通过物理和/或化学方式清洁,比如机械打磨表面和/或用本领域技术人员熟知的市售碱性或酸性清洁剂对表面进行清洁/去油。适用于本发明的碱性清洁剂的实例包括Chemkleen™163,177,611L,490MX,2010LP和181ALP,Ultrax 32,Ultrax 97和Ultrax 94D,其各自可商购自PPG Industries,Inc.这样的清洁剂经常之前或之后进行水漂洗,比如用自来水、蒸馏水或它们的组合。

[0080] 在清洁步骤后,基材任选地可用自来水、去离子水和/或漂洗剂的水性溶液漂洗从而去除任何残余物。根据本发明,湿基材表面可用预漂洗组合物(以下描述)和/或该预处理组合物(以上描述)处理,或基材可以在处理基材表面前干燥,比如空气干燥,例如,通过采用气刀,通过将基材短时暴露在15°C至200°C的高温下,比如在70°C 10分钟,或通过将基材通过挤干辊。

[0081] 任选地,根据本发明,在使基材与该预处理组合物接触前,该基材可与预漂洗组合物接触。根据本发明,预漂洗组合物可包含氟离子源。如本文中使用的,披露于或报告于预漂洗组合物的氟离子的量被称为“总氟离子”,以每百万份氟离子测量。

[0082] 通常,预漂洗组合物可包含载体,经常为水性介质,使得该预漂洗组合物是载体中游离氟离子源的溶液或分散体的形式。在这种情况下,溶液或分散体可通过各种已知技术中的任何一种与基材接触,比如浸渍或浸泡,喷雾,间歇喷雾,浸渍然后喷雾,喷雾然后浸渍,刷涂或辊涂。根据本发明,该溶液或分散体当施加到金属基材时处于50-200°F,比如75-125°F的温度范围。例如,预漂洗过程可在环境或室温进行。接触时间通常为15秒-10分钟,比如30秒-2分钟。

[0083] 预漂洗组合物的pH可低于7,比如2.5-5,并可通过改变存在于组合物中的溶解的配合物金属氟化物的量来调节,或可根据需要采用例如任何酸或碱来调节。例如,预漂洗组合物的pH可通过包含碱性物质来保持,包括水溶性和/或水分散性碱,比如氢氧化钠,碳酸钠,氢氧化钾,氢氧化铵,氨,和/或胺如三乙胺、甲基乙基胺,或它们的组合。

[0084] 预漂洗组合物中的总氟离子可以通过氢氟酸,以及碱金属和铵氟化物或氢氟化物来供应。另外,预漂洗组合物中的总氟离子可衍生自存在于该预处理组合物中的第IIIB族和/或第IVB族金属,包括,例如,六氟锆酸或六氟钛酸。其它配合物氟化物,比如 H_2SiF_6 或 HBF_4 ,可以加入预漂洗组合物以供应总氟离子。本领域技术人员将理解,当制备含该预漂洗组合物浴的浴时,总氟离子将在“结合的氟离子”和“游离氟离子”之间分开,如以上定义的和以上描述的测量的那些术语那样。

[0085] 可存在于预漂洗组合物中的游离氟离子源的量为至少10ppm,基于该预漂洗组合物的总重量,比如至少100ppm。可存在于预漂洗组合物中的游离氟离子源的量为不超过5000ppm,基于该预漂洗组合物的总重量,比如至少2000ppm。可存在于预漂洗组合物中的游离氟离子源的量为10ppm-5000ppm,基于该预漂洗组合物的总重量,比如100ppm-2000ppm。

[0086] 如以上讨论的,根据本发明,至少一部分该基材的表面,在有或没有任选的预漂洗的情况下,可与包含第IIIB族金属和/或IVB金属和含有含至少六个磷的酸基团或其盐的化合物的预处理组合物接触。

[0087] 该预处理组合物可包含载体,经常为水性介质,使得该组合物为第IIIB族金属和/或第IVB族金属和含有含至少六个磷的酸基团或其盐的化合物在载体中的溶液或分散体的形式。在这些实施方案中,可使该溶液或分散体与基材通过多种已知技术的任何一种接触,比如浸渍或浸泡,喷雾,间歇喷雾,浸渍然后喷雾,喷雾然后浸渍,刷涂或辊涂。根据本发明,该溶液或分散体当施加到金属基材时处于60-185°F (15-85°C) 的温度范围。例如,预处理过程可在环境或室温进行。接触时间通常为10秒-5分钟,比如30秒-2分钟。

[0088] 在与该预处理组合物接触后,基材可漂洗用自来水、去离子水和/或漂洗剂的水性溶液漂洗从而去除任何残余物。基材任选地可干燥,例如空气干燥或用热空气干燥,例如,通过采用气刀,通过将基材短时暴露在高温下,比如通过将基材在烘箱中在15°C-200°C或在加热器组件中利用例如红外加热,比如在70°C进行10分钟来干燥,或通过将基材通过挤干辊。

[0089] 根据本发明,该预处理涂料组合物的残余物的膜覆盖通常范围典型地在1-1000毫克每平米(mg/m^2),例如10-400 mg/m^2 。该预处理涂料的厚度可例如少于1微米,例如1-500纳米,或10-300纳米。涂层重量可通过将膜从基材去除并利用多种分析技术(比如XRF, ICP, 等)来确定元素组成来确定。预处理厚度可以采用多种分析技术来确定,包括,但不限于XPS深度剖析或TEM。

[0090] 任选地,在该预处理步骤后,基材的至少一部分已与该预处理组合物接触的表面可然后与密封剂组合物接触。密封剂组合物,一般来说,采用某些溶解的金属离子和/或其它无机材料(比如磷酸盐或简单的或配合的氟化物)来改善经预处理的金属基材的腐蚀保护。这些密封剂组合物可为含铬或非含铬组合物。可用于本发明的合适的非铬密封剂组合物包括,例如,那些包含:硅烷或有机硅烷;(a)具有至少两个环氧基团和至少一个链烷醇胺的环氧官能材料的反应产物;和(b)第IVB族金属离子(比如披露于美国专利No.5,653,823,转让给PPG Industries,Inc.并通过引用纳入本申请);那些包含(a)氨基化合物(氨基酸、氨基醇或其盐)和(b)第IIIB族或IVB过渡金属化合物或稀土金属化合物(比如披露于美国专利No.5,209,788,转让给PPG Industries,Inc.并通过引用纳入本申请);和那些包含在三嗪环的碳原子上具有至少一个羟基的S-三嗪(比如披露于美国专利No.5,149,382(转让给PPG Industries,Inc.并通过引用纳入本申请)。此外,有机材料(树脂质的或其它形式的)比如磷酸化的环氧树脂,碱溶性羧酸聚合物,至少部分中和的不饱和羧酸的羟基烷基酯的互聚物和含胺盐基团的树脂(比如多环氧化物与伯或仲胺的酸溶性反应产物)也可单独使用或与溶解的金属离子和/或其它无机材料组合使用。在任选的密封剂组合物(当采用时)后,基材可用自来水和/或去离子水漂洗并任选地干燥(如上所述),然后进行后续处理。

[0091] 根据本发明,在基材与该预处理组合物和任选的密封剂组合物接触,包含成膜树脂的涂料组合物可沉积在基材的至少一部分已与该预处理组合物和任选的密封剂组合物接触的表面上,视情况而定。任何合适的技术可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、喷雾等。在一些情况中,然而,如以下更详细地描述的,这样的涂料组合物的沉积可包含电涂步骤,其中可电沉积组合物通过电沉积沉积到金属基材上。在某些其它情况下,如以下更详细地描述的,这样的涂料组合物的沉积包括粉末涂覆步骤。在再其它情况中,涂料组合物可为液体涂料组合物。

[0092] 根据本发明,涂料组合物可包含热固性成膜树脂或热塑性成膜树脂。如本文中使用的,术语“成膜树脂”是指这样的树脂,其在去除任何存在于组合物中的稀释剂或载体或在环境或升高的温度固化后可以在基材的至少水平表面上形成自支撑连续膜。可使用的常规成膜树脂包括,但不限于,那些典型地用于汽车OEM的涂料组合物,汽车修补的涂料组合物,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等。如本文中使用的,术语“热固性”是指这样的树脂,其在固化或交联后不可逆地“定形”,其中聚合物组分的聚合物链通过共价键连接在一起。这种性质通常与组合物成分的例如通过热或辐射引发的交联反应有关。固化或交联反应还可在环境条件下进行。一旦固化或交联,热固性树脂在加热时不会熔化,并且不溶于溶剂。如本文中使用的,术语“如苏醒”是指这样的树脂,其包含聚合物组分,它们不通过共价键连接,因此可以在加热时经历液体流动并且可溶于溶剂中。

[0093] 如之前指出的,根据本发明,包含成膜树脂的涂料组合物可通过电涂步骤沉积在基材上,其中可电沉积组合物通过电沉积沉积在金属基材上。在电沉积的过程中,用作电极的被处理的金属基材和导电反电极与离子可电沉积组合物接触。当电极和反电极在与可电沉积组合物接触时,电流流过它们之间,可电沉积组合物的粘附膜将以基本上连续的方式沉积在金属基材上。

[0094] 根据本发明,这种电沉积可以在从1伏到几千伏,典型地在50和500伏之间的范围

内的恒定电压下进行。电流密度通常在每平方英尺1.0安培-15安培(每平方米10.8-161.5安培),并且在电沉积过程中趋于快速下降,表明形成连续自绝缘膜。

[0095] 根据本发明,可电沉积涂料组合物可包含分散在水性介质中的树脂质相,其中该树脂质相包含:(a)含活性氢基团的离子可电沉积树脂和(b)具有与(a)的活性氢基团有反应性的官能基团的固化剂。

[0096] 根据本发明,可电沉积组合物可含有例如,作为主成膜聚合物的含活性氢的离子(经常是阳离子)可电沉积的树脂。许多种可电沉积成膜树脂是已知的并可以用于本发明,只要该聚合物是“水分散性的”,即,适于在水中溶解的、分散的或乳化的。水分散性聚合物是离子性的,就是说,该聚合物将含有阴离子官能基团以赋予负电荷或可含有阳离子官能基团以赋予正电荷。

[0097] 适用于阴离子可电沉积涂料组合物的成膜树脂的实例为含碱溶性羧酸的聚合物,比如干燥油或半干燥脂肪酸酯与二羧酸或酸酐的反应产物或加合物;和脂肪酸酯,不饱和酸或酸酐和任何另外的不饱和改性材料的反应产物,所述不饱和改性材料进一步与多元醇反应。还合适的是不饱和羧酸的羟基烷基酯,不饱和羧酸和至少一种其它烯属不饱和单体的至少部分中和的互聚物。又其它合适的可电沉积成膜树脂包括醇酸-氨基塑料载体,即含有醇酸树脂和胺-醛树脂的载体。再其它阴离子可电沉积树脂组合物包括树脂质多元醇的混合酯,比如描述于美国专利第3,749,657号第9栏第1-75行和第10栏第1-13行,其中引用的部分通过引用纳入本申请。还可以使用其它酸官能聚合物,比如本领域技术人员已知的磷酸化的多环氧化物或磷酸化的丙烯酸类聚合物。

[0098] 如前所述,通常期望含活性氢离子可电沉积树脂(a)是阳离子的并且能够沉积在阴极上。这样的阳离子成膜树脂的实例包括含胺盐基团的树脂,比如多环氧化物与伯胺或仲胺的酸溶性反应产物,比如那些描述于美国专利No.3,663,389;3,984,299;3,947,338;和3,947,339。通常,将这些含胺盐基团的树脂与封闭的异氰酸酯固化剂结合使用。异氰酸酯可以是完全封闭的,如描述于美国专利No.3,984,299,或异氰酸酯可以是部分封闭的并与树脂骨架反应,比如描述于美国专利No.3,947,338。此外,如描述于美国专利No.4,134,866和DE-OS No.2,707,405的单组分组合物也可以用作成膜树脂。除环氧-胺反应产物之外,成膜树脂还可以选自阳离子丙烯酸类树脂,比如描述于美国专利No.3,455,806和3,928,157的那些。

[0099] 除含胺盐基团的树脂之外,还可以采用含季铵盐基团的树脂,比如由有机多环氧化物与叔胺盐反应而形成的那些,如描述于美国专利No.3,962,165;3,975,346;和4,001,101。其它阳离子树脂的实例为含三元铈盐基团的树脂和含季磷盐基的树脂,比如分别描述于美国专利No.3,793,278和3,984,922的那些。此外,可以使用通过酯交换进行固化的成膜树脂,比如在欧洲申请No.12463中描述的。此外,可以使用,由Mannich碱制备的阳离子组合物,比如美国专利No.4,134,932中描述的。

[0100] 根据本发明,存在于可电沉积组合物中的树脂是带正电的树脂,其含有伯和/或仲胺基团,比如描述于美国专利No.3,663,389;3,947,339;和4,116,900。在美国专利No.3,947,339中,多胺、比如二亚乙基三胺或三亚乙基四胺的多酮亚胺衍生物与多环氧化物反应。当反应产物用酸中和并分散于水中时,产生游离的伯胺基团。此外,当多环氧化物与多余的多胺、比如二亚乙基三胺和三亚乙基四胺反应时,等当量的产物形成,并且从反应混合

物中真空汽提出多余的多胺,如描述于美国专利No.3,663,389和4,116,900。

[0101] 根据本发明,含活性氢的离子可电沉积树脂可存在于可电沉积组合物中的量为1-60%按重量计,比如5-25%按重量计,基于电沉积浴的总重量。

[0102] 如所指出的,可电沉积组合物的树脂质相经常进一步包含适于与离子可电沉积树脂的活性氢基团反应的固化剂。例如,封闭的有机多异氰酸酯和氨基塑料固化剂适用于本发明。

[0103] 可用作用于阴离子电沉积的固化剂的氨基塑料树脂是胺或酰胺与醛的缩合产物。合适的胺或酰胺的实例是三聚氰胺,苯并胍胺,尿素和类似的化合物。通常,所用的醛是甲醛,但产品可以由其它醛,如乙醛和糠醛制造。缩合产物含有羟甲基基团或类似的烷醇基团,取决于所用的特定醛。通常,这些羟甲基基团通过与醇反应而被醚化,所述醇比如含1-4个碳原子的一元醇,如甲醇、乙醇、异丙醇和正丁醇。氨基塑料树脂可以商品名CYMEL商购自American Cyanamid Co.和以商品名RESIMENE商购自Monsanto Chemical Co.。

[0104] 氨基塑料固化剂经常以范围在5%-60%按重量计,比如20%-40%按重量计的量与含活性氢的阴离子可电沉积树脂联合使用,该%基于在可电沉积组合物中的总重量树脂固体。如所指出的,封闭的有机多异氰酸酯经常在阴极电沉积组合物中用作固化剂。多异氰酸酯可以是完全封闭的,如描述于美国专利No.3,984,299第1栏第1-68行,第2栏和第3栏第1-15行,或部分封闭的并与聚合物骨架反应。如描述于美国专利第3,947,338号第2栏第65-68行,第3栏和第4栏第1-30行,对其引述的部分通过引用纳入本申请。“封闭的”是指异氰酸酯基团已经与化合物反应,使得所得封闭的异氰酸酯基团在环境温度下对活性氢稳定,但在升高的温度通常在90°C和200°C之间对成膜聚合物中的活性氢有反应性。

[0105] 合适的多异氰酸酯包括芳族和脂族多异氰酸酯,包括环脂族多异氰酸酯,代表性实例包括二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI),2,4-或2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI),包括它们的混合物,对亚苯基二异氰酸酯,四亚甲基和六亚甲基二异氰酸酯,二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯,异佛尔酮二异氰酸酯,苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯和多亚甲基多苯基异氰酸酯的混合物。可以使用更高级的多异氰酸酯,比如三异氰酸酯。实例包括三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯。异氰酸酯与多元醇比如新戊二醇和三羟甲基丙烷以及与聚合物多元醇比如聚己内酯二醇和三醇(NCO/OH当量比大于1)的的预聚物也可以使用。

[0106] 多异氰酸酯固化剂典型地以范围在5%-60%按重量计,比如20%-50%按重量计的量与含活性氢的阳离子可电沉积树脂,%基于可电沉积组合物的树脂固体的总重量。

[0107] 这里描述的可电沉积涂料组合物可特别是水性分散体的形式。树脂质相的平均粒度经常低于1.0微米,通常低于0.5微米,经常少于0.15微米。

[0108] 树脂质相在水性介质中的浓度经常为至少1%按重量计,比如2-60%按重量计,基于水性分散体的总重量。当这样的涂料组合物为树脂浓料的形式时,它们通常具有的树脂固体含量为20-60%按重量计,基于水性分散体的重量。

[0109] 这里描述的可电沉积涂料组合物经常作为双组分供应:(1)透明树脂原料,其通常包括含活性氢的离子可电沉积树脂,即主成膜聚合物,固化剂和任何另外的水分散性、非着色的组分;和(2)颜料糊料,其中通常包括一种或多种着色剂(以下描述),可以与主成膜聚合物相同或不同的水分散性研磨树脂,和任选的添加剂比如润湿或分散助剂。电沉积组分(1)和(2)分散在含有水和通常含有聚结溶剂的水性介质中。

[0110] 如前所述,除水之外,水性介质可含有聚结溶剂。有用的聚结溶剂通常为烃类,醇类,酯类,醚类和酮类。可使用的聚结溶剂可以是醇,多元醇和酮。具体的聚结溶剂包括异丙醇,丁醇,2-乙基己醇,异佛尔酮,2-甲氧基戊酮,乙二醇和丙二醇,乙二醇的单甲基、单丁基和单己基醚。聚结溶剂的量通常为0.01-25%,比如0.05-5%按重量计基于,水性介质的总重量。

[0111] 在沉积可电沉积涂料组合物后,涂料经常被加热以固化沉积的组合物。加热或固化操作经常在范围在120-250℃,比如120-190℃的温度进行范围在10-60分钟的时间。根据本发明,所得膜的厚度为10-50微米。

[0112] 或者,如上所述,根据本发明,在基材与该预处理组合物和任选地与密封剂组合物接触后,粉末涂料组合物可沉积到基材的至少一部分已与该预处理组合物和任选的密封剂组合物接触的表面上,视情况而定。如本文中使用的,“粉末涂料组合物”是指这样的涂料组合物,其完全不含水和/或溶剂。因此,这里披露的粉末涂料组合物与本领域已知的含水的和/或含溶剂的涂料组合物不是同义词。

[0113] 根据本发明,粉末涂料组合物包含(a)具有反应性官能基团的成膜聚合物;和(b)与该官能基团有反应性的固化剂。可用于本发明的粉末涂料组合物的实例包括基于聚酯的ENVIROCRON系列粉末涂料组合物(可商购自PPG Industries, Inc.)或环氧-聚酯混杂粉末涂料组合物。可用于本发明的粉末涂料组合物的其它实例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,至少一种叔氨基氨基甲酸酯化合物,或它们的混合物,和(b)至少一种含环氧基的成膜树脂和/或至少一种含硅氧烷的树脂(比如描述于美国专利No.7,470,752的那些,转让给PPG Industries, Inc.并通过引用纳入本申请);能固化的粉末涂料组合物,其通常包含(a)至少一种叔氨基脲化合物,至少一种叔氨基氨基甲酸酯化合物,或它们的混合物,和(b)至少一种含环氧基的成膜树脂和/或至少一种含硅氧烷的树脂(比如描述于美国专利No.7,432,333的那些,转让给PPG Industries, Inc.并通过引用纳入本申请);和包含 T_g 为至少30℃的含反应性基团的聚合物的固体微粒混合物的那些(比如描述于美国专利No.6,797,387的那些,转让给PPG Industries, Inc.并通过引用纳入本申请)。

[0114] 可用于本发明的粉末涂料组合物的合适的成膜聚合物包括(聚)酯(例如聚酯三缩水甘油异氰脲酸酯),(聚)氨基甲酸酯,异氰脲酸酯,(聚)脲,(聚)环氧,酸酐,丙烯酸类,(聚)醚,(聚)硫化物,(聚)胺,(聚)酰胺,(聚)氯乙烯,(聚)烯烃,(聚)偏二氟乙烯,或它们的组合。

[0115] 根据本发明,粉末涂料组合物的成膜聚合物的反应性官能基团包括羟基,羧基,异氰酸酯(包括封闭的(多)异氰酸酯),伯胺,仲胺,酰胺,氨基甲酸酯,脲,氨基甲酸酯,乙烯基,不饱和酯,马来酰亚胺,富马酸酯,酸酐,羟基烷基酰胺,环氧基,或它们的组合。

[0116] 可用于本发明的粉末涂料组合物的合适的固化剂(交联剂)包括氨基塑料树脂,多异氰酸酯,封闭的多异氰酸酯,多环氧化物,多酸,多元醇,或它们的组合。

[0117] 在沉积粉末涂料组合物后,涂料经常被加热以固化沉积的组合物。加热或固化操作经常在范围在150℃-200℃,比如170℃-190℃的温度进行范围在10-20分钟的时间。根据本发明,所得膜的厚度为50微米-125微米。

[0118] 如上所述,涂料组合物可为液体涂料组合物。如本文中使用的,“液体涂料组合物”

是指这样的涂料组合物,其含有一部分水和/或溶剂。因此,这里披露的液体涂料组合物与本领域已知的含水的和/或含溶剂的涂料组合物是同义词。

[0119] 如上所述,根据本发明,涂料组合物可为液体涂料组合物。如本文中使用的,“液体涂料组合物”是指这样的,涂料组合物,其含有一部分水和/或溶剂。因此,这里披露的液体涂料组合物与本领域已知的含水的和/或含溶剂的涂料组合物是同义词。

[0120] 根据本发明,液体涂料组合物可包含,例如,(a) 具有反应性官能基团的成膜聚合物;和(b) 与该官能基团有反应性的固化剂。在其它实例中,液体涂料可含有可与空气或凝结剂中的氧反应进入膜,并蒸发水和/或溶剂。这些成膜机理可能需要或通过加热或某种类型的辐射比如紫外光或红外光来加速。可用于本发明的液体涂料组合物的实例包括 **SPECTRACRON®** 系列溶剂基涂料组合物, **AQUACRON®** 系列水基涂料组合物和 **RAYCRON®** 系列UV固化涂料(都可商购自PPG Industries, Inc.)。

[0121] 可用于本发明的液体涂料组合物的合适的成膜聚合物可包括(聚)酯,烷醇,(聚)氨基甲酸酯,异氰脲酸酯,(聚)脲,(聚)环氧,酸酐,丙烯酸类,(聚)醚,(聚)硫化物,(聚)胺,(聚)酰胺,(聚)氯乙烯,(聚)烯烃,(聚)偏二氯乙烯,(聚)硅氧烷,或它们的组合。

[0122] 根据本发明,液体涂料组合物的成膜聚合物的反应性官能基团可包括羟基,羧基,异氰酸酯(包括封闭的(多)异氰酸酯),伯胺,仲胺,酰胺,氨基甲酸酯,脲,氨基甲酸酯,乙烯基,不饱和酯,马来酰亚胺,富马酸酯,酸酐,羟基烷基酰胺,环氧基或它们的组合。

[0123] 可用于本发明的液体涂料组合物的合适的固化剂(交联剂)可包括氨基塑料树脂,多异氰酸酯,封闭的多异氰酸酯,多环氧化物,多酸,多元醇,或它们的组合。

[0124] 另外,着色剂和如果需要的各种添加剂比如表面活性剂,润湿剂或催化剂可以包含于涂料组合物(可电沉积的,粉末的,或液体的)。如本文中使用的,术语“着色剂”是指任何会给组合物带来色彩和/或其它不透明和/或其它视觉效果物质。着色剂可以以任何合适的形式加入组合物,比如离散颗粒,分散体,溶液和/或薄片。可以使用单一着色剂或两种或更多种着色剂的混合物。

[0125] 着色剂的实例包括颜料、染料和调色剂,比如涂料工业中所使用的和/或干粉颜料制造商协会(DCMA)中列出的那些以及特别的效果组合物。着色剂可包括例如细粉碎的固体粉末,其在使用条件下不溶但是可润湿。着色剂可以为有机或无机的并且可以聚集的或非聚集的。着色剂可以通过使用研磨载体如丙烯酸系研磨载体引入涂料,本领域技术人员将会熟悉其使用。

[0126] 颜料和/或颜料组合物的实例包括,但不限于,吡啶二噁嗪粗制颜料、偶氮、单偶氮、重氮、萘酚AS、盐型(色淀)、苯并咪唑酮、缩合物、金属配合物、异吲哚酮、异吲哚啉和多环酞菁、喹吡啶酮、茈、吡啶酮、二酮吡咯并吡咯、硫靛、葱醌、靛葱醌、葱噻啶、黄士酮、皮葱酮、葱嵌葱醌、二噁嗪、三芳基碳鎓、喹啉酮颜料、二酮吡咯并吡咯红(“DPPBO red”)、二氧化钛、炭黑及其混合物。术语“颜料”和“着色的填料”可以互换地使用。

[0127] 染料的实例包括,但不限于,基于溶剂和/或水的那些,比如酞菁绿或蓝、氧化铁、钒酸铋、葱醌、茈和喹吡啶酮。

[0128] 调色剂的实例包括,但不限于,分散于水基或水混溶性载体中的颜料如可从Degussa, Inc. 商业上可得的AQUA-CHEM 896,从Eastman Chemical, Inc. 的Accurate Dispersions Division商业上可得的CHARISMA COLORANTS和MAXITONER INDUSTRIAL

COLORANTS。

[0129] 如上所述,着色剂可以呈分散体形式,包括但不限于呈纳米颗粒分散体形式。纳米颗粒分散体可包括一种或多种高度分散的纳米颗粒着色剂和/或着色剂颗粒,其产生所需的可见颜色和/或不透明性和/或视觉效果。纳米颗粒分散体可包括粒径小于150nm,例如小于70nm,或小于30nm的着色剂,比如颜料或染料。纳米颗粒可通过将原料有机或无机颜料与粒径小于0.5mm的研磨介质一起研磨而生产。纳米颗粒分散体及其制备方法的实例在美国专利号6,875,800B2中进行了描述,该文献引入本文供参考。纳米颗粒分散体还可通过结晶、沉淀、气相冷凝和化学磨损(即部分溶解)生产。为了使纳米颗粒在涂料中的再聚结最小化,可使用树脂涂覆的纳米颗粒的分散体。本文中所述的“树脂涂覆的纳米颗粒的分散体”是指其中分散了离散的“复合微粒”的连续相,该“复合微粒”包含纳米颗粒和在该纳米颗粒上的树脂涂层。树脂涂覆的纳米颗粒的分散体及其制备方法的实例在2004年6月24日提交的美国专利公开2005-0287348A1、2003年6月24日提交的美国临时申请号60/482,167、和2006年1月20日提交的美国专利申请序列号11/337,062中进行了描述,这些文献通过引用纳入本申请。

[0130] 可使用的特殊效果组合物的实例包括产生一种或多种外观效果,比如反射、珠光、金属光泽、磷光、荧光、光致变色、感光性、热致变色、随角异色和/或颜色变化的颜料和/或组合物。其它的特殊效果组合物可以提供其它的可察觉性能,例如不透明性或纹理。根据本发明,特殊效果组合物可以产生色移,使得当在不同角度观察涂层时,涂层的颜色改变。颜色效果组合物的实例在美国专利号6,894,086中进行了描述,其通过引用纳入本申请。其它的颜色效果组合物可以包括透明涂覆的云母和/或合成云母、涂覆的二氧化硅、涂覆的氧化铝、透明液晶颜料、液晶涂料、和/或其中干涉由材料内部的折射率差异引起而不归因于材料表面和空气之间的折射率差异的任何组合物。

[0131] 根据本发明,可以使用当暴露于一种或多种光源时可逆地改变其颜色的光敏性组合物和/或光致变色组合物。可以通过暴露于规定波长的辐射使光致变色和/或光敏性组合物活化。当组合物受到激发时,分子结构改变并且改变的结构显示出与组合物的初始颜色不同的新颜色。当消除对辐射的暴露时,光致变色和/或光敏性组合物可恢复到静态,其中组合物的初始颜色恢复。根据本发明,光致变色和/或光敏性组合物可在非激发态下为无色并且在激发态下显示颜色。完全的颜色改变可在数毫秒至几分钟内出现,例如20秒至60秒。光致变色和/或光敏性组合物的实例包括光致变色染料。

[0132] 根据本发明,光敏性组合物和/或光致变色组合物可例如通过共价键合与聚合物和/或可聚合组分的聚合物材料缔合和/或至少部分结合。与其中光敏性组合物可从涂料中迁移并且结晶到基材中的某些涂料相反,根据本发明,与聚合物和/或可聚合组分缔合和/或至少部分结合的光敏性组合物和/或光致变色组合物具有最小程度的从涂料中迁移出。光敏性组合物和/或光致变色组合物及其制备方法的实例在2004年7月16日提交的美国申请序列号10/892,919中进行了描述,其通过引用纳入本申请。

[0133] 一般来说,着色剂可以足以赋予所需的视觉和/或颜色效果的任何量存在于涂料组合物中。着色剂可占1-65重量%,比如3-40重量%或5-35重量%,该重量%基于该组合物的总重量。

[0134] 鉴于前述说明,本发明因此具体地、但非限制地涉及以下方面1-15:

- [0135] 1. 预处理组合物,其包含:
- [0136] (a) 第IIIB族金属和/或第IVB族金属;和
- [0137] (b) 含有含至少六个磷的酸基团或其盐的化合物;
- [0138] 其中(a)与(b)的摩尔比为至少3:1;
- [0139] 其中所述预处理组合物:
- [0140] (A) 包含总量为20ppm-1000ppm(作为单质金属计算)的第IIIB族金属和/或第IVB族金属,基于该预处理组合物的总重量,和含量为 1.82×10^{-4} 摩尔/升- 2.73×10^{-2} 摩尔/升的预处理组合物的该含有含至少六个磷的酸基团或其盐的化合物;和/或
- [0141] (B) 基本上不含硅并基本上不含第VB族金属。
- [0142] 2. 根据方面1的该预处理组合物,当该预处理组合物基本上不含硅和基本上不含第VB族金属时,包含1ppm或更少的硅和1ppm或更少的第VB族金属,各自基于该预处理组合物的总重量。
- [0143] 3. 根据方面1或2的该预处理组合物,其中该第IIIB族金属和/或第IVB族金属包括锆,钛,钪,钇,铈,或它们的混合物。
- [0144] 4. 根据方面3的该预处理组合物,其中第IIIB族金属和/或第IVB族金属包括锆,钛,钪,钇,铈的化合物或它们的混合物,优选包括六氟锆酸。
- [0145] 5. 根据前述方面任何之一的该预处理组合物,其中该含有含至少六个磷的酸基团或其盐的化合物包括植酸或其盐。
- [0146] 6. 根据前述方面任何之一的该预处理组合物,进一步包含氟离子源,正电金属,氧化剂,或它们的组合,其中优选第IIIB族,第IVB族和正电金属与含有含至少六个磷的酸基团的化合物的摩尔比大于3:1。
- [0147] 7. 根据方面6的该预处理组合物,其包含离子量为2ppm-100ppm(作为单质金属计算)的正电金属,优选铜,基于该预处理组合物的总重量。
- [0148] 8. 根据方面6或7的该预处理组合物,含量为25ppm-500ppm的氟离子源,基于该预处理组合物的总重量。
- [0149] 9. 根据方面6,7或8的该预处理组合物,含量为10ppm-1000ppm的氧化剂,优选包含金属源的氧化剂,基于该预处理组合物的总重量。
- [0150] 10. 处理基材的方法,包括:
- [0151] 使至少一部分该基材的表面与根据方面1-9任何之一的预处理组合物接触。
- [0152] 11. 根据方面10的方法,进一步包括使至少一部分已与该预处理组合物接触的表面与密封剂组合物接触,其中该密封剂组合物优选包含第IIIB族金属,第IVB族金属,镧系元素,二氧化硅,铝,硅烷,有机硅烷,或它们的组合,所述方法任选地进一步包括将包含成膜树脂的涂料组合物沉积在至少一部分已与该密封剂组合物接触表面上,所述方法任选地进一步包括在使该基材的至少一部分表面与该预处理组合物接触之前使该表面与预漂洗组合物接触。
- [0153] 12. 根据方面10的方法,进一步包括将包含成膜树脂的涂料组合物沉积在至少一部分已与该预处理组合物接触的表面上。
- [0154] 13. 经处理的金属基材,包含:
- [0155] 通过使该基材的表面与根据方面1-9任何之一的预处理组合物接触而形成在至少

一部分该基材的表面上预处理层。

[0156] 14. 根据方面13的经处理的金属基材,进一步包含形成在至少一部分该预处理层上的密封剂层,其中该密封剂层优选包含第IIIB族金属,第IVB族金属,镧系元素,二氧化硅,铝,硅烷,有机硅烷,或它们的组合,所述经处理的金属基材任选地进一步包含衍生自包含成膜树脂的涂料组合物的涂层,该包含成膜树脂的涂料组合物沉积在由该密封剂组合物形成的层的至少一部分上。

[0157] 15. 根据方面13的经处理的金属基材,进一步包含衍生自包含成膜树脂的涂料组合物的涂层,该包含成膜树脂的涂料组合物沉积在由该预处理组合物形成的层的至少一部分。

[0158] 尽管为了说明的目的,本发明的具体特征已经如上描述,但对本领域技术人员来说显而易见的是,在不偏离所附权利要求的范围的情况下,可以对在此公开的涂料组合物、涂层和方法的细节作出许多变化。

[0159] 以下实施例说明本发明,它们不被认为是将本发明限制在它们的细节上。除非明确指出,否则在实施例中和整个说明书中,所有份数和百分数均按重量计。

实施例

[0160] 在实施例1-8中,通过喷雾方法施加水洗液,通过具有标准喷雾头的软管施加组合物,并且通过喷雾方式施加清洁剂,所述喷雾方式采用扁平喷雾喷嘴,具有10-20psi的压力,喷嘴通量为2.5-5.0加仑每分钟每个喷嘴。预漂洗组合物、预处理组合物和密封剂组合物通过将面板浸入5加仑含有这种组合物的桶中施用。

[0161] 在以下实施例9-22中,清洁剂、水漂洗液、预漂洗组合物或密封剂组合物通过喷雾方式施加,所述喷雾方式采用扁平喷雾喷嘴,具有10-20psi的压力,喷嘴通量为2.5-5.0加仑每分钟每个喷嘴。空心锥形喷嘴用于施加预处理组合物。喷嘴喷雾压力为10-15psi,喷嘴通量为2.5-3.5加仑每分钟每个喷嘴。

[0162] 实施例1-8

[0163] 为了确定预处理组合物含锆和植酸对腐蚀性能的效果,将实施例1-8中的面板用含一系列浓度的锆和/或植酸和铜的预处理组合物处理,并且将腐蚀性能与用锆和铜(即,无植酸)或用磷酸锌预处理的面板比较。在实施例1-8中,预处理组合物通过将面板浸泡在含该预处理组合物的浴中来施加,如以下更详细地描述的。在实施例6中,预处理组合物包括反应加速剂。在实施例7和8中,将面板用密封剂组合物处理,然后用可电沉积涂料组合物涂漆面板。

[0164] 在所有实施例中,当报告时,游离氟离子作为预处理浴中的操作参数采用配有可获自Thermoscientific的氟离子选择性电极的Orion Dual Star Dual Channel Benchtop Meter测量。

[0165] 用于实施例1-8中使用的面板的预处理组合物和处理工序的总结在表2中提供。每个实施例采用的详细工序提供如下。

[0166] 表2. 实施例1-8的预处理组合物和处理工序

[0167]

实施例	金属 ¹ (ppm)	Zr ² (ppm)	PA ³ (ppm)	Zr: PA ⁴ (摩尔比)	Cu ⁵ (ppm)	总氟离子 ⁶ (ppm)	反应加速剂 ⁷ (ppm)	pH ⁸	密封 ⁹ (ppm)
1	---	190	500	2.7: 1	21	237	---	4.0	---
2(比较)*	---	190	---	---	21	274	---	4.5	---
3(比较)*	1000(Zn) 900(Mn) 350(Ni)	---	---	---	---	---	---	---	---
4	---	190	250	5.5: 1	21	237	---	4.0	---
5	---	190	500	2.7: 1	21	237	---	3.5	---
6	---	190	500	2.7: 1	21	237	60 (亚硝酸盐)	3.5	---
7	---	190	500	2.7: 1	21	237	---	4.0	500 (Ce(NO ₃))
8	---	190	500	2.7: 1	21	237	---	4.0	500 (Al ₂ (SO ₄))

[0168] *比较例

[0169] ¹是指在该预处理组合物中每种金属(锌, 锰, 镍)的量(ppm)(作为单质金属计算), 基于该预处理组合物的总重量。

[0170] ²是指在该预处理组合物中锆的量(ppm)(作为单质金属计算), 基于该预处理组合物的总重量。

[0171] ³是指植酸的量(ppm)(作为植酸分子计算)在该预处理组合物中, 基于该预处理组合物的总重量。

[0172] ⁴是指在该预处理组合物中锆:植酸的摩尔比

[0173] ⁵是指在该预处理组合物中铜的量(ppm)(作为单质金属计算), 基于该预处理组合物的总重量。

[0174] ⁶是指总氟离子(ppm)的量(作为单质金属计算, 基于加入该组合物的氟锆酸和/或 Chemfos AFL 的量)。

[0175] ⁷是指在该预处理组合物中反应加速剂(ppm)(作为亚硝酸盐计算)的量, 基于该预处理组合物的总重量。

[0176] ⁸是指调节该预处理组合物的pH, 采用pH计(Orion Dual Star Dual Channel Benchtop Meter, 可获自Thermoscientific; pH探针, Accumet pH探针可获自Sigma Aldrich)测量。

[0177] ⁹是指在该密封剂组合物中铈(实施例7)或铝(实施例8)的量(作为单质金属计算), 基于该密封剂组合物的总重量。

[0178] 实施例1

[0179] 三个冷轧钢面板获自ACT(Hillsdale MI)用于测试。将面板喷雾清洁并在10-

15psi下在120°F (49°C) 在碱性清洁剂中脱脂两分钟,并用去离子水漂洗三十秒。碱性清洁剂包含在去离子水中的1.25wt% Chemkleen 2010LP (可商购自PPG Industries, Inc., Cleveland, OH) 和0.13wt% Chemkleen 181ALP (可商购自PPG Industries, Inc.)。

[0180] 该预处理组合物通过将10.8g六氟锆酸 (45%w/w在水中), 11.6g硝酸铜溶液 (在去离子水中的2%铜w/w) 和12.2g植酸溶液 (40-50%w/w在水中, Acros-Organics) 加入11升去离子水来制备。将pH调节到4.0用Chemfil Buffer (一种碱性缓冲溶液, 可商购自PPG Industries, Inc.)。锆的水平为大约190ppm (计算), 铜为21ppm (计算), 植酸为500ppm (计算), 总氟离子为237ppm (计算) 和采用氟离子ISE游离氟离子测量为65ppm。参见表2。

[0181] 将所有面板在环境温度浸泡在预处理组合物中2分钟, 用去离子水漂洗30秒和用热空气干燥 (130°F [54°C])。

[0182] 所有面板经由电沉积采用可商购自PPG Industries的阴极环氧漆Powercron 6000CX涂漆。将该漆采用大约200V的电压沉积, 之后在350°F (177°C) 将它们固化25分钟。

[0183] 将所有面板暴露于循环腐蚀测试 (60个循环, GMW14872或1500小时中性盐雾 (NSS))。腐蚀性能数据报告于表3。

[0184] 实施例2 (比较)

[0185] 三个冷轧钢面板获自ACT (Hillsdale MI) 用于测试并如描述于实施例1中那样清洁和脱脂。

[0186] 该预处理组合物通过将10.8g六氟锆酸, 11.6g硝酸铜溶液 (2%铜w/w在去离子水中的) 和4g Chemfos AFL (PPG Industries, Inc.) 加入11升去离子水来制备。用Chemfil Buffer将pH调节到4.5。锆的水平为大约190ppm (计算), 铜为21ppm (计算), 总氟离子为274ppm (计算) 和游离氟离子测量为50ppm采用氟离子ISE。参见表2。将所有面板在环境温度浸泡在预处理组合物中2分钟, 用去离子水漂洗30秒和用热空气干燥 (130°F [54°C])。

[0187] 所有面板如描述于实施例1中那样经由电沉积涂漆并如描述于实施例1中那样暴露于循环腐蚀测试 (60个循环GMW14872或1500小时NSS)。腐蚀性能数据报告于表3。

[0188] 实施例3 (比较)

[0189] 三个冷轧钢面板获自ACT (Hillsdale MI) 用于测试并如描述于实施例1中那样清洁和脱脂。

[0190] 在施加磷酸锌之前和碱性清洁后, 将清洁的面板在72°F (22°C) 浸泡在胶体磷酸钛漂洗调理剂 (可作为漂洗调理剂商购自PPG Industries, Inc.) 中1分钟。含锌、镍和锰的三阳离子磷酸锌浴 (Chemfos 700) 采用PPG Industries, Inc. 供应的材料根据制造商说明来配制。参见表2。在125°F [52°C] 将所有面板浸泡在含磷酸锌预处理组合物的浴中2分钟, 用去离子水漂洗30秒和用热空气干燥 (130°F [54°C])。

[0191] 所有面板如描述于实施例1中那样经由电沉积涂漆并如描述于实施例1中那样暴露于循环腐蚀测试 (60个循环GMW14872或1500小时NSS)。腐蚀性能数据报告于表3。

[0192] 实施例1-3中处理面板的腐蚀性能测试结果提供于下表3。如所指出的, 平均总划刻蔓延 (60个循环, GMW 14872) 与经比较例2的预处理组合物预处理的面板相比在经实施例1的预处理组合物预处理的面板中得到了改进, 并且相当于经比较例3的预处理组合物预处理的面板中获得的划刻蔓延。平均总划刻蔓延 (1500小时, 中性盐雾) 与经比较例2的预处理组合物预处理的面板相比在经实施例1的预处理组合物预处理的面板中略有改进。

[0193] 表3. 实施例1-3中面板的腐蚀性能

[0194]

实施例	60个循环 GMW 14872		1500小时 NSS	
	平均总划刻蔓延(mm)	标准偏差(mm)	平均总划刻蔓延(mm)	标准偏差(mm)
1	6.6	1.4	5.1	3.5
2(比较)	9.9	3.5	5.4	1.8
3(比较)	6.1	1.7	2.8	0.6

[0195] 实施例4

[0196] 三个冷轧钢面板获自ACT (Hillsdale MI) 用于测试并如描述于实施例1中那样清洁和脱脂。

[0197] 该预处理组合物通过将10.8g六氟锑酸, 11.6g硝酸铜溶液(2%铜w/w在去离子水中的), 12.2g植酸溶液和2.8g Chemfos AFL加入11升去离子水来制备。用Chemfil Buffer (一种碱性缓冲溶液, PPG Industries, Inc.) 将pH调节到4.0。锑的水平为大约190ppm(计算), 铜为21ppm(计算), 植酸为250ppm(计算), 总氟离子为237ppm(计算)和游离氟离子采用氟离子ISE测量为65ppm。参见表2。将所有面板在环境温度浸泡在预处理组合物中2分钟, 用去离子水漂洗30秒和用热空气干燥(130°F[54°C])。

[0198] 所有面板如描述于实施例1中那样经由电沉积涂漆并如描述于实施例1中那样暴露于循环腐蚀测试(60个循环GMW14872或1500小时NSS)。腐蚀性能数据报告于表4。

[0199] 实施例5

[0200] 三个冷轧钢面板获自ACT (Hillsdale MI) 用于测试并如描述于实施例1中那样清洁和脱脂。

[0201] 该预处理组合物通过将10.8g六氟锑酸, 11.6g硝酸铜溶液(2%铜w/w在去离子水中的)和12.2g植酸溶液加入11升去离子水来制备。用Chemfil Buffer将pH调节到3.5。锑的水平为大约190ppm(计算), 铜为21ppm(计算), 植酸为500ppm(计算), 总氟离子为237ppm(计算)和游离氟离子采用氟离子ISE测量为65ppm。参见表2。将所有面板在环境温度浸泡在预处理组合物中2分钟, 用去离子水漂洗30秒和用热空气干燥(130°F[54°C])。

[0202] 所有面板如描述于实施例1中那样经由电沉积涂漆并如描述于实施例1中那样暴露于循环腐蚀测试(60个循环GMW14872或1500小时NSS)。腐蚀性能数据报告于表4。

[0203] 实施例6

[0204] 三个冷轧钢面板获自ACT (Hillsdale MI) 用于测试并如描述于实施例1中那样清洁和脱脂。

[0205] 该预处理组合物通过将10.8g六氟锑酸, 11.6g硝酸铜溶液(2%铜w/w在去离子水中的), 12.2g植酸溶液和1g反应加速剂(亚硝酸钠(固体), Fisher Chemical)加入11升去离子水来制备。用Chemfil Buffer将pH调节到3.5。锑的水平为大约190ppm(计算), 铜为21ppm(计算), 植酸为500ppm(计算), 总氟离子为237ppm(计算), 游离氟离子采用氟离子ISE测量为65ppm并且亚硝酸盐为60ppm(计算)。参见表2。将所有面板在环境温度浸泡在预处理组合物中2分钟, 用去离子水漂洗30秒和用热空气干燥(130°F[54°C])。

[0206] 所有面板如描述于实施例1中那样经由电沉积涂漆并如描述于实施例1中那样暴露于循环腐蚀测试(60个循环GMW14872或1500小时NSS)。腐蚀性能数据报告于表4。

[0207] 实施例7

[0208] 三个冷轧钢面板获自ACT (Hillsdale MI) 用于测试并如描述于实施例1中那样清洁和脱脂。

[0209] 该预处理组合物通过将10.8g六氟锆酸(45%w/w在水中), 11.6g硝酸铜溶液(2%铜w/w在去离子水中的)和12.2g植酸溶液(40-50%w/w在水中, Acros-Organics)加入11升去离子水来制备。用Chemfil Buffer(一种碱性缓冲溶液, 可商购自PPG Industries, Inc.)将pH调节到4.0。锆的水平为大约190ppm(计算), 铜为21ppm(计算), 植酸为500ppm(计算), 总氟离子为237ppm(计算)并且游离氟离子采用氟离子ISE测量为65ppm。参见表2。将所有面板在环境温度浸泡在预处理组合物中2分钟。

[0210] 密封剂组合物通过将17.0g硝酸铈($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 来自Acros Organics)加入11升去离子水来制备。用Chemfil Buffer将pH调节到4.0。铈水平为大约500ppm。参见表2。在预处理浴中浸泡后立即(即, 面板没有被漂洗或干燥)将湿面板在环境温度(22.2°C)浸泡在密封组合物中1分钟, 然后用热空气干燥。

[0211] 所有面板如描述于实施例1中那样经由电沉积涂漆并如描述于实施例1中那样暴露于循环腐蚀测试(60个循环GMW14872或1500小时NSS)。腐蚀性能数据报告于表4。

[0212] 实施例8

[0213] 三个冷轧钢面板获自ACT (Hillsdale MI) 用于测试并如描述于实施例1中那样清洁和脱脂。

[0214] 该预处理组合物通过将10.8g六氟锆酸(45%w/w在水中), 11.6g硝酸铜溶液(2% Cu w/w在去离子水中的)和12.2g植酸溶液(40-50%w/w在水中, Acros-Organics)加入11升去离子水来制备。用Chemfil Buffer(一种碱性缓冲溶液, 可商购自PPG Industries, Inc.)将pH调节到4.0。锆的水平为大约190ppm(计算), 铜为21ppm(计算), 植酸为500ppm(计算), 总氟离子为237ppm(计算)并且游离氟离子采用氟离子ISE测量为65ppm。参见表2。将所有面板在环境温度浸泡在预处理组合物中2分钟。

[0215] 密封剂组合物通过将125g硫酸铝(27.9%w/w在水中)加入11升去离子水来制备。用Chemfil Buffer将pH调节到4.0。铝水平为大约500ppm。参见表2。在预处理浴中浸泡后立即(即, 面板没有被漂洗或干燥)将湿面板在环境温度(22.2°C)浸泡在密封组合物中1分钟, 然后用热空气干燥。

[0216] 所有面板如描述于实施例1中那样经由电沉积涂漆并如描述于实施例1中那样暴露于循环腐蚀测试(60个循环GMW14872或1500小时NSS)。腐蚀性能数据报告于表4。

[0217] 实施例4-8中处理面板的腐蚀性能测试结果提供于下表4。如所指出的, 平均总划刻蔓延(60个循环, GMW 14872; 和1500小时NSS)与经实施例1的预处理组合物预处理的面板(参见表3)相比在经实施例4的预处理组合物预处理的面板中得到改进, 并且相当于经实施例3的预处理组合物预处理的面板(参见表3)。这些数据表明, 预处理组合物中较低量的植酸能够有效地改进腐蚀性能。另外, 经实施例5的预处理组合物预处理的面板的平均总划刻蔓延(60个循环, GMW 14872)相当于经比较例2预处理的面板的, 但通过在该预处理组合物中包含反应加速剂(实施例6)在某种程度上得到了改进。用密封剂组合物处理经预处理的面板可提供额外的腐蚀性能改进(实施例7和8)。

[0218] 表4. 实施例4-8中面板的腐蚀性能

[0219]

	60个循环 GMW 14872		1500小时 NSS	
实施 例	平均总划刻蔓延 (mm)	平均最大划刻蔓延 (mm)	平均总划刻蔓延 (mm)	平均最大划刻蔓延 (mm)
4	6	7.9	4.3	6.2
5	8.8	11.3	4.8	7.5
6	8.2	12.8	3.4	5.2
7	7.9	11.6	4.5	6.2
8	6.2	9.1	4.9	9.6

[0220] 实施例9-11

[0221] 为了确定喷雾施涂的含锆和植酸的预处理组合物对腐蚀性能的效果,将实施例9-11中的面板用含锆、植酸和铜的预处理组合物处理。该预处理组合物的pH每个实施例中不同。

[0222] 在实施例9-11中使用的用于面板的预处理组合物和处理工序的总结提供于表5中。每个实施例采用的工序的详细情况提供如下。

[0223] 表5.实施例9-11的预处理组合物和处理工序

[0224]

实施例	Zr ¹ (ppm)	PA ² (ppm)	Zr:PA(摩尔比) ³	Cu ⁴ (ppm)	总氟离子 ⁵ (ppm)	pH ⁶
9	90	150	4.3:1	10	113	2.7
10	90	150	4.3:1	10	113	3.2
11	90	150	4.3:1	10	113	4.2

[0225] ¹是指在该预处理组合物中锆的量 (ppm) (作为单质金属计算), 基于该预处理组合物的总重量。

[0226] ²是指在该预处理组合物中植酸的量 (ppm) (作为植酸分子计算), 基于该预处理组合物的总重量。

[0227] ³是指在该预处理组合物中锆与植酸的摩尔比。

[0228] ⁴是指在该预处理组合物中铜的量 (ppm) (作为单质金属计算), 基于该预处理组合物的总重量。

[0229] ⁵是指总氟离子的量 (ppm) (作为单质金属计算, 基于加入组合物的氟锆酸或 Chemfos AFL 的量)。

[0230] ⁶是指对该预处理组合物调节pH, 测量采用pH计 (Orion Dual Star Dual Channel Benchtop Meter, 可获自Thermoscientific; pH探针, Accumet pH探针, 可获自Sigma Aldrich)。

[0231] 实施例9

[0232] 三个冷轧钢面板获自ACT (Hillsdale MI) 用于测试并如实施例1中那样清洁和脱脂。

[0233] 该预处理组合物通过将21.8g六氟锆酸, 2.73g硝酸铜溶液 (18%Cu w/w在去离子水中的, 可商购自PPG Industries) 和16.4g植酸溶液加入49.1升去离子水来制备。锆的水平为大约90ppm (计算), 铜为10ppm (计算), 植酸为150ppm (计算), pH为2.7以及总氟离子为113ppm (计算)。游离氟离子采用氟离子ISE测量为15ppm。参见表5。在15psi和环境温度将

所有面板用该预处理组合物喷涂1分钟,用去离子水漂洗30秒和用热空气干燥(130°F[54°C])。

[0234] 所有面板如描述于实施例1中那样经由电沉积涂漆并如描述于实施例1中那样暴露于循环腐蚀测试(60个循环GMW14872或1500小时NSS)。腐蚀性能数据报告于表6。

[0235] 实施例10

[0236] 三个冷轧钢面板获自ACT (Hillsdale MI) 用于测试并如实施例1中那样清洁和脱脂。

[0237] 该预处理组合物通过将21.8g六氟锆酸,2.73g硝酸铜溶液(18%Cu w/w在去离子水中的,可商购自PPG Industries)和16.4g植酸溶液加入13加仑去离子水来制备。用Chemfil Buffer将pH调节到pH 3.2。锆的水平为大约90ppm(计算),铜为10ppm(计算),植酸为150ppm(计算)以及总氟离子为113ppm(计算)。游离氟离子采用氟离子ISE测量为25ppm。参见表5。在15psi和环境温度将所有面板用该预处理组合物喷涂1分钟,用去离子水漂洗30秒和用热空气干燥(130°F[54°C])。

[0238] 所有面板如描述于实施例1中那样经由电沉积涂漆并如描述于实施例1中那样暴露于循环腐蚀测试(60个循环GMW14872或1500小时NSS)。腐蚀性能数据报告于表6。

[0239] 实施例11

[0240] 三个冷轧钢面板获自ACT (Hillsdale MI) 用于测试并如实施例1中那样清洁和脱脂。

[0241] 该预处理组合物通过将21.8g六氟锆酸,2.73g硝酸铜溶液(18%Cu w/w在去离子水中的,可商购自PPG Industries)和16.4g植酸溶液加入13加仑去离子水来制备。用Chemfil Buffer将pH调节到pH 4.2。锆的水平为大约90ppm(计算),铜为10ppm(计算),植酸为150ppm(计算)以及总氟离子为113ppm(计算)。游离氟离子测量为40ppm采用氟离子ISE。参见表5。在15psi和环境温度将所有面板用该预处理组合物喷涂1分钟,用去离子水漂洗30秒和用热空气干燥(130°F[54°C])。

[0242] 所有面板如描述于实施例1中那样经由电沉积涂漆并如描述于实施例1中那样暴露于循环腐蚀测试(60个循环GMW14872或1500小时NSS)。腐蚀性能数据报告于表6。

[0243] 实施例9-11中处理面板的腐蚀性能测试结果提供于下表6。如所指出的,平均总划刻蔓延(60个循环,GMW 14872)与经实施例11的预处理组合物预处理的面板相比,在经实施例9和10的预处理组合物预处理的面板中得到了改进,显示了即具有较低pH的预处理组合物在喷雾施涂中对腐蚀性能有积极效果。

[0244] 表6. 实施例9-11中的面板的腐蚀性能

[0245]

实施例	60个循环 GMW 14872		1500小时 NSS	
	平均总划刻蔓延(mm)	平均最大划刻蔓延(mm)	平均总划刻蔓延(mm)	平均最大划刻蔓延(mm)
9	7	10.1	4.2	4.8
10	5	9.1	4.9	7.9
11	12.7	19.8	43.7	49

[0246] 实施例12-13

[0247] 为了确定含锆和植酸的预处理组合物对腐蚀性能的效果,将实施例12-13中的面板用含锆和植酸的预处理组合物处理,并将腐蚀性能与经单独的锆预处理的面板比较。在实施例12-13中,该预处理组合物通过用该预处理组合物喷涂面板来施加,如以下更详细地描述的。实施例12和13中的预处理组合物不包含铜。

[0248] 实施例12

[0249] 将两个USS Processed Products生产的成批退火冷轧钢面板置于传送机上并在13.5psi采用碱性清洁剂喷雾清洁(Ultrax 97,可商购自PPG Industries, Inc. (4%v/v在140°F (60°C))) 40秒。

[0250] 用城市供水漂洗后,在6.5psi将面板用含氟化氢铵(250-275ppm总F) (Acid金属清洁剂Zr,可商购自PPG Industries, Inc. (AMCZR5%v/v在80°F (26.7°C)))的预漂洗组合物喷雾漂洗25秒。

[0251] 预处理组合物通过将24g六氟锆酸(45%w/w在水中)和17g植酸溶液(50%w/w在水中, Aldrich Chemical)加入15加仑去离子水来制备。这在处理浴中产生大约80ppm锆和150ppm植酸(净),然后采用PPG Chemfil Buffer将该处理浴调节至pH 4.9。

[0252] 在11.5psi将该预处理组合物(80°F (26.7°C)浴温度)喷涂到面板60秒。将面板再次用城市供水漂洗,然后用去离子水漂洗(10秒喷雾)。然后让面板通过一排红外加热器(Glo-Quartz Model RP 12-13, Electric-Heater Co. Inc.)以在涂漆前彻底干燥涂覆的面板。

[0253] 经预处理的面板用环氧-聚酯混杂粉末涂料涂漆并在350°F (176.7°C)固化15分钟至膜厚度2-4密耳(51-76微米)。

[0254] 然后将面板以“X”图案划刻并将其浸泡在165°F (73.9°C)清洁剂溶液中根据ASTM D2248-01a(有机饰面的清洁剂耐受性的标准实践)进行腐蚀测试。100小时后,将面板从清洁剂溶液取出,漂洗,空干并静置24小时。将胶带施加到划刻线上,然后拉起以去掉由于底切腐蚀造成的松散黏附的漆。腐蚀性能数据报告于表7。

[0255] 实施例13

[0256] 将两个USS Processed Products生产的成批退火冷轧钢面板置于传送机上并采用碱性清洁剂喷雾清洁,如描述于实施例12中那样。

[0257] 用城市供水漂洗后,将面板预漂洗组合物如描述于实施例12那样喷雾漂洗。

[0258] 预处理组合物通过将2.8升含锆组合物(XBond 4000SM/SR, PPG Industries)加入去离子水得到总计56.8升浴体积(5%v/v)来制备。这在处理浴中产生大约150ppm-160ppm锆,然后采用PPG Chemfil Buffer将该处理浴调节至pH 4.75。

[0259] 在11.5psi将该预处理组合物(80°F浴温度)喷涂到面板60秒。将面板用城市供水和去离子水漂洗,干燥和粉末涂覆,如描述于实施例12中那样。然后对面板测试腐蚀性能,如描述于实施例12中那样。腐蚀性能数据报告于表7。

[0260] 表7. 实施例12和13中的面板的腐蚀性能

[0261]

实施例	总 F ¹ (ppm)	Zr ² (ppm)	PA ³ (ppm)	Zr: PA (摩尔比) ⁴	P1 ⁵ (mm)	P2 ⁶ (mm)	CRS 平均 ⁷ (mm)
12	250-275	80	150	3.9: 1	5.8	4.4	5.1
13	250-275	150-160	—	—	10.8	9.0	9.9

[0262] ¹是指总氟离子的量 (ppm) (基于加入组合物酸金属调理剂Zr的量计算)。

[0263] ²是指在该预处理组合物中锆的量 (ppm) (作为单质金属计算), 基于该预处理组合物的总重量。

[0264] ³是指在该预处理组合物中植酸的量 (ppm) (作为植酸分子计算), 基于该预处理组合物的总重量。

[0265] ⁴是指的摩尔比锆:植酸在该预处理组合物中

[0266] ⁵是指每个实施例中处理的面板1的划刻蔓延 (mm)。

[0267] ⁶是指每个实施例中处理的面板2的划刻蔓延 (mm)。

[0268] ⁷是指划刻蔓延P1和P2的平均值。

[0269] 如表7中报告的, 与经仅含锆的预处理组合物的预处理的面板 (9.9mm平均划刻蔓延) 相比, 在该预处理组合物中包含植酸产生改进的腐蚀性能 (5.1mm平均划刻蔓延)。

[0270] 实施例14

[0271] 为了进一步评价含锆和植酸的预处理组合物对腐蚀性能的效果, 将实施例14中的面板用含一系列浓度的锆和植酸的预处理组合物处理, 并将腐蚀性能与经单独的锆或磷酸锌预处理的面板比较。在实施例14中, 预处理组合物通过用该预处理组合物喷涂来施加, 如下更详细地描述的。预处理组合物的温度和pH以及喷涂压力对腐蚀性能的效果也在实施例14中评价。实施例14中的预处理组合物不包含铜。

[0272] 对于所有轮次 (14-1至14-13), 三个成批回火冷轧钢面板获自USS Processed Products并如描述于实施例12中那样清洁。

[0273] 用城市供水漂洗后, 在6.5psi将面板城市供水再次喷雾漂洗25秒。没有使用氟离子预漂洗。

[0274] 对于轮次14-1至14-13中的每一个, 该预处理组合物通过将如表8中列出的所需克数的六氟锆酸 (45% w/w在水中) 和所需克数的植酸溶液 (50% w/w在水中, Aldrich Chemical) 加入15加仑 (56.9升) 去离子水来制备。锆和植酸的目标浓度以及所需重量的原料列于表8。在混合组分后, 但在面板上喷涂前, 为每个轮次将每个浴的pH用Chemfil Buffer调节到如表8中所指出的期望的水平。

[0275] 对于每个轮次并如表8中所示, 将预处理组合物在加热至期望的浴温度后在表8中所示的压力下喷涂到面板60秒。将面板用城市供水和去离子水漂洗, 干燥和粉末涂覆, 如描述于实施例12中那样。然后对面板如描述于实施例12中那样测试腐蚀性能。腐蚀性能数据报告于表8。

[0276] 表8. 预处理组合物和组合物参数对腐蚀性能的分析 (实施例14)

[0277]

实施 例 ¹	Zr ² (ppm)	PA ³ (ppm)	pH ⁴	Temp ⁵ (F)	喷 涂 ⁶ (psi)	15 加仑的重量		整个宽度划刻损失			
						FZA ⁷ (gms)	植 酸 ⁸ (gms)	P1 (mm) ⁹	P2 (mm) ¹⁰	P3 (mm) ¹¹	CRS 平 均 (mm) ¹²
14-1	200	0	4.3	75	15	56.8	0.0	12.0	13.8	15.0	13.6
14-2	50	0	5	88	15	14.2	0.0	8.0	7.5	8.9	8.1
14-3	50	250	5	75	11	14.2	28.3	11.0	11.9	12.5	11.8
14-4	50	500	4.3	100	11	14.2	56.7	20.1	24.5	20.8	21.8
14-5	50	500	3.8	75	15	14.2	56.7	16.5	17.1	17.8	17.1
14-6	125	0	3.8	75	11	35.5	0.0	9.3	9.3	10.1	9.5
14-7	125	500	5	100	15	35.5	56.7	13.5	12.8	12.5	12.9
14-8	50	0	3.8	100	13	14.2	0.0	9.3	6.9	10.6	8.9
14-9	200	500	5	75	13	56.8	56.7	9.0	12.0	9.8	10.3
14-10	200	500	3.8	88	11	56.8	56.7	9.5	9.5	11.3	10.1
14-11	125	250	4.3	88	13	35.5	28.3	7.5	5.8	5.8	6.3
14-12	200	250	3.8	100	15	56.8	28.3	4.3	4.3	5.0	4.5
14-13	200	0	5	100	11	56.8	0.0	5.0	7.3	9.5	7.3

[0278] ¹在每个实施例14-1至14-13中,该预处理组合物通过将所示克数的六氟锆酸(45%FZA w/w)和植酸溶液(50%w/w)加入15加仑(56.9升)去离子水来制备。采用PPG Chemfil Buffer将预处理组合物的pH调节到该表中所示的pH。

[0279] ²是指在该预处理组合物中锆的量(ppm)(作为单质金属计算),基于该预处理组合物的总重量。

[0280] ³是指在该预处理组合物中植酸的量(ppm)(作为植酸分子计算),基于该预处理组合物的总重量。

[0281] ⁴是指对该预处理组合物调节pH。

[0282] ⁵是指该预处理组合物在施涂到基材时的温度。

[0283] ⁶是指用于将该预处理组合物喷涂到基材的喷涂压力(psi)。

[0284] ⁷是指加入15加仑(56.9升)去离子水以制备该预处理溶液的六氟锆酸(45%FZA w/w)量(克)。

[0285] ⁸是指加入15加仑(56.9升)去离子水以制备该预处理溶液的植酸溶液(50%w/w)量(克)。

[0286] ⁹是指每个实施例中处理的面板1的划刻蔓延(mm)。

[0287] ¹⁰是指每个实施例中处理的面板2的划刻蔓延(mm)。

[0288] ¹¹是指每个实施例中处理的面板3的划刻蔓延 (mm)。

[0289] ¹²是指划刻蔓延P1、P2和P3的平均值。

[0290] 统计分析显示, 锆和植酸的浓度以及它们彼此的相互作用对划刻蔓延有显著影响的置信度大于98%。此外, 植酸的二次方效应或曲率效应也有相同程度的显著性。统计分析显示, 浴的pH、温度和喷涂压力 (psi) 对划刻蔓延的影响不显著。

[0291] 对轮次14-3, 14-4, 14-5, 14-7, 14-9, 14-10, 14-11和14-12计算在预处理组合中锆:植酸的摩尔比。还包括80ppm Zr和150ppm植酸的检验轮次 (4.8pH, 80.5F, 11.5psi, 进行60秒)。如表9中所示, 随着锆与植酸之间的比例提高, 用含锆/植酸的预处理剂处理的面板的腐蚀性能得到改进。5.8:1 (锆:植酸) 的摩尔比提供了最佳性能, 此时平均划刻蔓延为4.5mm。这些数据也在图1中绘图。

[0292] 表9. 摩尔比和腐蚀性能 (实施例14)

[0293]

实施例	Zr ¹ (ppm)	PA ² (ppm)	CRS平均 (mm) ³	Zr:PA (摩尔比) ⁴
14-12	200	250	4.5	5.8
检验	80	150	5.2	3.9
14-11	125	250	6.3	3.6
14-13	200	0	7.3	-
14-2	50	0	8.1	-
14-8	50	0	8.9	-
14-6	125	0	9.5	-
14-10	200	500	10.1	2.9
14-9	200	500	10.3	2.9
14-3	50	250	11.8	1.4
14-7	125	500	12.9	1.8
14-1	200	0	13.6	-
14-5	50	500	17.1	0.7
14-4	50	500	21.8	0.7

[0294] ¹是指在该预处理组合中锆的量 (ppm) (作为单质金属计算), 基于该预处理组合物的总重量。

[0295] ²是指在该预处理组合中植酸的量 (ppm) (作为植酸分子计算), 基于该预处理组合物的总重量。

[0296] ³是指划刻蔓延P1、P2和P3的平均值。

[0297] ⁴是指在该预处理组合中锆:植酸的摩尔比。

[0298] 实施例15-22

[0299] 在实施例15-22中, 为了进一步评价含锆和植酸的预处理组合对腐蚀性能的效果和评价用预漂洗调理剂和/或密封剂组合处理面板的效果, 将面板用含锆和植酸的预处理组合处理, 并将腐蚀性能与经单独的锆或磷酸锌预处理的面板比较。预处理组合通过喷涂该预处理组合来施涂, 如以下更详细地描述的。实施例15-22中的预处理组合不包含铜。

[0300] 实施例15

[0301] 三个成批回火冷轧钢面板获自USS Processed Products并如描述于实施例12中那样喷雾清洁。

[0302] 用城市供水漂洗后,将面板用如描述于实施例12的预漂洗组合物喷雾漂洗。

[0303] 该预处理组合物通过将90.8g六氟锆酸(45%w/w在水中)和36.4g植酸溶液(50%w/w在水中,Aldrich Chemical)加入15加仑(56.8升)去离子水来制备。这在处理浴中产生大约300ppm锆和300ppm植酸(净),然后采用PPG Chemfil Buffer将该处理浴调节至pH 4.75。

[0304] 在11.5psi将该预处理组合物(95°F浴温度)喷涂到面板60秒。将面板用城市供水漂洗。

[0305] 然后将面板用密封剂组合物喷涂,该密封剂组合物含2.8升含锆组合物(XBond 4000SM/SR(PPG Industries))和使得达到总计56.8升浴体积的去离子水(5%v/v)。

[0306] 在7psi(0.5%v/v在112°F)大约30秒。将密封剂原地干燥(即,面板没有被漂洗)。然后使面板通过如描述于实施例12中那样的红外加热器排以在涂漆前彻底干燥涂覆的面板。将面板粉末涂覆并测试腐蚀性能,如描述于实施例12中那样。腐蚀性能数据报告于表10。

[0307] 实施例16

[0308] 三个成批回火冷轧钢面板获自USS Processed Products并如描述于实施例12中那样喷雾清洁。

[0309] 用城市供水漂洗后,在6.5psi将面板用城市供水再次漂洗25秒。

[0310] 该预处理组合物通过将2.8升XBond 4000SM/SR(PPG Industries)加入使得达到总计56.8升浴体积的去离子水(5%v/v)来制备。这在处理浴中产生大约150ppm-160ppm锆,然后采用PPG Chemfil Buffer将该处理浴调节至pH 4.75。

[0311] 在11.5psi将该预处理组合物(93°F浴温度)喷涂到面板60秒。

[0312] 将面板再次用城市供水漂洗,然后用去离子水漂洗(10秒喷雾)。然后使面板通过如描述于实施例12中那样的红外加热器排以在涂漆前彻底干燥涂覆的面板。将面板粉末涂覆并测试腐蚀性能,如描述于实施例12中那样。腐蚀性能数据报告于表10。

[0313] 实施例17(比较)

[0314] 三个成批回火冷轧钢面板获自USS Processed Products并如描述于实施例12中那样清洁。

[0315] 用城市供水漂洗后,将面板用如描述于实施例12的预漂洗组合物喷雾漂洗。

[0316] 该预处理组合物通过将2.8升XBond 4000SM/SR(PPG Industries)加入使得达到总计56.8升浴体积的去离子水(5%v/v)来制备。这在处理浴中产生大约150ppm-160ppm锆,然后采用PPG Chemfil Buffer将该处理浴调节至pH 4.75。

[0317] 在11.5psi将该预处理组合物(91°F浴温度)喷涂到面板60秒。将面板用城市供水漂洗。

[0318] 然后在12psi将面板用密封剂组合物喷涂大约20秒,该密封剂组合物由在15加仑去离子水中的300ml SBond 10(PPG SBS10,0.5%v/v在112°F,pH 4.5)组成。在密封的面板用去离子水漂洗后,使它们通过如描述于实施例12中那样的红外加热器排以在涂漆前彻底

干燥。将面板粉末涂覆并测试腐蚀性能，如描述于实施例12中那样。腐蚀性能数据报告于表10。

[0319] 实施例18

[0320] 将三个成批回火冷轧钢面板 (获自USS Processed Products) 置于传送机上并如描述于实施例12中那样喷雾清洁。

[0321] 用城市供水漂洗后，在7psi将面板用三阳离子漂洗调理剂喷雾漂洗 (漂洗调理剂，可商购自PPG Industries, Inc., 70g/15加仑，在80°F) 20秒。

[0322] 该预处理组合物通过将加入1.7升磷酸锌-锰预处理 (PPG ZetaPhos 811S, 3%v/v) 来制备，用Chemfil Buffer调节到1.0的游离酸。这产生大约1500ppm锌和600ppm锰。

[0323] 在11psi将该预处理组合物 (125F浴温度) 喷涂到面板60秒。然后将面板用城市供水漂洗。

[0324] 然后在12psi将面板用密封剂组合物喷涂 (PPG ChemSeal 59, 1%v/v在90°F, 10,000ppm的浓液, pH 3.4) 大约20秒。然后将面板用去离子水漂洗，然后通过如描述于实施例12中那样的红外加热器排以在涂漆前彻底干燥。将面板粉末涂覆并测试腐蚀性能，如描述于实施例12中那样。腐蚀性能数据报告于表10。

[0325] 表10. 实施例15-18中的面板的腐蚀性能

[0326]

划刻损失, mm总宽度

[0327]

实施例	预漂洗, 总 F ¹ (ppm)	金 属 ² (ppm)	Zr ³ (ppm)	PA ⁴ (ppm)	密封剂 ⁵ (ppm)	DI 漂洗 ⁶	P1 ⁷ (mm)	P2 ⁸ (mm)	P3 ⁹ (mm)	CRS 平均 ¹⁰ (mm)
15	250-275	-	300	300	5000	--	0.4	0.5	0.5	0.5
16	-	-	150-160	0	-	--	6.8	10.0	6.3	7.7
17	250-275	-	150-160	0	5000	--	4.5	4.0	3.0	3.8
18	550	1500 ppm 锌, 600 ppm 锰	-	-	10,000	是	2.5	2.3	4.0	2.9

[0328] ¹是指总氟离子的量 (ppm) (基于加入组合物的酸金属调理剂Zr的量计算)。

[0329] ²是指在该预处理组合物中金属的量 (ppm) (作为单质金属计算), 基于该预处理组合物的总重量。

[0330] ³是指在该预处理组合物中锆的量 (ppm) (作为单质金属计算), 基于该预处理组合物的总重量。

[0331] ⁴是指在该预处理组合物中植酸的量 (ppm) (作为植酸分子计算), 基于该预处理组合物的总重量。

[0332] ⁵是指在该密封剂组合物浴中浓液的量 (ppm), 基于该密封剂组合物的总重量。

[0333] ⁶是指面板是否在喷涂密封剂组合物后用去离子水漂洗 (实施例15, 17和18)。

[0334] ⁷是指每个实施例中处理的面板1的划刻蔓延 (mm)。

[0335] ⁸是指每个实施例中处理的面板2的划刻蔓延 (mm)。

[0336] ⁹是指每个实施例中处理的面板3的划刻蔓延(mm)。

[0337] ¹⁰是指划刻蔓延P1、P2和P3的平均值。

[0338] 如表10中所指出的,施加含锆和植酸的预处理组合物和施加该预处理组合物后施加密封剂组合物产生的腐蚀性能超过了用含磷酸锌的预处理组合物预处理的面板。

[0339] 实施例19

[0340] 将三个成批回火冷轧钢面板(获自USS Processed Products)置于传送机上并如描述于实施例12中那样喷雾清洁。

[0341] 用城市供水漂洗后,将面板用如描述于实施例12的预漂洗组合物漂洗。

[0342] 该预处理组合物通过将2.8升含锆预处理组合物(XBond 4000SM/SR,可商购自PPG Industries,Inc.)加入使得达到总计56.8升浴体积的去离子水(5%v/v)来制备。这在处理浴中产生大约150ppm-160ppm锆(计算),然后采用PPG Chemfil Buffer将该处理浴调节至pH 4.75。

[0343] 在11.5psi将该预处理组合物(91-93°F浴温度)喷涂到面板60秒。然后将面板用城市供水漂洗

[0344] 然后将面板用如描述于实施例17的密封剂组合物喷涂。将密封的面板用去离子水漂洗,然后通过如描述于实施例12中那样的红外加热器排以在涂漆前彻底干燥。将面板粉末涂覆并测试腐蚀性能,如描述于实施例12中那样。腐蚀性能数据报告于表11。

[0345] 实施例20(比较)

[0346] 将三个成批回火冷轧钢面板(获自USS Processed Products)置于传送机上并如描述于实施例12中那样喷雾清洁。

[0347] 用城市供水漂洗后,将面板用如描述于实施例12的预漂洗组合物漂洗。

[0348] 该预处理组合物通过将5.6升XBond 4000SM/SR(PPG Industries)加入使得达到总计56.8升浴体积的去离子水(10%v/v)来制备。这在处理浴中产生大约300ppm锆(计算),然后采用PPG Chemfil Buffer将该处理浴调节至pH 4.75。

[0349] 在11.5psi将该预处理组合物(91-93°F浴温度)喷涂到面板60秒。将面板再次用城市供水漂洗

[0350] 然后将面板用如描述于实施例17的密封剂组合物喷涂。将密封的面板用去离子水漂洗,然后通过如描述于实施例12中那样的红外加热器排以在涂漆前彻底干燥。将面板粉末涂覆并测试腐蚀性能,如描述于实施例12中那样。腐蚀性能数据报告于表11。

[0351] 实施例21

[0352] 将三个成批回火冷轧钢面板(获自USS Processed Products)置于传送机上并如描述于实施例12中那样喷雾清洁。

[0353] 用城市供水漂洗后,将面板用如描述于实施例12的预漂洗组合物漂洗。

[0354] 该预处理组合物通过将90.8g六氟锆酸(45%w/w在水中)和36.4g植酸溶液(50%w/w在水中,Aldrich Chemical)加入15加仑(56.8升)去离子水来制备。这在处理浴中产生大约300ppm锆(计算)和300ppm植酸(净)(计算),然后采用PPG Chemfil Buffer将该处理浴调节至pH 4.75。

[0355] 在11.5psi将该预处理组合物(91-93°F浴温度)喷涂到面板60秒。然后将面板用城市供水漂洗。

[0356] 然后将面板用如描述于实施例17的密封剂组合物喷涂。将密封的面板用去离子水漂洗,然后通过如描述于实施例12中那样的红外加热器排以在涂漆前彻底干燥。将面板粉末涂覆并测试腐蚀性能,如描述于实施例12中那样。腐蚀性能数据报告于表11。

[0357] 实施例22(比较)

[0358] 将三个成批回火冷轧钢面板(获自USS Processed Products)置于传送机上并如描述于实施例12中那样喷雾清洁。

[0359] 用城市供水漂洗后,在7psi将面板用PPG漂洗调理剂GL(PPG RCGL,70g/15加仑,在80°F)喷雾漂洗20秒。

[0360] 该预处理组合物通过加入1.7升磷酸锌-锰预处理(PPG ZetaPhos 811S,3%v/v)来制备,用Chemfil Buffer调节至1.0的游离酸。这产生大约1500ppm锌和600ppm锰(计算)。

[0361] 在11psi将该预处理组合物(125F浴温度)喷涂到面板60秒。然后将面板用城市供水漂洗。

[0362] 然后将面板用如描述于实施例17的密封剂组合物喷涂。将密封的面板用去离子水漂洗,然后通过如描述于实施例12中那样的红外加热器排以在涂漆前彻底干燥。将面板粉末涂覆并测试腐蚀性能,如描述于实施例12中那样。腐蚀性能数据报告于表11。

[0363] 表11. 实施例19-22中的面板的腐蚀性能

[0364]

轮次	预漂洗, 总 F ¹ (ppm)	金属 ² (ppm)	Zr ³ (ppm)	PA ⁴ (ppm)	密封 ⁵ (ppm)	DI 漂洗 ⁶	P1 ⁷ (mm)	P2 ⁸ (mm)	P3 ⁹ (mm)	CRS 平均 ¹⁰ (mm)
19	250-275	-	150	-	5000	否	8	7	8	7.7
20	250-275	-	300	-	5000	否	13	11	9.5	11.2
21	250-275	-	300	300	5000	否	0.1	0	0.1	0.1
22	550	1500 ppm 锌, 600 ppm 锰	-	-	10000	是	2	4		3.0

[0365] ¹是指总氟离子的量(ppm)(基于加入组合物的酸金属调理剂Zr的量计算)。

[0366] ²是指在该预处理组合物中金属的量(ppm)(作为单质金属计算),基于该预处理组合物的总重量。

[0367] ³是指在该预处理组合物中锆的量(ppm)(作为单质金属计算),基于该预处理组合物的总重量。

[0368] ⁴是指在该预处理组合物中植酸的量(ppm)(作为植酸分子计算),基于该预处理组合物的总重量。

[0369] ⁵是指在该密封剂组合物浴中浓液量(ppm),基于该密封剂组合物的总重量。

[0370] ⁶是指面板是否在喷涂密封剂组合物后用去离子水漂洗(实施例15,17和18)。

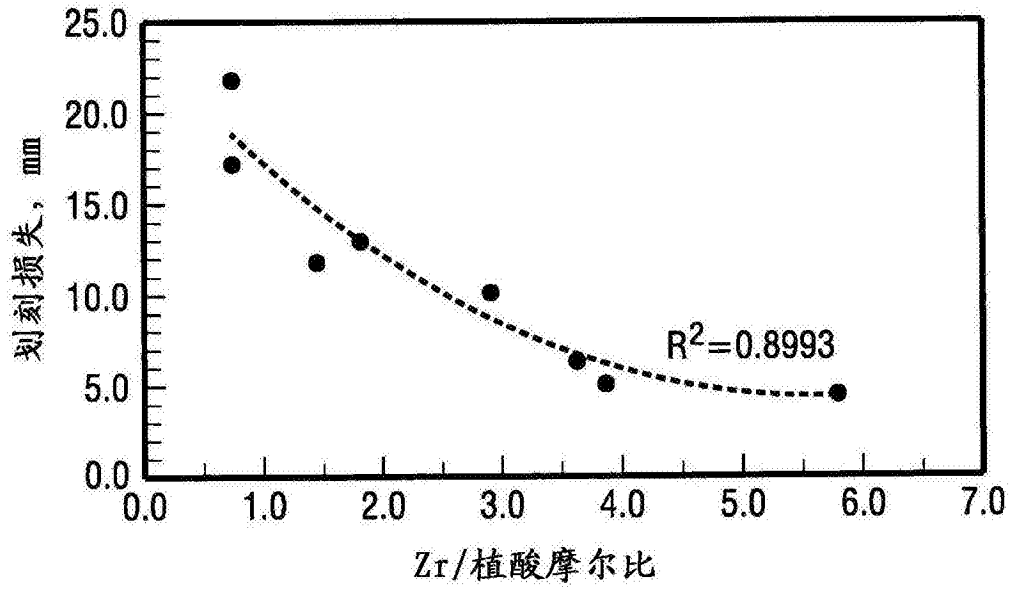
[0371] ⁷是指每个实施例中处理的面板1的划刻蔓延 (mm)。

[0372] ⁸是指每个实施例中处理的面板2的划刻蔓延 (mm)。

[0373] ⁹是指每个实施例中处理的面板3的划刻蔓延 (mm)。

[0374] ¹⁰是指划刻蔓延P1、P2和P3的平均值。

[0375] 如表11中所指出的,施加含锆和植酸的预处理组合物以及在施加该预处理组合物后施加密封剂组合物产生的腐蚀性能超过了用含磷酸锌预处理组合物预处理的面板。



划刻损失对Zr/植酸摩尔比

图1