



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106894009 B

(45)授权公告日 2019.03.15

(21)申请号 201710104427.X

C23C 22/46(2006.01)

(22)申请日 2017.02.24

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106894009 A

CN 105874029 A,2016.08.17,  
CN 103209772 A,2013.07.17,  
CN 105504272 A,2016.04.20,  
CN 105254661 A,2016.01.20,  
CN 102586769 A,2012.07.18,  
CN 101974227 A,2011.02.16,

(43)申请公布日 2017.06.27

(73)专利权人 武汉大学  
地址 430072 湖北省武汉市武昌区八一路  
299号

审查员 张杰

(72)发明人 黄驰 刘张洋 文字佳 王光明  
高子茹 李安然 韩博 廖俊

(74)专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限  
公司 42102  
代理人 张秋燕

(51)Int.Cl.

C23C 22/34(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页

(54)发明名称

一种环氧基POSS改性的金属表面前处理剂  
及其制备方法、应用

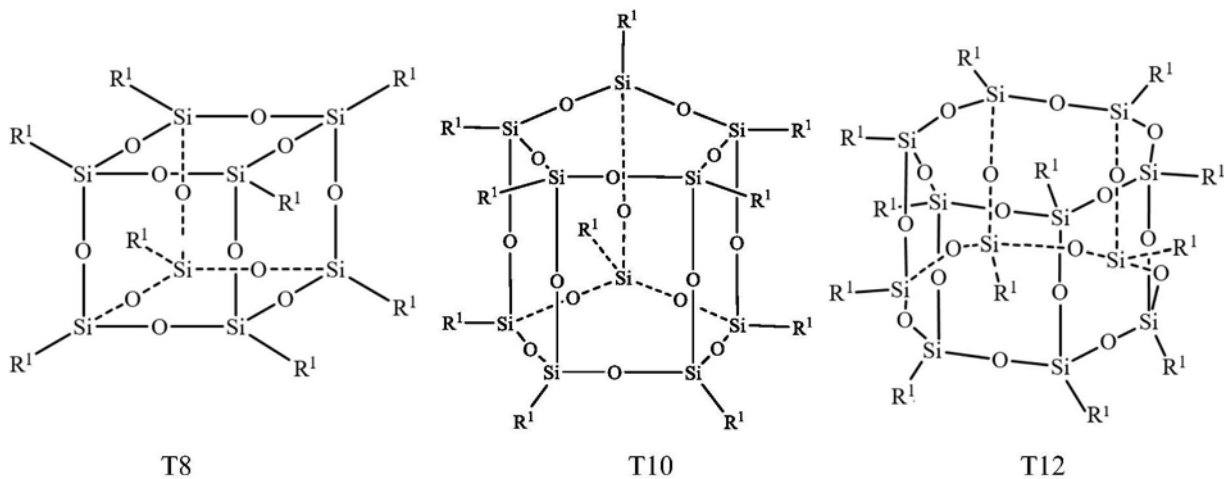
(57)摘要

本发明公开了一种环氧基POSS改性的金属表面前处理剂,以水为溶剂,以硅烷作为主成膜剂,以氟锆酸盐和/或氟锆酸为第二种成膜剂,并添加2,3-环氧丙氧丙基取代笼型硅倍半氧烷(环氧基POSS)作为膜层封闭剂和修补剂,还可以包括酸、金属促进剂、稀土化合物、稳定剂。本发明所述金属表面涂装前处理剂在成膜时是硅烷成膜和氟锆酸盐陶化成膜同步进行,相互掺杂,形成致密的无机-有机杂化膜,硅烷可以及时修补氟锆酸盐成膜过程中的缺陷,优化膜结构,而环氧基POSS的多个环氧基可以同时和膜层中多个位点发生作为,封闭效果会明显提升,实现了对膜层中缺陷的更好修补和封闭。

1. 一种环氧基POSS改性的金属表面前处理剂,其特征在于它以水为溶剂,以硅烷作为主成膜剂,以氟锆酸盐和/或氟锆酸为第二种成膜剂,并添加(2,3-环氧丙氧丙基)笼形硅倍半氧烷作为膜层封闭剂和修补剂,还包括酸、金属促进剂、稀土化合物和有机稳定剂;它的原料组分按质量份数计包括:硅烷0.01-20份,氟锆酸盐和/或氟锆酸0.01-20份,(2,3-环氧丙氧丙基)笼形硅倍半氧烷0.01-5份,酸0.1-15份,金属促进剂0-1份,稀土化合物0-0.5份,有机稳定剂0-5份,水44-135份。

2. 根据权利要求1所述的环氧基POSS改性的金属表面前处理剂,其特征在于所述硅烷为3-氨基三甲氧基硅烷、3-氨基三乙氧基硅烷、N-氨基-3-氨基三甲氧基硅烷、N-氨基-3-氨基三乙氧基硅烷、3-氨基甲基二甲氧基硅烷、3-氨基甲基二乙氧基硅烷、N-氨基-3-氨基甲基二甲氧基硅烷、N-氨基-3-氨基甲基二乙氧基硅烷、环氧丙氧丙基三乙氧基硅烷、环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、环氧丙氧丙基甲基二甲氧基硅烷、环氧丙氧丙基甲基二乙氧基硅烷、1,2-二(三甲氧基硅基)乙烷、1,2-二(三乙氧基硅基)乙烷中的一种或一种以上的混合物,其中至少含有一种氨基硅烷。

3. 根据权利要求1所述的环氧基POSS改性的金属表面前处理剂,其特征在于所述环氧基POSS为T8、T10和T12型POSS中的一种或几种任意比例的混合物,T8、T10和T12型POSS的结构式分别如下所示:



其中,R<sup>1</sup>为2,3-环氧丙氧丙基。

4. 根据权利要求1所述的环氧基POSS改性的金属表面前处理剂,其特征在于所述酸为氢氟酸、盐酸、硫酸、硝酸、苹果酸、柠檬酸、酒石酸、乳酸、草酸中的一种或一种以上的混合物;所述稳定剂为乙醇、甲醇、丙三醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇中的任意一种或一种以上的混合物。

5. 根据权利要求1所述的环氧基POSS改性的金属表面前处理剂,其特征在于所述金属促进剂为硫酸锰、硝酸锰、硫酸铜、硝酸铜中的一种或一种以上的混合物;所述稀土化合物为硝酸镧、氯化镧、硝酸铈、硫酸铈中的一种或一种以上的混合物。

6. 一种环氧基POSS改性的金属表面前处理剂的制备方法,其特征在于主要包括如下步骤:

1) 在水中加入氟锆酸盐和/或氟锆酸、酸、金属促进剂和稀土化合物后,搅拌均匀作为A组分;

2) 在水中加入有机稳定剂、酸、硅烷和环氧基POSS,搅拌均匀后作为B组分;

3) 将步骤2) 所得B组分加入到步骤1) 所得A组分中,搅拌均匀,即得到环氧基POSS改性的金属表面前处理剂。

7. 根据权利要求6所述的环氧基POSS改性的金属表面前处理剂的制备方法,其特征在于所述A组分中各组成按质量份数计为:水40-95份,氟锆酸盐和/或氟锆酸0.01-20份,酸0-10份,金属促进剂0-1份,稀土化合物0-0.5份;所述B组分中各组成按质量份数计为:水4-40份,环氧基POSS 0.01-5份,硅烷0.01-20份,有机稳定剂0-5份、酸0.1-5份。

8. 根据权利要求1所述的环氧基POSS改性的金属表面前处理剂的应用方法,其特征在于将所述环氧基POSS改性的金属表面前处理剂用水稀释到固含量为0.001-1%,并调节pH至3.8-5.0的范围内,采用浸泡法或喷淋法对金属进行前处理。

## 一种环氧基POSS改性的金属表面前处理剂及其制备方法、应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及金属表面处理领域,具体是一种环氧基POSS改性的金属表面前处理剂及其制备方法、应用。

### 背景技术

[0002] 金属材料受周围介质的作用而损坏,称为金属腐蚀。金属腐蚀时,在金属的界面上金属与空气、水等发生了化学或电化多相反应,使金属转入氧化(离子)状态,这会显著降低金属材料的强度、塑性、韧性等力学性能,破坏金属构件的几何形状,增加零件间的磨损,恶化电学和光学等物理性能,缩短设备的使用寿命。

[0003] 在金属表面上施用覆盖层保护是防止金属腐蚀的最常用的重要方法。覆盖层的作用在于使金属制品与周围介质隔离开来,以防止或减少腐蚀。除了防腐蚀外,覆盖层还有一定的装饰性或者功能性。但是,由于涂料涂层属于有机涂层,与金属的结合力差,需要在涂装前对金属表面进行前处理,增加一层过渡层(偶联层),增强金属表面与有机涂层之间的结合力。

[0004] 传统的最主要的金属表面前处理方法主要有化学转化膜法,典型的化学转化膜法有磷化处理、铬化钝化处理等,但这些传统的表面处理技术面临着巨大的环境压力。因为铬酸钝化法存在严重的铬污染,该方法已限制使用;而磷化法存在严重的磷污染,同时还带来其它重金属污染,也属于被淘汰技术。为解决传统方法的污染问题,人们越来越多的把研究的重点放在了能够替代传统表面处理工艺的技术上。

[0005] 目前,新型的金属表面前处理技术主要有钛盐转化膜(陶化)技术、锆盐转化膜(陶化)技术、丹宁酸盐转化膜技术、钼酸盐转化膜、铈盐转化膜技术和硅烷转化膜等。钛盐转化膜(陶化)技术、丹宁酸盐转化膜技术、钼酸盐转化膜、铈盐转化膜技术由于综合性能有缺陷,仅在某些特殊领域得到应用,未能在大范围推广使用,而锆盐转化膜(陶化)技术和硅烷转化膜由于性能优异,受到广泛研究,并得到较大范围应用。

[0006] 锆盐转化膜(陶化)技术是指以氟锆酸盐作为化学转化膜活性组分,在金属前处理过程中,氟锆酸盐在金属表面水解形成二氧化锆膜层。这种技术的优势是膜层较磷化膜致密,所需要的膜层较磷化膜大大降低,且其成膜工艺流程与磷化类似,故可以在前处理生产线上直接替代磷化。但是,由于该陶化膜层仍有较多的成膜缺陷,一般需要添加封闭剂,如 $\text{NaNO}_2$ 等进行二次处理,即增加工序,也增加污染。

[0007] 硅烷化金属表面处理技术作为一种新型的技术,克服了传统的磷化、铬化等金属表面处理技术中的能耗大、污染大等自身无法克服的缺点,近些年来已经得到了广泛的发展,在工业应用领域得到了实际的应用。硅烷是一类硅基的有机/无机杂化物,其基本分子式为: $\text{Y}(\text{CH}_2)_n\text{SiR}_x(\text{OR}^3)_{3-x}$ ,其中 $\text{OR}^3$ 是可水解的基团,Y是有机官能团。 $\text{OR}^3$ 基团在水解促进剂的作用下,水解生成 $\text{Si}-\text{OH}$ 基团,与金属表面的一 $\text{Me}-\text{OH}$ 脱水缩合,形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Me}$ 键,同时 $\text{Si}-\text{OH}$ 键自身发生脱水缩合形成空间三维网络结构。 $\text{Y}(\text{CH}_2)_n$ 取代基与有机涂层相容性

好,必要时Y官能团可以和有机涂层的相关官能团发生相应化学反应,实现通过硅烷的分子桥作用,实现无机金属层与有机层之间的作用,提高涂层在金属表面的结合力。

[0008] 自上世纪80年代开始研究将硅烷用于金属表面前处理以来,发现将硅烷溶于溶剂中,用金属表面,效果良好,但溶剂在使用过程中挥发会造成环境污染,且成本很高。最理想的方法是将硅烷溶在水中,既降低成本,又可以避免有机溶剂的污染问题。不过,人们在长期的实践中,发现可以溶于水的有机硅烷主要是氨基硅烷和环氧基硅烷,但这些硅烷水解后稳定性不好,一般在数小时到数天之间就会交联。此外,纯硅烷前处理剂在处理金属时,首先是通过氢键在金属表面吸附,由于Si-OH与Me-OH及Si-OH与Si-OH之间脱水需要一定条件,在常温或50℃以下条件下很难快速形成稳定的三维网络结构,故纯硅烷处理剂与铬酸钝化、磷化相比,成膜速度慢,往往需要通过一道加热固化工序方可得到稳定的硅烷膜,且在完全成膜前不能用水冲洗膜,故不能在现有磷化生产线上直接替代磷化工艺。因此,如何得到稳定的水性硅烷且成膜速度快的硅烷处理剂是将硅烷技术用于金属表面前处理中的技术瓶颈。

### 发明内容

[0009] 本发明所要解决的技术问题是针对上述现有技术存在的不足而提供一种环氧基POSS改性的金属表面前处理剂及其制备方法、应用方法,能够在冷轧钢、热轧钢、不锈钢、铝合金等金属表面形成一层三维空间网络状无机/有机杂化复合膜,该膜有极强的致密性以及,与金属、涂层极强的结合能力。

[0010] 本发明为解决上述提出的问题所采用的技术方案为:

[0011] 一种环氧基POSS改性的金属表面前处理剂,以水为溶剂,以硅烷作为主成膜剂,以氟锆酸盐和/或氟锆酸为第二种成膜剂,并添加(2,3-环氧丙氧丙基)笼形硅倍半氧烷(简称为环氧基POSS)作为膜层封闭剂和修补剂。

[0012] 按上述方案,上述环氧基POSS改性的金属表面前处理剂组成中还可以包括酸、金属促进剂、稀土化合物和有机稳定剂。

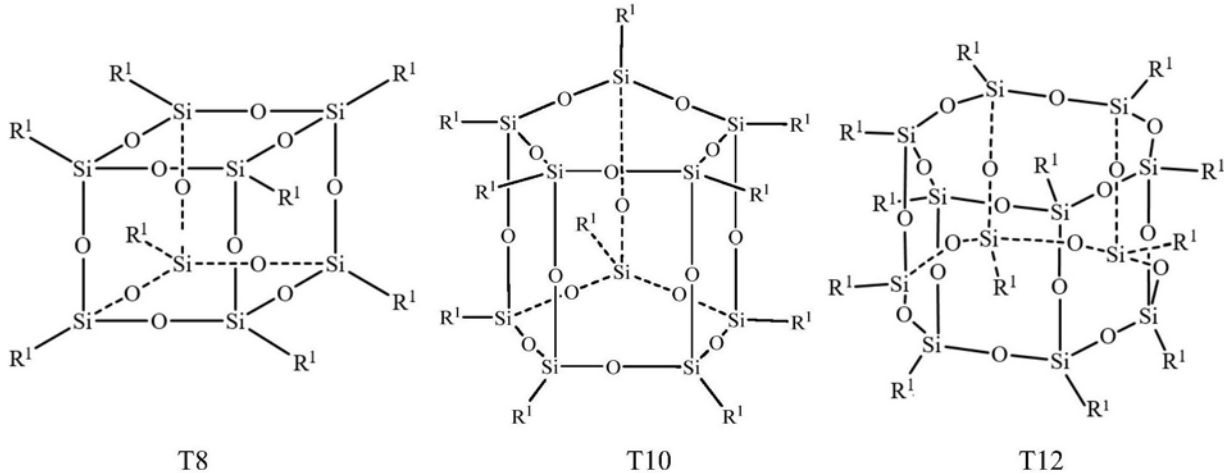
[0013] 按上述方案,所述环氧基POSS改性的金属表面前处理剂,它的原料组分按质量份数计包括:硅烷0.01-15份,氟锆酸盐和/或氟锆酸0.01-20份,(2,3-环氧丙氧丙基)笼形硅倍半氧烷0.01-5份,酸0.1-15份,金属促进剂0-1份,稀土化合物0-0.5份,有机稳定剂0-5份,水44-135份。

[0014] 按上述方案,所述硅烷为3-氨丙基三甲氧基硅烷、3-氨丙基三乙氧基硅烷、N-氨乙基-3-氨丙基三甲氧基硅烷、N-氨乙基-3-氨丙基三乙氧基硅烷、3-氨丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氨丙基甲基二乙氧基硅烷、N-氨乙基-3-氨丙基甲基二甲氧基硅烷、N-氨乙基-3-氨丙基甲基二乙氧基硅烷、环氧丙氧丙基三乙氧基硅烷、环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、环氧丙氧丙基甲基二甲氧基硅烷、环氧丙氧丙基甲基二乙氧基硅烷、1,2-二(三甲氧基硅基)乙烷、1,2-二(三乙氧基硅基)乙烷等中的一种或一种以上的混合物,其中必须有氨基硅烷。

[0015] 按上述方案,所述氟锆酸盐选自氟锆酸铵、氟锆酸钾和氟锆酸钠等中的一种或一种以上的混合物。

[0016] 按上述方案,所述环氧基POSS为T8、T10和T12型POSS中的一种或几种任意比例的混合物。T8、T10和T12POSS的结构式分别如下所示:

[0017]

[0018] 其中,R<sup>1</sup>为2,3-环氧丙氧丙基。

[0019] 按上述方案,所述酸为氢氟酸、盐酸、硫酸、硝酸、苹果酸、柠檬酸、酒石酸、乳酸、草酸等中的一种或一种以上的混合物。

[0020] 按上述方案,所述金属促进剂为硫酸锰、硝酸锰、硫酸铜、硝酸铜等中的一种或一种以上的混合物。

[0021] 按上述方案,所述稀土化合物为硝酸镧、氯化镧、硝酸铈、硫酸铈等中的一种或一种以上的混合物。

[0022] 按上述方案,所述有机稳定剂为乙醇、甲醇、丙三醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇等中的任意一种或一种以上的混合物。

[0023] 本发明还提供一种上述环氧基POSS改性的金属表面前处理剂的制备方法,主要包括如下步骤:

[0024] 1) 在水中加入酸、氟锆酸盐和/或氟锆酸、金属促进剂和稀土化合物后,搅拌均匀作为A组分;

[0025] 2) 在水中加入酸、有机稳定剂、硅烷和环氧基POSS衍生物,搅拌均匀后作为B组分;

[0026] 3) 将步骤2) 所得B组分加入到步骤1) 所得A组分中,搅拌均匀,即得到环氧基POSS改性的金属表面前处理剂。

[0027] 按上述方案,所述A组分中各组成按质量份数计为:水40-95份,氟锆酸盐和/或氟锆酸0.01-20份,酸0-10份,助剂0-1份,稀土化合物0-0.5份。

[0028] 按上述方案,所述B组分中各组成按质量份数计为:水4-40份,酸0.1-5份,环氧基POSS 0.01-5份,硅烷0.01-20份,有机稳定剂0-5份。

[0029] 本发明所述环氧基POSS改性的金属表面前处理剂可以用于钢铁、镀锌板、铝合金板等金属的表面前处理。应用方法是:将所述环氧基POSS改性的金属表面前处理剂用水稀释到固含量为0.001-1%,并调节pH至3.8-5.0,采用浸泡法或喷淋法对金属进行前处理得到硅烷膜层。其中,调节pH通常采用盐酸、硫酸、硝酸、乙酸等酸,或碳酸钠等强碱弱酸盐,或氢氧化钠等碱。

[0030] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0031] (1) 本发明所述环氧基POSS改性的金属表面前处理剂在成膜时是硅烷成膜和氟锆

酸盐陶化成膜同步进行,相互掺杂,形成致密的无机-有机杂化膜,硅烷可以及时修补氟锆酸盐成膜过程中的缺陷,优化膜结构,而环氧基POSS的多个环氧在酸性条件下开环得到多个羟基,可以同时和膜层中多个位点发生作为,封闭效果会明显提升,实现了对膜层中缺陷的更好修补和封闭。

[0032] (2) 本发明环氧基POSS改性的金属表面前处理剂在成膜过程中,锆化合物(即氟锆酸盐和/或氟锆酸)可以作为硅烷交联促进剂,有利于加速硅烷成膜,使在短暂的金属表面处理时间里,水溶性的硅烷在金属表面吸附和交联成膜而不能溶于水,金属加工件离开硅烷处理工序即可马上进行水洗,实现了硅烷膜的可快速水洗功能;

[0033] (3) 本发明利用硅烷复合技术和环氧基POSS的引入,保证了水性硅烷体系的稳定性,并且水性硅烷和氟锆酸盐可以复配成均一溶液,稳定性很好,可实现用户的单组分开稀使用。

[0034] (4) 本发明所述环氧基POSS改性的金属表面前处理剂能够在金属表面得到致密杂化膜,该膜具有优异的硅烷膜(即没有上外层防护漆,下简称裸模)防锈能力和与涂层偶联能力。

[0035] 本发明所述环氧基POSS改性的金属表面前处理剂可以用于取代传统磷化处理技术,适用于使用金属的各种工业领域,例如汽车、家电涂装、五金等。

## 具体实施方式

[0036] 为了更好地理解本发明,下面结合实施例进一步阐明本发明的内容,但本发明不仅仅局限于下面的实施例。

### [0037] 实施例1

[0038] 一种环氧基POSS改性的金属表面前处理剂,其组成按质量份数计包括:67.2份水、0.3份氟锆酸、0.5份氟锆酸钠、2份八(2,3-环氧丙氧丙基)T8-POSS(CAS登记号:164017-77-0)、5份1,2-二(三乙氧硅基)乙烷、10份3-氨丙基三乙氧基硅烷、5份3-氨丙基甲基二乙氧基硅烷、0.5份硫酸铜、0.5份硝酸镧、0.5份乙醇、0.5份正丁醇、1份60%硝酸、5份5%盐酸和2份柠檬酸。

[0039] 上述环氧基POSS改性的金属表面前处理剂的制备方法,主要包括如下步骤:

[0040] 1) 按质量份数计,在44.2份水中,在搅拌情况下加入1份60%硝酸和2份柠檬酸,完全溶解后,加入0.3份氟锆酸、0.5份氟锆酸钠、0.5份硝酸镧和0.5份硫酸铜,完全溶解后得到A组分;

[0041] 2) 在23份水中在搅拌情况下加入0.5份乙醇、0.5份正丁醇、5份5%盐酸、10份3-氨丙基三乙氧基硅烷和5份3-氨丙基甲基二乙氧基硅烷,搅拌均匀后,加入2份八(2,3-环氧丙氧丙基)T8-POSS,搅拌溶解后,再加入5份1,2-二(三乙氧硅基)乙烷,搅拌溶解后作为B组分;

[0042] 3) 将B组分加入到A组分中,搅拌均匀,即得到环氧基POSS改性的金属表面前处理剂,即一种环保型金属表面涂装前处理剂。

[0043] 应用方法:将上述环氧基POSS改性的金属表面前处理剂与纯水以体积比1:2850稀释,固含量为0.01%,并用pH计测定其pH值,并用氢氧化钠调节pH保持在4.0;然后采用浸泡法将脱脂后的冷轧板在其中浸泡3分钟后,用纯水冲洗两遍,再用立邦10421电泳漆电泳;电泳后用纯水冲洗后,热风吹干。

[0044] 按照GB/T10125和GB/T6461规定的方法测定冷轧板硅烷膜(即电泳前冷轧板表面的膜层)的耐中性盐雾腐蚀性能,按照GB/T 1720规定的方法测定冷轧板硅烷膜的附着力;按照GB/T 1731规定的方法测定冷轧板硅烷膜的柔韧性;按照GB/T 1732规定的方法测定冷轧板硅烷膜的耐冲击性能。按照同样的方法测试冷轧板电泳后电泳膜的耐中性盐雾腐蚀性能、附着力和柔韧性。测试结果如表1所示。

[0045] 实施例2

[0046] 一种环氧基POSS改性的金属表面前处理剂,其组成按质量份数计包括:91.48份水、0.01份氟锆酸、0.2份八(2,3-环氧丙氧丙基)T8-POSS(CAS登记号:164017-77-0)、1份1,2-二(三甲氧硅基)乙烷、0.3份环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、5份N-氨乙基-3-氨丙基三甲氧基硅烷、1份硝酸、1份氢氟酸和0.01份硫酸锰。

[0047] 上述环氧基POSS改性的金属表面前处理剂的制备方法,主要包括如下步骤:

[0048] 1) 按质量份数计,在87.48份水中,在搅拌情况下加入1份氢氟酸、0.01份氟锆酸和0.01份硫酸锰,完全溶解后得到A组分;

[0049] 2) 在4份水中在搅拌情况下加入1份硝酸,搅拌均匀后加入5份N-氨乙基-3-氨丙基三甲氧基硅烷和0.3份环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷,完全溶解后加入0.2份八(2,3-环氧丙氧基)T8-POSS,搅拌溶解后,再加入1份1,2-二(三甲氧硅基)乙烷,搅拌均匀后作为B组分;

[0050] 3) 将B组分加入到A组分中,搅拌均匀,即得到环氧基POSS改性的金属表面前处理剂。

[0051] 应用方法:将上述环氧基POSS改性的金属表面前处理剂与纯水以体积比1:800稀释,固含量为0.011%,并用pH计测定其pH值,并用氢氧化钠调节pH保持在4.0;然后采用浸泡法将脱脂后的冷轧板在其中浸泡3分钟后,用纯水冲洗两遍,再用立邦10421电泳漆电泳;电泳后用纯水冲洗后,热风吹干。

[0052] 按照实施例1的方法测定硅烷膜和电泳膜的耐中性盐雾腐蚀性能、附着力和柔韧性。测试结果如表1所示。

[0053] 实施例3

[0054] 一种环氧基POSS改性的金属表面前处理剂,其组成按质量份数计包括:98份水、0.01份氟锆酸、0.01份十(2,3-环氧丙氧丙基)T10-POSS(CAS登记号:690993-04-5)、0.08份1,2-二(三甲氧硅基)乙烷、0.9份3-氨丙基三甲氧基硅烷、0.9份柠檬酸、0.1份硫酸。

[0055] 上述环氧基POSS改性的金属表面前处理剂的制备方法,主要包括如下步骤:

[0056] 1) 按质量分数计,在74份水中,在搅拌情况下加入0.9份柠檬酸和0.01份氟锆酸,完全溶解后得到A组分;

[0057] 2) 在24份水中,在搅拌情况下加入0.1份硫酸和0.9份3-氨丙基三甲氧基硅烷,搅拌溶解后,再加入0.01份十(2,3-环氧丙氧丙基)T10-POSS和0.08份1,2-二(三甲氧硅基)乙烷,搅拌均匀后作为B组分;

[0058] 3) 将B组分加入到A组分中,搅拌均匀即得到环氧基POSS改性的金属表面前处理剂。

[0059] 应用方法:将上述环氧基POSS改性的金属表面前处理剂与纯水1:1099开稀,开稀后表观固含量为0.001%,用pH计测定开稀后溶液的pH值,用碳酸钠调节溶液pH,使溶液pH保持在4.0,采用浸泡法,将脱脂后的冷轧板浸泡4分钟后,用纯水冲洗两遍,再采用立邦

10421电泳漆电泳,电泳后用纯水冲洗后,热风吹干。

[0060] 按照实施例1的方法测定硅烷膜和电泳膜的耐中性盐雾腐蚀性能、附着力和柔韧性。测试结果如表1所示。

[0061] 实施例4

[0062] 一种环氧基POSS改性的金属表面前处理剂,其组成按质量份数计包括:88.8份水、0.2份氟锆酸、4份八(2,3-环氧丙氧基)T8-POSS、1份十二(2,3-环氧丙氧丙基)T12-POSS(CAS登记号:690993-06-7)、1份1,2-二(三甲氧硅基)乙烷、1份3-氨丙基三甲氧基硅烷、1份环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、1份36%盐酸、2份甲醇。

[0063] 上述环氧基POSS改性的金属表面前处理剂的制备方法,主要包括如下步骤:

[0064] 1) 按质量分数计,在80份水中,在搅拌情况下加入0.2份氟锆酸,完全溶解后一次加入0.5份36%盐酸,搅拌均匀得到A组分;

[0065] 2) 在8.8份水中,在搅拌情况下加入2份甲醇、0.5份36%盐酸、1份3-氨丙基三甲氧基硅烷和1份环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷,搅拌均匀后加入4份八(2,3-环氧丙氧基)T8-POSS、1份十二(2,3-环氧丙氧丙基)T12-POSS,搅拌溶解后,再加入1份1,2-二(三甲氧硅基)乙烷,搅拌均匀后作为B组分;

[0066] 3) 将B组分加入到A组分中,搅拌均匀即得到环氧基POSS改性的金属表面前处理剂。

[0067] 应用方法:将上述环氧基POSS改性的金属表面前处理剂与纯水1:99开稀,开稀后表观固含量为0.132%,用pH计测定开稀后溶液的pH值,用氢氧化钠调节溶液pH,使溶液pH保持在4.0,采用浸泡法,将脱脂后的冷轧板浸泡3分钟后,用纯水冲洗两遍,再采用立邦10421电泳漆电泳,电泳后用纯水冲洗后,热风吹干。

[0068] 按照实施例1的方法测定硅烷膜和电泳膜的耐中性盐雾腐蚀性能、附着力和柔韧性。测试结果如表1所示。

[0069] 实施例5

[0070] 一种环氧基POSS改性的金属表面前处理剂,其组成按质量份数计包括:80份水、1份氟锆酸钠、0.01份氟锆酸钾、0.9份八(2,3-环氧丙氧丙基)T8-POSS、10份N-氨乙基-3-氨丙基三乙氧基硅烷、3份60%硝酸、0.01份硝酸锰、0.05份硝酸铈、0.03份硫酸镧、5份正丁醇。

[0071] 上述环氧基POSS改性的金属表面前处理剂的制备方法,主要包括如下步骤:

[0072] 1) 按质量分数计,在40份水中,在搅拌情况下加入1份氟锆酸钠和0.01份氟锆酸钾,完全溶解后一次加入2份60%硝酸、0.01份硝酸锰和0.05份硝酸铈、0.03份硫酸镧,搅拌均匀得到A组分;

[0073] 2) 在40份水中,在搅拌情况下加入5份正丁醇、1份60%硝酸、10份N-氨乙基-3-氨丙基三乙氧基硅烷,搅拌溶解后,再加入0.9份八(2,3-环氧丙氧丙基)T8-POSS,搅拌均匀后作为B组分;

[0074] 3) 将B组分加入到A组分中,搅拌均匀即得到环氧基POSS改性的金属表面前处理剂。

[0075] 应用方法:将上述环氧基POSS改性的金属表面前处理剂与纯水1:670开稀,开稀后表观固含量为0.03%,用pH计测定开稀后溶液的pH值,用氢氧化钠调节溶液pH,使溶液pH保

持在4.0,采用浸泡法,将脱脂后的冷轧板浸泡3分钟后,用纯水冲洗两遍,再采用立邦10421电泳漆电泳,电泳后用纯水冲洗后,热风吹干。

[0076] 按照实施例1的方法测定硅烷膜和电泳膜的耐中性盐雾腐蚀性能、附着力和柔韧性。测试结果如表1所示。

[0077] 实施例6

[0078] 一种环氧基POSS改性的金属表面前处理剂,其组成按质量份数计包括:44.89份水、20份氟锆酸铵、0.02份八(2,3-环氧丙氧丙基)T8-POSS、20份N-氨乙基-3-氨丙基三甲氧基硅烷、2份36%盐酸、8份苹果酸、0.06份草酸、0.03份硫酸铈、5份乙醇。

[0079] 上述环氧基POSS改性的金属表面前处理剂的制备方法,主要包括如下步骤:

[0080] 1) 按质量分数计,在40份水中,在搅拌情况下加入20份氟锆酸铵、8份苹果酸、0.06份草酸、0.03份硝酸铈,搅拌均匀得到A组分;

[0081] 2) 在4.89份水中,在搅拌情况下加入5份乙醇、2份36%盐酸和20份N-氨乙基-3-氨丙基三甲氧基硅烷,搅拌溶解后,再加入0.02份八(2,3-环氧丙氧丙基)T8-POSS,搅拌均匀后作为B组分;

[0082] 3) 将B组分加入到A组分中,搅拌均匀即得到环氧基POSS改性的金属表面前处理剂。

[0083] 应用方法:将上述环氧基POSS改性的金属表面前处理剂与纯水1:49开稀,开稀后表观固含量为1.0%,用pH计测定开稀后溶液的pH值,用硝酸调节溶液pH,使溶液pH保持在4.0,采用喷淋法,将脱脂后的冷轧板喷淋3分钟后,用纯水冲洗两遍,再采用立邦10421电泳漆电泳,电泳后用纯水冲洗后,热风吹干。

[0084] 按照实施例1的方法测定硅烷膜和电泳膜的耐中性盐雾腐蚀性能、附着力和柔韧性。测试结果如表1所示。

[0085] 所述A组分中各组成按质量份数计为:水40-95份,氟锆酸盐和/或氟锆酸0.01-20份,酸0-10份,金属促进剂0-1份,稀土化合物0-0.5份;

[0086] 所述B组分中各组成按质量份数计为:水4-40份,环氧基POSS 0.01-5份,硅烷0.01-20份,有机稳定剂0-5份、酸0.1-5份

[0087] 实施例7

[0088] 一种环氧基POSS改性的金属表面前处理剂,其组成按质量份数计包括:70.2份水、0.3份氟锆酸、0.5份氟锆酸钾、2份八(2,3-环氧丙氧)T8-POSS、10份3-氨丙基三乙氧基硅烷、5份3-氨丙基甲基二乙氧基硅烷、5份N-氨乙基-3-氨丙基甲基二乙氧基硅烷、3份36%盐酸、2份柠檬酸、0.5份硫酸锰、0.5份硫酸铜、1份正丁醇。

[0089] 上述环氧基POSS改性的金属表面前处理剂的制备方法,主要包括如下步骤:

[0090] 1) 按质量分数计,在40份水中,在搅拌情况下加入0.3份氟锆酸和0.5份氟锆酸钠,搅拌均匀后依次加入2份36%盐酸、2份柠檬酸和0.5份硫酸锰、0.5份硫酸铜,搅拌均匀得到A组分;

[0091] 2) 在30.2份水中,在搅拌情况下加入1份36%盐酸、1份正丁醇和10份3-氨丙基三乙氧基硅烷、5份3-氨丙基甲基二乙氧基硅烷、5份N-氨乙基-3-氨丙基甲基二乙氧基硅烷,搅拌溶解后,再加入2份八(2,3-环氧丙氧丙基)T8-POSS,搅拌均匀后作为B组分;

[0092] 3) 将B组分加入到A组分中,搅拌均匀即得到环氧基POSS改性的金属表面前处理

剂。

[0093] 应用方法:将上述环氧基POSS改性的金属表面前处理剂与纯水1:575开稀,开稀后表观固含量为0.05%,用pH计测定开稀后溶液的pH值,用氢氧化钠调节溶液pH,使溶液pH保持在4.0,采用浸泡法,将脱脂后的冷轧板浸泡5分钟后,用纯水冲洗两遍,再采用立邦10421电泳漆电泳,电泳后用纯水冲洗后,热风吹干。

[0094] 按照实施例1的方法测定硅烷膜和电泳膜的耐中性盐雾腐蚀性能、附着力和柔韧性。测试结果如表1所示。

[0095] 实施例8

[0096] 一种环氧基POSS改性的金属表面前处理剂,其组成按质量份数计包括:99份水、0.37份氟锆酸、0.4份八(2,3-环氧丙氧)T8-POSS、0.01份N-氨乙基-3-氨丙基三甲氧基硅烷、0.01份氯化镧、0.01份丙三醇、0.09份酒石酸和0.01份60%硝酸。

[0097] 上述环氧基POSS改性的金属表面前处理剂的制备方法,主要包括如下步骤:

[0098] 1)按质量分数计,在95份水中,在搅拌情况下加入0.37份氟锆酸、0.09份酒石酸和0.01份氯化镧,搅拌均匀得到A组分;

[0099] 2)在4份水中,在搅拌情况下加入0.01份丙三醇、0.01份60%硝酸和0.01份N-氨乙基-3-氨丙基三甲氧基硅烷,搅拌溶解后,再加入0.4份八(2,3-环氧丙氧)T8-POSS,搅拌均匀后作为B组分;

[0100] 3)将B组分加入到A组分中,搅拌均匀即得到环氧基POSS改性的金属表面前处理剂。

[0101] 应用方法:将上述环氧基POSS改性的金属表面前处理剂与纯水1:49开稀,开稀后表观固含量为0.018%,用pH计测定开稀后溶液的pH值,用硝酸调节溶液pH,使溶液pH保持在4.0,采用喷淋法,将脱脂后的冷轧板喷淋3分钟后,用纯水冲洗两遍,再采用立邦10421电泳漆电泳,电泳后用纯水冲洗后,热风吹干。

[0102] 按照实施例1的方法测定硅烷膜和电泳膜的耐中性盐雾腐蚀性能、附着力和柔韧性。测试结果如表1所示。

[0103] 对比例1

[0104] 一种金属表面前处理剂,其组成按质量份数计包括:93份水、4份氟锆酸、1份环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、2份柠檬酸。

[0105] 上述金属表面前处理剂的制备方法,主要包括如下步骤:按质量分数计,在75份水中,在搅拌情况下加入4份氟锆酸,搅拌均匀后加入2份柠檬酸,搅拌均匀得到A组分;在18份水中,在搅拌情况下加入1份环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷,搅拌均匀后作为B组分;将B组分加入到A组分中,搅拌均匀即得到金属表面前处理剂。

[0106] 应用方法:将上述金属表面前处理剂与纯水1:99开稀,开稀后表观固含量为0.05%,用pH计测定开稀后溶液的pH值,用氢氧化钠溶液pH,使溶液pH保持在3.8,采用喷淋法,将脱脂后的冷轧板喷淋5分钟后,用纯水冲洗两遍,再采用立邦10421电泳漆电泳,电泳后用纯水冲洗后,热风吹干。

[0107] 按照实施例1的方法测定硅烷膜和电泳膜的耐中性盐雾腐蚀性能、附着力和柔韧性。测试结果如表1所示。

[0108] 对比例2

[0109] 一种金属表面前处理剂,其组成按质量份数计包括:95份水、3份氟锆酸、1份3-氨丙基三甲氧基硅烷、1份60%浓硝酸。

[0110] 上述金属表面前处理剂的制备方法,主要包括如下步骤:按质量分数计,在75份水中,在搅拌情况下加入3份氟锆酸,搅拌均匀后加入1份硝酸,搅拌均匀得到A组分;在20份水中,在搅拌情况下加入1份3-氨丙基三甲氧基硅烷,搅拌均匀后作为B组分;将B组分加入到A组分中,搅拌均匀即得到金属表面前处理剂。

[0111] 应用方法:将上述金属表面前处理剂与纯水1:99开稀,开稀后表观固含量为0.05%,用pH计测定开稀后溶液的pH值,用氢氧化钠溶液pH,使溶液pH保持在3.8,采用喷淋法,将脱脂后的冷轧板喷淋5分钟后,用纯水冲洗两遍,再采用立邦10421电泳漆电泳,电泳后用纯水冲洗后,热风吹干。

[0112] 按照实施例1的方法测定硅烷膜和电泳膜的耐中性盐雾腐蚀性能、附着力和柔韧性。测试结果如表1所示。

[0113]

	实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	对比例1	对比例2	
硅烷膜	附着力	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	柔韧性/mm	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	耐冲击(50kg·cm)	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合格	不合格	
	25℃, 85%湿度出现锈斑时间	>24 h	>24 h	>24 h	>24 h	>24 h	>24 h	>24 h	>24 h	>24 h	1 min	3 min
	中性盐雾/h	0.2	0.3	0.2	0.3	0.45	0.7	0.4	0.3	0	0	
电泳漆膜	附着力	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	柔韧性/mm	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	耐冲击(50kg·cm)	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合格	不合格	
	中性盐雾/h	1440	1680	1476	1296	1416	1488	1176	1224	200	300	

[0114] 从表1可以看出,各实施例中环氧基POSS改性的金属表面前处理剂在冷轧板表面形成的硅烷膜具有很好的附着力、柔韧性和耐冲击性能,具有非常好的常温大气环境中的抗腐蚀能力,而对比例中没有添加POSS化合物,所得的冷轧板硅烷膜在常温大气环境中迅速生锈;通过电泳在冷轧板硅烷膜表面上漆膜后,实施例1-8中漆膜均具有非常好的附着力、柔韧性、耐冲击性能和优异的耐中性盐雾性能,综合性能均超过合资汽车厂家对车身漆的要求,而对比例中电泳漆膜的耐冲击性能达不到要求,耐腐蚀性能也很差,远达不到合资乘用车企业对车身漆的要求。

[0115] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明创造构思的前提下,还可以做出若干改进和变换,这些都属于本发明的保护范围。