

公告本

申請日期	88.10.29
案號	8818823
類別	C23C 22/84

A4
C4

460618

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中文	用於鋁及其合金之無鉻和磷之有色轉換型塗層
	英文	Visible Chromium- and Phosphorus-free Conversion Coating for Aluminum and Its Alloys
二、發明人	姓名	1. 羅倫斯 R. 卡爾森 (Lawrence R. CARLSON) 2. 派翠克 A. 史卡利拉 (Patrick A. SCALERA) 3. 瑟瑞斯 E. 奈米 (Therese E. NIEMI) 4. 蕭恩 E. 杜蘭 (Shawn E. DOLAN)
	國籍	1.-4. 皆屬美國
三、申請人	住、居所	1. 美國密西根州 48329 華特福威廉斯湖路 6219 號 2. 美國密西根州 48188 卡頓菲爾菲德廣場 435 號 3. 美國密西根州 48197 亞斯蘭帶克雷恩路 6343 號 4. 美國密西根州 48312 史特林高原安地卡路 37934 號
	姓名 (名稱)	亨克爾公司 (HENKEL CORPORATION)
三、申請人	國籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國賓州 19406 高夫米斯 200 新生道 2500 號
三、申請人	代表人姓名	韋恩卡羅雅斯茄克 (Wayne Carl Jacschke)

裝

訂

線

460618

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

美國 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

1998年10月30日 案號 60/106,353 (主張優先權)

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明()

發明背景：

轉換塗複為一種以耐蝕塗層施予鋁和鋁合金(以及若干其他金屬)之方法，通常為已知者。控制轉換厚度之最有效方法是量測單位面積所塗之質量，通常特別稱之為"塗複重量"，但是有些使用不需如此小心控制此項性質，寧願用目視觀察塗層厚度，此因已有足夠程度以達到目的而又比塗複重量之量測快速且較低廉。用於鋁的兩種習用轉換塗層，如鉻酸鹽和磷酸鹽型，均能夠提供厚度的目視指示。然而鉻和磷兩者常為環境所不宜用，因此其使用應盡量減少。不用鉻或磷之轉換塗層組成物與方法是在美國專利5,356,490和5,281,282中所教示，兩者均為授予本案申請人。此等組成物和方法均已成功控制所產生之塗層重量，但是此等組成物實質上形成無色而透明之轉換塗層，不能提供任何適當的塗層厚度之目視指示。

為此，本發明之一項主要目的即在提供一種轉換塗層及組成物與方法，使能產生塗層重量的目視指示，至少可如習用鋁酸鹽轉換塗層所得者同樣可靠，然又得以使鉻和磷之使用減至最少，而最好完全避免。再如其他同時發生及/或改變所得之目的的將於如下之說明中呈現。

除了申請專利範圍各項和各實施例，或其他另有表明者外，在本發明說明書中所用所有數量，其如用於指示物料之量或反應及/或使用條件者，須請瞭解以「約」字所形容者為說明本發明之最寬廣範圍。然而實際較佳

五、發明說明(>)

者通常為在所述數值限量之內。而且，說明全文除另有指明者外，百分比、份、和比率值等均指重量；「聚合物」一詞包括「寡聚物」、「共聚物」、「三共聚物」等等；適用或較佳材料之種類或等級之說明，在於在本發明中說明各混合物任二或多種成分，其在種類或等級上同樣適用或較佳者，成分化學名詞之說明是指說明書中所述加至任何組合時之各個成分，或在組成物中加入新成分之時，一或多種新加成分與原有一或多種成分間依說明書所述之(各)化學反應，以及在混合物各成分一旦混合互生不必排除而未經敘明之化學作用時，於原地所產生者；離子狀材料之說明意指在整體組成物中有足夠的相對離子存在以產生電性中和者；如此所指之任何相對離子較佳為盡可能選自其他成分中明顯成離子狀者；此外此等相對離子可以自由選擇，唯須避免用對本發明有反作用之相對離子；「莫耳」意指「克莫耳」，此語本身和其文法上之意化可以適用於任何已由其中各種原子之形類和數目所界定之化學品，無論其為離子狀、中性、不穩定、假設者、或實際上有充份限度之分子所成中性物質者；「溶液」、「可溶」、「均相」等等，須明瞭不僅包括真正平衡之溶液或均勻相，而包括擴散液，其為物質於機械上未予攪動而至少觀察100小時，較佳1000小時，以目視未見有相之分離傾向者；以及，除非另予敘明或必須的文字說明者外，「鋁」之簡單名詞包括純鋁和至少含有55,65,75,85或95原子百分比鋁原

五、發明說明()

子依序遞增其優越性之鋁合金。

發明概述

並非美國專利 6,356,490 和 5,281,282 所教示者，現已發現可用 茜素染料 加入至處理組成物中，能夠產生在此等先前已知組成物中維持其他性質而又產生一種濃深有色轉換塗層，取代其實質上原子無色之轉換塗層。此等有色轉換塗層具有根據美國專利 5,356,490 和 5,281,282 所教示而產生之各種有利之防蝕性質，並且具有另一優點易於目視指示塗層之存在以及其至少之大約厚度。

發明詳細說明

根據本發明之組成物由一前置組成物開始，較佳，或更佳主要構成自水和：

(A.1) 一種第一初始用劑成分，至少有一種溶解之氟酸，含有選自於鈦、鋯、鉛、硼、鋁、矽、鍺和錫之元素；和

(A.2) 一種第二初始用劑成分，一種或多種溶解、擴散、或溶解兼擴散而細分之：(i) 選自於鈦、鋯、鉛、硼、鋁、矽、鍺和錫之元素，和 (ii) 所有、鈦、鋯、鉛、硼、鋁、矽、鍺和錫等之所有氧化物、氫氧化物、和碳酸鹽。

此等必需之成分促成化學上互相作用於一種產生均勻組成之狀況中，本身雖對金屬處理有用，但因尚未含有染料而不是本發明正式的組成物。如果用劑成分 (A.2) 為擴散液而非溶液，通常即為較佳，因為可見光的散射，在

五、發明說明(4)

1 厘米之厚度中，前置組成物一般並非光透明，而在所希望化學作用之完成時則由組成物之澄清而有所指示。如果上述用劑成份(A.1)和(A.2)兩者以足夠高的濃度在前置水性組成物中出現，其間之適當化學作用可以發生於正常室溫(即20-25℃)，其實際反應時間在24小時以內，尤其是成分(A.2)被溶解或分散成為十分微細之分離形狀者。機械攪拌對加速所需化學作用可以有利，所以最好加以利用。加熱，甚至達於比較低之溫度如30℃，常常有利於加速所需的化學作用，且亦屬較佳者。(相信所需化學作用就是最可能產生所需的初始用劑成分(A.2)各元素或其化合物等之氧氟鎳化合物者(但本發明不受此理論限制)。混合的組成物中(A.1)和(A.2)成分間所希望的化學作用消除或至少明顯減少擴散相的沈積傾向，否則水與如上所述之成分(A.1)和(A.2)之初始混合物，在經長期貯存將可能有沈積傾向。

在上述由初始用劑成分(A.1)和(A.2)間的反產生成物之外，根據本發明組成物之另一必需成分為茜素染料。茜素本身是1,2-二羥基蒽醌，而且茜素染料分子含有蒽醌核心和至少在蒽醌之1和2之位置上有若干取代基。蒽醌中其他個別氫原子中任何一或多個也可以被羥基、胺基、硝基或磺基等所置換，而此等羥基或胺基本身之一或多個氫原子可以被其他有機基所取代，較佳為芳香基，或由酯/鹽胺鍵結至一有機或無機酸上，或以醚氧或胺基氮鍵結至另一有機基上，而取代之磺基之氫原

五、發明說明(5)

子 / 陽離子可以被金屬原子 / 陽離子取代。此外，佔據相鄰適當位置之其他個別氫原子中之任二可以被稠合於

核上之另一芳環中之碳-碳鍵所取代。實用之茜素染料之許多分子式見於 Kirk Othmer之 Encyclopedia of Chemical Technology(化工百科), 第三版, 第 8 冊, 270-274 頁 (1979), 其中之任何一種可以適合本發明之所需。較佳之染料群包括: Xanthylum, 9-(2-羥苯基)-3,6-雙(二乙基胺基)-, 氯化 (CAS 登記號 81-88-9); Benzene-methaneaminium, N-乙基-N-[4-[[4-[乙基(3-硫代苯基)甲基]胺基]苯基](2-硫代苯基)]亞甲基]-2,5-環己二烯-1-炔]-3-硫代, 內鹽, 二銻鹽 (CAS 登記號 2650-18-2); Xanthylum, 3,6-雙(二乙基胺基)-9-(2,4-二硫代苯基)-, 內鹽, 鈉鹽 (CAS 登記號 3520-42-1); 螺[異苯並炔喃-1(3H), 9'-[9H]咕噸]-3-酮, 3',6'-雙(二乙基胺基)-(CAS 登記號 509-32-2); Xanthylum, 9-(2-羥苯基)-3,6-雙(二乙基胺基)-; 和 Xanthylum, 9-[4-(氮磺鹽基)-2-硫代苯基]-3,6-雙(二乙基胺基)-, 內鹽。此中, 首兩種為更佳而第一種為最佳。

從上述化學作用所得組成物和所含茜素染料之外, 常常可以含有其他之適合成分。在此等適合成分當中最佳為水溶性或可在水中擴散之聚合物, 最好選自一組, 包括: (1) 一或多種 X-(N-R'-N-R-胺基甲基)-4-羥基-苯乙烯, 其 X(取代位置號碼)=2,3,5 或 6, R' 代表含自至 4 個碳原子之烷基, 較好為甲基, 且 R 代表合於通式 H(CH₂O

五、發明說明(6)

H) $n\text{CH}_2$ -之取代基，其中 n 為1至7之整數，較佳為3至5(此等聚合物為上式適所述及者，但實際上一般是將取代之胺基甲基接枝於簡單的4-羥苯乙炔聚合物若干或所有之苯環上，如美國於1991年11月26日授予Lindert等人之專利5,068,299所教示，其全部揭示，除與在此所說明者不合者外，均列為參考)；(2)環氧樹脂，尤其雙酚A之二縮水甘油醚聚合物，用不可聚合之基為終端而予適當封堵及/或若干環氧基被水解成為羥基者；和(3)丙烯酸和甲基丙烯酸與彼等之鹽所成之聚合物。

在根據本發明之組成物中可以從Ti,Zr,Hf,B,Al,Si,Ge,和Sn等元素之水溶性氧化物、碳酸鹽、和氫氧化物等之組合中選擇另一適當成分。此一成分，恰於前段所述之其他適當成分，以及必需之茜素染料成分，在必需之初始用劑成分(A.1)和(A.2)與水之前置混合物未完成因化學作用而轉化該混合物成為上述穩定均勻混合物之前，最好不予加入。

所得各種組成物適合於處理金屬表面使有優異之耐蝕性，尤其隨後使用含有機膠合劑之保護性塗層塗複者。特別適用於鋁之各種組成物也可以用於鐵和鋼、鍍鋅之鐵和鋼、和鋅與至少含鋅原子50百分比之合金。處理程序包括用組合物之液膜塗於金屬，然後使在金屬表面原位上之液膜乾燥；或簡單使金屬與組成物接觸足夠的時間而產生表面耐蝕性之改良，隨後水洗再序乾燥。此種接觸可用噴霧或浸入等業者習知之方法。若用後一方法，

五、發明說明(7)

其適當而又有利者，是最小以金屬表面接觸於含有一或多種 $X-(N-R^1-N-R^2-$ 胺基甲基)-4-羥-苯乙烯聚合物和共聚物之水性組成物，其中之 X 、 R^1 和 R^2 與前已說明之意義相同，在此之前，先以 (i) 使金屬與含上述 (A.1) 與 (A.2) 初始用劑成分間之反應生成物之組成物接觸，(ii) 將金屬自與含上述 (A.1) 和 (A.2) 成分之組合物之接觸中取出，和 (iii) 用水沖洗，然後乾燥。

必需之初始用劑成分 (A.1) 較好選自一組，包括 H_2TiF_6 、 H_2ZrF_6 、 H_2HfF_6 、 H_2SiF_6 和 HBF_4 ；以 H_2TiF_6 、 H_2ZrF_6 、 H_2SiF_6 為更好，而 H_2TiF_6 為最好。

在與初始用劑成分 (A.2) 作用時，氟酸成分之最低濃度較佳為每公升反應混合物中含 0.01、0.05、0.10、0.15、0.20、0.25 和 0.30 莫耳之氟酸依序增加其優越性，此濃度單位可以用於下文供任何液體混合物中之其他成分，以 M 代表，且獨立而論，較好為不高於 7.0、6.0、5.0、4.0、3.5、3.0、2.5、2.0、1.8、1.6、1.4 或 1.2 M ，依序增加其優越性。

金屬及 / 或準金屬元素及 / 或其氧化物、氫氧化物、及 / 或碳酸鹽等之初始用劑成分 (A.2)，較佳為選自包括矽、鋯、及 / 或鋁之氧化物、氫氧化物、及 / 或碳酸鹽等之組合，以及包括矽石者為更佳。此成分是以任何充份細分至易在水中擴散之形式而與成分 (A.1) 反應形成上述本發明組成物內除染料外之必需成分。此成分之任何構成為了使在水中之溶解度低，較佳使其構造為非晶質

五、發明說明(8)

而不是結晶，這是因為結晶構造須有大為加長之加熱時間及/或較高的加熱溫度以產生不再易沈積和成為光透明之組成物。溶液及/或溶膠之如矽酸溶膠者均可使用，但是最好是實質上無該金屬離子；將另予說明於后。然而，最好用熱解法製成的矽石擴散液。

必需之初始用劑成分(A.2)之當量在此說明書之目的中被定義為含有包括從Ti、Zr、Hf、B、Al、Si、Ge和Sn等所選出各元素原子共計達Avogadro數(即 6.02×10^{23})之材料之數量。在一水性組成物中兩種初始用劑成份，氟酸初始用劑成分(A.1)之莫耳數對初始用劑成分(A.2)總當量之比率，在化學作用產生根據本發明所必需之組成物成分時，較佳至少為1.0:1.0, 1.3:1.0, 1.6:1.0或1.9:1.0, 依序增大其優越性，而且獨立而論，較佳為不大於50:1.0, 35:1.0, 20:1.0, 15:1.0, 10:1.0, 或5.0:1.0依序遞增其優越性。如有需要，此成分之構造可在表面上用矽烷偶合劑或類似者使表面成為親油性。

根據本發明所需者，以初始用劑成分(A.1)和(A.2)間之化學作用裝備生成物之較佳方法，是用一種水比液體組成物，含有水和上述之初始用劑成分(A.1)和(A.2)，此組成物使可見光散射，在1厘米厚度中於光學上不透明；及/或維持在其凝結點與20°C之間的溫度100小時，無目視可見之固相沈積；若維持在至少為21°C之溫度，用機械適當攪拌，對以充份時間所產生之組成物，(i)在貯存100或更佳為1000小時之期間，無任何目視可見之

五、發明說明(9)

沈積現象，和(ii)在1厘米厚度中為光學上透明。較佳者，初始用劑成分(A.1)和(A.2)維持在自25至100°C之範圍內，或更佳者，在30至80°C之範圍內，而維持在所述溫度範圍內之時間是在3至480分，更佳為5至90分，或再更好者自10至30分鐘之範圍內。在這些範圍中以較短時間和較低的溫度，在初始用劑成分(A.2)只選自被溶解之物及/或被擴散之非晶物而未在表面作任何處理以減少其親水性之時，通常適合於所需化學作用之完成；而在這些範圍內比較長的時間和/或較高的溫度，比較合於含有被擴散的固態結晶及/或表面經過處理以減少其親水性之初始劑成分(A.2)所需要。具有加壓於反應混合物之適當設備，甚至以高於100°C之溫度，可以用於特別艱難的例子。

獨立而論，在開始保持至少為21°C之溫度範圍如上述之前，上述合併用劑成分(A.1)和(A.2)之水性液態組成物之pH值，較好保持在0至4之範圍內，更好在0.0至2.0範圍內，或再更佳在0.0至1.0之範圍內。此pH值最好以利用成分(A.1)和(A.2)本身之適當用量予以達成，不宜引入其他之酸或鹼等物質。

在上述初始用劑成分(A.1)和(A.2)間所需之化學作用完成之後，必需之染料成分(B)和視需要所用如上述之一或兩種選擇性成分，可以於任何次序與成分(A.1)和(A.2)間化學作用生成物和水混合而於其中發生作用。如果水和(A.1)與(A.2)之作用生成物之混合物曾被加熱

五、發明說明(10)

至 30°C 以上溫度，在加入任何其他成分之前，較好將溫度降低。在根據本發明之最佳後組成物中，染料成分(B)所成之量，其質量對於準備同一組成物為所用初始用劑成分(A.1)質量之比率，至少為 0.00007:1, 0.00010:10, 0.000020:1.00, 或 0.000030:1.00, 依序增加其優越性，而且如果組成物將以接觸一和一沖洗方法而利用時，更佳者至少為: 0.00040:1.00, 0.00045:1.00, 或 0.00050:1.00, 依序增加其優越性，獨立而為較佳者，主要基於經濟，不大於如: 0.0050:1.00, 0.0035:1.00, 或 0.0015:1.00, 依序增加其優越性，而且除非此組成物將以接觸-和-沖洗之方法而使用，則較佳為不大於 0.0012:1.00, 0.0010:1.00, 0.00080:1.00, 或 0.00060:1.00 依序增加其優越性。如果染料濃度太低，在已完成之轉換塗層中呈現之目視效果將不足以表示為有用，而如果染濃度太高，則目視表徵將不易在厚和薄之轉換塗層之間依所需要予以辨識。

較佳者，在根據本發明如上述之組合物中，含有水溶性聚合物之任意選用成分，更佳者其含量使此任選成分之重量對上述初始用劑成分(A.1)之總量之比率，依序遞升其優先性，至少如: 0.05:1.0, 0.01:1.0, 0.15:1.0, 0.20:1.0, 0.25:1.0, 0.30:1.0, 0.35:1.0 或 0.38:1.0, 而且獨立而較佳者，依序而增加之優先性，為不大於 3.0:1.0, 2.5:1.0, 2.0:1.0, 1.6:1.0, 1.2:1.0, 0.09:1.0, 0.07:1.0, 0.60:1.0, 0.55:1.0, 0.50:1.0, 或 0.45:1.0。

五、發明說明()

用上述方法製備而成之組成物構成本發明之另一具體例。正常較好為根據本發明如上述組成物，實質上應無先前技術為了相似目的之組成中所用之若干成分。特別是，時常在所列使越順序中提高至較佳，為了各種較佳狀況而減至最少之成分獨立列示於后，此等組成物，如在根據本發明之方法中直接與金屬接觸時，其如下所列之各成分：六價鉻；氟化鐵；氟化亞鐵；含鉬或鎢之陰離子；硝酸鹽和其他氧化劑（其他者是以其如硝酸鹽之氧化計算當量量測）；含硫和磷之陰離子而非氧化劑者；鹼金屬和銨陽離子；和每一分子具有二或多個羥基之有機化合物，且分子量小於300者等等，應分別為不多於1.0, 0.35, 0.10, 0.08, 0.04, 0.02, 0.01或0.001%。對於只用最少量鹼金屬和銨陽離施用於根據本發明方法所用之組成物中之優點，是在金屬表面與組成物接觸之後，免予情況而原地乾燥將被處理之金屬表面；若根據本發明之組成物與金屬表面接觸，而金屬表面隨後在被乾燥之前只用水洗，所存在之任何鹼金屬和銨離子常用情況至充份程度而除去，避免在隨後施用含有機膠合劑之保護塗層時，保護之價值實質上被減弱。

本發明再另一具體例是一種用如上述根據本發明之組成物處理金屬之方法。在本發明之一具體例中，較好用如上記之酸性水性組合物施於金屬表面，並於其上原地乾燥。例如，用液膜塗複金屬，可以將表面浸入液體組成物之容器中；將組成物噴於表面上；使表面通過上、

五、發明說明(12)

下輥輪之間，而下輥輪浸於含有液體組成物在之容器中
等等，或將各方法混合使用。過量之液體組成物在乾燥
前可能留存於表面上者，可以在乾燥前用任何方便之方
法除去，其如在重力影響下排除，通過塗複輥輪而刮除
等等。

如果待塗複之表面為一連續平板或成捲而用可精密控
制之塗複技術，其如用印刷輥塗器，濃縮之組成物可以
用每單位面積比較小的體積有效直接施用。另一方面，
如果所用塗複設備不易於低的塗加液體容積水準下作精
準的塗複；使用較稀的酸性水性成分以約有同量之活性
成分施予較厚的液體塗層，將有相等效果。在任一情形
中，在已處理之表面上經現場乾燥之轉換塗層之總質量
，以每平方米受處理基質面積，至少應為10, 20, 40, 75,
100, 150, 200, 250, 300, 325, 340或355毫克(以下用 mg/m^2
表示)，其優越性依序遞增，獨立而論，基於經濟原因，
較佳者，不多於1000, 750, 600, 500, 450, 或 $400\text{mg}/\text{m}^2$ ，
其優越性依序遞增。

乾燥作用可以用任何方便之方法，其中有若干為業者
所已知；例如用熱空氣和紅外線輻射乾燥。獨立而論，
在乾燥之際金屬所達最高溫度較佳為落在自30至200，更
佳在自30至150，再更佳者自30至 75°C 之範圍內。而且獨
立而論塗複後之乾燥常以在0.5至300秒之時間範圍內完
成為佳，更佳者自2至50秒，再更佳者自2至10秒而完成。

根據本發明之另一具體例，待處理之金屬與上述所

五、發明說明(13)

組成物接觸，其溫度至少以15,17,或21℃為佳，依序增加其優越性，而且獨立而論，基於經濟理由，較佳者不應高於90,85,80,75,70,65,60,55,50,或45℃，優越性依序遞增。獨立而言，接觸時間，依其優越性遞增之次序，至少為1.3或5秒，且獨立而為較佳者，依其遞增之優越性次序，不多於18,14,12,10,8或6分鐘，如此處理過之金屬表面隨後在被乾燥之前用水情況於一或多個階段。在此具體例中，用根據本發明之組成物處理後，至少情況一次，較佳用去離子水、蒸餾水、或其他淨化之水。而且在此具體例中，在乾燥之際，金屬之最高溫度較好落在30至200℃範圍內，更佳為自30至150℃，或再更佳為自30至75℃，而且簡言之，乾燥完成於自0.5至300秒之時間範圍內，更佳自2至50秒，再更佳自2至10秒，其為在乾燥前被處理金屬與液體最後接觸已完成之後。

根據本發明之方法，其要點概略敘述如上，通常較好將上述處理所產生之乾燥金屬表面繼續加上催乾性塗層或其他保護性塗層，比根據本發明方法稍早階段所形成之塗層為厚。如此之保護塗層通常選自業者已知之技術而予施用，與本發明結合。於是所塗表面對隨後之腐蝕有優異之耐性，如下列實施例所示。用於本發明之特佳保護塗層包括丙烯酸基和聚酯基之油漆、磁漆、清漆等等。

在根據本發明之方法中，包括在上述金屬表面上的處理層形成後之各個步驟，在排放六價鉻的法律限制和經

五、發明說明(14)

濟上的障礙等環境中運作，通常較好使此等包括令表面與任何組成物接觸之其他步驟，無一在組成物中含有多於1.0, 0.35, 0.1, 0.08, 0.04, 0.02, 0.01, 0.003, 0.001或0.0002%之六價鉻濃度，依序昇高其優越性。適合而較佳之無鉻處理見於美國專利4,963,596。

較佳者，根據本發明之任何待處理金屬表面首先須清除任何污染物，尤其是有機污染物和金屬細粉及/或外來雜質。此項清潔工作可以用業者習知方法，施於待處理金屬基質之特別形式而完成。例如，對鍍鋅鋼之表面，最好用習用之熱鹼清潔劑洗滌，然後用熱水清洗，夾擠，並予乾燥。對於鋁，在與根據本發明前述酸性水性組成物接觸之前，待處理表面最好先與習用之熱鹼清潔劑接觸，然後於熱水中清洗，再後任選與中和之酸接觸而清洗。

本發明之實施可以考慮如下各實施例而進一步瞭解，但各實施例非作限制之用。

第1組 - 現場乾燥程序

組成物實施例1:

56.6份60%的氟鈦酸(H_2TiF_6)水溶液

5.6份非晶煙薰二氧化矽

396.2份去離子水

0.68份茜素(亦稱"C1 Mordant Red11")

325.4份去離子水

216.2份含根據美國專利4,963,596號第11欄第39-52

行之指示所製水溶性聚合物固體(由聚{4-2烯基酚}與N-

五、發明說明(15)

甲基葡萄胺和甲醛之 Mannich 加合物)10%之水溶液。

組成物實施例 2

58.8 份 60% 氟鈦酸水溶液

646.0 份 去離子水

5.9 份 非晶煙薰 二氧化矽

10.5 份 氫氧化鋁

278.8 份 如用於組成物實施例 1 之水溶性聚合物之 10% 溶液

1.6 份 1,2,4,5,6,8-六羥基蒽醌 (CI Mordant Blue 32)。

組成物實施例 3

62.9 份 60% 氟鈦酸水溶液

330.5 份 去離子水

6.2 份 非晶煙薰 二氧化矽

358.9 份 去離子水

241.5 份 如用於組成物實施例 1 之水溶性聚合物之 10% 溶液

1.9 份 CI Mordant Blue 48。

組成物實施例 4

56.4 份 60% 氟鈦酸水溶液

56.4 份 去離子水

2.1 份 Aerosil™ R-972 (Degussa 公司產經表面處理之擴散矽石)

667.0 份 去離子水

五、發明說明 (1b)

218.1 份如用於組成物實施例 1 之水溶性聚合物之 10% 溶液

3.3 份茜素亮藍 (Alizarine Brilliant Blue, Keystone 芝加哥產品, 編號 201-045-65)。

組成物實施例 5

58.8 份 60% 氟鈦酸水溶液

3.7 份非晶煙薰二氧化矽

10.3 份鹼性碳酸鈣

647.7 份去離子水

279.5 份如用於組成物實施例 1 之水溶性聚合物之 10% 溶液

1.1 份茜素亮藍

組成物實施例 6

52.0 份 60% 氟鈦酸水溶液

297.2 份去離子水

3.3 份非晶煙薰二氧化矽

9.1 份鹼性碳酸鈣

273.6 份去離子水

364.8 份如用於組成物實施例 1 之水溶性聚合物之 10% 溶液

1.1 份茜素亮藍

組成物實施例 7

666.0 份去離子水

83.9 份 60% 氟鈦酸水溶液

五、發明說明(17)

5.3 份 Cab-O-Sil™ M5煙薰二氧化矽 (Cabot公司產品)

14.8 份 鹼性碳酸鋅

230.0 份 RDX68654™ (亦稱 RIX95928™), Rhone-Poulenc
 供售之環氧樹脂擴散液, 含 40% 主要為 22 酚 A 之
 二縮水甘油醚之固體聚合物, 其中若干環氧基
 已轉化為烴基而聚合物分子被磷酸基所封堵

1.3 份 茜素亮藍。

組成物實施例 8

656.0 份 去離子水

183.9 份 60% 氟鈦酸水溶液

5.3 份 Cab-O-Sil™ M-5煙薰非晶二氧化矽

14.8 份 鹼性碳酸鋅

240.0 份 Accumer™ 1510, Rohm & Hass 供售產品, 含
 25% 分子量約 60,000 之丙烯酸固體聚合物

3.3 份 茜素亮藍。

組成物實施例 9

636.2 份 去離子水

83.7 份 60% 氟鈦酸水溶液

5.3 份 Cab-O-Sil™ M-5煙薰非晶二氧化矽

14.6 份 鹼性碳酸鋅

37.6 份 如組成物實施例 1 所用 10% 水溶性聚合物溶液

222.6 份 Accumer™ 1510

1.1 份 茜素亮藍。

對於組成物實施例 1-9 各例, 各成份依順序加入至一有

五、發明說明(18)

攪拌器之容器中。(玻璃容器對各組成物敏感而受化學改
，不可使用，甚至在實驗室量級之中；奧氏體不銹鋼
如316型者之容器，和由四氟乙烯或氯三氟乙烯等因聚合
物抗性塑膠充份襯裡而製成之容器等均可令人滿意)。
此等實施例中，除組成物實施例4之外，各例在加入砂
石成分之後而在隨後加入表列各成份之前，混合物被加
熱至自35-43°C之溫度範圍，並維持於此溫度範圍20-30
分鐘。然後冷卻混合物至低於30°C之溫度，並維持攪拌
而不加熱，直至在各次加料之後獲得透明溶液為止。

對於組成物實施例4，所用SiO₂之表面用矽烷改質，且
因其疏水性，含此型砂石之混合物被加熱於70°C 1.5小
時而達透明。其餘步驟與組成物實施例1相同。

利用組成物實施例1-9之一般狀況

3105型之鋁試片，用含28g/L PARCO® Cleaner 305(
Henkel公司之Henkel表面技術部售，Madison Heights,
Michigan, USA;此供應商在下文以縮為HST代表)之水性清
潔劑，在54.4°C噴霧清潔15秒。清潔後，用熱水清洗試
片，在用以上各實施例所述酸性水性組成物髹塗之前，
先予乾燥。施用根據本發明之液體組成物後，在產生大
約49°C尖峰金屬溫度至紅外線烤箱中閃並乾燥。轉換塗
層所加重量(更正式而言為每單位面積之質量)在自18至
65mg/m²範圍內，只量其鈦含量，在各組成物中均已達
成。

經如是處理之樣品隨後加塗，根據供應商之建議，至

五、發明說明(19)

少用如下各商用油漆之一：PPG Duracron™ 1000白色單塗丙烯酸漆，Lilly™ Colonial白色單塗聚酯，Valspar/Desoto™ 白色單塗聚酯，Valspar™ Colonial白色單塗聚酯，和Lilly™ 黑色單塗聚酯，以產生供腐蝕試驗之最後樣品。T型彎屈(T-Bend)試驗，依據American Society for Testing Materials(簡稱ASTM)之方法D4145-83；沖擊試驗，依ASTM方法D2794-84E1；鹽霧試驗，依ASTM方法B-117-90標準；醋酸鹽霧試驗，依D2247-8標準；和耐沸水等試驗，在如此製備之轉換塗層與隨後加塗之基質上顯示此種加塗之基質有高品質之耐腐蝕性。

莫耳組 - 接觸和清洗程序

組成物實施例10是在去離子水中含3.0%之實施例1組成物之溶液。

組成物實施例11是在去離子水中含1.0%之實施例1組成物之溶液。

濃縮物 I用於組成物實施例12和13，具有如下之成分：

- 1892.7 份去離子水
- 83.7 份60%氟鈦酸水溶液
- 5.3 份Cab-O-Sil™ M-15煙薰非晶二氧化矽
- 18.3 份鹼性碳酸鋅
- 1.5 份茜素亮藍。

此等成分用機械攪拌，簡單混合如所示次序，每加入一次後稍停以待溶液變成透明。雖然加入二氧化矽之後局

五、發明說明(20)

部混合物立即變成不透明，須過數分鐘之混合，即使不予任何加熱，可變成清晰。

組成物實施例 12稀釋 200克濃縮物 1，並用足量碳酸鈉使最後 pH 值為 2.92 ± 0.2 而製備，形成 6 公升實施例 12 之組成物。

組成物實施例 13以與組成物實施例 12 相同之方式製備，但其也含 5 克根據美國專利 4,963,596 號第 11 欄第 39-49 行所指示而製成之濃縮聚合物溶液，但其製法不同如下：製備是進行於實質為較大之量級；各成分之比例改變如下：241 份 Propasol™ P, 109 份樹脂 M, 179 份 N-甲苯葡萄胺，73.5 份 37% 甲醛水溶液，和 398 份去離子水，其中 126 份保留至最後加入，此為所示專利未予記述者，其餘用於使 N-甲基葡萄胺成為漿狀則載於專利中；在專利中所載 $60-65^{\circ}\text{C}$ 之溫度也減至 57°C 。

利用組成物實施例 10-13 之一般狀況

型號 5352 或 5182 之鋁試片用含 PARCO® 清潔劑 305 29 克/公升之水性清潔劑在 54.4°C 噴霧清潔 10 秒。清潔後，用熱水清洗試片；然後用組成物實施例 10 或 11 之一噴上 5 秒；然後接續以冷自來水和去離子水清洗，在如上述第 1 組予加塗之前予以乾燥。量得塗層重量自 2.3 至 11.4 mg/m^2 ，只量測鈦，而且腐蝕試驗指出對耐腐蝕有高品質。

濃縮物 II 用於組成物實施例 14，具如下之成分：

896 份去離子水

27.9 份 60% 氟鈦酸水溶液

五、發明說明(21)

1.4 份 Cab-O-Sil™ M-5 煙薰非晶二氧化矽

4.9 份鹼性碳酸鋁

68 份如組成物實施例 1 所用水溶性聚合物之 10% 溶液

0.5 份茜素亮藍。

此等成分被用於製成與如上述組成物實施例 1-9 情形相同之濃縮物。

組成物實施例 14 是濃縮物在去離子水中之一種 3% 溶液。此組成物是用於如下之程序：

1. 用 SPRAY WAND™ 330 清潔濃縮液 (HST 供售) 於水中之 2% 溶液，在 60°C 噴霧 60 秒。

2. 用冷自來水噴霧清洗 30 秒。

3. 用組合物實施例 14 在室溫 (即 18-23°C) 噴霧 15 秒。

4. 用冷自來水噴霧清洗 30 秒。

此程序產生 323 mg/m² 之每單位面積塗層質量。所塗複之各樣品，以及在相同狀況中處理但茜素亮藍染料經處理組成物中減除之比較樣品，兩者用 PPG 黃銅漆油漆，接受腐蝕試驗。組成物 14 和比較組成物之結果十分近似。

組成物和程序實施例 15 根據本發明之組成物含有 0.5

克每公升之 Xanthylum, 9-(2-羧基苯基)-3,6-雙(二乙基胺基)-, 氯化染料之水溶液，和 3% 根據美國專利第 5,281,282 號之實施例 6 所指示而製成之濃縮物，但所用各成份之量改為 28 份 60% 氟鈦酸水溶液，1.4 份非晶煙薰矽石，4.9 份鹼性碳酸鋁，88 份水溶性聚合物溶液，和 898 份去離子水。型號 6061 之鋁試片浸入於 49 至 60°C 之 HST 所產

五、發明說明 (>>)

RIDOLINE[®] 4355清潔劑濃縮液之10%鹼清潔劑水液中，歷經10秒。清潔後用水清洗試片兩次，去氧化，然後再水洗兩次；然後將試片浸於前記根據本發明之組成物中1-6分鐘，連續用冷自來水和去離子水清洗，並予乾燥，其為在若干樣品加塗厚度為20微米之白色含溶劑線圈塗漆之前。未塗之樣品用作所成有色塗層的水溶解度試驗，而上漆之樣品供作透過油漆滲色試驗，結果未見有水溶解性或滲色之情形。

濃縮與程序實施例16此組成物和程序與實施例14相同，但所用染料為Benzenemethanaminium, N-乙基-N-[4-[[4-[乙基[(3-硫代苯基)甲基]胺基]苯基](2-硫代苯基)-亞甲基]-2,5-環己二烯-1-炔基]-3-硫代，內鹽，二胺鹽，代替Xanthylium, 9-(2-羧基苯基)-3,6-雙(二乙基胺基)-，氯化，被油漆或試驗之樣品無透過油漆滲出染料顏色者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

用於鋁及其合金之無鉻和磷之有色轉換型塗層

一種可見之有色而無鉻無磷之轉換塗層，可以由金屬與一種水性液體組成物接觸而形成於其表面，組成物中含有一種茜素染料和一種化學作用的生成物，得自於一種第一初始用劑成分，為一種含有選自於鈦、鋯、鉛、硼、鋁、矽、鍺和錫元素之氟酸；和一種第二初始用劑成分，選自於鈦、鋯、鉛、硼、鋁、矽、鍺和錫，以及所有各該元素之氧化物、氫氧化物和碳酸鹽，作用而成。

英文發明摘要(發明之名稱：Visible Chromium- and Phosphorus-free Conversion Coating for Aluminum and its Alloys)

A visible colored chromium- and phosphorus-free conversion coating can be formed on a metal surface by contacting it with an aqueous liquid composition that comprises an alizarine dye and a product of chemical interaction between a first initial reagent component selected from the group consisting of fluoroacids of the elements titanium, zirconium, hafnium, boron, aluminum, silicon, germanium, and tin; and a second initial reagent component selected from the group consisting of titanium, zirconium, hafnium, boron, aluminum, silicon, germanium, and tin and all of oxides, hydroxides, and carbonates of all of titanium, zirconium, hafnium, boron, aluminum, silicon, germanium, and tin.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種用於在金屬表面以自動之化學反應產生易為可見之轉移塗層之物之水性液體組成物，不需任何外來電動力之負擔，該組成物含有水和：

(A) 一種化學作用生成物，得自如下兩者之間：

(A.1) 一種第一初始用劑成分之用量，全部溶解於水，選自於鈦、鋯、鉛、硼、鋁、矽、鍺和錫之元素的氟酸；和

(A.2) 一種第二初始用劑成分之用量，於水中可被溶解、擴散、或溶解並擴散，選自於鈦、鋯、鉛、硼、鋁、矽、鍺和錫，以及所有鈦、鋯、鉛、硼、鋁、矽、鍺和錫之所有氧化物、氫氧化物、和碳酸鹽；

和

(B) 一種足使組成物產生顏色之成分用量，選自於茜素類染料。

2. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中：

- 一種選自於 H_2SiF_6 、 H_2TiF_6 和 H_2ZrF_6 之氟酸，被反應以製造成分(A)，其用量相當於至少為0.05M之總濃度；

- 一種第二初始用劑，選自於矽、鋯和鋁之氧化物，氫氧化物和碳酸鹽，其用量相當於該第二初始用劑之莫耳數供使氟酸莫耳數對被反應生成成分(A)之第二初始用劑莫耳數之比率，在1.0:1.0至50:10之範圍內；和

六、申請專利範圍

- 菌素染料成分之用量相當於一項質量，其對該氟酸用量質量之比率為0.0007:1.00至0.020:1.00。
3. 如申請專利範圍第2項之組成物，其中：
- 一種選自於 H_2SiF_6 、 H_2TiF_6 和 H_2ZrF_6 之氟酸，被反應以製造成分(A)，其用量相當於至少為0.15M之總濃度；
- 一種第二初始用劑，選自於矽、鋯和鋁之氧化物、氫氧化物，和碳酸鹽，其用量相當於該第二初始用劑之莫耳數供使氟酸莫耳數對被反應生成成分(A)之第二初始用劑莫耳數之比率，在1.3:1.00至20:11.00；
- 和
- 菌素染料成分之用量相當於一項質量，其對該氟酸用量之質量之比率為0.00040:1.00至0.020:1.00。
4. 如申請專利範圍第3項之組成物，另外含有一或多種 $X-(N-R^1-N-R^2-$ 胺基甲基)-4-羥-苯乙烯之水溶性聚合物，其間X(取代位置編號)=2,3,5或6， R^1 代表含有自1至4個碳原子之烷基，且 R^2 代表符合通式 $H(CHOH)_n-CH_2-$ 之取代基，其n為自3至5之一整數。
5. 如申請專利範圍第4項之組成物，其中：
- 一種選自於 H_2SiF_6 、 H_2TiF_6 和 H_2ZrF_6 之氟酸，被反應以製造成分(A)，其用量相當於至少含1.2M之總濃度；
- 一種第二初始用劑，選自於矽、鋯、和鋁之氧化物、氫氧化物和碳酸鹽，其用量相當於該第二初始用劑之莫耳數供使氟酸莫耳數對被反應生成成分(A)之第二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

初始用劑莫耳數之比率，在1.6:1.00至5.0:1.00；和
- 茜素染料成分之用量相當於一項質量，其對該氟酸
用量之質量之比率至少0.0007:1.00。

6. 如申請專利範圍第5項之組成物，其中：

- H_2TiF_6 和 H_2ZrF_6 ，被反應以製造成分(A)，其用量相當於至少為0.15M之總濃度；和
- 矽石之用量相當於矽石之莫耳數供使氟酸莫耳數對被反應生成成分(A)之矽石之莫耳數之比率在1.6:1.00至5.0:1.00之範圍內。

7. 如申請專利範圍第2項之組成物，另外含有水溶性聚合物，選自一種合，包含：(1)一或多種X-(N'-R¹-N-R²-胺基甲基)-4-羥基-苯乙烯之聚合物，其X(取代位置編碼)=2,3,5或6，R¹代表含有自1至4個碳原子之烷基，且R²代表符合通式H(CHOH)_n-CH₂-之取代基，其n為自1至7之一個整數；(2)環氧樹脂，其為雙酚A之二縮水甘油酯醚，選優於各終端用不能聚合之基封堵，有若干環氧基被水解成為羥基，或為兩者；和(3)丙烯酸和甲基丙烯酸與兩者之鹽之各種聚合物。

8. 如申請專利範圍第1項之組成物，另含有水溶性聚合物，選自一組合，包含：(1)一或多種如X-(N-R¹-N-R²-胺基甲基)-4-羥基-苯乙烯之聚合物，其X(取代位置編號)=2,3,5或6，R¹代表含有自1至4個碳原子之烷基，且R²代表符合通式H(CHOH)_nCH₂-之取代基，其n為自1至7；(2)環氧樹脂；和(3)丙烯酸和甲基丙烯酸與兩

六、申請專利範圍

者之鹽之各種聚合物。

9. 一種在金屬表面上形成有色轉換塗層之方法，該方法包括使該金屬表面與根據申請專利範圍第1至8項中任一項之組成物接觸。
10. 如申請專利範圍第9項之方法，其中所形成之轉換塗層之總質量相當於在金屬表面塗有每平方米自100至500毫克之塗層。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線