

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>



# [12] 发明专利说明书

C23C 22 / 18

C23C 22 / 17

C23C 22 / 12

[21] ZL 专利号 94193230.3

[45]授权公告日 1998年12月2日

[11] 授权公告号 CN 1041001C

[22]申请日 94.8.29 [24]颁证日 98.10.24

[21]申请号 94193230.3

### [30]优先权

[32]93.9.6 [33]DE[31]P4330104.5

[32]93.12.2 [33]DE[31]P4341041.3

[73]专利权人 汉克尔股份两合公司

地址 联邦德国杜塞尔多夫

[72]发明人 沃尔夫-阿基姆·罗兰

卡尔-海因茨·戈特瓦尔德

卡尔·D·布兰兹

简-威利姆·布劳沃 伯恩德·迈耶

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 范明娥

### [56]参考文献

EP, A, 0060716 1982. 9.22 C23C22 / 17

EP, A, 0228151 1987. 7. 8 C23C22 / 18

EP, A, 0315, 059 1989. 5.10 C23C22 / 18

EP, A, 0459541 1991.12. 4 C23C22 / 18

US, A, 5232523 1993. 8. 3 C23C22 / 12

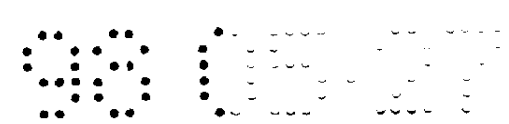
审查员 00 00

权利要求书 3 页 说明书 20 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 无镍的磷酸盐化处理金属表面的方法

### [57]摘要

本发明涉及使用含羟胺和/或硝基苯磺酸盐的磷酸盐化溶液对钢、镀锌钢和铝的表面进行磷酸盐化处理的方法, 这些溶液大体上没有镍、亚硝酸盐、硝酸盐、以及没有铜和卤素含氧阴离子。



# 权 利 要 求 书

---

1、一种用含有锌离子、锰离子、磷酸根、以及作为促进剂的羟胺或羟胺化合物和/或间-硝基苯磺酸或其水溶性盐的酸性磷酸盐化水溶液磷酸盐化处理金属表面的方法，其特征在于，使金属表面与一种磷酸盐化溶液相接触，该溶液中不含有镍、钴、铜、亚硝酸盐及含氧卤素阴离子，它含有

0.3-2 克/升的 锌(II)

0.3-4 克/升的 Mn(II)

5-40 克/升的 磷酸根

0.1-5 克/升的 游离态羟胺或络合羟胺和/或

0.02-2 克/升的 间-硝基苯磺酸盐，以及

至多0.5克/升的硝酸盐

其中锰含量至少是锌含量的50%。

2、根据权利要求1的方法，其特征在于，该磷酸盐化溶液含有少于0.1克/升的硝酸盐。

3、根据权利要求1的方法，其特征在于，该磷酸盐化溶液还含有游离态和/或络合态的氟化物，其总氟化物量是在2.5克/升以下，其中的游离氟化物含量最高达800毫克/升。

4、根据权利要求1的方法，其特征在于，磷酸盐化溶液中的磷酸根对于锌离子的重量比是3.7-30:1。

5、根据权利要求1的方法，其特征在于，磷酸盐化溶液中的Mn(II)含量是0.3-2克/升。



6、根据权利要求1的方法，其特征在于，磷酸盐化溶液中的间-硝基苯磺酸盐是以游离酸形式或水溶性盐形式存在，间-硝基苯磺酸的浓度为0.4-1克/升。

7、根据权利要求1的方法，其特征在于，其总酸量是15-25点值，而游离酸量在另部件的磷酸盐化处理过程中是0.3-1.5点值，而在卷材的磷酸盐化处理过程中是0.3-2.5点值。

8、根据权利要求1的方法，其特征在于，磷酸盐化溶液含有的羟胺是以游离或络合态，或以其盐形式存在。

9、根据权利要求8的方法，其特征在于，磷酸盐化溶液中以游离态、络合态或以盐的形式存在的羟胺含量以羟胺计为0.4-2克/升。

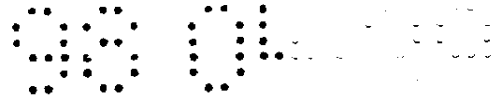
10、根据权利要求8或9的方法，其特征在于，磷酸盐化溶液中的锌和锰总量对羟胺浓度之比(以g/l计)是1.0-6.0:1。

11、根据权利要求8或9的方法，其特征在于，磷酸盐化溶液中还含有20-800毫克/升钨，它以水溶性钨酸盐，硅钨酸盐和/或硼钨酸盐形式存在的，以其酸，和/或其铵盐、碱金属盐和/或碱土金属盐的形式加入。

12、根据权利要求1-11中之一的方法，其特征在于，磷酸盐化溶液含有或羟胺，或间-硝基苯磺酸盐。

13、根据权利要求1的方法，它用于对钢制表面，镀锌钢或镀合金钢表面，铝制表面，以及渗铝钢或渗铝合金钢表面的处理。

14、根据权利要求13的方法，其特征在于，通过喷涂，浸渍或喷涂/浸渍而用磷酸盐化溶液接触金属表面，其处理时间是5秒~8分钟。



15、根据权利要求14的方法，其特征在于，磷酸盐化溶液的温度是30-70°C。

16、根据权利要求15的方法，它是在涂漆前进行金属表面的处理。

## 无镍的磷酸盐化处理金属表面的方法

本发明涉及用酸性磷酸盐化水溶液对金属表面进行磷酸盐化处理的方法。该溶液中含有锌离子、锰离子和磷酸根以及游离状或络合态的羟胺，和/或间-硝基苯磺酸或其水溶性的盐。此外，还涉及该方法在制备用于其后的涂漆，尤其是电解浸渍涂漆的金属表面的预处理。本发明方法可用于处理钢制金属表面；镀锌钢或镀锌合金钢金属表面；铝制金属表面；渗铝钢或渗铝合金钢金属表面。尤其是适用于处理单面或双面镀锌的钢制表面，特别是电镀锌钢的金属表面。

对金属表面进行磷酸盐化处理的目的在于，能够在金属表面上形成坚固共生的金属磷酸盐涂层。该涂层可改进防腐性。并与漆和其他有机涂料相结合，而明显提高漆的粘附效果，而且防止因受腐蚀影响而导致的迁移。这种磷酸盐化处理方法是早已是人所周知。低锌磷酸盐化处理特别适用于涂漆前的预处理过程，其中在低锌磷酸盐化所用的磷酸盐化溶液中的锌离子含量比较少，例如0.5-2克/升。在该低锌磷酸盐化处理槽中的主要参数，是磷酸根与锌离子的重量比通常是在大于8和小于30的范围内。

已经证实，通过在含锌磷酸盐化处理槽中共同使用其他的多价阳离子时，就能得到具有明显改善的防腐性和漆粘附性的磷酸盐化涂层。例如，在上述低锌磷酸盐化处理方法中加入0.5-1.5克/升

的锰离子和例如加入0.3-2.0克/升的镍离子，以作为所谓的三阳离子磷酸盐化处理方法已广泛用于涂漆前的金属表面予处理过程。尤其特别适用于汽车车身的阳极电涂工艺。

可是在上述三阳离子方法所用的磷酸盐化溶液中含有高含量的镍离子，而且在所形成的磷酸盐化涂层中的高含量镍和镍化合物会带来一些缺点。因为众所周知，镍和镍化合物从环境保护和工作场所的卫生保健要求的观点而言，都属于危险的对象。因此，近来出现愈来愈多的文章描述有关低锌的磷酸盐化处理方法。这些方法不用镍而可以得到与含镍的磷酸盐化处理方法所得的磷酸盐化涂层在质量上可比较的磷酸盐化涂层。此外，由于可能形成含有亚硝酸(Ni-froser)气体，人们对于使用作为促进剂的亚硝酸盐和硝酸盐也表示日益增多的顾虑。此外，已发现，当磷酸盐化处理槽中含有较高量的硝酸盐(>0.5克/升)时，则用无镍的磷酸盐化处理槽对镀锌钢进行磷酸盐化处理就会导致其防腐性和漆粘附性显得不够充分的结果。

例如德国专利申请DE-A-39 20296描述了一种无镍磷酸盐化处理方法，该方法中除了锌和锰离子外还使用了镁离子。此外，除了含有0.2-10克/升硝酸离子外作为起促进剂作用的氧化剂，该磷酸盐化处理槽还含有选自亚硝酸盐、氯酸盐或有机氧化剂中的其它氧化剂。

欧洲专利申请EP-A-60716描述了几种低锌磷酸盐化处理槽，该槽中含有锌和锰的离子作为主要阳离子，而且还可以含有镍作为优选组分。其中所必要的促进剂选自亚硝酸盐，间-硝基苯磺酸盐或过氧化氢，在其附属的权利要求中提出使用1-10克/升的硝酸盐，

而在其所有的实施例中含有4克/升的硝酸盐。

欧洲专利申请EP-A-228 151也描述了含有锌和锰作为主要阳离子的几种磷酸盐化处理溶液槽。其中磷酸盐化处理的促进剂选自亚硝酸盐、硝酸盐、过氧化氢、间-硝基苯磺酸盐、间-硝基苯甲酸盐或对-硝基苯酚。其附属权利要求中说明的硝酸盐含量为5—约15克/升以及任选的镍含量为0.4—4克/升。而在所有的实施例中不仅含有镍而且含有硝酸盐。与欧洲专利申请EP-A-544 650相类似，该专利申请是着重于对无氯酸盐的磷酸盐化处理方法的研究与应用。

在WO 86/04931中描述了一种不含硝酸盐的磷酸盐化处理方法。在该方法中所用的促进剂是由0.5—1克/升溴酸盐和0.2—0.5克/升间-硝基苯磺酸盐所组成的组合物。其作为主要的多价阳离子仅仅是锌，作为其他任选的阳离子是镍、锰或钴。该磷酸盐化处理溶液中除了含有锌外，最好还含有至少两个上述的任选金属。欧洲专利申请EP-A-36689描述了使用含有0.03—0.2%（重量）硝基苯磺酸盐和0.1—0.5%（重量）氯酸盐相组合的磷酸盐化处理溶液槽，其中的锰含量是锌含量的5—33%（重量）。

WO 90/12901专利公开了可以在钢、锌和/或其合金上形成含镍和锰的磷酸锌涂层的不含氯酸盐的亚硝酸盐的磷酸盐化处理方法。其中用含有如下成分的水溶液实施喷涂、喷浸和/或浸渍涂层。

0.3—1.5 克/升 锌(II)

0.1—2.0 克/升 锰(II)

0.01—0.8 克/升 铁(II)

0.3—2.0 克/升 镍(II)

10.0—20.0 克/升 磷酸阴离子

2.0-10.0 克/升 硝酸阴离子

0.1-2.0 克/升 有机氧化剂 (例如间-硝苯磺酸盐)

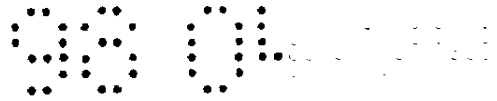
在上述水溶液中含有0.5-1.8点值的游离酸和15-35点值的总酸含量。并且还有为调节游离酸含量所需要的Na<sup>+</sup>量。

德国专利申请DE-A-4013483描述了磷酸盐化处理办法。该方法能够如同前述的三阳离子磷酸盐化处理办法一样，达到同样好的防腐性能的结果。这些方法没有镍，而代之则使用0.001-0.03克/升低含量的铜。为了使在钢表面的酸洗过程中形成的二价铁氧化成三价铁，使用了具有同等效果的氧和/或其他的氧化剂。这种氧化剂可以是亚硝酸盐、氯酸盐、溴酸盐、过氧化物以及有机硝基化合物，例如硝基苯磺酸盐，德国专利申请P 42 10513.7改进了上述方法，即添加了0.5-5 g/l的羟胺量的羟胺、它的盐类或其络合物用以改变所形成的磷酸盐晶体的形态。

由许多刊物已知有关使用羟胺和/或其化合物以影响磷酸盐晶体的形态。欧洲专利申请EP-A-315059提及在磷酸盐化处理槽中使用羟胺的显著的功效，指出当磷酸盐化处理槽中的锌含量超过低锌磷酸盐化处理办法中通常的浓度范围时，在钢制表面上形成的磷酸盐晶体呈人们所希望的柱状或结节状形式。这样有可能使磷酸盐化处理槽中的锌浓度提高到2克/升为止，而且使磷酸盐对锌的重量比例降低到3.7为止。虽然对于磷酸盐化处理槽中的阳离子组合的优越性没有进行详细讨论，可是在其专利实施例中的全部情况下都使用了镍。同样地，虽然说明书中指出不宜使用过大量的硝酸盐但在专利实施例中也使用了硝酸盐和硝酸。

欧洲专利申请EP-A-321059描述了锌-磷酸盐化处理槽，除





了0.1-2.0克/升锌和促进剂以外，还包括含有0.01-2.20克/升以可溶性的钨化合物存在的钨，例如钨酸的碱金属盐或钨酸铵、或者硅钨酸盐、碱土金属的硅钨酸盐或者硼钨酸或硅钨酸。所选用的促进剂可以是亚硝酸盐、间-硝基苯磺酸盐或过氧化氢。此外，还包括作为任选成分的0.1-4克/升的镍，以及0.1-15克/升的硝酸盐。

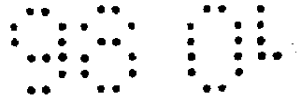
德国专利DE-C-2739006描述了一种用于锌或锌合金表面处理的磷酸盐化方法，它不含硝酸盐和铵离子。除了含有0.1-5克/升的锌作为主要成分外，还需要相当于每份锌重量的1-10份重量的镍和/或钴。此外，还含有过氧化氢作为促进剂。对环境保护和工作场所的卫生保健要求而言，钴也不能成为镍的两者择一的代替物。

本发明的任务在于，寻找一种磷酸盐化处理槽，该槽不含有对环境保护和工作场所的卫生不安全的镍和不安全的钴。而且也不含有任何亚硝酸盐，同时大大降低硝酸盐含量，或最好是不含有硝酸盐。此外，该磷酸盐化处理槽应该不含有铜。因为根据德国专利申请DE-A-4013483所述，当铜有效浓度达到1-30 ppm时将是问题的。

采用以下方法可以解决本发明的任务，用含有锌离子、锰离子、磷酸根、以及作为促进剂的羟胺或羟胺化合物和/或间-硝基苯磺酸或其水溶性的盐的酸性磷酸盐化水溶液以用于对金属表面进行磷酸盐化，其特征在于，使金属表面与一种磷酸盐化溶液接触，该溶液不含有镍、钴、铜、亚硝酸盐和卤素的含氧阴离子的化合物。而含有

0.3-2 克/升 Zn(II)

0.3-4 克/升 Mn(II)



5-40 克/升 磷酸根

0.1-5 克/升 游离态羟胺或络合态羟胺, 和/或

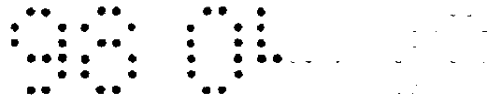
0.02-2 克/升 间-硝基苯磺酸盐, 以及

至多0.5 克/升的硝酸根

其中锰含量至少是锌含量的50%。

该磷酸盐化处理槽中应该不含有镍、铜、亚硝酸盐和卤素的含氧阴离子的化合物。也就是说, 不能把上述元素或离子加入到该磷酸盐化处理槽中。但是, 在实际中却不可能防止通过要处理的物质、所混合用的水和通过环境空气以微量方式将这些组分带入到磷酸盐化处理槽中。特别是对镀锌-镍合金钢进行磷酸盐化处理时, 不可能阻止镍离子直接进入磷酸盐化的溶液中。根据本发明的磷酸盐化处理槽要求在技术条件下, 使磷酸盐化处理槽中的镍含量控制低于0.01克/升, 特别是低于0.0001克/升。该磷酸盐化处理槽中最好不加入硝酸盐。但是, 这也成为不可能的, 因为该磷酸盐化处理槽含有当地饮用水的硝酸盐量(根据德国规定的饮用水标准可含有最高至50毫克/升的硝酸盐量), 或者因蒸发而引起更高的硝酸盐含量。然而, 据本发明的磷酸盐化处理槽中的硝酸盐的最高含量应该控制在0.5克/升, 最好是低于0.1克/升。

本发明所用的羟胺可以是游离态、羟胺络合物或羟基铵盐。如果把游离羟胺加入到磷酸盐化处理槽或者磷酸盐化处理槽的浓缩液中, 则由于该溶液是有酸性特征, 而使大部分羟胺以羟基铵-阳离子状态存在。如果羟胺以羟基铵-盐形式使用则硫酸盐及磷酸盐将特别适用。在磷酸盐中由于其较好的溶解度而选用其酸式盐。而磷酸盐化处理槽中添加的羟胺或其化合物的量应使游离羟胺的计算浓



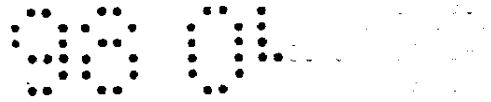
度为0.1-5克/升,尤其以0.4-2克/升为佳。已经证明,当所择羟胺的浓度使锌和锰的总量对羟胺浓度含量(g/l)的比例为1.0-6.0:1优选为2.0-4.0:1时则很有利。

与欧洲专利EP-A-321 059所公开的一样,根据本发明的含有羟胺或羟胺化合物的磷酸盐化处理槽中存在六价钨的可溶性化合物也有助于提高防腐性和漆的粘附性。但与欧洲专利申请EP-A-321059的方法正相反,本发明的方法不使用亚硝酸盐或过氧化氢的促进剂。根据本发明的磷酸盐化方法可使用另外还含有20~800 mg/l,优选为50~600 mg/l钨的磷酸盐化溶液,其以水溶性钨酸盐,硅钨酸盐和/或硼钨酸盐的形式存在、以其酸的形式,和/或以其铵盐、碱金属盐和/或碱土金属盐的形式加入。

间-硝基苯磺酸盐,可以以游离酸或以其水溶性的盐的形式加入的。这里所谓的“水溶性”是指该盐在磷酸盐化处理槽中的溶解可使间-硝基苯磺酸盐的含量达到所需的0.2-2克/升浓度。为此,其碱金属盐,特别是其钠盐尤为适宜。该磷酸盐化处理槽中最好含有0.4-1克/升的间-硝基苯磺酸盐。

当上述起还原作用的羟胺对上述起氧化作用的间-硝基苯磺酸盐的比例是1:10-10:1时,就会特别有利于涂层的形成,特别有利于所形成晶体的形态。然而,为了简化对磷酸盐化处理槽的控制,也可以使磷酸盐化处理槽中或是只含有羟胺,或是只含有间-硝基苯磺酸。

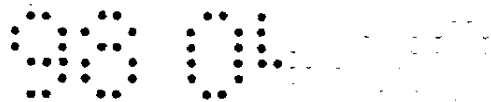
在适宜于各种基质的磷酸盐化处理槽中,通常适宜于加入总氟量为至多2.5 g/l的游离状和/或络合的氟化物,包括游离氟化物量至多800毫克/升。以这种量级存在的氟化物对本发明的磷酸盐化处



理槽也是有利的。在没有氟化物存在下，该磷酸盐化处理槽中的铝含量不应超过毫克/升。在有氟化物存在下，由于形成了络合物，因此可容许存在更高含量的铝。只要没有络合的铝的浓度不超过3毫克/升就行。

在磷酸盐化处理槽中的磷酸根对锌离子的重量比可以在较宽的范围中波动，只要其范围在3.7-30:1以内即可。尤其优选的重量比在10-20:1。一般技术人员所公知的用于控制磷酸盐化处理槽的其他参数是游离酸量与总酸量。在本文中用于测定上述参数的方法描述于实施例。在对零部件进行磷酸盐化处理时游离酸为0.3-1.5点值，而对卷材进行磷酸盐化处理时则游离酸至多高达2.5点值。而约在15-25点值的总酸量为通常的范围，并适合于本发明的目的。

磷酸盐化处理槽中的锰含量应是0.3-4克/升。因为当锰含量更少时，不会对磷酸盐涂层的防腐性能带来积极影响，而当锰含量更高时也不会带来其他的积极效果。锰含量以0.3-2克/升为宜，并最好是0.5-1.5克/升。根据欧洲专利EP-A-315 059所述，当含有羟胺作为单独的促进剂的磷酸盐化处理槽中的锌含量最好调节到0.45-1.1克/升；而当含有间-硝基苯磺酸盐作为促进剂时，磷酸盐化处理槽中的锌含量要调节到0.6-1.4克/升。然而，由于在含锌表面的磷酸盐化处理中会出现酸蚀，实际操作中的磷酸盐化处理槽中的锌含量可提高到2克/升。为此必须注意，磷酸盐化处理槽中的锰含量至少是锌含量的50%。否则就不能达到充分的防腐特性。原则上锌和锰离子引入磷酸盐化处理槽中的状态，是不重要的。然而，为了满足本发明的条件，就不能使用硝酸盐与亚硝酸盐。上述

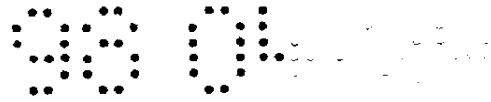


阳离子的卤素含氧阴离子的盐。氧化物和/或碳酸盐特别适宜用作锌源和锰的源。除了上述的两价阳离子外，磷酸盐处理槽中通常还含有钠离子、钾离子和/或铵离子。它们是由于调节游离酸值和总酸值的参数。铵离子也可以通过羟胺的分解而形成的。

当磷酸盐化方法处理钢制表面时，其中铁是以二价铁离子的形式存在于溶液中。由于根据本发明的磷酸盐化处理槽中没有对二价铁有强氧化能力的物质。因此，大部分二价铁是因空气氧化而转化成三价铁，以便能形成三价铁的磷酸盐沉淀。因此，根据本发明的磷酸盐化处理槽中二价铁的含量明显高于在含有氧化剂的处理槽中的含量。因此，正常情况下二价铁的含量可高达50 ppm，在生产过程中还可以短期内出现高达500 ppm的含量。实际上，对本发明的磷酸盐化方法这种量级二价铁的含量并没有害处。由于加入硬水，磷酸盐化处理槽中还可能含有形成硬度的阳离子，Mg(II)和Ca(II)，其总含量浓度可达7毫摩尔/升以下。

本发明的方法适用于对钢制表面，镀锌钢表面或镀合金锌钢表面，铝制表面，渗铝钢或渗铝合金钢制表面的磷酸盐化处理。特别是含有羟胺的磷酸盐化处理槽用于处理单面或双面镀锌的钢制表面，尤其是电镀锌钢表面。

汽车制造业日益普及时上述处理的材料也可以相互并存。本发明的方法适用于浸渍法、喷涂法和喷涂/浸渍方法。尤其是特别适用于汽车制造业，其中的处理时间通常是1-8分钟。但它也可用于钢厂卷材的磷酸盐化处理，其处理时间通常是5-12秒钟。如其他已知磷酸盐化处理槽一样，其槽温一般在30-70°C，并以40-60°C为宜。



本发明的磷酸盐化方法适用于成型工艺的低摩阻涂层的形成，特别是适用于涂漆前上述金属表面的处理，特别是用于在汽车制造业中普遍采用的阴极电涂前。磷酸盐化方法可认为是通常预处理循环中的一个步骤。该预处理循环中磷酸盐化，通常要进行清洗/脱脂，中间冲洗和激活处理步骤，激活步骤通常是通过含磷酸钛的激活剂进行实施。本发明的磷酸盐化处理可以任选地在中间冲洗后进行，接着进行钝化后处理。含有铬酸的处理槽广泛地用于钝化后处理。然而由于劳动保护和环境保护以及废物处理等理由，人们倾向于用不含铬的处理槽代替上述含铬钝化处理槽。众所周知为此采用纯无机物槽溶液，特别是基于锆化合物的溶液，或者采用有机—反应性处理槽溶液。例如，基于聚乙烯酚的溶液。在上述钝化后处理步骤与随后通常的电涂步骤之间一般要用去离子水进行中间冲洗。

#### 实施例1-7-比较例1和2

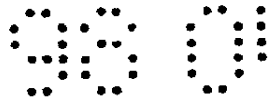
按本发明的采用羟胺化合物的磷酸盐化方法，以及比较试验方法对汽车制造业常用的钢板(St 1405)和双面电镀锌钢板(ZE)进行试验。为此，进行下列的通常用于汽车车身制造工艺的处理步骤(通过浸渍涂层或喷涂涂层)。

1、对浸渍涂层：用碱性清洁剂(Ridoline<sup>®</sup>C 1250 I, Henkel KGaA产品)洗涤，2%在自来水中的溶液，在55°C下4分钟。

对喷涂涂层：用碱性清洁剂洗涤(Ridoline<sup>®</sup>C 1206, Henkel KGaA产品)，5%在自来水中的溶液，55°C下2分钟。

2、用自来水喷淋或浸洗，室温1分钟。

3、用含磷酸钛的激活剂进行浸渍激活(Fixodine<sup>®</sup> 9112 Henkel KGaA产品)，0.3%在去离子水中的溶液，室温下1分钟。



4、按表1用磷酸盐化处理槽进行磷酸盐化处理。磷酸盐化处理槽中，除了含有表1所示的阳离子以外，仅含有用于调节游离酸含量的钠离子，这些槽中不含有任何亚硝酸盐或任何含氧卤素阴离子。

游离酸点值计算，可以理解为用于滴定10毫升的槽溶液到PH = 3.6所需消耗的0.1 N氢氧化钠溶液的毫升数。同样地，总酸的点值计算，可以理解为用于滴定到PH = 8.2所需消耗0.1N氢氧化钠溶液的毫升数。

5、用自来水浸洗或喷淋，室温下1分钟。

6、用含铬酸盐的钝化剂(Deoxylyte<sup>R</sup> 41, Henkel KGaA产品)进行浸渍或喷涂钝化。0.14%在去离子水中的溶液，40°C下1分钟。

7、用去离子水浸洗或喷淋。

8、用压缩空气吹风干燥。

面积基重量 (“涂层重量”) 是通过在5%铬酸溶液中的溶解，根据DIN 50942表6而测定的。腐蚀试验是通过用KTL - 底漆(BASF公司的KTL浅灰色底漆，FT 85 - 7042)按照VDA - Wechsel Klimatest) (改变气候试验) 621 - 415进行的。局部也可以使用完全的漆层结构 (面漆: Alpine White, VW)进行。经过10个一周试验循环后，漆迁移(mm)是根据DIN 53167测定和剥落状态K-值是通过VW试验 (K-值: 最佳值, K = 1; 最差值, K = 10)进行评估。试验结果列于表2中。

表1: 含有羟胺化合物磷酸盐化处理槽  
槽序号

参数	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	比较例1	比较例2
Zn(II) (g/l)	1	0,9	1	1	1	1	1	1	1
Mn(II) (g/l)	0,8	0,5	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,5
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (g/l)	14,5	12,5	14	14	14	14	14	14,5	12,5
W(VI) (ppm) (以钨酸钠)	0	0	25	50	100	200	500	0	0
总F离子 (g/l)	1	1	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	1	1
游离酸 (点值)	1,1	1,0	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	1,1	1,0 <sup>3)</sup>
总酸值 (点值)	22	19,8	21,7	21,7	21,7	21,7	21,7	22	19,8
羟基硫酸铵(g/l)	2	1,7	2	2	2	2	2	2	1,7
硝酸盐(g/l)	-	-	-	-	-	-	-	2	2
温度 (°C)	53	51	53	53	53	53	53	53	51
实施方式	浸渍	喷涂 (1巴)	喷涂 (1巴)	喷涂 (1巴)	喷涂 (1巴)	喷涂 (1巴)	喷涂 (1巴)	浸渍	喷涂 (1巴)
时间 (分)	3	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	3	1,5



表2: 涂层重量与腐蚀结果

处理方式	材料	涂层重量 (g/m <sup>2</sup> )	KTL - 底漆		全漆层	
			漆层迁移 (mm)	剥落性K-值	漆层迁移 (mm)	剥落性K-值
实例1	ZE	4,80	2,5	7 - 8	2,0	3 - 4
实例2	ZE	3,70	2,5	5 - 6	1,4	2
实例3	钢	2,70	0,6	6	1,0	4
实例4	ZE 钢		1,9	8		
实例5	ZE 钢		1,1	6		
实例6	ZE 钢		1,6	6		
实例7	ZE 钢		0,8	5 - 6		
比较例1	ZE	2,60	1,9	5		
比较例2	ZE 钢	3,20	0,9	6 - 7		
		3,40	2,2	5		
			1,2	7		
			2,3	2		
			1,2	6 - 7		
			2,9	10	3,2	8
			2,8	8 - 9	2,7	8
			1,3	6 - 7	1,8	5 - 6

## 实施例8, 比较例3和4

### 处理步骤 (浸渍方法)

- 1、用碱性清洁剂(Ridoline<sup>®</sup> C 1250 I, Henkel KGaA产品)进行洗涤。2%在自来水中的溶液, 55°C下4分钟。
- 2、在室温下用自来水冲洗1分钟。
- 3、用含磷酸钛的液体活化剂(Fixodine<sup>®</sup> L, Henkel KGaA产品)进行激活。1%在去离子水中的溶液, 室温1分钟。
- 4、用磷酸盐化处理槽按表3在53°C下进行磷酸盐化处理3分钟。该磷酸盐化处理槽除了表3所示的阳离子以外, 仅含有用于调节游离酸量的钠离子。实施例8的槽中不含有任何亚硝酸盐或硝酸盐, 或任何卤素含氧阴离子。
- 5、室温下用自来水冲洗1分钟。
- 6、用不含铬的氟化锆基的钝化剂(Deoxylyte<sup>®</sup> 54NC, Henkel KGaA产品)进行钝化。0.25%在去离子水中的溶液, 40°C, 1分钟。
- 7、用去离子水冲洗。
- 8、用压缩空气吹风干燥。

(有关游离酸和总酸的资料及定义与上实施例1-7所述相同)。

涂层重量是通过在5%的铬酸溶液中的溶解而测定。腐蚀试验是通过只用KTL-底漆层(ED 12 MB, PPG产品), 或用完全的漆层结构(KTL如上述, 填充剂是单组分的高硬度的PU填充剂, 灰色, 面漆是DB 744 金属底漆和透明涂料)的VDA-Wechselklimatest621-415进行。漆层迁移(mm)是经过10个一周的试验循环后评价的。此外, 按照类似于DIN 53230的Mer-Cedes-Benz的标准(6巴, 相当于250公里/小时)在基质温度-20°C下, 进行球面冲击试验(Kuge-

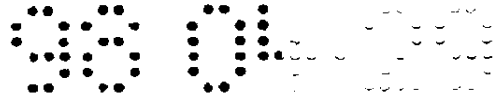
lstossprüfung)。对受损面积 ( $\text{mm}^2$ ) (Mercedes-Benz标准, 最大值是5) 和腐蚀程度 (最好值是0, 最差值是5, 按Mercedes-Benz标准: 最大值是2) 进行评估。这试验结果列于表4中。

表3 磷酸盐化处理槽

参数	实例8	比较例3	比较例4
Zn(II) (g/l)	1,0	1,0	1,0
Mn(II) (g/l)	0,8	1,0	0,8
Ni(II) (g/l)	-	0,9	0,8
$\text{PO}_4^{3-}$ (g/l)	14,5	14,6	13,5
总F量 (g/l)	0,8	0,8	0,8
游离酸 (点值)	1,0	1,0	1,0
总酸值 (点值)	22	23	24,0
羟基硫酸铵 (g/l)	2	-	2
亚硝酸盐 (mg/l)	-	100	-
硝酸盐 (g/l)	-	2	2

表4: 涂层重量与腐蚀结果

处理方式	材料	涂层重量 (g/m <sup>2</sup> )	KTL - 底漆		全漆层	
			漆层迁移 (mm)	漆层迁移 (mm)	漆层迁移 (mm)	球面冲击试验 受损面积 (mm <sup>2</sup> ) 腐蚀程度
实例3	ZE 钢	3,50 2,80	1,0 1,5	1,0	3 - 4	1 - 2
					4	1 - 2
比较例3	ZE 钢	2,50 3,0	0,8 1,0	0,5	4 - 5	0 - 1
					3	1 - 2
比较例4	ZE 钢	1,90 2,0	< 0,5 1,0	0,8	4	1
					5	0



### 实施例9-12, 比较例5-7

将本发明采用间-硝基苯磺酸盐的磷酸盐化方法, 以及比较方法对汽车制造业常用的钢板和双面电镀锌钢板(ZE)进行试验。为此, 进行下列的通常用于汽车车身制造工艺的处理步骤(浸渍方法)。

- 1、用碱性洗涤剂(Ridoline<sup>®</sup> 1558, Henkel KGaA产品)洗涤, 2%在自来水的溶液, 55°C下5分钟。
- 2、在室温下用自来水冲洗1分钟。
- 3、用含磷酸钛的液体活化剂进行浸渍活化(Fixodine<sup>®</sup> Henbel KGaA产品)进行活化。0.5%在去离子水中的溶液, 室温下1分钟。
- 4、用磷酸盐化处理槽按表5所示进行磷酸盐化处理(如无其他规定; 用去离子水制备)。磷酸盐化处理槽中除了含有表1所示的阳离子以外, 只含有用于调节游离酸的钠离子。这些磷酸盐化处理槽中不含有任何亚硝酸盐或任何含氧卤素阴离子。

游离酸点值计算, 可理解为用于滴定10毫升的槽液到PH = 3.6所需要消耗的0.1N氢氧化钠溶液的毫升数。同样地, 总酸点值可理解为用于滴定到PH = 8.5所需消耗0.1N氢氧化钠溶液的毫升数。

- 5、室温下用自来水冲洗1分钟。
- 6、用含铬酸盐钝化剂(Deoxylyte<sup>®</sup> 41, Henkel KGaA产品)进行钝化步骤。0.1%在去离子水中的溶液, 40°C下1分钟。
- 7、用去离子水冲洗。
- 8、用压缩空气吹风干燥。

面积基重量(“涂层重量”)是通过在5%铬酸溶液中的溶解, 根据DIN 50942而测定的。腐蚀试验是用KTL-底漆(BASF公司的KTL-浅灰色底漆, FT 85-7045)的VDA-Wechselclimatest(交变气候试验)

621 - 415而进行的。 经过10个一周的试验周期后, 根据DIN 53367测定漆层迁移(mm)以及根据VW - P3.17.1评估剥落K值, (K-值: 最好值, K = 1; 最差值, K = 10) , 试验结果列于表5中。

表5 磷酸盐化槽及试验结果(采用间-硝基苯磺酸盐)

参数	例9	例10	例11	例12	比较例5	比较例6	比较例7
Zn(II) (g/l)	1,0	1,0	0,9	1,0	1,0	1,0	1,0
Mn(II) (g/l)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,2
Ni(II) (g/l)	-	-	-	-	0,7	-	-
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (g/l)	13,7	13,7	14,5	13,7	13,7	13,7	13,7
SIF <sub>6</sub> <sup>2-</sup> (g/l)	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95
F <sup>-</sup> (g/l)	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22
间-硝基苯磺酸盐 (g/l)	0,5	0,7	1,0	0,7	0,7	0,5	0,7
HO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (g/l)	-	-	-	0,03 <sup>*</sup> )	-	2	-
游离酸 (点值)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
总酸 (点值)	20,0	20,0	22,0	20,0	21,0	20,0	20,0

\* ) 因使用工业用水所带入的硝酸盐量

表5(续)

	例9	例10	例11	例12	比较例5	比较例6	比较例7
电镀锌钢板							
涂层重量(g/m <sup>2</sup> )	3,7	3,5	3,3 <sup>a)</sup>	3,0	3,9	2,6	2,5
漆层迁移(mm)	2,5	2,3	2,1	2,9	2,3	6,0	5,0
剥落性(k)	7	6	6	7	5	10	9
钢板							
涂层重量(g/M <sup>2</sup> )	2,8	2,6	2,5	2,7	2,8	2,5	2,5
漆层迁移(mm)	1,0	0,9	1,1	0,9	0,8	1,1	1,1
剥落性(k)	5	6	5-6	5-6	5-6	6	6

a) 老化的槽