

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97192485.6

[45] 授权公告日 2002 年 1 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1077150C

[22] 申请日 1997.2.21 [24] 颁证日 2002.1.2

[21] 申请号 97192485.6

[30] 优先权

[32] 1996.2.23 [33] US [31] 08/605,959

[86] 国际申请 PCT/GB97/00493 1997.2.21

[87] 国际公布 WO97/31135 英 1997.8.28

[85] 进入国家阶段日期 1998.8.21

[73] 专利权人 舍米塔尔公开有限公司

地址 英国巴克斯

[72] 发明人 J·C·阿非尼托

[56] 参考文献

JP05186737A 1993.7.27

US3961992 1976.6.8

US4457790 1984.7.3

US4517028 1985.5.14

US5246507 1993.9.21

审查员 陈玉娥

[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

代理人 陈季壮

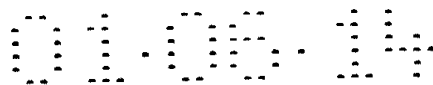
权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 处理磷化金属表面的组合物和方法

[57] 摘要

一种处理有转化涂层的金属表面的漂洗液,它适合改善快干涂层的粘附力和耐腐蚀性,该漂洗液包括 IVB 族金属离子(即锆、钛、钪离子及其混合物)和酚聚合物的水溶液,pH 值大约为 3.5 至 5.1。一种通过将漂洗液施于基材处理这种方法。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



## 权 利 要 求 书

---

1. 一种包括 IVB 族金属离子和可溶酚醛树脂水溶液的漂洗液，所述可溶酚醛树脂选自任意取代的苯酚和甲醛的碱催化缩聚反应的产物，其中所述金属离子选自锆、钛、钪离子及其混合物，其特征在于该树脂是可溶酚醛树脂且含量为 0.01 - 0.40% w/w，IVB 族金属离子含量为 0.00035 - 0.0050% w/w，且 pH 为 3.5 - 5.1。

2. 根据权利要求 1 的漂洗液，其中 IVB 族金属离子在漂洗液中的浓度在 0.00035% w/w 至 0.0016% w/w 范围内。

3. 根据权利要求 1 的漂洗液，其中 IVB 族金属离子在漂洗液中的浓度在 0.00065% w/w 至 0.0050% w/w 范围内。

4. 根据权利要求 1 或 2 的漂洗液，其中 IVB 族金属离子的浓度在 0.00035% w/w 至 0.0010% w/w 范围内，酚醛树脂的浓度在 0.01% w/w 至 0.077% w/w 范围内，pH 值在 4.0 至 5.1 范围内。

5. 根据上述权利要求 1 或 2 的漂洗液，其中 IVB 族金属离子包括钛。

6. 根据上述权利要求 1 或 2 的漂洗液，其中 IVB 族金属离子包括锆。

7. 根据上述权利要求 1 或 2 的漂洗液，其中 IVB 族金属离子包括钪。

8. 根据权利要求 6 的漂洗液，其中钪离子在漂洗液中的浓度在 0.0008% w/w 至 0.0010% w/w 范围内，酚醛树脂的浓度在 0.01% w/w 至 0.077% w/w 范围内，pH 值在 4.0 至 5.1 范围内。

9. 根据权利要求 1 的漂洗液，其中树脂的浓度在 0.01% w/w 至 0.077% w/w 范围内。

10. 根据权利要求 9 的漂洗液，该漂洗液的 pH 值在 4.0 至 5.1 范围内。

11. 根据上述权利要求 1 的漂洗液，其中 IVB 族金属离子来源于 IVB 族金属离子源，该金属离子源选自六氟锆酸、六氟钛酸、二氧化

铍、钛的含氧硫酸盐、四氟化钛、硫酸锆及其混合物。

12. 一种处理金属表面的方法，该方法包括使金属表面与根据上述权利要求中任何一项的漂洗液接触。

13. 根据权利要求 12 的方法，其中借助喷涂使溶液与表面接触。

14. 根据权利要求 12 的方法，其中借助在溶液槽中浸泡使溶液与表面接触。

15. 根据权利要求 12 至 14 中任何一项的方法，其中漂洗液的温度在 20 至 65℃ 范围内。

16. 根据权利要求 12 至 14 中任何一项的方法，其中经过喷涂或浸泡的表面在升高的温度下干燥。

17. 根据权利要求 12 至 14 中任何一项的方法，该方法包括预处理步骤，在该步骤中使金属表面形成转化涂层，然后使有转化涂层的表面与漂洗液接触。

18. 根据权利要求 17 的方法，该方法包括预处理步骤，在该步骤中使金属表面形成磷酸盐转化涂层，然后使有转化涂层的表面与漂洗液接触。

19. 根据权利要求 12 至 14 中任何一项的方法，其中经过处理的表面随后用快干涂料涂覆。

# 说 明 书

## 处理磷化金属表面的组合物和方法

这项发明涉及涂饰作业前的金属表面处理，其中所述涂饰作业包括涂快干有机涂料（也被称为“有机涂料”、“有机涂饰剂”或简称为“油漆”）。具体地说，这项发明涉及用包含酚醛树脂和 IVB 族金属离子（即锆、钛、钪离子及其混合物）的水溶液处理有转化涂层的金属。用这种溶液处理有转化涂层的金属将提高油漆的粘附力和耐腐蚀性。

在金属基体（如钢、铝、锌以及它们的合金）上涂快干涂料的主要目的是防止金属表面腐蚀和为了美观。但是，众所周知，许多有机涂料在其正常状态对金属缺乏粘附力。因此，快干涂层的耐腐蚀特征大大减弱。所以，在金属涂饰工业中采用预处理方法在金属表面形成转化涂层已成为通常的方法。这种转化涂层起防护层的作用，减缓被涂覆金属的锈蚀，因为在腐蚀环境中转化涂层的可溶性低于被涂覆金属。这种转化涂层作为随后用快干涂料涂覆的底层也是有效的。这种转化涂层的表面积大于被涂覆金属的表面积，因此就转化涂层与有机涂饰剂之间的相互作用而言，它提供更多的粘附点。这种转化涂层的典型实例包括但不限于磷酸铁涂层、磷酸锌涂层和铬酸盐的转化涂层。这些转化涂层和其他的转化涂层在技术上是已知的，将不再进一步详细介绍。

通常，将有机涂饰剂涂在有转化涂层的金属表面并不足以提供最高水平的油漆粘附力和耐腐蚀性。当有转化涂层的金属表面在涂油漆前用“终结漂洗液”（在技术上也称之为“补充漂洗液”或“封闭漂洗液”）处理时，有涂层的金属表面能够达到最高的性能水平。终结漂洗液通常是包含为提高油漆的粘附力和耐腐蚀性而设计的有机本体或无机本体的水溶液。不论终结漂洗液的组成是什么，终结漂洗液的作用总是形成带转化涂层的体系，以便获得最大的粘附力和耐腐蚀性。这个目的可以通过改变有转化涂层的基体的电化学状态使它变得更不活泼来实现，也可以通过形成阻止腐蚀性介质抵达金属表面的阻挡层来实现。现在常用的最有效的终结漂洗

液是包含铬酸的水溶液，其中铬酸被部分还原以使溶液中包含六价铬和三价铬。人们早就知道这种类型的终结漂洗液提供最高水平的油漆粘附力和耐腐蚀性。但是，含铬的终结漂洗液由于它们固有的毒性和危险性具有严重的缺陷。在考虑到诸如化学品的安全处理和由于向城市水系中排放这种溶液带来的环境问题时，这种利害关系使含铬的终结漂洗液在实用性方面变成不符合需要的。因此，寻找无铬的替代品是这种工业的目标，与含铬的终结漂洗液相比这种替代品应当是无毒的并且在环境方面是更有利于健康的。人们渴望所开发的终结漂洗液在油漆粘附力和耐腐蚀性方面与含铬的终结漂洗液同样有效。

在无铬的终结漂洗液领域已经做了许多工作。其中一些工作已经采用了 IVB 族元素的化合物或酚聚合物。美国专利第 3,695,942 号介绍了一种处理有转化涂层的金属的方法，该方法使用可溶性的锆的化合物的水溶液。美国专利第 4,650,526 号介绍了一种处理磷酸盐化的金属表面的方法，该方法采用包含铝锆配合物（aluminum zirconium complex）、带有机官能团的木酚素和锆的卤氧化物的含水混合物。经过处理的金属在涂油漆以前可以非必选地用去离子水漂洗。美国专利第 4,457,790 号介绍了一种在包含链长为 1 至 5 个碳原子的聚合物的水溶液中利用锆、钛、钪进行处理的组合物。美国专利第 4,656,097 号介绍了一种用有机钛的螯合物处理磷酸盐化的金属表面的方法。经过处理的金属表面在涂快干涂料前可以非必选地用水漂洗。美国专利第 4,497,666 号详细地介绍了一种用包含三价钛且 pH 值为 2 至 7 的溶液处理磷酸盐化的金属表面的方法。美国专利第 4,457,790 号和美国专利第 4,517,028 号介绍了一种终结漂洗液组合物，该组合物包括聚烷基酚（由乙烯基苯酚的衍生物聚合而成）和 IVB 族金属离子。在美国专利第 3,912,548 号中，磷酸盐化的或磷酸盐-铬酸盐化的金属表面用包含锆的化合物和聚合物的水溶液处理，其中聚合物优选是聚丙烯酸。该溶液的 pH 值优选为 6 至 8。在美国专利第 5,246,507 号中，金属表面用金属化合物和聚合物的水溶液处理。金属化合物可以是锆、钛、钪的化合物，聚合物可以是线形酚醛清漆的衍生树脂。

上述的例举的专利均声称所述方法能提高油漆的粘附力和耐腐蚀性。

在美国专利第 3,697,331 号中，磷酸盐化的金属表面用线形酚醛树脂的

碱金属盐进行处理。在美国专利第 3,749,611 号中，磷酸盐化的金属表面用线形酚醛树脂的无水溶液处理，该溶液包含氢氧化钙以有助于该溶液的稳定。在美国专利第 3,684,587 号中，为了处理磷酸盐化的金属表面，在无水溶液中采用含硫的线形酚醛清漆树脂。在美国专利第 3,961,992 号中，为了处理磷酸盐化的金属表面，在水溶液中采用甲醛与苯酚的碱催化聚合物。

借助上述例举的处理溶液获得的油漆粘附力和耐腐蚀性的水平均没有达到金属涂饰工业所期望的水平，即没有达到用含铬的终结漂洗液处理所达到性能。本发明人已发现，用包含酚醛树脂和 IVB 族金属离子（即锆、钛、钪离子及其混合物）的水溶液提供的油漆粘附力和耐腐蚀性特征与用含铬终结漂洗液获得的特征相当。在许多情况下，经包含酚醛树脂和 IVB 族金属离子的溶液处理的有转化涂层的金属表面的性能超过经含铬溶液处理的有转化涂层的金属表面的性能。

本发明的目的是提供一种处理方法和水漂洗液的组合物，它将漆过的有转化涂层的金属表面赋予油漆粘附力和耐腐蚀性改进的水平。

本发明提供一种新的处理有转化涂层的金属基材的漂洗液，它将改善快干涂层的粘附力和耐腐蚀性，该漂洗液包括 IVB 族金属离子（即锆、钛、钪离子及其混合物）和可溶酚醛树脂的水溶液，该溶液的 pH 值大约是 3.5 至 5.1。

本发明还包括通过将漂洗液涂到基材上来处理这种材料的方法。组合物包括酚醛树脂和 IVB 族金属离子（即锆、钛、钪离子及其混合物）的水溶液，而且该组合物提供的油漆粘附力和耐腐蚀性水平与借助含铬终结漂洗液提供的油漆粘附力和耐腐蚀性水平相比，或是两者相当或是前者超过后者。

本发明的漂洗液是一种包含酚醛树脂和 IVB 族离子（即锆、钛、钪离子及其混合物）的水溶液。试图将这种漂洗液用于有转化涂层的金属。在金属涂饰工业领域，金属基材上转化涂层的配方是众所周知的。一般的说，这种工艺通常被描绘成需要若干个预处理工序的工艺。实际工序的数目通常取决于涂油漆的金属制品的最终用途。预处理步骤的数目通常在 2 至 9 步之间。有代表性的预处理工艺涉及 5 步操作，其中待最后涂漆的金属将经历清洗工序、水漂洗、转化涂覆工序、水漂洗和终结漂洗工序。依据特



至大约 0.005%w/w，以及酚聚合物，其浓度从大约 0.01%w/w 至大约 0.4%w/w。为了使溶液均匀该水溶液还包含水溶性溶剂，如三丙二醇一甲基醚。最后，用氢氧化钠将溶液的 pH 值调整到大约 3.5 至 5.1。

本发明第一个优选的实施方案是一种包含 0.00035%w/w 至 0.0016%w/w 的钛离子和 0.01%w/w 至 0.40%w/w 的酚聚合物的水溶液。得到的溶液在 pH 值为 3.5 至 5.1 的条件下可以有效使用。

本发明第二个优选的实施方案是一种包含 0.00065%w/w 至 0.0050%w/w 的锆离子和 0.01%w/w 至 0.40%w/w 的酚聚合物的水溶液。得到的溶液在 pH 值为 3.5 至 5.1 的条件下可以有效使用。

本发明第三个优选的实施方案是一种包含 0.00035%w/w 至 0.0050%w/w 的铪离子和 0.01%w/w 至 0.40%w/w 的酚聚合物的水溶液。得到的溶液在 pH 值为 3.5 至 5.1 的条件下可以有效使用。

本发明的一个特别优选的实施方案是一种包含 0.00035%w/w 至 0.0010%w/w 的钛离子和 0.01%w/w 至 0.077%w/w 的酚聚合物的水溶液。得到的溶液在 pH 值为 4.0 至 5.1 的条件下可以有效使用。

本发明另一个特别优选的实施方案是一种包含 0.00065%w/w 至 0.0011%w/w 的锆离子和 0.01%w/w 至 0.077%w/w 的酚聚合物的水溶液。得到的溶液在 pH 值为 4.0 至 5.1 的条件下可以有效使用。

本发明又一个特别优选的实施方案是一种包含 0.0008%w/w 至 0.0010%w/w 的铪离子和 0.01%w/w 至 0.077%w/w 的酚聚合物的水溶液。得到的溶液在 pH 值为 4.0 至 5.1 的条件下可以有效使用。

只要漂洗液与有转化涂层的基材之间的接触是有效的，可以借助各种设备施用本发明的漂洗液。使用本发明的漂洗液优选的方法是浸泡或喷涂。在浸泡作业中，将有转化涂层的金属制品浸泡在本发明的漂洗液中并且保持一段时间，大约从 5 秒至 5 分钟，优选的是 45 秒至 1 分钟。在喷涂作业中，借助泵送漂洗液通过带喷嘴的立管使有转化涂层的金属制品与本发明的漂洗液接触。适合喷涂作业的喷淋时间大约是 5 秒至 5 分钟，优选的是 45 秒至 1 分钟。本发明的漂洗液的使用温度从大约 20℃ 至 65℃（70°F 至 150°F），优选从 20℃ 至 30℃（70°F 至 90°F）。用本发明的漂洗液处理后，经过处理的金属制品可以非必选地用去离子水进行补充漂洗。在

工业化的电涂作业中这种补充漂洗是一种通用的方法。有转化涂层的金属制品用本发明的漂洗液处理之后可以用各种方法干燥，优选的是在升高的温度下干燥，例如，在大约 175 °C ( 350°F ) 的烘箱中干燥大约 5 分钟。现在，用本发明的漂洗液处理过的有转化涂层的金属制品准备涂快干涂料。

下面用实施例来说明本发明的漂洗液的实用性。比较实施例包括用含铬的漂洗液处理的有转化涂层的金属基材和用美国专利第 4,517,028 号介绍的终结漂洗液的有转化涂层的金属基材，该专利介绍的终结漂洗液包括聚烷基酚和 IVA 族金属离子。另一个比较实施例是用去离子水作终结漂洗液处理的有转化涂层的金属基材。在所有的实施例中，预处理工艺、本发明的漂洗液和比较实施例使用的漂洗液的具体参数以及金属基材的性质都做了介绍。

在不同的实施例中，一些板是用三种不同的电涂涂料涂饰的，而且全在阳极涂饰。这些涂料是：Vectrocoat 300 Gray 和 Vectrocoat 300 Red，两者都是由 Valspar Corporation, Garland, Texas 制造的丙烯酸制品。第三种电涂涂料是由 Universal Chemicals & Coatings, Elgin Illinois 制造的 Vectrocoat E-2000。涂在另一些面板上的两种有机涂料是蜜胺改性的聚酯和水基涂料，两者都是 Sheboygan Paint Company, Sheboygan, Wisconsin 制造的。

所有经过处理并涂上涂料的样品都经受加速腐蚀试验。通常，试验是按在 ASTM B-117-90 规定的方法完成的。具体地说，为每种预处理系统准备 3 个同样的样品。在涂过油漆的金属样品上划一条对角线，该对角线穿透有机饰层裸露出金属。所有裸露的棱角都用绝缘带覆盖。让样品在盐雾室中停留一段时间，停留时间取决于受试的快干涂层类型。一旦从盐雾室中取出，立即用自来水冲洗，然后用纸巾吸干并进行鉴定。完成鉴定的方法是用平头刮刀除去松动的油漆和划痕区中的腐蚀产物。用这种方法除去废弃物是为了只除去了松动的油漆、保留粘接完好的油漆。在检验某些有机涂饰剂时，除去松动的油漆和来自划痕区的腐蚀产物的方法象在 ASTM B-117-90 中规定的那样用胶带拉。一旦除去松动的油漆，就测量样品上的划痕区，以确定由于腐蚀失去的油漆的量。每条划痕线分成 8 段进行测量，

间隔大约是 1 mm，测量划痕区的横向最大宽度。将每个样品的 8 个数值求平均，而且对 3 个样品的平均值再次求平均值，得到最终的结果。在下面的数表中报告的裂隙值反映这些最终结果。

### 实施例 1

高级涂层技术公司 ( Advanced Coating Technologies, Hillsdale, Michigan ) 的冷轧钢试验板经过 5 个预处理工序进行处理。试验板用 Brent America, Inc Chem Clean 1303 清洗，1303 是一种市售的碱性清洗剂。一旦洗到水膜不破，用自来水冲洗并用 Brent America, Inc Chem Cote 3011 作磷化处理，3011 是一种市售的磷酸铁。磷化槽的工作条件是在约 6.2 点，60 °C ( 140 °F )，接触时间 3 分钟，pH 4.8。在磷酸盐化之后，这些试验板用自来水冲洗，并且分别用各种终结漂洗液处理 1 分钟。在干燥前，用去离子水给这些试验板做补充漂洗。含铬的比较漂洗液是 Brent America, Inc Chem Seal 3603，3603 是一种市售产品。这个浴槽运行条件是 0.25%w/w。按照金属涂饰工业的经验，用含铬的终结漂洗液 ( 1 ) 处理的试验板在干燥前要用去离子水漂洗。用无铬的终结漂洗液 ( 2 ) 处理的试验板是从高级涂层技术公司获得的，代码 APR20809。在实验室中处理的所有的试验板都在 175 °C ( 350 °F ) 烘箱中干燥 5 分钟。然后，在试验板上分别涂 Vectrocoat 300 Gray、Vectrocoat 300 Red、Vectrocoat E-2000、水基涂料和蜜胺改性的聚酯。各种研究过的漂洗液归纳如下：

1. Chem Seal 3603，含铬终结漂洗液；
2. 比较的无铬终结漂洗液；
3. 酚聚合物，0.01%w/w，pH 4.00，钛离子浓度 0.00035%w/w；
4. 酚聚合物，0.50%w/w，pH 4.00，钛离子浓度 0.00035%w/w；
5. 酚聚合物，0.30%w/w，pH 4.00，钛离子浓度 0.00035%w/w；
6. 酚聚合物，0.40%w/w，pH 4.00，钛离子浓度 0.00035%w/w；

盐雾试验结果示于表 I、表 II 和表 III。这些数值表示在划痕周围的总裂隙，单位是毫米。在括号内的数字表示用于那种具体的有机涂饰剂的暴露时间。

### 实施例 2

采用实施例 1 介绍的参数准备第二组冷轧钢试验板。在有转化涂层的

试验板上分别涂 Vectrocoat 300 Gray、Vectrocoat 300 Red 和水基涂料。各种终结漂洗液归纳如下：

1. Chem Seal 3603，含铬终结漂洗液；
2. 比较的无铬终结漂洗液；
7. 酚聚合物，0.077%w/w，pH 4.00，钛离子浓度 0.00035%w/w；
8. 酚聚合物，0.077%w/w，pH 4.00，钛离子浓度 0.00060%w/w；
9. 酚聚合物，0.077%w/w，pH 4.00，钛离子浓度 0.00085%w/w；
10. 酚聚合物，0.077%w/w，pH 4.00，钛离子浓度 0.00110%w/w；
11. 酚聚合物，0.077%w/w，pH 4.00，钛离子浓度 0.00135%w/w；
12. 酚聚合物，0.077%w/w，pH 4.00，钛离子浓度 0.00160%w/w；
13. 酚聚合物，0.077%w/w，pH 4.00，钛离子浓度 0.00185%w/w；

盐雾试验结果示于表 IV。这些数值表示在划痕周围的总裂隙，单位是毫米。在括号内的数字表示用于那种具体的有机涂饰剂的暴露时间。

### 实施例 3

采用实施例 1 介绍的参数准备第三组冷轧钢试验板。在有转化涂层的试验板上分别涂 Vectrocoat 300 Gray、Vectrocoat 300 Red、Vectrocoat E-2000 和蜜胺改性的聚酯。各种终结漂洗液归纳如下：

1. Chem Seal 3603，含铬终结漂洗液；
2. 比较的无铬终结漂洗液；
14. 酚聚合物，0.077%w/w，pH 3.50，钛离子浓度 0.00035%w/w；
15. 酚聚合物，0.077%w/w，pH 5.10，钛离子浓度 0.00035%w/w；
16. 酚聚合物，0.077%w/w，pH 3.00，钛离子浓度 0.00035%w/w；
17. 酚聚合物，0.077%w/w，pH 5.40，钛离子浓度 0.00035%w/w；

盐雾试验结果示于表 V 和表 VI。这些数值表示在划痕周围的总裂隙，单位是毫米。在括号内的数字表示用于那种具体的有机涂饰剂的暴露时间。

### 实施例 4

采用实施例 1 介绍的参数准备第四组冷轧钢试验板。对一些有转化涂层的试验板，借助浸泡技术施用终结漂洗液，对另一些试验板借助往复式喷涂设备施用终结漂洗液。有转化涂层的试验板上分别涂 Vectrocoat 300

Gray、Vectrocoat 300 Red、Vectrocoat E-2000 和蜜胺改性的聚酯。各种终结漂洗液归纳如下:

7. 酚聚合物, 0.077%w/w, pH 4.00, 钛离子浓度 0.00035%w/w, 喷涂;

18. 酚聚合物, 0.077%w/w, pH 4.00, 钛离子浓度 0.00035%w/w, 浸泡。

盐雾试验结果示于表 VII。这些数值表示在划痕周围的总裂隙, 单位是毫米。在括号内的数字表示用于那种具体的有机涂饰剂的暴露时间。

#### 实施例 5

采用实施例 1 介绍的参数准备第五组冷轧钢试验板。在有转化涂层的试验板上分别涂 Vectocoat 300 Red 和水基涂料。各种终结漂洗液归纳如下:

1. Chem Seal 3603, 含铬终结漂洗液;

19. 酚聚合物, 0.077%w/w, pH 4.00, 钛离子浓度 0.00035%w/w, 锆离子浓度 0.00066%w/w;

20. 酚聚合物, 0.077%w/w, pH 4.00, 钛离子浓度 0.00035%w/w, 铈离子浓度 0.00035%w/w;

21. 酚聚合物, 0.077%w/w, pH 4.00, 锆离子浓度 0.00066%w/w, 铈离子浓度 0.00035%w/w;

22. 酚聚合物, 0.077%w/w, pH 4.00, 钛离子浓度 0.00035%w/w, 锆离子浓度 0.00066%w/w, 铈离子浓度 0.00035%w/w;

盐雾试验结果示于表 VIII。这些数值表示在划痕周围的总裂隙, 单位是毫米。在括号内的数字表示用于那种具体的有机涂饰剂的暴露时间。

#### 实施例 6

采用实施例 1 介绍的参数准备第六组冷轧钢试验板。在有转化涂层的试验板上分别涂 Vectocoat 300 Red、Vectocoat Gray、Vectrocoat E-2000、蜜胺改性的聚酯和水基涂料。各种终结漂洗液归纳如下:

1. Chem Seal 3603, 含铬终结漂洗液;

23. 酚聚合物, 0.077%w/w, pH 4.00, 锆离子浓度 0.00065%w/w;
24. 酚聚合物, 0.077%w/w, pH 4.00, 锆离子浓度 0.0050%w/w;
25. 酚聚合物, 0.077%w/w, pH 4.00, 锆离子浓度 0.0011%w/w;
26. 酚聚合物, 0.077%w/w, pH 4.00, 铅离子浓度 0.0010%w/w;
27. 酚聚合物, 0.077%w/w, pH 4.00, 铅离子浓度 0.0008%w/w;
28. 酚聚合物, 0.077%w/w, pH 4.00, 铅离子浓度 0.0050%w/w;

盐雾试验结果示于表 IX、表 X、表 XI 和表 XII。这些数值表示在划痕周围的总裂隙, 单位是毫米。在括号内的数字表示用于那种具体的有机涂饰剂的暴露时间。

#### 实施例 7

采用实施例 1 介绍的参数准备第七组冷轧钢试验板。在有转化涂层的试验板上分别涂 Vectocoat 300 Gray 和 Vectocoat 300 Red。各种终结漂洗液归纳如下:

1. Chem Seal 3603, 含铬终结漂洗液;
29. 酚聚合物, 0.077%w/w, pH 4.00, 钛离子浓度 0.00035%w/w;
30. 酚聚合物, 0.077%w/w, pH 4.00, 锆离子浓度 0.00065%w/w;

盐雾试验结果示于表 XIII。这些数值表示在划痕周围的总裂隙, 单位是毫米。在括号内的数字表示用于那种具体的有机涂饰剂的暴露时间。

#### 实施例 8

采用实施例 1 介绍的参数准备第八组冷轧钢试验板。在有转化涂层的试验板上涂蜜胺改性的聚酯。各种终结漂洗液归纳如下:

1. Chem Seal 3603, 含铬终结漂洗液;
31. 酚聚合物, 0.077%w/w, pH 4.00, 钛离子浓度 0.00035%w/w, 随后用去离子水进行补充漂洗;
32. 酚聚合物, 0.077%w/w, pH 4.00, 钛离子浓度 0.00035%w/w, 没有用去离子水进行补充漂洗;

盐雾试验结果示于表 XIV。这些数值表示在划痕周围的总裂隙, 单位是毫米。在括号内的数字表示用于那种具体的有机涂饰剂的暴露时间。

在实施例 1 至实施例 8 中证实的加速腐蚀试验的结果表明包含酚树脂和 IVB 族金属离子的漂洗液提供的性能大大优于比较的无铬漂洗液 (No.2 漂洗液)。在实施例 1 至实施例 8 中证实的结果还表明包含酚树脂和 IVB 族金属离子 (即钛、锆、铪及其混合物) 的漂洗液在许多情况下提供的耐腐蚀性与含铬漂洗液 (如 No.1 终结漂洗液) 提供的耐腐蚀性相当。在几个实例中, 包含酚树脂和 IVB 族金属离子 (即钛、锆、铪及其混合物) 的漂洗液提供的耐腐蚀性水平远远高于采用含铬漂洗液所能达到的水平。

在这里已经使用的条款和说明仅仅是作为说明性条款而不是限制性条款。在使用这些条款和说明时无意拒绝排斥与已经说明和描述的特征或部分特征等价的特征, 而且应当承认在本发明的范围内可能有各种各样的修正方案。

表 I

终结漂洗液 No.	300Gra y(120 小时)	300Red( 96 小时)	Uniche m(504 小时)	蜜胺改 性(144 小时)
1	7.8	9	7.3	8.3
2	10.5	14.7	4.2	8.8
3	7.9	9.4	4.3	14.8

表 II

终结漂洗液 No.	300Gra y(120 小时)	300Red( 96 小时)	Uniche m(504 小时)	蜜胺改 性(144 小时)
1	15.5	11.2	14.3	6.1
4	16.8	21.9	14.9	32.7

表 III

终结漂洗液 No.	300Gray(1 20 小时)	300Red(96 小时)	水基涂料 (168 小时)
1	14.7	16	7
5	19.1	17	6.3
6	10.4	10.2	6.1

表 IV

终结漂洗液 No.	300Gray(1 20 小时)	300 Red (120 小时)	水基涂料 (168 小时)
1	12.1	11.5	5.7
7	8.4	12.4	2.2
8	3.5	6.7	2
9	5.5	6.4	1.9
10	5.8	7.5	2.4
11	6.6	9.9	3
12	9.2	11	3.3
13	9.5	12.9	22.9

表 V

终结漂 洗液 No.	300Gra y(120 小时)	300Red( 96 小时)	Uniche m(504 小时)	蜜胺改 性(144 小时)
1	7.8	9	7.3	8.3
2	10.5	14.7	4.2	8.8
14	8.8	9.5	5.1	10.3
15	6.2	5.8	6.5	3.9

表 VI

终结漂 洗液 No.	300Gra y(120 小时)	300Red( 96 小时)	Uniche m(504 小时)	蜜胺改 性(144 小时)
1	15.5	11.2	14.3	6.1
16	23.2	13.8	10.6	16.4
17	18.1	29.4	18.1	41.8

表 VII

终结漂 洗液 No.	300Gra y(120 小时)	300Red( 96 小时)	Uniche m(504 小时)	蜜胺改 性(144 小时)
7	4.3	4.7	4.7	4.5
18	7.1	3.3	9.4	3.5

表 VIII

终结漂洗液 No.	水基涂料(216 小 时)	300Red(120 小 时)
1	4.1	7.2
19	3.5	6.2
20	2.7	6.3
21	2.6	3.9
22	3.6	6.6

表 IX

终结漂 洗液 No.	300Gra y(120 小时)	300Red( 96 小时)	Uniche m(504 小时)	蜜胺改 性(144 小时)
1	7.8	9	7.3	8.3
23	5.5	4.7	5.9	4

表 X

终结漂洗液 No.	300Gra y(96 小时)	300Red( 120 小时)	Uniche m(504 小时)	蜜胺改 性(144 小时)
1	15.9	24	20.4	28.9
25	7.3	10.9	2.6	38.6
26	5.3	6.5	1.6	5.5

表 XI

终结漂洗液 No.	300Gray(1 20 小时)	300Red(96 小时)	蜜胺改 性 (144 小时)
1	56.7	17.2	30.5
27	11.7	5.8	1.9

表 XII

终结漂洗液 No.	300Gray(1 20 小时)	300Red(96 小时)	水基涂 料 (120 小时)
1	24.7	20.8	24.5
24	22.1	19.8	10.8
28	9.3	12.9	10.7

表 XIII

终结漂洗液 No.	300Gray(96 小 时)	300Red(96 小时)
1	9	9.6
29	5.1	8.3
30	9.2	N/A

表 XIV

终结漂洗液 No.	蜜胺改性(168 小时)
1	8.8
31	6.1
32	2.4

No.3 至 No.32 的漂洗液提供的结果, 至少与常规的含铬漂洗液(No.1)提供的结果一样好, 而且将它们看作是本发明的可接受的实例。组成在 No.3 至 No.32 的漂洗液的范围之外的漂洗液也做了试验, 但是所提供的结果是不可接受的。