發明專利說明書 200414936

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：92121969

※ 申請日期：92-8-11　　※IPC 分類：B05D3/10

壹、發明名稱：（中文/英文）

鹼性鋅酸鹽水溶液及方法

AQUEOUS ALKALINE ZINCATE SOLUTIONS AND METHODS

貳、申 請 人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

德國阿托科技股份有限公司 / Atotech Deutschland GmbH

代表人：（中文/英文）

威廉 J·威利 / WILLIS, William J.

住居所或營業所地址：（中文/英文）

德國 10553 柏林, 艾拉斯姆斯街 20 號

D-10507 Berlin Erasmusstrasse 20, 10553 Berlin, Fed. Rep. Germany

國　籍：（中文/英文）

德國 / Germany

參、發明人：（共 2 人）

發明人 1

姓　名：（中文/英文）

南亞 H·喬許 / Joshi, Nayan H.

住居所地址：（中文/英文）

美國, 南卡羅萊納州 29732 岩石坡, 夏摩斯凱蘭路 2168 號

2168 Summers Glen, Rock Hill, South Carolina 29732, U.S.A.

國　籍：（中文/英文）

美國 / U.S.A.

發明人2

姓　名：(中文/英文)

莫莉克 D·梅塔 / Mehta, Maulik D.

住居所地址：(中文/英文)

美國,北卡羅萊納州 28226 卡羅特區,葵爾景觀路 4305 號

4305 Quail View Road, Charlotte, North Carolina 28226, U.S.A.

國　籍：(中文/英文)

美國 / U.S.A.

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 V 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國；2002.10.07；10/265,864
2.
3.
4.
5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.
2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明乃關於鹼性鋅酸鹽水溶液以及在鋁或鋁合金基板上沉積鋅酸鹽塗覆物的方法。本發明亦關於鍍以金屬的鋁或鋁合金基板。

【先前技術】

本發明之背景

最快速成長的全球市場之一是鋁與其合金的加工與電鍍。鋁獨特的物理與機械特性使其對例如為汽車、電子、電訊、航空電子工業以及許多的裝飾應用特別具有吸引力。鋁最受人喜愛的性質包括其低整體密度(2.7 公克/立方厘米)、經由合金化與熱處理可達成的高機械強度、與其相當高的抗腐蝕性。額外的性質尚包括高導熱與導電性、其磁中性、高碎屑值、與其兩性的化學性質。大部份的鋁組件是從合金元素包括矽、鎂、銅等的鋁合金所製造。這些合金混合物係為了達成例如為高強度或延展性的提昇性質而形成。

鋁與其合金的電鍍需要用於成功的電解與無電沉積的特定表面製備。為了達成成功電極沉積所使用的最常見實施是在電鍍前施加浸漬鋅塗覆物(較聞名的是鋅酸鹽)至基板上。此程序長久以來被認為是最經濟與最實際的鋁前處理方法。在預處理時施加鋅酸鹽層的主要利益在於設備與化學品的較低成本、較寬的加工操作窗與易於施加控制的沉積物。

其他金屬在鋅酸鹽溶液中的存在對鋅沉積速率與效能具有影響。少量的合金成分(即 Fe、Ni、Cu)不僅可改良鋅酸鹽沉積物的黏附性，亦可增強鋅酸鹽在多種鋁合金上的可用性。因此，鐵離子的添加可改良含鎂合金的黏附性。鎳在鋅酸鹽中的存在可改良直接鍍在鋅酸鹽上的鎳的黏附性，且相似的效應可見於銅添加於鋅酸鹽中與隨後的鍍銅中。不過一般而言，鋅酸鹽的合金化已顯示可提供較薄與較緊密的沉積，其可有效地轉化成下游無電/電解電鍍的較佳黏附。在另一方面，合金化鋅酸鹽的成分將由於額外的金屬離子存在於成分中而變得越來越複雜。其將使複合劑的選擇愈形複雜且對鋅酸鹽的整體性能更為重要。鋅-鐵-鎳組成物對複合劑的選擇與組成物中金屬離子的比值較鋅-鐵組成物更為靈敏。此會因銅離子添加在合金化鋅酸鹽中而變得更重要。由於銅在電動勢序列中的貴重位置，銅在浸漬鋅酸鹽沉積中的沉積速率係遠較鋅酸鹽中的其他元素為高。因此，銅沉積速率的控制變得很重要。其係可能藉選擇用於銅離子的正確複合劑以及對其他金屬離子的適當比值以控制銅的沉積速率。有少數用於銅離子的強複合劑可提供良好的穩定性與合金化鋅酸鹽的性能，且氰化物似乎是最佳的選擇。氰化物是用於含銅鋅酸鹽組合物的複合劑選擇且多年來其已成為該應用的工業標準。使用氰化物的負面觀點是氰化物極端地毒性，且因此，如同其他金屬修飾產物，在合金化鋅酸鹽中的氰化物替代物的搜尋多年來一直是另人感至有趣的主題。

【發明內容】

本發明之概要

本發明係提供一種改良的鹼性鋅酸鹽水溶液，其含有氫氧根離子、鋅離子、鎳離子及/或鈷離子、鐵離子、銅離子與至少一個抑制劑，該抑制劑係含有一或多個氮原子、硫原子或同時含有氮與硫原子、只要該氮原子未存在於脂肪胺或羥胺中。本發明亦關於在鋁與鋁合金上沉積鋅酸鹽塗覆物的方法，其含有在鋁或鋁合金基板上施加浸漬鋅酸鹽塗覆物，且選用地接著藉使用無電或電解金屬電鍍溶液以電鍍鋅酸鹽塗覆過的鋁或鋁合金基板。

本發明之詳細說明

本發明在一具體態樣中乃關於鹼性鋅酸鹽水溶液，且更特別地是關於可用於將鋅酸鹽塗覆物沉積在鋁與各種以鋁為基質的合金基板上的鹼性鋅酸鹽水溶液。因此，在一具體態樣中，本發明的鹼性鋅酸鹽水溶液係含有氫氧根離子、鋅離子、鎳及/或鈷離子、鐵離子、銅離子、與至少一個抑制劑、該抑制劑係含有一或多個氮原子、硫原子、或同時含有氮與硫原子、只要該氮原子未存在於脂肪胺或羥胺中。在另外一具體態樣中，本發明的鹼性鋅酸鹽水溶液係不含氰化物離子，且鋅酸鹽溶液可以含有一或多個金屬複合劑與硝酸根離子。

本發明的鹼性鋅酸鹽水溶液可以藉將所欲金屬的水溶性鹽類溶解在水中以製備。因此，在鋅酸鹽溶液中的鋅離子來源的範例可以是氧化鋅、硝酸鋅、氯化鋅、硫酸鋅、

醋酸鋅等。

鎳離子可以藉將例如為氯化鎳、硝酸鎳、硫酸鎳等的鎳鹽溶解以飼入鋅酸鹽溶液中。鈷離子可以以氯化鈷、硝酸鈷、硫酸鈷等飼入。可以用於飼入鐵離子的鐵鹽類包括氯化亞鐵、氯化鐵、硫酸亞鐵、硫酸鐵、硝酸亞鐵、硝酸鐵等。銅離子可以藉將例如為氯化亞銅、硝酸亞銅、硝酸銅、氯化銅、硫酸亞銅、硫酸銅等溶解於水中以飼入。

在一具體態樣中，鋅酸鹽溶液係含有鎳離子、但不含鈷離子。在另外一具體態樣中，鋅酸鹽溶液係含有鎳離子與鈷離子。但在另外一具體態樣中，鋅酸鹽溶液係含有鈷、但無鎳離子。由於經濟的考量，鋅酸鹽浴通常只含有鎳離子或鎳與少量鈷的混合物。

本發明的鋅酸鹽溶液亦含有通常係以例如為氫氧化鉀或氫氧化鈉的鹼金屬氫氧化物飼入的氫氧根離子。

在一具體態樣中，本發明的鹼性鋅酸鹽水溶液將含有

從約 5 至約 300 公克/公升的氫氧根離子，

從約 1 至約 30 公克/公升的鋅離子，

從約 0.1 至約 5.0 公克/公升的鐵離子，

從約 0.01 至約 10 公克/公升的銅離子，與

從約 0.05 至約 20 公克/公升的鎳及/或鈷離子。

在另外一具體態樣中，本發明的鋅酸鹽溶液可以含有

從約 5 至約 35 公克/公升或甚至是高至 100 公克/公升的氫氧根離子，

從約 1 至約 15 公克/公升的鋅離子，

從約 1 至約 3 公克/公升的鐵離子，

從約 0.01 至約 3 公克/公升的銅離子，與

從約 0.05 至約 10 公克/公升的鎳及/或鈷離子。

在一具體態樣中，鋅離子的濃度係高於鐵離子、銅離子與鎳及/或鈷離子的合併濃度。本發明的鋅酸鹽溶液通常亦含有以可溶性硝酸鹽類所飼入的硝酸根離子。可用鹽類的範例係包括硝酸鈉、硝酸鉀等。硝酸根陰離子當存在於鋅酸鹽溶液中時，濃度範圍可以係從約 0.01 至約 8 公克/公升。

本發明的鹼性鋅酸鹽水溶液亦含有至少一個抑制劑，其係含有一或多個氮原子、一或多個硫原子、或同時含有氮與硫原子、只要此氮原子未存在於脂肪胺或羥胺中。在另一具體態樣中，本發明的鋅酸鹽組合物亦含有一或多個與抑制劑合併的金屬複合劑。此組合物可提供複合系統改良的穩定性且對各種鋁合金提供可接受的性能。在另一具體態樣中，鋅酸鹽溶液係不含氰化物離子，且此溶液對例如為鋁以及以鋁為基之合金的各種不同金屬基板的預處理應用可提供對環境無害的額外優點。

可用於本發明的鋅酸鹽溶液中的抑制劑可以從含有氮及/或硫原子的各種不同組合物中選出。因此，在一具體態樣中，抑制劑可以從藉下述化學式以表示其特色的一或多個化合物中選出

$R_2N-C(S)Y$ 1

其中每一個 R 獨立地是氫或烷基、鏈烯基或芳香基，

且 Y 是 XR^1、NR_2 或 $N(H)NR_2$，其中 X 是 O 或 S，且 R^1 是氫或鹼金屬。此化合物的實例包括硫脲、硫代胺基甲酸鹽與胺基硫脲。

可用於本發明的硫脲化合物可藉下述化學式以表示其特色：

$$[R_2N]_2CS \qquad (II)$$

其中每一個 R 獨立地是氫或烷基、環烷基、鏈烯基或芳香基。烷基、環烷基、鏈烯基與芳香基可以含有高至 10 個或更多的碳原子以及例如為羥基、胺基及/或鹵素的取代基。烷基與鏈烯基可以是直鍊或支鏈的。本發明所使用的硫脲係含有硫脲或技藝上所辨認的各種不同衍生物、其之同系物或類似物。此硫脲的實例包括硫脲、1,3-二甲基-2-硫脲、1,3-二丁基-2-硫脲、1,3-二癸基-2-硫脲、1,3-二乙基-2-硫脲、1,1-二乙基-2-硫脲、1,3-二庚基-2-硫脲、1,1-二苯基-2-硫脲、1-乙基-1-(1-萘基)-2-硫脲、1-乙基-1-苯基-2-硫脲、1-乙基-3-苯基-2-硫脲、1-苯基-2-硫脲、1,3-二苯基-2-硫脲、1,1,3,3-四甲基-2-硫脲、1-烯丙基-2-硫脲、3-烯丙基-1,1-二乙基-2-硫脲與 1-甲基-3-羥乙基-2-硫脲、2,4-二胺基硫代甲醯脲、2,4,6-三胺基硫代甲醯脲，異硫脲的烷氧基乙醚等。

可以在本發明的鋅酸鹽溶液中使用以作為抑制劑的硫代胺基甲酸鹽係包括藉下述化學式以表示的硫代胺基甲酸鹽

$$R_2NC(S)-XR^1 \qquad III$$

其中每一個 R 獨立地是氫、或烷基、鏈烯基、或芳香基，X 是 O 或 S、且 R^1 是氫或鹼金屬。烷基與鏈烯基可以含有從約 1 至約 5 個碳原子。在另外一具體態樣中，每一個烷基可以含有 1 或 2 個碳原子。在另外一個具體態樣中，兩個 R 基可以同時是含有 1 或 2 個碳原子的烷基。此硫代胺基甲酸鹽的實例包括二甲基二硫代胺基甲酸、二乙基二硫代胺基甲酸、二甲基二硫代胺基甲酸氫氧化鈉、二乙基二硫代胺基甲酸三氫氧化鈉等。

可以在本發明的鋅酸鹽溶液中使用以作為抑制劑的胺基硫脲包括藉下述化學式以代表的胺基硫脲

$R_2N-C(S)-N(H)NR_2$ IV

其中每一個 R 獨立地是氫或烷基、鏈烯基或芳香基。在一具體態樣中，R 基團是含有從 1 至 5 個碳原子的烷基，且在另外一具體態樣中，烷基每一個可以含有 1 或 2 個碳原子。此胺基硫脲的實例包括 4,4-二甲基-3-胺基硫脲與 4,4-二乙基-3-胺基硫脲。

本發明的鹼性鋅酸鹽水溶液亦可以含有作為抑制劑的一或多個含氮二硫化物，例如為藉下述化學式以表示者

$[R_2NCS_2]_2$ V

其中每一個 R 獨立地是氫、或烷基、鏈烯基或芳香基。烷基可以含有從 1 至約 5 個碳原子。在另外一具體態樣中，烷基可以每一個含有一或二個碳原子。在另外一具體態樣中，兩個 R 基團同時是含有一或二個碳原子的烷基。此有機二硫化物的實例包括雙(二甲基硫代胺基甲基)二硫

化物(福美雙)雙(二乙基硫代胺基甲基)二硫化物等。

可以使用在本發明的抑制劑亦可以是取代或未取代的含氮雜環化合物。取代基的實例包括烷基、芳香基、硝基組、巯基等。含氮雜環化合物可以含有一或多個氮原子，且此含氮雜環化合物的實例包括吡咯類、咪唑類、苯并咪唑類、吡唑類、吡啶類、聯吡啶類、哌啡類、吡啡類、哌啶類、三唑類、苯并三唑類、四唑類、嘧啶類等。含氮雜環化合物亦可以含有例如為氧或硫的其他原子。含氮與氧的雜環化合物的實例是嗎啉類，且含有氮與硫的含氮雜環化合物的實例係包括噻唑類、噻唑啉類與噻唑啶類。

在一具體態樣中，抑制劑係含有一或多個上述所描述被巯基所取代的含氮雜環化合物。可以在本發明的鋅酸鹽溶液中使用以作為抑制劑的巯基取代含氮雜環化合物的特定實例係包括：2-巯基 1-甲基咪唑；2-巯基苯并咪唑；2-巯基咪唑；2-巯基 5-甲基苯并咪唑；2-巯基吡啶；4-巯基吡啶；2-巯基嘧啶(2-硫脲嘧啶)；2-巯基 5-甲基-1,4-噻二啡；3-巯基-4-甲基-4H-1,2,4-三唑；2-巯基噻唑啉、2-巯基苯并噻唑、4-羥基-2-巯基嘧啶；2-巯基苯并噁唑；5-巯基-1-甲基四唑；與 2-巯基-5-硝基苯并咪唑。

可以使用在本發明的鋅酸鹽溶液中的抑制劑亦可以包括例如為硫氰化鈉與硫氰酸鉀的鹼金屬硫氰酸鹽。硫醇類與硫代酸類亦可以包括在本發明的鋅酸鹽溶液中以作為抑制劑。這些抑制劑的實例包括：3-巯基乙醇；6-巯基-1-已醇；3-巯基 1,2-丙二醇；1-巯基-2-丙醇；3-巯基-1-丙醇

；巰基醋酸；4-巰基苯甲酸；2-巰基丙酸；與 3-巰基丙酸。

本發明的鋅酸鹽溶液係含有一或多個上述所描述的抑制劑。在一具體態樣中，鋅酸鹽溶液係含有二或多個上述所描述的抑制劑。包括在本發明的鋅酸鹽溶液中的抑制劑量可以從約 0.001 改變至約 10 公克/公升或更多。

本發明的鋅酸鹽溶液亦可以含有一或多個金屬複合劑。複合劑係在鋅酸鹽溶液中使用以溶解金屬離子。包括在本發明的鋅酸鹽溶液中的複合劑量範圍可以從每公升約 5 至約 250 公克或更多。在一具體態樣中，複合劑的濃度係從約 20 至約 100 公克/公升。有用的複合劑可以從廣泛多樣性的材料中選出，其包括那些含有例如為醋酸鹽、檸檬酸鹽、硝酸鹽、乙醇酸鹽、乳酸鹽、順丁烯二酸鹽、焦磷酸鹽、酒石酸鹽、葡萄糖酸鹽、葡庚糖酸鹽等的陰離子者。至少二個複合劑的混合物係特別使用於本發明的鋅酸鹽溶液中。此複合劑的特定實例包括酒石酸、酒石酸鈉、酒石酸二鈉、葡萄酸鈉、葡萄糖酸鉀、酒石酸氫鉀、酒石酸鈉鉀(羅謝爾鹽)等。

可以包含在本發明的鋅酸鹽溶液中的金屬複合劑亦可以含有脂肪胺類、脂肪羥胺或其之混合物。在另外一具體態樣中，複合劑係含有一或多個脂肪胺及/或脂肪羥胺與一或多個上述所描述其他複合劑的混合物。包含在本發明的鋅酸鹽溶液中的胺量可以從約 1 改變至 50 公克/公升。有用的胺類的實例係包括乙二胺、二胺基丙烷、二胺基丁

烷、N,N,N,N-四甲基二胺基甲烷、二伸乙三胺、3,3-胺基雙丙胺、三乙烯四胺、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-甲基羥胺、3-胺基-1-丙醇、N-甲基乙醇胺等。

本發明的鹼性鋅酸鹽水溶液可藉將上面所提到的各種不同的成分溶解在水中以製備。成分可以以任何次序在水中混合。

下述實例係用以說明本發明的鹼性鋅酸鹽溶液。在這些實例中，鋅、鎳、銅與鐵係以氧化鋅、氯化鎳、硫酸銅與氯化鐵以飼入。除非在下述實例或在別處書面描述及/或申請專利範圍中另有指示，否則所有的分率與百分比係以重量表示、溫度係以攝氏度數表示、且壓力係在或接近大氣壓。

表 I

實 例 A-H

溶液實例	A	B	C	D	E	F	G	H
鋅	8.50	8.50	8.50	8.50	8.50	8.50	8.50	8.50
鎳	3.10	3.10	3.10	3.10	3.10	3.10	3.10	3.10
銅	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
鐵	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
氫氧化鈉	80.00	80.00	80.00	80.00	80.00	80.00	80.00	80.00
硝酸鈉	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
葡萄酸鈉	18.00	12.50	12.50	12.50	12.50	12.50	12.50	12.50
羅謝爾鹽	--	7.50	--	--	--	--	--	--
單乙醇胺	--	--	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50
2-巯基苯并噻唑	0.02	--	0.02	--	--	--	--	--

2,2'- 聯 吡啶	--	0.02	--	0.02	--	--	--	--
1,10-菲咯啉	--	--	--	--	0.02	--	--	--
1,3-二乙基-2-硫脲	--	--	--	--	--	0.02	--	--
2-苯并咪唑硫醇	--	--	--	--	--	--	0.02	--
硫氰化鈉	--	--	--	--	--	--	--	0.02

*所有分率係以公克/公升表示，其餘為水

表 II

實例 I-M

溶液實例'	I	J	K	L	M
鋅	7.00	4.45	4.50	4.45	4.45
鎳	3.00	0.540	0.540	0.540	0.540
銅	0.230	0.100	0.100	0.100	0.100
鐵	0.285	0.260	0.370	0.625	0.625
氫氧化鈉	75.00	42.00	42.00	42.00	42.00
硝酸鈉	1.25	0.800	0.800	0.825	0.825
葡萄酸鈉	15.75	9.90	10.0	10.0	10.0
單乙醇胺	6.25	5.00	3.30	3.30	3.30
2-巯基苯并噻唑	0.02	0.01	0.01	0.01	0.015
1,3-二乙基-2-硫脲	--	0.01	--	--	--
2-巯基-1-甲基咪唑	--	--	0.01	0.01	0.03

*所有分率係以公克/公升表示，其餘為水

在前文中描述過的本發明的鋅酸鹽溶液係可用於沉積作為鋁與各種不同鋁合金預處理的合金鋅酸鹽塗覆物。在一具體態樣中，本發明的鋅酸鹽溶液係不含氰化物離子，

且此不含氰化物的鋅酸鹽溶液與習知技藝含氰化物離子的鋅酸鹽溶液相比可提供相同或更佳的結果。在鋅酸鹽溶液中的抑制劑的使用、以及抑制劑與上述所描述複合劑的合併相信至少可部份形成本發明的合金化鋅酸鹽溶液的改良性能。抑制劑可影響鋅酸鹽沉積速率且可在鋁與鋁合金上提供薄的平坦塗覆物。藉此處所描述的鋅酸鹽溶液可得到從約 2-6 毫克/平方英吋的鋅酸鹽塗覆物重量。

除鋁之外，本發明的鋅酸鹽溶液亦可用於在各種不同的鋁合金上沉積鋅酸鹽塗覆物，同時包括鑄造與鍛造合金。示範之鑄造合金係包括 356、380 與 383 合金。示範之鍛造合金包括 1100、2024、3003、3105、5052、5056、6061、6063 與 7075 型式鋁合金。

在一具體態樣中，使用本發明的鋅酸鹽溶液的鋅酸鹽塗覆物沉積係含有用於使用無電或電解金屬電鍍溶液的鋁或鋁合金基板的選用金屬電鍍的前處理步驟。

用於製備鋁與鋁合金以用於隨後金屬電鍍的單一、雙重與三重鋅酸鹽方法係技藝中廣為人知的。大體上，任何鋁或鋁合金可以使用本發明的方法與鋅酸鹽溶液以處理。雖然採用以在鋁上沉積鋅酸鹽塗覆物的特定鋅酸鹽及/或雙重鋅酸鹽預處理方法可以根據所處理的合金與所欲之結果而改變，但一在工業上與下述實施例中所使用的典型鋅酸鹽化程序係在下文中加以描述。其應該了解的是水洗通常是在每一個加工步驟後採用。

預處理方法中的第一個步驟是例如利用適合的鹼性或

酸性非侵蝕清潔劑以清除鋁表面上的任何油脂、污垢或油份。適合的清潔劑係包括非矽酸鹽化的微鹼性清潔劑與矽酸鹽化的微鹼性清潔劑，兩者可以在約 49℃至 66℃的溫度範圍內使用約 1 至約 5 分鐘。在清潔後，鋁通常係在水中清洗。

清潔後的鋁基板的蝕刻然後係藉使用可能為酸性或鹼性的傳統蝕刻劑以進行。通常係使用酸性蝕刻劑。在一具體態樣中，蝕刻溶液可以含有 50%的硝酸。在下述實施例所使用的方法中，用於從鋁表面上移除過量氧化物的蝕刻溶液是從美國 Atotech 所得到的 Alklean AC-2(5 體積%)，且此蝕刻溶液係含有磷酸/硫酸/氟化物。鋁或鋁合金係在約 20-25℃下與 Alklean AC-2 接觸約一分鐘。蝕刻後的樣本然後係用水以清洗。

蝕刻後的鋁表面然後係加以去污。去污係用於將過量的塵垢從鋁表面上移除的方法。去污可以藉使用硝酸溶液(例如為 50 體積%的溶液)或硝酸與硫酸的混合物以進行。在一具體態樣中，用於鋁合金的典型去污溶液可以含有 25%體積的硫酸、50%體積的硝酸與 25%的氟化銨。去污亦可以藉含有包含氟化氫胺氟化物鹽類產物的硝酸與硫酸混合物以完成。在隨後的實施例中，蝕刻後的鋁合金係在約 20-25℃的溫度下使用美國 Atotech 的 DeSmutter NF(100 公克/公升)約一分鐘且以清水沖洗以去污。DeSmutter NF 係含有酸式鹽以及以過硫化物為基礎的氧化劑的混合物。

鋅酸鹽塗覆物係藉將鋁基板在從約 15 至約 60 秒的短

暫時間內浸漬在本發明的鋅酸鹽浴中以得到鋁基板的完全覆蓋以施加至蝕刻後與去污後的鋁基板上。鋅酸鹽溶液的溫度通常係維持在約 20℃與 50℃間。過量的鋅酸鹽溶液通常係藉在去離子水中水洗以從鋁基板的表面上移除。在下述實施例中，鋁係在 20℃-25℃下浸漬在指示的鋅酸鹽溶液中約 45-50 秒。

上述以鋅酸鹽塗覆後的鋁基板然後係在從約 20 至約 25℃的溫度下、經歷藉例如 50%的硝酸溶液、或在來自美國 Atotech 的 Alumetch BD(40 公克/公升)中約 30 秒的脫除程序。Alumetch BD 係含有酸式鹽與以過硫化物為基的氧化劑的混合物。在冷水清洗後，蝕刻後的鋁基板然後係在從約 20 至約 25℃的溫度下經歷相同鋅酸鹽溶液的第二次浸漬約 25 至 30 秒。雙重鋅酸鹽化的鋁基板然後係從鋅酸鹽浴溶液中移除且以水清洗以將過量的鋅酸鹽溶液從鋁基板上移除。

在上述所描述之鋅酸鹽處理後，鋅酸鹽塗覆後的鋁基板可以使用技藝中廣為人知的無電或電解電鍍方法電鍍任何適合的金屬。適合之金屬係包括鎳、銅、青銅、黃銅、銀、金與鉑。在一具體態樣中，鋅酸鹽處理過的鋁基板係藉在無電鎳中或藉例如為胺基磺酸鎳觸擊電鍍浴或焦磷酸銅觸擊電鍍溶液的電解電鍍方法以電鍍。

【實施方式】

下述實施例 1-14 係說明根據本發明的鋅酸鹽塗覆物在緊跟著將金屬電鍍的各種不同鋁合金上的沉積。1 英吋乘

4 英吋且具有 0.09-0.25 英吋厚度的鋁合金測試板係使用於電鍍測試中。金屬層係電鍍至約 1 密爾或較黏附測試前稍厚。在實施例 1-11 中，鋅酸鹽化的樣本係在約 95℃下使用 Nichem-2500(美國 Atotech)無電鎳浴鍍鎳 70 分鐘。在實施例 12 中，鋅酸鹽化的樣本係在焦磷酸銅溶液中電解電鍍。實施例 13 的鋅酸鹽化樣本係在胺基磺酸鎳觸擊電鍍浴中電鍍且緊跟著光澤酸銅、光澤鎳與裝飾鉻的電鍍步驟。電鍍後的樣本然後係以水清洗、乾燥且測試鎳或其他電鍍金屬對鋁基板的黏附性。電鍍金屬的黏附性係使用一或多個下述測試以決定。一種測試係包括使用 90° 彎曲測試。在此測試中，在將電鍍樣本彎曲 90° 後，彎曲區域的內部與外部表面係加以檢查以發現電鍍金屬從底部鋁基板的昇起(剝落)。電鍍金屬的黏附性評定為：良好(0%剝落)、尚可(在彎曲區域任一側面上的剝落低於 10%)與較差(大於 20%的剝落)。對鑄造合金，"Reverse Saw"、"研磨"與"劃線/影線"方法係使用以檢查電鍍金屬的黏附性，且黏附性係使用上述標準以評定。某些電鍍樣本亦在 150℃下烘烤二小時且在冷水中(20℃)驟冷後才測試，且電鍍表面然後係使用"無起泡/通過"與"起泡/不及格"標準以分析起泡。

實施例 1-10

使用實施例 C-L 的鋅酸鹽溶液以在鍛造的鋁合金 2024 與 6061 上沉積鋅酸鹽塗覆物。在實施例 F、G 與 I-K 的溶液中可觀察到少許的沉積物，但在剩餘的溶液中則未觀察

到沉積物。然後將鋅酸鹽化的鋁合金在 95℃下於 Nichem-2500(美國 Atotech)無電鎳浴中電鍍 70 分鐘。將電鍍後的樣本以水清洗、乾燥、且使用上述所描述的 90° 彎曲測試以測試黏附性。結果整理於下述的表 III 中。

表 III

90° 彎曲黏附測試結果

樣本	實施例的鋅酸鹽溶液	2024合金	6061合金
1	C	良好	良好
2	D	良好	尚可
3	E	良好	尚可
4	F	良好	良好
5	G	良好	良好
6	H	良好	尚可
7	I	良好	良好
8	J	良好	良好
9	K	良好	良好
10	L	良好	良好

實施例 11

包括鑄造合金 356、380 與 383 以及包括 1100、2024、3003、5052、6061 與 7075 的鍛造合金的鋁合金係使用實施例 M 的鋅酸鹽溶液以塗覆鋅酸鹽且隨後加以無電鎳電鍍。鍍鎳部份係進行黏附測試，且在加工過的任何部份皆未觀察到黏附失誤。

實施例 12

鋁合金 2024 與 6061 係藉上述所描述的程序使用實施

例 M 的鋅酸鹽溶液以塗覆鋅酸鹽。鋅酸鹽塗覆過的樣本然後係在焦磷酸銅浴中電解電鍍。鍍銅後的樣本係加以測試鍍銅對鋁合金的黏附性，且在 90° 彎曲測試中未觀察到黏附失誤。

實施例 13

重複實施例 9 的程序，差異處為鋅酸鹽化部份係在胺基磺酸鎳觸擊電鍍浴中電鍍且緊跟著光澤酸銅、光澤鎳與裝飾鉻的電鍍步驟。這些電鍍樣本係使用上述所描述的 90° 彎曲測試以及烘烤測試以測試黏附性。在任何一個電鍍樣本的電鍍表面上並未觀察到黏附性損失或起泡。

實施例 14

此實施例係說明抑制劑對鋅酸鹽沉積速率的影響。使用實施例 L 的鋅酸鹽溶液以在鋁合金 6061(四個樣本)上沉積鋅酸鹽塗覆物。將鋁合金測試樣本在約 24℃ 下浸漬於鋅酸鹽溶液中一分鐘的時間，以水清洗且風乾。鋅酸鹽化的樣本係使用分析天平以秤重，且記錄各個測試樣胚的重量。在重量測量後，藉將樣本浸漬在 50%硝酸溶液中一分鐘以將鋅酸鹽層從樣本脫除。然後將脫除後的樣本以水清洗且風乾，將乾燥後的樣本再次秤重且記錄脫除後樣本的重量。從鋅酸鹽化樣本脫除前後重量的差異可得到鋅酸鹽的重量。藉實施例 L 的溶液所沉積的鋅酸鹽平均重量是 4.43 毫克/平方英吋。

當以與實施例 L 類似的鋅酸鹽溶液重複上述程序時，若溶液未含二個抑制劑，即 2-巯基苯并噻唑與 2-巯基-1-

甲基咪唑，則發現鋅酸鹽塗覆物重量為7.7毫克/平方英呎。這些結果顯示抑制劑對鋅酸鹽沉積速率有很強的影響力。在抑制劑存在下，鋅酸鹽溶液會形成對電鍍金屬在鋅酸鹽化鋁上的黏附極為重要的薄鋅酸鹽層。較厚的鋅酸鹽層將導致黏附失誤。

雖然本發明曾藉其相關的較佳具體態樣以解釋，但可以了解的是其之各種不同的修改對熟習該項技藝之人士在閱讀此陳述後將是顯而易見的。因此，可以了解的是此處所揭示的本發明係意圖涵蓋在附加的申請專利範圍範疇內的此種修改。

伍、中文發明摘要：

本發明係提供一種改良的鹼性鋅酸鹽水溶液，其含有氫氧根離子、鋅離子、鎳離子及/或鈷離子、鐵離子、銅離子與至少一個抑制劑，該抑制劑係含有一或多個氮原子、硫原子或同時含有氮與硫原子、只要該氮原子未存在於脂肪胺或羥胺中。本發明亦關於在鋁與鋁合金上沉積鋅酸鹽塗覆物的方法，其含有在鋁或鋁合金基板上施加浸漬鋅酸鹽塗覆物，且選用地接著藉使用無電或電解金屬電鍍溶液以電鍍鋅酸鹽塗覆過的鋁或鋁合金基板。

陸、英文發明摘要：

The present invention provides an improved aqueous alkaline zincate solution comprising hydroxide ions, zinc ions, nickel ions and/or cobalt iron ions, copper ions, and at least one inhibitor containing one or more nitrogen atoms, sulfur atoms, or both nitrogen and sulfur atoms provided said nitrogen atoms are not present in an aliphatic amine or hydroxylamine. The present invention also relates to methods for depositing zincate coatings on aluminum and aluminum alloys comprising applying an immersion zincate coating on an aluminum or aluminum alloy substrates, optionally followed by plating the zincate coated aluminum or aluminum alloy substrate using an electroless or electrolytic metal plating solution.

拾、申請專利範圍：

1.一種鹼性鋅酸鹽水溶液，其含有氫氧根離子、鋅離子、鎳及/或鈷離子、鐵離子、銅離子與至少一個抑制劑，該抑制劑係含有一或多個氮原子、一或多個硫原子、或同時含有氮與硫原子、只要該氮原子未存在於脂肪胺或羥胺中。

2.根據申請專利範圍第 1 項之鋅酸鹽溶液，其中該溶液亦含有一或多個金屬複合劑。

3.根據申請專利範圍第 1 項之鋅酸鹽溶液，其係不含氰化物離子。

4.根據申請專利範圍第 1 項之鋅酸鹽溶液亦含有硝酸根離子。

5.根據申請專利範圍第 1 項之鋅酸鹽溶液亦含有至少一個金屬複合劑，其係脂肪胺、脂肪羥胺、或其之混合物。

6.根據申請專利範圍第 1 項之鋅酸鹽溶液，其中該抑制劑係選自含氮二硫化物；鹼金屬硫氰酸鹽；硫代胺基甲酸鹽；含氮雜環化合物；巯基取代的含氮雜環化合物，硫代酸類、硫醇類、藉下述化學式以表示其特色的化合物

$R_2N-C(S)Y$ 1

其中每一個 R 獨立地是氫或烷基、鏈烯基或芳香基，且 Y 是 XR^1、NR_2 或 $N(H)NR_2$，其中 X 是 O 或 S，且 R^1 是氫或鹼金屬；與其之混合物。

7.根據申請專利範圍第 1 項之鋅酸鹽溶液，其中該抑

制劑係藉下述化學式以表示的硫脲化合物：

$[R_2N]_2CS$ (II)

其中每一個 R 獨立地是氫或烷基、環烷基、鏈烯基或芳香基。

8.根據申請專利範圍第 1 項之鋅酸鹽溶液，其中該抑制劑係藉下述化學式以表示的硫代胺基甲酸鹽：

$R_2NC(S)-XR^1$ III

其中每一個 R 獨立地是氫、或烷基、鏈烯基、或芳香基，X 是 O 或 S、且 R^1 是氫或鹼金屬。

9.根據申請專利範圍第 1 項之鋅酸鹽溶液，其中該抑制劑係藉下述化學式以表示的胺基硫脲

$R_2N-C(S)-N(H)NR_2$ IV

其中每一個 R 獨立地是氫或烷基、鏈烯基或芳香基。

10.根據申請專利範圍第 1 項之鋅酸鹽溶液，其中該抑制劑是具有下述化學式的二硫化物化合物：

$[R_2NCS_2]_2$ V

其中每一個 R 獨立地是氫、或烷基、鏈烯基或芳香基。

11.根據申請專利範圍第 1 項之鋅酸鹽溶液，其中該抑制劑係至少為一個含氮雜環化合物或巯基所取代的含氮雜環化合物，或其之混合物，且雜環化合物係選自吡咯類、咪唑類、苯并咪唑類、吡唑類、三唑類、吡啶類、哌啉類、吡啉類、哌啶類、嘧啶類、噻唑類、噻唑啉類、噻唑啶類、若明丹類與嗎啉類。

12.根據申請專利範圍第 11 項之鋅酸鹽溶液，其中該

抑制劑是巯基所取代的含氮雜環化合物。

13.根據申請專利範圍第1項之鋅酸鹽溶液，其係含有

從約5至約300公克/公升的氫氧根離子，

從約1至約30公克/公升的鋅離子，

從約0.1至約5.0公克/公升的鐵離子，

從約0.01至約10公克/公升的銅離子，

從約0.05至約20公克/公升的鎳及/或鈷離子，以及

從約0.001至約10公克/公升的抑制劑。

14.一種鹼性鋅酸鹽水溶液，其含有氫氧根離子、鋅離子、鎳及/或鈷離子、鐵離子、銅離子、硝酸根離子、至少一個抑制劑，該抑制劑係含有氮原子、硫原子、或同時含有氮與硫原子、只要該氮原子未存在於脂肪胺或羥胺中，與至少一個金屬複合劑。

15.根據申請專利範圍第14項之鋅酸鹽溶液，其係含有作為金屬複合劑的脂肪胺、脂肪羥胺、或其之混合物。

16.根據申請專利範圍第14項之鋅酸鹽溶液，其係含有作為金屬複合劑的醋酸鹽、檸檬酸鹽、乙醇酸鹽、乳酸鹽、順丁烯二酸鹽、焦磷酸鹽、酒石酸鹽、葡萄糖酸鹽、葡庚糖酸鹽等與其之混合物。

17.根據申請專利範圍第14項之鋅酸鹽溶液，其係不含氰化物離子。

18.根據申請專利範圍第14項之鋅酸鹽溶液，其中該抑制劑係選自含氮二硫化物；鹼金屬硫氰酸鹽；鹼金屬硫代胺基甲酸鹽；含氮雜環化合物；巯基取代的含氮雜環化

合物，硫代酸類、硫醇類、藉下述化學式以表示其特色的化合物

$R_2N-C(S)Y$ 1

其中每一個 R 獨立地是氫或烷基、鏈烯基或芳香基，且 Y 是 XR^1、NR_2 或 $N(H)NR_2$，其中 X 是 O 或 S，且 R^1 是氫或鹼金屬；與其之混合物。

19.根據申請專利範圍第 14 項之鋅酸鹽溶液，其中該抑制劑係藉下述化學式以表示的硫脲化合物：

$[R_2N]_2CS$ (II)

其中每一個 R 獨立地是氫或烷基、環烷基、鏈烯基或芳香基。

20.根據申請專利範圍第 14 項之鋅酸鹽溶液，其中該抑制劑是具有下述化學式的二硫化物化合物：

$[R_2NCS_2]_2$ V

其中每一個 R 獨立地是氫、或烷基、鏈烯基或芳香基。

21.根據申請專利範圍第 14 項之鋅酸鹽溶液，其中該抑制劑係至少為一個含氮雜環化合物或巯基所取代的含氮雜環化合物，或其之混合物，且雜環化合物係選自吡咯類、咪唑類、吡唑類、三唑類、四唑類、噻唑類、噻唑啉類、噻唑啶類、吡啶類、哌啡類、吡啡類、哌啶類、嘧啶類與嗎啉類。

22.根據申請專利範圍第 21 項之鋅酸鹽溶液，其中該抑制劑是巯基所取代的含氮雜環化合物。

23.一種非氰化物的鹼性鋅酸鹽水溶液，其含有

從約 5 至約 300 公克/公升的氫氧根離子，

從約 1 至約 30 公克/公升的鋅離子，

從約 0.1 至約 5.0 公克/公升的鐵離子，

從約 0.01 至約 10 公克/公升的銅離子，

從約 0.05 至約 20 公克/公升的鎳及/或鈷離子，

從約 0.001 至約 10 公克/公升的抑制劑，

從約 0.01 至約 10 公克/公升的鹼金屬硝酸鹽，以及

從約 1 至約 250 公克/公升的至少一個金屬複合劑。

24.一種用於在鋁或以鋁為基的合金基板上沉積鋅酸鹽塗覆物的方法，其含有

(A)將鋁或以鋁為基的合金基板浸泡在根據申請專利範圍第 1 項之鹼性鋅酸鹽水溶液中一段足夠的時間以沉積所欲之塗覆物，以及

(B)將塗覆過的基板從鋅酸鹽溶液中移開。

25.根據申請專利範圍第 24 項之方法，其中該鋁或以鋁為基的合金表面在浸漬於鋅酸鹽溶液中之前係先清潔、蝕刻與去污。

26.根據申請專利範圍第 25 項之方法，其中該清潔係藉鹼性清潔劑以進行，且蝕刻係藉鹼性或酸性蝕刻溶液以進行。

27.根據申請專利範圍第 24 項之方法，其中在浸漬於鋅酸鹽溶液中以形成第一鋅酸鹽塗覆物後，將塗覆過的鋁或鋁合金從鋅酸鹽溶液中取出，藉酸以將塗覆物至少部份脫除，且將鋁或鋁合金再浸漬於鋅酸鹽溶液中以形成第二

鋅酸鹽塗覆物。

28.根據申請專利範圍第 27 項之方法，其中該鋁或鋁合金在每一個清潔、蝕刻、去污、鋅酸鹽化與酸脫除步驟後係以水清洗。

29.一種用於在鋁或以鋁為基的合金基板上沉積鋅酸鹽塗覆物的方法，其含有

(A)將基板浸泡在根據申請專利範圍第 14 項之鹼性鋅酸鹽水溶液中一段足夠的時間以沉積所欲之塗覆物，以及

(B)將塗覆過的基板從鋅酸鹽溶液中移開。

30.根據申請專利範圍第 29 項之方法，其中該基板表面在浸漬於鋅酸鹽溶液中之前係先清潔、蝕刻與去污。

31.根據申請專利範圍第 30 項之方法，其中該清潔係藉鹼性清潔劑以進行，且蝕刻係藉鹼性或酸性蝕刻溶液以進行。

32.根據申請專利範圍第 29 項之方法，其中在浸漬於鋅酸鹽溶液中以形成第一鋅酸鹽塗覆物後，將塗覆過的基板從鋅酸鹽溶液中取出，藉酸以將塗覆物至少部份脫除，且將鋁或鋁合金再浸漬於鋅酸鹽溶液中以形成第二鋅酸鹽塗覆物。

33.根據申請專利範圍第 32 項之方法，其中基板在每一個清潔、蝕刻、去污、鋅酸鹽化與酸脫除步驟後係以水清洗。

34.一種用於在鋁或以鋁為基的合金基板上沉積鋅酸鹽塗覆物的方法，其含有

(A)將基板浸泡在根據申請專利範圍第 23 項之鹼性鋅酸鹽水溶液中一段足夠的時間以沉積所欲之塗覆物，以及

(B)將塗覆過的基板從鋅酸鹽溶液中移開。

35.根據申請專利範圍第 34 項之方法，其中該基板表面在浸漬於鋅酸鹽溶液中之前係先清潔、蝕刻與去污。

36.根據申請專利範圍第 35 項之方法，其中該清潔係藉鹼性清潔劑以進行，且蝕刻係藉鹼性或酸性蝕刻溶液以進行。

37.根據申請專利範圍第 34 項之方法，其中在浸漬於鋅酸鹽溶液中以形成第一鋅酸鹽塗覆物後，將塗覆過的基板從鋅酸鹽溶液中取出，藉酸以將塗覆物至少部份脫除，且將鋁或鋁合金再浸漬於鋅酸鹽溶液中以形成第二鋅酸鹽塗覆物。

38.根據申請專利範圍第 37 項之方法，其中該基板在每一個清潔、蝕刻、去污、鋅酸鹽化與酸脫除步驟後係以水清洗。

39.根據申請專利範圍第 24 項之方法所得到的鋅酸鹽塗覆過的鋁或鋁合金。

40.根據申請專利範圍第 29 項之方法所得到的鋅酸鹽塗覆過的鋁或鋁合金。

41.根據申請專利範圍第 34 項之方法所得到的鋅酸鹽塗覆過的鋁或鋁合金。

42.一種用於在鋁或鋁合金基板上沉積金屬塗覆物的方法，其含有

(A)藉將基板浸漬於根據申請專利範圍第 1 項之鹼性鋅酸鹽水溶液中以施加浸漬鋅酸鹽塗覆物至基板上，以及

(B)使用無電或電解金屬電鍍溶液以電鍍鋅酸鹽塗覆過的基板。

43.根據申請專利範圍第 42 項之方法，其中該基板表面在浸漬於鋅酸鹽溶液中之前係先承受鹼清潔、酸蝕刻與去污。

44.根據申請專利範圍第 43 項之方法，其中該清潔係藉鹼性清潔劑以進行，且蝕刻係藉鹼性或酸性蝕刻溶液以進行。

45.根據申請專利範圍第 42 項之方法，其中在浸漬於鋅酸鹽溶液中以形成第一鋅酸鹽塗覆物後，將塗覆過的基板從鋅酸鹽溶液中取出，藉酸以將塗覆物至少部份脫除，且將鋁或鋁合金再浸漬於鋅酸鹽溶液中以形成第二鋅酸鹽塗覆物。

46.根據申請專利範圍第 45 項之方法，其中該基板在每一個清潔、蝕刻、去污、鋅酸鹽化與酸脫除步驟後係以水清洗。

47.藉根據申請專利範圍第 42 項之方法所得到的金屬塗覆的鋁或鋁合金。

拾壹、圖式：

無

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明:

無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無