



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108842149 A

(43)申请公布日 2018. 11. 20

(21)申请号 201810786895.4

G23C 22/86(2006.01)

(22)申请日 2014.02.28

G25D 13/20(2006.01)

(30)优先权数据

13/786,914 2013.03.06 US

(62)分案原申请数据

201480010256.9 2014.02.28

(71)申请人 PPG工业俄亥俄公司

地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 R·M·瓦尔加斯

J·F·麦克因泰尔

(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 11038

代理人 姜煌

(51)Int. Cl.

G23C 22/36(2006.01)

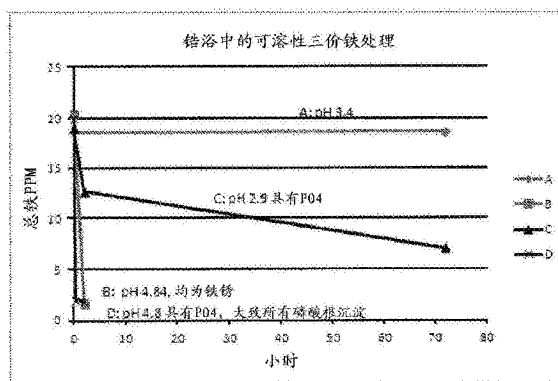
权利要求书1页 说明书23页 附图3页

(54)发明名称

处理铁类金属基底的方法

(57)摘要

公开的是处理和涂覆铁类金属基底例如冷轧钢、热轧钢和电镀钢的方法。这些方法包括将铁类金属基底与含水预处理组合物接触,该组合物包含:(a)IIIB和/或IVB族金属化合物;(b)磷酸根离子;和(c)水。还公开的是从预处理浴中除去铁的离位方法。



1. 一种从含有预处理组合物的预处理浴中除去铁的方法, 该预处理组合物包含IIIB族和/或IV族的金属, 该方法包括:

- (a) 将该预处理浴的pH降低至少0.2;
- (b) 将磷酸根离子加入 (a) 中的预处理浴中; 和
- (c) 将 (b) 中的预处理浴的pH升高至少0.2。

2. 权利要求1的方法, 其中将该预处理浴的pH降低至少1.0。

3. 权利要求1的方法, 其中该降低包括向该预处理浴中加入酸。

4. 权利要求3的方法, 其中该酸包括IVB族氟金属酸、磷酸、硫酸、氨基磺酸、硝酸及其混合物。

5. 权利要求3的方法, 其中该酸包括六氟锑酸。

6. 权利要求1的方法, 其中该磷酸根离子的来源包括碱金属正磷酸盐、正磷酸铵及其混合物。

7. 权利要求1的方法, 其中该磷酸根离子的来源包括磷酸二氢钠。

8. 权利要求1的方法, 其中 (c) 中的预处理浴基本上没有铁。

9. 权利要求1的方法, 其进一步包括向 (b) 中的预处理浴中加入氧化剂。

10. 权利要求9的方法, 其中该氧化剂包括过氧化物化合物。

11. 权利要求1的方法, 其进一步包括过滤 (c) 中的预处理浴。

12. 权利要求1的方法, 其中该方法是在待由该预处理组合物涂覆的制品不存在时进行的。

13. 权利要求1的方法, 其中该IIIB族和/或IVB族金属包括锆。

14. 权利要求1的方法, 其中该预处理组合物进一步包含磷酸根离子。

15. 一种从含有预处理组合物的预处理浴中除去铁的方法, 该预处理组合物包含IIIB族和/或IVB族的金属, 该方法包括:

- (a) 加酸到该预处理浴中, 来将该预处理组合物的pH降低到低于4.0;
- (b) 将磷酸根离子加入到 (a) 中的预处理浴中; 和
- (c) 将 (b) 中的预处理浴的pH升高到4-5.5。

16. 权利要求15的方法, 其中该酸包括六氟锑酸。

17. 权利要求15的方法, 其中该磷酸根的来源包括磷酸二氢钠。

18. 权利要求15的方法, 其进一步包括将氧化剂加入到 (b) 中的预处理浴中。

19. 权利要求18的方法, 其中该氧化剂包括过氧化物化合物。

20. 权利要求15的方法, 其进一步包括过滤 (c) 中的预处理浴。

21. 权利要求15的方法, 其中在步骤 (c) 之后, 该预处理浴中的该预处理组合物包含的磷酸根与三价铁离子的重量比是1:1到1.7:1重量份。

22. 权利要求15的方法, 其中该方法是在待由该预处理组合物涂覆的制品不存在时进行的。

23. 权利要求15的方法, 其中该预处理组合物进一步包含磷酸根离子。

处理铁类金属基底的方法

[0001] 本申请是申请日为2014年2月28日,申请号为201480010256.9,发明名称为“处理铁类金属基底的方法”的分案申请。

[0002] 交叉参考的相关申请

[0003] 本申请是2011年12月7日提交的美国专利申请No.13/313473的部分继续,该美国专利申请No.13/313473是2008年9月25日提交的美国专利申请No.12/237770(现在作为美国专利No.8097093颁布)的继续,该美国专利申请No.12/237770要求2007年9月28日提交的美国临时专利申请系列No.60/975957的权益,其在此引入作为参考。

发明领域

[0004] 本发明涉及处理铁类金属基底例如冷轧钢、热轧钢和电镀锌钢的方法。本发明还涉及经涂覆的铁类金属基底。本发明还涉及在待由该预处理组合物涂覆的制品存在下和当该预处理浴是离位时,当预处理浴处于加工线上时,从该预处理浴中除去铁的方法。

[0005] 背景信息

[0006] 在金属基底上使用保护性涂层来改进耐腐蚀性和油漆附着性是普遍的。用于涂覆这样的基底的常规技术包括,涉及用磷酸根转化涂料和含铬洗液预处理金属基底的技术。典型的磷酸根转化涂料是以约至少1000份/百万份(“ppm”)的磷酸根来操作的,其导致了废物处理问题。因此,使用这样的磷酸根和/或含铬酸根的组合物造成了环境和健康问题。

[0007] 因此,已经开发了无铬酸根和/或无磷酸根的预处理组合物。这样的组合物通常基于化学混合物,其与基底表面以一些方式反应并与其结合来形成保护层。例如,基于IIIB族或者IVB族金属化合物的预处理组合物最近已经变得更流行。

[0008] 然而,当通过基于IIIB族或者IVB族金属化合物的预处理组合物来加工铁类金属基底时,在处理更多的基于铁的金属时,该预处理组合物溶液中的三价铁(Fe^{+3})的浓度随着时间而增加。具体地,来自基底的可溶性(Fe^{+2})铁通过 Fe^{+2} 浓度积聚、氧化和随后与氧和水反应,而变成不溶性(Fe^{+3})。所得的不溶性铁锈,即,水合的氧化铁(III) ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)和/或氢氧化氧化铁(III) ($\text{FeO}(\text{OH})$),絮凝,并且不溶性铁锈颗粒在加工零件时存在的适度搅拌期间抵抗沉淀。因此,该不溶性铁锈颗粒会粘附到或者沉积到基底上,并且被携带到随后的加工步骤(特别是当过滤装置不可用时),例如下游的电涂浴(其用于沉积有机涂层)。这样的交叉污染会有害地影响这样的随后电沉积涂层的性能。

[0009] 因此,工业中常规的实践是,定期稀释该预处理浴来降低可溶性铁的浓度作为预防措施,和添加补充液到该预处理浴中,来补充浴成分并重新获得涂覆能力。在一些情况中,该预处理浴必须从加工线上除去,来进行从其上除锈的方法。备选地,该预处理浴必须每隔1-2周排出,并且补充新鲜的浴液。这些实践中的每个都是昂贵的,这归因于明显的产物损失、废物处理和不方便性。

[0010] 因此,令人期望的是提供处理铁类金属基底和除去可溶性铁的改进的方法,其解决了至少一些前述的问题。

发明内容

[0011] 在某些方面,本发明涉及涂覆铁类金属基底的方法。

[0012] 在某些方面,该涂覆铁类金属基底的方法包括:(a)将铁类金属基底与含水预处理组合物接触,该组合物的pH是4-5.5并且包含:(a) IIIIB和/或IVB族金属化合物;(b)磷酸根离子;和(c)水,其中该IIIIB和/或IVB族金属化合物在该预处理组合物中的存在量是10-500ppm金属,并且该预处理组合物中IIIIB和/或IVB族金属与磷酸根离子的重量比是至少0.8:1;和其中该磷酸根离子以下面的量保持在该预处理组合物浴中:(i)足以基本上防止在浴中形成不溶性铁锈;和(ii)不足以防止覆盖率为至少10mg/m²的IIIIB或者IVB族金属膜沉积到铁类金属基底上;和(iii)导致磷酸根与三价铁离子的重量比是1-1.8:1;和然后(b)将该基底与包含成膜树脂的涂料组合物接触,来形成经涂覆的金属基底,其表现出耐腐蚀性能。

[0013] 在某些其他方面,该涂覆铁类金属基底的方法包括:(a)将铁类金属基底与含水预处理组合物接触,该组合物的pH是4-5.5并且包含:(a) IIIIB和/或IVB族金属化合物;(b)磷酸根离子;和(c)水,其中该IIIIB和/或IVB族金属化合物在该预处理组合物中的存在量是10-500ppm金属,并且该预处理组合物中IIIIB和/或IVB族金属与磷酸根离子的重量比是至少0.8:1;和其中该磷酸根离子以下面的量保持在该预处理组合物浴中:(i)足以基本上防止在浴中形成不溶性铁锈;和(ii)不足以防止覆盖率为至少10mg/m²的IIIIB或者IVB族金属膜沉积到铁类金属基底上;和(iii)导致磷酸根与处于亚铁态的另外的可溶性铁的重量比是1.8-10:1;和然后(b)将该基底与包含成膜树脂的涂料组合物接触,来形成经涂覆的金属基底,其表现出耐腐蚀性能。

[0014] 在某些其他方面,本发明涉及从预处理浴中除去铁的方法,其包括在该预处理浴是离位时进行的步骤。

[0015] 在某些方面,用于从含有预处理组合物(其包含IIIIB族和/或IV族金属)的预处理浴中除去铁的离位方法包括:(a)将该预处理浴的pH降低至少0.2;(b)将磷酸根离子加入(a)中的预处理浴中;和(c)将(b)中的预处理浴的pH升高至少0.2。

[0016] 在某些其他方面,用于从含有预处理组合物(其包含IIIIB族和/或IVB族金属)的预处理浴中除去铁的离位方法包括:(a)加酸到该预处理浴中,来将该预处理组合物的pH降低到低于4.0;(b)将磷酸根离子加入(a)中的预处理浴中;和(c)将(b)中的预处理浴的pH升高到4.0-5.5。

[0017] 本发明还涉及由此处理和涂覆的基底。

附图说明

[0018] 图1和2是所观察到的实施例3的结果的图示;

[0019] 图3是所观察到的实施例4的结果的图示;

[0020] 图4是所观察到的实施例5的结果的图示;和

[0021] 图5是所观察到的实施例6的结果的图示。

具体实施方式

[0022] 为了以下详细说明的目的,应当理解本发明可以采用不同的备选变化和步骤次序,除了有明确的相反规定之处。此外,除了任何操作实施例或者其中另有指示之外,表示例如说明书和权利要求中所用的成分的量的全部数字被理解为在全部的情况中是用术语“约”修正的。因此,除非有相反的指示,否则下面的说明书和附加的权利要求中阐明的数字参数是约数,其可以根据本发明所寻求获得的期望的性能而变化。最起码,和并非打算使用等价原则来限制权利要求的范围,每个数字参数应当至少按照所报告的有效数字的数值和通过使用通常的四舍五入技术来解释。

[0023] 虽然阐明本发明宽范围的数字范围和参数是约数,但是在具体实施例中所述的数值是尽可能精确来报告的。然而任何数值本质上包含了由它们各自的测试测量中存在的标准偏差所必然形成的某些误差。

[0024] 同样,应当理解这里所述的任何数字范围目的是包括处于其中的全部的子范围。例如范围“1-10”目的是包括在所述的最小值1和所述的最大值10之间(并包括端值)的全部子范围,即,具有最小值等于或者大于1和最大值等于或者小于10。

[0025] 在本申请中,单数的使用包括复数和复数涵盖单数,除非另有明确规定。另外,在本申请中,使用“或者”表示“和/或”,除非另有明确规定,但是在某些情况中可以明确使用“和/或”。

[0026] 在本申请中,术语“离位”表示待由预处理组合物涂覆的制品不存在于预处理浴中,但是不意味着该预处理浴必需从加工线上除去。

[0027] 在本申请中,术语“总铁”或“总Fe”表示铁在预处理浴中的总量,包括但不限于三价铁(Fe^{+3})铁和亚铁(Fe^{+2})铁。

[0028] 在本申请中,除非另有相反的确切指示,否则当声称预处理组合物“基本没有”具体组分时,它表示所讨论的材料如果有的话,则是作为偶然的杂质存在于组合物中。换言之,该材料并非有意加入组合物中,而是可以以少量或者无关紧要的水平存在,因为它是作为意指的组合物组分部分的杂质而携带的。此外,当声称预处理组合物“完全没有”具体组分时,它表示所讨论的材料根本不存在于组合物中。

[0029] 如前所述,本发明某些实施方案涉及一种处理铁类金属基底的方法。用于本发明的合适的铁类金属基底包括经常用于汽车车体,汽车部件和其他制品例如小金属部件(包括紧固件,即,螺母、螺栓、螺杆、销子、钉子、夹子、按钮等)的组装的那些。合适的铁类金属基底具体的例子包括但不限于冷轧钢,热轧钢,用锌金属、锌化合物或者锌合金涂覆的钢,例如电镀锌钢、热浸镀锌钢、镀锌钢、和锌合金电镀的钢。此外,通过本发明方法处理的铁类金属基底可以是基底的切割边缘,其是以其它方式在它的其余表面上处理和/或涂覆的。根据本发明的方法涂覆的铁类金属基底可以呈例如金属片或者制作的部件的形式。

[0030] 待根据本发明的方法处理的铁类金属基底可以首先清洁来除去油脂、脏物或者其他异物。这经常是使用中等或者强碱性清洁剂来进行的,例如是市售的和通常用于金属预处理方法的。适用于本发明的碱性清洁剂的例子包括Chemkleen™163,177,611L,和490MX,其每个市售自PPG Industries, Inc.这样的清洁剂经常在水冲洗之后和/或之前。

[0031] 如前所述,本发明的某些实施方案涉及处理金属基底的方法,其包括将金属基底与包含IIIB和/或IVB族金属的预处理组合物进行接触。作为此处使用的,术语“预处理组合物”指的是这样的组合物,其在与基底接触后与基底表面反应,并且化学地改变基底表面,

并与之结合来形成保护性层。

[0032] 经常地,该预处理组合物包含载体,经常是含水介质,以使得该组合物可以呈IIIB或者IVB族金属化合物在载体中的溶液或者分散体的形式。在这些实施方案中,溶液或者分散体可以通过任何的多种已知技术来与基底接触,例如浸涂或者浸没,喷涂,间歇喷涂,浸涂随后喷涂,喷涂随后浸涂,刷涂或者辊涂。在某些实施方案中,该溶液或者分散体当施涂到金属基底上时处于50-150°F (10-65°C) 的温度。接触时间经常是2秒-5分钟,例如30秒-2分钟。

[0033] 作为此处使用的,术语“IIIB和/或IVB族金属”指的是CAS元素周期表的IIIB族或者IVB族的元素,例如,如Handbook of Chemistry and Physics,第63版(1983)中所示。在适用的情况下,可以使用金属本身。在某些实施方案中,使用IIIB族和/或IVB族金属化合物。作为此处使用的,术语“IIIB和/或IVB族金属化合物”指的是这样的化合物,其包括至少一种CAS元素周期表的IIIB族或者IVB族的元素。

[0034] 在某些实施方案中,该预处理组合物中所用的IIIB和/或IVB族金属化合物是锆、钛、钪的化合物或者其混合物。合适的锆化合物包括但不限于六氟锆酸,其碱金属和铵盐,碳酸锆铵,碱式碳酸锆,硝酸氧锆,羧酸锆和羧酸羟基锆,例如氢氟锆酸,乙酸锆,草酸锆,乙醇酸锆铵,乳酸锆铵,柠檬酸锆铵及其混合物。合适的钛化合物包括但不限于氟钛酸及其盐。合适的钪化合物包括但不限于硝酸钪。

[0035] 在某些实施方案中,该IIIB和/或IVB族金属化合物在预处理组合物浴中的存在量是至少10ppm金属,例如至少20ppm金属,至少30ppm金属或者在某些情况中至少50ppm金属(作为元素金属来测量)。在某些实施方案中,IIIB和/或IVB族金属化合物在该预处理组合物浴中的存在量不大于500ppm金属,例如不大于150ppm金属,或者在一些情况中不大于80ppm金属(作为元素金属测量)。IIIB和/或IVB族金属在预处理组合物中的量可以处于所述值的任何组合之间,包括所述值。

[0036] 如前所述,用于本发明方法的某些实施方案中的预处理组合物包含磷酸根离子。在某些实施方案中,该磷酸根离子来源是磷酸,例如75%磷酸,但是磷酸根离子的其他来源是本发明可以预期的,例如磷酸二氢钠或者磷酸氢二钠。在某些其他实施方案中,本发明方法的预处理组合物基本上没有磷酸根离子。

[0037] 如前所述,在本发明方法的某些实施方案中,磷酸根离子在该预处理组合物浴中的保持量足以基本上防止浴中形成不溶性铁锈。作为此处使用的,术语“保持”表示调控磷酸根离子的量,并且根据需要调整来基本上防止形成不溶性铁锈。作为此处使用的,措辞“基本上防止形成不溶性铁锈”表示防止了不溶性铁锈(即,包括但不限于水合氧化铁(III) ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 和/或氧化铁(III)-氢氧化物 ($\text{FeO}(\text{OH})$)) 在浴中形成,并且到这样的程度,即,裸眼没有看见表明这样的化合物在浴中形成的橙色或者红棕色外观。更确切地说,在本发明的某些实施方案中,磷酸根离子以这样的量保持在浴中,其足以络合从所处理的铁类金属基底表面蚀刻出的可溶性铁,以在浴中形成磷酸铁(III) (FePO_4),这产生了具有发白外观的溶液,而非与铁锈的存在有关的橙色或者红棕色外观,并且这导致形成了不溶性淤浆,其可以使用常规过滤设备从浴中除去。本发明的某些实施方案因此限制了三价铁(Fe^{+3}) 在浴中的量(来自于铁类金属基底),该三价铁可用于变成不溶性铁锈,该铁锈会沉积在基底上,并且被带到随后的加工设备例如下游喷嘴、泵、冲洗槽和用于沉积有机涂层的电涂

浴。如前所述,这样的交叉污染会对这样随后沉积的涂层的性能产生不利影响。

[0038] 在本发明方法的某些实施方案中,该磷酸根离子还以这样的量保持在该预处理组合浴中,其不足以阻止覆盖率(总膜重量)是至少 $10\text{mg}/\text{m}^2$,例如至少 $100\text{mg}/\text{m}^2$ 或者在一些情况中 $100\text{--}500\text{mg}/\text{m}^2$ 的IIIB或者IVB族金属膜沉积到铁类金属基底上。已经发现特别是在本发明所用的浴pH下,在络合从铁类金属基底中蚀刻出来的可溶性铁来形成磷酸铁的磷酸根离子(这是期望的)和络合浴中所存在的IIIB或者IVB族金属的磷酸根离子(这是不期望的,因为这将防止足够的IIIB或者IVB族金属膜沉积到铁类金属基底上)之间存在着微妙的平衡。

[0039] 已经发现在组合浴中,基于每1重量份三价铁(Fe^{+3})离子存在着1-1.8,例如1.2-1.6重量份的磷酸根离子时,足以基本上防止形成上述的不溶性铁锈,同时不足以防止覆盖率为至少 $100\text{mg}/\text{m}^2$,例如至少 $10\text{mg}/\text{m}^2$ 的IIIB或者IVB族金属膜沉积到铁类金属基底上。因此,在本发明方法的某些实施方案中,该磷酸根离子在浴中保持在这样的水平,其导致磷酸根离子与三价铁离子的重量比是1-1.8:1,在一些情况中是1.2-1.6:1。如果磷酸根离子与三价铁离子的重量比小于1:1,则浴中磷酸根的过少,而不能基本上防止浴中形成上述的不溶性铁锈。如果磷酸根离子与三价铁离子的重量比大于1.8:1,则磷酸根离子的量会足以防止足够的IIIB或者IVB族金属膜沉积到铁类金属基底上。该预处理组合浴中磷酸根离子与三价铁离子之比可以在所述值的任意组合之间的范围内,包括所述值。

[0040] 另外,在本发明方法的某些实施方案中,该磷酸根离子在浴中保持在这样的水平,其导致浴中IIIB和/或IVB族金属与磷酸根离子的重量比是至少50:1,在一些情况中至少25:1,在一些情况中至少12.5:1,在一些情况中至少3:1,和在一些情况中至少2:1。如果IIIB和/或IVB族金属与磷酸根离子的重量比小于2:1,则浴中会存在过多的磷酸根,由此对于将足够的IIIB或者IVB族金属膜沉积到铁类金属基底上的能力产生负面影响。

[0041] 显然地,因为本发明的预处理组合浴在一些情况中包含20-500ppm的IIIB和/或IVB族金属,例如30-150ppm或者在一些情况中30-80ppm的IIIB和/或IVB族金属,所以在本发明方法的某些实施方案中,相对极少的磷酸根离子经常存在于该浴中,这是由于在某些实施方案中该磷酸根离子在浴中保持在这样的水平,其导致浴中IIIB和/或IVB族金属与磷酸根离子的重量比至少是2:1,在一些情况中至少3:1。结果在某些实施方案中,这样的浴包含不多于30ppm,例如10-30ppm的磷酸根离子。然而,存在少量的磷酸根离子已经显示出通过在多至数月或数年内防止在该预处理浴中形成不溶性铁锈,在某些实施方案中通过例如从该预处理浴中除去铁,而会对有用的浴寿命产生显著影响。

[0042] 如上所述,当通过基于IIIB或者IVB族金属化合物的预处理组合浴来加工铁类金属基底时,由于处理更多的基于铁的金属,该预处理组合浴中三价铁(Fe^{+3})的浓度随时间而增加。结果是这样的浴聚集了不溶性铁锈,其会沉积到经处理的基底上,并且被带到随后的加工步骤。为了避免此,这样的浴必须经常定期置换,在一些情况中每周一次。然而,已经令人惊讶地发现前述少量磷酸根的存在能够防止形成不溶性铁锈,而不防止足够的IIIB和/或IVB族金属膜的形成,以使得该浴可以运行数月(可以是无限期地),而无需置换。这样少量磷酸根能够将浴寿命延长到如此显著的程度,这是令人惊讶的和没有预期的。此外,以这样少量存在的磷酸根离子导致形成了最小量的淤浆,其被防止不溶性铁锈远远抵消,以使得废物处置问题不是重大问题。

[0043] 在某些实施方案中,该预处理组合物还包含正电金属。作为此处使用的,术语“正电金属”指的是比金属基底正电性更大的金属。这意味着,为了本发明的目的,术语“正电金属”包括这样的金属,其相比于经处理的金属基底的金属来说不太容易氧化。作为本领域技术人员将理解的,金属的氧化倾向被称作氧化电势,是用伏特来表达的,并且是相对于标准氢电极来测量的,其被任意地赋予了0的氧化势。几种元素的氧化电势列于下表中。如果一种元素在下表中的电压值 E^* 大于与之相比的另一元素,则该元素相比于另一元素是不太容易氧化的。

[0044]

元素	半电池反应	电压, E^*
钾	$K^+ + e \rightarrow K$	-2.93
钙	$Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca$	-2.87
钠	$Na^+ + e \rightarrow Na$	-2.71
镁	$Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$	-2.37
铝	$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$	-1.66
锌	$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	-0.76
铁	$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$	-0.44
镍	$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$	-0.25
锡	$Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn$	-0.14
铅	$Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$	-0.13
氢	$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$	-0.00
铜	$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	0.34
汞	$Hg_2^{2+} + 2e \rightarrow 2Hg$	0.79
银	$Ag^+ + e \rightarrow Ag$	0.80
金	$Au^{3+} + 3e \rightarrow Au$	1.50

[0045] 因此,显然地,如本发明的情况,当该金属基底包含铁类金属时,用于包括在该预处理组合物中的合适的正电金属包括例如镍、锡、铜、银和金、以及其混合物。

[0046] 在某些实施方案中,该预处理组合物中正电金属的来源是水溶性金属盐。在本发明的某些实施方案中,该水溶性金属盐是水溶性铜化合物。适用于本发明中的水溶性铜化合物具体的例子包括但不限于氰化铜、亚铜氰化钾、硫酸铜、硝酸铜、焦磷酸铜、硫氰酸铜、亚乙基二胺四乙酸铜二钠四水合物、溴化铜、氧化铜、氢氧化铜、氯化铜、氟化铜、葡糖糖酸铜、柠檬酸铜、月桂酰肌氨酸铜、甲酸铜、乙酸铜、丙酸铜、丁酸铜、乳酸铜、草酸铜、植酸铜、酒石酸铜、苹果酸铜、琥珀酸铜、丙二酸铜、马来酸铜、苯甲酸铜、水杨酸铜、天冬氨酸铜、谷氨酸铜、富马酸铜、甘油磷酸铜、叶绿酸铜钠、氟硅酸铜、氟硼酸铜和碘酸铜、以及同系列的甲酸到癸酸的羧酸的铜盐、草酸到辛二酸系列的多元酸的铜盐、和羟基羧酸(包括乙醇酸、乳酸、酒石酸、苹果酸和柠檬酸)的铜盐。

[0047] 当从这样的水溶性铜化合物提供的铜离子作为呈硫酸铜、氧化铜等形式的杂质而沉淀时,优选的是可以加入络合剂,其抑制了铜离子的沉淀,由此将它们作为铜络合物稳定在溶液中。

[0048] 在某些实施方案中,铜化合物加入作为铜络合物盐例如 $K_3Cu(CN)_4$ 或者Cu-EDTA而

加入,其可以以它本身稳定存在于组合物中,但是它也可能形成铜络合物,其可以通过将络合剂与本身难溶的化合物相组合而稳定存在于该组合物中。其例子包括通过CuCN和KCN的组合或者CuSCN和KSCN或者KCN的组合物而形成的氰化铜络合物,和通过CuSO₄和EDTA·2Na的组合而形成的Cu-EDTA络合物。

[0049] 关于络合剂,可以使用能够与铜离子形成络合物的化合物;其例子包括聚磷酸盐例如三聚磷酸钠和六偏磷酸;氨基酸例如亚乙基二胺四乙酸,羟乙基亚乙基二胺三乙酸和氮川三乙酸;羟基羧酸例如酒石酸,柠檬酸,葡萄糖酸及其盐;氨基醇例如三乙醇胺;硫化物例如硫代乙醇酸和硫脲,和膦酸例如膦基三亚甲基膦酸,亚乙基二胺四(亚甲基膦酸)和羟基亚乙基二膦酸。

[0050] 在某些实施方案中,该正电金属例如铜以至少1ppm,例如至少5ppm,或者在一些情况中是至少10ppm总金属(作为元素金属来测量)的量包括在预处理组合物中。在某些实施方案中,该正电金属以不大于500ppm,例如不大于100ppm,或者在一些情况中不大于50ppm总金属(作为元素金属来测量)的量包括在这样的预处理组合物中。正电金属在该预处理组合物中的量可以处于所述值的任意组合之间,并且包括所述值。

[0051] 如所指示,用于本发明方法的预处理组合物操作pH是4.0-5.5,在一些情况中是4.0-5.0,4.5-5.5,或者在仍然的其他情况中是4.5-5.0。该预处理组合物的pH可以根据需要例如使用任何酸或碱调整。

[0052] 除了前述组分之外,用于本发明方法的预处理组合物可以包含任何的多种另外的任选组分。例如在某些实施方案中,用于本发明方法的预处理组合物包含多羟基官能环状化合物,如美国专利No.6805756在第3栏第9行到第4栏第32行中所述,其引用部分在此引入作为参考。然而在其他实施方案中,用于本发明方法的预处理组合物基本上没有或者在一些情况中完全没有任何这样的多羟基官能环状化合物。

[0053] 在某些实施方案中,用于本发明方法的预处理组合物包含氧化剂-加速剂,例如在美国专利No.6805756的第4栏第52行到第5栏第13行所述的那些,其引用部分在此引入作为参考,和美国专利No.6193815的第4栏的62行到第5栏第39行所述的那些,其引用部分在此引入作为参考。作为对比,在其他实施方案中,该预处理组合物基本上没有或者在一些情况中完全没有任何这样的氧化剂-加速剂。

[0054] 在某些实施方案中,该预处理组合物包含有机成膜树脂,例如烷醇胺和含有至少两个环氧基团的环氧官能材料的反应产物,例如公开在美国专利No.5653823中的那些;包含β羟基酯,酰亚胺或者硫化物官能度的树脂,其是通过在树脂制备中使用二羟甲基丙酸、邻苯二甲酰亚胺或者巯基甘油作为另外的反应物而混入的;双酚A的二缩水甘油基醚(作为EPON880市售自Shell Chemical Company),二羟甲基丙酸和二乙醇胺以0.6-5.0:0.05-5.5:1摩尔比的反应产物;水溶性和水可分散性聚丙烯酸,如美国专利No.3912548和5328525所公开的;酚醛树脂,如美国专利No.5662746所述;水溶性聚酰胺例如公开在W095/33869中的那些;马来酸或者丙烯酸与烯丙基醚的共聚物,如加拿大专利申请2087352所述;和水溶性和水可分散性树脂,包括环氧树脂,氨基塑料,酚醛树脂,丹宁酸,和聚乙基苯酚,如美国专利No.5449415所讨论的。作为对比,在其他实施方案中,该预处理组合物基本上没有或者在一些情况中完全没有任何的有机成膜树脂,例如上述的那些的一种或多种。

[0055] 在某些实施方案中,用于本发明方法的预处理组合物包含氟离子,例如描述在美

国专利No.6805756的第6栏第7-23行中,其引用部分在此引入作为参考。在某些实施方案中,氟离子是通过IIIB和/或IVB族金属化合物引入到组合物中的。在某些实施方案中,该预处理组合物基本上没有或者在一些情况中完全没有任何自除了IIIB和/或IVB族金属化合物之外的来源引入到该预处理组合物中的氟离子。

[0056] 在某些实施方案中,用于本发明方法的预处理组合物包含多糖,例如描述在美国专利No.6805756的第6栏第53-64行(其引用部分在此引入作为参考)和国际申请W02005/001158的第3页第17-23行中。作为对比,在其他实施方案中,该预处理组合物基本上没有或者在一些情况中完全没有任何这样的多糖。

[0057] 在某些实施方案中,用于本发明方法的预处理组合物包含磷酸酯,脂肪酸的水溶性聚乙二醇酯,和/或硝酸,例如描述在美国专利No.5139586的第6栏第31-63行中,其引用部分在此引入作为参考。作为对比,在其他实施方案中,该预处理组合物基本上没有或者在一些情况中完全没有磷酸酯,脂肪酸和/或硝酸的水溶性聚乙二醇酯。

[0058] 在某些实施方案中,用于本发明方法的预处理组合物包含钒和/或铈离子,例如描述在美国专利No.4992115第2栏第47行到第3栏第29行(其引用部分在此引入作为参考),和美国专利申请公开No.2007/0068602中。作为对比,在其他实施方案中,该预处理组合物基本上没有或者在一些情况中完全没有钒和/或铈离子。

[0059] 在某些实施方案中,用于本发明方法的预处理组合物包含亚磷酸,次磷酸和/或其盐,例如描述在美国专利No.5728233的第4栏第24-37行中,其引用部分在此引入作为参考。作为对比,在其他实施方案中,该预处理组合物基本上没有或者在一些情况中完全没有亚磷酸、次磷酸和/或其盐。

[0060] 在某些实施方案中,用于本发明方法的预处理组合物包含IIA族金属,例如描述在美国专利No.5380374的第3栏第25-33行中,其引用部分在此引入作为参考,和/或IA族金属,例如描述在美国专利No.5441580的第2栏第66行到第3栏第4行中,其引用部分在此引入作为参考。作为对比,在其他实施方案中,该预处理组合物基本上没有或者在一些情况中完全没有任何IIA族金属和/或任何IA族金属。

[0061] 在某些实施方案中,用于本发明方法的预处理组合物包含钼化合物,例如描述在英国专利申请GB2259920A中。作为对比,在其他实施方案中,该预处理组合物基本上没有或者在一些情况中完全没有任何钼化合物。

[0062] 在某些实施方案中,用于本发明方法的预处理组合物包含选自下面的一种或多种金属的离子:钪、钇、镧、镨、钕、钐、铈、钆、铽、铈、铪、铟和铊,例如描述在美国专利No.5104577的第2栏第60行到第3栏第26行,其引用部分在此引入作为参考。作为对比,在其他实施方案中,该预处理组合物基本上没有或者在一些情况中完全没有选自下面的金属的任何离子:钪、钇、镧、镨、钕、钐、铈、钆、铽、铈、铪、铟和铊。

[0063] 该预处理组合物可以任选地包含其他材料例如非离子型表面活性剂和在预处理领域常规使用的辅助剂。在含水介质中,水可分散性有机溶剂例如至多约8个碳原子的醇例如甲醇、异丙醇等可以存在;或者二醇醚例如乙二醇、二乙二醇或者丙二醇等的单烷基醚。当存在时,水可分散性有机溶剂典型地用量至多约10体积%,基于含水介质的总体积计。

[0064] 其他任选的材料包括充当消泡剂或者基底润湿剂表面活性剂。

[0065] 在某些实施方案中,该预处理组合物还包含填料例如硅质填料。合适的填料非限

定性的例子包括二氧化硅、云母、蒙脱石、高岭石、石棉、滑石、硅藻土、蛭石、天然和合成沸石、水泥、硅酸钙、硅酸铝、硅酸铝钠、聚硅酸铝、氧化铝硅胶和玻璃颗粒。除了硅质填料之外，还可以使用其他细分散微粒的基本上水不溶性填料。这样的任选的填料的例子包括炭黑、木炭、石墨、氧化钛、氧化铁、氧化铜、氧化锌、氧化锑、氧化锆、氧化镁、氧化铝、二硫化钼、硫化锌、硫酸钡、硫酸锶、碳酸钙和碳酸镁。作为对比，在其他实施方案中，该预处理组合物基本上没有或者在一些情况中完全没有任何这样的填料。

[0066] 在某些实施方案中，该预处理组合物基本上没有或者在一些情况中完全没有铬酸盐和/或重金属磷酸盐例如磷酸锌。作为此处使用的，术语“基本上没有”当用于提及在预处理组合物中不存在铬酸盐和/或重金属磷酸盐时，表示这些物质在组合物中不以这样的程度（即，它们引起了环境负担）存在。作为此处使用的，术语“完全没有”当用于提及不存在重金属磷酸盐和/或铬酸盐时，表示在组合物中根本不存在重金属磷酸盐和/或铬酸盐。

[0067] 如将领会的，在某些实施方案中，用于本发明方法中的预处理组合物基本由以下组成，或者在一些情况中由以下组成：(a) IIIIB和/或IVB族金属化合物例如锆化合物；(b) 磷酸根离子来源例如磷酸；和(c) 水。在某些其他实施方案中，用于本发明方法的预处理组合物基本由以下组成，或者在一些情况中由以下组成：(a) IIIIB和/或IVB族金属化合物例如锆化合物；和(c) 水。在某些实施方案中，这样的预处理组合物包括通过IIIIB和/或IVB族金属化合物引入该预处理组合物中的氟离子。作为此处使用的，措辞“基本由……组成”表示组合物不包括任何将实质性影响本发明的基本的和新的特性的其他组分。为了本发明的目的，这表示该预处理组合物不包括任何将实质性影响该预处理组合物成功用于本发明方法中的能力的组分。

[0068] 在某些实施方案中，该预处理涂料组合物残留物的膜覆盖率（总膜重量）是至少10毫克/平方米（ mg/m^2 ），例如100–500 mg/m^2 或者在一些情况中至少50 mg/m^2 。该预处理涂层的厚度可以变化，但是它通常是非常薄的，经常厚度小于1微米，在一些情况中它是1–500纳米，和在仍然的其他情况中，它是10–300纳米，例如20–100纳米。

[0069] 在某些实施方案中，该离位方法被用于从预处理浴中除去可溶性铁，以使得该预处理浴在离位方法完成时基本上没有铁，由此基本上防止在该预处理组合物浴运行中形成不溶性铁锈。作为此处使用的，术语“基本上没有”当用于提及该预处理组合物浴运行中的铁时，表示总铁存在量小于10ppm。如此处所述的，在某些实施方案中，当所述浴运行时，该预处理组合物浴基本上没有磷酸根离子，例如在这样的预处理系统中，在其中该预处理浴中存在的磷酸根会不利地影响该预处理组合物在基底上的沉积。在这样的实施方案中，从预处理浴中除去铁的离位方法可以特别用于基本上没有磷酸根离子的预处理系统中，作为一种基本上防止在预处理浴中形成不溶性铁锈的方法。此外，如此处所述，在某些其他实施方案中，该预处理组合物浴包含磷酸根离子，作为一种基本上防止在预处理浴中形成不溶性铁锈的方法。在这样的实施方案中，该从预处理浴中除去铁的离位方法可以特别用作一种另外的或者补充的方法，来基本上防止该预处理浴中形成不溶性铁锈。

[0070] 如前所述，在某些实施方案中，该预处理浴的操作pH大于4.0，例如是4.2–5.5，优选4.5–5.0和最优选4.8。在某些实施方案中，该从预处理浴中除去铁的离位方法的第一步骤包括将该预处理浴的pH降低至少0.2，例如降低至少0.5或者至少1.0，以使得该预处理浴的pH降低到1.0–3.8，和优选2.5–3.3。在某些实施方案中，该预处理浴的pH是通过加酸到该

预处理浴中来降低的,包括作为非限定性例子,IVB族氟金属酸例如六氟锆酸和六氟钛酸、磷酸、硫酸、氨基磺酸、硝酸及其混合物。

[0071] 在该从预处理浴中除去铁的离位方法的某些实施方案中,降低该预处理浴的pH的第一步骤是通过将足量的酸加入到该预处理浴中以降低上述的pH来完成的。

[0072] 在该从预处理浴中除去铁的离位方法的某些实施方案中,第二步骤包括将磷酸根离子加入该预处理浴中。在某些实施方案中,该磷酸根离子的来源可以是作为单氢或二氢类型存在的碱金属正磷酸盐和正磷酸铵,包括作为例子的磷酸二氢钠,磷酸氢二钠及其混合物。在某些实施方案中,将Zircobond Additive P用作磷酸根离子来源,其是一种市售自PPG Industries, Inc., Euclid, Ohio的磷酸二氢钠溶液。

[0073] 在该从预处理浴中除去铁的离位方法的某些实施方案中,第三步骤包括将氧化剂加入该预处理浴中。在这样的实施方案中,该氧化剂是过氧化物化合物、空气、亚硝酸钠、溴酸钠及其混合物。在一种优选的实施方案中,该过氧化物化合物是过氧化氢。

[0074] 在该从预处理浴中除去铁的离位方法的某些实施方案中,磷酸根离子的来源和氧化剂各自的加入量足以导致产生基本上没有铁的预处理浴。

[0075] 在该从预处理浴中除去铁的离位方法的某些实施方案中,第四步骤包括将该预处理浴的pH升高至少0.2。在实施方案中,将该pH升高到高于4.0,例如4.2-5.2, 4.5-5.0, 和4.8。在某些实施方案中,该pH是通过将足量的碱性组合物(包括作为非限定性例子的苛性钠、苛性钾和氢氧化钠)加入到预处理浴中来升高的。在实施方案中,该碱性组合物是Chemfil Buffer,一种获自PPG Industries, Inc., Euclid, Ohio的商用产品,其可以以足以实现期望的操作pH的量来使用。

[0076] 在本发明离位方法的某些实施方案中,磷酸根离子在该预处理浴中的加入量足以与从所处理的铁类金属基底表面蚀刻出来的可溶性铁络合,以在浴中形成磷酸铁(III) (FePO_4),这产生了具有发白外观的溶液,而非与铁锈的存在相关的橙色或者红棕色外观,并且这导致形成了不溶性淤浆,该淤浆可以使用常规过滤装置从浴中除去。在本发明离位方法的某些实施方案中,第五步骤包括使用这样的常规过滤装置来过滤该预处理浴,来除去该预处理浴中的固体物质,即,磷酸铁,氧化铁,氢氧化铁,或者任何其他不溶性淤浆(其在该预处理浴中形成)。在某些实施方案中,过滤步骤可以紧随将预处理浴的pH升高至少0.2。在某些其他实施方案中,过滤步骤可以在平衡期间之后,在平衡期间,这种不溶性淤浆沉降到预处理浴的底部,例如在该预处理浴的pH升高后1-10小时。

[0077] 因此,本发明的离位方法除去了浴中的可溶性铁(来自于铁类金属基底),其可用于变成不溶性铁锈,该铁锈可以沉积到基底上,并且携带到随后的加工装置,例如下游喷嘴、泵、冲洗浴和用于沉积有机涂层的电涂浴。如前所述,这样的交叉污染会有害地影响这样的随后沉积涂层的性能。然而,已经令人惊讶地发现将预处理浴的pH降低到低于操作pH,并且然后加入前述的少量磷酸根和任选的氧化剂,能够基本上除去浴中的铁,由此防止在该预处理浴中形成不溶性铁锈,而不防止在浴pH升高到运行水平后形成足够的IIIB和/或IVB族金属膜,以使得该浴可以运行数月(可以是无限期地),而无需置换。这样的步骤能够将浴寿命延长到这样明显的程度是令人惊讶的和没有预期的。

[0078] 在与预处理溶液接触后,该基底可以用水冲洗和干燥。

[0079] 在本发明方法的某些实施方案中,在基底与预处理组合物接触后,它然后与包含

成膜树脂的涂料组合物接触。任何合适的技术可以用于将基底与这样的涂料组合物接触，包括例如刷涂、浸涂、流涂、喷涂等。然而在某些实施方案中，如下面更详细描述，这样的接触包括电涂步骤，其中通过电沉积将可电沉积组合物沉积到该金属基底上。

[0080] 作为此处使用的，术语“成膜树脂”指的是这样的树脂，其可以在除去组合物中存在的任何稀释剂或载体后或者在环境温度或高温固化后，来在基底的至少一个水平表面上形成自支撑连续膜。可以使用的常规成膜树脂包括但不限于典型地用于汽车OEM涂料组合物、汽车整修涂料组合物、工业涂料组合物、建筑涂料组合物、卷材涂料组合物和航空航天涂料组合物等的那些。

[0081] 在某些实施方案中，该涂料组合物包含热固性成膜树脂。作为此处使用的，术语“热固性”指的是这样的树脂，其在固化或者交联后不可逆地“固着(set)”，其中该聚合型组分的聚合物链通过共价键连接在一起。这种性能通常与例如经常由于热或辐射诱导的组合物成分的交联反应有关。固化或交联反应也可以在环境条件下进行。一旦固化或交联，则热固性树脂在施加热时将不熔融和不溶于溶剂。在其他实施方案中，该涂料组合物包含热塑性成膜树脂。作为此处使用的，术语“热塑性”指的是这样的树脂，其包含不通过共价键连接的聚合型组分并由此可以在加热后发生液体流动并可溶于溶剂中。

[0082] 如前所述，在某些实施方案中，该基底与包含成膜树脂的涂料组合物通过电涂步骤接触，其中通过电沉积将可电沉积组合物沉积到金属基底上。在电沉积过程中，经处理的金属基底充当电极，并且将导电性对电极放置与离子型可电沉积组合物接触。在电极和对电极之间有电流通过后（同时将它们与可电沉积组合物接触），以基本连续的方式在金属基底上沉积了可电沉积组合物的附着膜。

[0083] 电沉积通常在1伏到几千伏，典型地50-500伏的恒定电压下进行。电流密度通常是1.0安培-15安培/平方英尺(10.8-161.5安培/平方米)，并且倾向于在电沉积过程期间快速降低，这表明形成了连续的自绝缘膜。

[0084] 用于本发明的某些实施方案中的可电沉积组合物经常包含分散在含水介质中的树脂相，其中该树脂相包含：(a) 含有活性氢基团的离子型可电沉积树脂，和(b) 具有与(a)的活性氢基团有反应性的官能团的固化剂。

[0085] 在某些实施方案中，用于本发明的某些实施方案中的可电沉积组合物包含作为主要成膜聚合物的含活性氢的离子型（经常是阳离子型）可电沉积树脂。广泛的多种可电沉积成膜树脂是已知的，并且可以用于本发明中，只要该聚合物是“水可分散的”就行，即，其适于在水中增溶、分散或者乳化。该水可分散聚合物性质上是离子型的，即，该聚合物将包含阴离子型官能团以赋予负电荷，或者作为通常优选的，包含阳离子型官能团以赋予正电荷。

[0086] 适用于阴离子可电沉积组合物中的成膜树脂的例子是碱增溶的、含羧酸的聚合物，例如干性油或者半干性脂肪酸酯与二羧酸或者酸酐的反应产物或加合物；和脂肪酸酯、不饱和酸或者酸酐和任何另外的不饱和改性材料（其进一步与多元醇反应）的反应产物。同样合适的是不饱和羧酸的羟基烷基酯，不饱和羧酸和至少一种其他烯属不饱和单体的至少部分中和的互聚物。仍然的另一种合适的可电沉积成膜树脂包含醇酸树脂-氨基塑料载体，即，含有醇酸树脂和胺-醛树脂的载体。仍然的另外一种阴离子可电沉积树脂组合物包含树脂多元醇的混合酯，例如描述在美国专利No. 3749657的第9栏第1-75行和第10栏第1-13行中，其引用部分在此引入作为参考。还可以使用其他酸官能聚合物，例如磷酸盐化的聚环氧

化物或者磷酸盐化的丙烯酸类聚合物,如本领域技术人员已知的。

[0087] 如前所述,经常令人期望的是含活性氢的离子型可电沉积树脂(a)是阳离子型的,并且能够沉积在阴极上。这样的阳离子型成膜树脂的例子包括含胺盐基团的树脂,例如聚环氧化物和伯或仲胺的酸增溶反应产物,例如描述在美国专利No. 3663389;3984299;3947338;和3947339中的那些。经常地,这些含胺盐基团的树脂是与封闭异氰酸酯固化剂组合使用的。该异氰酸酯可以是完全封闭的,如美国专利No. 3984299所述,或者该异氰酸酯可以是部分封闭的,并且与树脂主链反应,例如描述在美国专利No. 3947338中。同样,美国专利No. 4134866和DE-OS No. 2707405中所述的单组分组合物可以用作成膜树脂。除了环氧-胺反应产物之外,成膜树脂也可以选自阳离子型丙烯酸类树脂,例如描述在美国专利No. 3455806和3928157中的那些。

[0088] 除了含胺盐基团的树脂之外,还可以使用含季铵盐基团的树脂,例如将有机聚环氧化物与叔胺盐反应所形成的那些,如美国专利No. 3962165;3975346;和4001101所述。其他阳离子型树脂的例子是含有叔铈盐基团的树脂和含季磷盐基团的树脂,例如分别描述在美国专利No. 3793278和3984922中的那些。同样,可以使用经由酯交换而固化的成膜树脂,例如描述在欧洲申请No. 12463中。此外,可以使用由曼尼希碱所制备的阳离子型组合物,例如描述在美国专利No. 4134932中。

[0089] 在某些实施方案中,存在于该可电沉积组合物中的树脂是带正电的树脂,其包含伯和/或仲胺基团,例如描述在美国专利No. 3663389;3947339;和4116900中。在美国专利No. 3947339中,将多胺例如二亚乙基三胺或者三亚乙基四胺的聚酮亚胺衍生物与聚环氧化物反应。当该反应产物用酸中和并分散在水中时,产生了游离的伯胺基团。同样,当聚环氧化物与过量的多胺例如二亚乙基三胺和三亚乙基四胺反应时,形成了等价的产物,并且将多余的多胺从反应混合物中真空汽提,如美国专利No. 3663389和4116900所述。

[0090] 在某些实施方案中,含活性氢的离子型可电沉积树脂在可电沉积组合物中的存在量是1-60%重量,例如5-25%重量,基于电沉积浴的总重量计。

[0091] 如所示的,该可电沉积组合物的树脂相经常进一步包含固化剂,其用于与离子型可电沉积树脂的活性氢基团反应。例如封闭的有机多异氰酸酯和氨基塑料固化剂都适用于本发明,但是封闭的异氰酸酯经常优选用于阴极电沉积。

[0092] 氨基塑料树脂(其经常是用于阴离子电沉积的优选的固化剂)是胺或者酰胺与醛的缩合产物。合适的胺或者酰胺的例子是三聚氰胺,苯并胍胺,脲和类似化合物。通常,所用的醛是甲醛,但是产物可以由其他醛例如乙醛和糠醛制成。该缩合产物包含羟甲基或者类似的羟烷基,这取决于所用的具体醛。经常地,将这些羟甲基通过与醇例如含有1-4个碳原子的单羟基醇例如甲醇、乙醇、异丙醇和正丁醇反应来醚化。氨基塑料树脂是以商标名CYMEL市售自American Cyanamid Co.和以商标名RESIMENE市售自Monsanto Chemical Co.。

[0093] 该氨基塑料固化剂经常与含活性氢的阴离子型可电沉积树脂以5%-60%重量,例如20%-40%重量的量一起使用,该百分比基于可电沉积组合物中树脂固体的总重量计。

[0094] 如所示的,封闭有机多异氰酸酯经常用作阴极电沉积组合物中的固化剂。该多异氰酸酯可以是完全封闭的,如美国专利No. 3984299的第1栏第1-68行,第2栏和第3栏第1-15行所述,或者是部分封闭的,并且与聚合物主链反应,如美国专利No. 3947338的第2栏第65-

68行,第3栏和第4栏第1-30行所述,其引用部分在此引入作为参考。“封闭的”表示异氰酸酯基团已经与化合物反应,以使得所得封闭的异氰酸酯基团在环境温度对于活性氢是稳定的,但是与通常处于90°C-200°C的高温的成膜聚合物中的活性氢是有反应性的。

[0095] 合适的多异氰酸酯包括芳族和脂肪族多异氰酸酯,包括脂环族多异氰酸酯,且代表性例子包括二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI),2,4-或者2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI),包括其混合物,对亚苯基二异氰酸酯,四亚甲基和六亚甲基二异氰酸酯,二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯,异佛尔酮二异氰酸酯,以及苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯和聚亚甲基多苯基异氰酸酯的混合物。可以使用高级多异氰酸酯例如三异氰酸酯。例子将包括三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯。还可以使用异氰酸酯与多元醇例如新戊二醇和三羟甲基丙烷和与聚合物多元醇例如聚己内酯二醇和三元醇(NCO/OH当量比大于1)的预聚物。

[0096] 该多异氰酸酯固化剂典型地与含活性氢的阳离子型可电沉积树脂以5%-60%重量,例如20%-50%重量的量一起使用,该百分比基于可电沉积组合物的树脂固体的总重量计。

[0097] 在某些实施方案中,该包含成膜树脂的涂料组合物还包含钇。在某些实施方案中,钇在这样的组合物中的存在量是10-10000ppm,例如不大于5000ppm,和在一些情况中不大于1000ppm的总钇(作为元素钇测量)。

[0098] 可溶性和不溶性钇化合物都可以充当钇源。适用于无铅的可电沉积涂料组合物中的钇源的例子是可溶性有机和无机钇盐例如乙酸钇、氯化钇、甲酸钇、碳酸钇、氨基磺酸钇、乳酸钇和硝酸钇。当钇作为水溶液加入到电涂浴中时,硝酸钇(一种易于获得的钇化合物)是优选的钇源。适用于可电沉积组合物的其他钇化合物是有机和无机钇化合物例如氧化钇、溴化钇、氢氧化钇、钼酸钇、硫酸钇、硅酸钇和草酸钇。还可以使用有机钇络合物和钇金属。当钇作为颜料糊的组分而并入到电涂浴中时,氧化钇经常是优选的钇源。

[0099] 这里所述的可电沉积组合物处于含水分散体的形式。术语“分散体”据信是两相透明的、半透明的或者不透明的树脂体系,其中树脂处于分散相,水处于连续相。树脂相的平均粒度通常小于1.0和通常小于0.5微米,经常小于0.15微米。

[0100] 树脂相在含水介质中的浓度经常是至少1重量%,例如2-60重量%,基于含水分散体的总重量计。当这样的组合物处于树脂浓缩物的形式时,它们通常的树脂固体含量是20-60重量%,基于含水分散体的重量计。

[0101] 这里所述的可电沉积组合物经常作为双组分来供给:(1)透明树脂供料,其通常包括含活性氢的离子型可电沉积树脂(即,主要成膜聚合物),固化剂和任何另外的水可分散的、未着色的组分;和(2)颜料糊,其通常包括一种或多种着色剂(如下所述),水可分散的研磨树脂(其可以与主要成膜聚合物相同或不同)和任选的添加剂例如润湿助剂或者分散助剂。

[0102] 在某些实施方案中,该双组分可电沉积组合物体现为电沉积浴的形式,如本领域技术人员公知的,其中组分(1)和(2)分散在含水介质中,其包含水和通常聚结溶剂。如早前所述,本发明方法的一个优点是这样的浴可以防止被铁锈污染,甚至在不存在过滤装置时也是如此。

[0103] 如前所述,除了水之外,该含水介质还可以包含聚结溶剂。有用的聚结溶剂经常是烃、醇、酯、醚和酮。优选的聚结溶剂经常是醇、多元醇和酮。具体的聚结溶剂包括异丙醇,丁

醇,2-乙基己醇,异佛尔酮,2-甲氧基戊酮,乙二醇和丙二醇,和乙二醇的单乙基、单丁基和单己基醚。聚结溶剂的量通常是0.01-25%,例如0.05-5%重量,基于含水介质的总重量计。

[0104] 另外,着色剂和必要时不同的添加剂例如表面活性剂、润湿剂或者催化剂可以包括在该包含成膜树脂的涂料组合物中。作为此处使用的,术语“着色剂”表示为组合物赋予了颜色和/或其他不透明性和/或其他视觉效果的任何物质。着色剂可以以任何合适的形式加入到组合物中,例如离散的颗粒、分散体、溶液和/或片状。可以使用单个着色剂或者两种或更多种着色剂的混合物。

[0105] 着色剂的例子包括颜料、染料和染色剂,例如用于油漆工业和/或列于Dry Color Manufacturers Association (DCMA) 中的那些,以及特效组合物。着色剂可以包括例如细微分散的固体粉末,其是不溶的,但是在使用条件下可润湿。着色剂可以是有机或者无机的,并且可以是团聚的或者非团聚的。着色剂可以通过使用研磨介质例如丙烯酸类研磨介质而并入,它的使用是本领域技术人员熟知的。

[0106] 颜料和/或颜料组合物的例子包括但不限于吡啶二噁嗪粗颜料、偶氮、单偶氮、双偶氮、萘酚AS、盐类型(色淀)、苯并咪唑酮、缩合物、金属络合物、异吲哚啉酮、异吲哚啉和多环酞菁、喹吡啶酮、茈、紫环酮(perinone)、二酮吡咯并吡咯、硫靛青、葱醌、靛葱醌、葱噻啶、黄烷士酮、皮葱酮、葱嵌葱醌、二噁嗪、三芳基碳鎗、喹酞酮颜料、二酮吡咯并吡咯红(“DPPBO红”)、二氧化钛、炭黑及其混合物。术语“颜料”和“着色填料”可以互换地使用。

[0107] 染料的例子包括但不限于是溶剂基和/或水基的那些,例如酞菁绿或酞菁蓝、氧化铁、钒酸铋、葱醌、茈、铝和喹吡啶酮。

[0108] 调色剂的例子包括但不限于是分散在水基或者水可混溶载体中的颜料,例如市售自Degussa, Inc.的AQUA-CHEM 896,市售自Eastman Chemical, Inc.的Accurate Dispersions分公司的CHARISMA COLORANTS和MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS。

[0109] 如上所述,该着色剂可以处于分散体的形式,包括但不限于纳米颗粒分散体。纳米颗粒分散体可以包括一种或多种高度分散的纳米颗粒着色剂和/或着色剂颗粒,其产生了期望的可见颜色和/或不透明度和/或视觉效果。纳米颗粒分散体可以包括着色剂例如粒度小于150nm,例如小于70nm,或者小于30nm的颜料或染料。纳米颗粒可以通过用粒度小于0.5mm的研磨介质研磨储备的有机或者无机颜料来生产。纳米颗粒分散体的例子以及它们的制造方法在美国专利No. 6875800B2中给出,其在此引入作为参考。纳米颗粒分散体也可以通过结晶、沉淀、气相冷凝和化学摩擦(即,部分溶解)来生产。为了使得涂料中纳米颗粒的再聚集最小化,可以使用树脂包覆的纳米颗粒分散体。作为此处使用的,“树脂包覆的纳米颗粒分散体”指的是连续相,在其中分散着离散的“复合微粒”,其包含纳米颗粒和该纳米颗粒上的树脂涂层。树脂包覆的纳米颗粒分散体的例子和它们的制造方法在2004年6月24日提交的美国专利申请公开2005-0287348A1,2003年6月24日提交的美国临时申请No. 60/482167和2006年1月20日提交的美国专利申请系列No. 11/337062中给出,其也在此引入作为参考。

[0110] 可以使用的特效组合物的例子包括这样的颜料和/或组合物,其产生了一种或多种的外观效应例如反射、珠光、金属光泽、磷光、荧光、光致变色、光敏性、热致变色、随角异色(gonochromism)和/或变色。另外的特效组合物可以提供其他可感知的性能,例如不透明度或纹理。在某些实施方案中,特效组合物可以产生颜色漂移,以使得涂层的颜色在不同

角度观察该涂层时发生变化。颜色效应组合物的例子在美国专利No.6894086中给出,在此引入作为参考。另外的颜色效应组合物可以包括透明的包覆云母和/或合成云母,包覆二氧化硅,包覆氧化铝,透明的液晶颜料,液晶涂层,和/或任何组合物,其中干涉是由材料内折射率差异产生的,而不是因为材料表面和空气之间的折射率差异产生的。

[0111] 在某些实施方案中,可以使用光敏组合物和/或光致变色组合物,其当暴露于一种或多种光源时可逆地改变了它的颜色。光致变色和/或光敏组合物可以通过暴露于特定波长的辐射而活化。当该组合物变成激发态时,分子结构改变,并且该改变的结构表现出不同于组合物初始颜色的新颜色。当除去辐射暴露时,光致变色和/或光敏组合物可以返回到静止状态,其中返回到组合物的初始颜色。在某些实施方案中,该光致变色和/或光敏组合物可以在非激发态时是无色的,并且在激发态时表现出颜色。全色变化会在几毫秒到几分钟,例如20秒-60秒中发生。光致变色和/或光敏组合物的例子包括光致变色染料。

[0112] 在某些实施方案中,该光敏组合物和/或光致变色组合物可以连接于和/或至少部分键合于(例如通过共价键合到)可聚合组分的聚合物和/或聚合物材料上。与其中光敏组合物会从涂层中迁移出,并且结晶到基底中的一些涂层相反,根据本发明的某些实施方案,连接于和/或至少部分键合到聚合物和/或可聚合组分上的该光敏组合物和/或光致变色组合物从涂层中的迁出最少。光敏组合物和/或光致变色组合物的例子和它们的制造方法在2004年7月16日提交的美国申请系列No.10/892919中给出,在此引入作为参考。

[0113] 通常,着色剂可以在涂料组合物中,以足以赋予期望的视觉和/或颜色效应的任何量存在。该着色剂可以占1-65重量%,例如3-40重量%或者5-35重量%,并且重量百分比基于组合物的总重量计。

[0114] 在沉积后,经常将涂层加热来固化所沉积的组合物。加热或者固化操作经常在120-250℃,例如120-190℃的温度进行10-60分钟的时间段。在某些实施方案中,所得膜的厚度是10-50微米。

[0115] 如从前述说明书所领会的,本发明的某些实施方案还涉及防止涂覆装置的铁锈污染的方法,甚至在不存在过滤装置时,在其中涂覆铁类金属基底的方法中也是如此。在某些实施方案中,这样的方法包括使用预处理组合物,其pH是4-5.5,并且包括或者在一些情况中,基本上由以下组成:(a) IIIB和/或IVB族金属化合物;(b) 磷酸根离子;和(c) 水。在本发明方法的这样的实施方案中,磷酸根离子在该预处理组合物浴中以这样的量存在:(i) 其足以基本上防止在溶液中形成不溶性铁锈;和(ii) 不足以防止覆盖率为至少10mg/ft²的IIIB或者IVB族金属膜沉积到铁类金属基底上。在某些其他实施方案中,这样的方法包括一种从预处理浴中除去铁的离位方法,该预处理浴包含IIIB族和/或IVB族金属,在某些实施方案中,其在操作中基本上没有磷酸根离子,和在某些其他实施方案中包含磷酸根离子。该离位方法包括步骤:(a) 将该预处理浴的pH降低至少0.2;(b) 将磷酸根离子加入(a)中的预处理浴中;(c) 将氧化剂加入(b)中的预处理浴中;和(d) 将(c)中的预处理浴的pH升高至少0.2。在这样的从预处理浴中除去铁的离位方法,不溶性铁锈可以基本上从该预处理浴中除去。在某些实施方案中,该离位方法进一步包括使用过滤装置过滤该预处理浴的步骤。

[0116] 如还将领会的,本发明还涉及涂覆铁类金属基底的方法。在某些实施方案中,这些方法包括:(a) 将铁类金属基底与含水预处理组合物接触,该组合物的pH是4-5.5,并且包含或者在一些情况中基本上由以下组成:(i) IIIB和/或IVB族金属化合物;(ii) 磷酸根离子;

和(ii)水,其中该磷酸根离子在该预处理组合物浴中的保持量足以基本上防止浴中形成不溶性铁锈;和然后(b)将基底与包含成膜树脂的涂料组合物接触,来形成表现出耐腐蚀性的经涂覆金属基底。在一些其他实施方案中,这样的方法包括:(a)当该预处理浴离位时,从该预处理浴中除去铁;和然后(b)将该铁类金属基底与含水预处理组合物接触,该组合物的pH是4-5.5,并且包含或者在一些情况中基本上由以下组成:(i)IIIB族和/或IVB族金属;和(ii)水;其中该预处理组合物在某些实施方案中基本上没有磷酸根离子;和然后(c)将该基底与包含成膜树脂的涂料组合物接触,来形成表现出耐腐蚀性的涂覆金属基底。在这样的方法中,当该预处理浴离位时,从该预处理浴中除去铁的步骤包括或者在一些情况中基本上由以下组成:(a)将该预处理浴的pH降低至少0.2;(b)将磷酸根离子加入(a)中的预处理浴中;(c)将氧化剂加入(b)中的预处理浴中;和(d)将(c)中的预处理浴的pH升高至少0.2。作为此处使用的,术语“耐腐蚀性”指的是使用ASTM B117中所述的测试(喷盐测试),在金属基底上的防腐蚀性的量度。在该测试中,根据ASTM D1654-92,用刀子划刻经涂覆基底,来暴露出裸露的金属基底。将经划刻的基底置于测试室中,在其中将水性盐溶液连续喷雾(mist)到基底上。将该室保持在恒温。将该经涂覆基底暴露于盐雾环境规定的时间,例如250、500或1000小时。在暴露后,将该经涂覆基底从测试室中移除,并且评价沿着划线的腐蚀。腐蚀是通过“划线蠕变”来测量的,其定义为腐蚀沿着划线行进的总距离,以毫米来测量。当声称基底“表现出耐腐蚀性”时,它表示在其中基底是根据制造商的说明书,使用作为PCT 79111,市售自PPG Industries, Inc.的聚酯粉末漆涂覆的情况中,在盐雾环境中,根据ASTM B117测试500小时后,铁类金属基底所表现出的划线蠕变不大于3毫米。

[0117] 说明本发明的是下面的实施例,其不被认为是将本发明限制到它们的细节。实施例以及整个说明书中全部的份数和百分比是以重量计,除非另有指示。

[0118] 实施例

[0119] 实施例1

[0120] 在一个实验中,将五个洁净的钢板置于pH为约1.8-2.4的含有氟锆酸和磷酸(90ppm的Zr和10ppm的 PO_4^{-3})的水溶液中。在建立了约30ppm的亚铁浓度之后,将该板从透明溶液中移除,并且分成1加仑(3.78升)的部分。

[0121] 将第一加仑进一步再分成700ml的部分,向其中加入(75%重量)的磷酸,来产生一系列具有10、25、50、75和100ppm的磷酸根离子的溶液。用125、150和200ppm的锆重复相同系列的磷酸根水平。

[0122] 将全部样品浴的pH调整到5.0。将含有30ppm的亚铁和不同量的锆和磷酸根离子的浴静态放置两天。两天后,记录各个浴的外观。汇总在下表1.0中的结果证实了在该实施例中,在25-50ppm的磷酸根离子存在下,含有30ppm的总铁的锆浴将从棕色变成白色外观。该棕色外观指示了氧化铁或者羟基氧化铁(iron oxyhydroxide)的形成。

[0123] 结果的矩阵显示了全部的10ppm的 PO_4^{-3} 浴形成了相同程度的铁锈染色的水和主要为棕色的沉淀物;即,与Zr水平无关。次最淡着色的浴均为25ppm的 PO_4^{-3} 浴,其也具有较淡着色的沉淀物。全部50ppm的 PO_4^{-3} 浴近乎无色的,具有结晶如是几乎难以察觉的灰白色的沉淀物。75和100ppm的 PO_4^{-3} 浴全部是无色的,具有白色结晶沉淀物。该白色沉淀物是磷酸铁,可能具有少量的锆化合物。

[0124] 该实施例显示了磷酸根与三价铁重量比是至少1:1,例如至少1.2:1,例如1-1.8:

1,足以基本防止当所述浴用于处理铁类金属基底时,在包含IIIB和/或IVB族金属的预处理浴中形成不溶性铁锈。

[0125] 表1.0

[0126]

锆,ppm	磷酸根,ppm	沉淀物外观	总铁,ppm	pH
90	10	棕色	30	5.0
90	25	棕色	30	5.0
90	50	白色	30	5.0
90	75	白色	30	5.0
90	100	白色	30	5.0
125	10	棕色	30	5.0
125	25	棕色	30	5.0
125	50	白色	30	5.0
125	75	白色	30	5.0
125	100	白色	30	5.0
150	10	棕色	30	5.0
150	25	棕色	30	5.0
150	50	白色	30	5.0
150	75	白色	30	5.0
150	100	白色	30	5.0
200	10	棕色	30	5.0
200	25	棕色	30	5.0
200	50	白色	30	5.0
200	75	白色	30	5.0
200	100	白色	30	5.0

[0127] 实施例2

[0128] 将钢板使用常规的碱基清洁剂进行清洁,用自来水冲洗两次,在含有10-150ppm的锆和10-100ppm的磷酸根的浴中进行处理,并且随后用自来水冲洗。将该处理的钢板用P 590阳离子型环氧电沉积涂料或者PCT 79111异氰尿酸三缩水甘油酯-聚酯粉末涂料涂漆,二者都市售自PPG Industries Inc。腐蚀性能是如下来测定的:根据ASTM B117,将经锆处理的和涂漆的板暴露于中性盐雾持续表2.0所示的时间。在该测试中,阳离子型环氧电沉积涂料在1000小时的中性盐雾暴露下的可接受的性能是4.0-5.0mm的1/2宽划线损失。TGIC-聚酯粉末漆在500小时的中性盐雾暴露下的可接受的性能是2.0-3.0mm的1/2宽划线损失。下面的结果证实了当磷酸根离子加入该锆处理浴中时,能够获得可接受的腐蚀性能。如实施例1.0所示,在低浓度的磷酸根离子下,该处理浴变成棕色,这显示了存在着氧化铁或者羟基氧化铁。

[0129] 表2.0

实验#	PO ₄	Zr	pH	Fe , ppm	½宽划线损失, mm		老化的浴颜色
					P590 1128 h	PCT79111 500h	
[0130] 1	10	10	5.0	10	9.0	Na	棕色
2	10	150	5.0	10	3.7	1.75	棕色
3	55	80	5.0	10	2.9	2.8	白色
4	100	80	5.0	10	4.4	2.7	白色
5	100	150	5.0	10	3.1	2.35	白色

[0131] 实施例3

[0132] 制备了一种预处理溶液,向其中加入增加量的六氟锆酸。在涂覆冷轧钢板之前,将该浴的pH调整到4.7。将来自ACT Labs (Hillsdale, MI) 的板首先在碱性清洁剂 (PPG Industries Chemkleen 611L, 在2%和140-150°F) 中喷雾清洁,并且在进入预处理区之前冲洗两次。将该锆浴以9psi喷至所述板持续60秒。它们然后用自来水冲洗,并且最后用去离子水冲洗,之后进行红外干燥步骤。

[0133] 面板样品是在0、10、15、20、50和80ppm锆浴水平获得的。将每个段面经由XPS (X射线光电子光谱法) 分析,来测定涂层中锆的层厚度。锆层的深度确定为是纳米级,在此分布(profile)交叉回降到(cross back down to)10%原子百分比水平。将所得深度的表相对于锆浴浓度绘图,如图1所示。

[0134] 使用来自于同样系列的面板,在根据ASTM B117和D1654-92的腐蚀测试之前,将阴离子型丙烯酸类电涂料(作为Powercron 395市售自PPG Industries, Inc.) 以各自水平施涂到三个面板上。结果显示在图2中。该结果证实达到了良好的腐蚀保护程度,这与获得最小厚度(即,从具有20ppm锆的浴中所获得的)是一致的。

[0135] 实施例4

[0136] 在实践中,被铁锈重度污染的浴是不透明的棕红色,并且之前是半透明橙色溶液外观,这表明初始转化成不溶性三价铁络合物。在一个实验中,将含有100ppm锆的10加仑的低pH浴(~2.7)对钢板喷涂几个小时,直到总铁含量达到50ppm。亚铁离子是大约40ppm。虽然该浴包含了10ppm的可溶性三价铁离子,但是它是透明和无色的。将大的样品分成部分,向其中加入渐增水平的磷酸根,来确定在pH升高到5之后,防止浴初始变色的水平。对于无磷酸根的对照样品来说,在浴即将开始变色之前,将三价铁的水平增加到24ppm。这个实验的结果显示在表3.0中。

[0137] 表3.0

初始 pH=5, 透明浴, 可利用的三价铁~24ppm			
PO ₄ ppm	第二天的浴 pH	第二天的浴颜色	沉淀物颜色
[0138] 0	3.94	浅橙色	棕色-橙色
5	3.98	浅橙色	棕色-橙色
10	4.04	淡橙色	橙色
15	4.15	淡橙色	橙色
20	4.24	淡橙色	橙色
25	4.38	淡橙色	浅橙色
35	4.48	淡橙色	浅橙色
[0139] 45	4.54	浅黄色	橙色-白色
55	4.54	非常浅的黄色	白色, 橙色色泽

[0140] 随着PO₄水平的增加,颜色变化耗时更长,并且不如零磷酸根对照物那样剧烈。另外,在一整夜储存之后,pH下降到表中所示的水平,这表明氧化和沉淀步骤的完成。当使用较多的磷酸根时,该pH降低较小。在一些水平的磷酸根之后,pH保持恒定,这表明超过三价铁所需量的过量。在两天内,沉淀物品质是明显的,如表3.0中所示。系统中没有足够的磷酸根的情况下,沉淀物是作为絮凝的棕色氧化物形成的,这导致pH的明显下降。在足够的磷酸根的情况下,沉淀物是白色的,具有一定密度,其促进了在铁被携带到下游之前,将铁除去。

[0141] 还检查了锆水平,来确定任何过量的磷酸根的影响。图3显示了虽然一些锆已经在系统中被消耗,但是损失不是实质性的。随着磷酸根将可溶性三价铁络合物转化成不溶性磷酸铁,可以通过pH的稳定期来观察当量添加磷酸根到三价铁中的点。对于24ppm的三价铁来说,这在约35-40ppm的磷酸根下出现。

[0142] 因此,在以上工作浴中,仅仅25-35ppm磷酸根/24ppm三价铁将足以抑制形成红棕色浴,并且仅仅消耗很少的锆。该实施例的浴寿命将明显长于在竞争性工业浴中典型所见的,该工业浴基于IIIB和/或IVB族金属,但是其不包括磷酸根离子。磷酸根与三价铁之比是1:1-1.8:1,基于重量计。较高比率会开始消耗过多的锆。

[0143] 实施例5

[0144] 一种含有铁的浓缩物是如下来获得的:将洁净的钢板在六氟锆酸的去离子水溶液(其不含磷酸根)中悬挂两天。最终的亚铁水平是大约900ppm和三价铁是33ppm。该浓缩物然后用自来水稀释,来提供大约20ppm的亚铁和3ppm的三价铁。加入不同量的磷酸,随后加入足够的过氧化氢,来将全部的亚铁转化成三价铁。然后将每个浴的pH调整到4.7。在静置1天之后,分析该浴的磷酸根和锆。结果在图4中绘制。显然地,大约30ppm的磷酸根将足以除去20ppm的三价铁,同时在溶液中保持大部分初始的65ppm的锆。

[0145] 实施例6

[0146] 进行实施例6来证实三价铁 (Fe^{+3}) 可以从离位预处理浴中除去。

[0147] 由3升自来水和1.2g的氟锆酸溶液 (45%) 制备一种储液。该储液的目标是85ppm的Zr。向该储液中加入0.38ml的硫酸铁 (50%溶液) 来获得具有20ppm三价铁离子的目标溶液。该储液的pH是2.9。

[0148] 将该储液分成浴A-D, 每个含有900ml的储液。如下面更详细描述, 将Hach计用于该实施例 (和用于实施例6和7) 中, 来测量不同时间点的亚铁 (Fe^{+2}) 和总铁浓度。当期望在特定浴中获得三价铁 (Fe^{+3}) 浓度时, 三价铁浓度是作为总铁浓度和亚铁浓度之间的差值来获得的。在实施例6中, 浴A-D在所测量的任何时间点都不包含任何亚铁 (Fe^{+2})。

[0149] 浴A充当了对照物, 用于与浴B、C和D (如下所述来处理) 的三价铁 (Fe^{+3}) 和总铁浓度 (ppm) 进行比较。

[0150] 将0.1g的Chemfil Buffer (一种碱性溶液, 市售自PPG Industries, Inc.) 作为碱性来源加入对照浴A中, 以获得3.4的pH。如图5所示, 对于72h的实验持续期, 浴A中的三价铁 (Fe^{+3}) 浓度 (ppm) 是约18.6ppm。在浴A中形成勉强可见的铁锈色沉淀物。这些数据证实了三价铁 (Fe^{+3}) 在pH范围约3.4时是相当稳定的。

[0151] 将0.5g的Chemfil Buffer加入到900ml的浴B的储液中, 来将该浴的pH升高到4.8, 其处于含有此处所述的预处理组合物的浴的常规操作范围内。如图5所示, 在该预处理浴的pH升高到4.8之后, 浴B中的三价铁 (Fe^{+3}) 浓度在2h内从约21ppm的初始浓度降低到约2ppm的浓度。这些数据表明大部分的可溶性三价铁转化成铁锈或者三氧化二铁, 其不溶于该预处理组合物。在升高pH之后2h, 在浴B中可见铁锈沉淀物。

[0152] 将0.09g的磷酸二氢钠溶液 (作为Zircobond Additive P来提供, 获自PPG Industries, Inc., Euclid, OH (45重量%)) 加入到900ml的浴C的储液中。浴C包含14ppm的磷酸根, 并且pH是2.9, 其在72小时的实验期间是稳定的。如图5所示, 浴C中的三价铁 (Fe^{+3}) 浓度在实验的前2小时从约18ppm下降到约12ppm, 并且然后在72小时的实验持续期内连续逐步下降到7ppm的最终浓度。在实验的第一小时内浴C中可见白色沉淀物, 并且到实验结束时, 形成了浅棕褐色沉淀物, 这表明当pH低于正常的操作水平时, 三价铁的除去是逐渐和不完全的。

[0153] 将0.09g的磷酸二氢钠溶液 (作为Zircobond Additive P提供, (45重量%)) 加入到900ml的浴D的储液中。浴D包含34ppm的磷酸根。如图5所示, 浴D的三价铁 (Fe^{+3}) 浓度是20ppm。将0.5g的Chemfil Buffer加入浴D中, 来将pH升高到4.75, 并且该浴立即变成雾浊的。在使得晶体沉降之后, 将浴样品通过五微米注射过滤器进行过滤, 并且检查该滤液的总铁。浴D中的三价铁浓度是2ppm, 并且2小时后 (在实验结束时) 是1.9ppm。该浴是透明的, 且具有少量白色沉淀物。

[0154] 实施例6的数据证实了加入磷酸根到该预处理浴中在低的pH下除去了大部分的三价铁, 并且pH升高回到操作范围之后, 在较短时间内除去了基本上全部的三价铁。这些数据证实了当所述浴离位时, 三价铁可以从该预处理浴中除去。

[0155] 实施例7

[0156] 图5所示和实施例6所述的数据证实了通过在低pH下将磷酸根加入到预处理浴中, 来将三价铁从该预处理浴中除去。然而, 在实践中, 已经用于处理基底的预处理浴经常包含

亚铁,其必须被转化成三价铁,以便从该预处理浴中除去。实施例7和表4所示以及此处所述的数据证实了加入氧化剂到该预处理浴中改进了初始时处于亚铁态的铁的除去。

[0157] 一种储液是由3升自来水和1.2g的氟锆酸溶液(45%)来制备的。该储液的目标是85ppm的Zr。向该储液中加入0.32g的硫酸亚铁七水合物,以获得具有20ppm的三价铁离子(Fe^{+3})和23ppm的总铁的目标溶液。该储液的pH是3.1。

[0158] 将该储液分成浴E-G,每个含有900ml的储液。浴E充当对照物,将其与浴F和G(如下所述来处理)的亚铁(Fe^{+2})和总铁浓度(ppm)进行比较。使用Hach计,在实验的44小时期间内,以定期时间间隔监控每个浴的亚铁和总铁浓度。

[0159] 浴E充当对照物。浴E的初始pH是3.1。将几滴Chemfil Buffer加入所述浴中来将pH增加到3.5,其如表4所示,在实验期间保持稳定。同样如表4所示,浴E的总铁浓度(ppm)从初始的22.8ppm下降到44小时实验结束时的22.1ppm。亚铁(Fe^{+2})浓度初始是19.8ppm,并且在44小时实验结束时下降到15.7ppm。所述浴在实验期间保持透明,没有形成红色。这些数据表明所述浴中全部的铁作为亚铁保留在溶液中,并且仅仅少量亚铁转化成三价铁。这些数据证实了在低pH(即,pH低于操作pH时)下,存在着亚铁向三价铁最小程度的转化。

[0160] 将0.093g的磷酸二氢钠(45%溶液)加入浴F中来产生这样的溶液,其具有43ppm的磷酸根,并且 PO_4 :总铁之比是约1.8:1。然后将0.5g的Chemfil Buffer加入该浴中来产生4.7的pH。浴F的pH在实验期间稍有下降,并且在44小时是4.38。如表4所示,浴E中的总铁浓度从初始的22.8ppm下降到在30min时的18.5ppm,并且在44小时实验结束时是14.7ppm。亚铁浓度初始是19.8ppm,在30min时下降到17.2ppm,并且在44小时实验结束时是12.4ppm。在实验期间在浴中形成了一些白色沉淀物,这表示形成了磷酸铁。这些数据表明加入磷酸根,随后将pH增加到4.38-4.7,仅仅除去了一些作为磷酸铁的可溶性铁,这是因为虽然并非打算受限于理论,但是通过仅仅增加pH来将亚铁氧化是相对缓慢的,并且受限于与pH相关的平衡。

[0161] 如表4所示,浴G初始的pH是3.0,总铁浓度是22.8ppm和亚铁浓度是19.8ppm。在即将加入0.32g过氧化氢(3%wt溶液)之前,将0.1g的磷酸二氢钠(45%溶液)加入浴G中。在加入过氧化氢后15min时,总铁浓度下降到10.2ppm,亚铁浓度下降到0.4ppm,并且pH是2.6。在浴中形成一些白色沉淀物,这表明磷酸铁络合物部分完成。接下来,通过加入0.6g的Chemfil Buffer将该溶液的pH增加到4.7,并且15分钟后(即,实验开始后46分钟),除去了几乎全部的铁,并且总铁浓度是5ppm和亚铁浓度是0.1ppm。在实验结束时(即,开始后44小时),浴的pH是4.6,总铁浓度是0.24ppm,和亚铁浓度是0.02ppm。这些数据证实了加入磷酸根和过氧化氢到浴中明显改进了在操作pH下铁从浴中的除去。

[0162] 表4.0

[0163]

浴液	逝去的时间 (h: min)	pH	亚铁 (Fe ²⁺) , ppm	总铁 (ppm)	备注
E		3.1	19.8	22.8	
E	0: 00	3.5	18.3	23.2	加入碱性缓冲液
E	44: 00	3.54	15.7	22.1	透明浴
F		3.12	19.8	22.8	+Zircobond ADDP
F	0: 00	4.7	19.8	22.8	加入碱性缓冲液
F	0: 30	4.7	17.2	18.5	
F	43: 40	4.38	12.4	14.7	痕量的白色沉淀物
G	0: 00	3.10	19.8	22.8	Zircobond ADDP+过氧化氢
G	0: 15	2.6	0.4	10.2	
G	0: 31	4.7	未测量	未测量	加入碱性缓冲液; 浴变成不透明的白色
G	0: 46	4.7	0.1	5.0	
G	44: 00	4.62	0.02	0.24	形成白色沉淀物

[0164] 实施例8

[0165] 在该实施例中,通过将3.60g的六氟锑酸加入到3升的水,以产生具有240ppm锑的溶液,来制造操作预处理浴。加入一定量的Chemfil Buffer,其足以将溶液的pH升高到4.5。加入0.31g的硫酸亚铁七水合物来获得20ppm亚铁。为了防止形成铁锈颗粒,立即加入大约14滴的六氟锑酸,以将pH降低到3.3。该浴是透明的。使用Hach计测量的总铁浓度是23.2ppm和亚铁是19.5ppm。

[0166] 将磷酸根以与待沉淀的总铁的摩尔比为大约1:1(或者重量比为1.8:1,以重量计)加入所述浴中。向该浴中加入来自0.175g的磷酸溶液(75重量%)的41.5ppm的磷酸根,其过量约8-9ppm。在混合1min后,然后基于与亚铁摩尔比1:1(稍微过量),加入1.27g的过氧化氢溶液(3重量%)。该亚铁在小于1min内转化成三价铁。

[0167] 为使全部的三价铁作为磷酸铁沉淀,通过逐滴加入Chemfil Buffer来将所述浴的pH缓慢升高到4.75。如果升高过快,则会形成作为铁锈的一些不溶性氧化铁,而不是磷酸铁。随着pH升高,在浴中形成白色浑浊,其最终变成絮凝物,该絮凝物在10分钟内完全沉降来产生透明浴。该最终溶液包含0.2ppm总铁,且不具有可测出的亚铁。残留的磷酸根是8.5ppm,这与质量守恒计算一致。

[0168] 本领域技术人员将领会可以对上述实施方案进行改变,而不背离其宽的发明概念。因此,应当理解本发明不限于所公开的具体实施方案,而是旨在覆盖处于附加的权利要求所限定的本发明精神和范围内的改变。

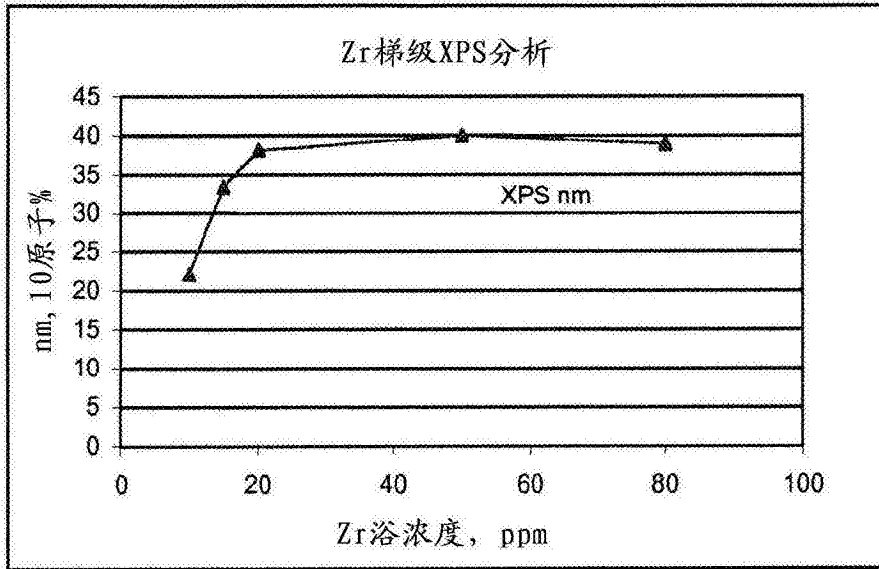


图1

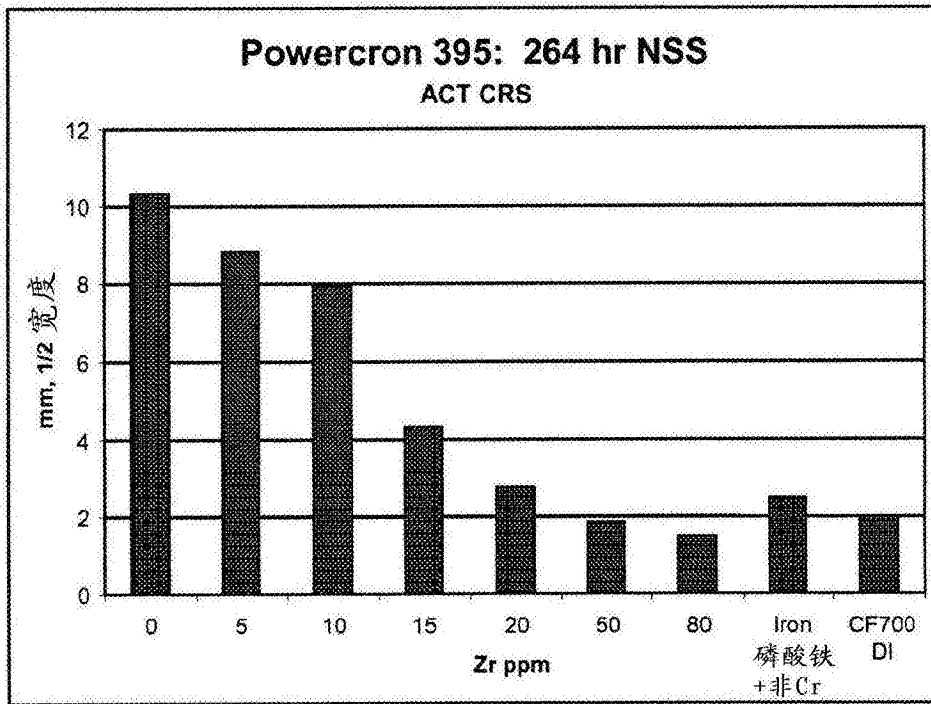


图2

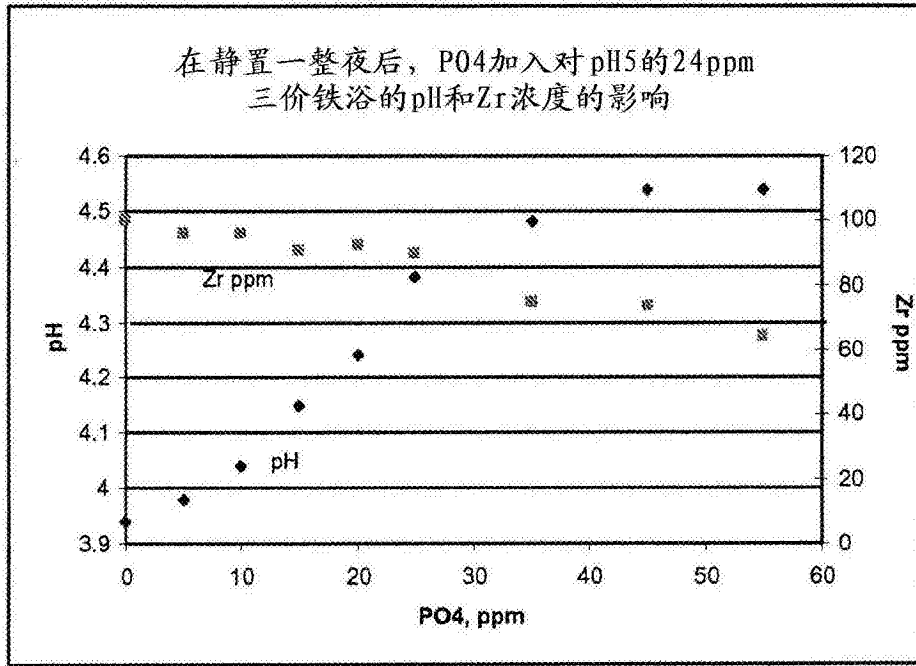


图3

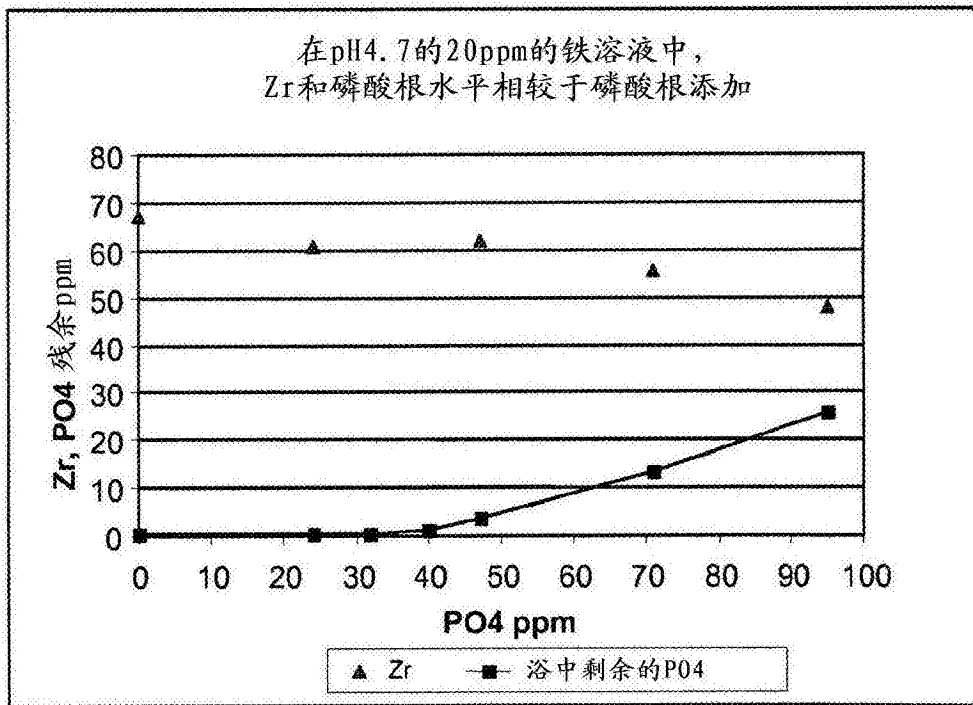


图4

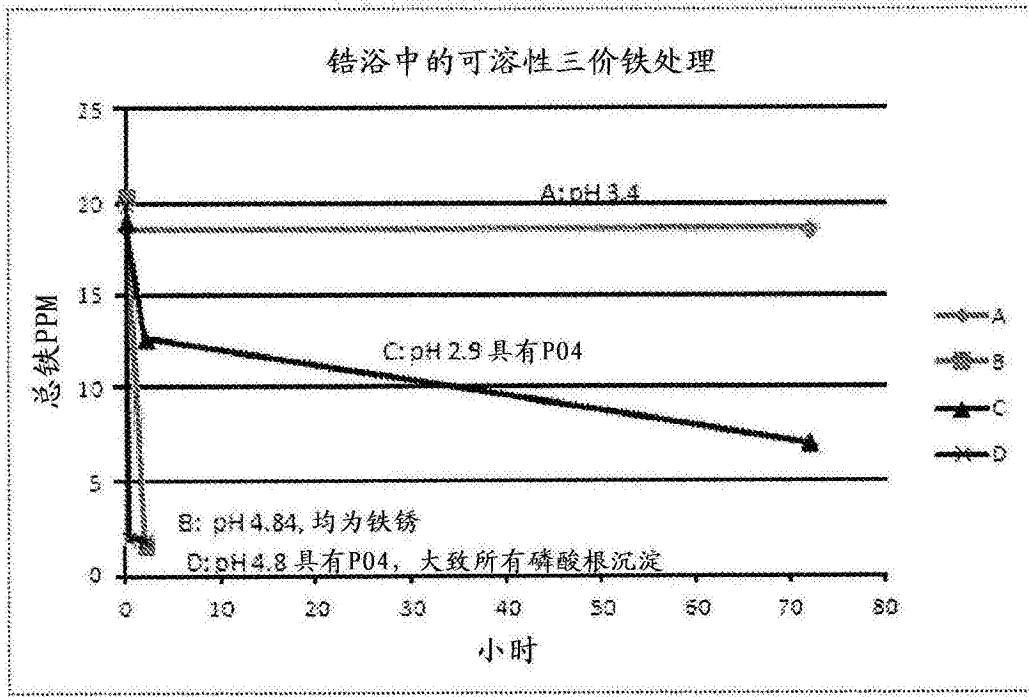


图5