(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107683348 A
(43)申请公布日 2018.02.09

(21)申请号 201680032966.0

(22)申请日 2016.04.07

(30)优先权数据
102015206145.0 2015.04.07 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.12.06

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2016/057620 2016.04.07

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2016/162422 DE 2016.10.13

(71)申请人 凯密特尔有限责任公司
地址 德国法兰克福

(72)发明人 O·达伦堡 F·霍尔曼
M·德勒格 T·科尔贝格尔
L·施迈尔

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
代理人 王丹丹 刘金辉

(51)Int.Cl.
C23C 22/18(2006.01)
C23C 22/34(2006.01)
C23C 22/36(2006.01)
C23C 22/83(2006.01)
C25D 13/20(2006.01)

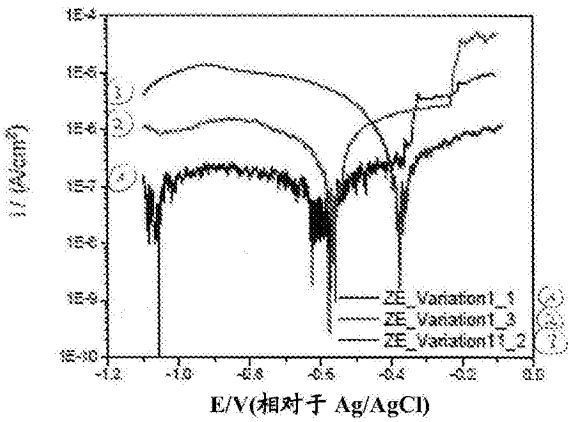
权利要求书1页 说明书15页 附图3页

(54)发明名称

专用于调节转化涂层的电导率的方法

(57)摘要

本发明涉及一种专用于调节转化涂层的电导率的方法，其中用含水组合物处理金属表面或涂覆有转化涂层的金属表面，所述含水组合物包含至少一种选自钼、铜、银、金、钯、锡和锑离子的金属离子和/或至少一种选自聚胺、聚苯胺、聚亚胺、聚噻吩和聚吡咯的聚合物类别的导电聚合物。



CN 107683348 A

1.一种专用于调节转化涂层的电导率的方法，其中用含水组合物处理金属表面或涂覆有转化涂层的金属表面，所述含水组合物包含至少一种选自钼、铜、银、金、钯、锡和锑的离子的金属离子和/或至少一种选自聚胺、聚苯胺、聚亚胺、聚噻吩和聚吡咯的聚合物类别的导电聚合物。

2.根据权利要求1的方法，其中首先用至少很大程度上无镍的磷酸锌溶液处理金属表面，从而在金属表面上形成至少很大程度上无镍的磷酸盐涂层，并且其中在任选干燥之后，用所述含水组合物作为后冲洗溶液处理如此涂覆的金属表面。

3.根据权利要求1的方法，其中首先用包含10-500mg/l呈络合形式的Zr(以金属计)且任选还以5-200mg/l(以Si计)的浓度包含至少一种有机硅烷和/或其至少一种水解产物和/或其至少一种缩合产物的转化/钝化溶液处理金属表面，从而在金属表面上形成相应的薄膜涂层，并且其中在任选干燥之后，用所述含水组合物作为后冲洗溶液处理如此涂覆的金属表面。

4.根据权利要求1的方法，其中所述含水组合物包含转化/钝化溶液，其包含10-500mg/l呈络合形式的Zr(以金属计)，并且任选进一步以5-200mg/l的浓度(以Si计)包含至少一种有机硅烷和/或至少其一种水解产物和/或其至少一种缩合产物。

5.根据权利要求3或4的方法，其中所述有机硅烷为可水解成氨基丙基硅烷醇和/或2-氨基乙基-3-氨基丙基硅烷醇的化合物，和/或为双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺。

6.根据前述权利要求中任一项的方法，其中所述含水组合物包含钼离子。

7.根据权利要求6的方法，其中所述含水组合物包含钼离子和锆离子。

8.根据权利要求7的方法，其中所述含水组合物包含20-225mg/l的钼离子和50-200mg/l的锆离子。

9.根据前述权利要求中任一项的方法，其中所述含水组合物包含聚胺和/或聚亚胺。

10.根据前述权利要求中任一项的方法，其中所述含水组合物为后冲洗溶液，并且所述含水组合物的pH为3.5-5。

11.根据前述权利要求中任一项的方法，其中所述含水组合物包含铜离子。

12.根据权利要求11的方法，其中所述含水组合物包含150-225mg/l的铜离子。

13.一种专用于调节根据前述权利要求中任一项所述的转化涂层的电导率的含水组合物。

14.一种浓缩物，由其可通过用合适的溶剂稀释1-100倍，并且在需要时添加pH调节物质而获得根据权利要求13的含水组合物。

15.一种涂覆有转化涂层的金属表面，其可通过根据权利要求1-12中任一项的方法获得。

专用于调节转化涂层的电导率的方法

[0001] 本发明涉及一种借助含水组合物专门调节金属表面上的转化涂层的电导率的方法，以及相应的含水组合物和相应的转化涂层。

[0002] 金属表面上的转化涂层是现有技术所已知的。该涂层用于保护金属表面以免腐蚀，此外还用作后续涂膜的粘合增进剂。

[0003] 后续涂膜特别为阴极沉积的电涂材料(CEC)。由于CEC的沉积需要在金属表面和处理浴之间存在电流，因此重要的是将转化涂层调节至确定的电导率以确保有效且均匀的沉积。

[0004] 出于该原因，转化涂层通常由含镍的磷化溶液施加。以此方式引入到转化涂层中的镍离子和以元素形式沉积的镍在随后的电涂的情况下在一部分涂层上提供了合适的电导率。

[0005] 然而，由于其高毒性和环境危害，镍离子不再是处理溶液的理想成分，因此应尽可能避免或至少减少其用量。

[0006] 无镍或低镍磷化溶液的使用实际上是已知的。然而，专门调节该磷酸盐涂层的电导率仍然与严重的问题有关。

[0007] 其他无镍或低镍体系代表薄膜涂层，其例如为氧化锆和任选至少一种有机硅氧烷和/或至少一种有机聚合物的薄涂层。

[0008] 然而，此处为了后续的电涂而专门调节电导率也仍然是不令人满意的。因此，在许多情况下，不能避免所沉积的CEC中或多或少非常明显的不均匀性(称为图刷(mapping))。

[0009] 此外，在使用上述低镍或无镍体系时，由于不能最佳地调节转化涂层中的电导率，因此不利的CEC沉积条件可能导致不良的腐蚀数据和涂层粘合性数据。

[0010] 因此，本发明的目的是提供一种方法，借此能专门调节金属表面上的转化涂层的电导率，特别地，借此能避免现有技术已知的缺点。

[0011] 该目的通过权利要求1的方法、权利要求13的含水组合物和权利要求15的转化涂层实现。

[0012] 在本发明的专用于调节转化涂层的电导率的方法中，用本发明的含水组合物处理金属表面或涂覆有转化涂层的金属表面，所述含水组合物包含至少一种选自钼、铜、银、金、钯、锡和锑的离子的金属离子和/或至少一种选自聚胺、聚苯胺、聚亚胺、聚噻吩和聚吡咯的聚合物类别的导电聚合物。

[0013] 此处，“金属离子”可选地为金属阳离子、络合金属阳离子或络合金属阴离子。

[0014] “含水组合物”意指主要含有—即大于50重量%的程度—水作为溶剂的组合物。除了溶解的成分之外，其还可包含分散的—即乳化和/或悬浮的—成分。

[0015] 本发明的方法可用于处理未涂覆的金属表面或已涂覆转化涂层的金属表面。

[0016] 另一种可能性是首先使用本发明的方法将转化涂层施加至未涂覆的金属表面上，然后用本发明的方法进一步处理如此涂覆转化涂层的金属表面。

[0017] 因此，一方面，所述含水组合物本身可为用于产生转化涂层的处理溶液(一锅法)，或者可用作用于处理已产生的转化涂层的后冲洗溶液。

[0018] 此外，可首先将本发明的含水组合物用作用于产生转化涂层的处理溶液，然后使用本发明的第二组合物(其组成相同或不同)作为后冲洗溶液来处理由此产生的转化涂层。

[0019] 金属表面优选包括钢、热浸镀锌表面、电解镀锌表面、铝或其合金，例如Zn/Fe或Zn/Mg。

[0020] 根据一个实施方案，本发明的含水组合物以下列优选、更优选和非常优选的浓度范围包含至少一种选自下列金属离子的金属离子(全部以所述金属计)：

[0021]

Mo	**1-1000mg/l**	**10-500mg/l**	**20-225mg/l**
Cu	**1-1000mg/l**	**3-500mg/l**	**5-225mg/l**
Ag	**1-500mg/l**	**5-300mg/l**	**20-150mg/l**
Au	**1-500mg/l**	**10-300mg/l**	**20-200mg/l**
Pd	**1-200mg/l**	**5-100mg/l**	**5-100mg/l**
Sn	**1-500mg/l**	**2-200mg/l**	**3-100mg/l**

[0022]

Sb	**1-500mg/l**	**2-200mg/l**	**3-100mg/l**

[0023] 存在于所述含水组合物中的金属离子以含有所述金属(例如钼或锡)阳离子的盐的形式，优选以至少两种氧化态—更特别地以氧化物氢氧化物、氢氧化物、尖晶石或缺陷尖晶石的形式—或者以元素形式沉积在处理表面(例如铜、银、金或钯)上。

[0024] 所述金属离子优选为钼离子。它们优选以钼酸盐，更优选七钼酸铵，非常优选七钼酸铵×7H_2O的形式加入所述含水组合物中。

[0025] 然而，钼离子也可以以例如至少一种含有钼阳离子的盐，例如氯化钼的形式加入所述含水组合物中，然后借助合适的氧化剂，例如借助稍后将在下文描述的促进剂将其氧化成钼酸盐。

[0026] 进一步优选地，所述含水组合物包含与铜离子、锡离子或锆离子组合的钼离子。

[0027] 特别优选地，其包含与锆离子以及任选的聚合物或共聚物组合的钼离子，所述聚合物或共聚物更特别地选自聚胺、聚苯胺、聚亚胺、聚噻吩和聚吡咯及其混合物和共聚物以及聚丙烯酸的聚合物类别，其中钼离子和锆离子的量在每种情况下为10-500mg/l(以金属计)。

[0028] 此处，钼离子的量优选为20-225mg/l，更优选为50-225mg/l，非常优选为100-225mg/l，锆离子的量优选为30-300mg/l，更优选为50-200mg/l。

[0029] 根据另一优选实施方案，所述金属离子为铜离子。此时，所述后冲洗溶液优选含有浓度为5-225mg/l，更优选150-225mg/l的这些离子。

[0030] 根据另一实施方案，本发明的含水组合物包含至少一种选自聚胺、聚苯胺、聚亚胺、聚噻吩和聚吡咯的聚合物类别的导电聚合物。优选使用聚胺和/或聚亚胺，更优选聚胺。

[0031] 所述聚胺优选为聚乙烯胺；所述聚亚胺优选为聚乙烯亚胺。

[0032] 所述至少一种导电聚合物优选以0.1-5.0g/l，更优选0.2-3.0g/l，非常优选0.5-1.5g/l的浓度存在(以纯聚合物计)。

[0033] 所用的导电聚合物优选为阳离子聚合物，例如聚胺或聚乙烯亚胺。

[0034] 根据第三实施方案，本发明的含水组合物包含至少一种选自钼、铜、银、金、钯、锡和锑的离子的金属离子和至少一种选自聚胺、聚苯胺、聚亚胺、聚噻吩和聚吡咯的聚合物类别的导电聚合物。

[0035] 本发明方法中优选使用的仅仅是含有小于1.5g/l，更优选小于1g/l，更优选小于0.5g/l，非常优选小于0.1g/l，特别优选小于0.01g/l镍离子的本发明的处理溶液和含水组合物。

[0036] 当本发明的处理溶液或含水组合物含有小于0.01g/l的镍离子时，认为其至少很大程度上不含镍。

[0037] 作为可由本发明的含水组合物产生和/或用其处理的转化涂层，特别地设想磷酸盐涂层以及薄膜涂层。所述薄膜涂层例如为氧化锆和任选的至少一种有机硅氧烷和/或至少一种有机聚合物的薄涂层。这种转化涂层通过相应的磷化溶液或转化/钝化溶液施加。

[0038] 因此，下文首先描述的是包含本发明含水组合物的磷化溶液以及转化/钝化溶液。因此，在这种情况下，本发明的含水组合物本身为用于产生转化涂层的处理溶液；随后描述的磷化溶液以及转化/钝化溶液也总是具有上文稍早对本发明的含水组合物所述的特征。

[0039] 然而，其次，下文对磷化溶液以及转化/钝化溶液的描述对于非本发明含水组合物的那些处理溶液也成立。在这种情况下，本发明的含水组合物反而用作用该磷化溶液或转化/钝化溶液处理后的后冲洗溶液，因此随后描述的处理溶液并非必须具有上文稍早对本发明含水组合物所述的特征。

[0040] i)磷化溶液

[0041] 磷化溶液可为磷酸锌水溶液或碱金属磷酸盐水溶液。

[0042] 当其为磷酸锌溶液时，其优选以下列优选和更优选的浓度范围包含下列组分：

[0043]

Zn	**0.3-3.0g/l**	**0.5-2.0g/l**
Mn	**0.3-2.0g/l**	**0.5-1.5g/l**
磷酸盐(以 P_2O_5 计)	**8-25g/l**	**10-18g/l**
游离氟离子	**30-250mg/l**	**50-180mg/l**
络合氟离子(例如以 SiF_6^{2-} 和/或 BF^{4-} 计)	**至多 5g/l**	**0.5-3g/l**

[0044] 然而，就锰离子而言，即使浓度在0.3-2.5g/l范围内，以游离氟离子计的10-250mg/l浓度也证明是有利的。

[0045] 络合氟离子优选为四氟硼酸根(BF_4^-)和/或六氟硅酸根(SiF_6^{2-})。

[0046] 根据一个非常优选的实施方案，络合氟离子为四氟硼酸根(BF_4^-)和六氟硅酸根(SiF_6^{2-})的组合，其中四氟硼酸根(BF_4^-)的浓度为至多3g/l，优选为0.2-2g/l；六氟硅酸根(SiF_6^{2-})的浓度为至多3g/l，优选为0.2-2g/l。

[0047] 根据另一更优选的实施方案，络合氟离子为六氟硅酸根(SiF_6^{2-})，其浓度为0.2-3g/l，优选为0.5-2g/l。

[0048] 根据另一更优选的实施方案，络合氟离子为四氟硼酸根(BF_4^-)，其浓度为0.2-3g/l，优选为0.5-2g/l。

[0049] 此外，所述磷化溶液优选以下列优选和更优选的浓度范围包含至少一种选自下列化合物的促进剂：

[0050]

硝基胍	0.2-3.0g/l	0.2-1,55g/l
H_2O_2	10-100mg/l	15-50mg/l

硝基胍/H_2O_2	0.2-2.0g/l/10-50mg/l	0.2-1.5g/l/15-30mg/l
亚硝酸盐	30-300mg/l	90-150mg/l

[0051] 然而，就硝基胍而言，即使浓度在0.1-3.0g/l范围内，且以H_2O_2计的5-200mg/l浓度也证明是有利的。

[0052] 所述溶液可额外由下列优选和更优选的参数范围表征：

[0053]

FA	0.3-2.0	0.7-1.6
FA(dil.)	0.5-8	1-6
TAF	12-28	22-26
TA	12-45	18-35
A值	0.01-0.2	0.03-0.15
温度℃	30-50℃	35-45℃

[0054] 然而，就参数FA而言，即使0.2-2.5的值，且就温度而言，即使30-55℃的值也证明是有利的。

[0055] 此处，“FA”表示游离酸，“FA(dil.)”表示游离酸(稀释)，“TAF”表示Fischer总酸，“TA”表示总酸，“A值”表示酸值。

[0056] 这些参数如下确定：

[0057] 游离酸(FA)：

[0058] 为了测定游离酸，将10ml磷化溶液移液至合适的容器如300ml锥形瓶中。如果磷化溶液含有络合氟离子，则再在样品中加入2-3g氯化钙。随后，使用pH计和电极用0.1M NaOH滴定至pH值为3.6。滴定中消耗的0.1M NaOH的量(以ml/10ml磷化溶液计)给出了游离酸(FA)值的点数。

[0059] 游离酸(稀释)(FA(dil.))：

[0060] 为了测定游离酸(稀释)，将10ml磷化溶液移液至合适的容器如300ml锥形瓶中。然后加入150ml去离子水。使用pH计和电极用0.1M NaOH滴定至pH值为4.7。滴定中消耗的0.1M NaOH的量(以ml/10ml磷化溶液计)给出了游离酸(稀释)(FA(dil.))值的点数。由相对于游离酸(FA)的差可确定络合氟离子的量。如果将该差值乘以0.36的系数，则获得以SiF_6^{2-}计(g/l)的络合氟离子的量。

[0061] Fischer总酸(TAF)：

[0062] 在测定游离酸(稀释)后，将稀磷化溶液与草酸钾溶液混合，然后用pH计和电极使用0.1M NaOH滴定至pH值为8.9。在该程序中，以ml/10ml稀磷化溶液计的0.1M NaOH的消耗量给出了Fischer总酸(TAF)的点数。如果将该数值乘以0.71，结果是以P_2O_5计的磷酸根离子总量(参见W.Rausch:“Die Phosphatierung von Metallen”,Eugen G.Leuze-Verlag 2005,第3版,第332页及随后各页)。

[0063] 总酸(TA)：

[0064] 总酸(TA)是存在的二价阳离子以及游离和结合的磷酸(后者为磷酸盐)的总和。其通过使用pH计和电极由0.1M NaOH的消耗量测定。对该测定而言，将10ml磷化溶液移液至合适的容器如300ml锥形瓶中，并用25ml去离子水稀释。然后用0.1M NaOH滴定至pH为9。此时，以ml/10ml稀磷化溶液计的消耗量对应于总酸(TA)的点数。

[0065] 酸值(A值)：

[0066] 酸值(A值)表示比值FA:TAF，并且通过将游离酸(FA)的数值除以Fischer总酸(TAF)的数值得到。

[0067] ii)转换/钝化溶液

[0068] 所述转化/钝化溶液是含水的并且总是包含10-500mg/l，优选30-300mg/l，更优选50-200mg/l的呈络合形式的Ti、Zr和/或Hf(以金属计)。所述的形式优选包括氟络合物。此外，所述转化/钝化溶液总是包含10-500mg/l，优选15-100mg/l，更优选15-50mg/l的游离氟离子。

[0069] 其优选包含10-500mg/l，更优选30-300mg/l，非常优选50-200mg/l的呈络合形式的Zr(以金属计)。

[0070] 其优选进一步包含至少一种有机硅烷和/或其至少一种水解产物和/或其至少一种缩合产物，其浓度为5-200mg/l，更优选为10-100mg/l的，非常优选为20-80mg/l(以Si计)。

[0071] 所述至少一种有机硅烷优选具有至少一个氨基。更优选其为可水解成氨基丙基硅烷醇和/或2-氨基乙基-3-氨基丙基硅烷醇的有机硅烷，和/或其为双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺。

[0072] 此外，所述转化/钝化溶液可以以下列浓度范围和优选浓度范围包含下列组分：

[0073]

Zn	0-5g/l	0.05-2g/l
Mn	0-1g/l	0.05-1g/l
硝酸根	0-10g/l	0.01-5g/l

[0074] iii)后冲洗溶液

[0075] 然而，正如所述的那样，本发明的含水组合物不仅可为用于产生转化涂层的处理溶液，而且还可为用于处理已经涂覆转化涂层的金属表面的后冲洗溶液。

[0076] 根据一个实施方案，这种后冲洗溶液除水以外还以下列优选、更优选和非常优选的浓度范围包含至少一种选自下列金属的离子的金属离子(全部以所述金属计)：

[0077]

Mo	1-1000mg/l	10-500mg/l	20-225mg/l
Cu	1-1000mg/l	3-500mg/l	5-225mg/l
Ag	1-500mg/l	5-300mg/l	20-150mg/l
Au	1-500mg/l	10-300mg/l	20-200mg/l
Pd	1-200mg/l	5-100mg/l	5-100mg/l
Sn	1-500mg/l	2-200mg/l	3-100mg/l
Sb	1-500mg/l	2-200mg/l	3-100mg/l

[0078] 所述金属离子优选为钼离子。其优选以钼酸盐形式，更优选以七钼酸铵形式，非常优选以七钼酸铵×7H_2O形式添加至后冲洗溶液中。

[0079] 然而，钼离子也可例如以至少一种含钼阳离子的盐如氯化钼的形式添加至后冲洗溶液中，然后由合适的氧化剂，例如由下文稍后所述的促进剂氧化成钼酸盐。

[0080] 进一步优选的是，所述后冲洗溶液包含与铜离子、锡离子或锆离子组合的钼离子。

[0081] 特别优选地，其包含与锆离子以及任选的聚合物或共聚物组合的钼离子，所述聚合物或共聚物更特别地选自聚胺、聚苯胺、聚亚胺、聚噻吩和聚吡咯及其混合物和共聚物以及聚丙烯酸的聚合物类别，其中钼离子和锆离子的量在每种情况下为10-500mg/l(以金属计)。

[0082] 此处，钼离子的量优选为20-225mg/l，更优选为50-225mg/l，非常优选为100-225mg/l，锆离子的量优选为30-300mg/l，更优选为50-200mg/l。

[0083] 根据另一优选实施方案，所述金属离子为铜离子。此时，后冲洗溶液优选包含浓度为5-225mg/l，更优选150-225mg/l的这些离子。

[0084] 根据另一实施方案，所述后冲洗溶液包含至少一种选自聚胺、聚苯胺、聚亚胺、聚噻吩和聚吡咯的聚合物类别的导电聚合物。优选使用聚胺和/或聚亚胺，更优选聚胺。

[0085] 所述聚胺优选为聚乙烯胺；所述聚亚胺优选为聚乙烯亚胺。

[0086] 所述至少一种导电聚合物优选以0.1-5.0g/l，更优选0.2-3.0g/l，非常优选0.5-1.5g/l的浓度存在(以纯聚合物计)。

[0087] 所用的导电聚合物优选为阳离子聚合物，例如聚胺或聚乙烯亚胺。

[0088] 根据第三实施方案，所述后冲洗溶液包含至少一种选自钼、铜、银、金、钯、锡和锑的离子的金属离子和至少一种选自聚胺、聚苯胺、聚亚胺、聚噻吩和聚吡咯的聚合物类别的导电聚合物。

[0089] 所述后冲洗溶液优选额外包含10-500mg/l，更优选30-300mg/l，非常优选50-200mg/l(以金属计)的络合形式的Ti、Zr和/或Hf。所述形式优选包含氟络合物。此外，所述后冲洗溶液优选包含10-500mg/l，更优选15-100mg/l，非常优选15-50mg/l的游离氟离子。

[0090] 所述后冲洗溶液更优选包含呈络合形式的Zr(以金属计)和至少一种选自钼、铜、银、金、钯、锡和锑的离子，优选钼的离子的金属离子。

[0091] 包含络合形式的Ti、Zr和/或Hf的后冲洗溶液优选进一步包含至少一种有机硅烷和/或其至少一种水解产物和/或其至少一种缩合产物，其浓度为5-200mg/l，更优选为10-100mg/l，非常优选为20-80mg/l(以Si计)。

[0092] 所述至少一种有机硅烷优选具有至少一个氨基。更优选地，其为可水解为氨基丙基硅烷醇和/或2-氨基乙基-3-氨基丙基硅烷醇的有机硅烷，和/或为双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺。

[0093] 所述后冲洗溶液的pH优选处于酸性范围内，更优选为3-5，非常优选为3.5-5。

[0094] 根据本发明方法的一个优选实施方案，首先用至少很大程度上无镍的磷酸锌溶液处理金属表面，从而在金属表面上形成至少很大程度上无镍的磷酸盐涂层。

[0095] 在任选干燥之后，用本发明的后冲洗溶液处理如此涂覆的金属表面，从而获得具有确定的电导率的至少很大程度上无镍的磷酸盐涂层。

[0096] 随后，再次在任选干燥之后，将电涂材料阴极沉积在如此涂覆的金属表面上。

[0097] 根据本发明方法的另一优选实施方案，首先用转化/钝化溶液处理金属表面，所述转化/钝化溶液包含10-500mg/l的呈络合形式的Zr(以金属计)，并且任选还包含浓度为5-200mg/l(以Si计)的至少一个有机硅烷和/或其至少一种水解产物和/或其至少一种缩合产物，从而在金属表面上形成相应的薄膜涂层。

[0098] 在任选干燥后，用本发明的后冲洗溶液处理如此涂覆的金属表面，以此方式获得

具有确定的电导率的薄膜涂层。

[0099] 随后，再次在任选干燥之后，将电涂材料阴极沉积在如此涂覆的金属表面上。

[0100] 根据本发明方法的第三优选实施方案，首先用本发明的转化/钝化溶液处理金属表面，所述转化/钝化溶液包含10-500mg/l的呈络合形式的Zr(以金属计)，并且任选还包含浓度为5-200mg/l(以Si计)的至少一种有机硅烷和/或其至少一种水解产物和/或其至少一种缩合产物，从而在金属表面上形成具有确定的电导率的相应薄膜涂层。

[0101] 在任选干燥之后，将电涂材料阴极沉积在如此涂覆的金属表面上。

[0102] 本发明的方法允许以特定方式调节转化涂层的电导率。此处，所述电导率可大于、等于或小于相应的含镍转化涂层的电导率。

[0103] 通过本发明的方法调节的转化涂层的电导率可通过改变任何给定金属离子和/或导电聚合物的浓度而影响。

[0104] 本发明进一步涉及一种浓缩物，其通过用水将本发明的含水组合物稀释1-100倍，优选5-50倍，并且需要的话，加入pH调节物质而获得。

[0105] 最后，本发明进一步涉及可通过本发明的方法获得的转化涂层涂覆的金属表面。

[0106] 下文的目的是通过不应视为施加任何限制的实施例和对比实施例来阐述本发明。

[0107] 对比实施例1

[0108] 使用含有1g/l镍的磷化溶液涂覆由电解镀锌钢(ZE)制成的测试板。不进行后冲洗。然后相对于施加在银/氯化银(Ag/AgCl)电极上的电压E(以V计)测量电流密度i(以A/cm^2计)(参见图1:ZE_Variation11_2:曲线3)。测量通过线性扫描伏安法进行(电位范围:-1.1至-0.2V_{ref};扫描速率:1mV/s)。

[0109] 在所有实施例和对比实施例中，测得的电流密度i取决于转化涂层的电导率。关系如下:测得的电流密度i越高，转化涂层的电导率也越高。对于转化涂层，不像可在液体介质中那样直接测量电导率(μS/cm)。

[0110] 因此，在本发明的情况下，对含镍转化涂层测得的电流密度i总是用作与给定转化涂层的电导率相关的描述的参考点。

[0111] 图1-4中的标记“1E”总是表示“10”。因此，例如，“1E-4”意指“10^{-4}”。

[0112] 对比实施例2

[0113] 使用无镍磷化溶液涂覆如对比实施例1的测试板，不进行后冲洗，然后如对比实施例1那样相对于电压E测量电流密度i(参见图1，ZE_Variation1_1:曲线1;ZE_Variation1_3:曲线2)。

[0114] 从图1可以看出，无镍体系(对比实施例2)相对于含镍体系(对比实施例1)的静止电位向左移动。电导率也较低:曲线1和曲线2的“臂”在每种情况下位于曲线3下方，即朝向较低的电流密度。

[0115] 对比实施例3

[0116] 使用无镍磷化溶液涂覆如对比实施例1的测试板。随后用含有约120mg/l ZrF_6^{2-}(以Zr计)且具有约4的pH的后冲洗溶液处理如此涂覆的测试板。如对比实施例1那样相对于电压E测量电流密度i(参见图2:ZE_Variation6_1:曲线1;ZE_Variation6_2:曲线2)。与对比实施例1(图2:ZE_Variation11_2:曲线3)进行比较。

[0117] 从图2可以看出，当使用含ZrF_6^{2-}的后冲洗溶液(对比实施例3)时，无镍体系的静止

电位相对于含镍体系(对比实施例1)向左偏移。所述无镍体系的电导率也较低(参见关于对比实施例2的观察结果)。

[0118] 实施例1

[0119] 使用无镍磷化溶液涂覆如对比实施例1的测试板。随后用含有约220mg/l铜离子且具有约4的pH的后冲洗溶液处理由此涂覆的测试板。如对比实施例1那样相对于电压E测量电流密度i(参见图3:ZE_Variation2_1:曲线1;ZE_Variation2_2:曲线2)。与对比实施例1(图3:ZE_Variation11_2:曲线3)进行比较。

[0120] 从图3可以看出,当使用含铜离子的后冲洗溶液(实施例1)时,无镍体系的静止电位对应于含镍体系(对比实施例1)的静止电位。这种无镍体系的电导率相对于含镍体系的电导率略有增加。

[0121] 实施例2

[0122] 使用无镍磷化溶液涂覆如对比实施例1的测试板。随后用含有约1g/l(基于纯聚合物计算)导电聚胺(**Lupamin®**9030,生产商BASF)且具有约4的pH的后冲洗溶液处理由此涂覆的测试板。如对比实施例1那样相对于电压E测量电流密度i(参见图4,ZE_Variation3_1:曲线1;ZE_Variation3_2:曲线2)。与对比实施例1(图4:ZE_Variation11_2:曲线3)进行比较。

[0123] 从图4可以看出,当使用含导电聚合物的后冲洗溶液(实施例2)时,无镍体系的静止电位对应于含镍体系(对比实施例1)的静止电位。此时,无镍体系的电导率相对于其含镍对应体系的电导率稍微降低。

[0124] 对比实施例3

[0125] 使用含有1g/l镍的磷化溶液涂覆由热浸镀锌钢(EA)制成的测试板。随后用含有约120mg/l ZrF_6^{2-}(以Zr计)且具有约4的pH的后冲洗溶液处理如此涂覆的测试板,然后相对于施加在银/氯化银(Ag/AgCl)电极上的电压E(以V计)测量电流密度i(以A/cm^2计)(参见图5:EA 173:曲线1)。测量使用线性扫描伏安法进行。

[0126] 对比实施例4

[0127] 使用无镍磷化溶液涂覆如对比实施例3的测试板,而不进行后冲洗,然后如对比实施例3那样相对于电压E测定电流密度i(参见图5:EA 167:曲线3;EA 167 2:曲线2)。

[0128] 从图5可以看出,无镍体系(对比实施例4)的静止电位相对于含镍体系(对比实施例3)的静止电位右移。由于含ZrF_6^{2-}的后冲洗溶液的钝化作用,含镍体系情况下的电导率要低得多。

[0129] 实施例3

[0130] 使用无镍磷化溶液涂覆如对比实施例3的测试板。随后用含有约120mg/l ZrF_6^{2-}(以Zr计)和220mg/l的钼离子且具有约4的pH的后冲洗溶液处理如此涂覆的测试板。如对比实施例1那样相对于电压E测量电流密度i(参见图6,EA178:曲线3;EA1778:曲线2)。与对比实施例3(图6:EA173:曲线1)进行比较。

[0131] 从图6可以看出,当使用含ZrF_6^{2-}和钼离子的后冲洗溶液(实施例3)时,无镍体系的静止电位对应于含镍体系(对比实施例3)的静止电位。通过在含ZrF_6^{2-}的后冲洗溶液(对比实施例3)中添加钼离子(实施例3),可显著提高基材表面的电导率。

[0132] 对比实施例5

[0133] 将热浸镀锌(HDG)或电解镀锌(EG)钢测试板在60℃下用含有表面活性剂且具有10.8的pH值的清洁水溶液喷洒180秒。随后，通过首先用自来水喷洒30秒，然后用去离子水喷洒20秒而将清洁溶液从测试板上冲走。然后，将清洁的测试板浸入含有40mg/l Si、140mg/l Zr、2mg/l Cu和30mg/l游离氟离子且pH值为4.8，温度为30℃的转化/钝化溶液中175秒。随后通过将其浸入去离子水中50秒，随后用去离子水喷洒30秒而将所述转化/钝化水溶液从测试板上冲走。然后用第一特定CEC材料(CEC 1)或第二特定CEC材料(CEC 2)阴极浸涂如此预处理的测试板。

[0134] 实施例4

[0135] 如对比实施例5那样处理热浸镀锌(HDG)或电解镀锌(EG)钢测试板，不同之处在于随后通过将其浸入含有100mg/l以七钼酸铵形式加入的Mo(以金属计)的水溶液(后冲洗溶液)中50秒，随后用去离子水喷洒30秒而将转化/钝化水溶液从测试板上冲走。

[0136] 实施例5

[0137] 如对比实施例5那样处理热浸镀锌(HDG)或电解镀锌(EG)钢测试板，不同之处在于随后通过将其浸入含有200mg/l以七钼酸铵形式加入的Mo(以金属计)的水溶液(后冲洗溶液)中50秒，随后用去离子水喷洒30秒而将转化/钝化水溶液从测试板上冲走。

[0138] 实施例6

[0139] 如对比实施例5那样处理热浸镀锌(HDG)或电解镀锌(EG)钢测试板，不同之处在于转化/钝化水溶液额外包含100mg/l以七钼酸铵的形式加入的Mo(以金属计)。

[0140] 随后对对比实施例5(CE5)和实施例4-6(E4-E6)的测试板进行汽车生产商PSA的漆粘合性测试(热-湿度测试)。

[0141] 获得的划格法和涂层损失结果可参见表1。在划格法结果的情况下，1表示最好的分数，6表示最差的分数。对于涂层损失结果，100％表示涂层完全损失。

[0142] 还通过称为阴极极化的方法对对比实施例5(CE5)和实施例4-6(E4-E6)的测试板进行了研究。

[0143] 该方法描述了一种加速电化学测试，该测试是在受到明确损坏的涂覆钢板上进行的。根据静电保持测试的原理，进行测试以确定金属测试板上的涂层如何有效地经受腐蚀性破坏过程。

[0144] 将带有划痕的测试板(用于0.5mm划痕宽度的划痕工具，例如Clemen测试尖(R＝1mm)；用于刮擦的模板)安装在测量池(恒流源作为电流源(在调节范围内为20mA)；用于温度调节40℃+/-0.5℃的具有连接件的恒温器；具有加热夹套的玻璃电解池，具有参比电极；对电极，垫片和椭圆形)中。此处必须确保两个电极棒平行于划痕设置。

[0145] 在将盖子锁定后，在池内充入约400mL的0.1M硫酸钠溶液。然后如下连接夹子：绿蓝夹子与工作电极(金属板)相连，橙红夹子与对电极(具有平行棒的电极)相连，白色夹子与参比电极(处于Haber-Luggin毛细管中)相连。

[0146] 然后通过控制软件(具有软件的控制仪)开始阴极极化，并在24小时内在测试板上设定20mA的电流。在此期间，使用恒温器将测量池调节至40℃+/-0.5℃。在24小时的暴露时间内，在阴极(测试板)处产生氢气，在对电极处产生氧气。

[0147] 在测量后，立即取出金属板以避免二次腐蚀，并用去离子水冲洗并在空气中干燥。使用钝刀除去剥离的涂膜。其他剥离的涂层区域可使用强力纺织胶带(例如，Tesaband

4657 gray)除去。随后评估暴露的区域(如果需要,可使用尺子、放大镜)。

[0148] 为此,在每种情况下以0.5mm精度和5mm间距测定剥离区域的宽度。平均层离宽度根据以下公式计算:

[0149] 公式1:$d_1=(a_1+a_2+a_3+\cdots)/n$

[0150] 公式2:$d=(d_1-w)/2$

[0151] d_1:平均层离宽度,以mm计

[0152] a_1,a_2,a_3:单个层离宽度,以mm计

[0153] n:单个宽度的数量

[0154] w:划痕标记的宽度,以mm计

[0155] d:平均层离宽度,破坏宽度,以mm计。

[0156] 结果以mm报告且四舍五入至小数点后一位。测量的标准偏差小于20%。以此方式获得的层离值同样示于表1中。

[0157] 对对比实施例1-3(CE1-CE3)以及实施例1和2(E1和E2)的测试板进行CEC涂覆,然后进行DIN EN ISO 2409划格法测试。在每种情况下,在暴露于冷凝水(DIN EN ISO 6270-2CH)之前和暴露于冷凝水240小时后测试。相应的结果参见表2。此处,0的划格法结果是最好的,5的结果是最差的分数。

[0158] 表1:

[0159]

(对比)实施例	测试板	CEC 涂覆	划格法(1-6)	涂层损失(%)	层离(mm)
CE5	HDG	CEC 1	6	50	11.9
			6	50	
		CEC 2	2	0	8.9
			2	0	
	EG	CEC 1	6	50	8.5
			6	50	
		CEC 2	2	0	6.3
			2	0	
E4	HDG	CEC 1	3	1	2.9
			2	1	
		CEC 2	2	0	2.8
			2	0	
	EG	CEC 1	2	1	1.9
			4	1	
		CEC 2	2	0	2.4
			1	0	
E5	HDG	CEC 1	5	1	3.3
			5	1	
		CEC 2	3	0	2.6
			2	0	
	EG	CEC 1	2	1	2.1
			2	1	
		CEC 2	2	0	1.7
			2	0	
E6	HDG	CEC 1	2	1	2.8
			2	0	
		CEC 2	2	0	2.2
			2	0	
	EG	CEC 1	1	1	1.4
			2	0	
		CEC 2	2	0	1.6
			1	0	

[0160] 表2：

[0161]

(对比) 实施例	划格法(0-5)	
	暴露前	暴露后
CE1	0/0/0	1/1/0
CE2	1/0/0	3/1/0
CE3	0/0/1	1/5/4
E1	1/0/0	0/0/1
E2	1/1/1	1/1/1

[0162] 从图1可以看出，在转化/钝化溶液和在后冲洗溶液中使用Mo(尤其是与CEC 1涂层结合)导致了改善涂层粘合性的优点(与CE5相比，E4-E6的划格法和涂层损失分数较低)。表1进一步显示，转化/钝化溶液和后冲洗溶液中的Mo导致层离显著降低(与CE5相比的E4-E6)。

[0163] 该积极效果可归因于如下事实：Mo的使用导致表面电导率增大，因此在电流依赖性阴极电涂期间很大程度上防止了转化涂层的侵蚀。

[0164] 表2显示了在每种情况下暴露后的CE2以及尤其是CE3的不良结果，而E1(铜离子)和E2(导电聚胺)导致了良好且与CE1(含镍磷化)相当的结果。

[0165] 实施例7

[0166] 使用无镍磷化溶液涂覆如对比实施例1的测试板。随后用含有约1g/l(基于纯聚合物计算)数均分子量为5000g/mol的导电聚亚胺(**Lupasol®**G 100，生产商BASF)且具有约4的pH的后冲洗溶液处理如此涂覆的测试板。

[0167] 实施例8

[0168] 使用无镍磷化溶液涂覆如对比实施例1的测试板。随后用含有130mg/l ZrF_6^{2-}(以Zr计)和20mg/l钼离子以及额外的1.2g/l(基于纯聚合物计算)数均分子量为60000g/mol的聚丙烯酸且具有约4的pH的后冲洗溶液处理如此涂覆的测试板。

[0169] 对比实施例6

[0170] 对应于对比实施例1，不同之处在于使用由热浸镀锌钢(EA)制成的测试板。

[0171] 对比实施例7

[0172] 对应于对比实施例2，不同之处在于使用由热浸镀锌钢(EA)制成的测试板。

[0173] 实施例9

[0174] 使用无镍磷化溶液涂覆由热浸镀锌钢(EA)制成的测试板。随后用含有约1g/l(基于纯聚合物计算)数均分子量为5000g/mol的导电聚亚胺(**Lupasol®**G 100，生产商BASF)且具有约4的pH的后冲洗溶液处理如此涂覆的测试板。

[0175] 实施例10

[0176] 使用无镍磷化溶液涂覆由热浸镀锌钢(EA)制成的测试板。随后用含有130mg/l ZrF_6^{2-}(以Zr计)和20mg/l钼离子以及额外的1.2g/l(基于纯聚合物计算)数均分子量为60000g/mol的聚丙烯酸且具有约4的pH的后冲洗溶液处理如此涂覆的测试板。

[0177] 对比实施例8

[0178] 对应于对比实施例1，不同之处在于使用由钢制成的测试板。

[0179] 对比实施例9

[0180] 对应于对比实施例2,不同之处在于使用由钢制成的测试板。

[0181] 实施例11

[0182] 使用无镍磷化溶液涂覆由钢制成的测试板。随后用含有230mg/l铜离子且具有约4的pH的后冲洗溶液处理由此涂覆的测试板,。

[0183] 对比实施例10

[0184] 对应于对比实施例1,不同之处在于磷化溶液含有1g/l BF_4^-和0.2g/l SiF_6^{2-},并且在磷化处理后用含有约120mg/l ZrF_6^{2-}(以Zr计)且具有约4的pH的后冲洗溶液处理。

[0185] 对比实施例11

[0186] 对应于对比实施例2,不同之处在于磷化溶液含有1g/l BF_4^-和0.2g/l SiF_6^{2-}。

[0187] 实施例12

[0188] 使用含有1g/l BF_4^-和0.2g/l SiF_6^{2-}的无镍磷化溶液涂覆由电解镀锌钢(ZE)制成的测试板。随后用含有160mg/l ZrF_6^{2-}(以Zr计)和240mg/l钼离子且具有约4的pH的后冲洗溶液处理由此涂覆的测试板。

[0189] 对比实施例12

[0190] 对应于对比实施例1,不同之处在于使用由热浸镀锌钢(EA)制成的测试板,磷化溶液含有1g/l BF_4^-和0.2g/l SiF_6^{2-},并且在磷化处理后用含有约120mg/l ZrF_6^{2-}(以Zr计)且具有约4的pH的后冲洗溶液处理。

[0191] 对比实施例13

[0192] 对应于对比实施例2,不同之处在于使用由热浸镀锌钢(EA)制成的测试板,并且磷化溶液含有1g/l BF_4^-和0.2g/l SiF_6^{2-}。

[0193] 实施例13

[0194] 使用含有1g/l BF_4^-和0.2g/l SiF_6^{2-}的无镍磷化溶液涂覆热浸镀锌钢(EA)的测试板。随后用含有160mg/l ZrF_6^{2-}(以Zr计)和240mg/l钼离子且具有约4的pH的后冲洗溶液处理由此涂覆的测试板。

[0195] 对比实施例14

[0196] 对应于对比实施例1,不同之处在于磷化溶液含有1g/l SiF_6^{2-},并且在磷化后用含有约120mg/l ZrF_6^{2-}(以Zr计)且具有约4的pH的后冲洗溶液处理。

[0197] 对比实施例15

[0198] 对应于对比实施例2,不同之处在于磷化溶液含有1g/l SiF_6^{2-}。

[0199] 实施例14

[0200] 使用含有1g/l SiF_6^{2-}的无镍磷化溶液涂覆由电解镀锌钢(ZE)制成的测试板。随后用含有160mg/l ZrF_6^{2-}(以Zr计)和240mg/l钼离子且具有约4的pH的后冲洗溶液处理由此涂覆的测试板。

[0201] 对比实施例16

[0202] 对应于对比实施例1,不同之处在于使用由热浸镀锌钢(EA)制成的测试板,磷化溶液含有1g/l SiF_6^{2-},并且在磷化处理之后用含有约120mg/l ZrF_6^{2-}(以Zr计)且具有约4的pH的后冲洗溶液处理。

[0203] 对比实施例17

[0204] 对应于对比实施例2,不同之处在于使用由热浸镀锌钢(EA)制成的测试板,且磷化

溶液含有1g/l SiF_6^{2-}。

[0205] 实施例15

[0206] 使用含有1g/l SiF_6^{2-}的无镍磷化溶液涂覆由热浸镀锌钢(EA)制成的测试板。随后用含有160mg/l ZrF_6^{2-}(以Zr计)和240mg/l钼离子且具有约4的pH的后冲洗溶液处理由此涂覆的测试板。

[0207] 对对比实施例1、2、6和7(CE1、CE2、CE6和CE7)以及实施例7-10(E7-E10)的测试板进行CEC涂覆。这通过使用4种程序进行,其不同之处在于:(a)上升时间,换言之达到最高电压的时间,(b)最高电压和/或(c)暴露于最高电压的时间:

[0208]

程序1:	**(a) 30秒**	**(b) 240伏**	**(c) 150秒**
程序2:	**(a)30秒**	**(b) 220伏**	**(c) 150秒**
程序3:	**(a) 3秒**	**(b) 240伏**	**(c) 150秒**
程序4:	**(a) 3秒**	**(b) 220伏**	**(c) 150秒**

[0209] 在每种情况下通过Fischer **DUALSCOPE®**测得的沉积CEC涂层的膜厚可参见表3。

[0210] 对对比实施例8-17(CE8-CE17)以及实施例11-15(E11-E15)的测试板进行X射线荧光(XFA)分析。表4分别显示了在每种情况下测得的表面中的铜、锆和钼的量(在每种情况下以金属计)。随后对所述测试板进行CEC涂覆。这通过使用如下程序进行,根据(对比)实施例,其不同之处在于:(a)上升时间,换言之达到最高电压的时间,(b)最高电压和/或(c)暴露于最高电压的时间:

[0211] CE8、CE9、E11:(a)30秒(b)250伏(c)240秒CE10、CE11、CE14、CE15、E12、E14:(a)30秒(b)260V(c)300秒CE12、CE13、CE16、CE17、E13、E15:(a)30秒(b)260伏(c)280秒

[0212] 在每种情况下通过Fischer **DUALSCOPE®**测得的沉积CEC涂层的膜厚可参见表4。

[0213] 表3:

[0214]

(对比) 实施例	程序 1: 膜厚(μm)	程序 2: 膜厚(μm)	程序 3: 膜厚(μm)	程序 4: 膜厚(μm)
CE1	19.4	17.7	21.4	18.4
CE2	16	15	17.4	15.9
E7	20.4	17.8	22.6	19.1
E8	19	17.4	19.8	18
CE6	21.5	19.5	21.2	19.2

[0215]

CE7	19.1	17	18.6	17.1
E9	22.8	20	23.5	20.5
E10	20.3	18.7	21.6	18.8

[0216] 表4:

[0217]

(对比)实施例	Cu 含量 (mg/m^2)	Mo 含量 (mg/m^2)	Zr 含量 (mg/m^2)	CEC 厚度 (μm)
CE8	0	—	—	19.5
CE9	0	—	—	19.9
E11	20	—	—	22.9
CE10	—	0	5	19.7
CE11	—	0	0	18
E12	—	8	6	19.6
CE12	—	0	7	21.6
CE13	—	0	0	20
E13	—	5	6	21.7
CE14	—	0	5	19.7
CE15	—	0	0	18
E14	—	9	8	19.1
CE16	—	0	6	22.1
CE17	—	0	0	20
E15	—	10	10	21.7

[0218] 表3表明，在每种情况下与含镍磷化相比，无镍情况下的CEC涂层的膜厚显著降低(CE2相对于CE1；CE7相对于CE6)。然而，通过使用本发明的后冲洗溶液，在无镍磷化情况下获得的膜厚可再次增加(E7和E8相对于CE2；E9和E10相对于CE6)—在E7和E9的情况下，其的确可增大至超过含镍磷化的水平。

[0219] 从表4可以看出，使用本发明的含铜后冲洗溶液(在先前的无镍磷化的情况下)导致铜引入到测试板表面中。因此，即使相对于含镍体系(E11相对于CE8)，CEC沉积也得以改善。表面的铜含量使得其电导率提高。这导致更有效的CEC沉积，该现象在其他方面相同的条件下表现为CEC涂层的较高膜厚。因此，通过使用本发明的含锆和含钼的后冲洗溶液(在无镍磷化后)，钼引入到测试板表面中，这是使得CEC沉积再次达到含镍磷化的水平(E12相对于CE10；E13相对于CE12；E14相对于CE14；E15相对于CE16)的特征。

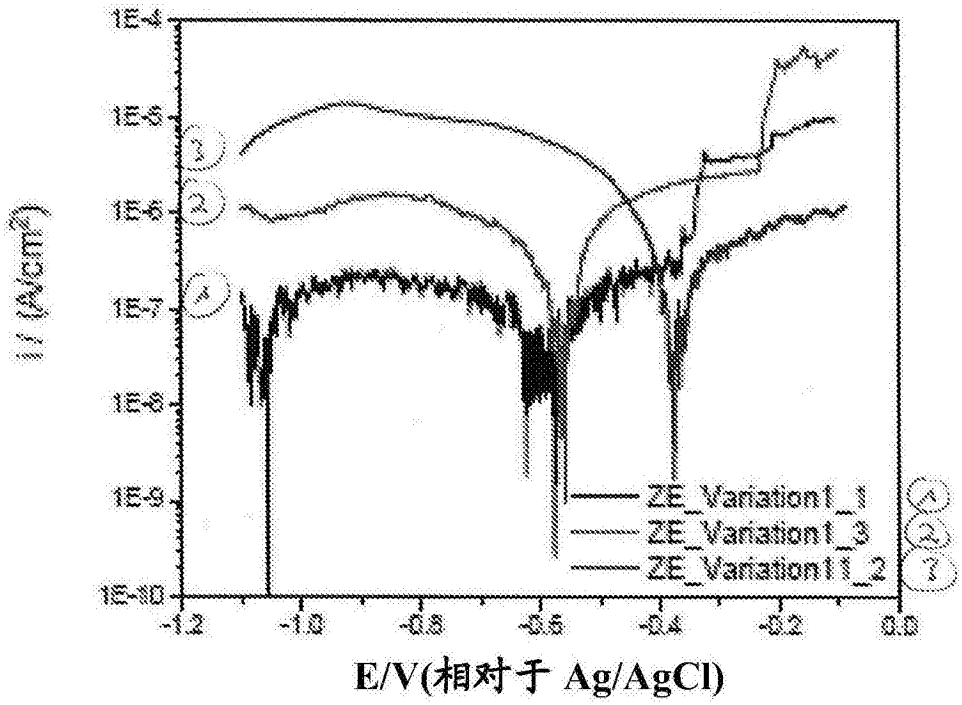

1E-4
1E-5
1E-6
1E-7
1E-8
1E-9
1E-10
i / (A/cm²)
-1.2
-1.0
-0.8
-0.6
-0.4
-0.2
0.0
E/V(相对于 Ag/AgCl)
ZE_Variation1_1
ZE_Variation1_3
ZE_Variation11_2

图1

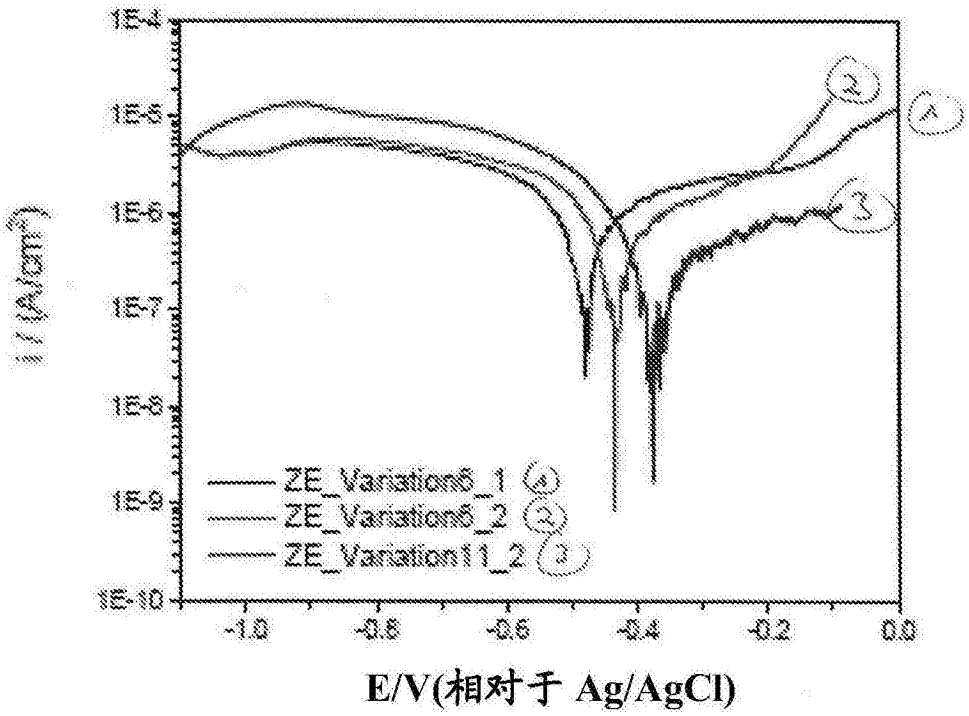

1E-4
1E-5
1E-6
1E-7
1E-8
1E-9
1E-10
i / (A/cm²)
-1.0
-0.8
-0.6
-0.4
-0.2
0.0
E/V(相对于 Ag/AgCl)
ZE_Variation6_1
ZE_Variation6_2
ZE_Variation11_2

图2

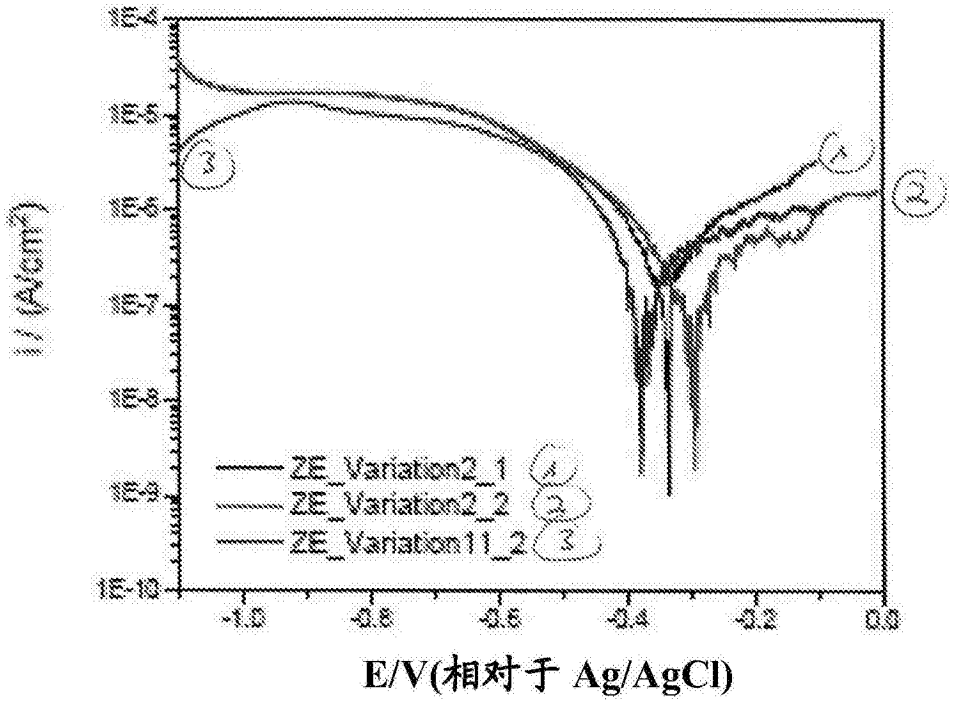

1E-4
1E-5
1E-6
1E-7
1E-8
1E-9
1E-10
i / (A/cm²)
-1.0
-0.8
-0.6
-0.4
-0.2
0.0
ZE_Variation2_1
ZE_Variation2_2
ZE_Variation11_2
E/V(相对于 Ag/AgCl)

图3

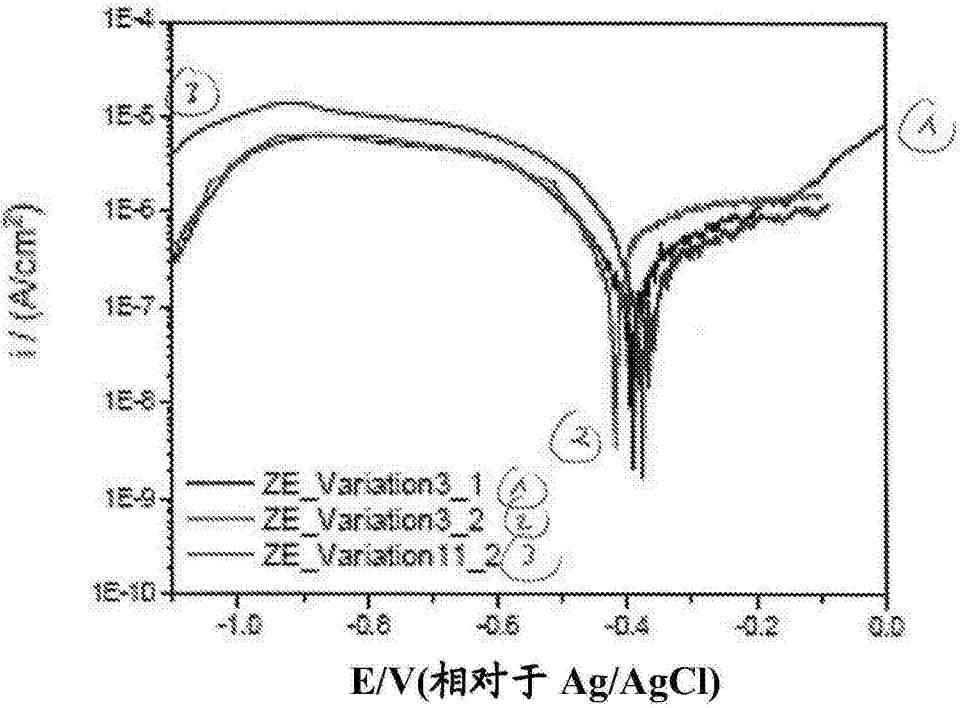

1E-4
1E-5
1E-6
1E-7
1E-8
1E-9
1E-10
i / (A/cm²)
-1.0
-0.8
-0.6
-0.4
-0.2
0.0
ZE_Variation3_1
ZE_Variation3_2
ZE_Variation11_2
E/V(相对于 Ag/AgCl)

图4

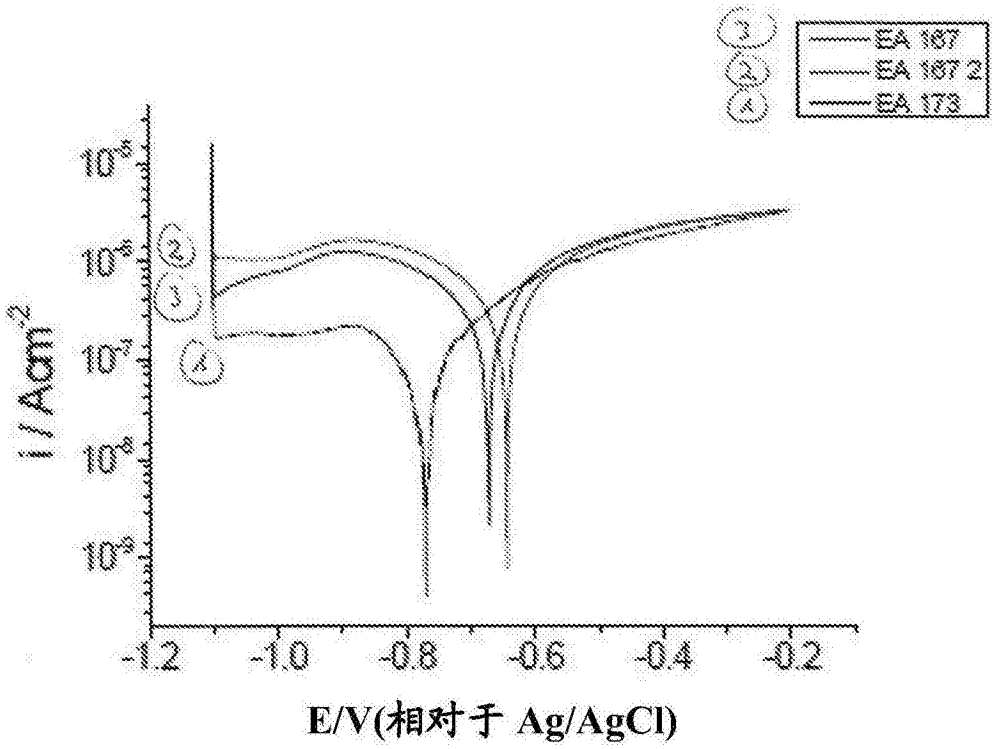

EA 167
EA 167 2
EA 173
i / Acm-2
E/V(相对于 Ag/AgCl)

图5

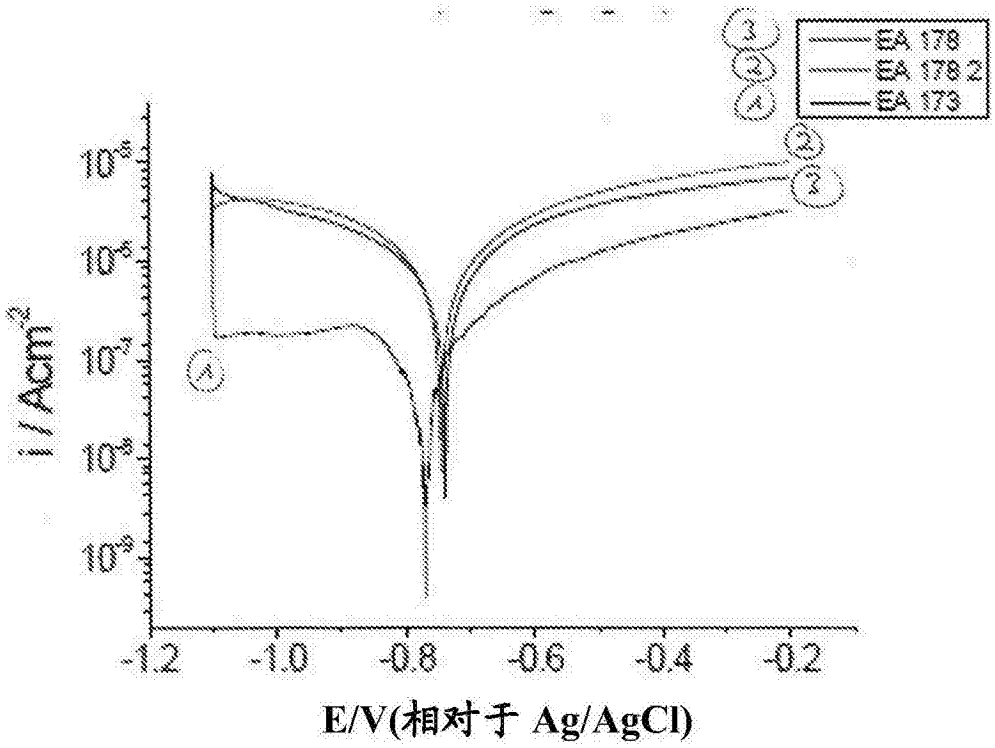

EA 178
EA 178 2
EA 173
i / Acm-2
E/V(相对于 Ag/AgCl)

图6