(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2019 年 1 月 3 日 (03.01.2019)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2019/000450 A1

(51) 国际专利分类号:
C23G 1/08 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/091313

(22) 国际申请日: 2017 年 6 月 30 日 (30.06.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 深 圳 市 恒 兆 智 科 技 有 限 公 司 (SHENZHEN HENGZHAOZHI TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区蛇口街道南海大道1079号花园城数码大厦B座202.203-115王饶玲, Guangdong 518000 (CN)。

(72) 发明人: 王饶玲 (WANG, Raoling); 中国广东省深圳市南山区蛇口街道南海大道1079号花园城数码大厦B座202.203-115, Guangdong 518000 (CN)。

(74) 代理人: 深 圳 市 华 腾 知 识 产 权 代 理 有 限 公 司 (SHENZHEN HUATENG INTELLECTUAL PROPERTY AGENT CO., LTD.); 中国广东省深圳市龙华新区龙华街道龙观东路望成大厦11楼1116室彭年才, Guangdong 518109 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(54) **Title:** OIL REMOVAL, RUST REMOVAL AND PHOSPHORIZATION COMBINATION COATING AGENT, STEEL PIECE AND SURFACE COATING METHOD THEREFOR

(54) **发明名称**: 除油除锈磷化三合一皮膜剂、钢铁件及其皮膜化处理方法

(57) **Abstract:** An oil removal, rust removal, and phosphorization combination coating agent, a steel piece and a surface coating method therefor. The oil removal, rust removal, and phosphorization combination coating agent is used for pretreatment on the surface of a steel piece, and comprises, on the basis of 1000 parts by weight, the following components in parts by weight: 20-80 parts of phosphoric acid, 6-30 parts of sodium carbonate, 1-4.5 parts of nickel nitrate, 0.1-0.45 parts of copper sulfate, 1-6 parts of sodium molybdate, 0.05-3 parts of citric acid monohydrate, 0.1-3 parts of a surfactant, and the balance of water. The oil removal, rust removal, and phosphorization combination coating agent above can simultaneously remove oil contamination and rust, and form a film layer, the film having a fine layer structure and firm adhesion; and the oil removal, rust removal, and phosphorization combination coating agent can form a colored film on the surface of steel, has a good corrosion resistance and is capable of improving the adhesion of a subsequent coating.

(57) **摘要**: 一种除油除锈磷化三合一皮膜剂、钢铁件及其表面皮膜化处理方法。除油除锈磷化三合一皮膜剂用于钢铁件表面预处理，以1000重量份计，包括如下重量份数的成分：20-80份磷酸，6-30份碳酸钠，1-4.5硝酸镍，0.1-0.45份硫酸铜，1-6份钼酸钠，0.05-3份一水柠檬酸，0.1-3份表面活性剂，余量的水。上述除油除锈磷化三合一皮膜剂能同时去除油污、锈迹，并且形成的膜层，膜层结构细致，附着力牢固，能在钢钢铁表面上生成彩色的皮膜，具有良好防腐性、并且能提高后续涂层的附着力。

WO 2019/000450 A1

除油除锈磷化三合一皮膜剂、钢铁件及其皮膜化处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及钢铁表面处理技术领域，具体涉及一种除油除锈磷化三合一皮膜剂、钢铁件及其表面除油、除锈、皮膜化处理方法。

背景技术

[0002] 为提高产品表面性能或者外观，通常对工件表面处理技术。例如，铝、钢铁及其合金的表面处理工艺深入各行各业中。而且，大多数工件在进行表面处理前还需要经过预处理，例如，进行清洗，除污除油，某些用途的钢铁件还需要进行皮膜化处理。

[0003] 皮膜化处理一般采用皮膜剂对钢铁件进行预处理，以在钢铁件表面形成膜层，以便进行后续的表面处理，增加后续膜的结合力和防腐力。例如，现在磷化处理前需要对钢铁件进行除油，除锈，表调等处理，使用起来非常复杂和麻烦并且能耗搞，处理槽需要多，处理时间需要长。

技术问题

[0004] 有鉴于此，提供一种使用简便，一次性进行除油除锈磷化三合一皮膜处理，节省时间和能耗。该膜层结构细致、附着力牢固，以及钢铁件表面皮膜化处理方法和经过皮膜化处理后制得的钢铁件。

问题的解决方案

技术解决方案

[0005] 一种除油除锈磷化三合一皮膜剂，用于在钢铁件表面形成皮膜，以1000重量份计，包括如下重量份数的成分：20-80份磷酸，6-30份碳酸钠，1-4.5硝酸镍，0.1-0.45份硫酸铜，1-6份钼酸钠，0.05-3份一水柠檬酸，0.1-3份表面活性剂，余量的水。

[0006] 一种钢铁件表面皮膜化处理方法，其包括下列步骤：配制如权利要求1-8任一

项所述的除油除锈磷化三合一皮膜剂；将钢铁件浸入皮膜剂溶液中，经过预定时间处理后，水洗钢铁件，干燥。

[0007] 以及，一种钢铁件，其表面具有通过如上所述的钢铁件表面皮膜化处理方法形成的皮膜。

发明的有益效果

有益效果

[0008] 上述除油除锈磷化三合一皮膜剂形成的膜层结构细致，附着力牢固，能在钢铁件表面上生成具有良好防腐性的彩色的皮膜。

发明实施例

本发明的实施方式

[0009] 以下将结合具体实施例对本发明进行详细说明。

[0010] 本发明实施例提供一种除油除锈磷化三合一皮膜剂，用于钢铁件表面预处理，以1000重量份计，包括如下重量份数的成分：20-80份磷酸，6-30份碳酸钠，1-4.5硝酸镍，0.1-0.45份硫酸铜，1-6份钼酸钠，0.05-3份一水柠檬酸，0.1-3份表面活性剂，余量的水。

[0011] 具体地，所述磷酸的重量份数为40-80份。优选地，所述碳酸钠的重量份数为10-25份，所述硝酸镍的重量份数优选为2-4份，所述硫酸铜的重量份数优选为0.2-0.4份，所述钼酸钠的重量份数优选为2-5份，所述一水柠檬酸的重量份数优选为1-3份。所述表面活性剂的重量份数优选为1-3份。

[0012] 在上述除油除锈磷化三合一皮膜剂中，通过控制各成分配比平衡，以达到较佳成膜效果。例如，当磷酸含量低，则除锈慢或者不能除锈，并且成膜则过慢过薄，甚至不能成膜，反之则反应过快导致成膜过快，刚成的膜又会被溶解，膜不够牢固，所以本实施例优选磷酸的重量份数。磷酸和钼盐作为皮膜层的主要成分，表面活性剂作为除油成分，其他成分作为辅助成分，促进膜层生成。

[0013] 本实施例中，除油除锈磷化三合一皮膜剂形成的皮膜结构细致，附着力牢固，能去除钢铁件表面上的油脂和锈迹并且生成具有良好防腐性的彩色的皮膜。

[0014] 本发明实施例还提供一种钢铁件表面皮膜化处理方法，其包括下列步骤：配制如上所述的除油除锈磷化三合一皮膜剂；将钢铁件浸入皮膜剂溶液中，经过预

定时间处理后，水洗钢铁件，干燥。

[0015] 具体地，钢铁件浸入皮膜剂溶液的时间优选为3-30分钟。

[0016] 本发明实施例还提供一种钢铁件，其通过如上所述的钢铁件表面皮膜化处理方法进行处理，在钢铁件表面形成皮膜。皮膜可对钢铁件进行保护，且附着力牢固。以下通过具体实例说明本发明实施例的除油除锈磷化三合一皮膜剂及其处理方法等方面。

[0017] 实施例1

[0018] 按照下列重量份数混合各成分：以1000重量份数计，20份磷酸，6份碳酸钠，1份硝酸镍，0.1份硫酸铜，1份钼酸钠，0.05份一水柠檬酸，0.1份壬基酚聚氧乙烯醚，余量的水。

[0019] 处理方法：配制好除油除锈磷化三合一皮膜剂；将钢铁件浸入皮膜剂溶液中，在常温下，经过30分钟处理后，水洗钢铁件，干燥。在处理过程中，可及时添加皮膜剂，以保证工作液的效果。皮膜干燥温度不宜过高，应控制在70度左右，防止膜层出现裂痕。

[0020] 经过上述皮膜剂溶液处理后，观察工件表面，发现工件表面呈彩色，无油污，无锈迹，颜色均匀，磷化细致，放置在干燥处可以保证3月不生锈，喷涂处理后按照2小时沸水附着性测试，附着力评定0级可做钢铁件涂装的良好中间层也可作为防腐处理。

[0021] 实施例2

[0022] 按照下列重量份数混合各成分：以1000重量份数计，40份磷酸，16份碳酸钠，2份硝酸镍，0.2份硫酸铜，2.5份钼酸钠，1份一水柠檬酸，1份壬基酚聚氧乙烯醚，余量的水。

[0023] 处理方法：配制好除油除锈磷化三合一皮膜剂；将钢铁件浸入皮膜剂溶液中，在常温下，经过25分钟处理后，水洗钢铁件，干燥。在处理过程中，可及时添加皮膜剂，以保证工作液的效果。皮膜干燥温度不宜过高，应控制在70度左右，防止膜层出现裂痕。

[0024] 经过上述皮膜剂溶液处理后，观察工件表面，发现工件表面呈彩色，无油污，无锈迹，颜色均匀，磷化细致，放置在干燥处可以保证6月不生锈，喷涂处理后

按照2小时沸水附着性测试，附着力评定0级可做钢铁件涂装的良好中间层也可作为防腐处理。

[0025] 实施例3

[0026] 按照下列重量份数混合各成分：以1000重量份数计，60份磷酸，23份碳酸钠，3份硝酸镍，0.3份硫酸铜，4份钼酸钠，2份一水柠檬酸，2份壬基酚聚氧乙烯醚，余量的水。

[0027] 处理方法：配制好除油除锈磷化三合一皮膜剂；将钢铁件浸入皮膜剂溶液中，在常温下，经过20分钟处理后，水洗钢铁件，干燥。在处理过程中，可及时添加皮膜剂，以保证工作液的效果。皮膜干燥温度不宜过高，应控制在70度左右，防止膜层出现裂痕。

[0028] 经过上述皮膜剂溶液处理后，观察工件表面，发现工件表面呈彩色色，无油污，无锈迹，颜色均匀，磷化细致，放置在干燥处可以保证12月不生锈，喷涂处理后按照2小时沸水附着性测试，附着力评定0级可做钢铁件涂装的良好中间层也可作为防腐处理。

[0029] 实施例4

[0030] 按照下列重量份数混合各成分：以1000重量份数计，80份磷酸，30份碳酸钠，4份硝酸镍，0.4份硫酸铜，5份钼酸钠，3份一水柠檬酸，3份壬基酚聚氧乙烯醚，余量的水。

[0031] 处理方法：配制好除油除锈磷化三合一皮膜剂；将钢铁件浸入皮膜剂溶液中，在常温下，经过15分钟处理后，水洗钢铁件，干燥。在处理过程中，可及时添加皮膜剂，以保证工作液的效果。皮膜干燥温度不宜过高，应控制在70度左右，防止膜层出现裂痕。

[0032] 经过上述皮膜剂溶液处理后，观察工件表面，发现工件表面呈彩色色，无油污，无锈迹，颜色均匀，磷化细致，放置在干燥处可以保证12月不生锈，喷涂处理后按照2小时沸水附着性测试，附着力评定0级可做钢铁件涂装的良好中间层也可作为防腐处理。

[0033] 需要说明的是，本发明并不局限于上述实施方式，根据本发明的创造精神，本领域技术人员还可以做出其他变化，这些依据本发明的创造精神所做的变化，

都应包含在本发明所要求保护的范围之内。

权利要求书

[权利要求 1] 一种除油除锈磷化三合一皮膜剂，用于在钢铁件表面形成皮膜，其特征在于，以1000重量份计，包括如下重量份数的成分：20-80份磷酸，6-30份碳酸钠，1-4.5硝酸镍，0.1-0.45份硫酸铜，1-6份钼酸钠，0.05-3份一水柠檬酸，0.1-3份表面活性剂，余量的水。

[权利要求 2] 如权利要求1所述的除油除锈磷化三合一皮膜剂，其特征在于，所述磷酸的重量份数为40-80份。

[权利要求 3] 如权利要求1所述的除油除锈磷化三合一皮膜剂，其特征在于，所述碳酸钠的重量份数为10-25份。

[权利要求 4] 如权利要求1所述的除油除锈磷化三合一皮膜剂，其特征在于，所述硝酸镍的重量份数为2-4份。

[权利要求 5] 如权利要求1所述的除油除锈磷化三合一皮膜剂，其特征在于，所述硫酸铜的重量份数为0.2-0.4份。

[权利要求 6] 如权利要求1所述的除油除锈磷化三合一皮膜剂，其特征在于，所述钼酸钠的重量份数为2-5份。

[权利要求 7] 如权利要求1所述的除油除锈磷化三合一皮膜剂，其特征在于，所述一水柠檬酸的重量份数为1-3份。

[权利要求 8] 如权利要求1所述的除油除锈磷化三合一皮膜剂，其特征在于，所述表面活性剂为十二烷基苯磺酸钠或石油磺酸钠或壬基酚聚氧乙烯醚，重量份数为1-3份。

[权利要求 9] 一种钢铁件皮膜化处理方法，其包括下列步骤：配制如权利要求1-8任一项所述的除油除锈磷化三合一皮膜剂；将钢铁件浸入皮膜剂溶液中，经过预定时间处理后，水洗钢铁件，干燥。

[权利要求 10] 一种钢铁件，其特征在于，所述钢铁件表面通过如权利要求9所述的钢铁件皮膜化处理方法处理，对表面进行除油、除锈，并形成有皮膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/091313

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23G 1/08 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23G/-; C23C/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; DWPI, SIPOABS, ISI Web of Science: 硫酸, 金属, 皮膜, 被膜, 表面, 硝酸, 钼酸, citric?, nitrate?, sulfate?, carbonate?, molybdate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101418446 A (WUHAN SHUANGBO NEW TECHNOLOGY CO., LTD.), 29 April 2009 (29.04.2009), description, page 1, paragraph 4 to page 2, paragraph 2	1-10
A	EP 2450423 A1 (HENKEL AG & CO. KGAA), 09 May 2012 (09.05.2012), entire document	1-10
A	CN 1240239 A (NIPPON PARKERIZING CO., LTD.), 05 January 2000 (05.01.2000), entire document	1-10
A	CN 105887070 A (WUHE HUANGHUAI COUNTY GRAIN AND OIL MACHINERY CO., LTD.), 24 August 2016 (24.08.2016), entire document	1-10
A	CN 102732364 A (TIANCHANG RUNDA METAL ANTIRUST AUXILIARIES CO., LTD.), 17 October 2012 (17.10.2012), entire document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
24 February 2018	07 March 2018

Name and mailing address of the ISA
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No. (86-10) 62019451

Authorized officer
YU, Junyan
Telephone No. (86-10) 010-53962789

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/091313

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101418446 A	29 April 2009	CN 100567573 C	09 December 2009
EP 2450423 A1	09 May 2012	WO 2011001653 A1	06 January 2011
		EP 2450423 A4	06 March 2013
		CN 102803454 A	28 November 2012
		MY 153579 A	25 February 2015
		CN 102803454 B	08 January 2014
		KR 20120046198 A	09 May 2012
		JP WO 2011001653 A1	10 December 2012
		KR 101411199 B1	23 June 2014
		US 8507416 B2	13 August 2013
		JP 5457452 B2	02 April 2014
		US 2012083432 A1	05 April 2012
CN 1240239 A	05 January 2000	CN 1323191 C	27 June 2007
		TW 477831 B	01 March 2002
		KR 19990083211 A	25 November 1999
		US 6183570 B1	06 February 2001
		MY 114849 A	31 January 2003
		KR 100597759 B1	05 July 2006
		JP 3404286 B2	06 May 2003
		JP H11293476 A	26 October 1999
CN 105887070 A	24 August 2016	None	

国际检索报告

国际申请号 PCT/CN2017/091313

A. 主题的分类

C23G 1/08(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C23G/-; C23C/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用）)

CNABS;DWPI,SIPOABS,ISI Web of Science:硫酸，金属，皮膜，被膜，表面，硝酸，钼酸，citric?,nitrate?，sulfate?，carbonate?，molybdate

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 101418446 A (武汉双博新技术有限公司) 2009年 4月 29日 (2009-04-29) 说明书第1页第4段-2页第2段	1-10
A	EP 2450423 A1 (HENKEL AG & CO. KGAA) 2012年 5月 9日 (2012-05-09) 全文	1-10
A	CN 1240239 A (日本巴卡莱近估股份有限公司) 2000年 1月 5日 (2000-01-05) 全文	1-10
A	CN 105887070 A (五河县黄淮粮油机械有限公司) 2016年 8月 24日 (2016-08-24) 全文	1-10
A	CN 102732364 A (天长市润达金属防锈助剂有限公司) 2012年 10月 17日 (2012-10-17) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2018年 2月 24日	2018年 3月 7日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 余俊彦 电话号码 (86-10)010-53962789

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2017/091313

检索报告引用的专利文件			公布日（年/月/日）	同族专利			公布日（年/月/日）
CN	101418446	A	2009年 4月 29日	CN	100567573	C	2009年 12月 9日
EP	2450423	A1	2012年 5月 9日	WO	2011001653	A1	2011年 1月 6日
				EP	2450423	A4	2013年 3月 6日
				CN	102803454	A	2012年 11月 28日
				MY	153579	A	2015年 2月 25日
				CN	102803454	B	2014年 1月 8日
				KR	20120046198	A	2012年 5月 9日
				JP	WO2011001653	A1	2012年 12月 10日
				KR	101411199	B1	2014年 6月 23日
				US	8507416	B2	2013年 8月 13日
				JP	5457452	B2	2014年 4月 2日
				US	2012083432	A1	2012年 4月 5日
CN	1240239	A	2000年 1月 5日	CN	1323191	C	2007年 6月 27日
				TW	477831	B	2002年 3月 1日
				KR	19990083211	A	1999年 11月 25日
				US	6183570	B1	2001年 2月 6日
				MY	114849	A	2003年 1月 31日
				KR	100597759	B1	2006年 7月 5日
				JP	3404286	B2	2003年 5月 6日
				JP	H11293476	A	1999年 10月 26日
CN	105887070	A	2016年 8月 24日		无		