

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C09D 5/08

B05D 3/02

B01J 41/12

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93103685.2

[45]授权公告日 2000 年 1 月 5 日

[11]授权公告号 CN 1048032C

[22]申请日 1993.3.6 [24]颁证日 1999.10.16

[21]申请号 93103685.2

[30]优先权

[32]1992.3.6 [33]US [31]07/847,543

[73]专利权人 亨凯尔公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72]发明人 W·G·科兹克 B·M·阿米德

[56]参考文献

US4012351 1977. 3.15 CO8L9/08

US4303704 1981. 9. 1 BOIJ45/00

审查员 刘克宽

[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 徐汝巽

权利要求书 8 页 说明书 22 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 在金属表面形成光滑胡机乳胶树脂涂层的方法及用于该方法的离子交换树脂的再生方法

[57]摘要

在金属表面上形成光滑保护层和除去用于形成保护涂层的自动沉积组合物中的金属阳离子,以制备有效用于涂覆另外的金属表面的自动沉积组合物的方法,包括:(I)使一种金属表面与自动沉积组合物接触,(II)不加另外的阳离子表面活性剂,使自动沉积液与阳离子交换树脂接触;(III)涂覆另外的金属表面。阳离子交换树脂再生法;(I)提供树脂湿床;(II)向湿床顶部添加酸性再生剂水溶液。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1.在一种金属表面上形成含有机乳胶树脂的非粒状非纹理的光滑保护涂层和除去用于形成保护涂层的自动沉积组合物中在形成保护涂层期间引入的金属阳离子，以制备有效用于涂覆另外的金属表面的自动沉积组合物的方法，该方法包括下列步骤：

(I) 使选自含铁和含锌金属表面的一种金属表面与自动沉积组合物接触，所述组合物含水和：

(A) 稳定分散的有机涂料乳胶树脂约 5 - 550g/L；

(B) 氟化物离子约 0.4 - 5g/L；

(C) 足量的选自重铬酸盐、过氧化氢、正铁离子及其混合物的氧化剂，提供约 0.01 - 0.2 氧化当量/升；和

(D) 一种氢离子源，其量足以使自动沉积组合物 pH 范围约为 1.6 - 3.8，

所述接触持续 30 - 200 秒，使接触的金属表面涂覆一层含有机涂料乳胶树脂的薄膜，所述薄膜与金属表面粘着足够牢，当涂覆过的金属表面从接触的自动沉积组合物中移出时，不会在重力影响下流掉，干燥后，在金属表面上形成一层光滑的涂层；

(II) 步骤 (I) 结束时，不加另外的阳离子表面活性剂，使至少占总体积 30 % 的自动沉积液与足量酸型螯合阳离子交换树脂接触，以使自动沉积液中至少部分含量的溶解铁、铬和锌阳离子从自动沉积液转移至离子交换树脂上，并等量置换自动沉积液中溶解的氢离子；和

(III) 步骤 (II) 结束时, 使自动沉积液与选自含铁和含锌金属表面的另外金属表面接触, 以便干燥后在另外的金属表面上形成光滑的涂层。

2.按权利要求 1 的一种方法, 包括另外的一些步骤:

(IV) 将步骤 (II) 中用过的阳离子交换树脂与在步骤 (II) 中和所述阳离子交换树脂接触的自动沉积液分离;

(V) 使步骤 (IV) 分离出的阳离子交换树脂与足够量的酸性溶液接触足够长的时间, 以至少取代部分多价金属离子, 从而使阳离子交换树脂的交换容量得以再生; 和

(VI) 使含有选自铁、铬和锌阳离子的多种阳离子的自动沉积液与步骤 (V) 中再生的酸型阳离子交换树脂接触足够长时间, 以使自动沉积液中至少部分含量的溶解铁、铬和锌阳离子从自动沉积液转移至离子交换树脂, 并等量置换自动沉积液中的溶解氢离子。

3.按权利要求 2 的一种方法, 其特征为(i)步骤 (II) 中自动沉积组合物和酸型螯合离子交换树脂的相对用量是: 在步骤

(II) 结束时, 每单位体积离子交换树脂中结合的铁、铬和锌阳离子的总量至少是树脂饱和容量的 75 %; (ii)步骤 (V) 中酸和螯合离子交换树脂的相对用量是: 在步骤 (V) 结束时, 每单位体积离子交换树脂结合的铁、铬和锌阳离子总量不大于树脂饱和容量的 40 %; (iii)在自动沉积组合物中, 稳定分散的有机涂料乳胶树脂的浓度为 40 - 120g/L, 氟化物离子浓度为 0.5 - 3.0g/L, 每升氧化当量浓度为 0.011 - 0.09, 它选自过氧化氢、正铁离子及其混合物, pH 为 1.7 - 3.0。

4.按权利要求 3 的一种方法，其特征为：(i)步骤（II）中自动沉积组合物和酸型螯合离子交换树脂的相对用量是：在步骤（II）结束时，每单位体积离子交换树脂结合的铁、铬和锌阳离子总量至少为树脂饱和容量的 90 %；(ii)步骤（V）中酸和螯合离子交换树脂的相对用量是：步骤（V）结束时，每单位体积离子交换树脂结合的铁、铬和锌阳离子总量不大于树脂饱和容量的 25 %；(iv)在自动沉积组合物中，稳定分散的有机涂料乳胶树脂浓度为 40 - 80g/L，氟化物离子浓度为 1.0 - 3.0g/L，每升氧化当量浓度为 0.012 - 0.045，它选自过氧化氢、正铁离子及其混合物，pH 为 1.8 - 2.5，所有除氟化物和表面活性剂阴离子以外的阴离子总浓度不高于 1g/L。

5.按权利要求 4 的一种方法，其特征为(i)自动沉积组合物中稳定分散的有机涂料乳胶树脂选自(a)至少含 80 %（以重量计）来自 1，1 - 二氯乙烯的残余物的 1，1 - 二氯乙烯聚合物和共聚物，和(b)丙烯腈的共聚物；(iv)酸型阳离子交换树脂具有亚氨基二乙酸官能团；和(v)步骤（V）中所用的酸性溶液基本上由水和酸组成，该酸选自氢氟酸、盐酸和硫酸，其总量是酸性溶液浓度（以酸计）不大于 1N。

6.按权利要求 3 的一种方法，其特征为：(i)自动沉积组合物中稳定分散的有机涂料乳胶树脂选自(a)至少含 80 %（重量）来自 1，1 - 二氯乙烯的残余物的 1，1 - 二氯乙烯聚合物和共聚物，和(b)丙烯腈共聚物；(iv)酸型阳离子交换树脂具有亚氨基二乙酸官能团；和(v)步骤（V）中所用酸性溶液基本上由水和酸组成，该酸选自氢氟酸、盐酸和硫酸，其总量是酸性溶液浓度（以酸计）不

大于 1N。

7.按权利要求 1 的一种方法，其特征为(i)步骤（ I ）中接触是通过金属表面浸于自动沉积组合物的主容器中；(ii)将主容器中的一部分自动沉积组合物连续从所述的主容器中取出并移入另一个容器中，在该容器中完成步骤（ II ），该部分足够大，使每小时取出的体积至少等于主容器中自动沉积组合物总体积的 1 %；(iii)步骤（ II ）结束时，将自动沉积组合物连续返回供自动沉积组合物用的主容器中，并与其中剩余的自动沉积组合物相混合；和(iv)酸性溶液再生剂基本上由水和 0.5 - 3.0 %（重量）氢氟酸组成。

8.按权利要求 2 的一种方法，其特征为(i)步骤（ I ）中接触是通过金属表面浸于自动沉积组合物的主容器中；(ii)将主容器中的一部分自动沉积组合物连续从所述的主容器中取出并移入另一个容器中，在该容器中完成步骤（ II ），该部分足够大，使每小时取出的体积至少等于主容器中自动沉积组合物总体积的 1 %；(iii)步骤（ II ）结束时，将自动沉积组合物连续返回供自动沉积组合物用的主容器中，并与其中剩余的自动沉积组合物相混合；和(iv)酸性溶液再生剂基本上由水和 0.5 - 3.0 %（重量）氢氟酸组成。

9.按权利要求 3 的一种方法，其特征为(i)步骤（ I ）中接触是通过金属表面浸于自动沉积组合物的主容器中；(ii)将主容器中的一部分自动沉积组合物连续从所述的主容器中取出并移入另一个容器中，在该容器中完成步骤（ II ），该部分足够大，使每小时取出的体积至少等于主容器中自动沉积组合物总体积的 1 %；(iii)步骤（ II ）结束时，将自动沉积组合物连续返回供自动沉积组合物用的主容器中，并与其中剩余的自动沉积组合物相混合；和(iv)

酸性溶液再生剂基本上由水和 0.5 - 3.0 % (重量) 氢氟酸组成。

10.按权利要求 4 的一种方法, 其特征为(i)步骤 (I) 中接触是通过金属表面浸于自动沉积组合物的主容器中; (ii)将主容器中的一部分自动沉积组合物连续从所述的主容器中取出并移入另一个容器中, 在该容器中完成步骤 (II), 该部分足够大, 使每小时取出的体积至少等于主容器中自动沉积组合物总体积的 1 %; (iii)步骤 (II) 结束时, 将自动沉积组合物连续返回供自动沉积组合物用的主容器中, 并与其中剩余的自动沉积组合物相混合; 和(iv)酸性溶液再生剂基本上由水和 0.5 - 3.0 % (重量) 氢氟酸组成。

11.按权利要求 5 的一种方法, 其特征为(i)步骤 (I) 中接触是通过金属表面浸于自动沉积组合物的主容器中; (ii)将主容器中的一部分自动沉积组合物连续从所述的主容器中取出并移入另一个容器中, 在该容器中完成步骤 (II), 该部分足够大, 使每小时取出的体积至少等于主容器中自动沉积组合物总体积的 1 %; (iii)步骤 (II) 结束时, 将自动沉积组合物连续返回供自动沉积组合物用的主容器中, 并与其中剩余的自动沉积组合物相混合; 和(iv)酸性溶液再生剂基本上由水和 0.5 - 3.0 % (重量) 氢氟酸组成。

12.按权利要求 6 的一种方法, 其特征为(i)步骤 (I) 中接触是通过金属表面浸于自动沉积组合物的主容器中; (ii)将主容器中的一部分自动沉积组合物连续从所述的主容器中取出并移入另一个容器中, 在该容器中完成步骤 (II), 该部分足够大, 使每小时取出的体积至少等于主容器中自动沉积组合物总体积的 1 %; (iii)步骤 (II) 结束时, 将自动沉积组合物连续返回供自动沉积组合物用的主容器中, 并与其中剩余的自动沉积组合物相混合; 和(iv)

酸性溶液再生剂基本上由水和 0.5 - 3.0 % (重量) 氢氟酸组成。

13. 在一种金属表面上形成含有机乳胶树脂的非粒状非纹理的光滑保护涂层和除去用于形成保护涂层的自动沉积组合物中在形成保护涂层期间引入的金属阳离子, 以制备有效用于涂覆另外的金属表面的自动沉积组合物的方法, 该方法包括下列步骤:

(I) 使选自含铁和含锌金属表面的一种金属表面与自动沉积组合物接触, 该组合物含有总量不大于 1g/L 的除氟化物和表面活性剂阴离子以外的阴离子, 所述接触持续 30 - 200 秒, 使接触的金属表面涂覆一层含有机涂料乳胶树脂的薄膜, 所述薄膜与金属表面粘着足够牢, 当涂覆过的金属表面从与其接触的自动沉积组合物中移出后, 不会在重力影响下流掉, 而且干燥后在金属表面上形成一层光滑的涂层;

(II) 步骤 (I) 结束时, 不加另外的阳离子表面活性剂, 使占总体积至少 30 % 的自动沉积液与足够量的酸型阳离子交换树脂接触, 以使自动沉积液中至少部分总含量的溶解铁、铬和锌阳离子从自动沉积液移到阳离子交换树脂上, 并等量置换自动沉积液中溶解的氢离子;

(III) 将步骤 (II) 中所用的阳离子交换树脂从步骤 (II) 中与该阳离子交换树脂接触的自动沉积液中分离;

(IV) 使步骤 (III) 中分离出的阳离子交换树脂与足够量的基本上由水和氢氟酸组成的酸性溶液接触足够长的时间, 以至少从中取代部分多价金属离子, 从而使该阳离子交换树脂的交换容量再生; 和

(V) 使一种含有选自铁、铬和锌阳离子的阳离子和总量不大于 1g/L 的除氟化物和表面活性剂阴离子以外的阴离子的自动沉

积液与步骤 (IV) 中再生的酸型阳离子交换树脂接触足够长的时间, 以使自动沉积液中至少部分含量的溶解铁、铬和锌阳离子从自动沉积液转移到离子交换树脂上, 并等量置换自动沉积液中溶解的氢离子。

14.按权利要求 13 的一种方法, 其特征为: (i)在 (I) 和 (V) 各步骤中自动沉积组合物含有总量不大于 0.3g/L 的除氟化物和表面活性剂阴离子以外的阴离子, 和(ii)在步骤 (II) 中至少占总体积 55 % 的自动沉积组合物与酸型阳离子交换树脂接触。

15.按权利要求 14 的一种方法, 其特征为: (i)在 (I) 和 (V) 各步骤中自动沉积组合物含有总量不大于 0.1g/L 的除氟化物和表面活性剂阴离子以外的阴离子, 和(ii)在步骤 (II) 中至少占总体积 90 % 的自动沉积组合物与酸型阳离子交换树脂接触。

16.按权利要求 13 的一种方法, 其特征为: 步骤 (V) 中接触时间为 30 - 200 秒。

17.按权利要求 14 的一种方法, 其特征为: 步骤 (V) 中接触时间为 30 - 200 秒。

18.按权利要求 15 的一种方法, 其特征为: 步骤 (V) 中接触时间为 30 - 200 秒。

19.按权利要求 2 - 18 中任一项的一种方法, 其特征为:

阳离子交换树脂的再生包括下列步骤:

(I) 提供亚氨基二乙酸阳离子交换树脂的湿床, 每毫升湿树脂床体积含有总量为 0.1 - 0.30 毫摩尔的铁和锌阳离子, 所述阳离子是通过从先前与主要呈酸型的阳离子交换树脂接触的溶液中交换而结合到树脂上的, 在自然重力和轻微机械振荡影响下并且不存在任何流过床层的液流的情况下当所述床稳定为平衡体积

时测量体积，用于润湿床的液体是在任何其它液体流过该床以后，用 0.5 到 4 倍总床体积的纯水洗涤该床所形成的；和

(II) 向步骤 (I) 中提供的湿床顶部加一定体积酸性再生剂水溶液，该溶液基本上由水和选自硫酸、氢氟酸、盐酸及其混合物的酸成分组成，以使体积等于加入的再生剂液体体积的洗脱液体从湿床底部流出，选择再生剂液体的体积和组分以至少满足下列两组条件之一：

(A) 洗脱液体体积内每毫升湿树脂床体积至少含溶解在其中总量为 0.080 毫摩尔的铁和锌阳离子，由与阳离子交换树脂结合置换进入洗脱液体总体积内的铁和锌阳离子总摩尔数至少等于加到湿床的再生剂液体体积内酸当量数的 0.070 倍；

(B) 洗脱液体体积内每毫升湿树脂床体积至少含溶解在其中总量为 0.016 毫摩尔的铁和锌阳离子，由与阳离子交换树脂结合置换进入洗脱液体总体积内的铁和锌阳离子总摩尔数至少等于加到湿床的再生剂液体体积内酸当量数的 0.025 倍。

说明书

在金属表面上形成光滑有机乳胶树脂 涂层的方法及用于该方法的离子交换树脂的再生方法

本发明涉及从自动沉积组合物中分离溶解和/或分散的具有二价或更高价的金属离子（这类金属离子在下文简称为“多价”），尤其是铁、铬和/或锌阳离子的方法。本发明还涉及酸型螯合阳离子交换树脂，尤其是含有亚氨基二乙酸官能团的那些，在该阳离子交换树脂至少部分载带多价金属阳离子，特别是铁、铬和/或锌阳离子以后的再生方法。在一个特别感兴趣的实施例中，本发明有关用于从自动沉积液中除去铁、铬和/或锌阳离子的这种离子交换树脂的再生方法。

自动沉积包括使用固体浓度较低的（通常低于约 10 %）含水树脂涂料组合物，以在浸于其中的金属表面上形成固体浓度较高的（通常高于约 10 %）涂层，金属表面浸于该组合物中的时间越长，涂层的厚度和面积密度（即每单位涂层面积的质量）随之增加。自动沉积有些类似于电沉积，但不需要借助外电流使树脂颗粒沉积在金属表面上。

通常，自动沉积组合物是含水酸溶液，该溶液含有分散在其中的呈细分散形式的固体树脂颗粒。当所用的金属基质浸于该液中形成的涂层通常是潮湿的，而且很不耐用，尽管其强度足以维持其抗重力作用和适中的喷涂力。在此情况下，该涂层称为

“未固化”。为使自动沉积涂覆物体适用于正常的实际应用,通常借助热使未固化涂层干燥。然后该涂层被称为“固化”。

自动沉积组合物的基本成分是水、分散在该组合物含水介质中的树脂固体和活化剂,即一种或多种成分能使该组合物在金属表面上形成树脂涂层的成分,只要该表面浸入该组合物中,涂层厚度或面积密度均会增加。各种类型的活化剂或活化体系是已知的。该活化体系通常包括酸性氧化体系,例如,过氧化氢和 HF , HNO_3 , 含正铁离子的化合物和 HF , 以及其它混合物,该混合物含有 (i) 含可溶性金属的化合物,例如,氟化银、氧化亚铁、硫酸铜、硝酸钴、乙酸银、磷酸亚铁、氟化铬、氟化锡、氟化亚锡、二氧化铅和硝酸银,其量为每升约为 0.025—50 克(下文简写为“g/L”),和 (ii) 一种或多种酸,如氢氟酸、硫酸、盐酸、硝酸和磷酸以及有机酸,如乙酸、氯乙酸和三氯乙酸。

用自动沉积法涂覆含铁、铬和/或锌的金属物体,会使该物体溶解,从而使涂覆液中一种或多种所述离子浓度增加。这些离子浓度增加至足够高时,会使该液变成令人不满意的涂料,甚至发生凝固而变得无用。因此,为延长自动沉积液良好的使用状态,必须除去这些积累的金属离子。

Hall 等人的 US 3839097(1974 年 10 月 1 日批准)提及用一种离子交换树脂从自动沉积液中除去金属离子,然后用一种强酸水溶液处理该树脂,使该离子交换树脂得到再生,从而使自动沉积液稳定。该专利的说明书全文(其内容与本文清楚陈述相一致)已作为参考文献列入本说明书内。在这篇文献中,对硫酸、磷酸、盐酸和硝酸作了特别介绍,根据所有再生实例使用情况,显然使用 20%(重量)的硫酸更优选。同样,根据这篇文献,虽然提及几种类型离子交换树脂均适用,但只有磺酸型树脂可用于操

作实例中。这篇参考文献提及用阳离子交换树脂从自动沉积液中去除金属离子时,应向该液中补充表面活性剂以使其长期保持稳定,并可避免该液与阳离子交换树脂接触后,该液在金属基质上形成的涂层出现细粒状或纹理。

离子交换树脂的一般用途已由 R. E. Anderson 进行了评论 (in Section 1.12, "Ion-Exchange Separations", in P. A. Schweitzer (ed.), Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers (MCGraw-Hill, New York, 1979)。在该文献的 1-384-1-385 页中对亚氨基二乙酸树脂作了特别描述。

一种公开产品 Bulletin, 离子交换树脂 AMBERLITE® IRC-718 (Rohm Haas Co., Philadelphia, 1988), 被认为是当代制造商推荐的使用和再生市售亚氨基二乙酸功能树脂的典型产品。这表明在 PH 为 2 时, 三价铁离子与通常所有存在的这类阳离子树脂结合最为紧密, 还表明, 为了再生, "所需酸量高于普通弱酸性离子交换树脂所需的酸量。再生量 6-10 磅·HCl/英尺³ 对于具有中等选择性的金属来说是足够的, 但对于紧密固定的金属来说, 则应稍增加。……酸浓度应为 5-15%, 结合越紧密, 所需浓度越高。"

已公开的加拿大专利申请 2017026 描述使用亚氨基二乙酸型离子交换树脂提取电沉积液中的铁和其它多种金属。该文献提及(第 5 页)用 20%(重量)的硫酸水溶液可再生该树脂, 但很少关心另外的再生步骤。

Courduvelis 等人的 US 4303704 (1981 年 12 月 1 日)提及流经亚氨基二乙酸型离子交换树脂床, 可从水溶液中去去除络合的铜或镍。该专利指出"最初使用 0.5-20%的硫酸溶液或其它的强酸溶液作洗脱液。"

日本待批公开申请（号 54 - 24283）根据其文摘，提及使用亚氨基聚羧酸，例如羟乙基亚乙基 - 二氨基四乙酸，次氨基三乙酸，环己基二氨基四乙酸的水溶液或这种酸的水溶性盐的水溶液作再生剂，再生的离子交换树脂适用于除去水溶液中的铁化合物。

除权利要求和操作实例或另外清楚说明外，本说明书中表明物料或反应条件和/或用量的所有数量可理解成说明本发明最大范围“约”词的改进。通常在陈述的准确数值界限内实施是优选的。

本发明的一个目的是提供一种在一种金属表面上形成含有机乳胶树脂的非粒状非纹理的光滑保护涂层和除去用于形成保护涂层的自动沉积组合物（自动沉积液的另一个术语）中在形成保护涂层期间引入的金属阳离子，以制备有效用于涂覆另外的金属表面的自动沉积组合物的方法。

本发明的另一个目的是提供一种用于上述方法的更为经济的阳离子交换树脂的再生方法，尤其是螯合型阳离子交换树脂，特别是那些具有亚氨基二乙酸官能团的，该方法是在阳离子交换树脂负载与树脂紧密结合的一种或多种金属离子以后进行的。

令人意外地发现，当用螯合型阳离子交换树脂从用过的自动沉积液（尤其是其中氢氟酸是主要酸性源的那些）中去除铁、铬和/或锌阳离子时，无需添加表面活性剂来防止随后用该再用液涂覆物体时出现细粒状和/或纹理。更确切地说，本发明的第一个方面是提供：

1. 在一种金属表面上形成含有机乳胶树脂的非粒状非纹理的光滑保护涂层和除去用于形成保护涂层的自动沉积组合物中在形

成保护涂层期间引入的金属阳离子，以制备有效用于涂覆另外的金属表面的自动沉积组合物的方法，该方法包括下列步骤：

(I) 使选自含铁和含锌金属表面的一种金属表面与自动沉积组合物接触，所述组合物含水和：

(A) 稳定分散的有机涂料乳胶树脂约 5 - 550、优选 30 - 300、更优选 40 - 120、最优选 40 - 80g/L；

(B) 氟化物离子约 0.4 - 5、更优选 0.5 - 3.0、最优选 1.0 - 3.0g/L；

(C) 足量的选自重铬酸盐、过氧化氢、正铁离子及其混合物的氧化剂，提供约 0.01 - 0.2、更优选 0.011 - 0.09、最优选 0.012 - 0.045 氧化当量/升；和

(D) 一种氢离子源，其量足以使自动沉积组合物 pH 范围约为 1.6 - 3.8，更优选 1.7 - 3.0，最优选 1.8 - 2.5，

所述接触持续 30 - 200 秒，使接触的金属表面涂覆一层含有机涂料乳胶树脂的薄膜，所述薄膜与金属表面粘着足够牢，当涂覆过的金属表面从接触的自动沉积组合物中移出时，不会在重力影响下流掉，干燥后，在金属表面上形成一层光滑的涂层；

(II) 步骤 (I) 结束时，不加另外的阳离子表面活性剂，使至少占总体积 30 %、更优选至少 55 %、最优选更少 90 % 的自动沉积液与足量酸型螯合阳离子交换树脂接触，以使自动沉积液中至少部分含量的溶解铁、铬和锌阳离子从自动沉积液转移至离子交换树脂上，并等量置换自动沉积液中溶解的氢离子；和

(III) 步骤 (II) 结束时，使自动沉积液与选自含铁和含锌金属表面的另外金属表面接触，以便干燥后在另外的金属表面

上形成光滑的涂层。

2.按第 1 项的方法，包括另外的一些步骤：

(IV) 将步骤 (II) 中用过的阳离子交换树脂与在步骤 (II) 中和所述阳离子交换树脂接触的自动沉积液分离；

(V) 使步骤 (IV) 分离出的阳离子交换树脂与足够量的酸性溶液接触足够长的时间，以至少取代部分多价金属离子，从而使阳离子交换树脂的交换容量得以再生；和

(VI) 使含有选自铁、铬和锌阳离子的多种阳离子的自动沉积液与步骤 (V) 中再生的酸型阳离子交换树脂接触足够长时间，以使自动沉积液中至少部分含量的溶解铁、铬和锌阳离子从自动沉积液转移至离子交换树脂，并等量置换自动沉积液中的溶解氢离子。

3.按第 2 项的方法，其特征为(i)步骤 (II) 中自动沉积组合物和酸型螯合离子交换树脂的相对用量是：在步骤 (II) 结束时，每单位体积离子交换树脂中结合的铁、铬和锌阳离子的总量至少是树脂饱和容量的 75 %；(ii)步骤 (V) 中酸和螯合离子交换树脂的相对用量是：在步骤 (V) 结束时，每单位体积离子交换树脂结合的铁、铬和锌阳离子总量不大于树脂饱和容量的 40 %；(iii)在自动沉积组合物中，稳定分散的有机涂料乳胶树脂的浓度为 40 - 120g/L，氟化物离子浓度为 0.5 - 3.0g/L，每升氧化当量浓度为 0.011 - 0.09，它选自过氧化氢、正铁离子及其混合物，pH 为 1.7 - 3.0。

4.按第 3 项的方法，其特征为：(i)步骤 (II) 中自动沉积组合物和酸型螯合离子交换树脂的相对用量是：在步骤 (II) 结束

时，每单位体积离子交换树脂结合的铁、铬和锌阳离子总量至少为树脂饱和容量的 90 %；(ii)步骤 (V) 中酸和螯合离子交换树脂的相对用量是：步骤 (V) 结束时，每单位体积离子交换树脂结合的铁、铬和锌阳离子总量不大于树脂饱和容量的 25 %；(iv) 在自动沉积组合物中，稳定分散的有机涂料乳胶树脂浓度为 40 - 80g/L，氟化物离子浓度为 1.0 - 3.0g/L，每升氧化当量浓度为 0.012 - 0.045，它选自过氧化氢、正铁离子及其混合物，pH 为 1.8 - 2.5，所有除氟化物和表面活性剂阴离子以外的阴离子总浓度不高于 1g/L。

5.按第 4 项的方法，其特征为(i)自动沉积组合物中稳定分散的有机涂料乳胶树脂选自(a)至少含 80 % (以重量计)来自 1，1 - 二氯乙烯的残余物的 1，1 - 二氯乙烯聚合物和共聚物，和(b)丙烯腈的共聚物；(iv)酸型阳离子交换树脂具有亚氨基二乙酸官能团；和(v)步骤 (V) 中所用的酸性溶液基本上由水和酸组成，该酸选自氢氟酸、盐酸和硫酸，其总量是酸性溶液浓度 (以酸计) 不大于 1N。

6.按第 3 项的方法，其特征为：(i)自动沉积组合物中稳定分散的有机涂料乳胶树脂选自(a)至少含 80 % (重量)来自 1，1 - 二氯乙烯的残余物的 1，1 - 二氯乙烯聚合物和共聚物，和(b)丙烯腈共聚物；(iv)酸型阳离子交换树脂具有亚氨基二乙酸官能团；和(v)步骤 (V) 中所用酸性溶液基本上由水和酸组成，该酸选自氢氟酸、盐酸和硫酸，其总量是酸性溶液浓度 (以酸计) 不大于 1N。

7.按 1 - 6 项中任一项的方法，其特征为(i)步骤 (I) 中接触

是通过金属表面浸于自动沉积组合物的主容器中；(ii)将主容器中的一部分自动沉积组合物连续从所述的主容器中取出并移入另一个容器中，在该容器中完成步骤（II），该部分足够大，使每小时取出的体积至少等于主容器中自动沉积组合物总体积的1%；(iii)步骤（II）结束时，将自动沉积组合物连续返回供自动沉积组合物用的主容器中，并与其中剩余的自动沉积组合物相混合；和(iv)酸性溶液再生剂基本上由水和0.5 - 3.0%（重量）氢氟酸组成。

在用于涂覆含铁和/或含锌表面的自动沉积液中，最好按指定顺序增加选择机会，使该液含有总量不大于1、0.3、0.1、0.05、0.09或0.04g/L的除氟化物和表面活性剂阴离子以外的阴离子。若用除氢氟酸外的任何酸或任何一种再生组合物（含有除氟以外的任何大量阴离子）再生用于从该自动沉积液中分离多价阳离子的阳离子交换树脂，会有污染该液的危险。因此，本发明的第二个方面是提供：

8.在一种金属表面上形成含有机乳胶树脂的非粒状非纹理的光滑保护涂层和除去用于形成保护涂层的自动沉积组合物中在形成保护涂层期间引入的金属阳离子，以制备有效用于涂覆另外的金属表面的自动沉积组合物方法，该方法包括下列步骤：

（I）使选自含铁和含锌金属表面的一种金属表面与自动沉积组合物接触，该组合物含有总量不大于1g/L的除氟化物和表面活性剂阴离子以外的阴离子，所述接触持续30 - 200秒，使接触的金属表面涂覆一层含有机涂料乳胶树脂的薄膜，所述薄膜与金属表面粘着足够牢，当涂覆过的金属表面从与其接触的自动沉积组合物中移出后，不会在重力影响下流掉，而且干燥后在金属表

面上形成一层光滑的涂层；

(II) 步骤 (I) 结束时，不加另外的阳离子表面活性剂，使占总体积至少 30 %、更优选至少 55 %、最优选至少 90 % 的自动沉积液与足够量的酸型阳离子交换树脂接触，以使自动沉积液中至少部分总含量的溶解铁、铬和锌阳离子从自动沉积液移到阳离子交换树脂上，并等量置换自动沉积液中溶解的氢离子；

(III) 将步骤 (II) 中所用的阳离子交换树脂从步骤 (II) 中与该阳离子交换树脂接触的自动沉积液中分离；

(IV) 使步骤 (III) 中分离出的阳离子交换树脂与足够量的基本上由水和氢氟酸组成的酸性溶液接触足够长的时间，以至少从中取代部分多价金属离子，从而使该阳离子交换树脂的交换容量再生；和

(V) 使一种含有选自铁、铬和锌阳离子的阳离子和总量不大于 1g/L 的除氟化物和表面活性剂阴离子以外的阴离子的自动沉积液与步骤 (IV) 中再生的酸型阳离子交换树脂接触足够长的时间，以使自动沉积液中至少部分含量的溶解铁、铬和锌阳离子从自动沉积液转移到离子交换树脂上，并等量置换自动沉积液中溶解的氢离子；和选择性地，

(VI) 步骤 (V) 结束时，使自动沉积液与选自含铁和含锌金属表面的一种金属表面接触足够长的时间，使接触的金属表面涂覆一层含有机涂料乳胶树脂的薄膜，所述薄膜与金属表面粘着足够牢，当涂覆过的金属表面从与其接触的自动沉积组合物中移出时，不会受重力影响而流掉，而且干燥后在金属表面上生成一层光滑的涂层。

9.按第 8 项的一种方法，其特征为：(i)在 (I) 和 (V) 各步骤中自动沉积组合物含有总量不大于 0.3g/L 的除氟化物和表面活

性剂阴离子以外的阴离子, 和(ii)在步骤 (II) 中至少占总体积 55 % 的自动沉积组合物与酸型阳离子交换树脂接触。

10.按第 9 项的一种方法, 其特征为: (i)在 (I) 和 (V) 各步骤中自动沉积组合物含有总量不大于 0.1g/L 的除氟化物和表面活性剂阴离子以外的阴离子, 和(ii)在步骤 (II) 中至少占总体积 90 % 的自动沉积组合物与酸型阳离子交换树脂接触。

11.按第 8 项的一种方法, 其特征为: 步骤 (V) 中接触时间为 30 - 200 秒。

12.按第 9 项的一种方法, 其特征为: 步骤 (V) 中接触时间为 30 - 200 秒。

13.按第 10 项的一种方法, 其特征为: 步骤 (V) 中接触时间为 30 - 200 秒。

还令人意外地发现, 使用较稀的硫酸、盐酸, 最优选是氢氟酸再生剂, 要比较浓和/或较强的酸再生剂更有效地从阳离子交换树脂中至少去除锌和铁阳离子, 效率的量度是通过从已负载的离子交换树脂置换的多价离子当量与存在于所用再生剂体积内的氢离子当量之比。更准确地说, 本发明的第三个方面是提供:

14.用于前述 2 - 13 项中任一项的方法中的阳离子交换树脂再生方法, 它包括下列步骤:

阳离子交换树脂的再生包括下列步骤:

(I) 提供亚氨基二乙酸阳离子交换树脂的湿床, 每毫升湿树脂床体积含有总量为 0.1 - 0.30 毫摩尔的铁、铬和锌阳离子, 所述阳离子是通过从先前与主要呈酸型的阳离子交换树脂接触的溶液中交换而结合到树脂上的, 在自然重力和轻微机械振荡影响下并且不存在任何流过床层的液流的情况下当所述钠型树脂床稳

定为平衡体积时测量体积，用于润湿床的液体是在任何其它液体流过该床以后，用 0.5 到 4 倍、优选 1 - 3 倍总床体积的纯水洗涤该床所形成的；和

(II) 向步骤 (I) 中提供的湿床顶部加一定体积酸性再生剂水溶液，该溶液基本上由水和选自硫酸、氢氟酸、盐酸及其混合物的酸成分组成，以使体积等于加入的再生剂液体体积的洗脱液体从湿床底部流出，选择再生剂液体的体积和组分以至少满足下列两组条件之一：

(A) 洗脱液体总体积内每毫升湿树脂床体积至少含溶解在其中总量为 0.080 毫摩尔的铁、铬和锌阳离子，由与阳离子交换树脂结合置换进入洗脱液体总体积内的铁、铬和锌阳离子总摩尔数至少等于加到湿床的再生剂液体体积内酸当量数的 0.070 倍；

(B) 洗脱液体总体积内每毫升湿树脂床体积至少含溶解在其中总量为 0.016 毫摩尔的铁、铬和锌阳离子，由与阳离子交换树脂结合置换进入洗脱液体总体积内的铁、铬和锌阳离子总摩尔数至少等于加入湿床的再生剂液体体积内酸当量数的 0.025 倍。

有关离子交换树脂床的使用和再生方法的上述说明和下文更详细描述都基于如下假设：使用仅使液体单向流过所述床的传统方法，除偶尔逆流洗涤外。然而，应该认识到某些更现代化的实施包括使最为关心的待更换液体（在该实例中为自动沉积液）以一个方向流过床，而再生液体则以相反方向流动 - 通常用“逆流”一词表示这一种方法。按这种方式操作也在本发明预定范围内，而且上述详细描述，进行细节上变更是本领域技术人员所熟知的方法，本发明也将描述这种逆流操作方法。

这些发现的结合使自动沉积液能非常有效而经济地循环。

图 1 - 3 均为曲线图，它们说明本发明一些特定阳离子交换树脂的再生方法和现有技术中其它特定再生方法的一些重要特征。图 1 - 3 为改变 HF、 H_2SO_4 、HCl 浓度的再生剂容量。

用于本发明的优选离子交换树脂是具有亚氨基二乙酸官能团的树脂。合适的市售例子包括 AMBERLITE®IRC - 718，其供应者说明是具有“大网络”结构的；LEWATIT™TP - 207，其供应者 Mobay Corp 说明是“大孔”结构的；和 PUROLITE™S - 930，

其供应者 Purolite Company 说明也是“大孔”结构的。希望其它同类产品一样令人满意。

上述的那些阳离子交换树脂通常是以钠型市售供应的。在本发明方法中使用它们之前,为从自动沉积液中提取多价金属离子,最好将其转化成酸型,以免通常不希望的钠离子引入该液中。这种向酸型的转化可按现有技术中公知的方法完成,例如用任何适当强的酸处理。

转化成酸型后,在用它从自动沉积液中提取多价金属离子之前,最好用水冲洗该酸型树脂,所用水最好是去离子水、蒸馏水或别的纯化水,即使用于离子交换树脂转化成酸型的酸与用该液处理自动沉积组合物的酸相同。作这种选择的理由是实验已证明,当含水酸的实际浓度用于使离子交换树脂变成酸型时,保持与湿床的酸型离子交换树脂接触的酸量,一般对于再生自动沉积组合物所必须的量是过剩的,该组合物与酸型离子交换树脂接触,可去除多价金属离子。因此,若酸型离子交换树脂使用前不冲洗,所需的更多酸将会引入自动沉积液中,最后会因上述原因使其变得不适用。

还最好使用相同的酸以处理自动沉积组合物,使离子交换树脂变成酸型,或使该树脂使用后进行再生,以免自动沉积液中引入大量阴离子,这些阴离子不是自动沉积液原先存在的那些。

因为离子交换树脂具有其它用途,对于本发明通常最好以床形式使用该离子交换树脂,将制造商提供的树脂球或颗粒固定于一个容器中(该容器具有不渗透液体的侧壁,但其底部至少能部分透过液体)可形成床。通常慢慢地导出液体或振荡所用的容器有助于形成符合要求的离子交换树脂的压紧床。使液体(该液体含有待去除的阳离子,如自动沉积组合物)流过该床,直到

对待去除的离子而言,该树脂容量达到所要的比值。然后,使再生剂酸液体流过树脂床,在足够的多价金属阳离子被置换后,准备将该离子交换树脂床再次用于去除多价金属离子。在使用该床的各步骤之间,最好用水冲洗离子交换树脂床,最好用去离子水、蒸馏水或其它纯化过的水。来自各步骤的冲洗液和洗脱液最好按公知方法至少部分循环使用,某些情况下可取消中间冲洗步骤,通过控制所用再生剂浓度和其它液体组分,例如,结果使维持与离子交换树脂平衡的酸量足以补充自动沉积液所需的量。

测量本发明方法所用的阳离子交换树脂总体积时,树脂颗粒必须呈钠型,用合适的液体将其润湿,在自然重力影响下和缓慢导出容器中液体或振荡后,在容器中固定成床,然后断续使任何净液流经该床。为能定量说明本文中离子交换树脂的体积,将包含所用量离子交换树脂所必须的最小容积的容器体积,看作是该条件下离子交换树脂的体积。

按本发明方法的自动沉积法,用于涂覆金属基质的条件和成分通常为现有技术所公知的。特定的最佳条件说明如下:

一种用于本发明方法中形成自动沉积涂层的优选的一类涂料树脂包括内部稳定的 1,1-二氯乙烯共聚物或外部稳定的 1,1-二氯乙烯共聚物,该聚合物含有过量 50%(重量)(下文为“W/o”),或更优选至少 80 W/o 的聚合 1,1-二氯乙烯的残余物。最好 1,1-二氯乙烯共聚物是结晶性的。典型的结晶状树脂如 US 3922451 和 US 3617368 所述。一般地说,含树脂的结晶聚(1,1-二氯乙烯)含有较高比例的 1,1-二氯乙烯残余物,例如,至少约 80%(按其重量计)。

优选的工作自动沉积液含有市售的聚(1,1-二氯乙烯)树

脂,它具有下列组分,称为自动沉积液组合物 1:

成分	量(以克计,基于 100%活性成分)
1,1—二氯乙烯—丙烯腈—丙烯酸 丁酯共聚物乳胶	50.00
十二烷基二苯醚二磺酸酯表面活性 剂	0.14
胶体炭黑颜料	1.88
氯化铁	3.00
氢氟酸	1.40

其余为去离子水以制成 1 升的自动沉积液。

适用于该组合物的乳胶实例是市场上可买到的,包括从 Morton Chemical 买到的 SERFENE[®] 乳胶,从 W. R. Grace 买到的 DARAN[®] 112 和 DARAN[®] SL 143,从 Unocal 买到的 76 RES 5517 和从 Imperial 化学工业买到的 HALOFLEX[®] 乳胶,例如 HALOFLEX[®] 202。适用于该组合物的胶体炭黑颜料分散体系包括购自 Columbian 化学品公司的 RAVEN BLACK[®] 1035,购自 ABCO Enterprises 公司的 T-2166A,购自 Borden 化学公司的 AQUABLACK[®] 255 和 AQUABLACK[®] 115A。

用于与本发明有关的自动沉积涂层中的第二种优选的树脂是丙烯酸型的,特别是丙烯腈共聚物。含从市场上买到的丙烯酸树脂的优选工作自动沉积液具有下列组成,称为自动沉积液组合物 II:

成分	量(以克计,基于 100%活性成分)
丙烯酸树脂乳胶	58.00
十二烷基二苯醚二磺酸酯表面活性剂	0.14
TEXANOL™	12.20
胶体炭黑颜料	1.88
氟化铁	3.00
氢氟酸	1.40

其余为去离子水以制成 1 升自动沉积液。

适用于该组合物的从市场上买到的乳胶例子包括购自 National Starch 公司的 NACRYLIC® 78-6334 和 NACRYLIC® 78-6408, 购自 Imperial 化学品工业的 NEOACRYL® A-640, 购自 Rohm 和 Haas 公司的 RHOPLEX® WL-91 和 RHOPLEX® B-85, 购自 Unocal 的 76 RES 1018。胶体炭黑的例子与上述列出的相同。TEXANOL™ 从 Eastman 化学品公司买到, 其供应者报道, 它实质上由 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酯组成。

在本发明方法的操作过程中, 溶解铁的优选浓度不大于 4g/L (在优选的自动沉积组合物中通常溶解铁是呈正铁形式), 更优选为不大于 2.0g/L; 在本发明方法操作过程中, 溶解的锌阳离子浓度不大于 3g/L, 更优选为不大于 1.0g/L; 在本发明方法的操作过程中, 溶解的铬阳离子浓度不大于 2g/L, 最好不大于 0.5g/L。使全部自动沉积组合物或通常更方便的是使部分组合物在指定时间间隔内与酸型阳离子交换树脂接触, 以保证溶解的多价阳离子浓度维持在低于要求的界限内, 然后使如此“净

化过的”自动沉积组合物重新用于涂覆另外的金属表面。间歇或连续完成这种纯化方法的方式通常是现有技术中公知的,这里不再详细叙述。而将中心集中在本发明方法新颖的要点上,即阳离子交换树脂(优选为整合型的,特别优选是亚氨基二乙酸型的)的使用和再生。

当任何固定体积的阳离子交换树脂与增加体积的含可交换阳离子的特定液体组合物接触时,阳离子交换树脂的体积最终为可交换离子所饱和,而且将不能再从任何另外的特定液体组合物体积内除去任何这种离子,直到该离子交换树脂由于与再生剂液体接触而被再生,该再生剂液体含有与第一种特定液体组合物交换的不同类型离子。在离子交换树脂如此饱和后,每单位体积树脂所含阳离子量通常在现有技术中是已知的,称为树脂的“饱和容量”,它与取决于实际方法如何操作的“工作容量”是不同的。饱和容量常被用于处理比较简单的溶液,如软化过的天然水或另外的纯化水,它与树脂负载的组合物无关。然而,事实上,对于特殊类型或混合型阳离子来说,离子交换树脂的饱和容量常常取决于用于使树脂负载这些阳离子的液体组合物。就本方法而论,特别重要的是注意下文规定的容量值,该值与所用自动沉积组合物和交换树脂有关,因为现已发现,当用实际用过的或累积用过的自动沉积组合物测定容量时,离子交换树脂对铁,尤其是对锌的实际容量基本上低于交换树脂制造商给定的标定值,这些制造商给定的数值一般基于钠交换。亚氨基二乙酸树脂的饱和容量对用于使树脂负载多价离子的溶液 PH 尤为灵敏。

当用于本发明方法的离子交换树脂已负载到一点,该点处于对离子饱和容量百分数为 50—99,更优选为 75—95,最好为

75—90 范围内,可期望从用于本发明方法的自动沉积组合物中除去该离子,该离子交换树脂准备用于本方法的再生步骤。另一种方法是,通过特定的自动沉积组合物和待涂覆基质表面的负载实验,足以能可靠确定组合物和其它操作参数时,并如上所述将离子交换树脂用于床中,可根据流过离子交换树脂床的用过的自动沉积组合物床体积数进行再生。

以下列操作实例中将进一步理解本发明的实施。

实施例和比较例 1

进行下列实验室试验,试图确定再生的最佳条件。通过树脂 10 倍床体积的累积已用自动沉积组合物(该组合物具有上述已给定的自动沉积液组合物 1 相同成分),使 AMBERLITE[®] IRC—718 阳离子交换树脂的大样品饱和铁,只是氟化铁量增加,得到铁阳离子浓度为 2g/L。然后将如此负载的树脂再用去离子水冲洗,直到流出物无可见的乳胶。从湿床的溶液中取样,发现它含有 0.060g/L 铁。用下述任何酸洗脱的最大量计,每毫升(下文简写为“ml”)树脂含 0.13 毫摩尔铁。

然后将 60—61ml 这种负载和已冲洗的树脂样品置于普通铁交换树脂用的实验容器中,得到的床深为 45 厘米,用六次连续增量连续进行洗脱,每次增量 20ml,9 种再生剂酸组合物如下:硫酸、盐酸和氢氟酸各为 0.25、1.0 和 5.20N 的水溶液。(按计算的当量浓度,保证硫酸的两个质子完全离子化,也保证氢氟酸和盐酸的质子完全离子化)。

每次如此增量以后,收集由柱流出的流出物,通过原子吸收光谱分析铁的含量。发现铁的量与浸离子交换树脂的液体中所含量相一致,通过在对照实验中测定从新鲜钠型离子交换树脂

中洗脱的氯离子以确定校正因子,该树脂浸在去离子水中,在一个大小相同的床中用 1.0N 的 NaCl 水溶液,从中计算每次增量中洗脱物的比值,该比值是从洗脱液得到的,而不是从与湿床的离子交换树脂接触的溶液得到的。由此测定由洗脱液得到的洗脱物比值对第一次增量是 0.0,对第二次增量是 0.12,对第三次增量是 0.92,而对随后的所有增量都是 1.0。

每次洗脱液增量后,按上述方法测定再生铁的累积量,对照所用洗脱液量中酸积累毫摩尔数作图,得到图 1—3。这些图的某些特征在表 1 中作了说明。

表 1
再生铁毫摩尔与所用洗脱液
体积中的酸毫当量的比值

洗脱液成分		洗脱总量为 1 毫摩尔的铁以后
5.2N H_2SO_4		0.026
5.2N HCl		0.021
5.2N HF		0.021
1.0N H_2SO_4		0.026
1.0N HCl		0.036
1.0N HF		0.036
0.25N H_2SO_4		<0.03*
0.25HCl		0.051
0.25N HF		0.065

		洗脱总量为 5 毫摩尔的铁以后
5.2N H_2SO_4		0.036
5.2N HCl		0.012

5.2N HF	0.028
1.0N H ₂ SO ₄	0.062
1.0N HCl	0.086
1.0N HF	0.079

* 为由实际数据外推的值。

这些图和表 1 数据表明,与正常期待值相反,用 0.25 或 1N 酸再生比用 5.2N 同种酸更有效,与期待值和大多数相关现有技术教导也相反,盐酸和氢氟酸在较低浓度下比硫酸更有效。尽管已知氢氟酸远不及硫酸或盐酸的酸性“强”,这是因为它的电离常数较小。

如上所述,在大多数情况下配制自动沉积组合物时最好用氢氟酸作唯一的酸成分,而且在此情况下,最好用氢氟酸作再生剂,其浓度为 0.5—4W/o,更优选为 1—2.5W/o,(为比较起见,1N HF 与 2%(重量)非常接近)。

实施例 2

在该组每次试验中,将 60—61ml 的 LEWATIT™ TP—207, PUROLITE™ S—940,或 AMBERLITE® 200 钠型阳离子交换树脂床装成深为 45 厘米的床,然后进行如下步骤:

1. 用 500ml 的 17%硫酸水溶液流经该床以使其转成酸型;
2. 用 500ml 去离子水冲洗;
3. 用 200ml 5%氢氟酸水溶液冲洗;
4. 用 250ml 去离子水冲洗;

5. 流过约 900ml 自动沉积组合物而使其负载,该组合物与上述自动沉积液组合物 1 相同,只是它还含有足够量的溶解氟

化锌,以产生浓度为 0.3g/L 的锌阳离子,另一种方法是用自动沉积液组合物 1 本身;

6. 用 2 床体积的去离子水冲洗;

7. 用 3 床体积 1% 或 10% 氢氟酸水溶液或用 2 或 20% 的硫酸水溶液再生;

8. 用 2 床体积的 DI 水冲洗。

分析由离子交换树脂床流出的流出物,测定滞留在离子交换树脂上的铁和锌的量,随后进行洗脱。

用含锌的自动沉积组合物和用 10% 氢氟酸再生剂得到的一些结果列于表 2 中。

表 2

离子交换 树脂类型	与离子交换树脂 结合的自动沉积 液中金属的百分数		每毫升离子交 换树脂结合的 金属毫克数		酸再生去除结 合在树脂上的 金属百分数	
	Fe	Zn	Fe	Zn	Fe	Zn
TP-207	44	78	9.9	3.8	88	99+
S-940	38	73	7.3	3.2	15	97
AMBERLITE® 200	98	99+	26.7	5.7	81	1

表 2 注

S-940 树脂具有磷酸官能团,AMBERLITE® 200 具有强(磺酸)官能团。

表 2 数据表明磺酸型树脂在结合铁和锌方面是最有效的,但用氢氟酸再生比较困难,尤其是对锌。用 10% 氢氟酸再生结

合铁的磷酸树脂是非常困难的。

当用自动沉积组合物 1(无锌)时,与稀的和浓的氢氟酸和硫酸以及 AMBERLITE® 200 磺酸型树脂一起,结果是明显不同的。用 10% HF,约 71%结合的铁能用 2 床体积的酸洗脱,然而用 20%硫酸,约 68%结合铁能用相同体积的酸再生剂洗脱,如用 2 床体积的 1% HF 再生剂,可洗脱 90%以上结合的铁,尽管该再生剂仅含有 10% HF 洗脱的质子的 1/10。另一方面,当用 2% H_2SO_4 作再生剂时,约 35%的结合铁能用 2 床体积的再生剂洗脱。因此,用强酸型阳离子交换树脂以及螯合弱酸型交换剂、氢氟酸比强酸,如硫酸,在洗脱结合的铁方面更有效。

实施例 3

制备体积为 19 升的自动沉积液,它具有上述自动沉积液组合物 1 相同的组份,只是氟化铁量增加,得到的铁阳离子浓度为 2.2g/L,使该自动沉积液流经体积为 1.9 升的酸型 AMBERLITE® IRC-718,亚氨基二乙酸阳离子交换树脂床,使自动沉积液中的铁浓度降至 1.7g/L。然后用已流经阳离子交换树脂的自动沉积组合物涂覆一些实验板,钢表面总和合计约 1 平方米。用 0.8 床体积的去离子 H_2O 冲洗离子交换树脂,用 1.5 床体积的 10% HF 再生,用 1.6 床体积的去离子水冲洗,再用去离子 H_2O 以 4.9 米/小时速度逆洗 10 分钟。用相同的阳离子交换树脂重复上述步骤 10 次,从而证明,使 100 床体积的自动沉积液通过该离子交换床时,这样的用量不会使树脂的交换容量下降。每次重复后,通过用普通盐喷雾和表面粘砂腐蚀试验,目测生成的涂层质量,并用目视法评价产生的表面质量。重复 10 次后,腐蚀试验结果表明未出现变质,而且没有出现细粒状或纹理表面,正如在类似的除铁条件下 US 3839097 所报道。

图 1

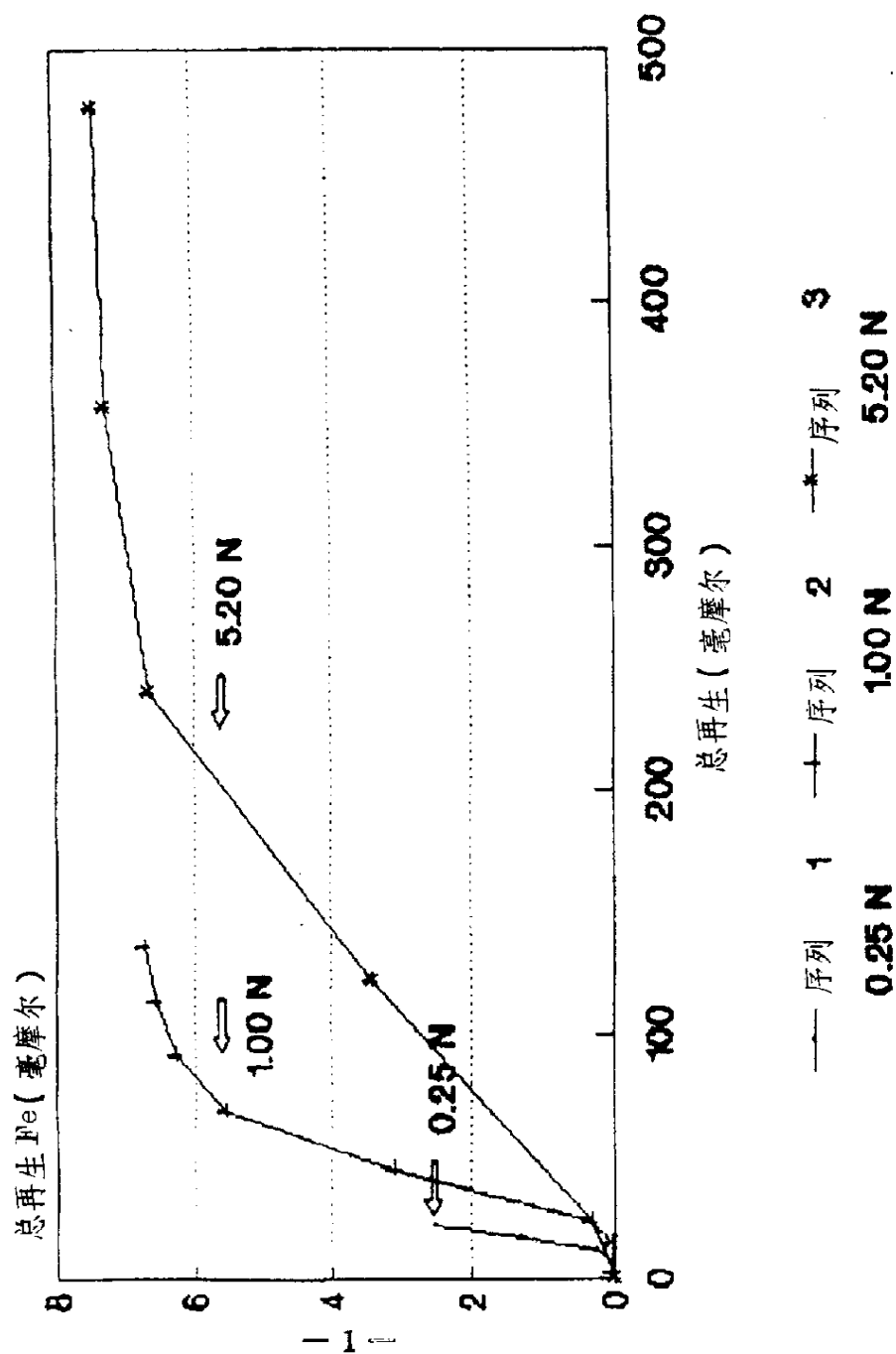


图 2

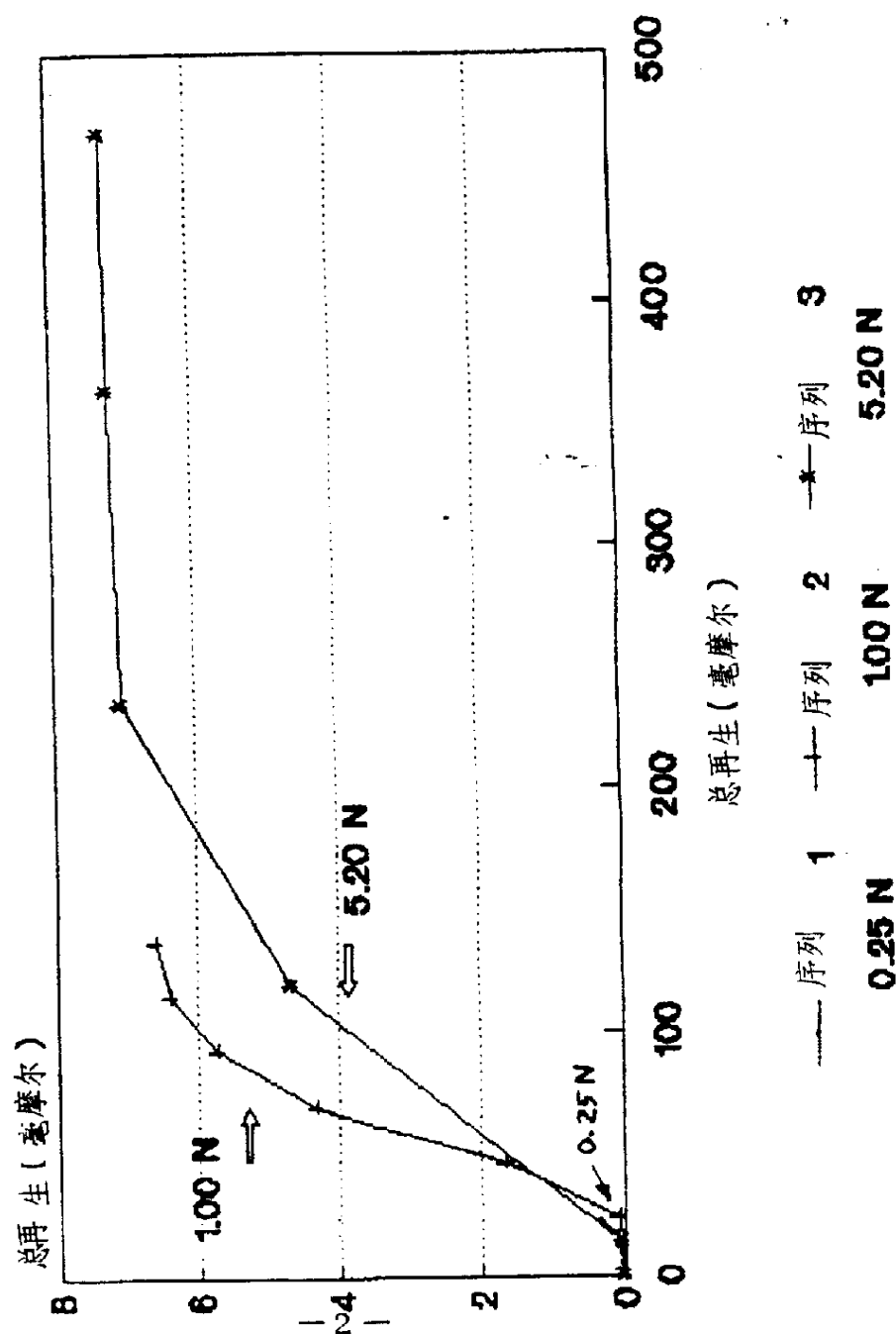


图 3

