



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本 (11) 證書號數：TW I700392 B

(45) 公告日：中華民國 109 (2020) 年 08 月 01 日

(21) 申請案號：105117657

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 03 日

(51) Int. Cl. : C23C22/34 (2006.01)

C25D5/34 (2006.01)

(30) 優先權：2015/06/03 歐洲專利局 15170398.0

(71) 申請人：德商德國艾托特克公司 (德國) ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (DE)
德國(72) 發明人：勞斯奧 安妮絲 ROUSSEAU, AGNES (US) ; 泰勒 史蒂芬 TAYLOR, STEPHEN
(US)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

TW 200414937A

JP 2006-316334A

審查人員：林峯州

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 15 頁

(54) 名稱

表面處理組合物

(57) 摘要

本發明係關於用於處理經鋯預處理之基於金屬之基板表面(例如鋼金屬或鋁表面)之酸性水性組合物；利用該組合物處理該等基板表面之方法；及該組合物作為經鋯預處理之基於金屬之基板表面之後處理用於該等表面之後續電塗佈(electrocoating)，以在電塗佈(e-coat)應用之前增加該等基於金屬之表面之耐腐蝕性且增加白色商品工業中所用經處理表面之耐洗滌劑及耐化學品性之用途。該酸性水性組合物包括 a. 三價鉻離子；b. 六氟鋯酸根離子；其特徵在於三價鉻離子之來源係三價鉻硝酸鹽。

The present invention relates to an acidic aqueous composition for treating of zirconium-pretreated metal-based substrate surfaces such as steel metals or aluminium surfaces, a process for treating the substrate surfaces with the composition and the use of the composition as post-treatment of zirconium-pretreated metal-based substrate surfaces for subsequent electrocoating of the surfaces to increase corrosion resistance of said metal-based surfaces prior to electro-coating (e-coat) applications and increases detergent and chemical re-sistance of treated surfaces used in the white goods industry. The acidic aque-ous composition comprising a. trivalent chromium ions; b. hexafluorozirconate ions; characterized in that the source of trivalent chromium ions is a trivalent chromi-um nitrate salt.

I700392

發明摘要

※ 申請案號：105117657

※ 申請日：105年6月3日

※IPC 分類：C23C 22/34 (2006.01)

C25D 5/34 (2006.01)

【發明名稱】

表面處理組合物

SURFACE TREATMENT COMPOSITION

【中文】

本發明係關於用於處理經銹預處理之基於金屬之基板表面(例如鋼金屬或鋁表面)之酸性水性組合物；利用該組合物處理該等基板表面之方法；及該組合物作為經銹預處理之基於金屬之基板表面之後處理用於該等表面之後續電塗佈(electrocoating)，以在電塗佈(e-coat)應用之前增加該等基於金屬之表面之耐腐蝕性且增加白色商品工業中所用經處理表面之耐洗滌劑及耐化學品性之用途。該酸性水性組合物包括

- a. 三價鉻離子；
- b. 六氟鉻酸根離子；

其特徵在於三價鉻離子之來源係三價鉻硝酸鹽。

【英文】

The present invention relates to an acidic aqueous composition for treating of zirconium-pretreated metal-based substrate surfaces such as steel metals or aluminium surfaces, a process for treating the substrate surfaces with the composition and the use of the composition as post-treatment of zirconium-pretreated metal-based substrate surfaces for subsequent electrocoating of the surfaces to increase corrosion resistance of said metal-based surfaces prior to electro-coating (e-coat) applications and increases detergent and chemical resistance of treated surfaces used in the white goods industry. The acidic aqueous composition comprising

- a. trivalent chromium ions;
- b. hexafluorozirconate ions;

characterized in that the source of trivalent chromium ions is a trivalent chromium nitrate salt.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

表面處理組合物

SURFACE TREATMENT COMPOSITION

【技術領域】

本發明係關於用於處理經鍍預處理之基於金屬之基板表面(例如鋼金屬或鋁表面)之酸性水性組合物、利用該組合物處理該等基板表面之製程及該組合物作為經鍍預處理之基於金屬之基板表面之後處理用於該等表面之後續電塗佈之用途。

該方法特別適於在電塗佈(electro-coating, e-coat)應用之前增加白色商品工業中所使用之該等基於金屬之表面之耐腐蝕性。該方法亦增加經處理表面之耐洗滌劑及耐化學品性。

【先前技術】

此項技術中已知各種用於處理基於金屬之表面、特別地鋁表面之方法。

WO 03/040437 A1係關於用於後處理陽極化鋁及鋁合金之組合物以改良陽極化鋁及其合金之耐腐蝕性、磨損及附著結合性。組合物包括pH在約2.5至4.5範圍內之酸性水溶液，其含有有效量之三價鉻鹽(硫酸鹽)、鹼金屬六氟鋁酸鹽、鹼金屬含氟化合物(例如氟硼酸鹽及/或氟矽酸鹽)及有效量之水溶性增稠劑及表面活性劑。

WO 2011/106304 A1揭示用於鈍化基板上之氣相沈積鋁層之製程，其包含提供在其表面上包括氣相沈積鋁之基板；利用包括六氟鋁酸鹽之實質上無鉻之水性組合物處理基板之表面。

US 5,391,239 A揭示轉化塗層，其可藉由使基板與水性液體組合

物接觸而形成於鋁基板上，該水性液體組合物含有足夠的游離氟離子活性及溶解鈉及鉀之濃度(若如通常一樣期望塗層中之鉀含量)。水性液體較佳亦含有磷酸鹽及多羥基有機化合物，且若期望清潔效應，則可含有表面活性劑。

當利用前述方法中之一者處理基於金屬之表面、特別地含鐵金屬表面時，耐腐蝕性不足。特別地，當在施加電塗層之前利用前述溶液處理表面時，電塗層之外觀及耐久性不令人滿意。

本發明之目標

因此，本發明之目標係提供組合物及製程，其改良基於金屬之基板表面之耐腐蝕、耐洗滌劑及耐化學品性、外觀及對隨後所形成層(例如，電塗層)之附著結合性，同時避免先前技術之缺點。

【發明內容】

此目標係藉由酸性水性組合物、其使用及應用該酸性水性組合物來處理經銻預處理之基於金屬之基板表面之製程來解決。

該酸性水性組合物包括

- a. 三價鉻離子；
- b. 六氟鉻酸根離子；

且其特徵在於三價鉻離子之來源係三價鉻硝酸鹽。

用於處理經銻預處理之基於金屬之基板表面之製程包括以下步驟：

- i. 提供包括經銻預處理之基於金屬之表面之基板；
- ii. 利用上述酸性水性組合物處理表面，該酸性水性組合物包括：

括：

- a. 三價鉻離子；
- b. 六氟鉻酸根離子；

且其特徵在於三價鉻離子之來源係三價鉻硝酸鹽。

一種包括以下組分之酸性水性組合物之用途

a. 三價鉻離子；

b. 六氟鉻酸根離子；

其特徵在於三價鉻離子之來源係三價鉻硝酸鹽，其作為經鉻預處理之基於金屬之基板表面之後處理用於經處理表面之後續電塗佈。

為獲得該等經鉻預處理之基於金屬之基板表面，利用包括六氟鉻酸根離子之實質上無鉻離子之水性組合物處理基於金屬之基板表面。實質上無鉻之組合物在本發明之意義內意指組合物不含有鉻離子之來源，且具體地不含三價及六價鉻離子之添加來源。

本發明之組合物、製程及用途顯著增強在電塗層覆蓋度及電塗層(聚合物電塗層)之均勻性方面之性能。塗料之耐洗滌劑性之性能亦得以改良。

此外，基於金屬之表面之耐腐蝕、耐洗滌劑及耐化學品性、外觀及對隨後所形成層(如電塗佈層)之附著結合性得以改良。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

本發明所處置之典型部件係白色商品工業中所用之經鉻預處理之基於金屬之基板表面，例如鐵或鋁。特別地，經鉻預處理之基於金屬之基板表面係鋼表面。通常，此等表面利用分別根據本發明之組合物及製程處理並隨後電塗佈供最終使用。此塗層需要小心處理以提供耐腐蝕性、光學上無瑕疵且無缺陷之白色外觀。

電塗層已為此項技術所熟知且以大型工業規模應用於白色商品之製造中。電塗層提供該等商品之典型外表。電塗佈通常係藉由於基板表面上電解沈積基於丙烯酸之塗層來實施。擬塗佈表面之適宜預處理係必要的，以獲得具有均勻厚度分佈之電塗層之耐久電塗佈表面。

本發明之製程進一步適用於處理緊固件(例如螺栓、螺釘、螺母、其他類型之緊固元件，如鉸鏈、連接器、鉤型緊固件及諸如此類)及各種五金件、固定裝置及配件(包含門、櫥、廚房、商業、工業及農業用五金件及配件)。在一些應用中，經鍍預處理之基於金屬之基板表面亦可係具有鋁或鋁合金表面之基板。

除上述外，在關於任一實施例所揭示之任一製程步驟之前，基板可藉由各種已知方法來清潔。例如，基板可經脫脂、洗滌、乾燥、酸洗等。酸洗可藉由任一熟知之酸洗製程，例如藉由使用礦物無機酸(例如氫氯酸、硫酸、硝酸及氫氟酸，其個別地或作為混合物)來實施。

或者或另外，可在處理基於金屬之基板表面之前藉由鹼性清潔劑溶液實施清潔以獲得經鍍預處理之基於金屬之基板表面，該鹼性清潔劑溶液通常含有約1 wt.%至5 wt.%之氫氧化物鹽(例如氫氧化鉀)。該鹼性清潔溶液特別適宜自先前壓印處理去除油殘餘物(本發明之步驟i0)。

用於處理基於金屬之基板表面以獲得經鍍預處理之基於金屬之基板表面之實質上無鉻離子之水性組合物之pH通常在2.0與5.50之間且更佳地在4.0與5.0之間。

六氟鋯酸根離子之來源可以酸形式(H_2ZrF_6)或作為鹽來提供，其中六氟鋯酸鹽之陽離子部分可係(例如)銨離子、四級銨離子、鹼金屬離子、鹼土金屬離子或過渡金屬離子中之一或多者。

因此，實質上無鉻離子之水性組合物中之六氟鋯酸鹽係呈以下中之一者或任何兩者或兩者以上之混合物之形式：六氟鋯酸、六氟鋯酸銨、六氟鋯酸四級銨、鹼金屬六氟鋯酸鹽、鹼土金屬六氟鋯酸鹽或過渡金屬六氟鋯酸鹽。為方便起見，本文中將六氟鋯酸鹽簡單地稱為六氟鋯酸根離子之來源，且除非另外具體地識別為酸形式或一或多種

具體之鹽形式，否則將此視為包含酸形式以及鹽形式中之任一者。

六氟鋯酸根離子之量可在10 ppm與10,000 ppm間之範圍內、更佳地100 ppm與5,000 ppm之間且甚至更佳地200 ppm與1,000 ppm之間。單位ppm在本發明之意義內意指毫克/公升，即1 ppm對應於水性組合物中1 mg/L之六氟鋯酸根離子。通常，此步驟之後係利用水、通常去礦質水沖洗。

在一實施例中，本發明之用於處理經鋯預處理之基於金屬之基板表面之製程因此包括以下步驟：

- i. 提供該等基板表面；
 - i0. 視情況利用鹼性水溶液處理基於金屬之基板表面；視情況隨後在水中沖洗；
 - i1. 利用包括六氟鋯酸根離子之實質上無鋯離子之水性組合物處理基於金屬之基板表面以獲得經鋯預處理之基於金屬之基板表面；視情況隨後在水中沖洗；
- ii. 利用酸性水性組合物處理表面，該酸性水性組合物包括
 - a. 三價鉻離子；
 - b. 六氟鋯酸根離子；

且其特徵在於三價鉻離子之來源係三價鉻硝酸鹽。

在較佳實施例中，步驟i0並非可選的，此意味著亦應用步驟i0。

應用於步驟ii之本發明之酸性水性組合物之pH通常介於2.5與5.0之間、較佳地2.5與5.0之間且甚至更佳地3.0與3.5之間。

三價鉻離子之來源係三價鉻硝酸鹽。硝酸鉻鹽包括鉻、硝酸根及變化量之水。最常用者係深紫色水合固體，例如九水合三價鉻硝酸鹽(如 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$)，但亦已知無水綠色形式 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 。該等來源適於(例如)為本發明之酸性水性組合物提供三價鉻離子。酸性水溶液中三價鉻離子之量可在10 ppm與5,000 ppm間之範圍內、更佳地100 ppm

與1,000 ppm之間且甚至更佳地200 ppm與500 ppm之間。單位ppm在本發明之意義內意指毫克/公升，即1 ppm對應於酸性水溶液中1 mg/L之三價鉻離子。

驚奇地發現，僅當使用三價鉻硝酸鹽作為三價鉻離子之來源時，才可達成經鍍預處理之基於金屬之基板表面之最佳鈍化，其提供高耐腐蝕性、明亮且無瑕疵表面外觀及隨後所施加電塗層之良好附著。當施加基於硫酸鹽或氟化物之三價鉻鹽時，表面外觀不令人滿意且隨後所施加電塗層不均勻地分佈於基板表面上。此外，腐蝕測試後觀察到電塗層之脫層。此藉由以下實例進一步說明。

通常，施加本發明之酸性水性組合物導致經鍍預處理之基於金屬之基板表面、特別地基於含鐵金屬之基板表面或基於鋼之基板表面之部分溶解。表面然後轉化成水合氧化物，其緊密地附接至基於金屬之基板表面且提供優良底塗層用於隨後應用(如電塗佈)。例如，當經鍍預處理之基於金屬之基板表面係經鍍預處理之含鐵金屬表面(如經鍍預處理之鋼表面)時，緊密地附接至經鍍預處理之鋼基板表面之經鍍預處理之鐵-鉻-鍍氧化物/氟化物物質係自本發明之酸性水性組合物形成。

本發明之酸性水性組合物較佳地不含添加的硫酸根離子及氯離子。此外，本發明之酸性水性組合物較佳地不含添加的鎂離子、鎳離子及鋅離子。

酸性水性組合物可藉由任一適當方法施加至基板，該方法包含例如噴霧、浸漬、沈浸、成批滾桶處理(barrel treatment in bulk)、刷塗、擦拭或用於將水性液體施加至固體基板之任一其他適宜製程。

本發明之步驟ii.之處理時間可變化。熟習此項技術者將藉由常規實驗選擇最佳處理時間。通常，處理時間在10秒與10分鐘間之範圍內、更佳地20秒與3分鐘之間且甚至更佳地30秒與90秒之間。

在本發明製程中藉由(例如)噴霧施加之酸性水溶液之溫度可變化。通常，在20°C與25°C之間之周圍溫度下工作係足夠的。然而，較高溫度亦係可能的，例如高達40°C、60°C或70°C之溫度係適宜的。

在本發明之步驟ii.中所施加之六氟鋯酸根離子之來源可以酸形式(H_2ZrF_6)或作為鹽來提供，其中六氟鋯酸鹽之陽離子部分可係(例如)銨離子、四級銨離子、鹼金屬離子、鹼土金屬離子或過渡金屬離子中之一或多者。因此，酸性水性組合物中之六氟鋯酸鹽呈以下中之一者或任何兩者或兩者以上之混合物之形式：六氟鋯酸、六氟鋯酸銨、四級銨六氟鋯酸鹽、鹼金屬六氟鋯酸鹽、鹼土金屬六氟鋯酸鹽或過渡金屬六氟鋯酸鹽。為方便起見，本文中將六氟鋯酸鹽簡單地稱為六氟鋯酸根離子之來源，且除非另外具體地識別為酸形式或一或多種具體之鹽形式，否則將此視為包含酸形式以及鹽形式中之任一者。六氟鋯酸根離子之量可在10 ppm與10,000 ppm間之範圍內、更佳地100 ppm與5,000 ppm之間且甚至更佳地200 ppm與1,000 ppm之間。單位ppm在本發明之意義內意指毫克/公升，即1 ppm對應於水溶液中1 mg/L之六氟鋯酸根離子。

此後，建議利用水、尤佳去離子DI水沖洗經處理之基於金屬之基板表面。在未充分沖洗之情況下，酸性水性組合物之殘餘物可留在表面上，其不利地影響進一步處理，例如電塗層之施加。

實例

以下實例說明本發明之酸性水性組合物及製程之益處。

用於此等測試之基板係4'' x 12'' (10.24 cm x 30.48 cm)之鋼面板。

表1 -根據實例之製程週期

階段	鋼基板(面板)	接觸時間(s)
清潔(步驟i0.)	5 wt.% KOH (水性), 55°C	80
沖洗	DI水	40
步驟i1.	pH = 4.5 - 4.8, 20°C 溶液A (下文)	90
沖洗	DI水	2 - 5
步驟ii.	本發明之酸性水性組合物溶液B (下文)/溶液C及D (兩者均係比較的)	25
沖洗	DI水	55
乾燥	於100°C下乾燥面板	15分鐘

溶液A (步驟i1.) -實質上無三價鉻離子之水性組合物，用於所有實例1至3中。

$(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ 5.0 g/l於水中。

實例1：溶液B (步驟ii.) -本發明之酸性水性組合物

$(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ 5.0 g/l於水中

$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ 3.5 g/l於水中(8.75 mmol/l Cr(III)離子)

實例2：溶液C (步驟ii.) -三價鉻氯化物(比較)

$(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ 5.0 g/l於水中

$\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 2.3 g/l於水中(8.75 mmol/l Cr(III)離子)

實例3：溶液D (步驟ii.) -三價鉻硫酸鹽(比較)

$(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ 5.0 g/l於水中

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 3.5 g/l於水中(8.75 mmol/l Cr(III)離子)

於根據表1之上述溶液中處理基板後，該等基板隨後利用基於丙烯酸之商業有機塗層(白色商品工業中所使用之電塗層)進行塗漆。分別使用ASTM B117 (版本11 2011)及ASTM D 2248 (版本01a 2007)測試耐腐蝕及耐洗滌劑沈浸性。除非另有說明，否則實驗條件係根據

ASTM規範之建議。對於ASTM D2248而言，根據編號7.2選擇洗滌劑溶液。

在測試之前，經塗刷之面板根據ASTM 1654 (版本-05 2005)經劃線。劃線失敗之等級係根據D1654-05之第7節及表1量測。

表2：量測：ASTM D1654-05 -耐洗滌劑沈浸性(D2248-01a) -於74°C下100h

	平均蠕變(D1654-05之表1)	根據ASTM D 1654-05之等級
實例1	0-1.5	10-7
實例2	1.5-3	7-6
實例3	4-10	5-4

表3：量測：ASTM D1654-05-耐中性鹽霧性-於櫥中1000h (ASTM B117-11)

	平均蠕變(D1654-05之表1)	根據ASTM D 1654-05之等級
實例1	0-2	10-7
實例2	0-2	10-7
實例3	3-5	6-5

表4：電塗層覆蓋度

	厚度均勻性*, Δ (μm)
實例1	2-3
實例2	7-8

*在一個部件上在各個位置處之電塗層厚度之最大差異。如上述實例所顯示，當使用三價鉻硝酸鹽作為三價鉻離子之來源時(實例1)，與比較實例(實例2及3)相比可獲得優良耐洗滌劑沈浸性及腐蝕保護。表2顯示在74°C下100小時後之耐洗滌劑沈浸性。顯而易見地，與

比較實例2及3相比時，根據ASTM D 1654-05，本發明之實例1具有最低附著損失及最高等級。

此外，當與比較實例2及3相比時，根據ASTM D 1654-05(右側行)之等級，實例1之如藉由中性鹽霧測試(表3)所量測之耐腐蝕性最佳。本發明之實例1另外顯示最低附著損失(表2)。

表4確立，與比較實例2及3相比，當將電塗層施加至本發明方法所處理之表面時(實例1)，電塗層之厚度均勻性極均勻。

儘管本發明之原理已關於某些特定實施例進行解釋，且提供該等原理用於說明目的，但應理解，其各種修改在熟習此項技術者閱讀說明後將變得顯而易見。因此，應理解，本文所揭示之本發明意欲將該等修改涵蓋於隨附申請專利範圍之範圍內。本發明之範圍僅由申請專利範圍之範圍限制。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種酸性水性組合物之用途，其作為經鍍預處理之基於金屬之基板表面之後處理以供用於該等表面之後續電塗佈，該組合物包括
 - a. 三價鉻離子；及
 - b. 六氟鉻酸根離子；其中該三價鉻離子之來源係三價鉻硝酸鹽。
2. 如請求項1之用途，其中三價鉻離子之濃度係在10 mg/L與5,000 mg/L間之範圍內。
3. 如請求項1或2之用途，其中該等經鍍預處理之基於金屬之基板表面係藉由利用包括六氟鉻酸根離子之實質上無鉻離子之水性組合物預處理來獲得。
4. 如請求項1或2之用途，其中該三價鉻硝酸鹽係 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 或 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ 。
5. 如請求項1或2之用途，其中六氟鉻酸根離子之濃度獨立地在10 mg/L與10,000 mg/L間之範圍內。
6. 如請求項1或2之用途，其中六氟鉻酸根離子之來源係獨立地選自六氟鉻酸、六氟鉻酸銨、鹼金屬六氟鉻酸鹽、鹼土金屬六氟鉻酸鹽及過渡金屬六氟鉻酸鹽。
7. 如請求項1或2之用途，其中pH值係在2.0與5.5間之範圍內。
8. 如請求項1或2之用途，其中該組合物不含添加的硫酸根離子及氯離子。
9. 如請求項1或2之用途，其中該組合物不含添加的鎂離子、鎳離子及鋅離子。
10. 一種用於處理經鍍預處理之基於金屬之基板表面之方法，其包

括

- i. 提供該基板；
 - ii. 利用如前述請求項1至9中任一項中記載之酸性水性組合物處理該等基板表面。
11. 如請求項10之方法，其中該等經銼預處理之基於金屬之基板表面係經銼預處理之鋼基板表面或經銼預處理之鋁基板表面或經銼預處理之鋁合金基板表面。
 12. 如請求項10或11之方法，其中根據步驟ii.之該處理係在介於20°C與25°C間之溫度下藉由將該酸性水性組合物噴霧於該等經銼預處理之基於金屬之基板表面上來實施。
 13. 如請求項10或11之方法，其中該等經銼預處理之基於金屬之基板表面係藉由步驟i1.而得到，該步驟i1.係在步驟ii之前利用包括六氟銼酸根離子之實質上無鉻離子之水性組合物處理該等基於金屬之基板表面以獲得該等經銼預處理之基於金屬之基板表面。
 14. 如請求項13之方法，其中根據步驟i1之該實質上無三價鉻離子之水性組合物具有在4.0與5.0之間之pH及在100 mg/L與5,000 mg/L之間之六氟銼酸根離子濃度。