



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109071973 A

(43)申请公布日 2018.12.21

(21)申请号 201780024292.4

(22)申请日 2017.04.28

(30)优先权数据

102016207431.8 2016.04.29 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.10.18

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2017/060229 2017.04.28

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/186931 DE 2017.11.02

(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 A·V·莫尔 M·德勒格 D·沙茨

M·里特迈耶

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 肖威 刘金辉

(51)Int.Cl.

C09D 5/08(2006.01)

C09D 5/44(2006.01)

G23C 22/06(2006.01)

G23C 22/34(2006.01)

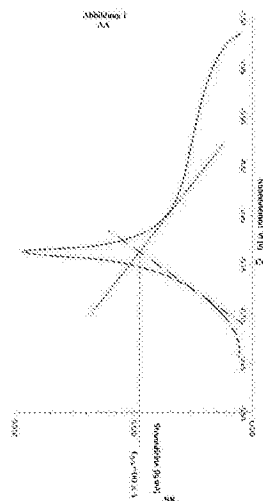
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

具有减少的酸洗材料的金属表面防腐蚀处理方法

(57)摘要

本发明涉及一种金属表面的防腐蚀处理方法,其中使所述表面连续与如下水性组合物接触:i)碱性或酸性清洁剂组合物,ii)第一漂洗组合物,iii)需要的话,第二漂洗组合物,iv)酸性转化组合物,v)需要的话,第三漂洗组合物,和vi)包含(甲基)丙烯酸酯和/或环氧化物基KTL的组合物,其中组合物i)-v)中的至少一种包含至少一种式I化合物,其中 R^1 和 R^2 彼此独立地各自为H或 $H_0-(CH_2)_w-$ 基团,其中 $w \geq 2$,x和y彼此独立地各自为1-4,且Z为S原子或C-C三键。本发明进一步涉及一种用于减少金属表面的防腐蚀处理中酸洗材料的去除的水性组合物。 $R^1O-(CH_2)_x-Z-(CH_2)_y-OR^2(I)$ 。



AA 图1
BB 静止电位 V [V]
CC 电流密度 j [mA/cm²]

1. 一种金属表面的防腐蚀处理方法,其中使所述表面连续与如下水性组合物接触:

i) 碱性或酸性清洁剂组合物,

ii) 第一漂洗组合物,

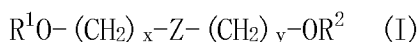
iii) 任选的第二漂洗组合物,

iv) 酸性转化组合物,

v) 任选的第三漂洗组合物,和

vi) 包含(甲基)丙烯酸酯和/或环氧化物基CEC的组合物,

其中组合物i)-v)中的至少一种包含至少一种式I化合物:



R^1 和 R^2 彼此独立地各自为H或 $HO-(CH_2)_w$ -基团,其中 $w \geq 2$, x 和 y 彼此独立地各自为1-4,且Z为S原子或C-C三键。

2. 根据权利要求1的方法,其中清洁剂组合物i)包含至少一种式I化合物。

3. 根据权利要求2的方法,其中所述至少一种式I化合物的浓度为6-625mg/l,优选为31-313mg/l(以2-丁炔-1,4-二醇计算)。

4. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中第一漂洗组合物ii)、第二漂洗组合物iii)和/或第三漂洗组合物v)包含至少一种式I化合物。

5. 根据权利要求4的方法,其中所述至少一种式I化合物的浓度为1-100mg/l,优选为6-60mg/l(以2-丁炔-1,4-二醇计算)。

6. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中转化组合物iv)包含至少一种式I化合物。

7. 根据权利要求6的方法,其中所述至少一种式I化合物的浓度为1-100mg/l,优选为3-100mg/l,非常特别优选为范围为30-100mg/l(以2-丁炔-1,4-二醇计算)。

8. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中清洁剂组合物i)是碱性的并且优选具有9.5或更高的pH。

9. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中第一漂洗组合物ii)具有6-9的pH,第二漂洗组合物iii)具有7-9的pH,第三漂洗组合物v)具有4-9的pH值。

10. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中转化组合物iv)为包含钛、锆和/或钪化合物的钝化组合物。

11. 根据权利要求10的方法,其中钝化组合物iv)基本上不含锰。

12. 根据权利要求10或11的方法,其中钝化组合物iv)包含铜离子和/或释放铜离子的化合物,和/或包含锌离子和/或释放锌离子的化合物。

13. 根据权利要求10-12中任一项的方法,其中钝化组合物iv)包含有机烷氧基硅烷和/或其水解和/或缩合产物。

14. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中所述至少一种式I化合物为其中 R^1 和 R^2 均为H的式I化合物与其中 R^1 和 R^2 彼此独立地各自为 $HO-(CH_2)_w$ -基团的式I化合物的混合物,其中 $w \geq 2$ 。

15. 根据权利要求14的方法,其中 R^1 和 R^2 均为H的式I化合物与其中 R^1 和 R^2 彼此独立地各自为 $HO-(CH_2)_w$ -基团的式I化合物的以重量%计的混合比为0.5:1-2:1,优选为0.75:1-1.75:1,特别优选为1:1-1.5:1(以2-丁炔-1,4-二醇和2-丁炔-1,4-二醇双(2-羟乙基)醚计算),其中 $w \geq 2$ 。

16. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中在所述至少一种式I化合物中, R^1 和 R^2 均为H或 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x$ -基团, x 和 y 的总和为2-5,且 Z 为C-C双键。

17. 根据权利要求16的方法,其中所述至少一种式I化合物为2-丁炔-1,4-二醇和/或2-丁炔-1,4-二醇双(2-羟乙基)醚。

18. 根据权利要求17的方法,其中所述至少一种式I化合物为2-丁炔-1,4-二醇和2-丁炔-1,4-二醇双(2-羟乙基)醚的混合物。

19. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中除裸钢和/或镀锌钢之外,所述金属表面还包含铝或铝合金。

20. 一种用于减少金属表面的防腐蚀处理中材料的腐蚀性去除的水性组合物,其中所述水性组合物包含至少一种根据权利要求1或权利要求14-18中任一项的式I化合物。

21. 一种浓缩物,可由其通过用合适的溶剂和/或分散介质稀释且任选调节pH而获得根据权利要求20的组合物。

22. 金属表面的用途,所述金属表面通过根据权利要求1-19中任一项的方法处理。

具有减少的酸洗材料的金属表面防腐蚀处理方法

[0001] 本发明涉及一种金属表面的防腐蚀处理方法,还涉及一种用于减少金属表面的防腐蚀处理中材料的腐蚀性去除的水性组合物。

[0002] 在金属带以及金属部件(例如如车辆建造中所使用的那些)的防腐蚀处理中,使用pH在明显处于酸性或碱性范围内的水性清洁和转化溶液。

[0003] 在清洁中,酸性或碱性pH首先用于从金属表面去除氧化膜以及污染物。在随后的酸性转化处理中,金属表面本身的氧化性质子侵蚀导致形成转化涂层所需的金属阳离子从金属表面溶解(称为阳极金属溶解)。

[0004] 换言之:发生了从金属表面腐蚀性地去除材料。这种材料的腐蚀性去除不仅可在转化处理中发生,而且可早在清洁期间发生,即在去除氧化膜和污染物之后金属表面本身受到侵蚀时发生。

[0005] 此时存在的问题是金属表面由于材料的过度腐蚀性去除而获得了不均匀的形貌,这被转移至沉积的涂层,特别是转化涂层中,从而使得这些也具有一定程度的不均匀性。这又导致后续涂层,特别是阴极电泳涂层的粘附强度以及与之相关的腐蚀防护降低。

[0006] 因此,本发明的目的是避免现有技术的缺点,并提供一种具有减少的材料腐蚀性去除的金属表面防腐蚀处理方法,以及一种用于减少在金属表面的防腐蚀处理中材料的腐蚀性去除的组合物。

[0007] 该目的通过根据权利要求1的方法、根据权利要求20的组合物、根据权利要求21的浓缩物和根据权利要求22的用途实现。有利的实施方案在每种情况下描述在从属权利要求中。

[0008] 在本发明的金属表面的防腐蚀处理方法中,使表面连续与如下水性组合物接触:

[0009] i) 碱性或酸性清洁剂组合物,

[0010] ii) 第一漂洗组合物,

[0011] iii) 任选的第二漂洗组合物,

[0012] iv) 酸性转化组合物,

[0013] v) 任选的第三漂洗组合物,和

[0014] vi) 包含(甲基)丙烯酸酯和/或环氧化物基CEC的组合物,

[0015] 其中组合物i)-v)中的至少一种包含至少一种式I化合物:

[0016] $R^1O-(CH_2)_x-Z-(CH_2)_y-OR^2$ (I)

[0017] R^1 和 R^2 彼此独立地各自为H或 $HO-(CH_2)_w$ -基团,其中 $w \geq 2$,x和y彼此独立地各自为1-4,且Z为S原子或C-C三键。

[0018] 定义:

[0019] 就本发明而言,“水性组合物”是主要包含(即大于50重量%的程度)的水作为溶剂/分散介质的组合物。所述水性组合物优选为溶液,更优选为仅包含水作为溶剂的溶液。

[0020] 金属表面连续与水性组合物i)-vi)接触的事实不排除其在该序列之前和/或之后与一种或多种其他组合物接触。此外,不排除金属表面在与各种组合物i)-vi)接触之间额外与一种或多种其他组合物接触。

[0021] 所述至少一种式I化合物起物理腐蚀抑制剂的作用,其通过范德华力吸附在金属表面上,结果在表面上形成单分子、均匀、致密的堆积层。金属表面被所述层物理屏蔽以抵抗质子或氢氧根离子的侵蚀,因此防止或至少减少从表面腐蚀性地去除材料。

[0022] 在第一优选实施方案中,清洁剂组合物i)包含至少一种式I化合物。

[0023] 在这种情况下,清洁剂组合物i)中的所述至少一种式I化合物的浓度优选为6-625mg/l,特别优选为31-313mg/l(以2-丁炔-1,4-二醇计算)。

[0024] 在第二优选实施方案中,第一漂洗组合物ii)、第二次漂洗组合物iii)和/或第三漂洗组合物v)包含至少一种式I化合物。

[0025] 在一种或多种漂洗组合物中使用所述至少一种式I化合物具有减少在钢和/或镀锌钢上形成锈膜的优点。

[0026] 此处,第一漂洗组合物ii)、第二漂洗组合物iii)和第三漂洗组合物v)中的所述至少一种式I化合物的浓度优选为1-100mg/l,特别优选为6-60mg/l(以2-丁炔-1,4-二醇计算)。

[0027] 在第三优选实施方案中,转化组合物iv)包含至少一种式I化合物。

[0028] 此处,转化组合物iv)中的所述至少一种式I化合物的浓度为1-100mg/l,优选为3-100mg/l,特别优选为30-100mg/l(以2-丁炔-1,4-二醇计算)。

[0029] 任选地,额外使金属表面与水性酸洗组合物vii)接触,随后与第四漂洗组合物viii)在与第一漂洗组合物ii)或任选第二漂洗组合物iii)和转化组合物iv)接触之间接触。然而,同样可使金属表面与水性酸洗组合物vii)接触,随后在与清洁剂组合物i)接触之前与第四漂洗组合物viii)接触。

[0030] 酸洗组合物vii)优选包含至少一种选自膦酸盐、缩合膦酸盐和柠檬酸盐的化合物和/或至少一种选自硫酸、盐酸、氢氟酸和硝酸的无机酸;其特别优选包含至少一种选自硫酸、盐酸、氢氟酸和硝酸的无机酸,非常特别优选包含硫酸。

[0031] 在另一实施方案中,酸洗组合物vii)包含至少一种式I化合物。

[0032] 在这种情况下,酸洗组合物vii)中的所述至少一种式I化合物的浓度为31-620mg/l,优选为31-310mg/l(以2-丁炔-1,4-二醇计算)。

[0033] 在酸洗组合物中使用所述至少一种式I化合物具有特别有效地减少材料的腐蚀性去除的优点。

[0034] 清洁剂组合物i)优选为碱性的,更优选具有9.5或更高的pH。

[0035] 第一漂洗组合物ii)、第二漂洗组合物iii)和第三漂洗组合物v)优选具有2-10,更优选为3-10的pH。

[0036] 第一漂洗组合物优选为弱酸性、弱碱性或中性的。其特别优选具有6-9的pH。

[0037] 第二漂洗组合物优选为弱碱性或中性的。其特别优选具有7-9的pH。

[0038] 第三漂洗组合物优选具有4-9的pH;其特别优选为弱酸性、弱碱性或中性的。其非常特别优选地具有6-8的pH。

[0039] 转化组合物iv)优选为包含钛、锆和/或钪化合物的钝化组合物。

[0040] 钝化组合物iv)优选基本上不含锰。此处,“基本上不含锰”意指钝化组合物包含少于10mg/l的锰。

[0041] 钛、锆和/或钪化合物优选为相应的六氟络合物,非常特别优选六氟锆酸盐。

[0042] 钝化组合物iv) 优选包含铜离子和/或释放铜离子的化合物,和/或包含锌离子和/或释放锌离子的化合物。

[0043] 此外,钝化组合物iv) 优选包含有机烷氧基硅烷和/或其水解和/或缩合产物。

[0044] 有机烷氧基硅烷优选具有至少一个氨基。特别优选可水解成氨基丙基硅烷醇和/或2-氨基乙基-3-氨基丙基硅烷醇的这种类型的有机烷氧基硅烷和/或为双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺。

[0045] 钝化组合物还可包含聚合物和/或共聚物。

[0046] 在优选实施方案中,所述至少一种式I化合物为其中 R^1 和 R^2 均为H的式I化合物与其中 R^1 和 R^2 彼此独立地各自为 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_w$ -基团($w \geq 2$)的式I化合物的混合物。

[0047] 此处,其中 R^1 和 R^2 均为H的式I化合物与其中 R^1 和 R^2 彼此独立地各自为 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_w$ -基团的式I化合物($w \geq 2$)的混合比(以重量%计)为0.5:1-2:1,优选为0.75:1-1.75:1,特别优选为1:1-1.5:1(以2-丁炔-1,4-二醇和2-丁炔-1,4-二醇双(2-羟乙基)醚计算)。

[0048] 在所述至少一种式I化合物中, R^1 和 R^2 优选均为H或 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_2$ -基团, x 和 y 的总和为2-5,且 Z 为C-C三键。

[0049] 进一步优选所述至少一种式I化合物为2-丁炔-1,4-二醇和/或2-丁炔-1,4-二醇双(2-羟乙基)醚。

[0050] 所述至少一种式I化合物特别优选为2-丁炔-1,4-二醇与2-丁炔-1,4-二醇双(2-羟乙基)醚的混合物,其混合比(以重量%计)为0.5:1-2:1,优选为0.75:1-1.75:1,特别优选为1:1-1.5:1。

[0051] 通过本发明方法处理的金属表面优选为金属带或金属部件(例如车辆车身)的表面。

[0052] 金属表面可包含裸钢、电解镀锌钢和/或热镀锌钢、铝和/或铝合金。

[0053] 在优选实施方案中,除裸钢和/或镀锌钢之外,金属表面还包含铝或铝合金(称为多金属能力)。

[0054] 在丙烯酸酯和/或环氧化物基CEC(阴极电泳涂层)的情况下,发现本发明的方法在改善涂层的粘合性以及改善腐蚀防护方面是有利的。

[0055] 然后,任选地额外将面漆施加至阴极电泳涂覆的金属表面上。

[0056] 此外,本发明提供了一种用于减少金属表面的防腐蚀处理中材料的腐蚀性去除的水性组合物,所述组合物包含至少一种如上所述的式I化合物。

[0057] 此外,本发明提供了一种浓缩物,通过用合适的溶剂和/或分散介质,优选用水稀释,并任选地调节pH,可由所述浓缩物获得本发明的水性组合物。

[0058] 稀释倍数优选为1:10-1:10000,特别优选为1:50-1:200。

[0059] 最后,本发明还提供了通过本发明方法处理的金属表面的用途。

[0060] 通过以下非限制性实施例说明本发明。

实施例

[0061] i) 确定腐蚀电流密度:

[0062] 测量原理:

[0063] 为了评估裸钢和镀锌钢材料的腐蚀性去除的减少,使用了DC方法,并且尤其测量

了电流密度-电位。

[0064] 此处,通过施加外部电位将体系平衡状态推出。

[0065] 当考虑腐蚀过程时,由于阳极和阴极反应的进行,得到了阳极子电流和阴极子电流。对还原过程获得负序电流,并且对金属表面处的氧化过程获得正序电流。

[0066] 阴极子电流代表了阴极反应。在pH值为4或更高时,氧的还原占主导地位。阳极子电流相当于阳极反应或金属氧化。可由此导出子电流密度-电位曲线:

$$[0067] \quad \text{阴极子电流: } i = -i_0 \cdot \exp\left(\frac{-(1-\alpha)nF}{RT} \cdot \left(E - E_{\frac{1}{2}}\right)\right)$$

$$[0068] \quad \text{阳极子电流: } i = i_0 \cdot \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \cdot \left(E - E_{\frac{1}{2}}\right)\right)$$

[0069] 由于电中性准则,阳极和阴极子电流在特定电位下具有相等的幅度。该点为静止电位。根据上述阴极和阳极子电流方程,最终可确定腐蚀电位 $E_{\text{腐蚀}}$ 和腐蚀电流密度 $I_{\text{腐蚀}}$,由此可以得出与样品腐蚀行为有关的结论。 $E_{\text{腐蚀}}$ 描述了静止电位。 $I_{\text{腐蚀}}$ 对应于阴极和阳极子电流密度,其在静止电位下具有相等的幅度。

[0070] 将各子电流绘制为Tafel直线。此处,将电流的对数相对于电位绘图,从而形成直线。腐蚀电位 $E_{\text{腐蚀}}$ 和腐蚀电流密度 $I_{\text{腐蚀}}$ 可由子电流对数的交点读出。评估在曲线的线性部分进行。

[0071] 腐蚀电流密度 $I_{\text{腐蚀}}$ 越小,形成锈的趋势越小,且抑制效果越大,因此减少了对工件的腐蚀侵蚀。

[0072] 实验设置:

[0073] 借助呈TAFEL表示形式的电流密度-电位曲线(参见图1),比较了各种水溶液A-E:

[0074] A:高腐蚀性、碱性多金属清洁剂

[0075] B:高腐蚀性、碱性多金属清洁剂,含3.35g/l硼酸盐(以 B_2O_3 计算)

[0076] C:高腐蚀性、碱性多金属清洁剂,含62.5mg/l丁-2-炔-1,4-二醇和50mg/l2-丁炔-1,4-二醇双(2-羟乙基)醚

[0077] D:去离子水

[0078] E:去离子水,含62.5mg/l丁-2-炔-1,4-二醇和50mg/l 2-丁炔-1,4-二醇双(2-羟乙基)醚

[0079] 腐蚀电位随时间而变化。在本发明的上下文中,待保护的金属在长时间内永久暴露于电解质。因此,测量总是立即($I_{\text{腐蚀}}$,立即)和1小时后($I_{\text{腐蚀}}$,1小时后)进行。

[0080] 所有测量均在裸钢和热镀锌钢上进行。例如,图1显示了裸钢(CRS)上的溶液A的TAFEL表示形式的评估。以此方式确定的值示于表1中。

[0081] 表1

[0082]

溶液	基材	$I_{\text{腐蚀}}$, 立即	$I_{\text{腐蚀}}$, 1小时后	$\Delta I_{\text{腐蚀}}$
A	钢	101 μ A	90 μ A	11 μ A
A	镀锌钢	110 μ A	102 μ A	8 μ A
B	镀锌钢	108 μ A	102 μ A	6 μ A

C	钢	95μA	75μA	20μA
C	镀锌钢	105μA	102μA	3μA
D	镀锌钢	2μA	11μA	9μA
E	镀锌钢	5μA	3μA	2μA

[0083] 评价：

[0084] 比较溶液A-C的测量值，其次比较溶液D和E的测量值。就防腐性能而言，不仅绝对腐蚀电流密度 $I_{\text{腐蚀}}$ ，而且尤其是立即测量值和1小时后的测量值之差($\Delta I_{\text{腐蚀}}$)是关键的。

[0085] 特别是在镀锌材料的情况下，此处可以看出，与现有技术(溶液A和B)相比，1小时时间的绝对腐蚀电流密度 $I_{\text{腐蚀}}$ 以及差值 $\Delta I_{\text{腐蚀}}$ 均低于本发明的溶液C的情况。

[0086] 这证明了所用的丁-2-炔-1,4-二醇和2-丁炔-1,4-二醇双(2-羟乙基)醚的混合物的防腐性能，无论是在处理期间还是在装置的停车期间。此外，所述混合物不仅在强碱性pH范围内具有效果(参见溶液A-C)，而且在pH中性和盐中性介质中也具有效果(参见溶液D和E)。在后一情况下，显著更低的差值 Δ 特别值得注意。

[0087] ii) 确定材料的腐蚀性去除：

[0088] 测量原理：

[0089] 材料的腐蚀性去除表示通过添加抑制剂而降低金属重量损失的百分比。将所定义的测试板浸入相应的测试溶液中。以重量方式测量前后的表面上的质量损失。

[0090] 实验设置：

[0091] 首先用石油溶剂油清洁测试板。清洁后的残余碳含量小于 $10\text{mg}/\text{m}^2$ 。在分析天平上测定由热镀锌钢制成的清洁的 $105 \times 190\text{mm}$ 各测试板的质量。在测定质量后，立即将测试板各自悬挂在包含适当测试溶液的3升玻璃烧杯中。借助40mm磁力搅拌棒搅拌溶液。玻璃烧杯底部的搅拌速度为400rpm。

[0092] 在3分钟后，在每种情况下将测试板从溶液中取出，用蒸馏水漂洗，并且借助压缩空气干燥。随后借助分析天平再次测定各测试板的质量。

[0093] 在有和没有腐蚀抑制剂的情况下平行测试如上所述的现有技术的水溶液A,B(在“确定腐蚀电流密度”，“实验设置”下)和本发明的溶液C。

[0094] 评价：

[0095] 计算各测试板的测定的两个质量之间的差值。由未被抑制的溶液(M_n ；溶液A)和被抑制的溶液(M_i ；溶液B或C)中的热镀锌测试板的重量损失(材料的腐蚀性去除)，可通过根据下式计算而计算腐蚀抑制剂的抑制效果：

$$[0096] \quad \text{抑制指数} = \frac{M_n - M_i}{M_n} \times 100$$

[0097] 结果汇总在表2中。

[0098] 表2

[0099]

溶液	基材	重量损失	材料的腐蚀性去除	抑制指数
A	镀锌钢	0.0075g	$0.1875\text{g}/\text{m}^2$	---
B	镀锌钢	0.0046g	$0.1150\text{g}/\text{m}^2$	38.67%
C	镀锌钢	0.0028g	$0.0700\text{g}/\text{m}^2$	62.67%

[0100] 抑制指数表示抑制剂可减少对工件的侵蚀的百分比。与未被抑制的溶液A相比,该抑制指数越高,预处理过程中的防腐蚀性能越高。

[0101] 当比较现有技术的碱性清洁剂B和本发明的碱性清洁剂C的抑制指数时,可清楚地看出所用的丁-2-炔-1,4-二醇和2-丁炔-1,4-二醇双(2-羟乙基)醚的混合物具有显著更高的抑制指数。

[0102] iii) 结论:

[0103] 显示出显著更低的腐蚀电流密度以及显著更高的测得的抑制指数确认了防腐蚀性能以及在pH中性和碱性介质中通过加入式I化合物(此处为丁-2-炔-1,4-二醇和2-丁炔-1,4-二醇双(2-羟乙基)醚的混合物)所导致材料损失减少。

[0104] 材料损失的减少是必要的,以便在该过程中去除非常少的电镀层,由此减少预处理装置的相应清洁区域中的相关磷酸锌污泥。

[0105] 此外,1小时后较高的抑制指数和低的腐蚀电流密度差值与较好的防腐蚀性能相关,特别是在苛刻条件和装置停车期间。防止了锈膜的形成。以此方式,式I化合物现在使得即使在装置停车后也可继续用保护性转化层处理相关工件。

[0106] iv) 测定涂层粘合性和腐蚀防护:

[0107] 在每种情况下,将由裸钢(CRS)制成的测试板连续喷涂180秒,在45℃下用高腐蚀性碱性多金属清洁剂喷雾30秒,用自来水(第一漂洗组合物)喷雾30秒且用去离子水喷雾20秒(第二漂洗组合物)。随后将它们用转化组合物(参见表3)在30℃下(转化组合物A';见下文)或40℃(转化组合物B'和C';见下文)喷雾120秒,然后用去离子水(第三漂洗组合物)喷雾20秒。最后,借助压缩空气干燥测试板,用丙烯酸酯基CEC涂覆并进行格子切割测试、石击测试和NSS测试。

[0108] 使用不同的转化组合物A'-C'。这给出了3种工艺变型。这些详细地显示在下表3中。

[0109] 表3

[0110]

变型	转化组合物
1	A'
2	B'
3	C'

[0111] 转化组合物A'为酸性水溶液,其包含0.2g/l的铅、各自为0.1g/l的锌和锰,0.3g/l的总氟离子和pH 5.2下30mg/l的游离氟离子。

[0112] 另一方面,转化组合物B'为酸性水溶液,其包含0.1g/l的铅、0.4g/l的锌、0.1g/l的总氟离子、2mg/l的铜和pH 4.9下30mg/l的游离氟离子,额外包含3.1mg/l的丁-2-炔-1,4-二醇和2.5mg/l的2-丁炔-1,4-二醇双(2-羟乙基)醚。

[0113] 最后,转化组合物C'为酸性水溶液,其包含0.1g/l的铅、0.4g/l的锌、0.1g/l的总氟离子、5mg/l的铜和pH 4.9下30mg/l的游离氟离子,额外包含31mg/l的丁-2-炔-1,4-二醇和25mg/l的2-丁炔-1,4-二醇双(2-羟乙基)醚。

[0114] 在每种情况下,根据BMW AA-0264(测试)和DIN EN ISO 2409(方法)在0和40小时后进行格子切割测试,并根据BMW AA-0264,BMW AA-079(测试)和DIN EN ISO 20567 1(方

法) 进行石击测试(以确定涂层的粘合性)。此外,在504小时后和1008小时后根据DIN EN ISO 9227 NSS(测试)和d-DIN EN ISO 4628-8(方法)在中性条件下进行NSS测试(以确定防腐蚀性)。

[0115] 以此方式确定的值显示在下表4中。

[0116] 表4

变型	格子切割		石击	NSS	
	0小时	40小时		504小时	1008小时
1	1	1	5	6.0	11.5
2	0	0	1	0.9	1.6
3	0	0	1	0.8	1.4

[0118] 可以清楚地看出,本发明的工艺变型2和3具有优异的结果。此处,在转化组合物中加入丁-2-炔-1,4-二醇和2-丁炔-1,4-二醇双(2-羟乙基)醚的混合物导致了优异的改善,尤其是在石击以及NSS测试(在504和1008小时后)方面,这可从与工艺变型1的比较中看出。

[0119] 同样可观察到由于增加所述混合物的浓度而导致的NSS测试(在504和1008小时后)的进一步改善。这可从工艺变型3与工艺变型2的比较中看出。

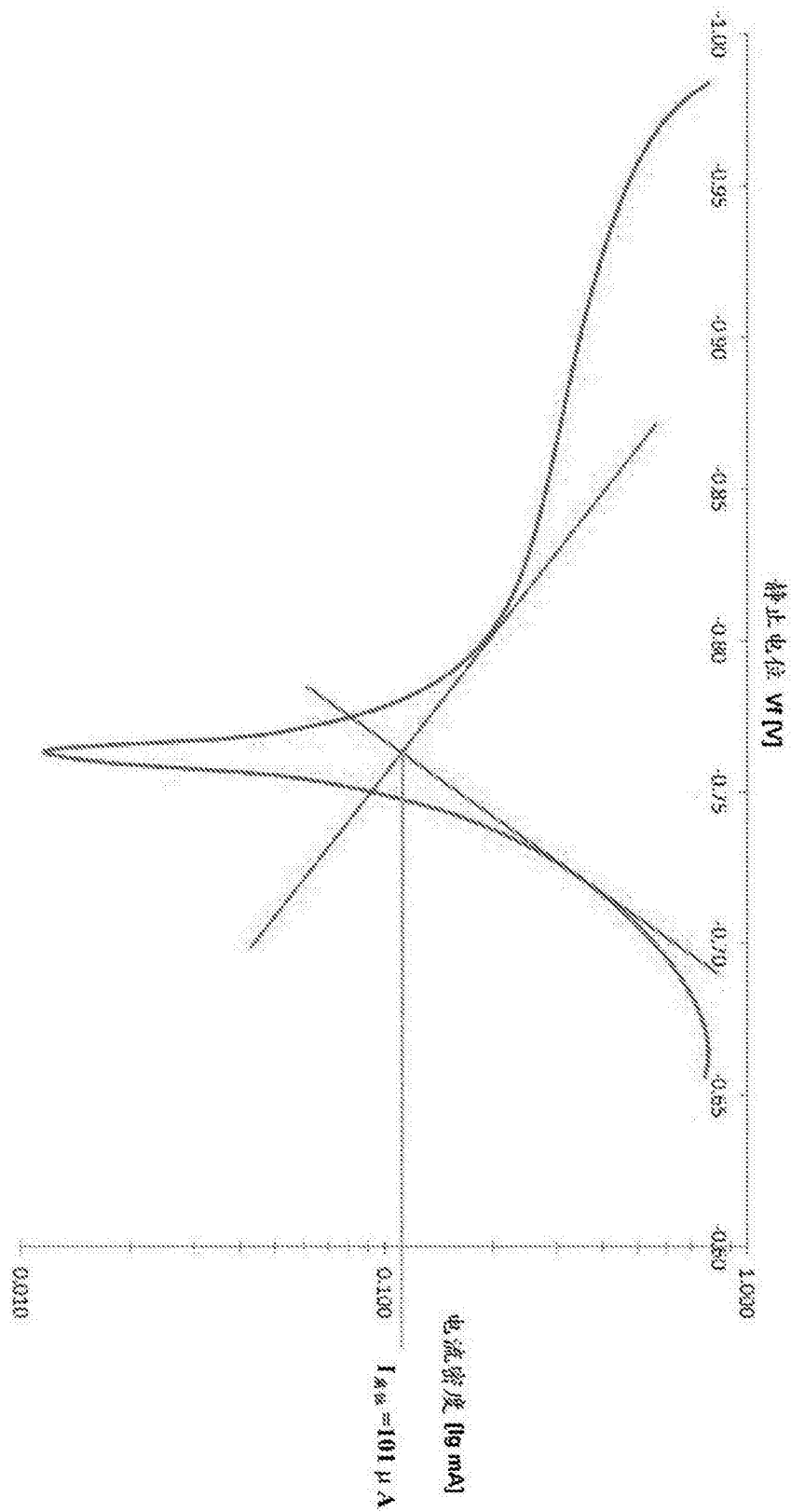


图1