

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C23C 22/34
C23C 22/36 C23C 22/08
C23C 22/83



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02813214.9

[43] 公开日 2004 年 9 月 8 日

[11] 公开号 CN 1527889A

[22] 申请日 2002.6.21 [21] 申请号 02813214.9
[30] 优先权
[32] 2001. 6. 30 [33] DE [31] 10131723.9
[86] 国际申请 PCT/EP2002/006888 2002.6.21
[87] 国际公布 WO2003/002781 德 2003.1.9
[85] 进入国家阶段日期 2003.12.29
[71] 申请人 汉高两合股份公司
地址 德国杜塞尔多夫
[72] 发明人 海克·奎尔霍斯特
阿林娜·莫妮卡·科克
帕特里克·德罗尼乌
玛丽安·帕夫利克

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司
代理人 丁业平 王维玉

权利要求书 1 页 说明书 11 页

[54] 发明名称 防腐剂和金属表面的腐蚀防护方法
[57] 摘要

用于金属表面腐蚀防护的试剂和方法，其特征是金属表面与乙烯吡咯烷酮的均聚物或共聚物接触，所用的溶液包含：a) 0.02 到 20 克/升磷酸和/或至少一种选自 Zr、Ti、Hf 和 Si 中一种或多种元素的氟酸或其各自的阴离子，及 b) 10 到 49.9 克/升乙烯吡咯烷酮的均聚物或共聚物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

5 1. 一种处理金属表面的试剂，其包含磷酸和/或至少一种选自 Zr、Ti、Hf 和 Si 中一种或多种元素的氟酸或其各自的阴离子，以及乙烯吡咯烷酮的均聚物或共聚物，其特征在于是现配现用的施用溶液形式，包含：

a) 0.02 到 20 克/升磷酸和/或至少一种选自 Zr、Ti、Hf 和 Si 中一种或多种元素的氟酸或其各自的阴离子，及

b) 10 到 49.9 毫克/升乙烯吡咯烷酮的均聚物或共聚物。

10

2. 权利要求 1 的试剂，其特征在于不含有镍和铬。

3. 权利要求 1 和 2 的一项或两项的试剂，其特征在于乙烯吡咯烷酮的均聚物或共聚物含有己内酰胺基团。

15

4. 一种金属表面的处理方法，其特征在于金属表面与权利要求 1-3 的一项或多项的试剂接触，同时对它们进行转化处理。

20 5. 权利要求 4 的方法，其特征在于金属表面在与权利要求 1-3 的一项或多项的试剂接触之前，用酸的水溶液处理。

6. 一种金属表面处理方法，其特征在于金属表面进行转化处理之后，与权利要求 1-3 的一项或多项的试剂接触。

防腐剂和金属表面的腐蚀防护方法

5 本发明涉及金属表面腐蚀防护处理的领域。本发明一方面是在裸露的金属表面沉积一层防腐层。本发明第二个方面是对已经沉积在金属表面的防腐层的防腐性能进行改进增强。本发明的一个特殊特征在于没有用到如铬或镍的有毒的重金属。

10 将防腐层沉积到金属表面以及为了增强腐蚀防护而漂洗已涂覆的金属表面，这都涉及到相当广泛的现有技术。下面有一些文献例子特别说明在铝表面的无铬处理。在此提到的“转化处理”指的是处理液的组分与金属表面起化学反应，导致处理液的组分和金属表面的金属原子一同被引入到所形成的防腐层中。

15 为了得到持久的腐蚀防护并为接下来的涂层产生一个基材，单独用硼、硅、钛或锆的氟化物或者它们与有机聚合物结合对铝表面进行无铬的转化处理大体上已经被了解。

20 US-A-5 129 967 公开了对铝进行非漂洗处理（该文称作“原地转换涂层干燥(dried in place conversion coating)”）所用的处理浴：

- 25 a) 10 到 16 克/升 聚丙烯酸或其均聚物，
 b) 12 到 19 克/升 六氟锆酸，
 c) 0.17 到 0.3 克/升 氢氟酸，以及
 d) 最多 0.6 克/升 六氟钛酸。

 EP-B-8 942 公开了优选用于铝罐的处理液，该处理液含有：

- 30 a) 0.5 到 10 克/升 聚丙烯酸或其酯，以及
 b) 0.2 到 8 克/升 H_2ZrF_6 、 H_2TiF_6 和 H_2SiF_6 中的至少一种，其中溶液的 pH 值低于 3.5。

以及用来补充处理液的浓缩水溶液的组分：

- a) 25 到 100 克/升 聚丙烯酸或其酯化物，
- b) 25 到 100 克/升 H_2ZrF_6 、 H_2TiF_6 和 H_2SiF_6 中的至少一种，
- 5 以及
- c) 一个能提供 17 到 120 克/升游离氟化物的游离氟离子源。

DE-C-19 33 013 公开了 pH 值高于 3.5 的处理浴，除了 0.1 到 15 克/升的氟化硼、氟化钛或者氟化锆之外，这种处理浴还含有 0.5 到 30 克/升基于上述这些金属的氧化剂，特别是间硝基苯磺酸钠。

DE-C-24 33 704 公开了用于增强铝以及其他物质表面的涂层的粘合和持久的腐蚀防护的处理浴。这些浴可含有 0.1 到 5 克/升聚丙烯酸或其盐或者酯，同时还有 0.1 到 3.5 克/升氟锆酸铵，它的浓度是按照 ZrO_2 计算的。这些浴的 pH 值会在很大范围内变化。当 pH 值在 6 到 8 之间时通常能得到最好的结果。

US-A-4 992 116 描述了 pH 值为约 2.5 到 5 之间的用于铝的转化处理的处理浴，它包含至少三种组分：

- 20 a) 浓度在 1.1×10^{-5} 到 5.3×10^{-3} 摩/升，相当于 1 到 500 毫克/升的磷酸盐离子，
- b) 浓度为 1.1×10^{-5} 到 1.3×10^{-3} 摩/升 Zr、Ti、Hf 和 Si 中任一种元素的氟酸（依据元素的种类而定，相当于浓度为 1.6 到 380 毫克/升），以及
- 25 c) 0.26 到 20 克/升多酚化合物，它是从聚乙烯基苯酚与乙醛和有机胺反应得到的。

在此，氟酸与磷酸盐的摩尔比保持在大约 2.5:1 到最多 1:10 之间。

DE-A-27 15 292 公开了用于铝罐无铬预处理的处理浴。这些浴

包括至少 10ppm 钛和/或锆，10 到 1000ppm 磷酸盐以及一些足够形成钛和/或锆的络合氟化物的氟化物，它的量至少为 13ppm，浴的 pH 值在 1.5 到 4 之间。

5 WO 92/07973 公开了铝的无铬处理方法，其中用到的主要成分是在酸性水溶液中 0.01 到约 18wt% H_2ZrF_6 和 0.01 到约 10wt% 3-(N- C_{1-4} -烷基-N-2-羟乙基氨基)-4-羟基苯乙烯聚合物。可选择的成分是 0.05 到 10wt% 分散的 SiO_2 ，0.06 到 0.6wt% 的聚合物用增溶剂和表面活性剂。

10 尽管现有的技术是非常广泛的，我们在此只报导了其中的摘要，但是仍需要研究金属表面腐蚀防护处理的改良试剂和方法。

先前未公开的德国专利申请 DE 100 05 113 是基于乙烯吡咯烷酮的均聚物或共聚物都具有很好的防腐蚀能力这一发现。首先，该发明
15 涉及金属表面腐蚀防护处理的方法，该方法特征在于金属表面与乙烯吡咯烷酮的均聚物或共聚物接触。注意，在该发明的第一个实施方案中，金属表面首先按照现有技术进行转化处理。例如，使用锌或铁的磷酸盐化、使用金属例如钛、锆或钪，或者甚至硼或硅的氟酸的转化处理、或者使用不含乙烯吡咯烷酮单元的有机聚合物的溶液或悬浮液
20 处理。这些聚合物的例子在绪论所引用的文献中给出。

所引用发明的另一个实施方案包括使金属表面与乙烯吡咯烷酮的均聚物或共聚物接触，同时金属表面进行转化处理。在这种情况下，均聚物或共聚物因此会存在于处理液中，通过该处理液在金属表面就
25 形成了转化层。这种转化层生产用处理液可包含例如磷酸或其阴离子。二价的阳离子，如锌和/或锰也可存在于处理液中。这种转化层生产用处理液的特殊例子是锌的磷酸盐化溶液，它能在金属表面上形成含锌的金属磷酸盐的结晶层。然而，处理液也可以含有磷酸和/或其阴离子，但是不含二价金属。这种情况的例子是铁的磷酸盐化溶液，它
30 能在金属表面上，特别是含铁的表面上产生金属磷酸盐和/或金属氧化

物的基本上的非结晶层。乙烯吡咯烷酮的均聚物或共聚物存在于这样的处理液中能提高转化层的腐蚀防护能力。这也适用于其它一些处理液，这些处理液除了含乙烯吡咯烷酮的均聚物或共聚物之外，还含有金属和半金属如硼、硅、钛、锆和/或铪的氟酸和/或氟化物作为形成转化层的组分。

依照上面引用的 DE 100 05 113，处理金属表面的现配现用的溶液优选含有 0.05 到 200 克/升的乙烯吡咯烷酮的均聚物或共聚物。本发明定下的目的是改进 DE 100 05 113 关于所用化学物质的功效主题。

本发明涉及一种特征为现配现用的施用溶液形式的处理金属表面的试剂，它包含磷酸和/或至少一种选自 Zr、Ti、Hf 和 Si 的一种或多种元素的氟酸或其各自的阴离子，以及乙烯吡咯烷酮的均聚物或共聚物，它包含：

- a) 0.02 到 20 克/升磷酸和/或至少一种选自 Zr、Ti、Hf 和 Si 的至少一种或多种元素的氟酸或其各自的阴离子，及
- b) 10 到 49.9 毫克/升乙烯吡咯烷酮的均聚物或共聚物。

有磷酸存在时，金属表面处理用试剂是磷酸盐化溶液。如果其不含有如锌和/或锰的二价金属离子，它就被称作“非层形成”磷酸盐化溶液，例如它可能是铁的磷酸盐化溶液形式。包含锌和/或锰的磷酸盐化溶液，例如，含 0.3 到 2 克/升锌离子，如果需要还可以含相同浓度的锰离子，或者只含相同浓度的锰离子。在转化处理领域中，这样的溶液被称作“层形成”磷酸盐化溶液。处理液也可以包含选自 Zr、Ti、Hf 和 Si 的一种或多种元素的一种或多种氟酸，它们可以与溶液中的磷酸共存，也可以作为磷酸的取代物。按照调整过的溶液 pH 值，磷酸和上面提到的氟酸都会部分的以带一个或多个负电荷的阴离子形式存在。酸性阴离子同未离解的酸之间的比值由各自酸的质子迁移常数和实际的 pH 值决定。这种现象通常被认为是酸碱平衡。除了上面提到的必要的组分之外，试剂还含有水，如果需要的话还含有其它用来

调节 pH 值、提高防腐能力、改善试剂的应用性、和可能达到别的目的的活性组分或辅助物。

5 如果本发明的试剂含有乙烯吡咯烷酮的共聚物，那么除乙烯吡咯烷酮之外，这些共聚物可含有一种或者多种其它单体。因此，它们可能是例如包含两种组分的共聚物或者含三种组分的共聚物（即三元共聚物）。均聚物和二组分共聚物的混合物，均聚物和三元共聚物的混合物，或者二组分共聚物和三元共聚物的混合物都可能被用到。

10 现配现用的试剂可以通过稀释浓溶液的方法得到，这是先前未公开的德国专利申请 DE 100 05 113 的主题。由于特殊的组分，那些已经含有所有活性组分的浓溶液可能没有足够的稳定性以便于长时间的储藏备用。在这样的情况下，优选将浓溶液分成至少两个部分，每部分都选择性包含现配现用的防腐剂的组分。例如，浓溶液的一个部分
15 至少主要含有试剂的无机组分，而浓溶液的至少另一个部分含有机聚合物，这样的组合是比较合适的。浓溶液的这两个部分可具有不同的 pH 值，这样就使得浓溶液组分的储备稳定性都得到提高。为了制备或者补充现配现用的试剂，可以将浓溶液的每个部分用水稀释，直到活性组分都达到要求的浓度范围。在此，有必要加入酸或碱液来调节
20 pH 值到要求的范围。

在所用的溶液中活性组分 a)和 b)的优选浓度范围，就磷酸或磷酸盐离子而言，是 5 到 20 克/升，特别是 8 到 16 克/升磷酸根离子。就氟酸而言，以 Zr、Ti、Hf 和/或 Si 这些元素为基础，浓度在 20 到 1000
25 毫克/升的范围内，特别是 50 到 400 毫克/升。所用溶液中乙烯吡咯烷酮的均聚物或共聚物的浓度优选是在 20 到 45 毫克/升的范围内。

合适的乙烯吡咯烷酮的均聚物或共聚物是如表 1 所列出的聚合物，或者表中单体的聚合物。

30

表 1： 乙烯吡咯烷酮均聚物或共聚物的例子

名称	商品名和生产商
乙烯吡咯烷酮， 均聚物	Luviskol [®] , BASF/ISP
乙烯吡咯烷酮/醋酸乙烯	Luviskol [®] , BASF/ISP
乙烯吡咯烷酮/乙烯基己内酰胺	Luvitec [®] , BASF
乙烯吡咯烷酮/乙烯基咪唑	Luvitec [®] , BASF
乙烯吡咯烷酮/乙烯基咪唑鎓甲基硫酸盐	Luvitec [®] , BASF
乙烯吡咯烷酮/甲基丙烯酸钠	Luvitec [®] , BASF
乙烯吡咯烷酮/烯烃	ISP [®] , Antaron
乙烯吡咯烷酮/甲基丙烯酸二甲基氨乙酯	ISP [®]
乙烯吡咯烷酮/二甲基氨丙基甲基丙烯酰胺	ISP [®] , Styleze
乙烯吡咯烷酮/甲基丙烯酸二甲基氨乙酯， 铵盐	ISP [®] , Gafquat
乙烯吡咯烷酮/乙烯基己内酰胺/甲基丙烯酸二甲基氨乙酯	ISP [®]
乙烯吡咯烷酮/氯化甲基丙烯酰胺丙基三甲基铵	ISP [®] , Gafquat
乙烯吡咯烷酮/乙烯基己内酰胺/甲基丙烯酸二甲基氨乙酯	ISP [®] , Advantage
乙烯吡咯烷酮/苯乙烯	ISP [®] , Antara

为了提高腐蚀防护能力，本发明的试剂可能含有其他过渡金属离子，例如锌、锰、铈或钒元素的离子，还含有氢氟酸或游离氟化物。

原则上来说铬离子或镍离子的存在也是有好处的。然而由于工业安全性和环保的原因，最好还是避免使用铬离子或镍离子。因此，本发明的优选实施方案中，试剂不含有镍和铬。这意味着这些金属或它们的化合物将不被有意的加入到试剂中。然而这样的可能性也不被排除，即容器的材料或者待处理金属（如合金钢）的表面会有很低浓度的镍和/或铬的离子进入到试剂（处理液）中去。然而，实际上可预料的是现配现用的处理液中的镍和/或铬离子浓度不会超过约 10ppm。

本发明的现配现用的试剂的 pH 值优选在 1 到 6 的范围之间，特

别是 2 到 5.5 之间。这表示 Zr、Ti、Hf 或 Si 这些元素的氟酸，依赖 pH 值和质子迁移常数，将部分以游离酸的形式存在，但是也有部分以它们的酸性阴离子形式存在。因此，这些氟酸是按本身酸的形式被用还是按盐的形式被用是没有关系的。此外，Zr、Ti、Hf 或 Si 的酸可溶性化合物，和氢氟酸或可溶性氟化物可以被分别地加入，因为上述元素的氟阴离子可由此形成。按照所用的方法，必须通过加酸或加碱将 pH 值被调节到所需的范围中，所用的酸可为上述元素的游离氟酸，但也可用其它酸，如氢氟酸、硫酸、硝酸或磷酸；所用的碱如碱金属碳酸盐溶液，碱金属氢氧化物溶液或氨水。

由于含己内酰胺基团的乙烯吡咯烷酮的均聚物或共聚物具有尤其优良的防腐能力，在具体实施方案中，本发明的试剂中含有含己内酰胺基团的乙烯吡咯烷酮的均聚物或共聚物。

发明的另一个方面是处理金属表面的方法，其中按需要本身已经有了一层防腐层的金属表面与上述试剂接触。这样的金属表面可以从例如钢、镀锌的钢（电镀或热蘸法镀锌）、锌合金涂覆的钢，或者铝或镁的表面中选取。注意，金属铝和镁一般不纯，而是它们与其它元素的合金，这些元素可以是锂、锌、铜、硅、镁（用于铝的合金中），或铝（用于镁合金中）。这个方法对于处理那些用于汽车制造、家用器具工业、建筑或设备领域的金属而制造的表面来说显得特别重要。

就此而言，那些尚无防腐层的金属表面就可以被处理了。依据本发明的处理方法能产生防腐涂层，它同时能增强接下来可能被选择性用到的有机涂层例如漆的粘附能力。然而，那些本身已经沉积先前形成的防腐层的金属表面也可以按照发明的方法来处理。在这样的情况下，这种先前施用的防腐层的防腐能力将会被进一步加强。例如，本发明的处理方法适合于某些金属表面的后处理，这些金属表面有一层 x 射线非晶态或结晶的涂层，例如由非层形成或层形成磷酸盐化处理而产生的，如层形成锌的磷酸盐化处理。按照发明对那些预处理的金属

表面进行处理，可以使得留在原有的防腐层中的小孔在预处理后闭合。

在本发明的处理方法中，可以通过将处理液喷或蘸到金属表面使金属表面与处理液接触。在这种情况下，优选在过了接触时间之后用水对处理液漂洗掉，接触时间通常在 30 秒到 5 分钟之间。或者，接触溶液可以在所谓的无洗涤方法中与金属表面接触。注意，处理液要么喷到金属表面上，要么用展涂辊将其转移到金属表面。在接触时间之后，例如 2 到 20 秒钟之后，处理溶剂干燥，而不需要进一步马上漂洗。这种情况可能在加热炉中发生。

10

本发明处理方法中的处理液的 pH 值优选在 1 到 6 的范围之中。然而，优选窄的 pH 范围，这有赖于基材和所用的方法以及接触时间。例如，对于裸露的金属表面处理而言，pH 值优选调节为 2 到 6 的范围内，特别是对于铝表面的处理而言，pH 具体在 2 到 4 之间。对于钢、锌或镀锌的钢的表面处理而言，pH 值具体在 3 到 5 之间。对于那些已经覆盖了一层磷酸盐层的预处理金属表面，优选接触 pH 值为 3.5 到 5 的处理液。在本发明的处理过程中，处理液的温度通常在该处理液的凝固点和沸点之间，因为实际的原因，优选室温的范围或者更高的温度。例如，处理液的温度可以在 15℃到 60℃之间，具体是 20℃到 45℃之间。

15

20

发明中的处理方法是相关领域中其它常规处理过程的诸多步骤中的一步。例如，在本发明的处理之前，待处理金属表面通常还要用常规的清洗溶液进行清洗。然而，如果待处理的金属表面已被覆盖了，例如被镀锌或者进行了转化处理，例如被磷酸盐化了，那么在发明中处理过程之前的清洗则可以省略。在发明的处理步骤之后，金属表面通常被覆盖一层有机涂层，例如一层漆。这可能是一层粉末涂层，或者一层电解的，特别是阴极的，可沉淀的电泳涂层。

25

30

完成本发明方法的特别优选的程序是，在金属表面与上述试剂接

触之前，用酸的水溶液处理金属表面，这样就可以在转化处理中生成一层转化层。这个插在转化处理前的用酸的水溶液处理金属表面的过程，在工业上也被称作是“酸浸”或者“酸浸钝化”。通常用于酸浸或酸浸钝化的酸都可以用来达到发明过程中的目的。这些酸的一个例子是磷酸。

实施例：用于转化处理

实施例1：用前面酸浸钝化的转化方法

基材： 热浸镀锌钢（HDG），

电解镀锌钢（EG），铝（AC120），冷轧钢（CRS）

步骤的顺序（喷雾应用）：

1. 清洁： Ridoline® 1570， 3%； 82 秒， 55℃

Ridosol® 1270， 0.3% （由申请人制造的商业金属

清洁剂）

2. 漂洗： 去离子水

3. 酸浸钝化： 磷酸， 0.23%， 82 秒

4. 漂洗： 去离子水

5. 转化处理： 108 秒； 30℃， 用含 H_2ZrF_6 酸（45%； 1.38 克/升）和乙烯吡咯烷酮/乙烯基己内酰胺聚合物（37 毫克/升固体含量）的水溶液。

6. 漂洗： 去离子水

7. 干燥： 压缩空气

8. 涂漆： 无铅的阴极电泳涂漆（BASF CG 310）

涂层厚度： 20-23 微米

实施例2：步骤顺序如上，但不包括第3和第4步

腐蚀试验：

镀锌的基材： 储存在盐水中之后的涂层粘合

铝 铜加速的盐的喷雾测试 CASS DIN 50021, 10 天

钢 盐的喷雾测试 SS DIN 50021, 21 天

结果： 沿着划痕的蠕变（creepage）（划痕的半宽度）：U/2 为毫米级；用石头冲击（stone-impact）试验来测试涂层粘合的结果（k 值，k=1：最好的涂层粘合，k=10：最差的涂层粘合）

5

例子	CRS	HDG	EG	AC120
	U/2 毫米	k	k	U/2 毫米
经过 3, 4 步骤	0.7	8	9	0.8
不经过 3, 4 步骤	1.6	10	10	0.9

实施例 3： 使用共聚物的混合物的粉末涂层（镀锌的钢铁）的转化方法

基材： CRS, EG, HDG

10

步骤顺序（浸渍应用）：

1. 清洁： Ridoline® 1570, 2%； Ridosol® 1237, 0.3%； 5 分钟； 55°C（由申请人制造的商业金属清洁剂）

2. 漂洗： 去离子水

3. 转化处理： 180 秒； 30°C， 用下列浴配方中的一种：

15

H₂ZrF₆ 酸（45%， 1.38 克/升）

乙烯吡咯烷酮/乙烯基己内酰胺共聚物（=P_a）+乙烯吡咯烷酮/乙烯基咪唑共聚物（=P_b）(37 毫克/升固体含量)

4. 漂洗： 去离子水

5. 干燥： 压缩空气

20

6. 涂层： 苯乙烯 PES 5807/RAL 5009 GL (不含 TIGC, 由 Herbert 公司生产)； 大约 60-80 微米

腐蚀测试

中性盐的喷雾测试 DIN 50021 SS, 21 天

25

结果： 涂料沿着划痕的蠕变， 划痕半宽度； 通过横切粘合测试出的涂层粘合

例子	蠕变	横切 (范围从 0 到 5)
CRS	1.7 毫米	0
EG	2.5 毫米	0
HDG	1.8 毫米	0

聚合物的比例可以不同, 例如, 可以在均聚物和/或共聚物之间,
 $P_a = 100\% - P_b$, $P_a > 0$ 。

例 4: 用共聚物混合物的转化方法 (粉末涂层)

5 基材: CRS

步骤顺序 (浸渍应用):

1. 清洗: Ridoline 1570, 2%; Ridosol 1237, 0.3%; 5 分钟,
 55°C。

2. 漂洗: 去离子水

10 3. 转化处理: 180 秒; 30°C, 用下表中浴配方的一种:

H_2ZrF_6 酸 (45%, 1.38 克/升) +

乙烯吡咯烷酮/乙烯基己内酰胺共聚物 ($=P_b$) + 乙烯吡咯烷酮/乙
 烯基咪唑共聚物 ($=P_a$) (22 毫克/升固体含量)

4. 漂洗: 去离子水

15 5. 干燥: 压缩空气

6. 涂层: 苯乙烯 PES 5807/RAL 5009 GL (不含 TIGC, 由 Herbert
 公司生产); 大约 60-80 微米

腐蚀测试

20 中性盐的喷雾测试 DIN 50021 SS, 21 天

聚合物	蠕变
100% P_a	3.9 毫米
70% P_a	2.3 毫米