



(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 I515335 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 01 日

(21) 申請案號：103107771

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 06 日

(51) Int. Cl. : C23C22/07 (2006.01)

(30) 優先權：2013/03/06 美國 13/786,914

(71) 申請人：片片堅俄亥俄州工業公司 (美國) PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (US)
美國(72) 發明人：法蓋斯 理察 M VARGAS, RICHARD M. (US) ; 麥金泰爾 約翰 F MCINTYRE,
JOHN F. (US)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

TW	201131017A	JP	2006-219691A
US	2009/0084471A		

審查人員：蔡碧欣

申請專利範圍項數：21 項 圖式數：5 共 45 頁

(54) 名稱

處理鐵金屬基材之方法

METHODS FOR TREATING A FERROUS METAL SUBSTRATE

(57) 摘要

本發明揭示處理及塗佈鐵金屬基材(諸如冷軋鋼、熱軋鋼及電鍍鋅鋼)之方法。此等方法包括使該鐵金屬基材與包含以下之水性預處理組合物接觸：(a) III B 及/或 IV B 族金屬化合物；(b) 磷酸根離子；及(c) 水。亦揭示自預處理浴移除鐵之離位方法。

Disclosed are methods for treating and coating a ferrous metal substrate, such as cold rolled steel, hot rolled steel, and electrogalvanized steel. These methods include contacting the ferrous metal substrate with an aqueous pretreatment composition comprising: (a) a Group III B and/or IV B metal compound; (b) phosphate ions; and (c) water. Also disclosed are off-shift methods of removing iron from the pretreatment bath.

指定代表圖：

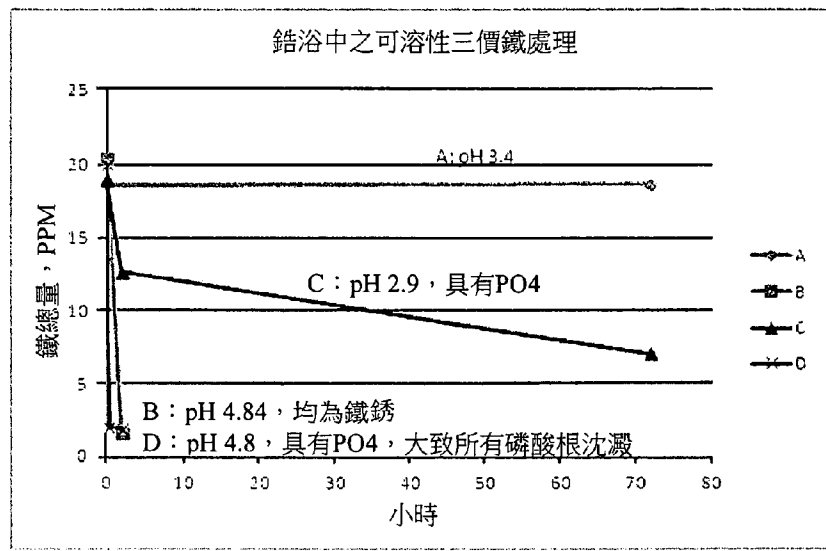


圖5

發明摘要

※ 申請案號： | 03107771

|C23C22/07(2006.01)

※ 申請日： 103.3.06

※IPC 分類：~~C22B~~

【發明名稱】

處理鐵金屬基材之方法

METHODS FOR TREATING A FERROUS METAL SUBSTRATE

【中文】

● 本發明揭示處理及塗佈鐵金屬基材(諸如冷軋鋼、熱軋鋼及電鍍鋅鋼)之方法。此等方法包括使該鐵金屬基材與包含以下之水性預處理組合物接觸：(a) IIIB及/或IVB族金屬化合物；(b)磷酸根離子；及(c)水。亦揭示自預處理浴移除鐵之離位方法。

【英文】

● Disclosed are methods for treating and coating a ferrous metal substrate, such as cold rolled steel, hot rolled steel, and electrogalvanized steel. These methods include contacting the ferrous metal substrate with an aqueous pretreatment composition comprising: (a) a Group IIIB and/or IVB metal compound; (b) phosphate ions; and (c) water. Also disclosed are off-shift methods of removing iron from the pretreatment bath.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（5）圖。

【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】

處理鐵金屬基材之方法

METHODS FOR TREATING A FERROUS METAL SUBSTRATE

【技術領域】

本發明係關於處理鐵金屬基材(諸如冷軋鋼、熱軋鋼及電鍍鋅鋼)之方法。本發明亦關於經塗佈之鐵金屬基材。本發明亦關於當預處理浴處於加工線上時、在待由預處理組合物塗佈之物品存在下且當預處理浴離位時自預處理浴移除鐵之方法。

【先前技術】

在金屬基材上使用保護塗層以便改良抗腐蝕性及油漆黏著力為常見的。塗佈該等基材之習知技術包括涉及用磷酸根轉化塗層及含鉻之沖洗液預處理金屬基材之技術。典型磷酸根轉化塗層在約至少1,000百萬分率(「ppm」)磷酸根範圍內操作，其導致廢物處理問題。因此，使用該等含磷酸根及/或鉻酸根之組合物造成環境及健康問題。

因此，已開發無鉻酸根及/或無磷酸根之預處理組合物。該等組合物一般基於以一定方式與基材表面反應且與其結合以形成保護層之化學混合物。舉例而言，基於IIIB或IVB族金屬化合物之預處理組合物近來已變得更普遍。

然而，當經由基於IIIB或IVB族金屬化合物之預處理組合物加工鐵金屬基材時，預處理組合物浴中三價鐵(Fe^{+3})之濃度由於處理更多基於鐵之金屬而隨時間增加。特定言之，來自基材之可溶鐵(Fe^{+2})經由 Fe^{+2} 濃度增大、氧化及後續與氧氣及水反應而變得不溶(Fe^{+3})。所

得不溶性鐵銹(亦即水合氧化鐵(III) ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)及/或氧化-氫氧化鐵(III) ($\text{FeO}(\text{OH})$))絮凝，且不溶性鐵銹顆粒在加工零件時存在之輕微攪動期間抵抗沈降。因此，不溶性鐵銹顆粒可黏著於基材或沈積於基材上，且進入後續加工步驟(尤其當過濾設備不可用時)，諸如用以沈積有機塗層之下游電塗佈浴。該交叉污染可能會有害地影響該等隨後電鍍之塗層之效能。

因此，在工業中為習知實務的為，定期稀釋預處理浴以降低可溶性鐵濃度作為預防性措施且添加補充液至預處理浴中以便補充浴成分且重獲塗佈能力。在一些情況下，預處理浴必須自加工線移出以進行自其移除鐵銹之方法。或者，預處理浴必須每隔一至兩週被排出且用新鮮浴補足。此等實務中之每一者均由於顯著產物損失、廢物處理及不便而成本較高。

因此，將需要提供處理鐵金屬基材且移除可溶性鐵的經改良之方法，其解決至少一些前述問題。

【發明內容】

在某些態樣中，本發明係關於塗佈鐵金屬基材之方法。

在某些態樣中，該塗佈鐵金屬基材之方法包含：(a)使該鐵金屬基材與pH值為4至5.5且包含以下之水性預處理組合物接觸：(a) IIIB及/或IVB族金屬化合物；(b)磷酸根離子；及(c)水，其中該IIIB及/或IVB族金屬化合物以10至500 ppm金屬之量存在於該預處理組合物中，且該預處理組合物中IIIB及/或IVB族金屬與磷酸根離子之重量比為至少0.8:1；且其中該等磷酸根離子按以下量維持於該預處理組合物浴中：(i)足以基本上阻止不溶性鐵銹於該浴中形成；且(ii)不足以阻止覆蓋為至少10 mg/m^2 之IIIB或IVB族金屬膜沈積於該鐵金屬基材上；且(iii)導致磷酸根與三價鐵離子之重量比為1至1.8:1；及隨後(b)使該基材與包含成膜樹脂之塗佈組合物接觸，以形成展現抗腐蝕性

質的經塗佈之金屬基材。

在某些其他態樣中，該塗佈鐵金屬基材之方法包含：(a)使該鐵金屬基材與pH值為4至5.5且包含以下之水性預處理組合物接觸：(a) IIIB及/或IVB族金屬化合物；(b)磷酸根離子；及(c)水，其中該IIIB及/或IVB族金屬化合物以10至500 ppm金屬之量存在於該預處理組合物中，且該預處理組合物中IIIB及/或IVB族金屬與磷酸根離子之重量比為至少0.8:1；且其中該等磷酸根離子按以下量維持於該預處理組合物浴中：(i)足以基本上阻止不溶性鐵銹於該浴中形成；且(ii)不足以阻止覆蓋為至少10 mg/m²之IIIB或IVB族金屬膜沈積於該鐵金屬基材上；且(iii)導致磷酸根與呈亞鐵態之另一可溶性鐵之重量比在1.8至10:1範圍內；及隨後(b)使該基材與包含成膜樹脂之塗佈組合物接觸，以形成展現抗腐蝕性性質的經塗佈之金屬基材。

在某些其他態樣中，本發明係關於自預處理浴移除鐵之方法，其包含當該預處理浴離位時進行的步驟。

在某些態樣中，該等自含有包含IIIB族及/或IVB族金屬之預處理組合物的預處理浴移除鐵之離位方法包含：(a)將該預處理浴之pH值降低至少0.2；(b)添加磷酸根離子至(a)中之該預處理浴中；及(c)將(b)中之該預處理浴之pH值升高至少0.2。

在某些其他態樣中，該等自含有包含IIIB族及/或IVB族金屬之預處理組合物的預處理浴移除鐵之離位方法包含：(a)添加酸至該預處理浴中以將該預處理組合物之pH值降低至低於4.0；(b)添加磷酸根離子至(a)中之該預處理浴中；及(c)將(b)中之該預處理浴之pH值升高至4.0與5.5。

本發明亦針對由此處理及塗佈之基材。

【圖式簡單說明】

圖1及2為實例3之觀測結果之圖解表示；

圖3為實例4之觀測結果之圖解表示；

圖4為實例5之觀測結果之圖解表示；且

圖5為實例6之觀測結果之圖解表示。

【實施方式】

出於以下詳細描述之目的，除非相反地明確規定，否則應瞭解本發明可採取各種替代性變更及步驟次序。此外，除在任何操作實例中或另有指示處之外，應將本說明書及申請專利範圍中所使用之表達例如成分之量的所有數字理解為在所有情況下均以術語「約」修飾。因此，除非另外相反地指示，否則在以下說明書及隨附申請專利範圍中所陳述之數值參數均為可視本發明將獲得之所要特性而變化的近似值。絲毫不打算限制均等論對於申請專利範圍之範疇的應用，各數值參數至少應根據所報導之有效數字的數目且藉由應用一般捨入技術解釋。

儘管闡述本發明之廣泛範疇的數值範圍及參數為近似值，但已儘可能精確地報導特定實例中所述之數值。然而，任何數值固有地含有因在其各別測試量測中所得之標準偏差而必然產生的某些誤差。

此外，應瞭解本文中所列舉之任何數值範圍意欲包括其中所包含之所有子範圍。舉例而言，範圍「1至10」意欲包括在所列舉之最小值1與所列舉之最大值10之間(且包括1與10)的所有子範圍，亦即，具有等於或大於1之最小值及等於或小於10之最大值。

在本申請案中，除非另外特定陳述，否則單數包括複數且複數涵蓋單數。此外，在本申請案中，儘管在某些情況下可明確使用「及/或」，但除非另外特定陳述，否則使用「或」意謂「及/或」。

在本申請案中，術語「離位」意謂待由預處理組合物塗佈之物品不存在於預處理浴中，但不意謂預處理浴必須自加工線移除。

在本申請案中，術語「鐵總量」或「總Fe」意謂預處理浴中鐵

之總量，包括(但不限於)亞鐵(Fe^{+2})及三價鐵(Fe^{+3})。

在本申請案中，除非另外相反地特定指示，否則當陳述預處理組合物「實質上不含」特定組分時，其意謂所論述之物質(即使有的話)以偶然雜質形式存在於組合物中。換言之，不故意將物質添加至組合物中，但其可以較少或無關緊要的水準而存在，因為其係作為預期組合物組分之一部分的雜質而被帶出。此外，當陳述預處理組合物「完全不含」特定組分時，其意謂所論述之物質根本不存在於組合物中。

如先前所提及，本發明之某些實施例針對處理鐵金屬基材之方法。適用於本發明中之鐵金屬基材包括通常用於汽車主體、汽車零件及其他物品(諸如小金屬零件，包括扣件，亦即螺母、螺栓、螺釘、銷、釘子、夾子、按鈕及其類似物)之總成中的鐵金屬基材。適合鐵金屬基材之特定實例包括(但不限於)冷軋鋼、熱軋鋼、塗佈有鋅金屬之鋼、鋅化合物或鋅合金，諸如電鍍鋅鋼、熱浸鍍鋅鋼、鍍鋅鋼及塗佈有鋅合金之鋼。此外，由本發明方法處理之鐵金屬基材可為基材之於其表面之其餘部分上另外經處理及/或塗佈的切割邊緣。根據本發明方法塗佈之金屬鐵基材可呈例如金屬片或製造零件之形式。

可首先清潔待根據本發明方法處理之鐵金屬基材以移除油脂、污跡或其他異物。此通常藉由使用溫和或強鹼清潔劑來進行，該等清潔劑諸如市售及習用於金屬預處理製程中。適用於本發明中之鹼清潔劑之實例包括Chemkleen™ 163、177、611L及490MX，其每一者均可購自PPG Industries, Inc.。該等清潔劑通常在水沖洗之後及/或之前。

如先前所指示，本發明之某些實施例針對處理金屬基材之方法，其包含使金屬基材與包含IIIB及/或IVB族金屬之預處理組合物接觸。如本文中所用，術語「預處理組合物」係指在與基材接觸後與基材表面反應且化學改變基材表面且與其結合以形成保護層之組合物。

預處理組合物通常包含載劑，通常為水性介質，以便組合物可呈IIIB及/或IVB族金屬化合物於載劑中之溶液或分散液形式。在此等實施例中，可藉由多種已知技術中任一者使溶液或分散液與基材接觸，該等技術諸如浸液或浸漬、噴塗、間歇噴塗、浸液隨後噴塗、噴塗隨後浸液、刷洗或滾筒塗佈。在某些實施例中，溶液或分散液當塗覆於金屬基材時在50至150°F (10至65°C)範圍內之溫度下。接觸時間通常為2秒至五分鐘，諸如30秒至2分鐘。

如本文中所示，術語「IIIB及/或IVB族金屬」係指如例如Handbook of Chemistry and Physics, 第63版 (1983)中所示的CAS元素週期表之IIIB族或IVB族中之元素。在適當時，可使用金屬自身。在某些實施例中，使用IIIB及/或IVB族金屬化合物。如本文中所示，術語「IIIB及/或IVB族金屬化合物」係指包括CAS元素週期表之IIIB族或IVB族中之至少一個元素的化合物。

在某些實施例中，預處理組合物中所用之IIIB及/或IVB族金屬化合物可為鋇、鈦、鉛之化合物或其混合物。適合鋇化合物包括(但不限於)六氟鋇酸、其鹼金屬及銨鹽、碳酸鋇銨、鹼式碳酸鋇、硝酸氧鋇、鋇羧酸鹽及鋇羥基羧酸鹽，諸如氫氟鋇酸、乙酸鋇、草酸鋇、羥乙酸鋇銨、乳酸鋇銨、檸檬酸鋇銨及其混合物。適合鈦化合物包括(但不限於)氟鈦酸及其鹽。適合鉛化合物包括(但不限於)硝酸鉛。

在某些實施例中，IIIB及/或IVB族金屬化合物以至少10 ppm金屬、諸如至少20 ppm金屬、至少30 ppm金屬或在一些情況下至少50 ppm金屬(以元素金屬形式量測)之量存在於預處理組合物浴中。在某些實施例中，IIIB及/或IVB族金屬化合物以不超過500 ppm金屬、諸如不超過150 ppm金屬或在一些情況下不超過80 ppm金屬(以元素金屬形式量測)之量存在於預處理組合物浴中。預處理組合物中IIIB及/或IVB族金屬之量可在所列舉值之任何組合之間的範圍內(包括所列舉值

在內)。

如先前所指示，本發明方法之某些實施例中所用之預處理組合物包含磷酸根離子。在某些實施例中，磷酸根離子之來源為磷酸，諸如75%磷酸，但本發明涵蓋磷酸根離子之其他來源，諸如磷酸一鈉或磷酸二鈉。在某些其他實施例中，本發明方法之預處理組合物實質上不含磷酸根離子。

如先前所指示，在本發明方法之某些實施例中，磷酸根離子以足以基本上阻止不溶性鐵銹於浴中形成之量維持於預處理組合物浴中。如本文中所用，術語「維持」意謂將磷酸根離子之量調控及視需要調節以基本上阻止不溶性鐵銹形成。如本文中所用，片語「基本上阻止不溶性鐵銹形成」意謂防止不溶性鐵銹(亦即包括(但不限於)水合氧化鐵(III) ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)及/或氧化-氫氧化鐵(III) ($\text{FeO}(\text{OH})$))於浴中形成，所防止之程度為指示該等化合物於浴中形成之橙色或紅棕色外觀不為肉眼所可見。實際上，在本發明之某些實施例中，將磷酸根離子以足以與自所處理之鐵金屬基材表面蝕刻之可溶性鐵錯合以於浴中形成磷酸鐵(III) (FePO_4)的量維持於浴中，其產生具有帶白色外觀而非與鐵銹存在相關之橙色或紅棕色外觀的浴且其導致不溶性污泥形成，該不溶性污泥可使用習知過濾設備自浴移除。因此，本發明之某些實施例限制浴中可用以變成可沈積於基材上且進入後續加工設備(諸如下游噴嘴、泵、沖洗浴及用於沈積有機塗層之電塗佈浴)之不溶性鐵銹的三價鐵(Fe^{+3})(來自鐵金屬基材)之量。如先前所指示，該交叉污染可能會有有害地影響該等隨後沈積之塗層之效能。

在本發明方法之某些實施例中，亦將磷酸根離子以不足以阻止覆蓋(總膜重量)為至少 10 mg/m^2 、諸如至少 100 mg/m^2 或在一些情況下 100 至 500 mg/m^2 之IIIB或IVB族金屬膜沈積於鐵金屬基材上之量維持於預處理組合物浴中。已發現，尤其在本發明中所用之浴pH值下，

在與自鐵金屬基材蝕刻之可溶性鐵錯合以形成磷酸鐵(如所要)及與浴中存在之IIIB或IVB族金屬錯合(其不為所要的，因為其將會阻止充足IIIB或IVB族金屬膜沈積於鐵金屬基材上)的磷酸根離子之間存在微妙平衡。

已發現，組合物中相對於每1重量份三價鐵(Fe^{+3})離子1至1.8、諸如1.2至1.6重量份磷酸根離子之存在如上文所述足以基本上阻止不溶性鐵銹形成，而不足以阻止覆蓋為至少 100 mg/m^2 、諸如至少 10 mg/m^2 之IIIB或IVB族金屬膜沈積於鐵金屬基材上。因此，在本發明方法之某些實施例中，磷酸根離子以導致磷酸根離子與三價鐵離子之重量比為1至1.8:1、在一些情況下1.2至1.6:1之水準維持於浴中。若磷酸根離子與三價鐵離子之重量比小於1:1，則可能於浴中存在過少磷酸根以致不能如上文所述基本上阻止不溶性鐵銹於浴中形成。若磷酸根離子與三價鐵離子之重量比大於1.8:1，則磷酸根離子之量可能足以阻止充足IIIB或IVB族金屬膜沈積於鐵金屬基材上。預處理組合物中磷酸根離子與三價鐵離子之比率可在所列舉值之任何組合之間的範圍內(包括所列舉值在內)。

另外，在本發明方法之某些實施例中，磷酸根離子以導致浴中IIIB及/或IVB族金屬與磷酸根離子之重量比為至少50:1、在一些情況下至少25:1、在一些情況下至少12.5:1、在一些情況下至少3:1且在一些情況下至少2:1之水準維持於浴中。若IIIB及/或IVB族金屬與磷酸根離子之重量比小於2:1，則可能於浴中存在過多磷酸根，從而負面地影響使充足IIIB或IVB族金屬膜沈積於鐵金屬基材上的能力。

如顯而易見，因為本發明之預處理組合物包含在一些情況下20至500 ppm、諸如30至150 ppm IIIB及/或IVB族金屬或在一些情況下30至80 ppm IIIB及/或IVB族金屬，所以在本發明方法之某些實施例中，相對極少磷酸根離子通常存在於浴中，此係因為在某些實施例中，磷

酸根離子以導致浴中IIIB及/或IVB族金屬與磷酸根離子之重量比為至少2:1、在一些情況下至少3:1之水準維持於浴中。因此，在某些實施例中，該種浴包含不超過30 ppm、諸如10至30 ppm磷酸根離子。然而，已顯示少量磷酸根離子之存在藉由在某些實施例中阻止不溶性鐵銹於預處理浴中形成持續多至數月或數年、諸如藉由自預處理浴移除鐵而對適用浴之壽命具有戲劇性作用。

如上文所論述，當經由基於IIIB或IVB族金屬化合物之預處理組合物加工鐵金屬基材時，預處理組合物浴中三價鐵(Fe^{+3})之濃度由於處理更多基於鐵之金屬而隨時間增加。結果為該種浴聚結不溶性鐵銹，其可沈積於正受處理之基材上且進入後續加工步驟。為避免此，該種浴必須通常定期進行置換，在一些情況下每週一次。然而，已令人驚訝地發現，前述少量磷酸根之存在可阻止不溶性鐵銹形成而不阻止充足IIIB及/或IVB族金屬膜形成，以使得浴在不經置換的情況下可持續數月、可無限期地操作。該種少量磷酸根可延長浴之壽命，該種有效程度令人驚訝且未有預期。此外，磷酸根離子以該少量之存在導致最少量之污泥形成，此藉由預防不溶性鐵銹遠遠抵消，以使得廢物處理問題不為重大問題。

在某些實施例中，預處理組合物亦包含正電性金屬。如本文中所示，術語「正電性金屬」係指比金屬基材正電性更大之金屬。此意謂，出於本發明之目的，術語「正電性金屬」涵蓋比正受處理之金屬基材之金屬更難以氧化的金屬。如熟習此項技術者將瞭解，金屬氧化之趨勢稱為氧化電勢，以伏特表示，且相對於任意指定為氧化電勢零之標準氫電極進行量測。若干元素之氧化電勢闡述於下表中。若在下表中元素之電壓值 E^* 大於其所比較之元素，則其比另一元素更難以氧化。

元素	半電池反應	電壓, E*
鉀	$K^+ + e \rightarrow K$	-2.93
鈣	$Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca$	-2.87
鈉	$Na^+ + e \rightarrow Na$	-2.71
鎂	$Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$	-2.37
鋁	$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$	-1.66
鋅	$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	-0.76
鐵	$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$	-0.44
鎳	$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$	-0.25
錫	$Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn$	-0.14
鉛	$Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$	-0.13
氫	$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$	-0.00
銅	$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	0.34
汞	$Hg_2^{2+} + 2e \rightarrow 2Hg$	0.79
銀	$Ag^+ + e \rightarrow Ag$	0.80
金	$Au^{3+} + 3e \rightarrow Au$	1.50

因此，如將顯而易見，當金屬基材包含鐵金屬時，如本發明中之情況下，適用於包括於預處理組合物中之正電性金屬包括例如鎳、錫、銅、銀及金以及其混合物。

在某些實施例中，預處理組合物中正電性金屬之來源為水溶性金屬鹽。在本發明之某些實施例中，水溶性金屬鹽為水溶性銅化合物。適用於本發明中之水溶性銅化合物之特定實例包括(但不限於)氰化銅、氰化鉀銅、硫酸銅、硝酸銅、焦磷酸銅、硫氰酸銅、乙二胺四乙酸銅二鈉四水合物、溴化銅、氧化銅、氫氧化銅、氯化銅、氟化銅、葡糖酸銅、枸橼酸銅、月桂醯肌胺酸銅、甲酸銅、乙酸銅、丙酸銅、丁酸銅、乳酸銅、草酸銅、植酸銅、酒石酸銅、蘋果酸銅、丁二酸銅、丙二酸銅、順丁烯二酸銅、苯甲酸銅、水楊酸銅、天冬胺酸銅、麩胺酸銅、反丁烯二酸銅、甘油磷酸銅、葉綠素銅鈉、氟矽酸銅、氟硼酸銅及碘酸銅，以及同系列甲酸至癸酸中之羧酸之銅鹽、草酸至辛二酸系列中之多價酸之銅鹽及羥基羧酸(包括乙醇酸、乳酸、酒石酸、蘋果酸及檸檬酸)之銅鹽。

當自該種水溶性銅化合物供應之銅離子沈澱為硫酸銅、氧化銅

等形式之雜質時，較佳可添加抑制溶液中銅離子沈澱、因此使其穩定化為銅錯合物的錯合劑。

在某些實施例中，添加銅錯合物鹽(諸如 $K_3Cu(CN)_4$ 或Cu-EDTA)形式之銅化合物，其可自身穩定存在於組合物中，但亦可能藉由將錯合劑與自身難以可溶之化合物組合而形成可穩定存在於組合物中之銅錯合物。其實例包括由CuCN與KCN之組合或CuSCN與KSCN或KCN之組合所形成之氰化銅錯合物，及由CuSO₄與EDTA·2Na之組合所形成之Cu-EDTA錯合物。

關於錯合劑，可使用可與銅離子形成錯合物之化合物；其實例包括聚磷酸鹽，諸如三聚磷酸鈉及六偏磷酸；胺基羧酸，諸如乙二胺四乙酸、羥乙基乙二胺三乙酸及氨基三乙酸；羧基羧酸，諸如酒石酸、檸檬酸、葡萄糖酸及其鹽；胺醇，諸如三乙醇胺；硫化物，諸如硫代乙醇酸及硫脲；及膦酸，諸如氨基三亞甲基膦酸、乙二胺四(亞甲基膦酸)及羥基亞乙基二膦酸。

在某些實施例中，正電性金屬(諸如銅)以至少1 ppm、諸如至少5 ppm或在一些情況下至少10 ppm金屬總量(以元素金屬形式量測)之量包括於預處理組合物中。在某些實施例中，正電性金屬以不超過500 ppm、諸如不超過100 ppm或在一些情況下不超過50 ppm金屬總量(以元素金屬形式量測)之量包括於該等預處理組合物中。預處理組合物中正電性金屬之量可在所列舉值之任何組合之間的範圍內(包括所列舉值在內)。

如所指示，本發明方法中所用之預處理組合物之操作pH值在4.0至5.5、在一些情況下4.0至5.0、4.5至5.5或在其他情況下4.5至5.0之範圍內。預處理組合物之pH值可視需要使用例如任何酸或鹼來調節。

除了先前所述之組分之外，本發明方法中所用之預處理組合物可包含多種額外視情況選用之組分中之任一者。舉例而言，在某些實

施例中，本發明方法中所用之預處理組合物包含如美國專利第6,805,756號第3欄第9行至第4欄第32行(其引用部分以引用的方式併入本文中)中所述之聚羥基官能環化合物。然而，在其他實施例中，本發明方法中所用之預處理組合物實質上不含或在一些情況下完全不含任何該聚羥基官能環化合物。

在某些實施例中，本發明方法中所用之預處理組合物包含氧化劑-促進劑，諸如美國專利第6,805,756號第4欄第52行至第5欄第13行(其引用部分以引用的方式併入本文中)及美國專利第6,193,815號第4欄第62行至第5欄第39行(其引用部分以引用的方式併入本文中)中所述者。相比之下，在其他實施例中，預處理組合物實質上不含或在一些情況下完全不含任何該種氧化劑-促進劑。

在某些實施例中，預處理組合物包含有機成膜樹脂，諸如烷醇胺與含有至少兩個環氧基之環氧官能物質之反應產物，諸如美國專利第5,653,823號中揭示者；含有在樹脂製備中藉由使用二羥甲基丙酸、鄰苯二甲醯亞胺或巰基甘油作為另一反應物而併入之 β 羥基酯、醯亞胺或硫醚官能基的樹脂；0.6至5.0:0.05至5.5:1莫耳比之雙酚A之二縮水甘油醚(可以EPON 880購自Shell Chemical Company)、二羥甲基丙酸及二乙醇胺的反應產物；如美國專利第3,912,548號及第5,328,525號中揭示之水溶性及水可分散聚丙烯酸；如美國專利第5,662,746號中所述之酚甲醛樹脂；水溶性聚醯胺，諸如WO 95/33869中揭示者；如加拿大專利申請案2,087,352中所述之順丁烯二酸或丙烯酸與烯丙醚之共聚物；及如美國專利第5,449,415號中所論述之包括環氧樹脂、胺基塑膠、酚-甲醛樹脂、丹寧(tannin)及聚乙烯苯酚之水溶性及可分散樹脂。相比之下，在其他實施例中，預處理組合物實質上不含或在一些情況下完全不含任何有機成膜樹脂，諸如上文所述者中之一或多者。

在某些實施例中，本發明方法中所用之預處理組合物包含氟離

子，諸如美國專利第6,805,756號第6欄第7-23行(其引用部分以引用的方式併入本文中)中所述。在某些實施例中，氟離子經由IIIB及/或IVB族金屬化合物引入組合物中。在某些實施例中，預處理組合物實質上不含或在一些情況下完全不含自除經由IIIB及/或IVB族金屬化合物以外之來源引入預處理組合物之任何氟離子。

在某些實施例中，本發明方法中所用之預處理組合物包含多醣，諸如美國專利第6,805,756號第6欄第53-64行(其引用部分以引用的方式併入本文中)及國際申請案WO 2005/001158第3頁第17-23行中所述。相比之下，在其他實施例中，預處理組合物實質上不含或在一些情況下完全不含任何該多醣。

在某些實施例中，本發明方法中所用之預處理組合物包含磷酸酯、脂肪酸及/或硝酸之水溶性聚乙二醇酯，諸如美國專利第5,139,586號第6欄第31-63行(其引用部分以引用的方式併入本文中)中所述。相比之下，在其他實施例中，預處理組合物實質上不含或在一些情況下完全不含磷酸酯、脂肪酸及/或硝酸之水溶性聚乙二醇酯。

在某些實施例中，本發明方法中所用之預處理組合物包含釩及/或鈾離子，諸如美國專利第4,992,115號第2欄第47行至第3欄第29行(其引用部分以引用的方式併入本文中)及美國專利申請公開案第2007/0068602號中所述。相比之下，在其他實施例中，預處理組合物實質上不含或在一些情況下完全不含釩及/或鈾離子。

在某些實施例中，本發明方法中所用之預處理組合物包含亞磷酸、次磷酸及/或其鹽，諸如美國專利第5,728,233號第4欄第24-37行(其引用部分以引用的方式併入本文中)中所述。相比之下，在其他實施例中，預處理組合物實質上不含或在一些情況下完全不含亞磷酸、次磷酸及/或其鹽。

在某些實施例中，本發明方法中所用之預處理組合物包含IIA族

棉、滑石、矽藻土、蛭石、天然及合成沸石、水泥、矽酸鈣、矽酸鋁、矽酸鋁鈉、聚矽酸鋁、氧化鋁矽膠及玻璃顆粒。除了矽質填料之外，亦可使用其他細粉狀微粒狀實質上水不溶性的填料。該等視情況選用之填料之實例包括碳黑、炭、石墨、氧化鈦、氧化鐵、氧化銅、氧化鋅、氧化銻、氧化鋯、氧化鎂、氧化鋁、二硫化鉬、硫化鋅、硫酸鋇、硫酸鋇、碳酸鈣及碳酸鎂。相比之下，在其他實施例中，預處理組合物實質上不含或在一些情況下完全不含任何該填料。

在某些實施例中，預處理組合物實質上或在一些情況下完全不含鉻酸鹽及/或重金屬磷酸鹽，諸如磷酸鋅。如本文中所示，術語「實質上不含」在關於預處理組合物中鉻酸鹽及/或重金屬磷酸鹽之不存在使用時，意謂此等物質不以使得其給環境帶來負擔之該種程度存在於組合物中。如本文中所示，術語「完全不含」在關於重金屬磷酸鹽及/或鉻酸鹽之不存在使用時，意謂組合物中根本不存在重金屬磷酸鹽及/或鉻酸鹽。

如將瞭解，在某些實施例中，本發明方法中所用之預處理組合物基本上由以下組成或在一些情況下由以下組成：(a) IIIB及/或IVB族金屬化合物，諸如鋯化合物；(b)磷酸根離子來源，諸如磷酸；及(c)水。在某些其他實施例中，本發明方法中所用之預處理組合物基本上由以下組成或在一些情況下由以下組成：(a) IIIB及/或IVB族金屬化合物，諸如鋯化合物；及(c)水。在某些實施例中，該等預處理組合物包括經由IIIB及/或IVB族金屬化合物引入預處理組合物之氟離子。如本文中所示，片語「基本上由.....組成」意謂組合物不包括任何將會實質上影響本發明之基本及新穎特徵的其他組分。出於本發明之目的，此意謂預處理組合物不包括任何將會實質上影響預處理組合物成功地用於本發明方法中之能力的組分。

在某些實施例中，預處理塗佈組合物之殘餘物之膜覆蓋(總膜重

量)為至少10毫克/平方公尺(mg/m^2)、諸如100至500 mg/m^2 或在一些情況下至少50 mg/m^2 。預處理塗層之厚度可變化，但其一般極薄，通常厚度為小於1微米，在一些情況下其為1至500奈米，且在其他情況下，其為10至300奈米、諸如20至100奈米。

在某些實施例中，將離位方法用以自預處理浴移除可溶性鐵，以使得在完成離位方法時預處理浴實質上不含鐵，從而基本上阻止不溶性鐵銹在操作預處理組合物浴時形成。如本文中所示，術語「實質上不含」在關於在操作預處理組合物浴時使用時，意謂鐵總量以少於10 ppm之量存在。如本文中所述，在某些實施例中，當操作浴時，諸如在其中預處理浴中磷酸根之存在可能會不利地影響預處理組合物於基材上之沈積的預處理系統中，預處理組合物浴實質上不含磷酸根離子。在該等實施例中，自預處理浴移除鐵之離位方法可尤其適用於實質上不含磷酸根離子之該等預處理系統作為基本上阻止不溶性鐵銹於預處理浴中形成之方法。另外，如本文中所述，在某些其他實施例中，預處理組合物浴包含磷酸根離子作為基本上阻止不溶性鐵銹於預處理浴中形成之方法。在該等實施例中，自預處理浴移除鐵之離位方法可尤其適用作基本上阻止不溶性鐵銹於預處理浴中形成之額外或補充方法。

如先前所指示，在某些實施例中，預處理浴之操作pH值大於4.0，諸如在4.2與5.5之間，較佳在4.5與5.0之間，且最佳為4.8。在某些實施例中，自預處理浴移除鐵之離位方法之第一步驟包含將預處理浴之pH值降低至少0.2，諸如至少0.5或至少1.0，以使得預處理浴之pH值降低至1.0與3.8之間且較佳2.5與3.3之間。在某些實施例中，預處理浴之pH值藉由添加酸至預處理浴中而降低，該酸包括以下作為非限制性實例：IVB族氟金屬酸(諸如六氟銻酸及六氟鈦酸)、磷酸、硫酸、胺磺酸、硝酸及其混合物。

在自預處理浴移除鐵之離位方法之某些實施例中，降低預處理浴之pH值之第一步驟藉由如上文所論述添加充足量之酸至預處理浴中以降低pH值來實現。

在自預處理浴移除鐵之離位方法之某些實施例中，第二步驟包含添加磷酸根離子至預處理浴中。在某些實施例中，磷酸根離子來源可為以一氫或二氫型形式存在之鹼金屬及正磷酸銨，包括磷酸一鈉、磷酸二鈉及其混合物作為實例。在某些實施例中，使用Zircobond Additive P，一種可購自PPG Industries, Inc., Euclid, Ohio之磷酸一鈉溶液作為磷酸根離子來源。

在自預處理浴移除鐵之離位方法之某些實施例中，第三步驟包含添加氧化劑至預處理浴中。在該等實施例中，氧化劑為過氧化物化合物、空氣、亞硝酸鈉、溴酸鈉及其混合物。在一較佳實施例中，過氧化物化合物為過氧化氫。

在自預處理浴移除鐵之離位方法之某些實施例中，磷酸根離子來源及氧化劑各自以足以產生實質上不含鐵之預處理浴的量添加。

在自預處理浴移除鐵之離位方法之某些實施例中，第四步驟包含將預處理浴之pH值升高至少0.2。在實施例中，pH值升高至高於4.0，諸如4.2至5.2、4.5至5.0及4.8。在某些實施例中，pH值藉由添加充足量之鹼性組合物至預處理浴中而升高，該鹼性組合物包括苛性鈉、苛性鉀及氫氧化鈉作為非限制性實例。在實施例中，鹼性組合物為Chemfil Buffer，一種可獲自PPG Industries, Inc., Euclid, Ohio之商品可以足以獲得所要操作pH值之量使用。

在本發明之離位方法之某些實施例中，將磷酸根離子以足以與自所處理之鐵金屬基材表面蝕刻之可溶性鐵錯合以於浴中形成磷酸鐵(III) (FePO_4)的量添加至預處理浴中，其產生具有帶白色外觀而非與鐵銹存在相關之橙色或紅棕色外觀的浴且其導致不溶性污泥形成，該

不溶性污泥可使用習知過濾設備自浴移除。在本發明之離位方法之某些實施例中，第五步驟包含使用該習知過濾設備過濾預處理浴以自預處理浴移除固體物質，亦即磷酸鐵、鐵氧化物、氫氧化鐵或預處理浴中形成之任何其他不溶性污泥。在某些實施例中，過濾步驟可緊接於將預處理浴之pH值升高至少0.2之後。在某些其他實施例中，過濾步驟可在平衡時期之後，在該平衡時期期間，諸如在將預處理浴之pH值升高之後1至10小時，此不溶性污泥沈降至預處理浴之底部。

因此，本發明之離位方法(自鐵金屬基材)移除浴中之可溶性鐵，該可溶性鐵可用以變為不溶性鐵銹，該不溶性鐵銹可能會沈積於基材上且進入後續加工設備(諸如下游噴嘴、泵、沖洗浴及用於沈積有機塗層之電塗佈浴)。如先前所指示，該交叉污染可能會有害地影響該等隨後沈積之塗層之效能。然而，已令人驚訝地發現，將預處理浴之pH值降低至低於操作pH值及隨後添加前述少量磷酸根及視情況選用之氧化劑可基本上移除浴中之鐵，從而阻止不溶性鐵銹於預處理浴中形成而不在將浴pH值升高至操作水準之後阻止充足IIIB及/或IVB族金屬膜形成，以使得浴在不經置換的情況下可持續數月、可無限期地操作。該等步驟可延長浴之壽命，該種有效程度令人驚訝且未有預期。

在與預處理溶液接觸之後，基材可經水沖洗及乾燥。

在本發明方法之某些實施例中，在基材與預處理組合物接觸之後，則使其與包含成膜樹脂之塗佈組合物接觸。任何適合技術均可用於使基材與該種塗佈組合物接觸，該技術包括例如刷洗、浸液、流塗、噴塗及其類似技術。然而，在某些實施例中，如下文更詳細描述，該接觸包含電塗佈步驟，其中可電沈積組合物藉由電沈積而沈積至金屬基材上。

如本文中所示，術語「成膜樹脂」係指可在移除組合物中存在之任何稀釋劑或載劑後或在環境溫度或高溫下固化後在基材之至少一

水平表面上形成自我支撐的連續膜之樹脂。可使用之習知成膜樹脂包括(但不限於)典型地用於尤其汽車OEM塗佈組合物、汽車再修整塗佈組合物、工業塗佈組合物、建築塗佈組合物、線圈塗佈組合物及航太塗佈組合物中之成膜樹脂。

在某些實施例中，塗佈組合物包含熱固性成膜樹脂。如本文中所示，術語「熱固性」係指在固化或交聯後不可逆「固結」之樹脂，其中聚合組分之聚合物鏈係由共價鍵接合在一起。此性質通常與通常由例如熱或輻射誘發之組合物成分交聯反應相關聯。亦可在環境條件下進行固化或交聯反應。一旦經固化或交聯，則熱固性樹脂在施加熱時亦將不熔融且不可溶於溶劑中。在其他實施例中，塗佈組合物包含熱塑性成膜樹脂。如本文中所示，術語「熱塑性」係指包含並非由共價鍵接合之聚合組分且藉此可在加熱時經受液體流動並可溶於溶劑中之樹脂。

如先前所指示，在某些實施例中，基材藉由電塗佈步驟與包含成膜樹脂之塗佈組合物接觸，其中可電沈積組合物藉由電沈積而沈積至金屬基材上。在電沈積過程中，將所處理之充當電極及導電反電極之金屬基材置放為與離子型可電沈積組合物接觸。在電極與反電極在其與可電沈積組合物接觸時之間有電流通過後，可電沈積組合物之黏著膜將以實質上連續方式沈積於金屬基材上。

電沈積通常在1伏特至數千伏特範圍內、典型地50與500伏特之間的恆定電壓下進行。電流密度通常在1.0安培與15安培/平方英尺(10.8至161.5安培/平方公尺)之間，且傾向於在電沈積過程期間快速減小，表明形成連續自體絕緣膜。

本發明之某些實施例中所用之可電沈積組合物通常包含分散於水性介質中之樹脂質相，其中樹脂質相包含：(a)含活性氫基團之離子型可電沈積樹脂，及(b)具有與(a)之活性氫基團反應性之官能基之

固化劑。

在某些實施例中，本發明之某些實施例中所用之可電沈積組合物含有含活性氫之離子型、通常陽離子型可電沈積樹脂作為主要成膜聚合物。多種可電沈積成膜樹脂為已知的且可用於本發明中，只要聚合物為「水可分散」，亦即適於溶解、分散或乳化於水中。水可分散聚合物性質上為離子型的，亦即聚合物將含有陰離子型官能基以賦予負電荷或如通常為較佳含有陽離子型官能基以賦予正電荷。

適用於陰離子型可電沈積組合物之成膜樹脂的實例為鹼溶性含羧酸聚合物，諸如乾性油或半乾脂肪酸酯與二羧酸或酐之反應產物或加合物；及脂肪酸酯、不飽和酸或酐與任何額外不飽和改質材料(其進一步與多元醇反應)之反應產物。不飽和羧酸之羥基-烷基酯、不飽和羧酸及至少一種其他烯系不飽和單體的至少部分中和之互聚物亦為適合的。另一適合之可電沈積成膜樹脂包含醇酸樹脂-胺基塑膠媒劑，亦即含有醇酸樹脂及胺醛樹脂之媒劑。另一陰離子型可電沈積樹脂組合物包含樹脂質多元醇之混合酯，諸如美國專利第3,749,657號第9欄第1至75行及第10欄第1至13行(其引用部分以引用的方式併入本文中)中所述。亦可使用其他酸官能性聚合物，諸如如熟習此項技術者所已知的磷酸鹽化聚環氧化物或磷酸鹽化丙烯酸系聚合物。

如前述，通常需要含活性氫之離子型可電沈積樹脂(a)為陽離子型且能夠沈積於陰極上。該等陽離子型成膜樹脂之實例包括含胺鹽基團之樹脂，諸如聚環氧化物與一級或二級胺之酸溶性反應產物，諸如美國專利第3,663,389號、第3,984,299號、第3,947,338號及第3,947,339號中所述者。通常，此等含胺鹽基團之樹脂與封閉型異氰酸酯固化劑組合使用。異氰酸酯可完全封閉，如美國專利第3,984,299號中所述，或異氰酸酯可部分封閉且與樹脂主鏈反應，諸如美國專利第3,947,338號中所述。此外，如美國專利第4,134,866號及DE-OS第

2,707,405號中所述之單組分組合物可用作成膜樹脂。除環氧基-胺反應產物之外，成膜樹脂亦可選自陽離子型丙烯酸系樹脂，諸如美國專利第3,455,806號及第3,928,157號中所述者。

除含胺鹽基團之樹脂之外，亦可使用含四級銨鹽基團之樹脂，諸如藉由使有機聚環氧化物與三級胺鹽反應而形成者，如美國專利第3,962,165號、第3,975,346號及第4,001,101號中所述。其他陽離子型樹脂之實例為含三級銻鹽基團之樹脂及含四級磷鹽基團之樹脂，分別諸如美國專利第3,793,278號及第3,984,922號中所述者。此外，可使用經由轉酯化而固化之成膜樹脂，諸如歐洲申請案第12463號中所述。此外，可使用由曼尼希鹼(Mannich base)製備之陽離子型組合物，諸如美國專利第4,134,932中所述。

在某些實施例中，可電沈積組合物中存在之樹脂為含有一級及/或二級胺基團的帶正電荷之樹脂，諸如美國專利第3,663,389號、第3,947,339號及第4,116,900號中所述。在美國專利第3,947,339號中，將多元胺(諸如二伸乙基三胺或三伸乙基四胺)之聚酮亞胺衍生物與聚環氧化物反應。當反應產物經酸中和且分散於水中時，產生游離一級胺基團。此外，當聚環氧化物與過量多元胺(諸如二伸乙基三胺及三伸乙基四胺)反應時，形成等效產物，且過量多元胺自反應混合物真空汽提，如美國專利第3,663,389號及第4,116,900號中所述。

在某些實施例中，含活性氫之離子型可電沈積樹脂以電沈積浴之總重量計以1至60重量%、諸如5至25重量%之量存在於可電沈積組合物中。

如所指示，可電沈積組合物之樹脂質相通常進一步包含適於與離子型可電沈積樹脂之活性氫基團反應的固化劑。舉例而言，封閉型有機聚異氰酸酯及胺基塑膠固化劑均適用於本發明中，但就陰極電沈積而言封閉型異氰酸酯通常較佳。

就陰離子電沈積而言通常為較佳固化劑之胺基塑膠樹脂為胺或醯胺與醛之縮合產物。適合胺或醯胺之實例為三聚氰胺、苯并胍胺、脲及類似化合物。一般而言，所用醛為甲醛，但產物可由其他醛(諸如乙醛及糠醛)製成。縮合產物視所用特定醛而含有羥甲基或類似醇基團。通常，此等羥甲基藉由與醇(諸如含有1至4個碳原子之一元醇，諸如甲醇、乙醇、異丙醇及正丁醇)反應而醚化。胺基塑膠樹脂可以商標CYMEL購自American Cyanamid Co.及以商標RESIMENE購自Monsanto Chemical Co.。

胺基塑膠固化劑通常以5至60重量%、諸如20至40重量%範圍內之量與含活性氫之陰離子型可電沈積樹脂結合使用，該等百分比以可電沈積組合物中樹脂固體之總重量計。

如所指示，封閉型有機聚異氰酸酯通常用作陰極電沈積組合物中之固化劑。聚異氰酸酯可完全封閉，如美國專利第3,984,299號第1欄第1至68行、第2欄及第3欄第1至15行中所述，或部分封閉且與聚合物主鏈反應，如美國專利第3,947,338號第2欄第65至68行、第3欄及第4欄第1至30行中所述，該等專利之引用部分以引用的方式併入本文中。「封閉」意謂異氰酸酯基已與化合物反應，以使得所得封閉型異氰酸酯基在環境溫度下對活性氫穩定但在通常90°C與200°C之間的高溫下與成膜聚合物中之活性氫反應性。

適合聚異氰酸酯包括芳族及脂族聚異氰酸酯，包括環脂族聚異氰酸酯，且代表性實例包括二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯(MDI)、2,4-或2,6-甲苯二異氰酸酯(TDI)(包括其混合物)，二異氰酸對苯二酯、二異氰酸伸丁酯及二異氰酸伸己酯、二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯與聚亞甲基聚苯基異氰酸酯之混合物。可使用較高聚異氰酸酯，諸如三異氰酸酯。實例將包括三苯基甲烷-4,4',4''-三異氰酸酯。亦可使用與多元醇(諸如新戊

二醇及三羥甲基丙烷)及與聚合多元醇(諸如聚己內酯二醇及三醇)之異氰酸酯-預聚物(NCO/OH當量比大於1)。

聚異氰酸酯固化劑典型地以5至60重量%、諸如20至50重量%範圍內之量與含活性氫之陽離子型可電沈積樹脂結合使用，該等百分比以可電沈積組合物中樹脂固體之總重量計。

在某些實施例中，包含成膜樹脂之塗佈組合物亦包含鉍。在某些實施例中，鉍以10至10,000 ppm、諸如不超過5,000 ppm且在一些情況下不超過1,000 ppm鉍總量(以元素鉍形式量測)之量存在於該等組合物中。

可溶及不溶性鉍化合物均可充當鉍來源。適用於無鉛可電沈積塗佈組合物中之鉍來源之實例為可溶有機及無機鉍鹽，諸如乙酸鉍、氯化鉍、甲酸鉍、碳酸鉍、胺磺酸鉍、乳酸鉍及硝酸鉍。當鉍以水溶液形式添加至電塗佈浴中時，硝酸鉍(一種可容易獲得之鉍化合物)為較佳之鉍來源。其他適用於可電沈積組合物中之鉍化合物為有機及無機鉍化合物，諸如氧化鉍、溴化鉍、氫氧化鉍、鉬酸鉍、硫酸鉍、矽酸鉍及草酸鉍。亦可使用有機鉍錯合物及鉍金屬。當鉍併入電塗佈浴中作為顏料漿中之組分時，氧化鉍通常為較佳之鉍來源。

本文中所述之可電沈積組合物呈水性分散液形式。咸信術語「分散液」為兩相透明、半透明或不透明樹脂質系統，其中樹脂於分散相中且水於連續相中。樹脂質相之平均粒度一般小於1.0且通常小於0.5微米、通常小於0.15微米。

水性介質中樹脂質相之濃度以水性分散液之總重量計通常為至少1重量%，諸如2至60重量%。當該等組合物呈樹脂濃縮物之形式時，其通常具有以水性分散液之重量計20至60重量%之樹脂固體含量。

本文中所述之可電沈積組合物通常供應為兩種組分：(1)澄清樹

脂進料，其通常包括含活性氫之離子型可電沈積樹脂(亦即主要成膜聚合物)、固化劑及任何額外水可分散無色組分；及(2)顏料漿，其通常包括一或多種著色劑(下文描述)、可與主要成膜聚合物相同或不同之水可分散研磨樹脂及視情況選用之添加劑(諸如濕潤或分散助劑)。

在某些實施例中，二組分可電沈積組合物以電沈積浴之形式體現，如熟習此項技術者所熟知，其中組分(1)及(2)分散於包含水及通常聚結溶劑之水性介質中。如先前所指示，本發明方法之優勢在於，即使在不存在過濾設備之情況下亦可防止該等浴被鐵銹污染。

如前述，除水之外，水性介質可含有聚結溶劑。適用之聚結溶劑通常為烴、醇、酯、醚及酮。較佳之聚結溶劑通常為醇、多元醇及酮。特定聚結溶劑包括異丙醇、丁醇、2-乙基己醇、異佛爾酮、2-甲氧基戊酮、乙二醇及丙二醇及乙二醇之單乙基、單丁基及單己基醚。聚結溶劑之量以水性介質之總重量計通常在0.01與25%之間，諸如為0.05至5重量%。

另外，著色劑及必要時各種添加劑(諸如界面活性劑、濕潤劑或催化劑)可包括於包含成膜樹脂之塗佈組合物中。如本文中所用，術語「著色劑」意謂賦予組合物以色彩及/或其他不透明性及/或其他視覺效果的任何物質。著色劑可以諸如離散顆粒、分散液、溶液及/或薄片之任何適合形式添加至組合物中。可使用單一著色劑或兩種或兩種以上著色劑之混合物。

著色劑之實例包括顏料、染料及染色劑(tint)，諸如油漆工業中所使用及/或乾彩製造商協會(Dry Color Manufacturers Association，DCMA)所列舉之著色劑，以及特殊效果組合物。著色劑可包括例如在使用條件下不可溶但可濕潤的細粉狀固體粉末。著色劑可為有機物或無機物且可為聚結體或非聚結體。著色劑可藉由使用研磨媒劑(諸如丙烯酸系研磨媒劑)併入，其使用將為熟習此項技術者所熟知。

顏料及/或顏料組合物之實例包括(但不限於)吡啶二噁嗪粗顏料；偶氮、單偶氮、雙偶氮、萘酚AS、鹽型(色澱)、苯并咪唑酮、縮合物(condensation)、金屬錯合物、異吲哚啉酮、異吲哚啉及多環酞菁、喹吡啶酮、芘、吡瑞酮、二酮基吡咯并吡咯、硫靛藍、蔥醌、靛蔥醌、蔥啉、黃烷土酮、皮蔥酮、蔥嵌蔥醌、二噁嗪、三芳基鏷、喹啉酮顏料；二酮基吡咯并吡咯紅(「DPPBO紅」)、二氧化鈦、碳黑及其混合物。術語「顏料」與「有色填料」可互換使用。

例示性染料包括(但不限於)為溶劑及/或水基之染料，諸如酞菁綠(phthalocyanine green)或酞菁藍、氧化鐵、鈳酸鈹、蔥醌、芘、鋁及喹吡啶酮。

例示性染色劑包括(但不限於)分散於水基或水可混溶載劑中之顏料，諸如可購自Degussa, Inc.之AQUA-CHEM 896、可購自Eastman Chemical, Inc.分部Accurate Dispersions之CHARISMA COLORANTS及MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS。

如上文所述，著色劑可呈包括(但不限於)奈米粒子分散體之分散體形式。奈米粒子分散體可包括一或多種產生所要可見色彩及/或不透明性及/或視覺效果之高度分散之奈米粒子著色劑及/或著色劑粒子。奈米粒子分散體可包括諸如粒度小於150 nm(諸如小於70 nm或小於30 nm)之顏料或染料的著色劑。奈米粒子可藉由以具有小於0.5 mm之粒度的研磨介質研磨儲備有機或無機顏料而生成。奈米粒子分散體之實例及其製造方法見於美國專利第6,875,800 B2號中，該專利以引用的方式併入本文中。亦可藉由結晶、沈澱、氣相縮合及化學磨蝕(亦即，部分溶解)來產生奈米粒子分散體。為最小化塗層內奈米粒子之再聚結作用，可使用經樹脂塗佈之奈米粒子分散體。如本文中所示，「經樹脂塗佈之奈米粒子分散體」係指其中為分散之離散「複合微粒」的連續相，該等「複合微粒」包含奈米粒子及奈米粒子上之樹

脂塗層。例示性經樹脂塗佈之奈米粒子分散體及其製造方法見於2004年6月24日申請之美國專利申請公開案2005-0287348 A1、2003年6月24日申請之美國臨時申請案第60/482,167號及2006年1月20日申請之美國專利申請案第11/337,062號中，該等申請亦以引用的方式併入本文中。

可使用之例示性特殊效果組合物包括產生一或多種外觀效果之顏料及/或組合物，該等外觀效果諸如反光性、珠光、金屬光澤、磷光、螢光、光變色性、光敏感性、熱變色性、角變色性(gonochromism)及/或顏色變化。其他特殊效果組合物可提供其他可察覺之性質，諸如不透明性或紋理。在某些實施例中，特殊效果組合物可產生色移，使得當在不同角度檢視塗層時塗層之色彩改變。例示性色彩效果組合物見於美國專利第6,894,086號中，該專利以引用的方式併入本文中。其他色彩效果組合物可包括透明塗佈雲母及/或合成雲母、塗佈二氧化矽、塗佈氧化鋁、透明液晶顏料、液晶塗料及/或因材料內部之折射率差異而並非由於材料表面與空氣之間的折射率差異引起干涉的任何組合物。

在某些實施例中，可使用當曝露於一或多種光源時可逆地改變其顏色之感光性組合物及/或光致變色組合物。可藉由曝露於指定波長之輻射中而激活光致變色及/或感光性組合物。當組合物受激時，分子結構改變且經改變之結構展現出不同於該組合物之初始色彩的新穎色彩。當移除輻射曝露時，光致變色及/或感光性組合物可恢復靜止狀態，其中該組合物恢復初始色彩。在某些實施例中，光致變色及/或感光性組合物在非激發態可為無色且於激發態展現色彩。完全色彩變化可於數毫秒至數分鐘(諸如20秒至60秒)內出現。例示性光致變色及/或感光性組合物包括光致變色染料。

在某些實施例中，感光性組合物及/或光致變色組合物可與聚合

物及/或可聚合組分之聚合材料相關聯及/或諸如藉由共價鍵結至少部分地鍵結至聚合物及/或可聚合組分之聚合材料。與其中感光性組合物可遷移出塗層並結晶至基材中之一些塗層相比，根據本發明之某些實施例之與聚合物及/或可聚合組分相關聯及/或至少部分地鍵結至聚合物及/或可聚合組分之感光性組合物及/或光致變色組合物遷移出塗層最少。例示性感光性組合物及/或光致變色組合物及其製造方法見於2004年7月16日申請且以引用的方式併入本文中的美國申請案第10/892,919號中。

一般而言，著色劑可以足以賦予所要視覺及/或色彩效果之任何量存在於塗佈組合物中。著色劑可佔1至65重量%，諸如3至40重量%或5至35重量%，重量%以組合物之總重量計。

在沈積之後，塗層通常經加熱以使所沈積之組合物固化。加熱或固化操作通常在120至250°C、諸如120至190°C範圍內之溫度下進行持續一段10至60分鐘範圍內之時間。在某些實施例中，所得膜之厚度為10至50微米。

如藉由以上描述所瞭解，本發明之某些實施例亦針對用於即使在塗佈鐵金屬基材之過程中不存在過濾設備之情況下阻止塗佈設備之鐵銹污染的方法。在某些實施例中，該等方法包含利用pH值為4至5.5且包含以下或在一些情況下基本上由以下組成之預處理組合物：(a) IIIB及/或IVB族金屬化合物；(b)磷酸根離子；及(c)水。在本發明方法之該等實施例中，磷酸根離子按以下量維持於預處理組合物浴中：(i) 足以基本上阻止不溶性鐵銹於浴中形成；且(ii)不足以阻止覆蓋為至少10 mg/ft²之IIIB及/或IVB族金屬膜沈積於鐵金屬基材上。在某些其他實施例中，該等方法包含自包含IIIB族及/或IVB族金屬之預處理浴移除鐵之離位方法，該預處理浴在某些實施例中在操作期間實質上不含磷酸根離子，且在某些其他實施例中包含磷酸根離子。離位方法包

含以下步驟：(a)將預處理浴之pH值降低至少0.2；(b)添加磷酸根離子至(a)中之預處理浴中；(c)添加氧化劑至(b)中之預處理浴中；及(d)將(c)中之預處理浴之pH值升高至少0.2。在該等自預處理浴移除鐵之離位方法中，不溶性鐵銹可基本上自預處理浴移除。在某些實施例中，離位方法進一步包含以下步驟：使用過濾設備過濾預處理浴。

如亦將瞭解，本發明亦針對塗佈鐵金屬基材之方法。在某些實施例中，此等方法包含：(a)使鐵金屬基材與pH值為4至5.5且包含以下或在一些情況下基本上由以下組成之水性預處理組合物接觸：(i) IIIB及/或IVB族金屬化合物；(ii)磷酸根離子；及(ii)水，其中磷酸根離子以足以基本上阻止不溶性鐵銹於浴中形成之量維持於浴預處理組合物中；及隨後(b)使基材與包含成膜樹脂之塗佈組合物接觸，以形成展現抗腐蝕性性質的經塗佈之金屬基材。在某些其他實施例中，該等方法包含：(a)當預處理浴離位時自預處理浴移除鐵；及隨後(b)使鐵金屬基材與pH值為4至5.5且包含以下或在一些情況下基本上由以下組成之水性預處理組合物接觸：(i) IIIB族及/或IVB族金屬；及(ii)水；其中在某些實施例中，預處理組合物實質上不含磷酸根離子；及隨後(c)使基材與包含成膜樹脂之塗佈組合物接觸，以形成展現抗腐蝕性性質的經塗佈之金屬基材。在該等方法中，當預處理浴離位時自預處理浴移除鐵之步驟包含以下或在一些情況下基本上由以下組成：(a)將預處理浴之pH值降低至少0.2；(b)添加磷酸根離子至(a)中之預處理浴中；(c)添加氧化劑至(b)中之預處理浴中；及(d)將(c)中之預處理浴之pH值升高至少0.2。如本文中所示，術語「抗腐蝕性性質」係指利用ASTM B117中所述之測試(鹽噴霧測試)對金屬基材之腐蝕防護之量測。在此測試中，根據ASTM D1654-92用刀劃割經塗佈之基材以暴露裸金屬基材。將經劃割之基材置放於測試室中，其中將水性鹽溶液連續成霧至基材上。將腔室維持在恆溫下。將經塗佈之基材暴露於鹽

噴霧環境持續一段規定時間，諸如250、500或1000小時。在暴露之後，將經塗佈之基材自測試室移出且評估沿著劃割之腐蝕。腐蝕藉由「劃割蠕動」量測，其定義為腐蝕已前進橫穿劃割之總距離(以毫米為單位)。當陳述基材「展現抗腐蝕性性質」時，意謂在基材根據製造商之指示塗佈有可以PCT79111購自PPG Industries, Inc.之聚酯粉末油漆的情況下，由鐵金屬基材展現之劃割蠕動在根據ASTM B117於鹽噴霧環境中測試500小時之後不超過3毫米。

以下實例係說明本發明，不應認為本發明侷限於該等實例之細節。除非另外指示，否則實例以及本說明書通篇中所有份數及百分比均以重量計。

實例

實例1

在一個實驗中，將五個清潔鋼板置於pH值為約1.8-2.4、含有氟鋇酸及磷酸(90 ppm Zr及10 ppm PO_4^{3-})之水溶液中。在將亞鐵濃度構築至約30 ppm之後，將板自澄清溶液移出，且分成一加侖(3.78公升)部分。

將第一加侖進一步重分為700 ml部分，向其(75重量%)添加磷酸以產生一系列磷酸根離子為10、25、50、75及100 ppm之浴。重複相同系列之磷酸根水準，鋇為125、150及200 ppm。

將所有樣品浴之pH值調節至5.0。使含有30 ppm亞鐵及各種量之鋇及磷酸根離子之浴靜置於靜態下兩天。在兩天之後，記錄下個別浴之外觀。概述於下表1.0中之結果顯示，在此實例中，含有30 ppm鐵總量之鋇浴在25與50 ppm之間的磷酸根離子存在下將自棕色轉變為白色外觀。棕色外觀指示形成氧化鐵或氧氫氧化鐵。

結果之矩陣顯示，所有10 ppm PO_4^{3-} 浴均顯現鐵銹色水及主要棕色沈澱物達至相同程度；亦即，與Zr水準無關。次最淡色浴均為25

ppm PO_4^{-3} 浴，其亦具有較淡色沈澱物。所有 50 ppm PO_4^{-3} 浴均接近無色，具有勉強為顯著灰白色之結晶狀沈澱物。75及100 ppm PO_4^{-3} 浴均為無色，具有白色結晶沈澱物。此白色沈澱物為磷酸鐵，可能具有無關緊要量之鋅化合物。

此實例顯示，至少1:1、諸如至少1.2:1、諸如1至1.8:1之磷酸根與三價鐵重量比當浴用以處理鐵金屬基材時足以基本上阻止不溶性鐵銹於包含IIIB及/或IVB族金屬之預處理浴中形成。

表1.0

鋅，ppm	磷酸根，ppm	沈澱物外觀	鐵總量，ppm	pH值
90	10	棕色	30	5.0
90	25	棕色	30	5.0
90	50	白色	30	5.0
90	75	白色	30	5.0
90	100	白色	30	5.0
125	10	棕色	30	5.0
125	25	棕色	30	5.0
125	50	白色	30	5.0
125	75	白色	30	5.0
125	100	白色	30	5.0
150	10	棕色	30	5.0
150	25	棕色	30	5.0
150	50	白色	30	5.0
150	75	白色	30	5.0
150	100	白色	30	5.0
200	10	棕色	30	5.0
200	25	棕色	30	5.0
200	50	白色	30	5.0
200	75	白色	30	5.0
200	100	白色	30	5.0

實例2

將鋼板使用習知的鹼基清潔劑清潔，以自來水沖洗兩次，以含有10-150 ppm範圍內之鋅及10-100 ppm範圍內之磷酸根之浴處理，及隨後以自來水沖洗。將經處理之鋼板用P590陽離子型環氧化物電沈積塗層或PCT79111異氰尿酸三縮水甘油酯-聚酯粉末塗層油漆，其兩者

均可購自 PPG Industries Inc.。藉由將經鋅處理及油漆之板根據 ASTM B117 暴露於中性鹽噴霧持續表 2.0 中指示之時間，來測定腐蝕效能。在此測試中，1000 小時中性鹽噴霧暴露下之陽離子型環氧化物電沈積塗層的可接受之效能為 4.0-5.0 mm 之 ½ 寬度劃割損失。500 小時中性鹽噴霧暴露下之 TGIC-聚酯粉末油漆的可接受之效能為 2.0-3.0 mm 之 ½ 寬度劃割損失。以下結果顯示，當添加磷酸根離子至鋅處理浴中時，可獲得可接受之腐蝕效能。如實例 1.0 中所示，在低濃度之磷酸根離子下，處理浴變成棕色，表明氧化鐵或氧氫氧化鐵之存在。

表 2.0

實驗編號	PO4	Zr	pH值	Fe, ppm	½寬度劃割損失, mm		老化浴顏色
					P590 1128小時	PCT79111 500小時	
1	10	10	5.0	10	9.0	Na	棕色
2	10	150	5.0	10	3.7	1.75	棕色
3	55	80	5.0	10	2.9	2.8	白色
4	100	80	5.0	10	4.4	2.7	白色
5	100	150	5.0	10	3.1	2.35	白色

實例 3

製備預處理溶液，向其中添加增加量之六氟鋅酸。在塗佈冷軋鋼板之前，將浴 pH 值調節至 4.7。將來自 ACT Labs (Hillsdale, MI) 之板首先以鹼清潔劑 (PPG Industries Chemkleen 611L，在 2% 及 140-150°F 下) 噴霧清潔，且沖洗兩次，隨後進入預處理區。將鋅浴以 9 磅/平方呎噴霧至板上持續 60 秒。隨後將其用自來水沖洗且最終用 halo 去離子水 (deionized water halo) 沖洗，隨後進行紅外線乾燥步驟。

在 0、10、15、20、50 及 80 ppm 鋅浴水準下獲得板樣品。經由 XPS (X 射線光電子光譜學) 分析各自之斷面以便測定塗層中鋅之層厚度。將鋅層之深度測定為分佈降回至 10% 原子百分比水準所處之奈米數。將所得深度表相較於鋅浴濃度如圖 1 中所展示而繪圖。

使用來自相同系列之板，將可以 Powercron 395 購自 PPG

Industries, Inc.之陰離子型丙烯酸系電塗層以各水準塗覆於三個板，隨後根據ASTM B117及D1654-92進行腐蝕測試。結果說明於圖2中。結果證實，達成良好防腐蝕程度，此與亦即自具有20 ppm銻之浴得到最小厚度一致。

實例4

實務上，嚴重受鐵銹污染之浴為不透明棕紅色，且在半透明橙色溶液外觀之前出現，表明初始轉化為不溶性三價鐵錯合物。在一個實驗中，將十加侖含有100 ppm銻之低pH值浴(約2.7)對鋼板噴霧數小時直至鐵總量達至50 ppm。亞鐵離子為約40 ppm。儘管浴含有十ppm可溶三價鐵離子，但其澄清且無色。將較大樣品分成各部分，向其中添加增加水準之磷酸根以測定在將pH值升高至5之後將阻止浴之初始變色的水準。就不具有磷酸根之對照樣品而言，三價鐵之水準在浴開始變色之前剛剛增至24 ppm。此實驗之結果展示於表3.0中。

表3.0

初始pH值= 5，澄清浴，可用三價鐵約為24 ppm			
PO ₄ ppm	次日浴pH值	次日浴顏色	沈澱物顏色
0	3.94	淡橙色	棕橙色
5	3.98	淡橙色	棕橙色
10	4.04	微橙色	橙色
15	4.15	微橙色	橙色
20	4.24	微橙色	橙色
25	4.38	微橙色	淡橙色
35	4.48	微橙色	淡橙色
45	4.54	淡黃色	橙白色
55	4.54	極淡黃色	白色、橙色色澤

在增加之PO₄水準下，變色耗時較長且不如零磷酸根對照劇烈。另外，在隔夜儲存之後，pH值降回至表中所示之水準，表明完成氧化及沈澱步驟。隨著使用更多磷酸根，pH值降低更小。在某一水準之磷酸根之後，pH值保持恆定，表明超出三價鐵所需量之過量。在幾天內，沈澱物品質明顯，如表3.0中所述。在系統中無足夠磷酸根

之情況下，沈澱物顯現為絮狀棕色氧化物，導致pH值實質性降低。在足夠磷酸根之情況下，沈澱物為白色，其密度促進鐵在其可能會進入下游之前的移除。

亦檢查銦水準以測定任何過量磷酸根之作用。圖3顯示，儘管一些銦自系統消耗，但損失不為實質性的。隨著磷酸根將可溶三價鐵銦合物轉化為不溶性磷酸鐵，等效添加磷酸根至三價鐵之點可由pH值之平線區所見。就24 ppm三價鐵而言，此在約35-40 ppm磷酸根下出現。

因此，在以上工作浴中，每24 ppm三價鐵僅25-35 ppm磷酸根即足以抑制紅棕色浴之顯現，僅微量消耗銦。此實例之浴壽命將顯著長於基於IIIB及/或IVB族金屬但不包括磷酸根離子之競爭性工業浴中典型地所見之壽命。磷酸根與三價鐵比率以重量計在1:1至1.8:1範圍內。較高比率可能會開始消耗過多銦。

實例5

藉由懸掛清潔鋼板至六氟銦酸於去離子水中、不含有磷酸根之溶液中兩天，來獲得含有鐵之濃縮物。最終亞鐵水準為約900 ppm且三價鐵為33 ppm。隨後將濃縮物於自來水中稀釋，以提供約20 ppm亞鐵及3 ppm三價鐵。相繼添加不同量之磷酸及足夠過氧化氫以將所有亞鐵均轉化為三價鐵。隨後將各浴之pH值調節至4.7。在靜置靜止經一天之後，分析浴之磷酸根及銦。結果繪製於圖4中。如顯而易見，約30 ppm磷酸根將足以移除20 ppm三價鐵，同時維持大多數初始65 ppm銦於溶液中。

實例6

進行實例6以顯示三價鐵(Fe^{+3})可自離位預處理浴移除。

自3公升自來水及1.2 g氟銦酸溶液(45%)製備儲備溶液。儲備溶液具有85 ppm Zr之標靶。向此中添加0.38 ml硫酸鐵(50%溶液)，以獲

得具有20 ppm三價鐵離子之標靶溶液。儲備溶液之pH值為2.9。

將儲備溶液分成浴A-D，其各含有900 ml儲備溶液。如下文更詳細描述，將Hach計用於此實例(及實例6及7)中以在各個時間點量測亞鐵離子(Fe^{+2})及鐵總濃度。在需要獲得特定浴中三價鐵(Fe^{+3})之濃度時，將三價鐵濃度計算為鐵總濃度與亞鐵離子濃度之間的差異。在實例6中，浴A-D中無一者在任何量測時間點含有任何亞鐵離子(Fe^{+2})。

浴A充當對照，將浴B、C及D(如下文所述進行處理)之三價鐵(Fe^{+3})及鐵總濃度(ppm)與其進行比較。

將0.1 g Chemfil緩衝液(可購自PPG Industries, Inc.之鹼性溶液)作為鹼性來源添加至對照浴A中，以獲得3.4之所得pH值。如圖5中所展示，在72小時實驗持續時間期間，浴A中之三價鐵(Fe^{+3})濃度(ppm)為約18.6 ppm。有勉強可見鐵銹色沈澱物於浴A中形成。此等資料證實三價鐵(Fe^{+3})在約3.4之pH值範圍下相當穩定。

添加0.5 g Chemfil緩衝液至浴B之900 ml儲備溶液中，以將浴之pH值升高至4.8，其在含有本文中所述之預處理組合物之浴之標準操作範圍內。如圖5中所展示，浴B中之三價鐵(Fe^{+3})濃度在將預處理浴之pH值升高至4.8之後2小時自約21 ppm之初始濃度降低至約2 ppm之濃度。此等資料表明，大多數可溶三價鐵轉化為鐵銹或氧化鐵，其不溶於預處理組合物中。鐵銹沈澱物在升高pH值之後2小時可見於浴B中。

添加0.09 g以Zircobond Additive P提供、可獲自PPG Industries, Inc., Euclid, OH之磷酸一鈉溶液(45重量%)至浴C之900 ml儲備溶液中。浴C含有14 ppm磷酸根且pH值為2.9，其在實驗之72小時持續時間內為穩態的。如圖5中所展示，浴C中之三價鐵(Fe^{+3})濃度在實驗前2小時內自約18 ppm降低至約12 ppm，及隨後在72小時實驗之持續時間內繼續逐漸降低至7 ppm之最終濃度。在實驗之前數小時內，白色沈

澱物可見於浴C中，且至實驗結束之時，微茶色沈澱物形成，表明當pH值低於正常操作水準時，三價鐵之移除為逐漸且不完全的。

添加0.09 g以Zircobond Additive P提供之磷酸一鈉溶液(45重量%)至浴D之900 ml儲備溶液中。浴D含有34 ppm磷酸根。如圖5中所展示，浴D之三價鐵(Fe^{+3})濃度為20 ppm。添加0.5 g Chemfil緩衝液至浴D中，以將pH值升高至4.75，且浴立即變混濁。在使晶體沈降之後，將浴樣品經由五微米注射過濾器過濾，且檢查此濾液之鐵總量。浴D之三價鐵濃度為2 ppm且兩小時後(在實驗結束時)為1.9 ppm。浴為澄清的，具有少量白色沈澱物。

來自實例6之資料顯示，添加磷酸根至預處理浴中在低pH值下移除大部分三價鐵，且在將pH值升回至操作範圍之後較短時間內移除實質上所有三價鐵。此等資料證實，當浴離位時，三價鐵可自預處理浴移除。

實例7

圖5中展示及實例6中描述之資料顯示，藉由在低pH值下添加磷酸根至預處理浴中將三價鐵自預處理浴移除。然而，實務上，已用以處理基材之預處理浴通常含有亞鐵離子，其必須轉化為三價鐵以便自預處理浴移除。實例7及表4中展示及本文中描述之資料顯示，添加氧化劑至預處理浴中改良最初呈亞鐵態之鐵之移除。

自3公升自來水及1.2 g氟鋇酸溶液(45%)製備儲備溶液。儲備溶液具有85 ppm Zr之標靶。向此中添加0.32 g硫酸亞鐵七水合物，以獲得具有20 ppm亞鐵離子(Fe^{+2})及23 ppm鐵總量之標靶溶液。儲備溶液之pH值為3.1。

將儲備溶液分成浴E-G，其各含有900 ml儲備溶液。浴E充當對照，將浴F及G(如下文所述進行處理)之亞鐵離子(Fe^{+2})及鐵總濃度(ppm)與其進行比較。使用Hach計，在44小時實驗持續時間內在週期

性間隔時間監測各浴中之亞鐵離子及鐵總濃度。

浴E充當一種對照。浴E之初始pH值為3.1。添加數滴Chemfil緩衝液至浴中，以將pH值升高至3.5，其如表4中所展示在實驗持續時間期間保持穩態。亦如表4中所展示，浴E中之鐵總濃度(ppm)自最初之22.8 ppm下降至44小時實驗結束時之22.1 ppm。亞鐵離子(Fe^{+2})濃度最初為19.8 ppm，且在44小時實驗結束時下降至15.7 ppm。在實驗持續時間期間，浴保持澄清，無紅色形成。此等資料表明，浴中之所有鐵均以亞鐵離子形式保持於溶液中，亞鐵離子僅微量轉化為三價鐵。此等資料顯示，在低pH值(亦即低於操作pH值之pH值)下，亞鐵離子僅最少轉化為三價鐵。

添加0.093 g磷酸一鈉(45%溶液)至浴F中，以產生具有43 ppm磷酸根且 PO_4 :鐵總量比率為約1.8:1之溶液。隨後添加0.5 g Chemfil緩衝液至浴中，以產生4.7之pH值。浴F之pH值在實驗持續時間內稍微降低，且在44小時為4.38。如表4中所展示，浴E中之鐵總濃度自最初之22.8 ppm下降至30分鐘時之18.5 ppm及44小時實驗結束時之14.7 ppm。亞鐵離子濃度最初為19.8 ppm，30分鐘時降低至17.2 ppm，且在44小時實驗結束時為12.4 ppm。一些白色沈澱物在實驗持續時間內於浴中形成，表明形成磷酸鐵。此等資料表明，添加磷酸根、隨後將pH值升高至4.38與4.7之間僅移除一些磷酸鐵形式之可溶性鐵，此係因為儘管不意欲受理論限制，但亞鐵藉由單獨升高pH值之氧化相對緩慢且受pH值相關平衡限制。

如表4中所展示，浴G最初pH值為3.0，鐵總濃度為22.8 ppm，且亞鐵離子濃度為19.8 ppm。添加0.1 g磷酸一鈉(45%溶液)至浴G中，隨後立即添加0.32 g過氧化氫(3重量%溶液)。在添加過氧化氫之後15分鐘時，鐵總濃度降低至10.2 ppm，亞鐵離子濃度降低至0.4 ppm，且pH值為2.6。一些白色沈澱物於浴中形成，表明磷酸鐵錯合物部分完

成。隨後，藉由添加0.6 g Chemfil緩衝液將浴之pH值升高至4.7，且15分鐘後(亦即在實驗起始之後46分鐘)，移除幾乎所有鐵，鐵總濃度為5 ppm，且亞鐵離子濃度為0.1 ppm。在實驗結束時(亦即在起始之後44小時)，浴之pH值為4.6，鐵總濃度為0.24 ppm，且亞鐵離子濃度為0.02 ppm。此等資料顯示，在操作pH值下添加磷酸根及過氧化氫至浴中顯著改良鐵自浴之移除。

表4.0

浴	經過之時間 (小時:分鐘)	pH值	亞鐵(Fe ⁺²), ppm	鐵總量 (ppm)	註釋
E		3.1	19.8	22.8	
E	0:00	3.5	18.3	23.2	添加鹼性緩衝液
E	44:00	3.54	15.7	22.1	澄清浴
F		3.12	19.8	22.8	+Zircobond ADDP
F	0:00	4.7	19.8	22.8	添加鹼性緩衝液
F	0:30	4.7	17.2	18.5	
F	43:40	4.38	12.4	14.7	痕量白色沈澱物
G	0:00	3.10	19.8	22.8	Zircobond ADDP + 過氧化氫
G	0:15	2.6	0.4	10.2	
G	0:31	4.7	未量測	未量測	添加鹼性緩衝液； 浴變成不透明白色
G	0:46	4.7	0.1	5.0	
G	44:00	4.62	0.02	0.24	白色沈澱物形成

實例8

在此實例中，藉由添加3.60 g六氟銳酸至3公升水中以產生具有240 ppm銳之溶液，來製造操作預處理浴。添加足以將溶液之pH值升高至4.5之量的Chemfil緩衝液。添加0.31 g硫酸亞鐵七水合物以獲得20 ppm亞鐵離子。為了防止鐵銹顆粒形成，立即添加約14滴六氟銳酸以將pH值降低至3.3。浴為澄清的。使用Hach計，將鐵總濃度量測為23.2 ppm且亞鐵離子為19.5 ppm。

以與待沈澱之鐵總量約1:1莫耳比(或以重量計1.8:1)添加磷酸根至浴中。就此浴而言，添加41.5 ppm來自0.175 g磷酸溶液(75重量%)之磷酸根，以獲得約8-9 ppm之過量。在混合1分鐘之後，隨後基於與

亞鐵離子之1:1莫耳比(稍微過量)添加1.27 g過氧化氫溶液(3重量%)。亞鐵離子在少於1分鐘內轉化為三價鐵。

為了使所有三價鐵均以磷酸鐵形式沈澱，藉由逐滴添加Chemfil緩衝液將浴pH值緩慢升高至4.75。若升高太快速，則一些鐵銹形式之不溶性氧化鐵而非磷酸鐵可形成。隨著pH值升高，白色混濁於浴中顯現，其最終變為絮狀物，在10分鐘內完全沈降，產生澄清浴。此最終溶液含有0.2 ppm鐵總量，無可偵測之亞鐵離子。殘餘磷酸根為8.5 ppm，此與質量平衡計算一致。

熟習此項技術者應瞭解，可對以上描述之實施例進行改變而不偏離其廣泛發明構思。因此，應瞭解，本發明並不限於所揭示之特定實施例，而是意欲涵蓋如隨附申請專利範圍所界定之處於本發明之精神及範疇內的修改。

【符號說明】

無

申請專利範圍

104年7月27日修正劃線頁(本)

1. 一種自含有包含IIIB族及/或IVB族金屬之預處理組合物的預處理浴移除鐵之方法，其包含：
 - (a)將該預處理浴之pH值降低至少0.2；
 - (b)添加磷酸根離子至(a)中之該預處理浴中；及
 - (c)將(b)中之該預處理浴之pH值升高至少0.2，其中該方法係在不存在待由該預處理組合物塗佈之物品的情況下進行。
2. 如請求項1之方法，其中將該預處理浴之pH值降低至少1.0。
3. 如請求項1之方法，其中該降低包含添加酸至該預處理浴中。
4. 如請求項3之方法，其中該酸包含IVB族氟金屬酸、磷酸、硫酸、胺磺酸、硝酸及其混合物。
5. 如請求項3之方法，其中該酸包含六氟銻酸。
6. 如請求項1之方法，其中磷酸根離子來源包含鹼金屬正磷酸鹽、正磷酸銨及其混合物。
7. 如請求項1之方法，其中該磷酸根離子來源包含磷酸一鈉。
8. 如請求項1之方法，其中(c)中之該預處理浴實質上不含鐵。
9. 如請求項1之方法，其進一步包含添加氧化劑至(b)中之該預處理浴中。
10. 如請求項9之方法，其中該氧化劑包含過氧化物化合物。
11. 如請求項1之方法，其進一步包含過濾(c)中之該預處理浴。
12. 如請求項1之方法，其中該IIIB族及/或IVB族金屬包含銻。
13. 如請求項1之方法，其中該預處理組合物進一步包含磷酸根離子。
14. 一種自含有包含IIIB族及/或IVB族金屬之預處理組合物的預處理

浴移除鐵之方法，其包含：

(a)添加酸至該預處理浴中以將該預處理組合物之pH值降低至低於4.0；

(b)添加磷酸根離子至(a)中之該預處理浴中；及

(c)將(b)中之該預處理浴之pH值升高至4至5.5，

其中該方法係在不存在待由該預處理組合物塗佈之物品的情況下進行。

15. 如請求項14之方法，其中該酸包含六氟鋇酸。
16. 如請求項14之方法，其中該磷酸根來源包含磷酸一鈉。
17. 如請求項14之方法，其進一步包含添加氧化劑至(b)中之該預處理浴中。
18. 如請求項17之方法，其中該氧化劑包含過氧化物化合物。
19. 如請求項14之方法，其進一步包含過濾(c)中之該預處理浴。
20. 如請求項14之方法，其中在步驟(c)之後該預處理浴中之該預處理組合物包含1:1至1.7:1重量份之重量比的磷酸根與三價鐵離子。
21. 如請求項14之方法，其中該預處理組合物進一步包含磷酸根離子。

圖式

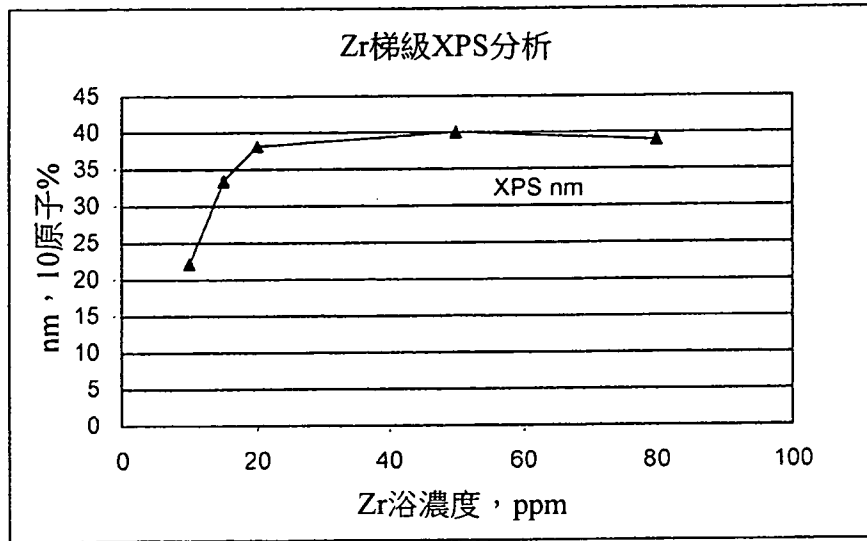


圖1

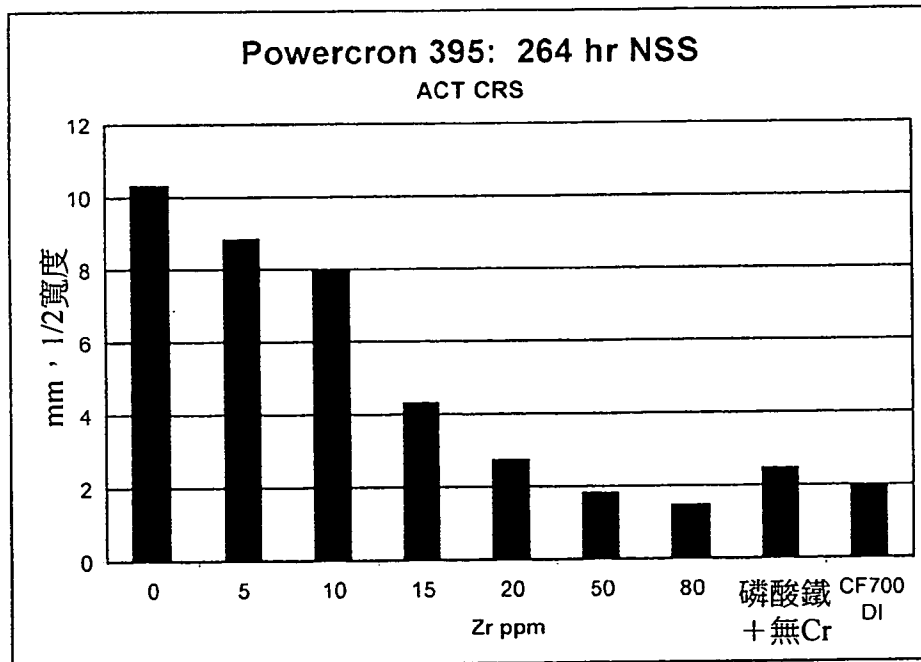


圖2

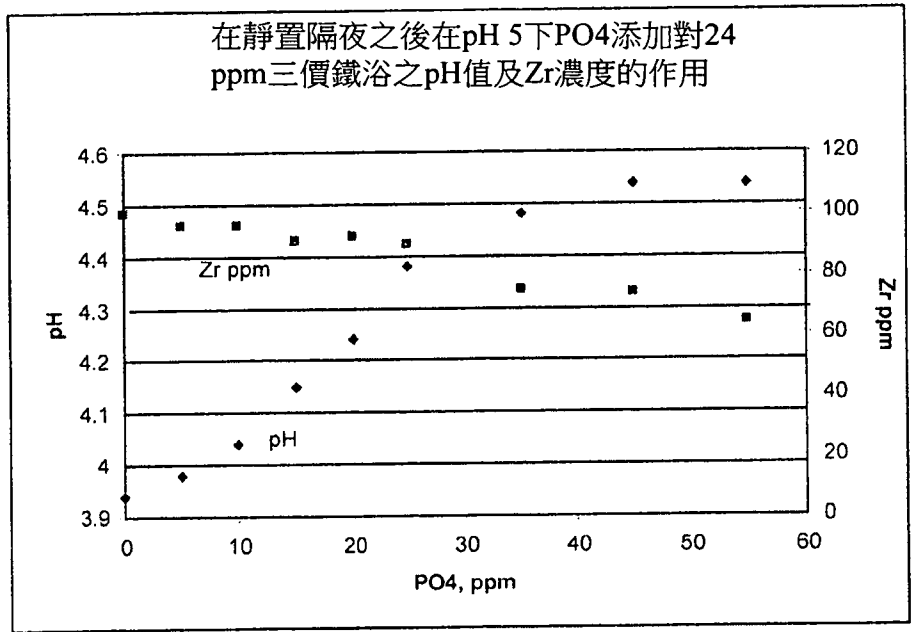


圖3

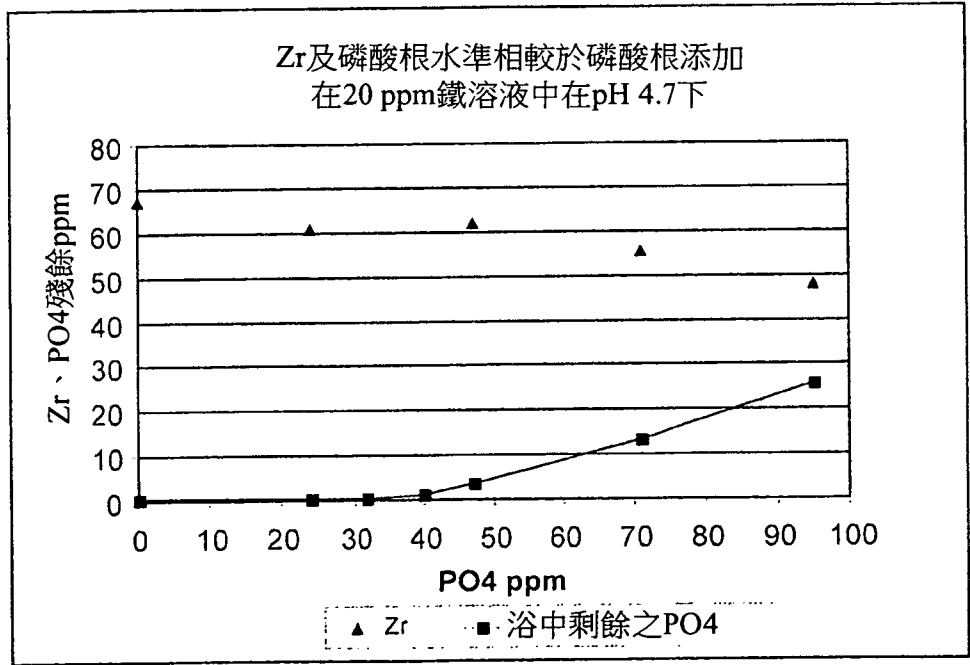


圖4



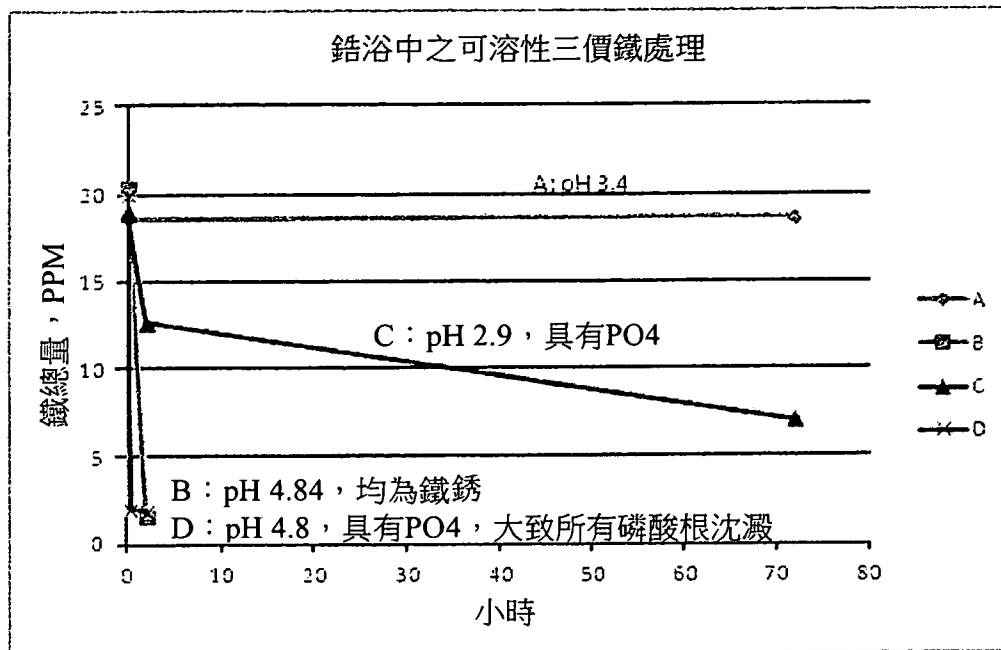


圖5