



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1826429 B

(45) 授权公告日 2012. 08. 08

(21) 申请号 200480020986. 3

(22) 申请日 2004. 05. 17

(30) 优先权数据

10323305. 9 2003. 05. 23 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006. 01. 20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2004/005282 2004. 05. 17

(87) PCT申请的公布数据

W02004/104266 DE 2004. 12. 02

(73) 专利权人 坎梅陶尔股份有限公司

地址 德国法兰克福

(72) 发明人 T·尼特施克 R·赖因

E·舍恩费尔德 P·舒巴赫

J·施佩希特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 李连涛

(51) Int. Cl.

*G23C 22/16* (2006. 01)

*G23C 22/18* (2006. 01)

*G23C 22/36* (2006. 01)

*G23C 22/73* (2006. 01)

(56) 对比文件

US 6379474 B1, 2002. 04. 30, 全文.

WO 02070782 A2, 2002. 09. 12, 说明书第5页  
第15行至第12页第17行.

CN 1372602 A, 2002. 10. 02, 全文.

WO 02070781 A2, 2002. 09. 12, 说明书第12  
页最后1段.

审查员 李银锁

权利要求书 4 页 说明书 16 页

(54) 发明名称

使用含过氧化氢的磷酸盐化溶液涂覆金属表面的方法和溶液、制备的金属物品及所述物品的用途

(57) 摘要

本发明涉及一种用含锌离子和磷酸根离子的酸性水溶液处理或预处理金属物品表面的方法。所述发明的特征在于所述磷酸盐化溶液包含：0.1至10g/l的锌离子，4至50g/l的磷酸根，以PO<sub>4</sub>计，0.03至3g/l的至少一种含至少一个硝基的胍化合物，以硝基胍计，和0.001至0.9g/l的过氧化氢，和所述磷酸盐化溶液的温度低于80℃。本发明还涉及相应的酸性含水组合物。

1. 一种用含锌离子和磷酸根离子的酸性磷酸盐化水溶液处理或预处理金属物品表面的方法,其特征在于所述酸性磷酸盐化水溶液包含:

- 0.1 至 10g/l 的锌离子,
  - 4 至 50g/l 的磷酸根,以  $\text{PO}_4$  计,
  - 0.03 至 3g/l 的至少一种含至少一个硝基的胍化合物,以硝基胍计,
  - 0.001 至 0.9g/l 的过氧化氢,
  - 0.01 至 1.8g/l 的镍离子,和
- 其特征在于:不有意加入铜离子;  
和所述磷酸盐化溶液的温度低于  $80^\circ\text{C}$ 。

2. 权利要求 1 的方法,其特征在于所述酸性磷酸盐化水溶液中锰离子的含量为 0.1 至 10g/l。

3. 权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于所述酸性磷酸盐化水溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  的含量为 0.005 至 1g/l 或 / 和络合的  $\text{Fe}^{3+}$  的含量为 0.005 至 0.5g/l。

4. 权利要求 1 的方法,其特征在于所述酸性磷酸盐化水溶液中钠离子的含量为 0.04 至 20g/l,钾离子的含量为 0.025 至 35g/l,或 / 和铵离子的含量为 0.01 至 50g/l。

5. 权利要求 4 的方法,其特征在于所述酸性磷酸盐化水溶液中钠离子、钾离子和铵离子的总含量为 0.025 至 70g/l。

6. 权利要求 1 的方法,其特征在于所述酸性磷酸盐化水溶液中硝酸根的含量为 0.1 至 30g/l,氯离子的含量为 0.01 至 0.5g/l 或 / 和硫酸根的含量为 0.005 至 5g/l。

7. 权利要求 1 的方法,其特征在于所述酸性磷酸盐化水溶液中包括络合的铝在内的溶解的铝的含量为 0.002 至 1g/l。

8. 权利要求 1 的方法,其特征在于随后漂洗所述磷酸盐化的金属表面,用后漂洗溶液进行后漂洗,干燥或 / 和涂覆至少一层漆、至少一层漆样涂料组合物、至少一层粘合剂或 / 和至少一层箔。

9. 权利要求 1 的方法,其特征在于所述酸性磷酸盐化水溶液中游离氟的含量为 0.005 至 1g/l 或 / 和总氟的含量为 0.005 至 6g/l。

10. 权利要求 1 的方法,其特征在于所述酸性磷酸盐化水溶液包含 0.005 至 5g/l 的络合氟化物。

11. 权利要求 10 的方法,其特征在于所述酸性磷酸盐化水溶液中氟硅化物的含量为 0.005 至 4.5g/l 或 / 和氟硼化物的含量为 0.005 至 4.5g/l,其中氟硅化物以  $\text{SiF}_6$  计,氟硼化物以  $\text{BF}_4$  计。

12. 权利要求 1 的方法,其特征在于所述酸性磷酸盐化水溶液中钛离子的含量为 0.01 至 2g/l 或 / 和锆离子的含量为 0.01 至 2g/l。

13. 权利要求 1 的方法,其特征在于所述酸性磷酸盐化水溶液含有至少 0.001g/l 的水溶性或 / 和水分散性有机聚合物化合物。

14. 权利要求 1 的方法,其特征在于所述酸性磷酸盐化水溶液包含:
- 0.1 至 10g/l 的锌离子,
  - 任选的 0.1 至 10g/l 的锰离子,
  - 共计 0.025 至 70g/l 的钠离子、钾离子和铵离子,

任选的 0.01 至 2g/l 的钛离子或 / 和 0.01 至 2g/l 的锆离子，  
4 至 50g/l 的磷酸根，以  $\text{PO}_4$  计，  
0.005 至 1g/l 的游离氟，  
0.005 至 6g/l 的总氟，  
任选的总计 0.005 至 5g/l 的硼、硅、钛、钪或 / 和锆的络合氟化物，  
任选的 0.005 至 4.5g/l 的氟硅化物或 / 和 0.005 至 4.5g/l 的氟硼化物，  
0.03 至 3g/l 的至少一种包含至少一个硝基的胍化合物，以硝基胍计，  
0.001 至 0.9g/l 的过氧化氢，  
0.1 至 30g/l 的硝酸根，  
任选的 0.01 至 0.5g/l 的氯离子，  
任选的 0.005 至 5g/l 的硫酸根，和  
任选的 0.001 至 0.5g/l 的至少一种水溶性或 / 和水分散性有机聚合物化合物。

15. 权利要求 14 的方法，其特征在于所述酸性磷酸盐化水溶液包含：

0.2 至 6g/l 的锌离子，  
任选的 0.1 至 5g/l 的锰离子，  
任选的 0.01 至 1.6g/l 的镍离子，  
共计 0.025 至 40g/l 的钠离子、钾离子和铵离子，  
任选的 0.01 至 2g/l 的钛离子或 / 和 0.01 至 2g/l 的锆离子，  
5 至 45g/l 的磷酸根，以  $\text{PO}_4$  计，  
0.005 至 1g/l 的游离氟，  
0.005 至 5g/l 的总氟，  
任选的总计 0.005 至 4g/l 的硼、硅、钛、钪或 / 和锆的络合氟化物，  
任选的 0.005 至 3.6g/l 的氟硅化物或 / 和 0.005 至 3.6g/l 的氟硼化物，  
0.03 至 2g/l 的至少一种包含至少一个硝基的胍化合物，以硝基胍计，  
0.001 至 0.9g/l 的过氧化氢，  
0.1 至 20g/l 的硝酸根，  
任选的 0.01 至 0.5g/l 的氯离子，  
任选的 0.005 至 3g/l 的硫酸根，和  
任选的 0.002 至 0.4g/l 的至少一种水溶性或 / 和水分散性有机聚合物化合物。

16. 权利要求 1 的方法，其特征在于为游离酸 KCl 或游离酸值与 Fischer 总酸值的比率的 S 值为 0.01 至 0.40。

17. 权利要求 1 的方法，其特征在于在 30 至 75°C 下将所述金属表面磷酸盐化。

18. 权利要求 17 的方法，其特征在于在 35 至 60°C 下将所述金属表面磷酸盐化。

19. 权利要求 1 的方法，其特征在于将所述金属表面与所述酸性磷酸盐化水溶液接触 0.1 至 8 分钟。

20. 权利要求 19 的方法，其特征在于，在浸渍或 / 和喷涂过程中，将所述金属表面与所述酸性磷酸盐化溶液接触 0.1 至 8 分钟。

21. 权利要求 19 或 20 的方法，其特征在于，将所述金属表面与所述酸性磷酸盐化水溶液接触，在使用传动带辊涂或 / 和喷雾的情况下，所述接触的时间缩短至零点几秒。

22. 权利要求 1 的方法,其特征在于将选自铝、铝合金、钢、镀锌钢和锌合金的不同金属材料的物品组合的金属表面磷酸盐化。

23. 权利要求 1 的方法,其特征在于所述金属表面经清洁、酸渍或 / 和活化,任选在各情况下进行后续漂洗步骤,随后进行磷酸盐化。

24. 用于磷酸盐化金属表面的酸性磷酸盐化水溶液,所述酸性磷酸盐化水溶液包含:

0.1 至 10g/l 的锌离子,

4 至 50g/l 的磷酸根,以  $PO_4$  计,

0.03 至 3g/l 的至少一种含至少一个硝基的胍化合物,以硝基胍计,

0.001 至 0.9g/l 的过氧化氢,

0.01 至 1.8g/l 的镍离子,和

其特征在于:不有意加入铜离子。

25. 权利要求 24 的酸性磷酸盐化水溶液,其特征在于所述酸性磷酸盐化水溶液还包含:

共计 0.025 至 70g/l 的钠离子、钾离子和铵离子,

0.005 至 1g/l 的游离氟,

0.005 至 6g/l 的总氟,或 / 和

0.1 至 30g/l 的硝酸根。

26. 权利要求 24 或 25 的酸性磷酸盐化水溶液,其特征在于所述酸性磷酸盐化水溶液还包含:

0.1 至 10g/l 的锰离子,

总计 0.005 至 5g/l 的硼、硅、钛、钪或 / 和锆的络合氟化物,

0.005 至 4.5g/l 的氟硅化物,

0.005 至 4.5g/l 的氟硼化物,

0.01 至 2g/l 的钛离子,

0.01 至 2g/l 的锆离子,

0.01 至 0.5g/l 的氯离子,

0.005 至 5g/l 的硫酸根,或 / 和

任选的 0.001 至 0.5g/l 的至少一种水溶性或 / 和水分散性有机聚合物化合物。

27. 含有磷酸盐层的金属物品,所述磷酸盐层通过权利要求 1 至 23 中任一项的方法制备。

28. 通过权利要求 1 至 23 中任一项的方法制备的物品的用途,所述用途为用于交通工具结构,用于建筑业或家具工业中的用途。

29. 权利要求 28 的用途,所述用途为在汽车系列产品的生产中的用途。

30. 权利要求 28 的用途,所述用途为生产汽车工业或航空工业中的部件中的用途。

31. 权利要求 28 的用途,所述用途为生产汽车工业或航空工业中的车身部件中的用途。

32. 权利要求 28 的用途,所述用途为生产汽车工业或航空工业中的预组装的部件中的用途。

33. 通过权利要求 1 至 23 中任一项的方法制备的物品的用途,所述用途为用于生产仪

器和设备的用途。

34. 权利要求 33 的用途,所述用途为用于生产家用电器。

35. 权利要求 33 的用途,所述用途为用于生产测量仪器。

36. 权利要求 33 的用途,所述用途为用于生产控制装置。

37. 权利要求 33 的用途,所述用途为用于生产试验装置。

38. 涂有权利要求 24 至 26 中任一项的酸性磷酸盐化水溶液的金属物品的用途:所述用途为用于交通工具结构,用于建筑业或家具工业中的用途。

39. 权利要求 38 的用途,所述用途为在汽车系列产品的生产中的用途。

40. 权利要求 38 的用途,所述用途为生产汽车工业或航空工业中的部件中的用途。

41. 权利要求 38 的用途,所述用途为生产汽车工业或航空工业中的车身部件中的用途。

42. 权利要求 38 的用途,所述用途为生产汽车工业或航空工业中的预组装的部件中的用途。

43. 涂有权利要求 24 至 26 中任一项的酸性磷酸盐化水溶液的金属物品的用途,所述用途为用于生产仪器和设备的用途。

44. 权利要求 43 的用途,所述用途为用于生产家用电器。

45. 权利要求 43 的用途,所述用途为用于生产测量仪器。

46. 权利要求 43 的用途,所述用途为用于生产控制装置。

47. 权利要求 43 的用途,所述用途为用于生产试验装置。

## 使用含过氧化氢的磷酸盐化溶液涂覆金属表面 的方法和 溶液、制备的金属物品及所述物品的用途

[0001] 本发明涉及使用一种用包含过氧化氢和至少一种胍化合物（如硝基胍）的磷酸盐化溶液涂覆金属表面的方法、相应的磷酸盐化溶液和通过本发明方法涂覆的物品的用途。

[0002] 几十年来使用迥异的组合物在金属物品上形成磷酸盐层。这些涂层主要用来防腐蚀和增加随后层（例如漆层）的粘合强度。本文中的磷酸盐层的厚度通常为 1 至 30  $\mu\text{m}$ 。

[0003] 磷酸盐涂料广泛用作防腐蚀保护层、漆层和其他涂层的粘合底层、任选用作随后涂覆的润滑剂层下面的成型助剂用于冷成型或还可用作调节自动螺旋用特种螺丝的扭矩的涂料。在上述情况下如果将磷酸盐涂料用作短时间保护（特别是在贮存期间），随后例如进行上漆，在上漆前称为预处理层。但是，如果磷酸盐涂层上没有漆层和其他类型有机涂料，则称作处理而不是称作预处理。如果至少一种阳离子从金属表面（也就是说金属物品表面）溶出并通过这种方法构成层，这些涂层也称为转化层。

[0004] 在金属表面涂覆磷酸盐层可以不同的方法进行。通常使用含锌离子、锰离子或 / 和镍离子的磷酸盐化溶液。表面待在磷化浴或装置中涂覆的某些金属基材也可含一定的铝或铝合金，这可能引起问题。磷酸盐层通常应该与至少一种随后涂覆的漆层或漆样涂层一起使用，磷酸盐层具有优良的防腐蚀性和漆膜粘合性。如果使用多层磷酸盐层，通常提到预磷酸盐化和后磷酸盐化。将具有不同金属表面的基材同时磷酸盐化越来越重要。特别是在这种体系中含铝表面的含量增加时，使得这些体系在磷酸盐化过程中较以往更易和更频繁发生问题。

[0005] 因为毒性和与环境不兼容，所以磷酸盐化溶液中增加的重金属含量（例如镍）是较难接受的，这些在磷酸盐化溶液中增加的重金属含量将不可避免地导致废水、磷酸盐淤渣和研磨粉尘中重金属含量高。因而有许多使用无镍或至少较低镍含量的磷酸盐化溶液的方案。但是通常由于与富镍磷酸盐化方法比较仍表现出显著的缺点，这些磷酸盐化溶液至今仍然没有被广泛地接受。现今在汽车工业中使用低含量的镍进行磷酸盐化时，通常出现不同程度的漆膜粘合性的问题，以致于这些研究没有继续。此外，研究目标还为避免毒性重金属（如镉和铬），即使是少量的。

[0006] 在锌磷酸盐化过程中，通常选择由硝酸盐和亚硝酸盐促进。在某些情况下，由于低含量的亚硝酸盐也可由硝酸盐经氧化还原反应独立地形成，所以仅加入硝酸盐。这些磷酸盐化体系通常质优价廉。特别优选加入硝酸盐或 / 和亚硝酸盐的磷酸盐化体系用于特别是富铝表面。但是，这些磷酸盐化体系的缺点在于使用高含量的硝酸盐，通常硝酸根浓度保持在约 3 至 15g/l，并且因此非常严重地污染了废水。因为环境要求越来越严格，所以需要尽可能地减少废水中有问题的内容物，或者需要通过昂贵的化学手段来处理。

[0007] 在另一方面，仅含过氧化氢作为促进剂的富锌磷酸盐化溶液为人们所公知。就环境友好因素单独而言，由于过氧化氢仅形成水，过氧化氢促进剂是理想的。但是，也已知如果单独使用过氧化氢作为促进剂，则浸渍锌磷酸盐化通常在钢和其他铁基材料表面上形成非常薄的磷酸盐层，并且通常出现蓝色干扰色。随后确定非成层磷酸盐化的条件，而不是所谓的成层磷酸盐化的条件，成层磷酸盐化较所谓非成层磷酸盐化形成多少更厚的

磷酸盐层并且常规用于锌磷酸盐化。详细描述参见 Werner Rausch: Die Phosphatierung von Metallen [ 金属的磷酸盐化 ], Saulgau 1988 ( 具体参见 109-118 页 )。这些层的厚度通常最高达约  $0.5\ \mu\text{m}$  或层重最高达约  $1\text{g}/\text{m}^2$ 。对于许多用途这样的磷酸盐层质量不够好,特别是在耐腐蚀性能方面不够好。单独使用过氧化氢促进剂制备的磷酸盐层得到的磷酸盐晶体较大,以致形成比较粗糙、不均匀和不平整的磷酸盐层。通常形成板状的磷酸盐晶体。甚至在用过氧化氢促进的最好的磷酸盐化体系中,也不可能可靠地保持磷酸盐晶体平均晶棱长度小于  $10\ \mu\text{m}$ 。因而优选在磷酸盐层中的磷酸盐晶体比在这些磷酸盐体系中更小。

[0008] 另一方面,数种出版物描述了单独使用硝基胍的锌磷酸盐化方法。该方法在钢上不形成磷酸盐,因为磷酸盐层太薄。磷酸盐晶体的平均晶棱长度通常为约 5 至  $20\ \mu\text{m}$ ,从而可提供细粒、均匀、平整的磷酸盐层和易去除的较软淤渣。但是,单独使用该促进剂的锌磷酸盐化方法的缺点是使用较高浓度的硝基胍(有时甚至为 0.5 至  $3\text{g}/\text{l}$ ),并且只有使用昂贵的分析方法(如 HPLC)才能足够精确地测定磷酸盐化溶液中的硝基胍,在磷酸盐化溶液中含量为至少约  $2.8\text{g}/\text{l}$  的硝基胍能在冷却至低于约  $30^\circ\text{C}$  下析晶并且随后变成淤渣中的无用浓缩物,并且还可在待磷酸盐化的金属表面上沉淀并且可导致漆膜缺陷,由于在磷酸盐化组合物中硝基胍为最昂贵的成分,因此增加这种相对昂贵的促进剂的含量显著提高了原料费用。

[0009] 在上述磷酸盐化体系中通常需要约 48 至  $60^\circ\text{C}$  的磷酸盐化温度。

[0010] DE-C3 23 27 304 提到过氧化氢作为应用至金属表面的磷酸锌涂料的促进剂,特别是在磷酸盐化溶液中含量为 0.03 至  $0.12\text{g}/\text{l}$ 。

[0011] DE-C2 27 39 006 描述了用酸性、不含硝酸根和铵离子的磷酸盐化水溶液对锌或锌合金进行表面处理方法,该磷酸盐化水溶液包含高含量的镍离子或 / 和钴离子、0.5 至  $5\text{g}/\text{l}$  的过氧化氢以及任选的氟硼化物或游离氟。实施例提到的锌磷酸盐化溶液除含 2 至  $6.2\text{g}/\text{l}$  的镍离子或 / 和 1 至  $6.2\text{g}/\text{l}$  的钴离子外,还含 1.1 或  $2\text{g}/\text{l}$  的过氧化氢,在某些情况中还含  $4.5\text{g}/\text{l}$  的氟硼化物。

[0012] EP-B1 0 922 123 要求保护用于在金属表面产生磷酸盐层的含磷酸盐水溶液,该溶液包含磷酸根、0.3 至  $5\text{g}/\text{l}$  的锌离子和 0.1 至  $3\text{g}/\text{l}$  的硝基胍。实施例中硝基胍的含量为 0.5 或  $0.9\text{g}/\text{l}$ 。

[0013] DE-A1 101 18 552 涉及锌磷酸盐化方法,其中一种或多种促进剂选自氯酸盐、亚硝酸盐、硝基苯磺酸盐、硝基苯甲酸盐、硝基苯酚和以过氧化氢为基础的化合物、羟胺、还原糖、有机氮氧化物(如 N-甲基吗啉)以及有机硝基化合物(如硝基胍、硝基精氨酸、硝基咪喃-2-甲烷二醇二乙酸酯(nitro-furfurylidene diacetate))。只要磷酸盐化溶液中不使用其他的促进剂,这些有机硝基化合物的含量可为 0.5 至  $5\text{g}/\text{l}$ 。

[0014] 在以上提到的和类似的出版物中发现,要么将过氧化氢或硝基胍用于锌磷酸盐化,要么从大量提出的促进剂中选择。但是,上述文献未给出过氧化氢和硝基胍同时使用作为促进剂的实施例。

[0015] DE-C 977 633 在实施例中描述了磷酸锌溶液,该磷酸锌溶液包含主要的磷酸锌、 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,同时一方面包含硝基胍或至少一种其他含氮促进剂,而另一方面包含过氧化氢。磷酸盐化浴中有机促进剂或促进剂的浓度应恒定保持在  $1\text{g}/\text{l}$  以上。实施例显然基于以下组成的初始组合物:约  $13.5\text{g}/\text{l}$  的锌离子、 $38\text{g}/\text{l}$  的  $\text{PO}_4$  以及实施例 1 中  $2\text{g}/\text{l}$  的硝基胍

和 2g/l 的过氧化氢, 实施例 2 中 1g/l 的硝基胍和 2g/l 的过氧化氢, 实施例 3 中 3g/l 的硝基胍和 1g/l 的过氧化氢和实施例 4 中 2.3g/l 的硝基胍和未更详细描述的高含量的过氧化氢。这里使用非寻常的高温, 85 和 95°C。但是, 当操作温度降至 60°C, 磷酸盐化需 10 分钟, 这不为现有条件所接受。就过氧化氢而言, 在该专利说明书中提到的平均消耗为本发明申请方法的约 4 倍, 就硝基胍而言, 在该专利说明书中提到的平均消耗为本发明方法的约 36 倍。

[0016] 在本申请中显然包括专利申请 DE 103 20 313 的主题, 特别是组合物、方法步骤、实施方案及用途。

[0017] 因而目标为提供一种将金属表面磷酸盐化方法, 其中磷酸盐化废水的含氮量可保持特别低, 并且该方法也适合于涂覆低和高铝含量的表面。所形成的磷酸盐层应为致密的, 并且具有细粒结晶性 (平均晶棱长度 (edge length) 小于 20  $\mu\text{m}$ ) 和在至少某些组合物中具有足够高的耐腐蚀性和足够好的漆膜粘合力。该方法应当能够尽可能容易和可靠地进行。

[0018] 意外地发现往含过氧化氢的磷酸盐化溶液中加入硝基胍, 形成的磷酸盐层明显增厚而且更耐腐蚀。通过这种方法在铁基材料表面形成特别是为 1.5 至 3g/m<sup>2</sup> 的层重 (layer weight), 特别是在富铝材料表面形成 1 至 6g/m<sup>2</sup> 的层重, 特别是在富锌材料表面形成 2 至 6g/m<sup>2</sup> 的层重。当通过喷涂或 / 和浸渍与磷酸盐化溶液接触时, 通常达到 0.8 至 8g/m<sup>2</sup>。在所谓非漂洗方法中通过辊涂和干燥 (例如在使用传送带的方法中) 可得到厚得多的磷酸盐层。

[0019] 相反, 已发现往含硝基胍的磷酸盐化溶液中加入过氧化氢, 形成的磷酸盐层明显较相同质量的磷酸盐化方法和磷酸盐层便宜。通过该方法可结合硝基胍和过氧化氢的优点。

[0020] 该目的可通过以下方法达到: 使用含锌离子和磷酸根的酸性水溶液处理或预处理金属物品表面, 得到的物品例如有部件、型材、具有金属表面的条和 / 或丝, 其中任选至少这些表面的一部分可由铝或 / 和至少一种铝合金组成, 任选其余的金属表面可主要由铁合金、锌或 / 和锌合金组成, 其中所述磷酸盐化溶液包括:

[0021] 0.1 至 10g/l 的锌离子,

[0022] 4 至 50g/l 的磷酸根, 以 PO<sub>4</sub> 计,

[0023] 0.03 至 3g/l 的至少一种含至少一个硝基的胍化合物, 以硝基胍计, 和

[0024] 0.001 至 0.9g/l 的过氧化氢,

[0025] 和所述磷酸盐化溶液的温度低于 80°C。

[0026] 意外地发现磷酸盐化溶液中同时存在至少一种含至少一个硝基的胍化合物 (如硝基胍) 与过氧化氢对于原材料消耗、原材料花费、层形成和淤渣形成具有特别有益的效果。更令人意外的是甚至可使用较少量的胍化合物和过氧化氢得到高质量的涂覆效果。

[0027] 这里称作酸性含水组合物 (也就是磷酸盐化溶液) 及其相应的浓缩物以及相关的充液 (topping-up) 溶液可为溶液或悬浮液, 如果一定量 的沉淀产物悬浮起来, 来自形成溶液必需的沉淀产物形成悬浮液。

[0028] 所述磷酸盐化溶液优选包含至少 0.2g/l 或 0.3g/l, 特别优选至少 0.4g/l, 非常特别优选至少 0.5g/l, 特别是在某些情况下至少为 0.8g/l, 在某些情况下至少 1.2g/l, 至

少 1.7g/l, 至少 2.4g/l 或甚至至少 4g/l 的锌离子。优选含最高达 8g/l, 特别优选最高达 6.5g/l, 非常特别优选最高达 5g/l, 特别是在某些情况下最高达 4g/l, 尤其是最高达 3g/l 或最高达 2g/l 的锌离子。

[0029] 所述磷酸盐化溶液优选包含至少 5g/l, 特别优选至少 7g/l, 非常特别优选至少 10g/l, 特别是在某些情况下至少为 14g/l, 至少 18g/l, 至少 24g/l 或甚至至少 30g/l 的磷酸根。优选包含最高达 40g/l, 特别优选最高达 35g/l, 非常特别优选最高达 30g/l, 特别是在某些情况下最高达 25g/l, 尤其是最高达 20g/l 或最高达 15g/l 的磷酸根。优选锌离子和磷酸根的比率可保持在 1 : 40 至 1 : 4, 特别优选 1 : 30 至 1 : 5, 非常特别优选 1 : 20 至 1 : 6。

[0030] 锌离子和磷酸根的含量主要可取决于所需的浓度水平, 但在某些情况下也取决于其他阳离子的量 (如锰离子或 / 和镍离子)。特别是, 锌离子或锌离子和锰离子的量可与磷酸根的量有关。锌离子和锰离子的总量与磷酸根的比率以及锌离子、锰离子和镍离子的总量与磷酸根的比率可优选保持在 1 : 40 至 1 : 3, 特别优选 1 : 30 至 1 : 3.5, 非常特别优选 1 : 20 至 1 : 4。

[0031] 优选所述磷酸盐化溶液包括至少 0.03g/l 的至少一种包含至少一个硝基的胍化合物 (如硝基胍) 或 / 和至少一种烷基硝基胍, 特别优选至少 0.05g/l, 非常特别优选至少 0.07g/l, 特别是至少 0.09g/l 或甚至至少 0.12g/l。优选包含最高达 2.5g/l, 特别优选最高达 2g/l, 非常特别优选最高达 1.5g/l, 特别是最高达 1.2g/l, 尤其是最高达 0.8g/l 或最高达 0.5g/l 的至少一种包含至少一个硝基的胍化合物。可使用的烷基硝基胍例如有甲基硝基胍、乙基硝基基胍、丁基硝基胍或 / 和丙基硝基胍。优选通过以下方法由硝基胍形成氨基胍。通过氧化还原反应将 胍化合物的至少一个硝基 ( $\text{NO}_2$ ) 转化为至少一个氨基 ( $\text{NH}_2$ )。在该方法中促进剂用作氧化剂。由于含有潜氧化剂, 本发明的磷酸盐化溶液应当基本不含亚硝酸盐, 因此应当可能基本没有含氮气体 ( $\text{NO}_x$ ) 产生。

[0032] 所述磷酸盐化溶液优选包含至少 0.001g/l 的过氧化氢, 特别优选至少 0.003g/l, 非常特别优选至少 0.005g/l, 特别是在某些情况下至少为 0.01g/l, 至少 0.05g/l, 至少 0.1g/l, 至少 0.15g/l 或甚至至少 0.2g/l。优选含最高达 0.9g/l 的过氧化氢, 特别优选最高达 0.8g/l, 非常特别优选最高达 0.7g/l, 特别是在某些情况下最高达 0.5g/l, 尤其是最高达 0.3g/l 或最高达 0.1g/l。在进行的试验中, 特别建议过氧化氢量依次为例如 0.006g/l、0.0075g/l、0.009g/l 或 0.011g/l。较高含量的该促进剂通常反而不产生较好的结果。相反, 随着过氧化氢含量的增加, 过氧化氢的消耗量也成比例增加。在本发明的方法中, 该促进剂的含量可显著降低。在整个实验中, 不用间断地加入过氧化氢, 还可数天保持过氧化氢含量在 0.01 至 0.4g/l 或甚至在 0.02 至 0.3g/l。

[0033] 在本发明的磷酸盐化方法中, 磷酸盐化溶液中锰离子的含量可为 0.1 至 10g/l 或 / 和镍离子的含量可为 0.01 至 1.8g/l。

[0034] 特别优选所述磷酸盐化溶液包含至少 0.2g/l 的锰离子, 特别优选至少 0.3g/l, 非常特别优选至少 0.4g/l, 特别是在某些情况下至少为 0.8g/l, 至少 1.5g/l, 至少 3g/l 或甚至至少 6g/l。优选包含最高达 8g/l 的锰离子, 特别优选最高达 6g/l, 非常特别优选最高达 4g/l, 特别是在某些情况下最高达 2.5g/l, 尤其是最高达 1.5g/l 或最高达 1g/l。通常最好加入锰离子。

[0035] 锌离子与锰离子的比率可在较宽的范围内变化。同样可优选锌离子与锰离子的比率保持在 1 : 20 至 1 : 0.05, 特别优选 1 : 10 至 1 : 0.1, 非常特别优选 1 : 4 至 1 : 0.2。

[0036] 特别是当与含锌表面接触时, 最好在所述磷酸盐化浴中含有镍离子。在另一方面, 对于富铝或 / 和富铁表面磷酸盐化浴的镍离子通常不需含有镍离子。特别优选所述磷酸盐化溶液包含至少 0.02g/l 的镍离子, 特别优选至少 0.04g/l, 非常特别优选至少 0.08g/l 或至少 0.15g/l, 特别是在某些情况下至少为 0.2g/l, 至少 0.5g/l, 至少 1g/l 或甚至至少 1.5g/l。优选包含最高达 1.8g/l 的镍离子, 特别优选最高达 1.6g/l, 非常特别优选最高达 1.3g/l, 特别是在某些情况下最高达 1g/l, 尤其是最高达 0.75g/l 或最高达 0.5g/l。

[0037] 在本发明的磷酸盐化方法中, 绝大多数情况下磷酸盐化溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  的含量可为 0.005 至 1g/l 或 / 和络合的  $\text{Fe}^{3+}$  的含量可为 0.005 至 0.5g/l。

[0038] 在许多情况中, 本发明的组合物因含过氧化氢将包含不超过 0.2g/l 的  $\text{Fe}^{2+}$ , 从而将包含如 0.01、0.03、0.05、0.08、0.1、0.14 或 0.18g/l 的  $\text{Fe}^{2+}$ 。在某种情况下所述磷酸盐化溶液还可包含至少 0.01g/l 的络合  $\text{Fe}^{3+}$ , 特别优选至少 0.02g/l, 非常特别优选至少 0.03g/l 或至少 0.05g/l, 特别是在某些情况下至少为 0.08g/l 或甚至至少 0.1g/l。优选包含最高达 0.3g/l 的络合的  $\text{Fe}^{3+}$ , 特别优选最高达 0.1g/l, 非常特别优选最高达 0.06g/l, 特别是在某些情况下最高达 0.04g/l。如果磷酸盐化溶液与铁基材料接触, 则在磷酸盐化溶液中通常包含显而易见的溶解的铁。然而, 最好在磷酸盐化过程中, 特别是在不为铁基的材料的磷酸盐化过程中, 加入溶解的  $\text{Fe}^{3+}$ , 原因是随后形成更好坚松度的疏松和易清除的淤渣。此外,  $\text{Fe}^{2+}$  是优良的酸渍剂。

[0039] 在本发明的磷酸盐化方法中, 所述磷酸盐化溶液中钠离子的含量可为 0.04 至 20g/l, 钾离子的含量可为 0.025 至 35g/l 或 / 和铵离子的含量可为 0.01 至 50g/l, 钠离子、钾离子和铵离子的总量优选为 0.025 至 70g/l。

[0040] 特别优选所述磷酸盐化溶液包含至少 0.05g/l 的钠离子, 特别优选至少 0.07g/l, 非常特别优选至少 0.1g/l 或至少 0.15g/l, 特别是在某些情况下至少为 0.3g/l, 至少 0.5g/l, 至少 1g/l, 至少 2g/l 或甚至至少 4g/l。优选包含最高达 15g/l 的钠离子, 特别优选最高达 10g/l, 非常特别优选最高达 6g/l, 特别是在某些情况下最高达 4g/l, 尤其是最高达 3g/l 或最高达 2g/l。

[0041] 特别优选所述磷酸盐化溶液包含至少 0.05g/l 的钾离子, 特别优选至少 0.07g/l, 非常特别优选至少 0.1g/l 或至少 0.15g/l, 特别是在某些情况下至少为 0.3g/l, 至少 0.5g/l, 至少 1g/l, 至少 2g/l 或甚至至少 4g/l。优选包含最高达 25g/l 的钾离子, 特别优选最高达 15g/l, 非常特别优选最高达 8g/l, 特别是在某些情况下最高达 5g/l, 尤其是最高达 3g/l 或最高达 2g/l。

[0042] 特别优选所述磷酸盐化溶液包含至少 0.03g/l 的铵离子, 特别优选至少 0.06g/l, 非常特别优选至少 0.1g/l 或至少 0.15g/l, 特别是在某些情况下至少为 0.3g/l, 至少 0.5g/l, 至少 1g/l, 至少 2g/l 或甚至至少 4g/l。优选包含最高达 35g/l 的铵离子, 特别优选最高达 20g/l, 非常特别优选最高达 10g/l, 特别是在某些情况下最高达 6g/l, 尤其是最高达 3g/l 或最高达 2g/l。

[0043] 特别优选所述磷酸盐化溶液包含总量至少为 0.05g/l 的总钠离子、钾离子和铵离子, 特别优选至少 0.1g/l, 非常特别优选至少 0.2g/l 或至少 0.3g/l, 特别是在某些情况下

至少为 0.5g/l, 至少 1g/l, 至少 2g/l, 至少 4g/l 或甚至至少 8g/l。优选包含总量最高达 65g/l 的钠离子、钾离子和铵离子, 特别优选最高达 35g/l, 非常特别优选最高达 20g/l, 特别是在某些情况下最高达 10g/l, 尤其是最高达 6g/l 或最高达 3g/l。如果组合中铝离子的含量增加, 则最好往本发明的含水组合中加入钠离子、钾离子和铵离子。由于环保原因, 与铵离子比较, 优选加入钠离子或 / 和钾离子。

[0044] 在本发明的磷酸盐化方法中, 优选所述磷酸盐溶液中硝酸根的含量可为 0.1 至 30g/l, 优选氯离子含量为 0.01 至 0.5g/l 或 / 和优选硫酸根含量为 0.005 至 5g/l。

[0045] 一方面, 本发明的磷酸盐化方法可在基本不含或完全不含硝酸根的情况下操作。另一方面, 可特别优选所述磷酸盐化溶液包含至少 0.3g/l 的硝酸根, 特别优选至少 0.6g/l, 非常特别优选至少 1g/l 或 至少 1.5g/l, 特别是在某些情况下至少为 2g/l, 至少 3g/l, 至少 4g/l, 至少 6g/l 或甚至至少 8g/l。优选包含最高达 22g/l 的硝酸根, 特别优选最高达 15g/l, 非常特别优选最高达 10g/l, 特别是在某些情况下最高达 8g/l, 尤其是最高达 6g/l 或最高达 4g/l。

[0046] 在某些情况下, 特别优选所述磷酸盐化溶液可包含至少 0.03g/l 的氯离子, 特别优选至少 0.05g/l, 非常特别优选至少 0.08g/l 或至少 0.12g/l, 特别是在某些情况下至少为 0.15g/l, 至少 0.2g/l 或甚至至少 0.25g/l。优选包含最高达 0.35g/l 的氯离子, 特别优选最高达 0.25g/l, 非常特别优选最高达 0.2g/l, 特别是在某些情况下最高达 0.15g/l, 尤其是最高达 0.1g/l 或最高达 0.08g/l。

[0047] 特别优选所述磷酸盐化溶液包含至少 0.01g/l 的硫酸根, 特别优选至少 0.05g/l, 非常特别优选至少 0.1g/l 或至少 0.15g/l, 特别是在某些情况下至少为 0.3g/l, 至少 0.5g/l, 至少 0.7g/l 或甚至至少 1g/l。优选包含最高达 3.5g/l 的硫酸根, 特别优选最高达 2g/l, 非常特别优选最高达 1.5g/l, 特别是在某些情况下最高达 1g/l 或最高达 0.5g/l。

[0048] 为了通过形成层 (也就是说形成不太薄的磷酸盐层) 将富铝表面磷酸盐化, 最好可加入硝酸盐。由于钠、铁、锰、镍或 / 和锌的硝酸盐具有良好水溶性, 优选至少部分这些离子以硝酸盐形式加入。另一方面, 优选不往磷化浴中加氯化物或 / 和硫酸盐。原因是水中已经存在一定量的氯离子或 / 和硫酸根, 并且易从其他工序中带入。

[0049] 在本发明的磷酸盐化方法中, 在所述磷酸盐化溶液中的溶解的铝 (包括络合的铝) 的含量可优选为 0.002 至 1g/l。

[0050] 由于在许多情况下, 溶解的铝为磷化浴毒性物, 在这些情况下 (特别在浸渍过程中) 优选磷酸盐化溶液中存在不超过 0.03g/l 的溶解的铝, 虽然在某些方法中 (如在喷涂中) 可溶解最高达 0.1g/l 的铝, 在非漂洗方法中 (如在辊涂中) 可溶解甚至最高达约 1g/l 的铝。因而最好所述磷酸盐化溶液中存在不超过 0.8g/l、0.5g/l、0.3g/l、0.1g/l、0.08g/l、0.06g/l 或不超过 0.04g/l 的铝。特别优选溶解的铝的含量接近于零或 等于零或仅为低含量。同样特别优选不有意加入铝。但是在铝或含铝表面的磷酸盐化过程中, 因为酸浸很难避免磷酸盐化浴中有一定量的铝。但是通过加入例如至少一种碱金属化合物或 / 和铵盐和加入简单氟化物 (例如氢氟酸或 / 和氟化氢铵) 有利于限制溶解的铝的量。特别是优选通过该方法沉淀出在水中溶解度极低的冰晶石  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  和相关的富铝氟化合物 (如钾冰晶石、 $\text{K}_2\text{NaAlF}_6$ )。稍稍增加的溶解的铝的含量例如通过阻止成层, 会对特别是钢表面产生令人不满意的效果, 因而应加以避免。或者, 还可容易地使用钠离子和至少一种其他离子的混合

物,所述其他离子选自至少一种其他类型的碱金属或 / 和铵离子。

[0051] 优选所述磷酸盐化溶液包含不超过 1g/l 或不超过 0.5g/l 的锰离子,特别优选不超过 0.15g/l。在含氟化物的磷酸盐化体系中,优选不加入钙离子。

[0052] 在本发明的磷酸盐化方法中,在磷酸盐化溶液中铜离子的含量可为 0.002 至 0.05g/l。优选磷酸盐化溶液的铜含量不超过 0.03g/l,特别优选不超过 0.015g/l,特别是优选不超过 0.01g/l。但是,只有在磷酸盐化溶液中含有低含量或不含镍离子的情况下,优选加入铜离子。但是特别优选不有意加入铜离子。在个别情况(特别是在铁基材料情况下),含铜离子可能有利。但是部分量或全部量的钴离子或铜离子也可来源于杂质、夹带材料(entrained material)、设备或管线的金属表面的表面浸渍。钴离子的含量也优选低于 0.05g/l。特别优选不加入钴离子。

[0053] 在本发明的磷酸盐化方法中,在磷酸盐化溶液中游离氟可优选为 0.005 至 1g/l 或 / 和总氟可优选为 0.005 至 6g/l。在磷化浴溶液中,游离氟以  $F^-$  出现,而总氟可还包括 HF 的量和所有络合氟化物的量。

[0054] 特别优选所述磷酸盐化溶液含至少 0.01g/l 的游离氟,特别优选至少 0.05g/l,非常特别优选至少 0.01g/l 或至少 0.03g/l,特别是在某些情况下至少为 0.05g/l,至少 0.08g/l,至少 0.1g/l,至少 0.14g/l 或 甚至至少 0.18g/l。优选包含最高达 0.8g/l 的游离氟,特别优选最高达 0.6g/l,非常特别优选最高达 0.4g/l,特别是在某些情况下最高达 0.3g/l 或最高达 0.25g/l。

[0055] 特别优选所述磷酸盐化溶液含至少 0.01g/l 的总氟,特别优选至少 0.1g/l,非常特别优选至少 0.3g/l 或至少 0.6g/l,特别是在某些情况下至少为 0.9g/l,至少 0.5g/l,至少 0.8g/l,至少 1g/l 或甚至至少 1.2g/l。优选包含最高达 5g/l 的总氟,特别优选最高达 4g/l,非常特别优选最高达 3g/l,特别是在某些情况下最高达 2.5g/l 或最高达 2g/l。

[0056] 在本发明的磷酸盐化方法中,在磷酸盐化溶液中的络合氟化物的总量可为 0.005 至 5g/l—特别是  $MeF_4$  或 / 和  $MeF_6$ ,在  $MeF_6$  中考虑到  $MeF_x$  中的  $x$  原则上可假设为 1 至 6 之间的所有值,并以  $MeF_6$  计,其中  $Me =$  硼、硅、钛、钪或 / 和锆。由于较高含量的钛、钪和锆的络合氟化物可过早钝化表面,因而可作为磷化浴毒性物。因此优选钛、钪和锆的络合氟化物的总量不超过 0.8g/l,特别优选不超过 0.5g/l,非常特别优选不超过 0.3g/l,特别是不超过 0.15g/l。因此优选只要磷化浴中存在较高量的硼或 / 和硅的络合氟化物就好了。在某些情况下,磷酸盐化浴中仅存在较高量的硼或硅的络合氟化物,由于性质有微小的差异,最好两种络合氟化物一起使用。加入络合氟化物、特别是如果加入至少 0.5g/l 的络合氟化物特别有利于含锌表面的涂覆,原因是通过该方法可有效地抑制成斑倾向(令人讨厌的白点)。加入氟硅化物特别是有助于防止斑点。此外,与游离的氟化物相比,硼和硅的络合氟化物的优点在于具有缓冲作用,使用适当含量的这种络合氟化物,可通过增加游离氟的形成来阻止含铝物品(如在电镀的车身之间的富铝车身)的含量的短暂增加,在各种情况下不需要磷化浴去适应这种消耗的变化。

[0057] 在本发明的磷酸盐化方法中,磷酸盐化溶液中氟硅化物(silicofluoride)(以  $SiF_6$  计)的含量可为 0.005 至 4.5g/l 或 / 和氟硼化物(boron fluoride)(以  $BF_4$  计)的含量可为 0.005 至 4.5g/l。优选在加入络合氟化物的情况下,磷酸盐化溶液中硼和硅的络合氟化物总量为 0.005 至 5g/l,特别优选 0.1 至 4.5g/l,非常特别优选 0.2 至 4g/l,特别

是 0.3 至 3.5g/l。这些络合氟化物的总量可为例如 0.5、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6、1.8、2.0、2.4、2.8 或 3.2g/l。

[0058] 如果加入络合氟化物,则特别优选所述磷酸盐化溶液包含至少 0.01g/l 的氟硅化物,特别优选至少 0.1g/l,非常特别优选至少 0.2g/l 或至少 0.3g/l,特别是在某些情况下至少为 0.4g/l,至少 0.6g/l,至少 0.8g/l,至少 1g/l 或甚至至少 1.2g/l。在加入络合氟化物的情况下,优选包含最高达 4g/l 的氟硅化物,特别优选最高达 3g/l,非常特别优选最高达 2.5g/l,特别是在某些情况下最高达 2.2g/l 或最高达 2g/l。

[0059] 如果加入络合氟化物,则特别优选所述磷酸盐化溶液包含至少 0.01g/l 的氟硼化物,特别优选至少 0.1g/l,非常特别优选至少 0.2g/l 或至少 0.3g/l,特别是在某些情况下至少为 0.4g/l,至少 0.6g/l,至少 0.8g/l,至少 1g/l 或甚至至少 1.2g/l。在加入络合氟化物的情况下,优选包含最高达 4g/l 的氟硼化物,特别优选最高达 3g/l,非常特别优选最高达 2.5g/l,特别是在某些情况下最高达 2.2g/l 或最高达 2g/l。

[0060] 在本发明的磷酸盐化方法中,磷酸盐化溶液中钛离子的含量可为 0.01 至 2g/l 或 / 和锆离子的含量可为 0.01 至 2g/l。在磷酸盐化溶液中的钛离子的含量特别优选不超过 1.5g/l,非常特别优选不超过 1g/l,尤其是不超过 0.5g/l,不超过 0.3g/l 或甚至不超过 0.1g/l。在磷酸盐化溶液中锆离子的含量特别优选不超过 1.5g/l,非常特别优选不超过 1g/l,尤其是不超过 0.5g/l,不超过 0.3g/l 或甚至不超过 0.1g/l。通过液体物料或配件和其他装置(特别是如果例如使用含钛活化溶液或含锆后漂洗溶液),可带入钛离子或 / 和锆离子。

[0061] 由于以下物质可削弱磷酸盐层的形成或可产生泡沫,所以优选本发明的磷酸盐化溶液基本不含或不含酸渍抑制剂(如二正丁基硫脲),基本不含或不含润滑剂或 / 和表面活性剂总量少于 1g/l。在很多情况中,本发明的磷酸盐化溶液基本不含或不含如铈、砷、镉、铬或 / 和锡的阳离子。的确可存在这样的具体情况,其中有利地加入了有机聚合物,但是通常在本发明的磷酸盐化溶液中有有机聚合物量(包括表面活性剂量或 / 和带入的油量)不超过 0.8g/l。

[0062] 在本发明的磷酸盐化方法中,所述磷酸盐化溶液可包含一定含量的至少一种水溶性或 / 和水可分散的有机聚合物,如至少一种聚电解质或 / 和至少一种聚醚(例如至少一种多糖)。这些聚合物可有助于使淤渣更疏松和易去除一些。优选其含量为 0.001 至 0.5g/l,特别是 0.003 至 0.2g/l。使用本发明的促进剂组合实际上通常不减少淤渣的量,但是与仅使用促进剂胍或过氧化氢之一者比较,淤渣更松并更易除去。此外,与仅使用过氧化氢加速的方法相比,本发明的方法中磷酸盐化加速得更快。

[0063] 在本发明的方法中,与磷酸盐化溶液中仅使用过氧化氢促进剂的方法相比,磷酸盐化浴中沉淀的淤渣更松。使用胍化合物与过氧化氢的促进剂组合,形成的磷酸盐晶体比仅使用过氧化氢形成的磷酸盐晶体更小,以致磷酸盐晶体的平均晶棱长度通常小于 10  $\mu$ m。该晶体为细小晶体的疏松聚集体,因此可以容易地从磷化浴罐和管线中去除。此外,胍化合物的钝化作用显然具有积极作用。在进行的实验中,所述淤渣的坚松度与使用一种或多种胍化合物 - 过氧化氢 - 硝酸盐 / 亚硝酸盐组合几乎相同。

[0064] 在本发明的磷酸盐化方法中,所述磷酸盐化溶液可包含:

[0065] 0.1 至 10g/l 的锌离子,

- [0066] 任选的 0.1 至 10g/l 的锰离子,
- [0067] 任选的 0.01 至 1.8g/l 的镍离子,
- [0068] 共计 0.025 至 70g/l 的钠离子、钾离子和铵离子,
- [0069] 任选的 0.01 至 2g/l 的钛离子或 / 和 0.01 至 2g/l 的锆离子,
- [0070] 4 至 50g/l 的磷酸根,以  $\text{PO}_4$  计,
- [0071] 0.005 至 1g/l 的游离氟,
- [0072] 0.005 至 6g/l 的总氟,
- [0073] 任选的 0.005 至 5g/l 的硼、硅、钛、钪或 / 和锆的总络合氟化物,
- [0074] 任选的 0.005 至 4.5g/l 的氟硅化物或 / 和 0.005 至 4.5g/l 的氟硼化物,
- [0075] 0.03 至 3g/l 的至少一种包含至少一个硝基的胍化合物,以硝基胍计,
- [0076] 0.001 至 0.9g/l 的过氧化氢,
- [0077] 0.1 至 30g/l 的硝酸根,
- [0078] 任选的 0.01 至 0.5g/l 的氯离子,
- [0079] 任选的 0.005 至 5g/l 的硫酸根,和
- [0080] 任选的 0.001 至 0.5g/l 的至少一种水溶性或 / 和水分散性有机聚合物化合物。
- [0081] 在本发明的磷酸盐化方法中,所述磷酸盐化溶液可包含:
- [0082] 0.2 至 6g/l 的锌离子,
- [0083] 任选的 0.1 至 5g/l 的锰离子,
- [0084] 任选的 0.01 至 1.6g/l 的镍离子,
- [0085] 共计 0.025 至 40g/l 的钠离子、钾离子和铵离子,
- [0086] 任选的 0.01 至 2g/l 的钛离子或 / 和 0.01 至 2g/l 的锆离子,
- [0087] 5 至 45g/l 的磷酸根,以  $\text{PO}_4$  计,
- [0088] 0.005 至 1g/l 的游离氟,
- [0089] 0.005 至 5g/l 的总氟,
- [0090] 任选的总计 0.005 至 4g/l 的硼、硅、钛、钪或 / 和锆的络合氟化物,
- [0091] 任选的 0.005 至 3.6g/l 的氟硅化物或 / 和 0.005 至 3.6g/l 的氟硼化物,
- [0092] 0.03 至 2g/l 的至少一种包含至少一个硝基的胍化合物,以硝基胍计,
- [0093] 0.001 至 0.9g/l 的过氧化氢,
- [0094] 0.1 至 20g/l 的硝酸根,
- [0095] 任选的 0.01 至 0.5g/l 的氯离子,
- [0096] 任选的 0.005 至 3g/l 的硫酸根,和
- [0097] 任选的 0.002 至 0.4g/l 的至少一种水溶性或 / 和水分散性有机聚合物化合物。
- [0098] 为了测定游离酸,往 10ml 磷酸盐化溶液中加入氯化钾至饱和以将络合氟化物的解离偏移 (shifting the dissociation),不稀释,二甲基黄作为指示剂,使用 0.1M NaOH 进行滴定,直至颜色由红色变为黄色。由消耗的 0.1M NaOH 毫升数得出以点表示 (in point) 的游离酸 (FA-KCl) 的酸值。但是,如果磷酸盐化溶液不含络合氟化物,二甲基黄作为指示剂,使用 NaOH 滴定在 100ml 去离子水中的游离酸,直至颜色由红色变为黄色。由消耗的 0.1M NaOH 毫升数得出以点表示的游离酸 (FA) 值。
- [0099] 为了测定磷酸根离子的总量,使用 200ml 的去离子水稀释 10ml 的磷酸盐化溶液,

溴甲酚绿作为指示剂,使用 0.1M NaOH 进行滴定,直至颜色由黄色变为绿松石色。在滴定后加入 20ml 30%的中性草酸钾溶液,再使用 0.1M NaOH 进行滴定,酚酞作为指示剂,直至颜色由蓝色变为紫色。在溴甲酚绿颜色变化和酚酞颜色变化之间消耗的 0.1M NaOH 的毫升数对应于以点表示的 Fischer 总酸 (FTA)。该值乘以 0.71 得到以  $P_2O_5$  计的磷酸根离子总量,或乘以 0.969 得到以  $PO_4$  计的磷酸根离子总量(参见 W.Rausch:“Die Phosphatierung von Metallen[金属的磷酸盐化]”,Eugen G. Leuze-Verlag 1988,第 300 页)。

[0100] 磷酸盐化溶液中游离酸 KCl 值或无络合氟化物存在下的游离酸值除以 Fischer 总酸值得到所谓的 S 值。

[0101] 稀释的总酸 (total acid diluted) ( $TA_{\text{稀释}}$ ) 为在溶液中包含的二价阳离子以及游离和结合的磷酸(后者为磷酸盐)的总和。使用 200ml 去离子水稀释 10ml 的磷酸盐化溶液,酚酞作为指示剂,通过 0.1M NaOH 溶液的消耗量测定该值。消耗的 0.1M NaOH 的毫升数对应总酸点数 (total acid point number)。

[0102] 在本发明的方法中,优选游离酸 KCl 或游离酸含量(在磷酸盐化溶液中不存在络合氟化物的情况下)可为 0.3 至 6 点,优选稀释的总酸含量为 8 至 70 或 / 和优选 Fischer 总酸含量为 4 至 50 点。优选游离酸 KCl 含量为 0.4 至 5.5 点,特别是优选 0.6 至 5 点。优选稀释的总酸含量为 12 至 50 点,特别是 18 至 44 点。优选 Fischer 总酸含量为 7 至 42 点,特别是 10 至 30 点。优选 S 值(游离酸 KCl 或游离酸值与 Fischer 总酸值的比值)为 0.01 至 0.40 点,特别是 0.03 至 0.35 点,尤其是 0.05 至 0.30 点。

[0103] 在本发明的涂覆方法中,磷酸盐化溶液的 pH 可为 1 至 4,优选 2.2 至 3.6,特别优选 2.8 至 3.3。

[0104] 在本发明的磷酸盐化方法中,可在 30 至 75°C 下,特别是在 35 至 60°C 下,特别优选在最高达 55°C、最高达 50°C 或最高达 48°C 下将金属表面磷酸盐化。

[0105] 在本发明的磷酸盐化方法中,金属表面(特别是在浸渍或 / 和喷涂方法中)可与磷酸盐化溶液接触一段时间,优选 0.1 至 8 分钟,特别是 0.2 至 5 分钟。在使用传送带的辊涂或喷雾 (misting) 的情况下,接触时间可减至零点几秒。

[0106] 本发明的磷酸盐化溶液适合各种不同的金属表面,但特别是适合采用浸渍方法处理铁基材料。在另一方面,已发现本发明的方法也特别适合由不同金属材料(特别是选自铝、铝合金、钢 / 钢类、电镀锌钢 / 各种电镀锌钢和锌合金)得到的物品组合的磷酸盐化。该方法也特别适合富铝表面。

[0107] 在本发明的磷酸盐化方法中,在磷酸盐化之前将金属表面清洁、酸渍或 / 和活化,在所有情况下任选至少一个后续漂洗步骤。优选在所有磷酸盐化后和任选在后漂洗之后的最后漂洗步骤使用去离子水漂洗。

[0108] 在本发明的磷酸盐化方法中,随后可漂洗磷酸盐化的金属表面,使用后漂洗溶液进行后漂洗,干燥或 / 和在所有情况下涂覆至少一层漆、一层漆样涂料、一层粘合剂或 / 和一层箔。该后漂洗溶液可为迥异的组合物,这取决于外形要求。后漂洗溶液组合物原则上为专业人士所知。

[0109] 本发明还涉及酸性水溶液,所述水溶液包含:

[0110] 0.1 至 10g/l 的锌离子,

[0111] 4 至 50g/l 的磷酸根离子,以  $PO_4$  计,

- [0112] 0.03 至 3g/l 的至少一种包含至少一个硝基的胍化合物,以硝基胍计,和
- [0113] 0.001 至 0.9g/l 的过氧化氢。
- [0114] 本发明的酸性水溶液还可包含:
- [0115] 共计 0.025 至 70g/l 的钠离子、钾离子和铵离子,
- [0116] 0.005 至 1g/l 的游离氟,
- [0117] 0.005 至 6g/l 的总氟,或 / 和
- [0118] 0.1 至 30g/l 的硝酸根。
- [0119] 本发明的酸性水溶液还可包含:
- [0120] 0.1 至 10g/l 的锰离子,
- [0121] 0.01 至 1.8g/ 的镍离子,
- [0122] 总计 0.005 至 5g/ 的硼、硅、钛、钪或 / 和锆的络合氟化物,
- [0123] 0.005 至 4.5g/l 的氟硅化物,
- [0124] 0.005 至 4.5g/ 的氟硼化物,
- [0125] 0.01 至 2g/l 的钛离子,
- [0126] 0.01 至 2g/l 的锆离子,
- [0127] 0.01 至 0.5g/ 的氯离子,
- [0128] 0.005 至 5g/l 的硫酸根,或 / 和
- [0129] 0.001 至 0.5g/ 的至少一种水溶性或 / 和水分散性有机聚合物化合物。
- [0130] 优选镍离子的含量不超过 1.5g/l。
- [0131] 一方面本发明的酸性水溶液可为磷化浴使用的磷酸盐化溶液,在另一方面还可任选为相应的浓缩液或相应的充液溶液,通过稀释制备磷酸盐化溶液或,或使用充液溶液保持磷酸盐化溶液的主要组分为所需的浓度。
- [0132] 而且本发明还涉及具有通过本发明的方法制备的磷酸盐层的金属物品。
- [0133] 按照本发明方法涂覆的物品可用于交通工具结构,特别用于汽车系列产品中,用于生产汽车工业或航空工业中的部件或车身部件或预组装的部件、用于建筑业、用于家具工业,用于生产仪器和设备,特别是家用电器、测量仪器、控制装置、试验装置、结构部件、内衬和五金制品。
- [0134] 令人惊奇的是明显减少至少一种胍化合物(例如硝酸胍)的浓度,产生的效果与仅使用硝基胍加速的体系产生的效果相同,但是在某些情况下将促进剂的用量最多减少到原来的 30%,并且由于可显著降低铵、胍化合物、硝酸盐和亚硝酸盐的量从而显著降低废水的含氮量,可进一步提高环境友好度。
- [0135] 在仅使用硝基胍和任选的硝酸盐加速的磷酸盐化体系中,通常形成致密的成层性能好的层,通常测得层重为 2.5 至 3.5g/m<sup>2</sup>,结果使得消耗量较高。但是使用本发明的方法,可形成的磷酸根离子晶体的平均晶棱长度小于 10 μm,通常层重为约 2 至 2.5g/m<sup>2</sup>,或者特别是在钢上形成的磷酸根离子晶体的平均晶棱长度为约 6 μm,通常层重为约 1.5 至 2g/m<sup>2</sup>。通过该方法耐腐蚀性和漆膜粘合性没有下降。形成的磷酸盐层越细,则可形成越薄的磷酸盐层。形成这种特别薄的磷酸盐层的成本更低,并且改善了漆膜粘合性并且增加了成型过程中的柔韧性。因而可近似认为层重为约 1.5g/m<sup>2</sup>、磷酸盐晶体的平均晶棱长度为约 5 μm 的磷酸盐层是最佳的。

[0136] 更意外的是可在比常用方法低 3 至 25°C 下进行磷酸盐化, 而不会降低加工质量和磷酸盐层的质量, 因此该方法成本更低。本发明的磷酸盐化可在 30 至 65°C 下顺利或甚至非常顺利地进行, 特别是在 35 至 55°C 下进行, 而不是与在常规磷酸盐化溶液通常所用的约 48 至 65°C 的磷酸盐化温度下进行。温度越低, 磷化浴能保持较低的酸性, 特别是作为游离酸或游离酸 KCl 与 Fischer 总酸的比值的 S 值越小。

[0137] 实施例和比较实施例

[0138] 籍借实施方案对本发明的主题进行更详细说明:

[0139] 实施例在如下基材上进行:

[0140] 试验金属板包括各种金属板, 其数量比为 1 : 1 : 1 : 1 :

[0141] A) 对应 AA6016 的铝合金  $AlMg_{0.4}Si_{1.2}$ ,

[0142] B) 非合金钢 DC04B 的冷轧的连续退火钢板,

[0143] C) 双面电镀锌、车用质量、DX54 DZ100 质量的金属板, 和

[0144] D) 锌淀积量至少为  $100g/m^2$  的 DX53 软非合金钢的热镀再轧 (reroll) 金属板,

[0145] 每块钢板的厚度为约 0.75mm。每块钢板的两面的表面积为  $400cm^2$ , 用每种组合物对至少 3 块金属板进行测试, 每种类型金属板测试至少 3 块金属板, 每个实验进行至少 3 块金属板。

[0146] 采用的步骤如下:

[0147] 1. 在 58 至 60°C 下、在 2% 的温和碱性清洁剂水溶液中清洁基材表面 5 分钟, 从而彻底脱脂。

[0148] 2. 在室温下用自来水漂洗 0.5 分钟。

[0149] 3. 在室温下浸渍在含磷酸钛的活化剂中将表面活化 0.5 分钟。

[0150] 4. 在 53 或 45°C 下将该表面在磷酸盐化溶液中浸渍 3 分钟。磷酸盐化温度已通过初步试验确定。

[0151] 5. 首先用自来水漂洗, 随后用含氟化锆的水溶液进行后漂洗, 最后用去离子水进行漂洗。

[0152] 6. 在 80°C 的干燥箱中将涂覆的基材干燥 10 分钟。随后测定层重。

[0153] 7. 最后, 对干燥的试验金属板进行阴极浸涂, 并且涂覆汽车工业中车身用的常规漆层。

[0154] 具体的磷酸盐化溶液的组成列于表 1。

[0155]

表 1: 磷酸盐化溶液的组成(g/l)和以点表示的酸性数据

实施例 含量(g/l)	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12	E13	E14	E15	E16
Zn	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,0	1,0	1,0	1,0	1,3	1,3	1,3	1,3
Ni	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	-	-	0,8	0,8	-	-
Mn	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
PO <sub>4</sub>	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4
NO <sub>3</sub>	2	2	2	2	2	2	-	2	2	2	2	2	2	2	2	2
SIF <sub>6</sub>	-	-	-	-	-	-	-	1,5	1,5	-	1,5	-	1,5	-	1,5	-
游离 F	-	-	-	-	-	-	-	0,045	0,2	-	0,2	-	0,2	-	0,2	-
总 F	-	-	-	-	-	-	-	1,3	1,8	-	1,8	-	1,8	-	1,8	-
硝基胍	0,8	0,2	-	-	-	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	-	0,025	0,008	-	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008
FA 或 FA-KCl	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
TA 剂量	22,3	22	22,5	22,4	22,8	22,5	22,5	27,5	27,8	21,8	27,6	21,5	27,9	21,3	27,4	21,8
FTA	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3
S 值	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
温度(°C)	53	53	53	53	53	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
晶棱长度 <sup>†</sup>	6	15	12	20	35	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
层重(g/m <sup>2</sup> )																
铝	2,8	*	1,7	*	*	1,8	2,3	2,0	1,9	2,2	2,0	1,9	2,1	2,2	2,0	2,1
钢	3	5	3,2	4,6	4,7	2,8	3,3	3,5	3,6	3,3	3,5	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4
电镀锌钢	1,9	3	2,6	3,5	3,1	3,1	3,6	2,8	2,9	2,5	2,7	2,6	2,8	2,9	2,7	2,6
热镀锌钢	-	-	-	-	-	-	-	0,5*	2,9	-	3,2	-	3,1	-	3,2	-

[0156]

实施例 含量(g/l)	E17	E18	E19	E20	E21	E22	E23	E24	E25	E26	E27	E28	E29	E30	E31	E32	E33
Zn	1,8	2,5	4,5	9,0	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Ni	0,8	1,0	1,2	1,5	-	-	0,2	0,5	1,5	1,5	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Mn	0,8	1,0	1,2	1,5	0,8	2,5	0,8	0,8	0,8	2,5	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
PO <sub>4</sub>	17,4	17,4	25,0	40,0	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4
NO <sub>3</sub>	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
SIF <sub>6</sub>	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	0,5	-	1,0	1,5	1,5	1,5	1,5
BF <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	1,5	0,5	-	-	-	-
游离 F	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
总 F	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,9	2,0	1,9	1,8	1,8	1,8	1,8
硝基胍	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,1	0,25	0,4	0,25
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,025
温度(°C)	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
晶粒长度 <sup>*)</sup>	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	10	6	4	6

\* 无致密的磷酸盐层 <sup>\*)</sup>在 SEM 下磷酸盐晶体的平均晶粒长度(μm)

[0157] 由于比较实施例和实施例 1 至 7 既不包含氟化物也不包含络合氟化物,因此不可能在铝层上沉淀可见的磷酸盐层。因而也不可能测定层重。在所有其他试验中则形成较致

密的磷酸盐层。在比较实施例中钢表面形成致密的磷酸盐层所需的最小磷酸盐化时间是这样的:CE1 中为 2 分钟,CE2 和 CE3 中为 2.5 至 3 分钟,CE4 中为 4 至 5 分钟,CE5 中约为 15 分钟。但是,在本发明的所有实施例中,钢表面所需的最小磷酸盐化时间通常为 1.5 至 2 分钟。因而可显著减少最小磷酸盐化时间。而铝的最小磷酸盐化时间稍微减少,而富锌表面的最小磷酸盐化时间显著减少。根据 SEM 照片上约 20 至 50 个晶体估计钢表面上的磷酸盐晶体的平均晶棱长度。

[0158] 在比较实施例 1 至 5 中,只有在存在足够量的促进剂时才在钢表面上形成致密的磷酸盐层。只有在比较实施例 1 和 3 中,胍或过氧化氢的量足够形成致密的磷酸盐层。

[0159] 但是在比较实施例 1 至 5 中,在富铁表面(如钢表面)只有选择特别高浓度的促进剂才可能形成致密磷酸盐层。但是,如果硝基胍和过氧化氢同时作为促进剂存在,显著降低的促进剂量(同时也是显著降低的促进剂总量)已足以形成良好的层。本发明的实施例 6 以及下列等等(et seq.)表明仅 0.008g/l 的过氧化氢与 0.25g/l 的硝基胍的组合已足以获得良好的效果。因而使用该促进剂组合可减少促进剂的加入量并且该方法可更廉价地进行,特别由于硝基胍为磷酸盐化溶液中最昂贵的原材料组分。

[0160] 钠离子、钾离子和铵离子的加入量或含量一方面来自杂质(特别是水),另一方面由调节游离酸或 S 值的溶液(在需要的情况下使用的氢氧化钠溶液或/和氢氧化铵溶液)产生。钠离子的含量最高达 3.6g/l,钾离子的含量最高达 0.05g/l 和铵离子的含量最高达 3.0g/l

[0161] 此外,不有目的地加入铝离子、钙离子、锰离子和铁离子。磷酸化溶液中这些物质的存在因为水中和加入物中的微量杂质,还有就是因为对金属板表面的酸浸作用。就磷酸盐化溶液中的溶解的铝而言,溶解量取决于样品,在这里含量为数 mg/l 范围。在这里不干扰磷酸盐化。由于过氧化氢导致溶解的铁快速沉淀,磷酸盐化溶液的组成导致磷酸盐化溶液中仅存在最小量的溶解铁(II)离子。往磷酸盐化溶液中加入 0.1 至 0.5g/l 的硝基胍,0.005 至 0.05g/l 的过氧化氢作为促进剂。由于过氧化氢快速消耗,非持续地注入(top up)过氧化氢。在所谓的“淤渣”中发现 Al、Fe、Zn 和在适当的情况下其他阳离子的氟化物和磷酸盐。但是,在实践中在金属板表面未沉淀有这些沉淀产物。

[0162] 在本发明的磷化浴中,由于淤渣的细小晶体比较松散,不需要压力喷射和机械方式就可容易地从槽壁和管线壁去除。

[0163] 尽管该磷酸盐化溶液的化学组成在较宽范围内变化,但这些试验中的涂层质量均良好。因而本发明的磷酸盐化溶液提供了进一步以简单、可靠、稳定、优良、廉价和快速的方式涂覆具有低或高含量的含铝表面的金属混合物的可能性。

[0164] 本发明实施例的磷酸盐层为细小和致密的晶体。其耐腐蚀性和粘合强度相当于类似磷酸锌层的典型质量标准。

[0165] 在上漆的钢板上进行的研究得到如下结果。

[0166] 表 2:上漆钢板的耐腐蚀性和漆膜粘合性结果

[0167] (\*根据 DIN50017KK 在湿热恒定的大气中测试 240 小时)

[0168]

腐 耐 蚀 根 据 VDA621-414 测 试,12 个月自然风化后	耐 腐 蚀 根 据 VDA621-415 测 试,用 盐 雾、冷 凝 水 交 替 喷 10 轮 后	漆 膜 粘 合 根 据 DIN55996-1 测 试,在 石 头 划 10 次 后	漆 膜 粘 合 根 据 DIN ENISO 2409 测 试,划 格 破 坏
---	--	--	--

	渗透 (under-migration)	渗透	漆膜剥落	剥落等级	
	mm	mm	等级	起始	KK 测试*
CE1	U<1	U1.5	10	Gt0	Gt1
CE2	U3	U3.5	2.0	Gt1	Gt2
CE3	U<1	U1.0	1.0	Gt0	Gt1
CE4	U3	U2.5	2.0	Gt1	Gt2
CE5	U4	U5.0	3.0	Gt2	Gt4
E9	U<1	U1.0	0.5	Gt0	Gt1
E10	U<1	U1.0	1.0	Gt0	Gt1
E12	U2	U2.5	2.0	Gt1	Gt1
E22	U1	U2.0	2.0	Gt0	Gt1

[0169] 暴露于空气环境中偏移不足最高达 U2mm, 在石头划试验中等级最高达 2, 可认为最高达 10%测的漆剥离和最高达 Gt1 的划格破坏级别足够优良。漆膜粘合等级可在 0 至 5 之间变化, 0 为最佳速率。

[0170] 本发明的磷酸盐层产生的外观(特别是在钢表面)较那些比较实施例更均一和更有吸引力。扫描电镜照片表明磷酸盐晶体的平均晶棱长度小于 15  $\mu\text{m}$ , 在某些实例中甚至不超过 8  $\mu\text{m}$ 。在 8  $\mu\text{m}$  以下磷酸根离子晶体为基本板状的基本等长(isometric)晶体。这里选择与磷酸盐化钢表面垂直或成角度观察的扫描电镜照片。钢表面存在磷酸盐化质量问题是特别常见的。尽管加入的基于胍/过氧化氢组合的促进剂的量更少, 但是与仅用过氧化氢或仅用硝基胍促进的体系比较, 在钢表面得到更均匀和更细微结构的磷酸盐层, 该比较体系还可含有硝酸盐。令人惊奇地发现与仅含有过氧化氢或仅含有硝基胍的磷酸盐化体系相比, 含有本发明的促进剂组合的体系操作更具有适应性。

[0171] 在使用本发明的过氧化氢促进的磷酸盐化体系的试验中, 可可靠保持磷酸盐晶体的平均晶棱长度小于 10  $\mu\text{m}$ 。

[0172] 此外, 令人惊奇地是在浸渍过程中, 最佳磷酸盐化温度可比仅使用过氧化氢或仅使用硝基胍的磷酸盐化体系低约 8 至 10 $^{\circ}\text{C}$ , 而采用该体系处理品质没有下降, 成本也没有增加。因而在浸渍或/和喷涂方法中以及在辊涂方法中, 应当可以毫无问题地在 40 至 60 $^{\circ}\text{C}$  使用该促进剂组合。然而仅使用过氧化氢或仅使用硝基胍的磷酸盐化体系通常需要温度高于 50 $^{\circ}\text{C}$ , 否则不能形成足够厚的磷酸盐层。降低温度也可显著节省费用。

[0173] 在浸渍最高达 3 分钟后, 可在基材涂覆细微致密的磷酸盐层。发现所述方法适应性非常好, 原因是可涂覆各种含量的一种或多种类型的金属板。此外, 可降低磷酸盐化温度。