



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98105466.8

[43]公开日 1998年11月4日

[11] 公开号 CN 1197849A

[22]申请日 98.3.9

[30]优先权

[32]97.3.7 [33]JP[31]52181/97

[71]申请人 日本巴可莱新株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 中山隆臣 永嶋康彦 下田健介

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 钟守期

权利要求书 2 页 说明书 25 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 磷酸盐被膜形成处理前的金属表面预处理液及预处理方法

[57]摘要

提供在金属材料的磷酸盐被膜形成处理中,用以促进化学反应,且使磷酸盐被膜结晶微细化的预处理液及预处理方法。处理液的特征在于含有一种以上选自粒径为 $5\mu\text{m}$ 以下粒子的至少一种二价或三价金属磷酸盐,以及碱金属盐或铵盐或它们的混合物,且pH调整至4~13。预处理方法为令金属表面事先接触预处理液。

权 利 要 求 书

1. 一种磷酸盐被膜形成处理前的金属表面预处理液, 其特征在于它含有选自二价金属磷酸盐的粒径为 $5\ \mu\text{m}$ 以下的粒子及三价金属磷酸盐的粒径为 $5\ \mu\text{m}$ 以下的粒子的一种以上的粒径为 $5\ \mu\text{m}$ 以下的粒子, 以及碱金属盐或铵盐或其混合物, 且 pH 为 $4 \sim 13$ 。

2. 如权利要求 1 所述的磷酸盐被膜形成处理前的金属表面预处理液, 其特征在于粒径 $5\ \mu\text{m}$ 以下的粒子含量为 $0.001 \sim 30\ \text{g/L}$, 且二价金属或三价金属为选自 Zn 、 Fe 、 Mn 、 Ni 、 Co 、 Ca 、 Al 中的一种以上的金属。

3. 如权利要求 1 所述的磷酸盐被膜形成处理前的金属表面预处理液, 其特征在于碱金属盐或铵盐为选自正磷酸盐、偏磷酸盐、原硅酸盐、硅酸盐、碳酸盐、重碳酸盐、硼酸盐的一种以上的碱金属盐或铵盐, 且其浓度为 $0.5 \sim 20\ \text{g/L}$ 。

4. 一种磷酸盐被膜形成处理前的金属表面预处理液, 其特征在于权利要求 1 的预处理液再含有选自阴离子性带电且分散的氧化物粒子、阴离子性水溶性有机高分子、非离子性水溶性有机高分子、阴离子性表面活性剂、非离子性表面活性剂的一种以上物质。

5. 如权利要求 4 所述的磷酸盐被膜形成处理前的金属表面预处理液, 其特征在于阴离子性带电且分散的氧化物粒子为平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下, 且其含量为 $0.001 \sim 5\ \text{g/L}$ 。

6. 如权利要求 4 所述的磷酸盐被膜形成处理前的金属表面预处理液, 其特征在于阴离子性带电且分散的氧化物粒子为选自 Si 、 B 、 Ti 、 Zr 、 Al 、 Sb 、 Mg 、 Se 、 Zn 、 Sn 、 Fe 、 Mo 及 V 的氧化物中的一种以上。

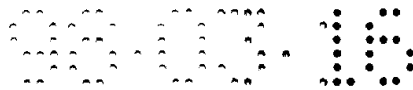
7. 一种磷酸盐被膜形成处理前的金属表面预处理方法, 其特征在于事先令金属表面与权利要求 1 ~ 6 任一项的预处理液接触, 以在金属表面上形成磷酸盐被膜。



8. 一种磷酸盐被膜形成处理前的金属表面预处理方法, 其特征在于事先令金属表面与含有非离子性表面活性剂或阴离子性表面活性剂或其混合物、和助洗剂的权利要求 1 ~ 6 之一的预处理液接触, 以在金属表面上合并进行形成磷酸盐被膜的金属表面的活化和净化。

5

10



说明书

磷酸盐被膜形成处理前的金属表面预处理液 及预处理方法

5 本发明关于在钢、镀锌钢板以及铝等金属表面施行磷酸盐被膜形成处理中，于其处理前，用以促进化学反应及磷酸盐被膜结晶的微细化所使用的金属表面预处理液及预处理方法。

最近，在汽车用金属板的磷酸盐被膜形成处理中，要求形成用以提高涂饰后的耐蚀性、或用以降低冲压时的摩擦及延长冲压模寿命的呈微细且致密结晶的磷酸盐被膜。于是，为使金属表面活化、形成磷酸盐结晶析出用的核，最终获得微细且致密结晶的磷酸盐被膜，常在磷酸盐被膜形成处理工序前，采用表面预处理。以下示例为了获得微细且致密结晶的磷酸盐被膜所进行的一般的磷酸盐被膜形成工序。

- (1) 脱脂
- (2) 水洗(多段)
- 15 (3) 表面预处理
- (4) 磷酸盐被膜形成处理
- (5) 水洗(多段)
- (6) 以纯水进行水洗

表面预处理用于使磷酸盐结晶微细且致密。关于此预处理成分液，例如由美国专利第2874081号、第2322349号及第2310239号等公知的是，已公开以钛、焦磷酸离子、正磷酸离子及钠离子等作为主要的构成成分。上述的预处理成分液被称为「将斯坦德(Jansted)盐，且其水溶液中含有钛离子和钛胶体。进行了脱脂、水洗的金属于前述预处理成分液的水溶液中浸渍或对金属喷洒预处理液，由此令金属表面吸附钛胶体。所吸附的钛胶体在下一工序的磷酸盐被膜形成处理工序中，成为磷酸盐被膜结晶析出的核，能够促进反应并使磷酸盐结晶微细化、致密化。现在工业上使用的预处理成分液全部利用将斯坦德盐。然而，使用含有由将斯坦德盐构成的钛胶体的



预处理液时，具有下述的问题。

5 第一个问题是，预处理液经时恶化。先前的预处理液在制成水溶液的短时间内对于磷酸盐结晶的微细化及致密化发挥显著的效果。但是，制成水溶液后经过数日，钛胶体凝集，导致无论其间有无使用均
10 丧失效果，使得所获得的磷酸盐结晶变为粗大。于是，特开昭63-76883号公报提出下列方法，在预处理过程中测定钛胶体的平均粒径，并且连续地废弃部分预处理液，使平均粒径在一定值之下，同时补充与废弃部分相当的预处理液，以此维持预处理效果。然而，此方法虽然可对于预处理液效果的因素进行定量控制，但为维持效果必须废弃预处理液。因此，此方法必须废弃大量的预处理液。因而，实际上为维持其效果，同时采用连续废弃预处理液和更新全部的量。

15 第二个问题是，因制备预处理液时所使用的水质之故，其效果及寿命受影响很大。在形成预处理液浴时，通常使用工业用水。但是，众所周知，工业用水中含有钙、镁等阳离子成分，其含量依所使用工业用水的水源而不同。另一方面，已知的预处理液主成分钛胶体在水溶液中具有阴离子性的电荷，由其电性排斥力之故不沉淀而分散。

20 若工业用水中大量存在阳离子成分钙和镁，则钛胶体被阳离子成分电中和，并且失去排斥力、引起凝集沉淀，因而丧失其效果。于是，有人提出，为屏蔽阳离子成分、维持钛胶体的稳定性，在预处理液中添加焦磷酸盐等缩合磷酸盐。但是，于预处理液中添加大量缩合磷酸盐时，则因缩合磷酸与钢板表面反应形成惰性被膜，在其后所进行的磷酸盐被膜形成处理工序中，发生磷酸盐被膜的形成不良的弊端。另外，在水中镁和钙含量多的地区，则必须使用纯水建立预处理液浴，在经济上极为不利。

25 第三个问题是，使用条件中，温度、pH的限制。具体而言，于温度35℃以上、pH8.0~9.5以外的范围，钛胶体凝集无法发挥预处理的效果。因此，必须在狭窄的温度范围内、狭窄的pH范围内使用，并且不可能于预处理成分液中添加脱脂剂等使得用同一溶



液长期发挥金属表面的净化和活化效果。

5 第四个问题是，因预处理液之故，下一工序所形成的磷酸盐结晶的微细化有一个限度。预处理的效果由钛胶体吸附至金属表面并形成磷酸盐结晶析出时的核而达成。因此，若预处理过程中吸附至金属表面的钛胶体数量越多，则可取得愈多的微细且致密的磷酸盐结晶。为此，考虑提高预处理液中的钛胶体浓度。但是，若浓度增加，则预处理液中的钛胶体彼此间的频率增加，并由碰撞而发生钛胶体的凝集沉淀。现在所使用的钛胶体浓度的上限以钛型式计算为100ppm以下，先有技术中，无法将钛胶体浓度增加至该值以上而令磷酸盐被膜结晶微细化。

10 于是，特开昭56-156778号公报及特开昭57-23066号公报中，公开了作为将斯坦德盐以外的预处理液，将含有二价或三价金属不溶性磷酸盐的悬浮液于加压下喷镀至钢带表面的预处理方法。但是，此预处理因为需在加压下将悬浮液喷镀至被处理物方可发挥其效果，故在通常的经浸渍及喷雾处理施行的磷酸盐被膜形成处理的预处理方法中并未使用。

15 另外，在特公昭40-1095号公报中，公开了镀锌钢板浸渍于高浓度二价或三价不溶性磷酸盐悬浮液中的预处理方法。但是，此方法所示的实施例仅限于镀锌钢板，且为了获得预处理效果，必须使用最低30g/L以上高浓度的不溶性磷酸盐悬浮液。

20 因此，尽管提出各种将斯坦德盐的缺点，但迄今为止，仍未有可取代它的新颖技术被工业化。

25 本发明的目的在于，解决先前技术的前述课题，提供在磷酸盐被膜形成处理中用以促进化学反应及使所得磷酸盐被膜的结晶微细化、经时稳定性优异的、新颖的预处理液及预处理方法。

本发明者等对于解决前述课题的手段专心研究，解决了先前方法的问题点，并完成了可令磷酸盐被膜的结晶品质更为改善的新颖的预处理液及预处理方法。即，本发明的磷酸盐被膜形成处理前的金属表



面预处理液的特征在于：含有一种以上选自二价金属磷酸盐且粒径为 $5 \mu\text{m}$ 以下的粒子以及三价金属磷酸盐且粒径为 $5 \mu\text{m}$ 以下的粒子的粒子、以及碱金属盐或铵盐或它们的混合物，并且 pH 调整至 $4 \sim 13$ 。

- 5 前述粒径为 $5 \mu\text{m}$ 以下的粒子浓度为 $0.001 \sim 30 \text{g/L}$ ，
前述二价或三价金属优选为选自 Zn 、 Fe 、 Mn 、 Ni 、 Co 、 Ca 及 Al 的至少一种。前述碱金属盐或铵盐优选为选自正磷酸盐、偏磷酸盐、原硅酸盐、硅酸盐、碳酸盐、重碳酸盐及硼酸盐的至少一种
10 以上的盐，且其浓度优选为 $0.5 \sim 20 \text{g/L}$ 。并优选含有至少一种以上选自阴离子性带电且分散的氧化物微粒子、阴离子性的水溶性有机高分子、非离子性的水溶性有机高分子、阴离子性表面活性剂及非离子性表面活性剂的物质。前述阴离子性带电且分散的氧化物微粒子的平均粒径为 $0.5 \mu\text{m}$ 以下，且其浓度以 $0.001 \sim 5 \text{g/L}$ 为较佳。优选前述阴离子性带电且分散的氧化物微粒子为选自 Si 、
15 B 、 Ti 、 Zr 、 Al 、 Sb 、 Mg 、 Se 、 Zn 、 Sn 、 Fe 、 Mo 及 V 氧化物中的至少一种。

本发明的磷酸盐被膜形成处理前的金属预处理方法的特征在于：使该金属表面与前述的预处理液接触。

- 20 此外，由于本发明的预处理液于高 pH 区域下的稳定性及高温下的稳定性比先前品更为优异，故由添加非离子性表面活性剂或阴离子性表面活性剂或其混合物和助洗剂，同时具备进行金属表面的净化和活化的作用，可用于磷酸盐被膜形成处理前的预处理方法中。

详细说明本发明中的各成分的作用。

- 25 二价金属的磷酸盐、三价金属的磷酸盐为本发明预处理液的必须成分。本发明的这些金属磷酸盐中，包含例如 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 等含有一种金属的磷酸盐和例如 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ 等含有二种以上金属的磷酸盐等。以下只简述为「二价或三价金属的磷酸盐」。本发明的目的如前述，在于提供磷酸盐被膜形成处理前用于将金属表面活化、



且形成磷酸盐被膜结晶析出用的核的预处理液。本发明者等发明了某种浓度、粒径的二价或三价金属的磷酸盐在含有某种添加物的水溶液中吸附至被处理物的表面，且成为在其后的磷酸盐被膜形成处理中的磷酸盐被膜结晶析出时的核，并提高形成磷酸盐被膜的反应速度的方法。

5

同时，由于二价或三价金属的磷酸盐与磷酸盐被膜的形成处理浴及磷酸盐被膜为类似的成分，故而其优点有：即使放入磷酸盐被膜的形成处理浴中亦不会对此处理浴造成不良影响，另外，即使在磷酸盐被膜中成为核被包入亦不会对所形成的磷酸盐被膜的性能造成不良影响。本发明所使用的二价或三价金属的磷酸盐可列举如下实例。

10

$Zn_3(PO_4)_2$ 、 $Zn_2Fe(PO_4)_2$ 、 $Zn_2Ni(PO_4)_2$ 、 $Ni_3(PO_4)_2$ 、 $Zn_2Mn(PO_4)_2$ 、 $Mn_3(PO_4)_2$ 、 $Mn_2Fe(PO_4)_2$ 、 $Ca_3(PO_4)_2$ 、 $Zn_2Ca(PO_4)_2$ 、 $FePO_4$ 、 $AlPO_4$ 、 $CoPO_4$ 和 $Co_3(PO_4)_2$

又，已知的是，反应初期所析出的单位面积的结晶数愈多，则金属表面所形成的磷酸盐被膜结晶的粒径变得愈微细。这是因为，磷酸盐被膜结晶的成长在邻接的结晶彼此接触并且覆满金属表面时结束，故若反应初期析出的结晶数多则邻接结晶间的距离变小，而可在短时间于金属表面覆盖微细的结晶。因此，为了在短时间令微细的磷酸盐结晶析出，在磷酸盐被膜形成处理前有许多结晶核是有效的，为此，成为核的物质粒径以小者较为有利。又，为了亦令不溶性物质于水溶液中稳定地分散，希望本发明所使用的二价或三价金属的磷酸盐粒径为 $5 \mu m$ 以下。但是即使 $5 \mu m$ 以上粒径的二价或三价金属的磷酸盐于本发明的预处理液中存在，亦不会对本发明的效果造成任何影响，预处理液中的 $5 \mu m$ 以下微粒子达到某浓度时即可发挥其显著的效果。

25

又，本发明中，经控制二价或三价金属的磷酸盐粒径，即可控制所得的磷酸盐被膜结晶的粒径。经使用微细粉碎的二价或三价金属的磷酸盐，可基于前述理由令极微细的磷酸盐结晶析出。



磷酸盐被膜形成反应的反应速度由单位时间可到达被处理物表面（金属表面）的活性磷酸盐离子量所决定，并遵守弗氏(Fick)法则。

$$d_n = D \frac{C_A - C_B}{S} \quad (1)$$

5

d_n : 可到达金属表面的活性磷酸盐离子量

D : 扩散系数

O : 金属的表面积

C_A : 浴中的活性磷酸盐离子浓度

10

C_B : 金属表面的活性磷酸盐离子浓度

S : 密着层的厚度

15

式(1)中， d_n 愈大，则形成磷酸盐被膜的反应速度变大。为了令式(1)的 d_n 变大，乃考虑使磷酸盐被膜形成液中的活性磷酸盐离子浓度 C_A 变大。但是， C_A 过大，则发生水解，由此淤浆增加的问题，以及磷酸盐被膜的结晶粗大化的问题。

20

若使用本发明的预处理液，则可在不会使 C_A 过大下，令形成磷酸盐被膜的反应速度显著变大。以本发明预处理液处理的金属表面上，二价或三价金属的磷酸盐粒子被吸附。被吸附的粒子因磷酸盐被膜形成液的pH小之故，在磷酸盐被膜形成液中有一部分于金属表面上溶解。经由此溶解， d_n 显著变大。

25

结果，使用本发明预处理液的情形中，磷酸盐被膜的形成速度显著变大。本发明中，不必令形成磷酸盐被膜的 C_A 过大。因此，磷酸盐被膜形成浴中很少发生淤浆，且可防止磷酸盐被膜结晶的粗大化。本发明预处理液中，二价或三价金属的磷酸盐粒子成分与磷酸盐被膜的成分愈类似，则本发明预处理液促进磷酸盐被膜形成的效果愈大。

为提高形成磷酸盐被膜的速度，二价或三价金属磷酸盐的粒子浓度以0.001~30g/L为较佳。未滿0.001g/L的情形

中，因为金属表面所吸附的二价或三价金属磷粒子的量少，故相反地不被促进。另一方面，即使大于 30 g / L，亦无再促进形成更多磷酸盐被膜的效果，仅为不利于经济性。

5 其次，列举作为本发明必须成分的碱金属盐或铵盐或其混合物（以下，单称为「碱金属盐或铵盐」）。如先前技术中所示，过去尝试以二价或三价金属的不溶性磷酸盐于加压下喷镀进行预处理的方法。但是，过去的方法始终必须于加压下喷镀二价或三价金属的不溶性磷酸盐。于加压下的喷镀理由为，为了发挥预处理的效果，必须将不溶性磷酸盐打至金属表面以令其反应，或者必须如发射喷砂般将金属表面弄伤。又，为了经由浸渍处理取得预处理的效果，先前方法必须令
10 二价或三价金属的不溶性磷酸盐浓度极端提高。

本发明者等发明了即使于碱金属盐或铵盐存在及二价或三价金属的磷酸盐浓度低的情况下，且金属表面不加以物理性力量的浸渍处理中，亦可在金属表面发挥预处理的效果。因此，本发明仅令预处理液
15 接触被处理物即可，是与先前技术完全不同的反应机理。为此，必须以碱金属盐或铵盐作为必须成分。

碱金属盐或铵盐若为选自正磷酸盐、偏磷酸盐、原硅酸盐、硅酸盐、碳酸盐、重碳酸盐及硼酸盐，则无特别限定。又，将此类碱金属盐或铵盐组合二种以上使用亦无任何问题。

20 碱金属盐或铵盐的浓度期望为 0.5 ~ 20 g / L。浓度未满足 0.5 g / L，则仅令被处理物接触预处理液时，并不发挥预处理效果，于 20 g / L 以上，则并无法期待更佳的效果，仅为不利于经济性。

本发明的预处理液必须调整至 pH 4 ~ 13 的范围。于未满足 pH
25 4 时，则因预处理液中所造成的金属腐蚀而发生氧化膜，且恐引起磷酸盐被膜的形成不良。又，于 pH 为超过 13 的情形中，则因磷酸盐被膜形成处理水溶液为呈酸性，故将预处理液收入磷酸盐被膜形成处理浴时，则使磷酸盐被膜形成处理浴被中和，而恐令浴的平衡崩溃。

本发明中，优选添加阴离子性带电且分散的氧化物微粒子。以下说明氧化物微粒子的作用。

第一，氧化物微粒子吸附至金属表面，成为磷酸盐结晶析出的核，即成为微阳极（micro cathode），成为磷酸盐被膜形成反应的起点。

5 第二，令预处理液中的二价或三价金属的磷酸盐的分散稳定性提高。氧化物微粒子吸附至预处理液中所分散的二价或三价金属的磷酸盐上，或者阻止二价或三价金属的磷酸盐彼此间碰撞，由此防止二价或三价金属的磷酸盐凝集沉淀并且提高稳定性。因此，氧化物微粒子的粒径必须比二价或三价金属的磷酸盐的粒径更小。

10 具体而言，以 $0.5 \mu\text{m}$ 以下为较佳。本发明所使用的氧化物微粒子若满足粒径和阴离子性的要求，则对于氧化物微粒子的金属无限制。对于阳离子性的氧化物微粒子实施表面处理，以此使其表面电荷转变成阴离子性亦无妨。若示出本发明所使用的氧化物微粒子的示例，则如下述。

15 SiO_2 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 Sb_2O_5 、 MgO 、 SeO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 MoO_3 、 Mo_2O_5 、 V_2O_5

另外，本发明中提高预处理液的二价或三价金属的磷酸盐分散稳定性的效果，亦可由使用阴离子性的水溶性有机高分子、非离子性的水溶性有机高分子、阴离子性表面活性剂及非离子性表面活性剂等而达到。

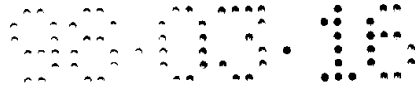
20 阴离子性带电且分散的氧化物微粒子的浓度优选为 $0.001 \sim 5 \text{ g/L}$ 。

未满足 0.001 g/L ，则无法令本发明预处理液中的二价或三价金属的磷酸盐的分散稳定性提高。又，即使添加 5 g/L 以上亦无法令提高二价或三价金属的磷酸盐的分散稳定性的效果变大。

25 本发明的预处理液为在与先前法不同的宽广的使用环境下，可继续其效果。即，与先前法相比较，具有下述的优点。

(1) 经时稳定性高。

(2) 即使混入 Ca 、 Mg 等硬度成分亦不会减弱效果。



- (3) 可于高温下使用。
- (4) 可添加各种碱金属盐。
- (5) 于幅度广泛的pH区域下的稳定性高。
- (6) 可控制所得的磷酸盐结晶的粒径。

5 因此，也可用作先前所无法继续维持稳定品质的兼具脱脂的预处理液。此时，为了提高兼具脱脂的预处理工序中的洗净力，亦可添加公知的无机碱性助洗剂、有机助洗剂及表面活性剂等。又，为了消除预处理液中所带入的阳离子成分等所造成的影响，亦可添加公知的螯合剂、缩合磷酸盐等。

10 又，本发明的预处理仅令预处理液与金属表面接触即可，且对于接触时间、预处理液的温度等并无大的限制。再者，本发明的预处理对铁钢、镀锌钢板、铝或铝合金等实施磷酸盐处理，可应用于各种金属。

[实施例]

15 下面，使用实施例和比较例详细说明本发明预处理液的效果。但是，虽然以汽车用金属板的磷酸锌被膜形成处理为例，但并非用以限定本发明预处理液的用途。

(供试板) 以下示出实施例和比较例所使用的供试金属板的简称和其含义。

- 20 S P C (冷延钢板 : J I S - G - 3 1 4 1)
- E G (两面电镀锌钢板 : 镀量 $20 \text{ g} / \text{m}^2$)
- G A (两面合金化熔融镀锌钢板 : 镀量 $45 \text{ g} / \text{m}^2$)
- Z n - N i (两面电镀锌镍钢板 : 镀量 $20 \text{ g} / \text{m}^2$)
- A l (铝板 : J I S - 5 0 5 2)

25 (碱性脱脂液)

实施例、比较例均将 Fine Cleaner L4460 (注册商标 : 日本 PERCARIZING (株) 制) 以自来水稀释至 2 % 供使用。

(预处理液)

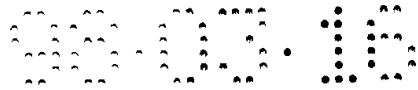


表 1 示出实施例所使用的预处理液的组成，表 2 示出比较例所使用的预处理液的组成。另外，经时试验在制成预处理液后立即实施，及于空温下放置 1 周后实施。

实施例 1

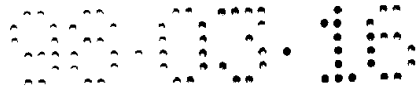
5 将 $Zn_3(P O_4)_2 \cdot 4 H_2 O$ 使用氧化锆粒的球磨机粉碎 10 分钟，用作二价或三价金属的磷酸盐。此二价或三价金属的磷酸盐制成悬浮液后，以 $5 \mu m$ 的滤纸过滤，并以 Submicron 粒子分析仪 (Coalter N4 型：Coalter 公司) 测定滤液中粒子的平均粒径，结果为 $0.31 \mu m$ 。再将滤液中的二价或三价金属的磷酸盐浓度调整为 $2 g / L$ 。
10 于此调整浓度的液中加入作为碱金属盐的磷酸三钠后，制成 pH 为指定值的表 1 所示的预处理液。

实施例 2

15 将 $Zn_3(P O_4)_2 \cdot 4 H_2 O$ 试药以使用氧化锆粒的球磨机弄碎 10 分钟，用作二价或三价金属的磷酸盐。此二价或三价金属的磷酸盐制成悬浮液后，以 $5 \mu m$ 的滤纸将其过滤，并以 Submicron 粒子分析仪 (Coalter N4 型：Coalter 公司) 测定滤液中粒子的平均粒径，结果为 $0.31 \mu m$ 。再将滤液中的二价或三价金属的磷酸盐浓度调整为 $2 g / L$ 。于此调整浓度的液中加入作为氧化物微粒子的 $S i O_2$ (AEROSIL #300：日本 AEROSIL (株) 制)，及作为碱金属盐的磷酸三钠试药后，作成 pH 为指定值的表 1 所示的预处理液。
20

实施例 3

25 将 $Zn_3(P O_4)_2 \cdot 4 H_2 O$ 试药以乳钵弄碎 1 分钟，用作二价或三价金属的磷酸盐。此二价或三价金属的磷酸盐作成悬浮液后，以 $5 \mu m$ 的滤纸将其过滤，并以 Submicron 粒子分析仪 (Coalter N4 型：Coalter 公司) 测定滤液中粒子的平均粒径，结果为 $4.2 \mu m$ 。再将滤液中的二价或三价金属的磷酸盐浓度调整为 $2 g / L$ 。于此调整浓度的液中加入作为氧化物微粒子的 $S i O_2$ (AEROSIL #300：日本 AEROSIL (株) 制)，及作为碱金属盐的磷酸三钠试药，作成 pH 为指



定值的表 1 所示的预处理液。

实施例 4

将 $Zn_3(P O_4)_2 \cdot 4 H_2 O$ 试药使用氧化锆粒的球磨机弄碎 1 小时，用作二价或三价金属的磷酸盐。此二价或三价金属的磷酸盐作成悬浮液后，以 $5 \mu m$ 的滤纸将其过滤，并以 Submicron 粒子分析仪 (Coalter N4 型：Coalter 公司) 测定滤液中粒子的平均粒径，结果为 $0.09 \mu m$ 。再将滤液中的二价或三价金属的磷酸盐浓度调整为 $2 g / L$ 。于此调整浓度的液中加入作为氧化物微粒子的 $S i O_2$ (AEROSIL #300：日本 AEROSIL (株) 制)，及作为碱金属盐的磷酸三钠试药，作成 p H 为指定值的表 1 所示的预处理液。

实施例 5

于加温至 $50^\circ C$ 的 $0.5 M$ 硫酸铁 (II) 溶液 1 升中，将 $1 M$ 的硫酸锌溶液 100 毫升及 $1 M$ 的磷酸一氢钠溶液 100 毫升交互加入使产生沉淀。将含有沉淀的水溶液于 $90^\circ C$ 下加温 1 小时令沉淀粒子熟化后，重覆 10 次倾斜洗净。将过滤所得的沉淀物干燥并以 X 射线衍射予以分析，结果沉淀物为含有部分磷酸三铁的 Phosphofirite [$Zn_2 Fe (P O_4)_2 \cdot 4 H_2 O$]。将此 Phosphofirite 以使用氧化锆粒的球磨机弄碎 10 分钟，用作二价或三价金属的磷酸盐。此二价或三价金属的磷酸盐于作成悬浮液后，以 $5 \mu m$ 的滤纸将其过滤，并以 Submicron 粒子分析仪 (Coalter N4 型：Coalter 公司) 测定滤液中粒子的平均粒径，结果为 $0.29 \mu m$ 。再将滤液中的二价或三价金属的磷酸盐浓度调整为 $2 g / L$ 。于此调整浓度的液中加入作为氧化物微粒子的 $S i O_2$ (AEROSIL #300：日本 AEROSIL (株) 制)，及作为碱金属盐的磷酸三钠试药后，作成 p H 为指定值的表 1 所示的预处理液。

实施例 6

于加温至 $50^\circ C$ 的 $0.1 M$ 硝酸锰溶液 1 公升中，加入 $1 M$ 的硝酸锌溶液 200 毫升，并再加入 $1 M$ 的磷酸氢钠溶液 200 毫升，令沉

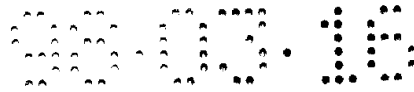
淀产生。将含有沉淀的水溶液于 90 °C 下加温 1 小时令沉淀粒子熟化，重覆 10 次倾斜洗净。将过滤所得的部分沉淀物溶解于盐酸，并使用原子吸光分析装置对成分进行分析，结果沉淀物为 $[Zn_xMn_y(PO_4)_2]$ 。将此 $[Zn_xMn_y(PO_4)_2]$ 以使用氧化锆粒的球磨机弄碎 10 分钟，用作二价或三价金属的磷酸盐。此二价或三价金属的磷酸盐于作成悬浮液，以 5 μm 的滤纸将其过滤，并以 Submicron 粒子分析仪 (Coalter N4 型：Coalter 公司) 测定滤液中粒子的平均粒径，结果为 0.32 μm。再将滤液中的二价或三价金属的磷酸盐浓度调整为 2 g / L。于此调整浓度的液中加入作为氧化物微粒子的 SiO₂ (AEROSIL #300：日本 AEROSIL (株) 制)，及作为碱金属盐的磷酸三钠试药后，作成 pH 为指定值的表 1 所示的预处理液。

实施例 7

于加温至 50 °C 的 0.1 M 硝酸钙溶液 1 公升中，加入 1 M 的硝酸锌溶液 200 毫升，并再加入 1 M 的磷酸氢钠溶液 200 毫升，令沉淀产生。将含有沉淀的水溶液于 90 °C 下加温 1 小时令沉淀粒子熟化，重覆 10 次倾斜洗净。将过滤所得的沉淀物乾燥并以 X 射线衍射予以分析，结果沉淀物为 Shortite $[Zn_2Ca(PO_4)_2 \cdot 4H_2O]$ 。将此 Shortite 以使用氧化锆粒的球磨机弄碎 10 分钟，用作二价或三价金属的磷酸盐。此二价或三价金属的磷酸盐于作成悬浮液后，以 5 μm 的滤纸将其过滤，并以 Submicron 粒子分析仪 (Coalter N4 型：Coalter 公司) 测定滤液中粒子的平均粒径，结果为 0.30 μm。再将滤液中的二价或三价金属的磷酸盐浓度调整为 2 g / L。于此调整浓度的液中加入作为氧化物微粒子的 SiO₂ (AEROSIL #300：日本 AEROSIL (株) 制)，及作为碱金属盐的磷酸三钠试药，作成 pH 为指定值的表 1 所示的预处理液。

实施例 8

将 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 试药以使用氧化锆粒的球磨机弄碎 10 分钟，用作二价或三价金属的磷酸盐。此二价或三价金属的磷酸



盐于作成悬浮液后，以 $5\ \mu\text{m}$ 的滤纸将其过滤，并以 Submicron 粒子
分析仪 (Coalter N4 型：Coalter 公司) 测定滤液中粒子的平均粒径，
结果为 $0.31\ \mu\text{m}$ 。再将滤液中的二价或三价金属的磷酸盐浓度调
整为 $0.02\ \text{g/L}$ 。于此调整浓度的液中加入作为氧化物微粒子的
5 ZrO_2 溶胶 (NYS-30B：日产化学工业 (株) 制)，及作为碱金属盐的
磷酸三钠试药，作成 pH 为指定值的表 1 所示的预处理液。

实施例 9

将 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 试药以使用氧化锆粒的球磨机弄碎
10 分钟，用作二价或三价金属的磷酸盐。此二价或三价金属的磷酸
盐于作成悬浮液后，以 $5\ \mu\text{m}$ 的滤纸将其过滤，并以 Submicron 粒子
分析仪 (Coalter N4 型：Coalter 公司) 测定滤液中粒子的平均粒径，
结果为 $0.31\ \mu\text{m}$ 。再将滤液中的二价或三价金属的磷酸盐浓度调
整为 $30\ \text{g/L}$ 。于此调整浓度的液中加入作为氧化物微粒子的 Sb_2O_5
15 溶胶 (A-1530：日产化学工业 (株) 制)，及作为碱金属盐的磷酸
三钠试药，作成 pH 为指定值的表 1 所示的预处理液。

实施例 10

将 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 试药以使用氧化锆粒的球磨机弄碎
10 分钟，用作二价或三价金属的磷酸盐。此二价或三价金属的磷酸
盐于作成悬浮液后，以 $5\ \mu\text{m}$ 的滤纸将其过滤，并以 Submicron 粒子
20 分析仪 (Coalter N4 型：Coalter 公司) 测定滤液中粒子的平均粒径，
结果为 $0.31\ \mu\text{m}$ 。再将滤液中的二价或三价金属的磷酸盐浓度调
整为 $2\ \text{g/L}$ 。于此调整浓度的液中加入作为氧化物微粒子的 SiO_2
(AEROSIL #300：日本 AEROSIL (株) 制)，及作为碱金属盐的硅酸钠
试药后，作成 pH 为指定值的表 1 所示的预处理液。

实施例 11

将 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 试药以使用氧化锆粒的球磨机弄碎
10 分钟，用作二价或三价金属的磷酸盐。此二价或三价金属的磷酸
盐于作成悬浮液后，以 $5\ \mu\text{m}$ 的滤纸将其过滤，并以 Submicron 粒子



分析仪 (Coalter N4 型: Coalter 公司) 测定滤液中粒子的平均粒径, 结果为 $0.31 \mu\text{m}$ 。再将滤液中的二价或三价金属的磷酸盐浓度调整为 2 g/L 。于此调整浓度的液中加入作为氧化物微粒子的 SiO_2 (AEROSIL #300: 日本 AEROSIL (株) 制), 及作为碱金属盐的倍半碳酸钠试药, 作成 pH 为指定值的表 1 所示的预处理液。

5 实施例 1 2

将 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 试药以使用氧化锆粒的球磨机弄碎 10 分钟, 用作二价或三价金属的磷酸盐。此二价或三价金属的磷酸盐于作成悬浮液后, 以 $5 \mu\text{m}$ 的滤纸将其过滤, 并以 Submicron 粒子分析仪 (Coalter N4 型: Coalter 公司) 测定滤液中粒子的平均粒径, 结果为 $0.31 \mu\text{m}$ 。再将滤液中的二价或三价金属的磷酸盐浓度调整为 2 g/L 。于此调整浓度的液中加入作为氧化物微粒子的 SiO_2 (AEROSIL #300: 日本 AEROSIL (株) 制), 及作为碱金属盐的磷酸三钠试药, 作成 pH 为指定值的表 1 所示的预处理液。

10 实施例 1 3

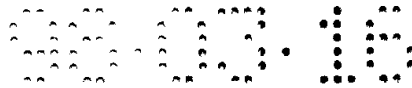
将 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 试药以使用氧化锆粒的球磨机弄碎 10 分钟, 用作二价或三价金属的磷酸盐。此二价或三价金属的磷酸盐于作成悬浮液后, 以 $5 \mu\text{m}$ 的滤纸将其过滤, 以 Submicron 粒子分析仪 (Coalter N4 型: Coalter 公司) 测定滤液中粒子的平均粒径, 结果为 $0.31 \mu\text{m}$ 。再将滤液中的二价或三价金属的磷酸盐浓度调整为 2 g/L 。于此调整浓度的液中加入作为氧化物微粒子的 SiO_2 (AEROSIL #300: 日本 AEROSIL (株) 制), 及作为碱金属盐的磷酸三钠试药, 作成 pH 为指定值的表 1 所示的预处理液。

15 实施例 1 4

使用同于实施例 2 的预处理液, 于 40°C 温度下进行预处理过程。

20 实施例 1 5

于实施例 1 4 的预处理液中添加 2 g/L 表面活性剂 (聚氧乙烯壬基苯酚醚: EO 11 摩尔), 并于温度 40°C 下, 对于未进行脱脂的



依旧被涂油的供试片，进行兼具脱脂的预处理过程。

实施例 1 6

5 将 $Zn_3(P O_4)_2 \cdot 4 H_2 O$ 试药以使用氧化锆粒的球磨机弄碎 1 0 分钟，用作二价或三价金属的磷酸盐。将此二价或三价金属的磷酸盐浓度调整为 2 g / L。悬浮液中的粒子粒径以 Submicron 粒子分析仪 (Coalter N4 型：Coalter 公司) 和 Coalter 计数器 (Coalter 公司) 测定，结果于 0. 3 1 μm 和 6. 5 μm 具有粒度分布的波峰，含有 2 0 % 的 6. 5 μm 粒子。于此调整浓度的液中加入作为氧化物微粒子的 $S i O_2$ (AEROSIL #300：日本 AEROSIL (株) 制)，及作为碱金属盐的磷酸三钠试药，作成 p H 为指定值的表 1 所示的预处理液。

比较例 1

将先前的预处理液 Preparene ZN (注册商标：日本 PERCARIZING (株) 制) 水溶液，于标准条件下进行预处理过程。

比较例 2

15 于先前的预处理液 Preparene ZN 水溶液中，如表 2 所示加入作为氧化物微粒子的 $S i O_2$ (AEROSIL #300：日本 AEROSIL (株) 制) 并进行预处理过程。

比较例 3

20 将先前的预处理液 Preparene ZN 水溶液的 p H 调整至表 2 所示的值，并进行预处理过程。

比较例 4

将先前的预处理液 Prearene ZN 水溶液的 p H 调整至表 2 所示的值，并进行预处理过程。

比较例 5

25 将先前的预处理液 Prearene ZN 水溶液的处理温度作成 4 0 $^{\circ}C$ ，并进行预处理过程。

比较例 6

将 $Zn_3(P O_4)_2 \cdot 4 H_2 O$ 试药以使用氧化锆粒的球磨机弄碎



10 分钟，用作二价或三价金属的磷酸盐。此二价或三价金属的磷酸盐于作成悬浮液後，以 $5\ \mu\text{m}$ 的滤纸将其过滤，并以 Submicron 粒子分析仪 (Coalter N4 型：Coalter 公司) 测定滤液中粒子的平均粒径，结果为 $0.31\ \mu\text{m}$ 。再将滤液中的二价或三价金属的磷酸盐浓度调整为 $2\ \text{g/L}$ 。于此调整浓度的液中加入作为氧化物微粒子的 SiO_2 (AEROSIL #300：日本 AEROSIL (株) 制)，作成 pH 为指定值的表 2 所示的预处理液。

比较例 7

以 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 试药用作二价或三价金属的磷酸盐。此二价或三价金属的磷酸盐于作成悬浮液，以 $5\ \mu\text{m}$ 的滤纸过滤并将滤纸残留的粒子再度分散于水中作成悬浮液。以 Coalter 计数器 (Coalter 公司) 测定悬浮液中的粒子的平均粒径，结果为 $6.5\ \mu\text{m}$ 。其次将悬浮液中的二价或三价金属的磷酸盐浓度调整为 $2\ \text{g/L}$ 。于此调整浓度的液中加入作为氧化物微粒子的 SiO_2 (AEROSIL #300：日本 AEROSIL (株) 制)，及作为碱金属盐的磷酸三钠试药后，作成 pH 为指定值的表 2 所示的预处理液。

比较例 8

将 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 试药以使用氧化锆粒的球磨机弄碎 10 分钟，用作二价或三价金属的磷酸盐。此二价或三价金属的磷酸盐于作成悬浮液後，以 $5\ \mu\text{m}$ 的滤纸将其过滤，并以 Submicron 粒子分析仪 (Coalter N4 型：Coalter 公司) 测定滤液中粒子的平均粒径，结果为 $0.31\ \mu\text{m}$ 。再将滤液中的二价或三价金属的磷酸盐浓度调整为 $2\ \text{g/L}$ 。于此调整浓度的液中加入作为氧化物微粒子的 SiO_2 (AEROSIL #300：日本 AEROSIL (株) 制)，及作为碱金属盐的磷酸三钠试药，作成 pH 为指定值的表 2 所示的预处理液。

(磷酸锌被膜形成处理液)

实施例、比较例均将 Palbond L3020 (注册商标：日本 PERCARIZING (株) 制) 以自来水稀释至 4.8% ，且成分浓度，全酸度、游离酸



度、促进剂浓度为调整至目前作为汽车用金属板的磷酸锌被膜形成处理中所一般使用的浓度，供使用。以下示出处理工序。

(处理工序)

- (1) 碱脱脂 42℃、喷雾120秒
- 5 (2) 水洗 室温、喷雾30秒
- (3) 表面预处理 室温、浸渍20秒
- (4) 磷酸锌被膜形成处理 42℃、浸渍120秒
- (5) 水洗 室温、喷雾30秒
- (6) 脱离子水洗 室温、喷雾30秒
- 10 (形成磷酸锌被膜后的涂饰及评价工序)

实施例、比较例均将阳离子电沉积涂料 (Elecuron 2000: 关西 PAINT 公司制) 以膜厚 20 μm 涂饰, 并于 180℃ 下焙烧 25 分钟后, 将一部分供于盐水喷雾试验和耐盐温水试验。剩余的由沉积涂饰板以中间涂层涂料 (汽车用中间涂层涂料: 关西 PAINT 公司制) 涂饰成中间涂层涂饰膜厚为 40 μm , 并于 140℃ 下进行 30 分钟焙烧。再于中间涂层涂饰终了的供试板, 以上涂层涂料 (汽车用上涂层涂料: 关西 PAINT 公司制) 涂饰成上涂层涂饰膜厚为 40 μm , 并于 140℃ 下进行 30 分钟焙烧。将所得的总膜厚 100 μm 的三涂层板供于一次密着性评价试验、二次密着性评价试验。

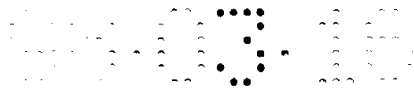
20 (磷酸锌被膜的评价方法)

(1) 外观

以目视观察, 确认磷酸锌被膜有无水锈、斑点。评价为如下述。

- 均匀良好的外观
- 部分具有斑点
- 25 △ 具有斑点、水锈
- × 水锈多
- ×× 不形成磷酸锌被膜

(2) 磷酸锌被膜重量 (C. W.)



测定形成磷酸锌被膜后的板重量 (为 W_1 [g]), 其次将此板于下述所示的剥离液、剥离条件, 实施磷酸锌被膜剥离处理, 测定其重量 (视为 W_2 [g]), 并使用式 (I) 算出。

·冷延钢板的情况

- 5 剥离液: 5% 铬酸水溶液
剥离条件: 75℃、15分钟、浸渍剥离

·镀锌板的情况

剥离液: 重铬酸铵 2 重量% + 28% 氨水 49 重量% + 纯水 49 重量%

- 10 剥离条件: 常温、15分钟、浸渍剥离

$$\text{被膜重量}[\text{g}/\text{m}^2] = (W_1 - W_2) / 0.021 \quad \text{式 (I)}$$

(3) 磷酸锌被膜的结晶大小 (C. S.)

所形成的磷酸锌被膜使用扫描电子显微镜 (SEM) 观察放大 1500 倍的像, 并考察其结晶粒径。

- 15 (4) P 比

实施例、比较例均仅对 SPC 钢板, 使用 X 射线衍射装置测定磷酸锌被膜中的 Phosphofirite 结晶的 X 射线强度 (P) 和 Hopaite 结晶的 X 射线强度 (H)。由所得的 X 射线强度使用式 (II) 算出 P 比。

$$\text{P 比} = P / (P + H) \quad \text{式 (II)}$$

- 20 (涂饰后的涂膜的评价方法)

实施例、比较例均依下述所示的评价方法实施涂膜的评价。

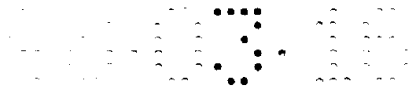
(1) 盐水喷雾试验 (JIS - Z - 2371)

于切入横切的进行电沉积涂饰的板上, 将 5% 盐水喷雾 960 小时。于喷雾終了后测定由横切开始的单侧最大生锈幅度并进行评价。

- 25 (2) 耐盐温水试验

将切入横切的进行电沉积涂饰的板于 5% 盐水中浸渍 240 小时。于浸渍終了后测定由横切开始的单侧最大生锈幅度并进行评价。

(3) 一次密着性评价试验



于三涂层板上以锐利的小刀切成100个间隔2mm的棋盘格，并将全部棋盘格以黏合带覆盖并粘合，然后将粘合带剥离，并评价剥离的棋盘格涂膜数。

(4)二次密着性评价试验

5 将三涂层板于40℃的去离子水中浸渍240小时并于浸渍終了依据一次密着性评价试验的相同程序，实施棋盘格剥离试验，并评价剥离的棋盘格涂膜数。

表3中示出使用实施例的预处理液后、磷酸锌处理所得的磷酸盐被膜的被膜特性。

10 表4中示出使用比较例的预处理液后、磷酸锌处理所得的磷酸盐被膜的被膜特性。

表5中示出使用实施例的预处理液后、磷酸锌处理所得的磷酸盐被膜，进行涂饰时的涂饰后的性能评价结果。

15 表6中示出使用比较例的预处理液后、磷酸锌处理所得的磷酸盐被膜，进行涂饰时的涂饰后的性能评价结果。

由表3及表4可确认本发明的预处理液将先前的预处理液缺点经时稳定性显著提高。又，由实施例1及实施例2可得知，氧化物微粒子对于经时稳定性的效果。再者，即使改变氧化物微粒子及碱金属的种类、处理温度，亦不会改变其效果，可取得与先前品同等以上的致密且微细的结晶，且由控制所使用的二价或三价金属的磷酸盐的平均粒径，亦可控制所得的磷酸盐被膜的结晶大小。

由表5及表6可知，使用本发明预处理液，可赋予与使用先前的预处理液同等以上的涂饰性能。

[发明的效果]

25 如前所述，本发明可使先前品缺点经时稳定性格外地提高，且亦可达到先前品所不可能的自由控制磷酸盐被膜的结晶大小。因此，本发明比先前品于经济上有利，且可赋予与先前品同等以上的性能。

【表 1】

	二价或三价金属磷酸盐	金属氧化物	碱金属盐	平均粒径 (μm)	pH
实施例 1	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2g/L	无	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 5g/L	0.31	10.0
实施例 2	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2g/L	SiO_2 10ppm	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 5g/L	0.31	10.0
实施例 3	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2g/L	SiO_2 10ppm	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 5g/L	4.2	10.0
实施例 4	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2g/L	SiO_2 10ppm	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 5g/L	0.09	10.0
实施例 5	$\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2g/L	SiO_2 10ppm	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 5g/L	0.29	10.0
实施例 6	$\text{Zn}_x\text{Mn}_y(\text{PO}_4)_2$ 2g/L	SiO_2 10ppm	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 5g/L	0.32	10.0
实施例 7	$\text{Zn}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2g/L	SiO_2 10ppm	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 5g/L	0.30	10.0
实施例 8	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.02g/L	ZrO_2 10ppm	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 5g/L	0.31	8.0
实施例 9	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 30g/L	Sb_2O_5 10ppm	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 5g/L	0.31	10.0
实施例 10	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2g/L	SiO_2 10ppm	$\text{Na}_2\text{OSiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5g/L	0.31	10.0
实施例 11	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2g/L	SiO_2 10ppm	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 5g/L	0.31	8.0
实施例 12	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2g/L	SiO_2 10ppm	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 1g/L	0.31	6.0
实施例 13	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2g/L	SiO_2 10ppm	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 20g/L	0.31	13.0
实施例 14 *	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2g/L	SiO_2 10ppm	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 5g/L	0.31	10.0
实施例 15 **	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2g/L	SiO_2 10ppm	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 5g/L	0.31	10.0
实施例 16	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2g/L	SiO_2 10ppm	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 5g/L	0.31 6.5(20%)	10.0

*实施例 14 的预处理液组成与实施例 2 相同, 处理温度 40°C

**实施例 15 的预处理液的基本组成和处理温度与实施例 14 相同, 再添加 2g/L 的表面活性剂(聚氧乙烯壬基酚醚 E011mol)。

【表 2】

	预处理液和金属磷酸盐	金属氧化物	碱金属盐	平均粒径 μm	pH
比较例 1	Preparene ZN 1g/L	无	无	—	9.5
比较例 2	Preparene ZN 1g/L	SiO ₂ 10ppm	无	—	9.5
比较例 3	Preparene ZN 1g/L	无	无	—	7.0
比较例 4	Preparene ZN 1g/L	无	无	—	12.0
比较例 5 *	Preparene ZN 1g/L	无	无	—	9.5
比较例 6	Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O 2g/L	SiO ₂ 10ppm	无	0.31	10.0
比较例 7	Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O 2g/L	SiO ₂ 10ppm	Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O 5g/L	6.5	10.0
比较例 8	Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O 2g/L	SiO ₂ 10ppm	Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O 5g/L	0.31	3.0

*. 比较例 5 的预处理液组成与比较例 1 相同, 处理温度 40℃。

[表3]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15	实施例16	
预 处 理 液 制 成 后	被膜外观	SPC	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
		EG	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	C.W. (g/m ²)	GA	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		Al	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		Zn-Ni	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		SPC	2.0	2.0	2.3	1.6	2.0	2.2	2.1	2.0	2.1	2.1	2.1	2.0	2.1	2.2	2.0	2.0
		EG	2.3	2.2	2.5	2.0	2.2	2.2	2.2	2.2	2.3	2.2	2.3	2.4	2.3	2.4	2.2	2.1
		GA	2.5	2.5	2.7	2.2	2.4	2.6	2.5	2.5	2.6	2.5	2.6	2.5	2.6	2.6	2.5	2.5
	C.S. (μm)	Al	1.6	1.5	1.6	1.4	1.5	1.5	1.7	1.5	1.6	1.7	1.5	1.6	1.7	1.6	1.5	1.6
		Zn-Ni	2.2	2.2	2.4	1.9	2.1	2.1	2.2	2.2	2.3	2.3	2.3	2.2	2.2	2.3	2.1	2.2
		SPC	1~2	1~2	2~3	1以下	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2
		EG	1~2	1~2	2~3	1以下	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2
		GA	2~3	2~3	3~4	1~2	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3
		Al	2~3	2~3	2~3	1~2	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3
	P比 (%)	Zn-Ni	1~2	1~2	2~3	1以下	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2
		SPC	92	92	93	95	96	91	92	93	94	93	93	94	93	93	94	93
经过一周后	被膜外观	SPC	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	C.W. (g/m ²)	SPC	2.4	2.1	2.3	1.7	2.0	2.1	2.2	2.2	2.2	2.1	2.1	2.0	2.1	2.0	2.2	
	C.S. (μm)	SPC	2~3	1~2	2~3	1以下	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	
P比 (%)	SPC	93	93	94	93	95	92	92	93	92	91	92	92	92	94	93	92	

【表 4】

		比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7	比较例8	
预 处 理 液 制 成 后	被膜外观	SPC	◎	◎	○	△	×	××	××	××
		EG	◎	◎	○	○	○	×	×	×
		GA	◎	◎	○	○	○	×	×	×
		Al	◎	◎	△	△	×	××	××	×
		Zn-Ni	◎	◎	○	○	○	×	×	×
	C.W. (g/m ²)	SPC	2.2	2.3	2.7	3.0	3.2	-	-	-
		EG	2.6	2.7	2.8	2.8	2.9	-	-	-
		GA	2.8	3.0	3.5	3.7	3.8	-	-	-
		Al	1.8	1.6	1.8	1.9	1.8	-	-	-
		Zn-Ni	2.5	2.4	2.7	2.6	2.7	-	-	-
	C.S. (μm)	SPC	3~4	3~4	5~6	6~7	7以上	-	-	-
		EG	3~4	3~4	5~6	5~6	6~7	-	-	-
		GA	5~6	5~6	6~7	6~7	6~7	-	-	-
		Al	4~5	4~5	5~6	5~6	6~7	-	-	-
		Zn-Ni	3~4	3~4	4~5	5~6	6~7	-	-	-
P比 (%)	SPC	92	93	89	90	88	-	-	-	
经 过 一 周 后	被膜外观	SPC	×	△	××	××	××	-	-	-
	C.W. (g/m ²)	SPC	3.2	2.9	-	-	-	-	-	-
	C.S. (μm)	SPC	6~7	5~6	-	-	-	-	-	-
	P比 (%)	SPC	-	-	-	-	-	-	-	-

【表5】

		预处理液制成后															
		实例#1	实例#2	实例#3	实例#4	实例#5	实例#6	实例#7	实例#8	实例#9	实例#10	实例#11	实例#12	实例#13	实例#14	实例#15	实例#16
盐水喷雾 960小时	SrC	1.0	1.0	1.0	0.5以下	0.5以下	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	EG	1.5	1.5	2.0	1.5	1.0	1.5	2.0	2.0	1.5	2.0	1.5	2.0	2.0	1.5	2.0	1.5
	GA	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下
电铸涂液膜	Al	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下
	Zn-Ni	1.5	1.5	1.5	1.5	1.0	1.5	2.0	1.5	2.0	2.0	2.0	1.5	2.0	2.0	2.0	1.5
	SrC	1.0	1.0	1.0	0.5以下	0.5以下	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
耐湿盐水 240小时	EG	2.0	1.5	2.0	1.5	1.0	1.5	2.0	1.5	2.0	2.0	1.5	2.0	2.0	1.5	2.0	1.5
	GA	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下
	Al	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下
电铸涂液膜	Zn-Ni	1.5	2.0	1.5	1.5	1.0	1.5	1.5	1.5	2.0	2.0	1.5	2.0	2.0	1.5	2.0	2.0
	SrC	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	EG	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3层膜	GA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Al	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Zn-Ni	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
二次密着性	SrC	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	EG	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	GA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
剥离涂膜数	Al	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Zn-Ni	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	SrC	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3层膜	Al	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Zn-Ni	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	SrC	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

【表6】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8		
预 处 理 液 制 成 后	盐水喷雾	SPC	1.0	1.0	2.5	3.5	5.0以上	—	—	—	
		EG	2.0	2.0	3.5	4.0	5.0以上	—	—	—	
	960 小时	GA	0.5以下	0.5以下	2.5	3.0	3.5	—	—	—	
		电着涂装板	Al	0.5以下	0.5以下	1.0	1.0	2.0	—	—	—
		Zn-Ni	2.0	1.5	3.0	3.5	5.0以上	—	—	—	
	耐温盐水	SPC	1.0	1.0	3.0	4.0	5.0以上	—	—	—	
		EG	2.5	2.0	3.0	4.0	5.0以上	—	—	—	
	240 小时	GA	0.5以下	0.5以下	2.5	3.0	3.0	—	—	—	
		电着涂装板	Al	0.5以下	0.5以下	1.5	1.0	1.5	—	—	—
		Zn-Ni	2.0	2.0	2.5	4.0	5.0以上	—	—	—	
	一次密着性	SPC	0	0	0	10	80	—	—	—	
		剥离涂膜数	EG	0	0	0	10	20	—	—	—
			GA	0	0	0	5	15	—	—	—
			Al	0	0	0	10	25	—	—	—
			Zn-Ni	0	0	0	10	20	—	—	—
	二次密着性		SPC	0	0	0	15	85	—	—	—
		剥离涂膜数	EG	0	0	0	10	30	—	—	—
			GA	0	0	0	5	15	—	—	—
			Al	0	0	0	15	30	—	—	—
			Zn-Ni	0	0	0	10	25	—	—	—