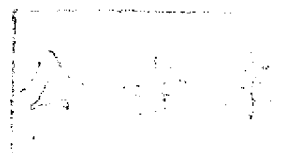


申請日期	86.7.18
案 號	86103351
類 別	C23C 22/18



A4
C4

449625

(以上各欄由本局填註)

Int. Cl. 6

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	中等溫度磷酸錳轉化型塗料組成物及方法
	英 文	MODERATE TEMPERATURE MANGANESE PHOSPHATE CONVERSION COATING COMPOSITION AND PROCESS
二、發明 創作人	姓 名	1. 墨菲特 S. 寶路斯 (Mervet S. BOULOS) 2. 大衛 C. 蒙特羅斯 (David C. MONTROSE) 3. 麥可培社爾 (Michael PETSCHER)
	國 籍	1-3 皆屬美國
	住、居所	1. 美國 MI48098 崔萊史東恆齊巷 4395 號 2. 美國 MI48082 聖卡爾海濱伯頓 31293 號 3. 美國 MI48307 路查斯特丘史東伯利道 2604 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	亨克爾公司 HENKEL CORPORATION
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國賓夕法尼亞州 19462 普里茅斯廣場德國村 公路 140 號 150 室
	代 表 人 姓 名	韋恩 C. 雅斯茄克 (Wayne C. Jaeschke)

449625

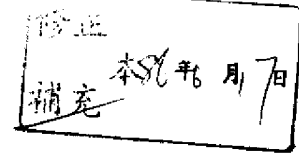
由本局填寫

承辦人代碼：

大類：

IPC分類：

A6
B6



本案已向：

美 國 (地 區) 申 請 專 利 , 申 請 日 期 : 案 號 : , ☐ 有 ☐ 無 主 張 優 先 權
1996年 2月 14日 08/601,481(無 主 張 優 先 權)
1996年 11月 12日 08/747,136(主 張 優 先 權)

有 關 微 生 物 已 寄 存 於 : , 寄 存 日 期 : , 寄 存 號 碼 :

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

人員明示：本局係正後大之變更及實質內容

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

相關申請案之參照

本申請案為1996年2月14日提出之申請案序號08/601,481之持續部份。

發明之背景

發明之領域

本發明係關於將含錳磷酸轉化型塗料沈積於金屬表面上之組成物與方法，特別是沈積在亞鐵表面、鍍鋅鋼、與其他主要為鋅亞鐵表面之表面。本發明特別關於在不超过80℃之溫度製造適於油漆等有機塗料用高品質塗底漆之轉化型塗料之組成物與方法。

相關技術之陳述

磷酸鹽轉化型塗料之一般方法在此技藝為已知的。例如，參見M. Hamacher之“金屬表面之生態學上安全預處理”，Henkel-Referate 30(1994)，第138-144頁，除了與任何在此明確陳述相反之內容，其在此併入作為參考。簡言之，如鐵與鋅之活性金屬與含足夠濃度之磷酸根離子之水性酸性組成物之接觸，造成活性金屬表面上沈積轉化型塗料，其含磷酸離子與一些金屬陽離子，該等金屬陽離子係衍生自磷酸鹽轉化型塗料之活性金屬的溶解，或來自存在於水性酸性組成物之具有至少二價之金屬陽離子，或兩者。在許多實例，特別是在磷酸化組合物含鋅、鎳、或錳時，為了加速過程及改良塗料之均勻性，習慣上在塗料組成物包括稱為“加速劑”之成份，其通常不變成所形成之塗料之一部份。一般廣為使用之加

五、發明說明(2)

速劑包括亞硝酸鹽與氯離子、如對-硝基苯磺酸之水溶性硝基芳族有機化合物、與羥基胺，後者幾乎總是為鹽或錯合物之形式，並且異於大部份其他之加速劑，因為在其一般使用之濃度，其並非夠強之氧化劑以將鐵(Ⅱ)離子氧化成鐵(Ⅲ)離子，此為大部份其他加速劑之功能之一。

已知並且已使用先行技藝之磷酸化組成物為在組成物中包括錳作為實質上唯一具有二或更多價數之金屬陽離子之磷酸化組成物。然而，此組成物先前僅實際於相當高溫，幾乎總是高於80℃而且經常超過88℃下來使用。此組成物已顯著地趨於淤積，其為發生於幾乎所有之磷酸鹽轉化型塗料組成物之現象，但是在組成物含具有二或更多價數之錳作為主要陽離子時定量地惡化。

此外，此先行技藝錳係轉化型塗料已一般僅用以沈積厚及通常微晶轉化型塗料，其功能主要為位在所形成之轉化型塗料下之金屬物件之冷加工時作為潤滑劑載體。雖然其為磷酸化之重要實際應用，提供油漆用塗底漆仍為更重要的，而且在過去尚未藉磷酸化組成物有利地完成，該組成物具有二或更多價數之二價錳離子為實質上唯一存在之金屬離子。易以含錳磷酸化組成物得到之厚磷酸鹽轉化型塗料太厚及／或脆而無法提供對以後塗佈之油漆等物質之良好黏附性，可能係因為厚磷酸鹽塗料易因甚至相當小之機械振動而裂解。另一方面，藉由控制含錳磷酸化組成物以製造較薄、通常為微晶型式之磷

五、發明說明(3)

酸鹽轉化型塗料，(該種塗料確實可提供對以後塗佈之油漆良好黏附性，而且極易藉每公升含至少0.5克(以下簡稱為“克/公升”)之總量的含鋅、鎳、鈷及/或鐵之磷酸化組成物以產生)，已證明如果使用含錳磷酸化組成物若非不可能，亦為實際上相當困難的。

尚未得知先行技藝之含錳磷酸化組成物在僅藉噴塗接觸欲塗覆金屬時可製造令人滿意品質之轉化型塗料，而且通常僅在欲塗覆表面被浸於組成物中時使用。

發明之說明發明之目的

本發明之各種替代及/或並存目的為：(i)提供磷酸化之組成物及方法，其提供含面漆之油漆等有機黏合劑用之高品質保護性漆底漆，其中具有二或更多價數之錳離子為組成物中之主要陽離子；(ii)提供含錳之磷酸鹽轉化型塗料，其易於控制使每單位面積塗覆之塗料基質比先行技藝一般使用之磷酸錳轉化型塗料組成物更低；(iii)提供相當經濟之磷酸鹽轉化型塗料組成物及方法，其提供如目前使用含鋅、鎳、及/或鈷轉化型塗料形成組成物之習知磷酸鹽轉化型塗覆方法之良好品質油漆塗底漆；(iv)藉噴塗提供具有良好塗底漆品質之轉化型塗料；(v)降低來自磷酸化組成物之污染毒物，其藉由(v.1)降低或排除鋅、鎳、鈷、鉻、銅、及/或錳以外之其他“重金屬”含量及/或(v.2)降低在磷酸化組成物之使用時形成之淤泥體積；及(vi)提供在不大於70℃之

五、發明說明(4)

磷酸化溫度具有良好油漆塗底漆品質之轉化型塗料。其他目的由以下之說明而明顯。

說明之一般原則

除了在申請專利範圍及操作實例，或明確地指示之處，應了解本說明中所有表示物質量或反應條件及／或用途之數量以文字“約”修飾，以說明本發明之廣義範圍。然而，此所述數限內之實施通常較佳。亦相對地，在全部之說明書中，除非另有明確地指示；百分比、“份”、與比例值為基於重量；關於本發明特定目的適合或較佳之物質之組或類之說明暗示組或類之任何二或更多成員的混合同樣地適合或較佳；化學名詞中組份之說明指在任何組合之加成時之組份，而且一但混合則不需排除混合物組份間之化學交互作用；物質於離子形式之規格暗示充份相對離子之存在以對組成物整體產生電中性；如此暗中指定之任何相對離子較佳為應儘可能選自以離子形式明確指定之其他組份；否則此相對離子可自由地選擇，除了避免對本發明目的負面地作用之相對離子；名詞“分子”與“莫耳”及其文法變化可應用於存在其中之各型式原子數量定義之化學物整體之離子、元素、或任何其他型式，及具有完整定義之中性分子之物質；任何簡寫或其他簡稱之第一定義在此應用於所有以後使用相同之簡稱者，並且加以必要的變更而應用於起初定義簡稱之正常文法變化；名詞“油漆”包括可被更專門名詞代表之所有類似之物質，如噴漆、塗漆、清漆、蟲膠等；及

五、發明說明(5)

名詞“聚合物”包括“寡聚物”、“均聚物”、“共聚物”、“三聚物”等。

發明之概要

已發現上述之一或更多本發明之目的可藉形成轉化型塗料之水性液體組成物完成，其具有至少3.0之pH值並且包含，較佳為基本上包括水及以下成份，或更佳為由水與如下成份所組成：

- (A) 溶解之二價錳陽離子；及
- (B) 溶解之磷酸根陰離子；及視情況包含以下一或更多成份；
- (C) 溶解酸之成份，其並非任何前列成份之部份；
- (D) 選自包括有機酸與其陰離子之溶解成份，其(i)每個分子含至少兩個部份選自包括(i)羧基與縮酸根部份，(ii)並非羧基部份之羥基部份，及(iii)磷酸與磷酸根部份，及(ii)並非任何前列成份之部份；
- (E) 溶解之還原劑及／或由其而得之反應產物之成份，其並非任何前列成份之部份；
- (F) 界面活性劑之成份，其並非任何前列成份之部份；
- (G) 溶解之成份，其選自包括含氟原子之簡單與複雜陰離子，而且並非任何前列成份之部份；
- (H) 溶解之金屬陽離子成份，其具有至少兩個價數，其並非任何前列成份之部份；
- (J) 緩衝劑，其並非任何前列成份之部份；及
- (K) 殺菌劑，其並非任何前列成份之部份。

五、發明說明(6)

本發明之各種具體實施例包括直接用於處理金屬之作業組成物、可藉由以水稀釋而由其製備作業組成物之組成濃縮物、適於維持依照本發明作業組成物之最適性能之補充濃縮物、以依照本發明之作業組成物處理金屬之方法、及延伸方法，其包括本質上習知之額外步驟，如清潔、欲轉化塗覆表面在接觸轉化型塗料組成物前之活化（例如，鋼以磷酸鈦溶膠活化，亦已知為“Jernstedt 鹽”）、清洗、與後續之上漆或一些類似之面塗方法，其將含保護性塗料之有機黏合劑置於依照本發明之狹義具體實施例處理之金屬表面。包括依照本發明之方法處理之表面之物件製造亦在本發明之範圍內。

較佳具體實施例之說明

為了許多原因，有時較佳為以上定義之依照本發明之組成物應實質上無許多為了先行技藝之類似目的而用於組成物之成份。特別地，在需要濃縮物之最大儲存安定力、避免可能造成困擾之陰離子、經濟性、及／或最小污染可能性時，其隨所給之次序而增加偏好，個別為下列各較佳地最少之成份，這些組成物含不超過25、15、9.5、3、1.0、0.35、0.10、0.08、0.04、0.02、0.01、0.001、或0.0002百分比之以下各組份：亞磷酸鹽；鹵酸鹽與過鹵酸鹽（即，高氯酸鹽、氯酸鹽、碘酸鹽等）；羥基胺及羥基胺之鹽與錯合物；氯化物；溴化物；碘化物；含硝基之有機化合物；六價鉻；四或更高價數狀態之錳；錳與鐵以外之金屬陽離子，其具有二或更多價

五、發明說明(7)

數；亞鐵氟化物；鐵氟化物；及吡唑化合物。如這些之化合物在某些情形為無害的，但是其尚未發現在依照本發明之組成物為必要或有利的，因此至少為了經濟之原因，其最少化一般較佳。進一步及分別地，相對於大部份其他之磷酸化組成物與方法，較佳為依照本發明之作業磷酸化組成物應具有不大於在依照本發明之其他含有所需或較佳地明確地指定之其他成份之較佳組成物之固有氧化力，即與天然大氣氣體平衡。因此，組成物之氧化力可藉浸於組成物之鉑電極比較經鹽橋、流動接點、半穿透薄膜等維持電接觸組成物之特定標準參考電極之電位能而測量，如熟悉電化學者所已知。

必要成份(A)所需之溶解之錳陽離子可由任何溶解性錳鹽或由與水性酸反應而形成溶解之錳陽離子之錳金屬本身或任何含錳化合物而得。主要為經濟原因，一般較佳之來源為碳酸錳與氧化錳。(如果氧化錳用以製備依照本發明之濃縮組成物，如上定義之還原劑成份(E)之存在通常較佳，因為若缺乏之，則 MnO 在磷酸之溶解速率非常緩慢。還原劑顯然為催化或至少部份催化方式以加速溶解過程，因為使 MnO 之溶解速率實際上加快之所需還原劑之量遠低於反應存在之所有錳化學計量地需要之量。)

在依照本發明之作業轉化型塗料形成水性液體組成物，溶解之錳陽離子之濃度較佳為，其隨所給之次序而增加偏好，至少0.1、0.2、0.30、0.40、0.50、0.60、

五、發明說明(8)

0.70、0.80、0.90、1.00、1.10、1.20、1.30、1.35、1.40、1.45、或1.49千份點(以下簡稱為“ppt”)，而且分別較佳為，其隨所給之次序而增加偏好，不超過4.0、3.5、3.0、2.7、2.5、2.3、2.2、2.1、或2.0ppt。比以上較佳最低值所列為低之濃度不在合理之時間產生令人滿意之塗料。比以上較佳最大值所列為高之濃度在所形成之塗料不產生任何品質改良，且因此不經濟。

組成必要成份(B)之溶解之磷酸根離子亦可由一般磷酸鹽轉化型塗料技藝已知之許多來源而得。因為以下所示本發明之作業轉化型塗料形成水性液體組成物中總酸之實質量之偏好，通常大部份磷酸根離子含量較佳為由加入組成物之磷酸供應，而且應了解，磷酸根離子之化學計量當量之溶液中所有未溶解磷酸與其所有陰離子性游離產物，及以鹽形式加入組成物之任何磷酸二氫鹽、磷酸單氫鹽、或完全中和磷酸鹽離子，為成份(B)之形成部份，無關存在於組成物中之實際游離化程度。如果任何偏磷酸或縮合磷酸或其鹽存在於組成物中，其如磷酸根之化學計量當量亦視為成份(B)之部份。然而，通常較佳為在成份(B)僅使用正磷酸及其鹽。

在依照本發明之作業轉化型塗料形成水性液體組成物，成份(B)之濃度較佳為，其隨所給之次序而增加偏好，至少5、6、7、8、9、10、10.5、11.0、11.5、11.8、12.0、12.2、12.4、或12.6ppt，而且分別較佳為，其隨所給之次序而增加偏好，不超過100、50、40

五、發明說明(9)

、30、20、27、24、21、19.0、18.0、17.0、16.0、
15.0、14.0、13.7、13.3、13.0、或12.8ppt。

無關其他之偏好，依照本發明之轉化型塗料形成水性
液體組成物中之成份(A)濃度對成份(B)濃度之比例，
不論作業液或濃縮液，較佳為，其隨所給之次序而增加
偏好，至少1.0:50、1.0:40、1.0:35、1.0:30、1.0:27
、1.0:24、1.0:21、1.0:18、1.0:16、1.0:15、1.0:14
、或1.0:13.7，而且分別較佳為，其隨所給之次序而增
加偏好，不超過1.0:5.0、1.0:6.0、1.0:7.0、1.0:8.0
、1.0:8.5、1.0:9.0、1.0:9.5、1.0:10、1.0:10.5、
1.0:11.0、1.0:11.5、1.0:12.0、1.0:12.5、1.0:13.0
、或1.0:13.3。

硝酸較佳地存在於依照本發明之組成物，最佳為如成
份(C)之主要但非唯一組份；其他酸亦可單獨或與硝酸
存在於依照本發明之組成物。大部份成份(C)之主要認
知目的為增加依照本發明之組成物之“總酸”含量至高於
以磷酸單獨得到而不超過上示磷酸根離子較佳最大值之
程度。與此技藝之一般實務一致，總酸含量以“點”測量
，其為了本說明之目的，定義為等於滴定組成物之10毫
升整份樣品至8.2之pH值（例如，使用酚酞指示劑）所
需之0.1N NaOH毫升（“ml”）數。

存在於依照本發明之作業組成物之總酸點為，其隨所
給之次序而增加偏好，至少4、6、8、10、12.0、
13.0、14.0、14.5、15.0、15.3、15.5、15.7、或15.9

五、發明說明(10)

，而且主要為經濟之原因，分別較佳為，其隨所給之次序而增加偏好，不超過50、40、35、30、25、20、18.0、17.5、17.0、16.5、或16.2。

依照本發明之組成物之“自由酸”含量亦大為影響其形成高品質磷酸塗料之性能。自由酸之點數以如總酸點數之相同方式定義，除了滴定為至3.8之pH值（例如，使用溴酚藍指示劑）。如果組成物之pH已為3.8或更大，以0.1N強酸取代NaOH而進行滴定，然後或敘述為負自由酸，或更常為“消耗酸”。依照本發明之組成物較佳為具有，其隨所給之次序而增加偏好，至少-1.5、-1.0、-0.8、-0.70、-0.60、-0.55、或-0.50，而且分別較佳為，其隨所給之次序而增加偏好，不超過1.5、1.0、0.80、0.60、0.50、0.40、0.30、0.20、0.15、或0.10之自由酸點。

已發現可作為成份(C)之部份之另一種物質為甲酸，特別是組合硝酸。在依照本發明之作業組成物，甲酸之濃度較佳為，其隨所給之次序而增加偏好，至少0.04、0.08、0.15、0.20、0.25、0.30、0.35、0.39、或0.43克/升，而且主要為經濟之原因，分別較佳為，其隨所給之次序而增加偏好，不超過5、3.0、2.0、1.5、1.0、0.09、0.80、0.70、0.65、0.60、0.55、0.50、或0.45克/升。無關其實際濃度，當硝酸與甲酸均存在於依照本發明之組成物時，甲酸濃度對硝酸濃度之比例較佳為，其隨所給之次序而增加偏好，至少0.002、0.004

五、發明說明 (11)

、0.006、0.008、0.010、0.015、0.020、0.023、
0.026、0.029、0.030、或0.034:1.0，而且分別較佳為
，其隨所給之次序而增加偏好，不超過0.5、0.3、0.20
、0.10、0.080、0.070、0.060、0.050、0.045、0.041
、0.038、或0.036:1.0。在依照本發明之組成物之存在
甲酸下所觀察到之主要益處為更快速之塗料形成。

依照本發明之組成物通常不需要成份(D)，然而當使
用極硬的水稀釋時成份(D)主要功能之一為用以錯隔存
在於供應水中之鈣與鎂離子。使用時，較佳為衍生自陰
離子或其他分子，其各含至少一個羧基(羧酸根)部份與
一個非為任何羧基(羧酸根)部份之羥基部份，更佳為得
自包括檸檬酸、葡萄庚酸、與庚葡萄庚酸，及全部這些
酸之水溶性鹽，最佳為得自葡萄庚酸及其水溶性鹽。分
別地，即使使用時，依照本發明之作業轉化型塗料形成
水性組成物之成份(D)較佳為，其隨所給之次序而增加
偏好，每公升總組成物至少0.4、0.8、1.5、2.0、2.5、
3.0、3.5、4.0、4.3、4.6、4.8、或5.0毫升(以下通
常簡稱為"mM")，而且分別地即使使用時，主要為經濟
之原因，依照本發明之作業組成物之成份(D)較佳為，
其隨所給之次序而增加偏好，不超過50、25、15、10、
7.0、5.8、5.5、或5.2mM。

如已於以上所述，在藉由將MnO溶於磷酸而製造濃縮
物時，還原劑成份(E)一般較佳存在於依照本發明之組
成物中。如果直接製備作業組成物，或使用一些比MnO

五、發明說明(12)

更易溶解之 $Mn(II)$ 離子來源，則通常不需要成份(E)。在使用成份(E)時，較佳為選自包括(i) 羥基胺及鹽、錯合物、脞、與羥基胺鹽其他反應產物，其在溶於水中時與自由羥基胺建立平衡，而且在已釋出之羥基胺因一些不可逆反應而被消耗掉時易於釋放更多之羥基胺，使得這些反應產物在溶於水中時以如羥基胺本身之相同方式作用，及(ii) 亞鐵離子，以後者較佳，因為其較不昂貴而且在較低濃度亦有效。可使用亞鐵離子之任何水溶性鹽作為亞鐵離子來源，亦可使用粉末化金屬鐵，雖然後者因為其較難溶解而通常不佳。用以製備依照本發明組成物之亞鐵離子莫耳濃度對任何 MnO 莫耳濃度之比較例佳為，其隨所給之次序而增加偏好，至少 0.001:1.0、0.003:1.0、0.005:1.0、0.006:1.0、0.0070:1.0、0.0075:1.0、0.0080:1.0、0.0083:1.0、或 0.0085:1.0，而且主要因為經濟之原因，分別較佳為，其隨所給之次序而增加偏好，不超過 0.50:1.0、0.30:1.0、0.10:1.0、0.07:1.0、0.05:1.0、0.40:1.0、0.030:1.0、0.025:1.0、0.020:1.0、0.015:1.0、0.012:1.0、或 0.009:1.0。如果使用羥基胺，較佳為由羥基胺硫酸鹽提供，即 $(HONH_2)_2SO_4$ ，以下通常簡稱為“HAS”。分別地，如果使用羥基胺作為成份(E)，用以製備依照本發明組成物之羥基胺莫耳濃度對任何 MnO 莫耳濃度之比例較佳為，其隨所給之次序而增加偏好，隨至少 0.01:1.0、0.03:1.0、0.05:1.0、0.07:1.0、0.080:1.0、0.090

五、發明說明(13)

:1.0、0.100:1.0、0.105:1.0、0.110:1.0、0.115:1.0、或0.119:1.0，而且主要因為經濟之原因，分別較佳為，其隨所給之次序而增加偏好，不超過1.0:1.0、0.8:1.0、0.70:1.0、0.60:1.0、0.50:1.0、0.40:1.0、0.30:1.0、0.25:1.0、0.20:1.0、0.15:1.0、或0.13:1.0。

為了促進被磷酸化金屬基質被依照本發明之轉化型塗料組成物完全及均勻濕潤，視情況界面活性劑成份(F)存在於依照本發明之組成物經常較佳。依照本發明之轉化型塗料組成物用界面活性劑之較佳型式為包括藉由以酚縮合氧化乙烯而製造之磷酸與醚醇之部份酯。使用時，界面活性劑之量較佳為，其隨所給之次序而增加偏好，至少0.01、0.03、0.05、0.07、0.08、0.085、0.090、0.095、0.099ppt 而且主要因為經濟之原因，分別較佳為，其隨所給之次序而增加偏好，不超過1.0、0.8、0.6、0.4、0.30、0.25、0.20、0.17、0.15、0.13、或0.11ppt。

視情況氟化物成份(G)存在於依照本發明之組成物一般較佳，因為其具有至少三個有益之可能功能：(i)如果磷酸化組成物含大量氟化物，如發生於一些自來水供應中，則抑制被磷酸化鍍鋅表面發生"白斑"之趨勢；(ii)提供緩衝作用以維持組成物之酸性於所需之範圍；及(iii)促進被磷酸化金屬之所需溶解速率，如在進行磷酸化方法所經常需要。鋼與鋁基質兩者可由此後者功

五、發明說明(14)

能受益，而且在依照本發明之組成物中，如大部份其他磷酸化方法之技藝所已知，化學計量地等於100至300百萬分點（以下通常簡稱為“ppm”）之氟原子濃度對於冷軋鋼基質最適合，而如果鋁被轉化地塗覆，實質上較高之氟化物濃度較佳。在此情形使用之量較佳應足以避免鋁離子在不含鋁離子用之任何錯合劑，如氟化物，之磷酸化組成物之累積造成之已知困難。

除了錳及加入作為還原劑成份(E)之部份之任何鐵以外，通常不需要二價金屬離子之視情況成份(H)，因此，至少為了經濟之原因，一般較佳為在依照本發明之組成物省略之，但是可用於一些特殊之環境中。視情況緩衝劑成份(J)在依照本發明之組成物經常較佳，特別是如果省略成份(G)。需要時，硼酸鹽、矽酸鹽、乙酸鹽、及對應酸為成份(J)之適當組成份，如同熟悉此技藝者已知之許多其他物質。如果大量葡萄庚酸及／或檸檬酸及其鹽存在於組成物中，視情況成份(K)，除生物劑，存在於本發明之組成物通常較佳，因為在正常環境中盛行之許多微生物可使用這些有機酸作為營養素，而且在過程中具特定用途之組成物之效果及／或使組成物例如產生惡臭而令工人拒絕使用。

較佳地依照本發明之配製濃縮組成物為單一包裝液體濃縮物，即，包括水與各成份(A)至(K)之水性液體，如以上作業組成物所列，其在由配製濃縮組成物製備之作業組成物為需要的，及除了酸及鹼物質以外作業組成

五、發明說明 (15)

物所需之任何其他成份，該等酸或鹼物質並非成份(A)至(K)之任何部份，其於製備後體積係略低於最終所欲體積，在製備後將酸或鹼物質加入作業組成物以調整如以上定義之自由酸與總酸含量。一般而言，需要鹼化調整，而且如果如此，主要為經濟之原因，較佳地使用鈹、鉀、與鈉氫氧化物至少之一。較佳為，依照本發明之配製濃縮組成物中除了水之所有成份係存在於濃縮物中，以使得於配製濃縮組成物中各成份之濃度對希望由濃縮組成物製備之作業組成物中相同成份之濃度之比例為，其隨所給之次序而增加偏好，至少5:1.0、10:1.0、20:1.0、30:1.0、40:1.0、與50:1.0，而存在於其中。

較佳為，濃縮物在至少-20至50°C，或更佳為-20至80°C之溫度範圍可安定儲存。安定性可藉由測量如上所述之自由酸與總酸含量而方便地評估，通常在樣品稀釋至作業組成物所需之大約濃度後。如果這些值在儲存後並未改變超過其在儲存前之值10%，或如果儲存前之絕對值低於2.0點而上述值改變不超過0.2點，則濃縮物視為儲存安定的。其隨所給之次序而增加偏好，依照本發明之濃縮物在至少1、3、10、30、60、或200天之儲存後為儲存安定的。

在依照本發明方法之實際轉化型塗料形成步驟較佳為，其隨所給之次序而增加偏好，在至少23、26、29、32、35、38、41、44、46、48、50、52、54或55°C之溫度實行，而且主要為經濟之原因，特別為使淤泥體積最小

五、發明說明 (16)

化，分別較佳為，其隨所給之次序而增加偏好，不超過 75、72、70、68、64、62、或 61℃。接觸時間較佳為應足以在接觸表面上形成微晶磷酸鹽之完全塗覆。當被轉化塗覆之基質與依照本發明之作業組成物間之接觸為藉由浸漬時，接觸時間較佳為，其隨所給之次序而增加偏好，至少 0.40、0.50、0.60、0.70、0.80、0.90、1.0、1.3、1.5、1.7、或 2.0 分鐘，而且如果仍需要鋼上之最大腐蝕保護值，更佳為，其隨所給之次序而增加偏好，至少 2.2、2.4、2.6、2.8、3.0、3.5、4.0、4.5、或 5.0 分鐘，而且主要為經濟之原因，分別較佳為，其隨所給之次序而增加偏好，不超過 15、10、8.0、7.0、6.5、6.0、5.7、5.4、5.2、或 5.0 分鐘，而且如果仍需要鋼上之最大腐蝕保護值，更佳為，其隨所給之次序而增加偏好，不超過 4.5、4.0、3.7、3.5、3.3、3.1、2.9、2.7、2.5、2.3、或 2.1 分鐘；在藉噴灑而接觸時，接觸時間較佳為，其隨所給之次序而增加偏好，至少 0.40、0.50、0.60、0.70、0.80、0.90、1.0、1.3、1.5、1.7、或 2.0 分鐘，而且主要為經濟之原因，分別較佳為，其隨所給之次序而增加偏好，不超過 30、20、15、12、10、8、7.0、6.5、6.0、5.5、5.0、4.5、4.0、3.5、3.0、或 2.5 分鐘。在被塗覆之基質表面主要為鋅亞鐵時低接觸時間特佳，因為使用此基質所得之塗料重量在已形成完全覆蓋接觸表面之塗料後增加不多，而使用鋼基質，即使在已形成完全覆蓋接觸表面之塗料

五、發明說明(17)

後，塗料重量持續隨接觸時間增加。

藉由依照本發明之方法形成之轉化型塗料較佳為具有每單位面積質量為，其隨所給之次序而增加偏好，每平方米被塗覆表面為至0.4、0.7、1.0、1.2、1.5、1.7、1.9、2.1、2.3、2.40、2.50、2.60、2.70、2.80、2.90、或2.97克（以下通常簡稱為“克／平方米”），而且分別較佳為，其隨所給之次序而增加偏好，不超過20、17、15、13、11、9.0、8.0、7.0、6.0、5.0、4.5、4.0、3.8、3.6、3.4、3.20、或3.10克／平方米。

在依照本發明之轉化型塗料塗佈於任何金屬基質之前，轉化塗覆之基質較佳為藉熟悉此技藝者已知適用於被塗覆之特定基質之任何各種方法來徹底清潔。如果依照本發明之轉化型塗料被塗覆於鋼基質上，在清潔基質後較佳為將基質在先行技藝含錳磷酸化之前，首先以習知用於鋼之磷酸氫錳與焦磷酸鹼金屬鹽調節劑先加以調節。如果依照本發明之轉化型塗料塗佈於主要為鋅亞鐵基質上，如鍍鋅鋼、磷酸鈦溶膠，亦已知為Jernstedt鹽，較佳為在清潔與依照本發明之磷酸鹽轉化型塗料之間使用調節處理。如果依照本發明之轉化型塗料塗佈於含大面積鋼與鍍鋅鋼之基質，較佳為兩個先前指定型式之調節處理之混合物在清潔與依照本發明之磷酸鹽轉化型塗料之間接觸基質。

可考量以下之非限制性實例進一步了解本發明之實務，而且可藉對照以下敘述之比較例及熟悉此技藝者已知

五、發明說明(18)

之額外比較而了解本發明之益處。

實例 - 第 1 組

一般處理條件

以下使用之基質及其使用之簡稱示於以下之表 1.1。
基質為習知長方形試驗片之形式。

表 1

基質金屬型式	簡稱	使手之調節劑
冷軋鋼	CRS	PARCOLENE® M
熱浸鍍鋅鋼	HDG	FIXODINE® Z8

使用之處理順序示於表 1.2。(在此標示有 FIXODINE®、PARCO®、或 PARCOLENE® 之任一商標之所有物質，及其用於在此所示之處理步驟之使用說明，為購自密西根州 Madison Height 之 Henkel 公司之 Parker Amchem 部門及 / 或德國 Dusseldorf 之 Henkel Metallchimie。)

五、發明說明 (19)

表 1.2

處理動作	使用之液體	Temp., °C	時間, Sec.
噴灑主要清潔	21g/L 之 PARCO® 清潔劑 1502 於水中	49	90
噴灑清洗	自來水	49	30
調節	參見表 1	20-25	60
磷酸化	參 見 指 定 實 例		
噴灑清洗	自來水	20-25	30
後清洗 *	PARCOLENE® 95A 後清洗劑於水中	20-25	30
噴灑清洗 *	去離子水	20-25	15

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(20)

表 1.2 之註腳及簡稱

* 此步驟為視情況的，但若使用則兩者均使用。

Temp. = 溫度； Sec. = 秒。

濃縮物實例第 1.1 組

由以下表 1.3 所示之成份製備依照本發明之濃縮物 1.1.1 與 1.1.2。

表 1.3

成 份	濃 縮 物 # 中 之 成 份 份 數	
	1.1.1	1.1.2
自來水	490	494
H ₃ PO ₄ 之 75% 水 溶 液	350	350
HNO ₃ 之 69% 水 溶 液	120	120
硫 酸 羥 基 胺	5.0	0
硫 酸 亞 鐵 七 水 合 物	0	1.2
氧 化 錳	35.0	35.0

五、發明說明 (21)

作業組成物及方法例與比較例第2組

起始作業組成物 2.1 可以藉由溶解以下成份，與除了下列成份以外所需之任何份量水，以製造 10 公升總體積之該起始作業組成物 2.1:500 公克（以下簡稱為“克”）之濃縮物 1.1: 10 克之 $MnCO_3$ ；10 克之葡萄庚酸、1.0 克之界面活性劑，其由磷酸之部份酯組成，較佳為具有包括芳族部份之醇，如商業得自俄亥俄州辛辛那提之 Henkel 公司 Emery 小組之 TRYFAC[®] 5555 或 5556 界面活性劑、商業得自 Rhone-Poulenc 公司之 RHODAFAC[™] BG-510、BG-769、BX-660、PE-9、RA-600、RE-610、RE-960、RM-710、RP-710、或 RS-710 界面活性劑、及商業得自佛羅里達州 Boca Raton 之 Deforest 公司之 DePhos P-6LF、P 6-LF AS、與 PE 481 界面活性劑，其均由其供應者報告為本質上包括正磷酸之部份酯與醇，其藉由氧化乙烯與酚及／或烷基酚之加成而製造；及足量 20% 氫氧化鈉水溶液以提高最終作業組成物之 pH 值至 3.8。錳(II)陽離子之最終濃度為 1.89 ppt，而且總酸點為 16.1。使用如以下表 2.1 所示之此作業組成物及其修改物塗覆長方形 CRS 試驗片 10×15 公分大小，其藉由浸漬於維持在表中所示溫度之作業組成物三(3)次來塗覆。其他處理步驟與第 1 組相同。

五、發明說明 (22)

表 2.1

片 號	溫 度 , °C	後 清 洗 ?	磷 酸 鹽 之 克 數	註
2.1	65.6	否	5.74	-
2.2	54.4	否	2.96	-
2.3	54.4	否	2.64	1
2.4	54.4	是	2.64	-
2.5	54.4	否	4.15	2
2.6	48.9	否	1.40	2
2.7	54.4	否	5.50	3
2.8	54.4	否	0.43	4

表 2.1 之 註

1. 在片 2.2 與 2.3 之間，處理 20 個並未測量塗料重量之額外片以陳化組成物。如此造成總酸點稍微降低至 16.0。在所有之這些 20 個額外片得到具有良好目視外觀之磷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(23)

酸塗層。

2. 在片 2.4 與 2.5 之間，將足量 HAS 加入其中浸漬片之組成物中，以在組成物中生成 0.25% HAS 之濃度。

3. 在片 2.6 與 2.7 之間，將額外之 HAS 加入其中浸漬片之組成物中，以在組成物中生成 0.6% HAS 之總濃度。

4. 在片 2.6 與 2.7 之間，將額外之 HAS 加入其中浸漬片之組成物中，以在組成物中生成 0.2% HAS 之總濃度。所形成非常稀少之磷酸鹽塗料似乎僅為鐵的磷酸鹽，不具有實質量之錳。

表 2.2 之額外簡稱

克 / 平方米 = 每平方米之克數。

=====

作業組成物與方法例 3

以如第 2 組之相同方法製造作業組成物，除了省略葡萄糖庚酸與碳酸錳，pH 值調整至 3.75，而且總酸點為 16.4。在 54.4℃ 藉浸漬 3 分鐘塗覆之 CRS 試驗片 3 具有 3.07 克 / 平方米之磷酸鹽塗料。

作業組成物及方法例與比較例第 4 組

稀釋上述之濃縮物 1.1 而給予 2.5-2.8 ppt 之錳(II)濃度，並且以氫氧化鈉調整而給予 29.3 點之總酸度及 1.4 點之自由酸度。在 65.6℃ 藉浸漬塗覆試驗片以製造如表 4.1 所示之結果。在片 4.1 所得之塗料並未完全覆蓋表面，但是在表 4.1 之所有其他之片上，所得之塗料確實完全覆蓋表面。

五、發明說明 (26)

實例與比較濃縮物，作業組成物與方法例第5組

此組實例製備之濃縮物敘述於以下之表 5.1 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (25)

表 4.1

片 號	基 質	浸 漬 分 鐘	塗覆磷酸鹽之克/平方米
4.1	CRS	3	2.70
4.2	CRS	5	3.42
4.3	CRS	10	6.51
4.4	HDG	3	3.02
4.5	HDG	5	3.02
4.6	HDG	10	3.02

表 5.1

組成物號碼	每 公 斤 總 組 成 物 之 克 數			
	42°波美度HNO ₃	75 % H ₃ PO ₄	FeSO ₄ ·7H ₂ O	MnO
5.1	174	345	1.2	27.0
5.2	50.0	206	1.2	27.0
5.3	50.0	480	1.2	27.0
5.4	303	206	1.2	27.0
5.5	50.0	345	1.2	27.0
5.6	303	345	1.2	27.0
5.7	175	206	1.2	27.0
5.8	175	480	1.2	27.0
5.9	303	480	1.2	27.0
5.10	150	340	1.2	30.0
5.11	304	480	1.2	27.0
5.12	175	345	1.2	27.0

五、發明說明 (> b)

表 5.1 之註

HNO_3 與 H_3PO_4 以具有表頭所示之密度或濃度之水溶液形式加入。42° 波美度硝酸含約 69% 之純 HNO_3 。表中扣除所有濃縮物後其餘為水，其未於表中明確示出。

表 5.1 所示之濃縮物均為安定的，除了標示為 5.9 與 5.11 之濃縮物例外。製備濃縮物 5.1-5.9，使得在以水稀釋以形成每公升作業組成物含 100 克濃縮物之作業組成物時，生成之作業組成物具有表 5.2 所示之硝酸與磷酸離子濃度，以相同之數字對應表 5.1 之濃縮物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (27)

表 5.2

作業組成物 號	作業組成物之特徵							
	% Conc.				TA 點*		pH*	
	PO ₄ ⁻³	NO ₃ ⁻¹	Mn ⁺²	Na ⁺¹	起始	最終	起始	最終
5.1	2.5	1.15	0.20	0.80	30.4	30.0	3.51	3.48
5.2	1.5	0.33	0.20	0.31	20.2	20.0	3.49	3.47
5.3	3.5	0.33	0.20	0.50	43.2	43.4	3.49	3.47
5.4	1.5	2.0	0.20	0.92	19.5	19.3	3.48	3.42
5.5	2.5	0.33	0.20	0.54	31.0	30.8	3.44	3.41
5.6	2.5	2.0	0.20	1.15	31.8	31.4	3.44	3.39
5.7	1.5	1.15	0.20	0.61	19.9	19.7	3.48	3.43
5.8	3.5	1.15	0.20	1.06	41.9	41.6	3.44	3.40
5.9	3.4	1.9	0.20	1.40	39.1	39.1	3.35	3.26
5.10	2.5	1.0	0.23	0.38	24.0	24.0	3.40	3.30

表 5.2 之註腳、簡稱、及其他之註

* 這些行所示最後之位數並非總是重要的。

"Conc."表示濃度；"TA"表示"總酸"。

"起初"亦表示在任何使用前組成，而"最終"表示在下述所有處理步驟之後，而無任何立即之補充。在相同之組成物使用超過一次之處，如下表所示，對所有之使用情況加以平均獲得起初與最終值。如此平均所得之變化彼此從未差異超過5，如表中列最後位數所示。

在用以塗覆後表報告之試驗片之前，所示各組成物藉由將許多足以對應每公升組成物0.5平方公分之冷軋鋼

五、發明說明(28)

片浸入之而老化；這些“老化”片靜置其中五分鐘。

=====

藉由將以下由表 5.1 所示之對應濃縮物 5.1-5.8 加入水以製造含約 120 克／升之濃縮物之預備水溶液，製備表 5.2 所示之作業組成物 5.1-5.8 及 5.10：對應濃縮物、甲酸呈 90% 溶液於水中之形式；及 GAFAC™ RP-710。預備溶液然後以更多水調整至最終體積，並且使用氫氧化鈉之 50% 水溶液，以含製造表 5.2 所示鈉濃度之所有所需鈉之量，以使最終自由酸點為在 0.20 至 0.33 範圍之值，濃縮物之最終濃度為 100 克／升，甲酸之最終濃度為 0.044%，及 GAFAC™ RP-710 之最終濃度為 0.02%。直接由基本成份製備表 5.2 所示之作業組成物 5.9，其亦以如以上表 5.2 所示其他作業組成物特定之相同濃度含甲酸與 GAFAC™ RP-710。示於表 5.2 之作業組成物 5.1 至 5.8 之硝酸與磷酸根離子在三因子面心立方實驗設計中構成三因子中二者之三個變化值。作業組成物 5.9 原來意圖具有最高之硝酸與磷酸濃度值，以完成此實驗設計，但是因為組成物之不安定，其證明為不可能的，使得以比表 5.2 所示成份稍低之值製備作業組成物 5.9，並且證明在這些濃度為安定的。此實驗設計之第三因子為浸漬時間，其示於以下之表 5.4。

示於表 5.2 之作業組成物用於依照本發明具有以下表 5.3 所述之特點之延伸方法。在此組被加工之基質包括冷軋鋼、雙面與單面電鍍鋅之鋼、及覆鎳之鋼。用於腐

五、發明說明(29)

蝕試驗之基質在試驗前以DURACRON™ 200上漆，其為已知本身對腐蝕給予相當不良保護之油漆，因此可用以區別磷酸化塗料提供之保護程度，並且使用現在常用於美國製造之新汽車之高保護性油漆系統，以決定得自依照本發明之磷酸化塗料與高保護有機基礎面漆之磷酸鹽塗料之組合之最大保護程度，不過並無進行所形成轉化型塗料之化學後處理。（預期使用後處理得到更佳之腐蝕保護。）

表 5.3

處理動作	使用之流體	Temp., °C	時間, Sec.
噴灑初級清洗	20 體積% 之PARCO® 清潔劑800於水中	在鍍鋅之鋼上	
		49	90
		在冷軋鋼上	
		60	120
噴灑清洗	自來水	49	30
調節*	4.0 g/L 之 PARCOLENE™ M	20-25	60
磷酸化	參見後表		
噴灑清洗	自來水	20-25	30
噴灑清洗	去離子水	20-25	15

表 5.3 之註腳及簡釋

* 此步驟僅包括使用之冷軋鋼基質。

Temp. = 溫度；Sec. = 秒。

浸漬時間、每單位面積之塗料質量、及基質在表 5.2

五、發明說明 (30)

詳述之作業組成物之一浸漬處理之各種腐蝕試驗之結果示於以下之表 5.4 。示於表 5.4 之塗料質量由未上漆塗覆樣品之習知汽提而測定，除了單面電鍍鋅之基質例外，其塗料重量為藉德州 Austin 之 1212-H Technology Blvd. 之 Asoma 儀器公司之 ASOMA™ 8620 型 X-射線螢光測量儀器，並且如其製造者指示而使用，基於塗料中磷含量之測量值而計算。

以噴灑而非接觸浸漬而使用得自表 5.2 之組成物 5.10 。在 60℃ 噴灑兩分鐘製造具有良好目視外觀之塗料。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (31)

表5.4

作 業 組成物 號 碼	浸漬 時間 分鐘	使用DURACRON™油漆之結果							
		冷軋鋼基質				雙面EG鋼基質			
		塗料質量 之克/ 平方米	外觀評比 目視SEM	192小時 SS評比	7 次循環 斑點評比	塗料質量 之克/ 平方米	外觀評比 目視SEM	192小時 SS評比	7 次循環 斑點評比
2	2.0	0.65	R1/3	3.5	12.3	1.9	1/1	3.7	5.6
2	5.0	2.8	2/1	1.0	6.0	1.7	1/2	2.0	3.3
3	2.0	0.05	R3/5	2.8	21.3	2.5	1/2	3.1	3.5
3	5.0	2.0	R2/1	1.8	10.3	2.0	1/2	3.0	3.1
4	2.0	2.3	R1/1	1.9	9.9	1.7	1/1	3.6	4.1
4	5.0	3.1	R1/1	2.4	9.2	1.2	1/2	3.8	5.9
9	2.0	0.54	R1/4	3.8	11.4	2.9	1/2	3.9	5.4
9	5.0	2.0	R1/1	2.1	8.6	2.3	1/3	2.0	7.4
5	3.5	1.1	R3/1	3.4	11.2	1.7	1/3	1.8	2.9
6	3.5	2.2	R3/1	2.1	15.3	1.6	1/3	2.1	6.0
7	3.5	2.4	R1/1	4.7	13.8	1.9	1/2	2.6	3.7
8	3.5	1.6	R1/1	2.6	9.7	2.8	1/2	2.4	3.4
1	2.0	1.9	1/2	2.2	11.5	2.2	1/2	3.6	6.1
1	5.0	2.0	R1/2	2.8	11.1	1.6	1/2	3.2	7.0
1	3.5	1.6	1/2	2.2	12.3	1.9	1/2	3.8	4.8
1	3.5	2.4	1/2	3.4	14.3	2.3	1/2	3.5	4.6
1	3.5	1.9	R1/2	2.2	12.3	1.9	1/2	3.8	4.8

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(32)

表 5.4 之簡稱及其他之註

"克/平方米"表示"每平方之克數"; "SEM"表示"使用掃描電子顯微鏡"; "SS"表示"噴鹽"(依照美國協會試驗與材料步驟 ASTM-B-17), 而且示於表中之值為試驗片離開起初刻度之腐蝕面積之最大寬度, 使得低值較佳; 斑點試驗為依照通用汽車步驟 9540 B, 而且示於表中之值為總潛變之最大寬度, 使得低值較佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (33)

表5.4(續)

作 業 組成物 號 碼	浸漬 時間 分鐘	使用DURACRON™油漆之結果				使用車體油漆之結果			
		覆鍍之鋼基質				雙面EG鋼基質			
		塗料質量 之克/ 平方米	外觀評比 目視SEM	192小時 SS評比	7 次循環 斑點評比	塗料質量 之克/ 平方米	外觀評比 目視SEM	504小時 SS評比	20次循環 斑點評比
2	2.0	1.4	R1/4	3.7	11.7	1.7	1/2	0.9	12.6
2	5.0	3.3	R1/2	1.0	5.8	4.7	1/4	1.0	9.2
3	2.0	n.m.	1/2	n.m.	n.m.	n.m.	n.m	n.m	n.m
3	5.0	1.7	R3/2	1.8	7.3	1.9	2/2	9.2	9.2
4	2.0	3.0	1/2	3.5	9.1	2.6	R1/1	11.8	11.8
4	5.0	3.6	R1/2	1.2	9.7	5.1	1/1	12.4	12.4
9	2.0	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m	n.m	n.m
9	5.0	2.7	R1/2	3.6	12.2	1.2	1/4	0.9	8.9
5	3.5	1.6	n.m.	3.6	11.3	1.3	R3/3	0.6	9.6
6	3.5	2.9	R1/2	3.9	14.9	5.1	1/2	0.8	12.4
7	3.5	2.5	1/2	3.3	10.3	2.7	1/3	1.9	11.7
8	3.5	2.2	1/2	3.8	10.3	3.0	1/1	2.2	11.1
1	2.0	2.6	1/2	1.3	4.2	1.9	1/4	0.6	9.5
1	5.0	2.7	1/2	1.2	7.3	n.m.	n.m.	n.m	n.m
1	3.5	3.3	1/2	2.0	8.8	3.0	1/1	0.9	11.8
1	3.5	3.7	R1/2	4.2	7.6	4.7	1/2	1.1	10.6
1	3.5	3.3	1/2	2.0	8.8	3.0	1/1	0.9	7.9

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (34)

表 5.4 之簡稱及其他之註(續)

"Hr"表示"小時"; "n.m."表示"未測量"。目視及SEM外觀評比以1(最佳)至5(最差)之程度報告。對於目視評比, 1對應均勻塗料外觀指示緊密包裝細結晶, 而5表示具有不必放大即感覺到之空隙面積之污點表面。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (35)

表5.4(續)

作業 組成物 號碼	浸漬 時間 分鐘	使用車體油漆							
		冷軋鋼基質				雙面EG鋼基質			
		塗料質量 之克/ 平方米	外觀評比 目視SEM	504小時 SS評比	20次循環 斑點評比	塗料質量 之克/ 平方米	外觀評比 目視SEM	312小時 SS評比	20次循環 斑點評比
2	2.0	0.65	R1/3	0.8	8.5	1.9	1/1	3.8	6.5
2	5.0	2.8	2/1	0.8	7.6	1.7	1/2	2.3	6.0
3	2.0	0.05	R3/5	1.0	10.5	2.5	1/2	2.4	6.5
3	5.0	2.0	R2/1	0.6	6.2	2.0	1/2	1.8	7.8
4	2.0	2.3	R1/1	1.1	9.5	1.7	1/1	2.6	8.9
4	5.0	3.1	R1/1	1.2	9.3	1.2	1/2	5.4	10.3
9	2.0	0.54	R1/4	0.7	9.6	2.9	1/2	4.4	8.9
9	5.0	2.0	R1/1	0.8	8.1	2.3	1/3	4.8	9.4
5	3.5	1.1	R3/1	0.6	7.6	1.7	1/3	5.7	9.2
6	3.5	2.2	R3/1	0.7	9.1	1.6	1/3	3.4	7.6
7	3.5	2.4	R1/1	1.0	11.0	1.9	1/2	3.5	7.8
8	3.5	1.6	R1/1	0.8	8.8	2.8	1/2	3.3	8.9
1	2.0	1.9	1/2	1.0	10.4	2.2	1/2	5.2	9.0
1	5.0	2.0	R1/2	0.8	7.3	1.6	1/2	4.5	8.1
1	3.5	1.6	R1/2	0.6	6.4	1.9	1/2	3.7	7.2
1	3.5	2.4	1/2	1.0	8.9	2.3	1/2	4.3	7.8
1	3.5	1.9	R1/2	0.6	6.4	1.9	1/2	3.7	7.2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (36)

表 5.4 之簡稱及其他之註 (續)

SEM 評比主要基於結晶大小；1 之評比對應良好界定之結晶，而 5 之評比對應大斑點結晶。外觀評比行之字母 "R" 表示在塗覆樣品之邊緣稍微有銹之存在，據信由油漆過程時之手指碰觸所造成。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 中等溫度磷酸錳轉化型塗料組成物
及方法)

磷酸錳與磷酸之水溶液，較佳為具有極少或無習知認為是加速劑之任何物質或錳與鐵以外之任何二價金屬離子之內容物，在54-65℃之溫度將基質噴灑或浸漬0.5-5分鐘時，在金屬基質上，特別在鋼及鍍鋅鋼基質上，形成良好品質油漆塗底漆磷酸鹽轉化型塗料。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

英文發明摘要 (發明之名稱： MODERATE TEMPERATURE MANGANESE PHOSPHATE
CONVERSION COATING COMPOSITION AND PROCESS)

An aqueous solution of manganese phosphate and phosphoric acid, preferably with little or no content of any material conventionally recognized as an accelerator or of any divalent metal ions other than manganese and iron, forms a good quality paint undercoating phosphate conversion coating on metal substrates, particularly on steel and galvanized steel substrates, when contacted by spraying or immersion with the substrates at a temperature of 54 - 65 °C for a time of 0.5 - 5 minutes.

六、申請專利範圍

88.8.-6 補充

第 86103351 號「中等溫度磷酸鋳轉化型塗料組成物及方法」專利案
(88 年 8 月修正)

六 申請專利範圍

1. 一種在金屬基質表面上形成轉化型塗料之方法，其未施加任何外部電驅動力或電流經過金屬基質，其藉由使金屬基質表面接觸包含水與以下成份之酸性水性液體組成物：

(A) 0.30 至 4.0 ppt (千份點) 濃度之溶解之二價鋳陽離子；及

(B) 最大濃度為 100 ppt 之溶解之磷酸根陰離子，以該二價鋳陽離子濃度之相同單位表示時，二價鋳陽離子濃度對溶解之磷酸根陰離子濃度之比例為 1.0:50 至 1.0:5.0，

該水性液體組成物在接觸金屬基質時具有不超過 75℃ 之溫度，-1.5 至 1.5 之自由酸點值，4 至 50 之總酸點值，及以下各個組份之濃度不超過 0.02%：鋅陽離子；鎳陽離子；鈣陽離子、鎂陽離子、鈷(II)陽離子；亞硝酸根離子、所有之鹵酸與過鹵酸根離子；氫離子；亞鐵氰根離子，與鐵氰根離子；而且該方法可在不超過 5.0 分鐘之接觸時間後生成具有至少 1.2 克/平方米之質量之塗料。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中：該水性液體組

六、申請專利範圍

成物另外包含硝酸而且溶解之磷酸根陰離子之濃度不大於40ppt。

- 3.如申請專利範圍第2項之方法，其中：該水性液體組成物另外包含至少0.15ppt濃度之甲酸；溶解之二價錳陽離子之濃度為0.70至3.0ppt；及濃度均以相同之單位表示時，溶解之錳陽離子濃度對溶解之磷酸根陰離子濃度之比例為1.0:30至1.0:8.0。
- 4.如申請專利範圍第3項之方法，其中：該水性液體組成物包含0.25至1.0ppt濃度甲酸，而且該甲酸對硝酸濃度（以ppt表示）之比例為0.002:1.0至0.20:1.0；溶解之二價錳陽離子之濃度為0.70至2.5ppt；溶解之磷酸根陰離子之濃度為7至19ppt；及濃度均以相同之單位表示時，溶解之錳陽離子濃度對溶解之磷酸根陰離子濃度之比例為1.0:24至1.0:10.0。
- 5.如申請專利範圍第4項之方法，其中：該水性液體組成物包含0.25至0.70ppt濃度甲酸，而且該甲酸對硝酸濃度（以ppt表示）之比例為0.008:1.0至0.010:1.0；溶解之二價錳陽離子之濃度為0.70至2.3ppt；溶解之磷酸根陰離子之濃度為11.0至17.0ppt；及濃度均以相同之單位表示時，溶解之錳陽離子濃度對溶解之磷酸根陰離子濃度之比例為1.0:18至1.0:12.0。

六、申請專利範圍

6. 如申請專利範圍第5項之方法，其中：該水性液體組成物在0.50至5.0分鐘之接觸時間時維持在44至64℃之溫度，並且形成具有1.9至5.0克／平方米之每單位面積之質量之轉化型塗料。
7. 如申請專利範圍第6項之方法，其中：該水性液體組成物包含0.35至0.55ppt濃度甲酸，而且該甲酸對硝酸濃度（以ppt表示）之比例為0.015:1.0至0.050:1.0；溶解之二價錳陽離子之濃度為1.20至2.3ppt；溶解之磷酸根陰離子之濃度為11.0至17.0ppt；及水性液體組成物之總酸點值為15.0至30。
8. 一種水性液體濃縮組成物，其可為單一包裝之配備濃縮液，藉稀釋該濃縮組成物可形成轉化型塗料之液體組成物，該濃縮組成物包含水與如下成份：
- (A) 至少10.0ppt至最高40ppt濃度之溶解之二價錳陽離子；
- (B) 最大濃度500ppt之溶解之磷酸根陰離子，以該二價錳陽離子濃度之相同單位表示時，二價錳陽離子濃度對溶解之磷酸根陰離子濃度之比例為1.0:50至1.0:5.0，及
- (C) 濃度至少3.3%之硝酸，
- 該濃縮組成物中以下各個組份之濃度不超過0.2%之濃度：鋅陽離子；鎳陽離子；鈣陽離子、鎂陽離子、鈷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

(II)陽離子；亞硝酸根離子、所有之鹵酸與過鹵酸根離子；氮離子；亞鐵氰根離子，與鐵氰根離子。

9.如申請專利範圍第8項之水性液體濃縮組成物，其另外包含甲酸，其濃度使得甲酸濃度對硝酸濃度之比例為0.002:1.0至0.10:1.0。

10.如申請專利範圍第9項之水性液體濃縮組成物，其中：
：溶解之二價錳陽離子之濃度為至少12.0ppt；二價錳陽離子濃度對溶解之磷酸根陰離子濃度之比例為1.0:30至1.0:8.5；硝酸之濃度為至少5.0%；及均以相同之單位表示時，甲酸之濃度對硝酸之濃度之比例為0.008:1.0至0.0070:1.0。

11.如申請專利範圍第10項之水性液體濃縮組成物，其中：
：溶解之二價錳陽離子之濃度為至少15.0ppt；二價錳陽離子濃度對溶解之磷酸根陰離子濃度之比例為1.0:16至1.0:11.0；硝酸之濃度為至少10.0%；及均以相同之單位表示時，甲酸之濃度對硝酸之濃度之比例為0.020:1.0至0.0060:1.0。

12.如申請專利範圍第11項之水性液體濃縮組成物，其中：
：溶解之錳陽離子藉由在製備濃縮組成物時將氧化錳溶於酸性水溶液中而引入組成物；而且濃縮組成物另外包含至少一種(I)亞鐵離子及其反應產物，此等成份對衍生出成份(A)之氧化錳之量之莫耳比例為0.006:

六、申請專利範圍

- 1.0 至 0.040:1.0, 及 ② 羥基胺及其鹽與錯合物, 其在溶於水中時以如羥基胺本身之相同方式化學地作用, 此等成份對衍生出成份(A)之氧化錳之量之莫耳比例為 0.07: 1.0 至 0.25:1.0。
13. 如申請專利範圍第 12 項之水性液體濃縮組成物, 其中亞鐵離子與其反應產物之存在量對衍生出成份(A)之氧化錳之量之莫耳比例為 0.0080:1.0 至 0.012:1.0。
14. 如申請專利範圍第 10 項之水性液體濃縮組成物, 其中: 溶解之錳陽離子藉由在製備濃縮組成物時將氧化錳溶於酸性水溶液中而引入組成物; 而且濃縮組成物另外包含至少一種 ① 亞鐵離子及其反應產物, 此等成份對衍生出成份(A)之氧化錳之量之莫耳比例為 0.006: 1.0 至 0.040:1.0, 及 ② 羥基胺及其鹽與錯合物, 其在溶於水中時以如羥基胺本身之相同方式化學地作用, 此等成份對衍生出成份(A)之氧化錳之量之莫耳比例為 0.07:1.0 至 0.25:1.0。
15. 如申請專利範圍第 14 項之水性液體濃縮組成物, 其中亞鐵離子與其反應產物之存在量對衍生出成份(A)之氧化錳之量之莫耳比例為 0.0080:1.0 至 0.012:1.0。
16. 如申請專利範圍第 9 項之水性液體濃縮組成物, 其中: 溶解之錳陽離子藉由在製備濃縮組成物時將氧化錳溶於酸性水溶液中而引入組成物; 而且濃縮組成物另

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

外包含至少一種 (1) 亞鐵離子及其反應產物，此等成份對衍生出成份 (A) 之氧化錳之量之莫耳比例為 0.006:1.0 至 0.040:1.0，及 (2) 羥基胺及其鹽與錯合物，其在溶於水中時以如羥基胺本身之相同方式化學地作用，此等成份對衍生出成份 (A) 之氧化錳之量之莫耳比例為 0.07:1.0 至 0.25:1.0。

17. 如申請專利範圍第 16 項之水性液體濃縮組成物，其中亞鐵離子與其反應產物之存在量對衍生出成份 (A) 之氧化錳之量之莫耳比例為 0.0080:1.0 至 0.012:1.0。

18. 如申請專利範圍第 8 項之水性液體濃縮組成物，其中：溶解之錳陽離子藉由在製備濃縮組成物時將氧化錳溶於酸性水溶液中而引入組成物；而且濃縮組成物另外包含至少一種 (1) 亞鐵離子及其反應產物，此等成份對衍生出成份 (A) 之氧化錳之量之莫耳比例為 0.006:1.0 至 0.040:1.0，及 (2) 羥基胺及其鹽與錯合物，其在溶於水中時以如羥基胺本身之相同方式化學地作用，此等成份對衍生出成份 (A) 之氧化錳之量之莫耳比例為 0.07:1.0 至 0.25:1.0。

19. 如申請專利範圍第 18 項之水性液體濃縮組成物，其中亞鐵離子與其反應產物之存在量對衍生出成份 (A) 之氧化錳之量之莫耳比例為 0.0080:1.0 至 0.012:1.0。

20. 一種製造如申請專利範圍第 1 項之方法中所使用之水

六、申請專利範圍

性液體組成物之方法，其中：當成份(A)係衍生自氧化錳時，欲溶解氧化錳以製造如申請專利範圍第1項之水性液體組成物時，該氧化錳之溶解件用可藉由在含有水及磷酸之水性液體組成物加入溶解還原劑及溶解時與氧化錳物理接觸而加速。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

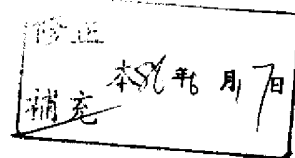
檢

4 4 9 6 2 5

（由本局填寫）

承辦人代碼：	
大類：	
I P C分類：	

A6
B6



本案已向：

美 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
1996年 2月 14日 08/601,481(無主張優先權)
1996年 11月 12日 08/747,136(主張優先權)

有關微生物已寄存於：_____，寄存日期：_____，寄存號碼：_____

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

-22-

委員明示：本案係再後次之變更實質內容

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

88.8.-6 補充

第 86103351 號「中等溫度磷酸鋳轉化型塗料組成物及方法」專利案
(88 年 8 月修正)

六 申請專利範圍

1. 一種在金屬基質表面上形成轉化型塗料之方法，其未施加任何外部電驅動力或電流經過金屬基質，其藉由使金屬基質表面接觸包含水與以下成份之酸性水性液體組成物：

(A) 0.30 至 4.0 ppt (千份點) 濃度之溶解之二價鋳陽離子；及

(B) 最大濃度為 100 ppt 之溶解之磷酸根陰離子，以該二價鋳陽離子濃度之相同單位表示時，二價鋳陽離子濃度對溶解之磷酸根陰離子濃度之比例為 1.0:50 至 1.0:5.0，

該水性液體組成物在接觸金屬基質時具有不超過 75℃ 之溫度，-1.5 至 1.5 之自由酸點值，4 至 50 之總酸點值，及以下各個組份之濃度不超過 0.02%：鋅陽離子；鎳陽離子；鈣陽離子、鎂陽離子、鈷(II)陽離子；亞硝酸根離子、所有之鹵酸與過鹵酸根離子；氯離子；亞鐵氰根離子，與鐵氰根離子；而且該方法可在不超過 5.0 分鐘之接觸時間後生成具有至少 1.2 克/平方米之質量之塗料。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中：該水性液體組