

本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

德國 DE

2000/07/10 10033433.4

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



## 五、發明說明 (1)

本發明係關於以鋅或鋅合金電解鍍覆金屬之方法、用於以鋅或鋅合金電解鍍覆鋼或鐵之電解液組合物以及添加劑在以鋅或鋅合金電解鍍覆金屬中改良表面粗糙度及防止樹枝狀邊緣生長之用途。

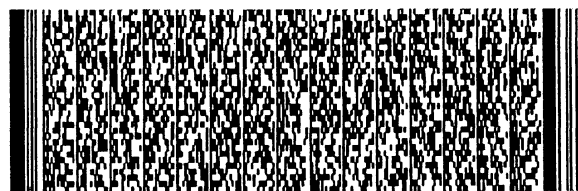
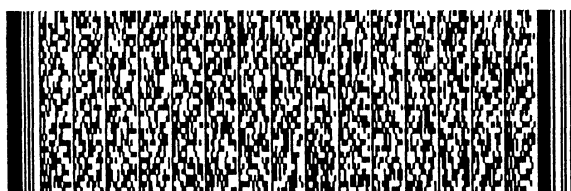
鋅鍍層給予極佳抗大氣影響保護，並用於抗金屬腐蝕。金屬鍍鋅(特別為鐵或鋼)大規模應用，例如用於汽車區段。此外亦大規模將線(例如電子工業)、帶及管鍍鋅。

相當工件常常電鍍鋅，因為其具有超過其它鍍鋅方法(如熱浸鍍鋅、粉末鍍鋅及噴鍍方法)之優點：

- a) 自由選自鋅層厚度；
- b) 在鐵/鋅界面沒有脆性金屬間化合物生成；
- c) 能量需求低；
- d) 工件不因熱效應變化；
- e) 不產生硬鋅或鋅灰；
- f) 由於鍍鋅在室溫和約70℃間之相對低溫進行，工作清潔，且沒有危害健康蒸氣釋放；
- g) 鋅鍍層更均勻。

鋅電鍍可在酸性或鹼性/氰化物電解液中進行。以氰化物為基礎之鋅電解液得到平滑、精細結晶沈澱。此等電解浴液之佈散能力很好，但電流產率不佳、即電解只能在相對低電流密度進行。然而，電流密度與鍍覆速率成比例。因此，由於經濟原因，理想以盡可能最高電流密度進行電解，並因此盡可能最快沈積鋅。

在連續條帶鍍鋅領域，例如汽車工業及線、條及管鍍鋅



## 五、發明說明 (2)

，較佳使用酸性電解液，因為能夠在足夠電解液流動性及實質100%電流產率的同時用高達200安培/分米<sup>2</sup>之高電流密度快速沈積鋅。通常所用電解液係以氯化物或硫酸鹽為基礎。

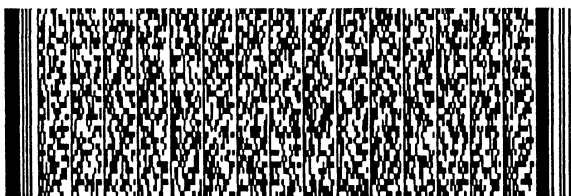
儘管如此，高電流密度在電解鍍鋅時仍產生大量問題。因而，由於樹枝晶生長及邊緣"燒焦"，觀察到鍍鋅工作之邊緣粗糙度增加。在鍍鋅期間或隨後處理工件期間鋅樹枝晶折斷亦損傷其餘鍍鋅表面。另外，高電流密度導致整個鋅層粗糙度增加，除其它外，可在施加其它層時產生問題，亦減小鍍鋅工件成形(例如，汽車工業)所用油或其它潤滑劑之排斥力。最後為，鋅層晶粒生長在高電流密度難以控制。

儘管有以上這些缺點，但由於鍍覆率高，高電流密度在電解鍍鋅仍很理想。

已知先前技藝有多種方法提出用合理溶液針對高電流密度時發生的電解鍍鋅問題。

美國專利第4,207,150號揭示用於電解鍍鋅的水性無氰化物電解液，其包含水溶性鋅鹽，且其中用煙酸第四丁酯鹽作為增亮及均化添加劑。此外，較佳額外用聚醚作為增亮劑，用甲磺酸及其鹽作均化劑。可在2至7.5之pH值觀察到所用添加劑優點。

美國專利第5,616,232號關於一種在酸性電解液中電解沈積鋅/鉻合金之方法。其中利用聚氧乙烯苯酚衍生物作添加劑促進鋅/鉻合金沈積。



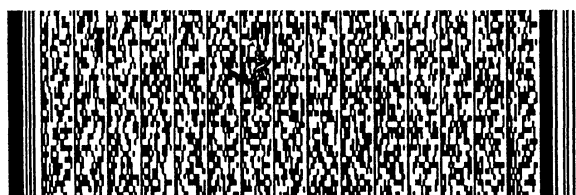
## 五、發明說明 (3)

歐洲專利申請案第0 727 512號係關於以高電流密度電解沈積鋅。在此方法中，利用一種於水性、酸電解浴液包含硫酸鋅之電解液。在該電解浴液中，工件之樹枝晶和邊緣燒焦生成及鋅表面之粗糙度減小，晶粒大小受到控制。至於添加劑，高分子量聚氧化伸烷乙二醇係作為晶粒減小劑加入電解液，並與作為抗樹枝晶劑的萘和甲醛之磺酸化縮合產物混合。

歐洲專利第0 807 697號關於以高電流密度和2至5之pH電沈積鋅之電解質，據說該電解質能減少在此等電流密度發生的經常性問題。此等電解質基本由鋅鹽(選自硫酸鋅及/或有機硫酸鋅)和以具2至4個碳原子氧伸烷為基礎之低分子量聚氧化伸烷乙二醇及芳系磺酸鹽以及增電導鹽(較佳鉀鹽)組成。

歐洲專利申請案第0 786 539號同樣關於以高電流密度電沈積鋅之電解液，據說其減少在此等電流密度發生的一般問題。此時利用以甲磺酸和水溶性有機磺酸鋅為基礎之電解液。在 $\text{pH} > 2.5$ 時，不必使用添加劑，而在 $\text{pH}$ 自1.5至2.5時，則必須額外添加劑。該添加劑為聚氧化伸烷乙二醇均聚物或以具2至4個碳原子氧化伸烷為基礎之共聚物。另外，此案電解液可視情況額外包括水溶性氧化硼、木質素及/或萘和甲醛之縮合磺酸化產物。

"以鋅為基礎之鍍鋼系統：產物及性能"(Zinc-Based Steel Coating Systems: Production and Performance) [F.E. 古文(Goodwin)編輯，礦物、金屬及材料學會，1998



## 五、發明說明 (4)

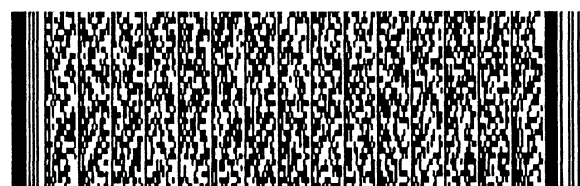
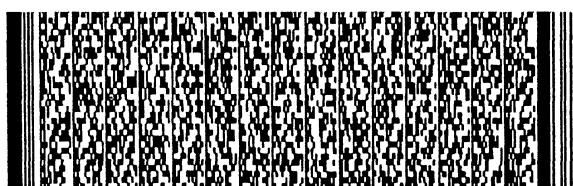
，第293-301頁]描述鋅/甲磺酸電解液比較傳統硫酸鋅電解液之優點。但在使用修飾微結構及所沈積鋅表面定向的晶粒減小劑時只得到細粒狀鋅表面。所用晶粒減小劑細節沒有給出。

因此，仍需要一種以高電流密度(高速沈積)沈積鋅或鋅合金之適合電解液系統，且該電解液系統減少或完全防止在寬pH範圍及電流密度範圍以簡單方式高速沈積時之缺點。

本發明一個目的為提供一種以高電流密度電解沈積鋅或鋅合金之方法，該方法減少或防止先前技藝中出現的缺點，如樹枝晶生長及邊緣燒焦導致的鍍鋅工件邊緣粗糙度增加、整個鋅層粗糙度增加及控制鋅層晶粒生長中產生的問題。

我們發現，這一目的可藉由用鋅或鋅合金電解鍍覆金屬之方法獲得，其中由沈積自電解質溶液之鋅獲得無光澤表面，該電解質溶液包括鋅鹽(選自硫酸鋅或烷磺酸鋅鹽或其混合物)和(視需要)其它金屬鹽及酸(選自硫酸或烷磺酸或兩種酸之混合物)以及至少一種改良表面粗糙度和防止樹枝狀邊緣生長所用之添加劑[選自含氮界面活性化合物(可為離子性或非離子性)。含硫陰離子界面活性化合物及以具至少3個羥基之多官能醇為基礎之界面活性化合物]。

根據本發明使用該添加劑有意義減少以高電流密度電解沈積鋅或鋅合金時出現的缺點，特別能改良表面粗糙度及樹枝狀邊緣生長。



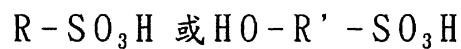
## 五、發明說明 (5)

欲經鍍鋅之金屬一般為鐵或含鐵金屬，特別為鋼。

本發明之方法亦能夠通過將相應金屬鹽加入電解液沈積鋅合金。適用金屬鹽之實例為鉻鹽和鎳鹽，特別使用其磺酸鹽及/或烷磺酸鹽。

在本發明方法的一個較佳具體實施例中，該電解液包括烷磺酸。

按照本發明意圖，烷磺酸指脂系磺酸。如需要，此等可視需要在其脂系基團上由官能團或雜原子取代，例如羥基。較佳使用以下通式之烷磺酸：



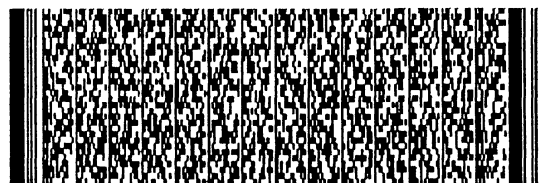
在此等式中，R為可分支或未分支具1至12個碳原子之烴基，較佳具1至6個碳原子，特佳為具1至3個碳原子之未分支烴基，具1個碳原子極佳，即甲磺酸。

R'為可分支或未分支具2至12個碳原子之烴基，較佳具2至6個碳原子，特佳為具2至4個碳原子之未分支烴基，其中羥基和磺酸基可連到所需碳原子，但其限制條件為不連到同一碳原子。

本發明所用之烷磺酸特佳為甲磺酸。

所用磺酸(特別為甲磺酸)便於產生良好電解液電導率、盡可能高電流密度以及對沈積鋅和鋅合金之極佳佈散力。

在本發明方法的一個較佳具體實施例中，該電解液包括作為唯一酸的烷磺酸或硫酸和烷磺酸之混合物。該電解液較佳包括10至100重量份烷磺酸和90至0重量份硫酸，其中烷磺酸和硫酸之總和為100重量份，且以電解液重量計佔0



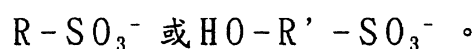
## 五、發明說明 (6)

至5重量%濃度，較佳佔0.5至3重量%濃度。該電解液特佳包括10至90重量份烷磺酸及90至10重量份硫酸，極佳包括20至80重量份烷磺酸及80至20重量份硫酸。儘管如此，同樣可以在電解液中用烷磺酸作唯一酸。

本發明方法所用電解液可以寬pH範圍使用，一般自<0.5至5。本發明之方法較佳在約2.7至4之pH值進行，特佳自3至3.5。在低pH值亦觀察到最佳表面粗糙度，且沒有或只有很少樹枝狀邊緣生長。

在本發明方法的一個較佳具體實施例中，該電解液包括至少一種烷磺酸鋅鹽。在此亦可使用烷磺酸鋅鹽和硫酸鋅之混合物。通過使用可溶性正電極，可使鋅鹽或鋅合金鹽在電解期間再生。

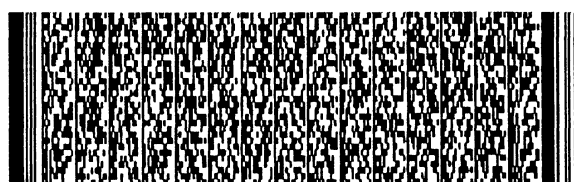
按照本發明意圖，烷磺酸鹽指脂系烷磺酸鹽。此等可視需要在其脂系基團上由官能團或雜原子取代，例如羥基。較佳使用以下通式之烷磺酸鹽：



在此等式中，R為可分支或未分支具1至12個碳原子(較佳1至6個碳原子)之烴基，特佳為具1至3個碳原子之未分支烴基，極佳具1個碳原子，即甲磺酸鹽。

R'為可分支或未分支具2至12個碳原子之烴基，較佳具2至6個碳原子，特佳為具2至4個碳原子之未分支烴基，其中羥基和磺酸基可連到所需碳原子，但其限制條件為不連到同一碳原子。

特佳將甲磺酸鋅用於本發明之方法。



## 五、發明說明 (7)

鋅鹽(選自硫酸鋅/或烷磺酸鋅,較佳甲磺酸鋅)一般以 $>5$ 克/升至飽和對應鋅鹽(或混合物)濃度存在於對應電解液中。對應鋅鹽(或混合物)以鋅重量計(作為每升電解液 $Zn^{2+}$ 克數計算)較佳以10至250克/升之量使用,較佳30至250克/升,特佳50至150克/升,極佳75至100克/升。

本發明之方法特別適合以高電流密度電解沈積鋅,即高速沈積鋅,較佳連續鍍鋅。

本發明之方法一般適用10至500安培/分米<sup>2</sup>電流密度,較佳20至400安培/分米<sup>2</sup>,特佳20至300安培/分米<sup>2</sup>。除其它外,所用電流密度依賴應用領域。

在一般鋼條電解鍍鋅方法中(例如用於汽車工業),以50至250安培/分米<sup>2</sup>電流密度連續鍍覆,得到6至10微米厚度之鋅表面。在此方法中,欲經鍍覆鋼條於導電滾軸上通過。與此等滾軸相鄰的鋅正電極一般浸入電解浴液,但亦可使用不溶性正電極。

鍍覆管一般在10至75安培/分米<sup>2</sup>進行,並獲得0.2至20微米鋅表面層厚度。通常連續使工件通過電解浴液。

鍍覆線一般以類似鍍覆管之方法進行。電流密度一般為10至100安培/分米<sup>2</sup>,鋅表面層厚度為10至100微米。

高速沈積鋅一般在室溫(25℃)至75℃溫度進行,較佳40至70℃。

在本發明方法中,改良表面粗糙度和防止樹枝狀邊緣生長所用之添加劑係選自含氮界面活性化合物(可為離子性或非離子性)、含硫陰離子性界面活性化合物及以具至少3



## 五、發明說明 (8)

個羥基之官能醇為基礎之界面活性化合物。

此等界面活性化合物適用於在電解液中含硫酸作唯一酸之電解液和含烷磺酸之電解液(較佳甲磺酸)以及含烷磺酸(較佳甲磺酸)作唯一酸之電解液。較佳將添加劑用於含烷磺酸(作為與硫酸之混合物或唯一酸)之電解液。

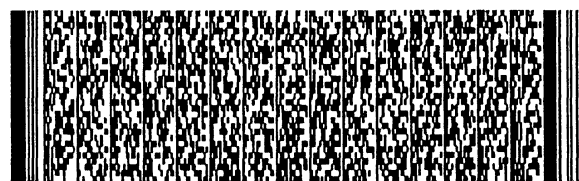
根據本發明使用的界面活性化合物可單獨或作為兩種或多種界面活性化合物之混合物使用。另外可在電解液中使用常用的額外添加劑，如導電鹽。然而，如果使用烷磺酸，即使不加入額外習用添加劑，仍能獲得極佳鋅表面(特別關於鋅表面之表面粗糙度及樹枝狀邊緣生長)。

根據本發明使用的界面活性化合物除正面作用外(特別對鋅表面之表面粗糙度及樹枝狀邊緣生長)，更具有低發泡傾向特性。這一特性對以工業規模進行電解鍍鋅大為重要。

根據本發明應用的界面活性化合物允許建立最佳表面粗糙度(Ra)，一般0.3至3微米，較佳1至2微米。並得到均厚、接著極佳之鋅層。由本發明方法獲得的鋅表面層厚度可依所需應用變化。通常，層厚度一般為0.1至100微米，較佳1至20微米，特佳5至10微米。欲產生之層厚度依賴應用領域，特佳具體實施例應用於連續條鍍鋅。

本發明所用添加劑係以0.1至20克/升之量使用，較佳0.5至10克/升，特佳1至6克/升。

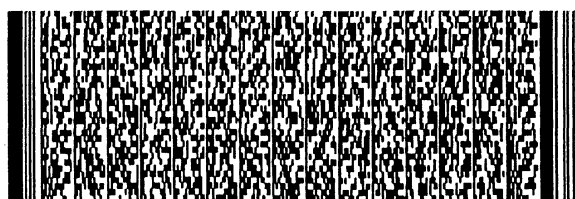
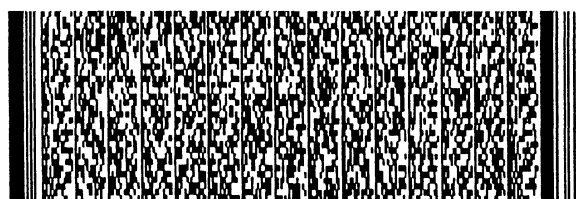
在本發明方法的一個較佳具體實施例中，用作添加劑的含氮界面活性化合物[可為離子性(此時氮自身亦可四級銨



## 五、發明說明 (9)

化)或非離子性]可選自聚乙烯亞胺以及胺與表氯醇(1-氯-2,3-環氧丙烷)之反應產物。

聚乙烯亞胺可具有高分子量或低分子量,平均分子量自400至1,000,000,較佳使用具600至5000平均分子量之低分子量聚乙烯亞胺。它們通常由習知方法製備。聚乙烯亞胺特佳應用於含烷磺酸(較佳甲磺酸)之電解液。適用聚乙烯亞胺為商品級別Lugalvan(商標)G 15000、Lugalvan(商標)G 20及Lugalvan(商標)G 35。特佳將胺與表氯醇之反應產物應用於本發明之方法。適用胺為雜環胺[特別為雜五元環(如吡咯、吡唑及咪唑)]及經由脂系基團或視需要由氫原子取代的胺(如使用一級或二級胺),其中脂系基團可相同或不同、分支或未分支、飽和或未飽和、並可由其它雜原子取代。脂系基團較佳具有1至8個碳原子,特佳具1至5個碳原子。特佳為二甲胺基丙胺和咪唑。所用添加劑極佳為咪唑與表氯醇之反應產物。反應後可用適合交聯劑將表氯醇之反應產物交聯。在此等添加劑中,特佳為以0.3:1至1:0.3重量%(較佳0.5:1至1:0.5重量%)咪唑和表氯醇反應獲得的產物。其它較佳添加劑為二甲胺基丙胺與表氯醇之反應產物,該產物特別在反應後經由(例如)雙(二氯乙烷)醚交聯。即使作為本發明方法所用電解液中的唯一添加劑,此等胺與表氯醇之反應產物亦改良表面粗糙度及減少或防止樹枝狀邊緣生長。適用市售產品為品級Lugalvan(商標)IZE 2和Lugalvan(商標)IZE 3(自BASF AG公司)及MIRAPOL(商標)WT[自羅狄亞公司獲得



## 五、發明說明 (10)

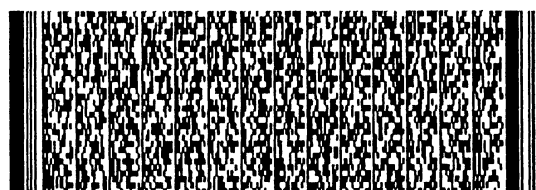
(Rhodia)]。

用作添加劑之較佳含硫陰離子性界面活性化合物係選自，硫酸酯鹽，較佳為具至少5個碳原子之硫酸醚酯鹽或硫酸烷酯鹽，例如硫酸乙基己酯鹽[例如Lutensit (商標) TC-EHS，自BASF AG獲得]；磺酸鹽，例如丙磺內酯之反應產物[例如，Ralufon (商標)，自瑞斯齊格公司獲得 (Raschig)]及煙乙磺酸鹽[例如，Lutensit (商標) A-IS，自BASF AG公司獲得]。

所用較佳硫酸醚酯鹽為 $C_5$ -至 $C_{12}$ -苯酚聚乙二醇醚硫酸酯鹽和脂肪醇聚乙二醇醚硫酸酯鹽。特佳為辛基苯酚聚乙二醇醚硫酸酯鈉鹽、壬基苯酚聚乙二醇醚硫酸酯鈉鹽及脂肪醇聚乙二醇醚硫酸酯鈉鹽，自BASF AG公司在商品名 Emulphor (商標) OPS 25、Emulphor (商標) NPS 25 及 Emulphor (商標) FAS 30 下購得。

丙磺內酯之較佳反應產物為烷基鏈中具有6至20個碳原子或具有可與6至15個碳原子烷基烷基化之芳基之磺丙醚鹽。此等磺丙醚鹽可額外含3至20個氧化乙烯單元。特佳為自瑞斯齊格的Ralufon (商標) 級磺丙醚鹽，特別為 Ralufon (商標) F、Ralufon (商標) N、Ralufon (商標) NAPE 14至90、Ralufon (商標) EA 15至90。較佳將此等添加劑用於含烷磺酸之電解液。

用作添加劑以具至少3個羥基之多官能醇為基礎之較佳界面活性化合物係選自具3至12個羥基之 $C_4$ -至 $C_{12}$ -多元醇(各羥基連到不同碳原子)。較佳為可烷氧基化(較佳乙氧



## 五、發明說明 (11)

基化)的山梨糖醇。特佳為項用12至60個氧化乙烯單元乙氧基化的多官能醇。

適用於由本發明方法電解鍍鋅的裝置和電極一般依賴特定應用領域(例如,管、條或線鍍鋅)。原則上,本發明之方法可在所有習用裝置中以所有習用電極進行。

本發明進一步關於以鋅或鋅合金電解鍍覆金屬所用之電解液組合物,其包括鋅鹽和(如需要)其它金屬鹽及酸(選自硫酸或烷磺酸或兩種酸之混合物)以及至少一種添加劑[選自含氮界面活性化合物(可為離子性或非離子性)、含硫界面活性化合物及以具至少3個羥基之多官能醇為基礎之界面活性化合物]。

該電解液組合物特別適合以高電流密度在金屬上高速沈積鋅或鋅合金。由使用本發明之電解液組合物,可減少或防止自先前技藝高速沈積的缺點,特別是高表面粗糙度及樹枝狀邊緣生長。適用金屬、電解條件、酸和鋅鹽以上已經提到。

較佳電解液組合物包括選自聚乙烯亞胺以及胺與表氯醇之反應產物、硫酸酯鹽(較佳為具至少5個碳原子之硫酸醚酯鹽或硫酸烷酯鹽,例如硫酸乙基己酯鹽)、磺酸鹽(較佳為丙磺內酯之反應產物和羥乙磺酸鹽)以及山梨糖醇(可烷氧基化,較佳乙氧基化)之添加劑。特佳添加劑以上已經提及。

本發明進一步關於選自含氮界面化合物(可為離子性或非離子性)、含硫陰離子界面活性化合物及以具至少3個羥



## 五、發明說明 (13)

液將鋅沈積於10×7厘米鋼板上。

### b) 本發明實驗

在相同條件使用類似電解液，但其添加2克/升Lugalvan (商標) IZE 2。

圖1顯示在實例1電解液中樹枝晶生長情況：

- a) 無添加劑；
- b) 添加Lugalvan (商標) IZE 2。

圖2顯示在實例1電解液中佈散及燒焦傾向：

- a) 無添加劑；
- b) 添加Lugalvan (商標) IZE 2。

圖3拋光截面像顯示在實例1電解液中鋅層的均勻度(表面粗糙度)：

- a) 無添加劑；
- b) 添加Lugalvan (商標) IZE 2。

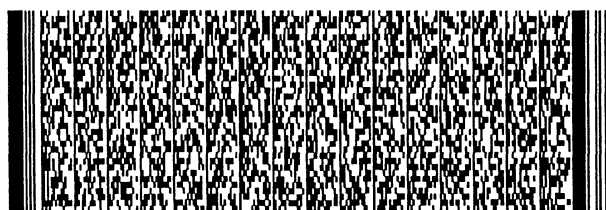
可在附圖中看到，即使在高電流密度範圍，加入Lugalvan (商標) IZE 2亦強烈減少樹枝晶生成、產生較佳佈散且均勻致密的鋅層，其中該層厚度為約40微米。

### 實例2

#### a) 比較性實驗

製備含396克/升 $ZnSO_4 \times 7 H_2O$ 和17.5克/升 $H_2SO_4$  (100%)及7.5克/升甲磺酸(100%)之電解液。由NaOH將pH調至1.1。如上所述，用該基礎電解液將鋅沈積於10×7厘米鋼板上。

#### b) 本發明實驗



## 五、發明說明 (14)

在同一條件使用類似電解液，但其添加2克/升Lugalvan (商標) IZE 3。

圖4顯示在實例2電解液中樹枝晶生長情況：

- a) 無添加劑；
- b) 加入Lugalvan (商標) IZE 3。

圖5顯示在實例2電解液中佈散及燒焦傾向：

- a) 無添加劑；
- b) 加入Lugalvan (商標) IZE 3。

圖6中拋光截面像顯示在實例2電解液中鋅層的均勻度 (表面粗糙度)：

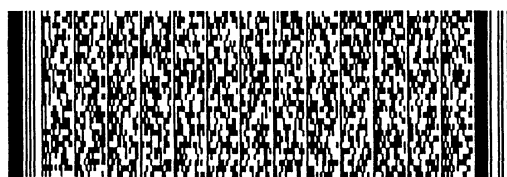
- a) 無添加劑；
- b) 加入Lugalvan (商標) IZE 3。

可自附圖看到，與實例1相比，在實例2中即使沒有添加劑亦得到較佳佈散，且邊緣燒焦減少。加入Lugalvan (商標) IZE 3有效進一步防止樹枝晶生長及改良佈散。自表6中拋光截面像看到，在適當電流密度範圍，使用添加劑得到一種顯得均勻而且平滑的約7微米厚度鋅層(圖6b)，而不使用添加劑得到一種具有一些下延到鋼基板孔隙的不均勻層(圖6a)。

## 實例3

## a) 比較性實驗

製備含75克/升 $Zn^{2+}$  (作為甲磺酸鋅)(自碳酸鋅和甲磺酸製備)之電解液。將pH調節至3。用此類型電解液如實例1和2沈積鋅。



## 五、發明說明 (15)

### b) 本發明實驗

在同一條件使用類似電解液，但其添加2克/升Lugalvan (商標) IZE 2。

圖7顯示在實例3電解液中樹枝晶生長情況：

- a) 無添加劑；
- b) 添加Lugalvan (商標) IZE 2。

圖8顯示在實例3電解液中佈散及燒焦傾向：

- a) 無添加劑；
- b) 添加Lugalvan (商標) IZE 2。

圖9中拋光截面像顯示在實例3電解液中鋅層的均勻度 (表面粗糙度)：

- a) 無添加劑；
- b) 添加Lugalvan (商標) IZE 2。

可自附圖看到，用沒有添加劑之電解液已使佈散極為均勻，但需要用添加劑防止樹枝晶生長(圖7)。自拋光截面像(圖9)可進一步看到，添加劑導致層粗糙度有意義減小約8微米。

### 實例4

將2克/升Lugalvan (商標) G20加入自實例1的基礎電解液。如實例1加入Lugalvan (商標) IZE 3得到比較性結果。

圖10顯示在添加Lugalvan (商標) G20的實例1電解液中樹枝晶生長情況。

圖11顯示在添加Lugalvan (商標) G20的實例1電解液中



## 五、發明說明 (16)

佈散和燒焦傾向。

## 實例5

將2克/升Mirapol (商標) WT加入自實例2之基礎電解液。如實例2加入Lugalvan (商標) IZE 3得到比較性結果。

圖12顯示在添加Mirapol (商標) WT之實例2電解液中樹枝晶生長情況。

圖13顯示在添加Mirapol (商標) WT之實例2電解液中佈散及燒焦傾向。

## 實例6

將4克/升乙氧基化山梨糖醇(24個氧化乙烯單元)加入自實例3之基礎電解液。如實例3加入Lugalvan (商標) IZE 2得到比較性結果。燒焦和樹枝晶生長很慢，佈散極佳。

圖14顯示在添加乙氧基化山梨糖醇的實例3電解液中樹枝晶生長情況。

圖15顯示在添加乙氧基化山梨糖醇的實例3電解液中佈散和燒焦傾向。

## 實例7

將4克/升Lutensit (商標) A-IS (羥乙磺酸鹽)加入自實例3之基礎電解液。燒焦很慢，樹枝晶生長適度，沈積也很均勻。

圖16顯示在添加Lutensit (商標) A-IS的實例3電解液中樹枝晶生長情況。

圖17顯示在添加Lutensit (商標) A-IS的實例3電解液中佈散及燒焦傾向。



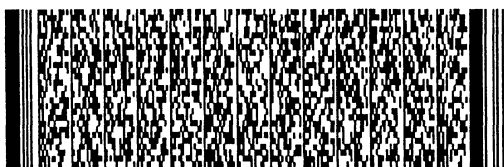
## 五、發明說明 (17)

### 實例8

將2克/升Lugalvan (商標) IZE 2和4克/升Lutensit (商標) TC-EHS加入自實例3之基礎電解液。添加Lugalvan (商標) IZE 2得到比較性結果。與只添加Lugalvan (商標) IZE 2比較,燒焦較低,明顯沒有樹枝晶生長,佈散極佳,沈積也很均勻。

圖18顯示在添加Lugalvan (商標) IZE 2和Lutensit (商標) TC-EHS之實例3電解液中樹枝晶生長情況。

圖19顯示在添加Lugalvan (商標) IZE 2和Lutensit (商標) TC-EHS之實例3電解液中佈散和燒焦傾向。



本  
告  
公  
19 月

圖式

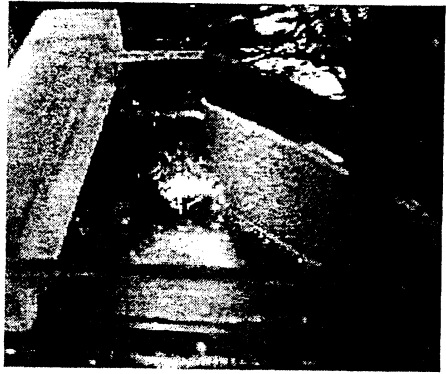


圖 1a

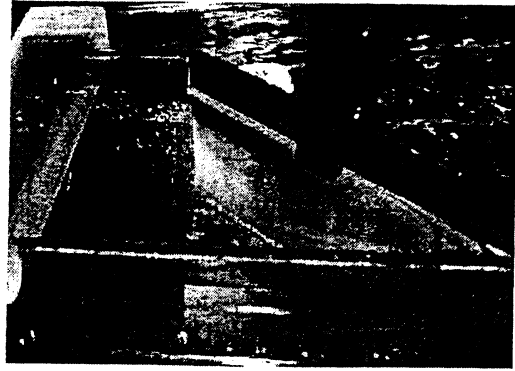


圖 1b

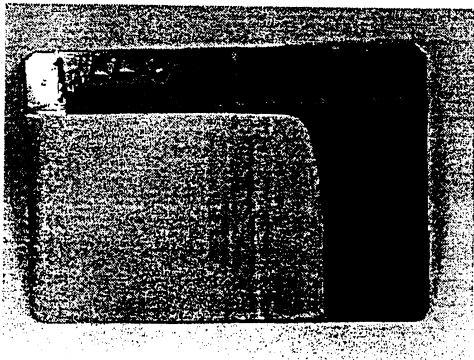


圖 2a

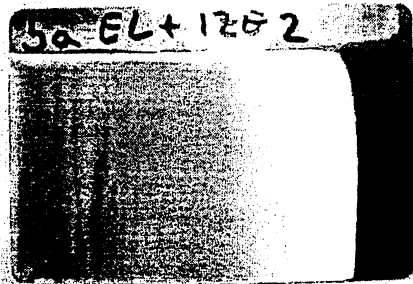
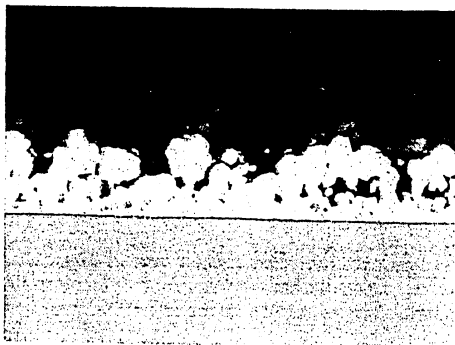
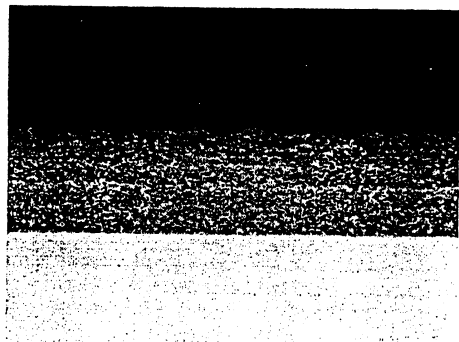


圖 2b



50μm

圖 3a



50 μm

圖 3b

圖式

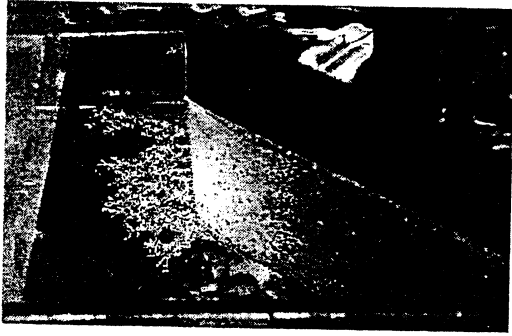


圖 4a

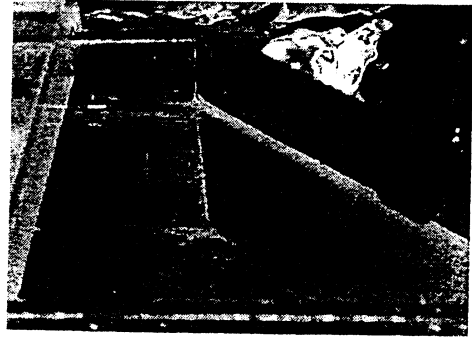


圖 4b

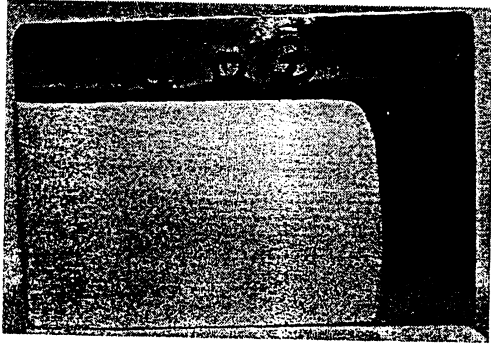


圖 5a

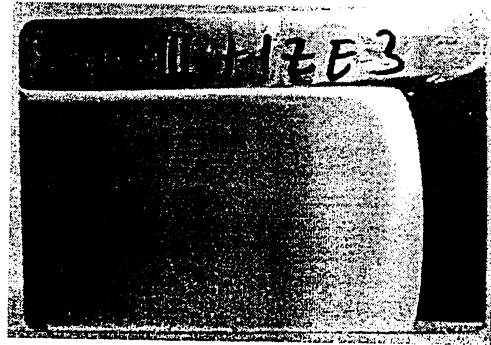
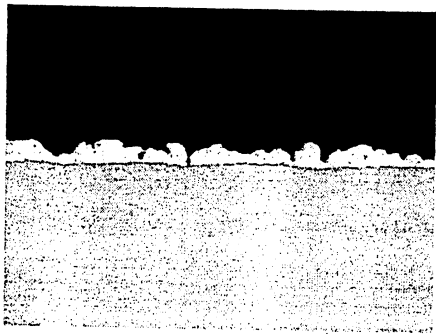
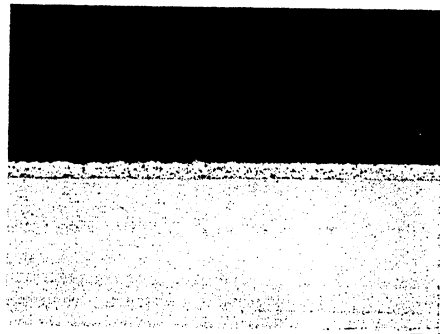


圖 5b



50 μm

圖 6a



50 μm

圖 6b

圖式

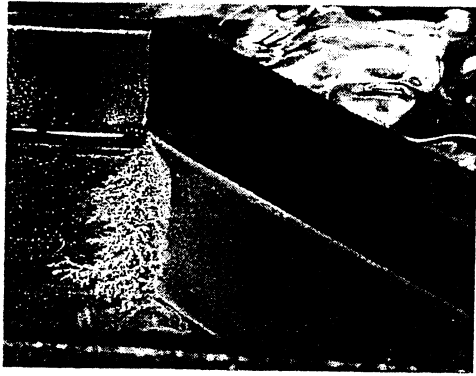


圖 7a

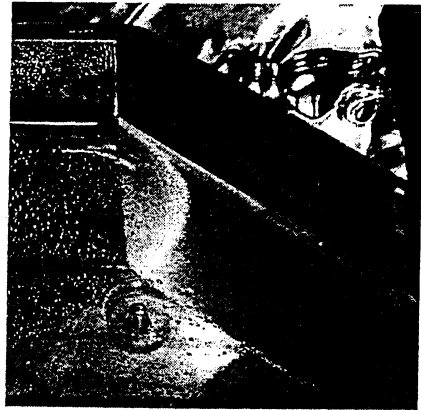


圖 7b

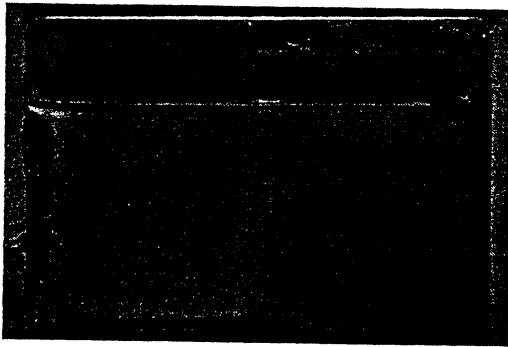


圖 8a

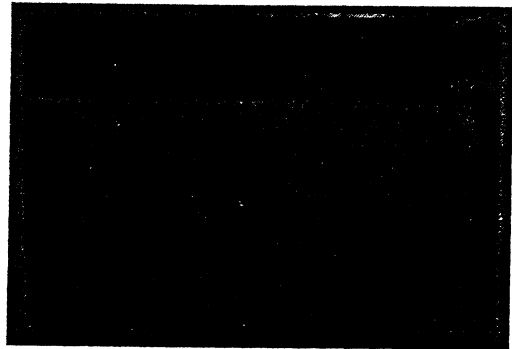


圖 8b

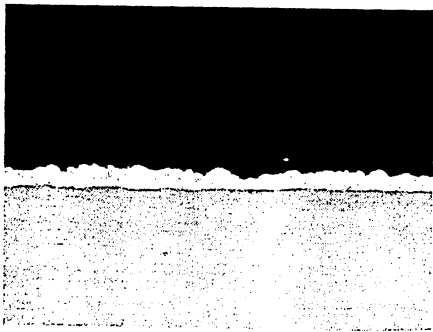


圖 9a

50 μm

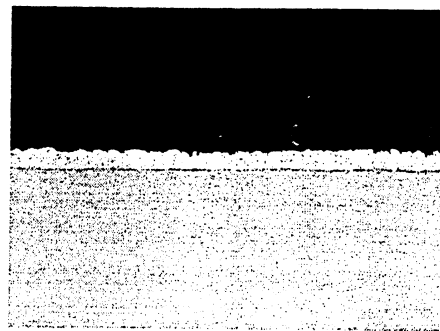


圖 9b

50 μm

圖式

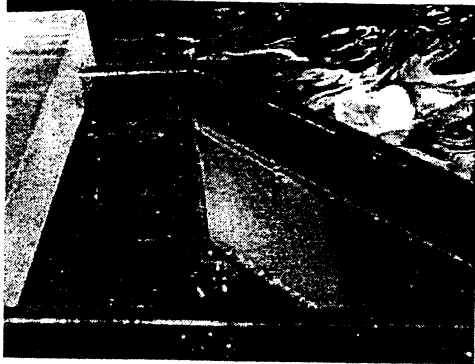


圖 10

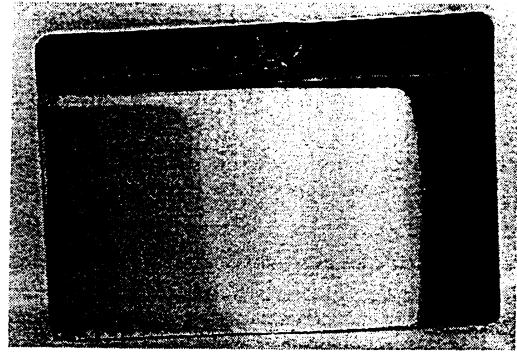


圖 11

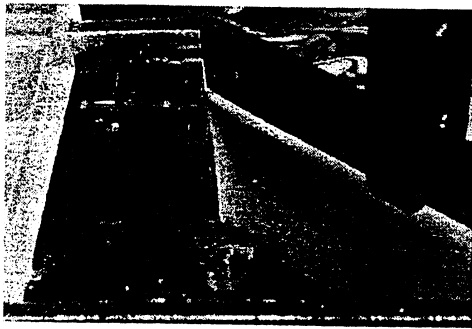


圖 12

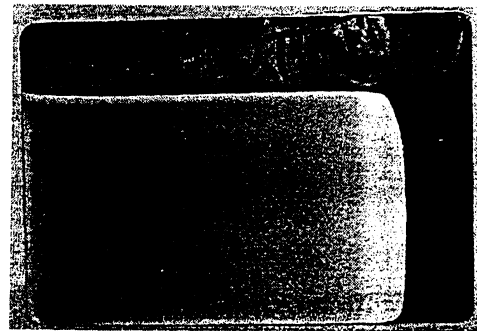


圖 13

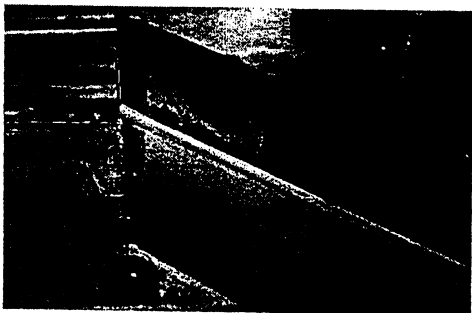


圖 14

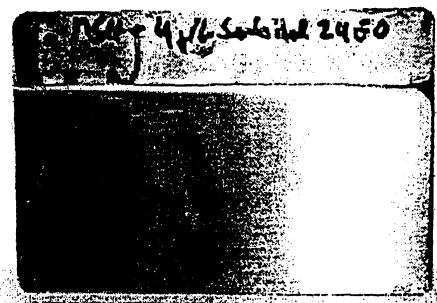


圖 15

圖式

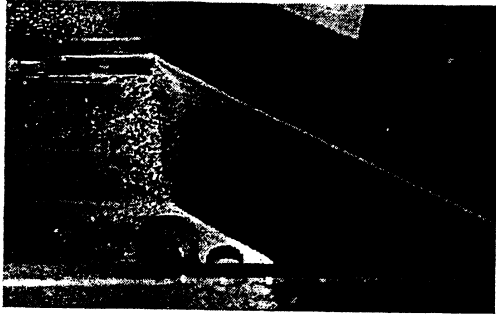


圖 16

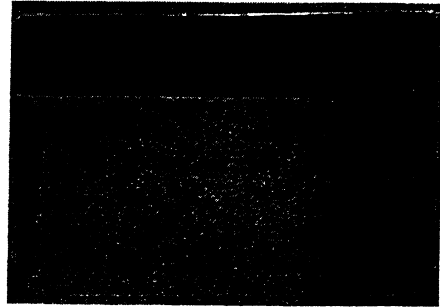


圖 17

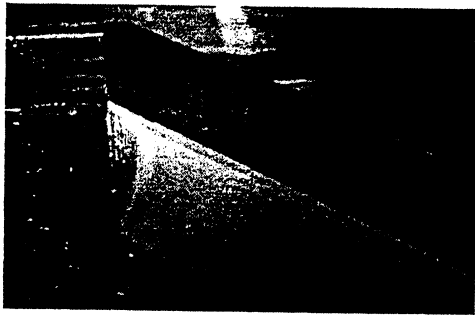


圖 18

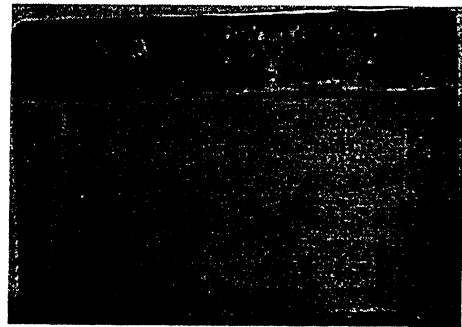


圖 19

公告本

92年7月

修正 2. 7. 11 修正  
本 + 修正  
補充

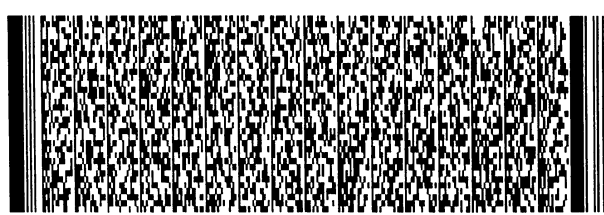
1229151

申請日期:	90. 7. 10	案號:	901168
類別:	C25D3/22, 3/56		9-11-5852

(以上各欄由本局填註)

### 發明專利說明書

一、發明名稱	中文	以鋅或鋅合金電解鍍覆金屬之方法及電解組合物，及在含烷磺酸之電解液中以鋅或鋅合金構成之金屬電鍍塗層
	英文	PROCESS AND ELECTROLYTIC COMPOSITION FOR ELECTROLYTIC COATING OF METALS WITH ZINC OR ZINC ALLOYS, AND ELECTROLYTIC COATING OF METALS WITH ZINC OR ZINC ALLOYS IN ALKANESULFONIC ACID-CONTAINING ELECTROLYTE
二、發明人	姓名 (中文)	1. 桂格 巴洛特 2. 詹斯 哈斯 3. 渥尼爾 海斯 4. 漢斯-爾里齊 佳格
	姓名 (英文)	1. GREGOR BRODT 2. JENS HAAS 3. WERNER HESSE 4. HANS-ULRICH JAGER
	國籍	1. 德國 2. 德國 3. 德國 4. 德國
	住、居所	1. 德國赫潘漢市赫坦菲德街11號 2. 德國吉勒市斯坦尼爾街2號 3. 德國歐伯里漢市慕赫街10號 4. 德國紐斯塔特市爾斯奇路31號
三、申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 德商巴地斯顏料化工廠
	姓名 (名稱) (英文)	1. BASF AKTIENGESELLSCHAFT
	國籍	1. 德國
	住、居所 (事務所)	1. 德國來恩河勞域沙芬市
	代表人姓名 (中文)	1. 安德瑞斯·拜伯拜奇 2. 維拉·史塔克
	代表人姓名 (英文)	1. ANDREAS BIEBERBACH 2. VERA STARK



## 五、發明說明 (12)

基之多官能醇為基礎之界面活性化合物之化合物作添加劑用於在含烷磺酸電解液以鋅合金電解鍍覆金屬中改良表面粗糙度及防止樹枝狀邊緣生長之用途。適用金屬、電解條件、鋅鹽及較佳添加劑以上已經提及。

含此等添加劑之電解液組合物特別用於使鋅或鋅合金連續高速電解沈積於含鐵金屬上(特別沈積於鋼上)。較佳應用領域為，片條鍍鋅(例如製造汽車業用的一側或雙側鍍鋅鋼片)、製造鍍鋅鋼管和鋼帶以及製造鍍鋅線。

以下實例補充說明本發明。

## 實例

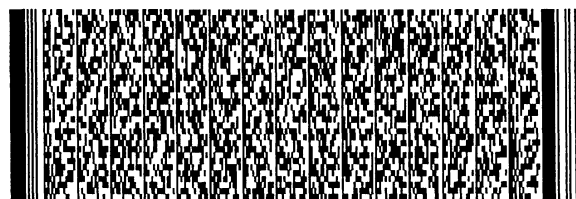
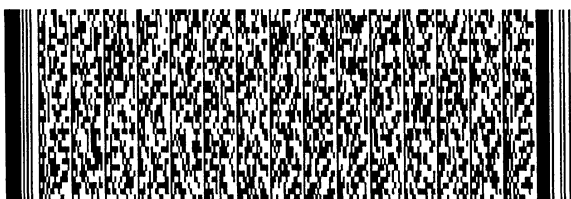
為研究電解質酸和添加劑對有關樹枝晶生長、邊緣燒焦、粗糙度、層結構等的經沈積鋅層品質之影響，在所謂哈耳池(Hull cell)中進行實驗。在此可以寬電流密度範圍進行沈積評估。另外，為研究電解液泡沫生成進行實驗，並用電解液和金屬片相互進行相當大相對移動，以實驗研究高速沈積時可能的電流密度。

所用鋅鹽為硫酸鋅和甲磺酸鋅，後者由碳酸鋅和甲磺酸反應獲得。所有實驗均在55℃進行，沈積時間為84秒，平均電流密度為20安培/分米<sup>2</sup>，在欲鍍覆金屬片之邊緣區域得到>100安培/分米<sup>2</sup>之電流密度。

## 實例1

## a) 比較性實驗

製備含396克/升 $ZnSO_4 \times 7 H_2O$ 及25克/升 $H_2SO_4$  (100%)之電解液。由NaOH將pH調至1.1。如上所述，用該基礎電解



## 圖式簡單說明

## 圖式簡單說明

圖1a顯示在實例1無添加劑之電解液中之樹枝晶生長情形。

圖1b顯示在實例1添加了Lugalvan® IZE 2之電解液中之樹枝晶生長情形。

圖2a顯示在實例1無添加劑之電解液中之佈散及燒焦傾向。

圖2b顯示在實例1添加了Lugalvan® IZE 2之電解液中之佈散及燒焦傾向。

圖3a係關於一拋光截面，其顯示在實例1無添加劑之電解液中之鋅層均勻度（表面粗糙度）。

圖3b係關於一拋光截面，其顯示在實例1添加了Lugalvan® IZE 2之電解液中之鋅層均勻度（表面粗糙度）。

圖4a顯示在實例2無添加劑之電解液中之樹枝晶生長情形。

圖4b顯示在實例2添加了Lugalvan® IZE 3之電解液中之樹枝晶生長情形。

圖5a顯示在實例2無添加劑之電解液中之佈散及燒焦傾向。

圖5b顯示在實例2添加了Lugalvan® IZE 3之電解液中之佈散及燒焦傾向。

圖6a係關於一拋光截面，其顯示在實例2無添加劑之電解液中之鋅層均勻度（表面粗糙度）。

圖6b係關於一拋光截面，其顯示在實例2添加了Lugalvan® IZE 3之電解液中之鋅層均勻度（表面粗糙度）。



## 圖式簡單說明

圖7a顯示在實例3無添加劑之電解液中之樹枝晶生長情形。

圖7b顯示在實例3添加了Lugalvan® IZE 2之電解液中之樹枝晶生長情形。

圖8a顯示在實例3無添加劑之電解液中之佈散及燒焦傾向。

圖8b顯示在實例3添加了Lugalvan® IZE 2之電解液中之佈散及燒焦傾向。

圖9a係關於一拋光截面，其顯示在實例3無添加劑之電解液中之鋅層均勻度（表面粗糙度）。

圖9b係關於一拋光截面，其顯示在實例3添加了Lugalvan® IZE 2之電解液中之鋅層均勻度（表面粗糙度）。

圖10顯示在實例1添加了Lugalvan® G20之電解液中之樹枝晶生長情形。

圖11顯示在實例1添加了Lugalvan® G20之電解液中之佈散及燒焦傾向。

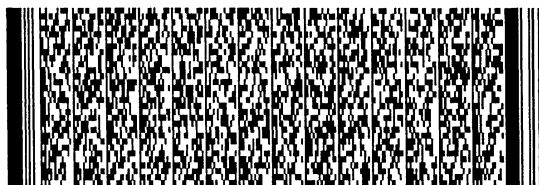
圖12顯示在實例2添加了Mirapol® WT之電解液中之樹枝晶生長情形。

圖13顯示在實例2添加了Mirapol® WT之電解液中之佈散及燒焦傾向。

圖14顯示在實例3添加了乙氧基化山梨糖醇之電解液中之樹枝晶生長情形。

圖15顯示在實例3添加了乙氧基化山梨糖醇之電解液中之佈散及燒焦傾向。

圖16顯示在實例3添加了Lutensit® A-IS之電解液中之樹



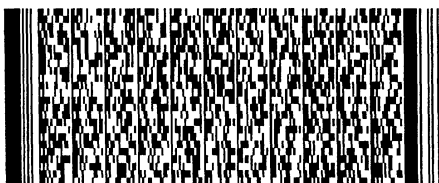
## 圖式簡單說明

枝晶生長情形。

圖17顯示在實例3添加了Lutensit® A-IS之電解液中之佈散及燒焦傾向。

圖18顯示在實例3添加了Lugalvan® IZE 2和Lutensit® TC-EHS之電解液中之樹枝晶生長情形。

圖19顯示在實例3添加了Lugalvan® IZE 2和Lutensit® TC-EHS之電解液中之佈散及燒焦傾向。



四、中文發明摘要 (發明之名稱：以鋅或鋅合金電解鍍覆金屬之方法及電解組合物，及在含烷磺酸之電解液中以鋅或鋅合金構成之金屬電鍍塗層)

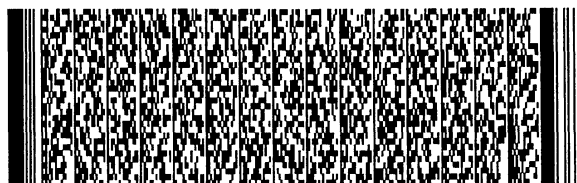
本發明係關於一種以鋅或鋅合金電解鍍覆金屬之方法，其中由沈積自電解質溶液之鋅獲得無光澤表面，該電解質溶液包括鋅鹽(選自硫酸鋅或烷磺酸鋅或其混合物)和(視需要)其它金屬鹽、酸(選自硫酸或烷磺酸或兩種酸之混合物)及至少一種改良表面粗糙度和防止樹枝狀邊緣生長所用之添加劑[選自含氮界面活性化合物(可為離子性或非離子性)、含硫陰離子性界面活性化合物及以具至少3個羥基之多官能醇為基礎之界面活性化合物]。

本發明另外關於以鋅或鋅合金電解鍍覆金屬之電解液組合物，及該添加劑用於在含烷磺酸之電解液以鋅或鋅合金電鍍金屬中改良表面粗糙度及防止樹枝狀邊緣生長之用途。

英文發明摘要 (發明之名稱：)

PROCESS AND ELECTROLYTIC COMPOSITION FOR ELECTROLYTIC COATING OF METALS WITH ZINC OR ZINC ALLOYS, AND ELECTROLYTIC COATING OF METALS WITH ZINC OR ZINC ALLOYS IN ALKANESULFONIC ACID-CONTAINING ELECTROLYTE

The invention relates to a process for the electrolytic coating of metals with zinc or a zinc alloy in which matt surfaces are obtained, by deposition of zinc from an electrolyte solution comprising a zinc salt selected from zinc sulfate or an alkanesulfonate of zinc or mixtures thereof, and, if desired, further metal salts, an acid selected from sulfuric acid or an alkanesulfonic acid or a mixture of the two acids, and at least one additive for improving the surface roughness



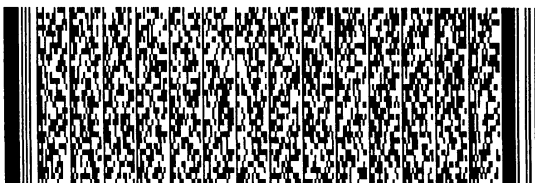
四、中文發明摘要 (發明之名稱：以鋅或鋅合金電解鍍覆金屬之方法及電解組合物，及在含烷磺酸之電解液中以鋅或鋅合金構成之金屬電鍍塗層)

英文發明摘要 (發明之名稱：)

PROCESS AND ELECTROLYTIC COMPOSITION FOR ELECTROLYTIC COATING OF METALS WITH ZINC OR ZINC ALLOYS, AND ELECTROLYTIC COATING OF METALS WITH ZINC OR ZINC ALLOYS IN ALKANESULFONIC ACID-CONTAINING ELECTROLYTE

and preventing dendritic edge growth, selected from nitrogen-containing surface-active compounds, which may be ionic or nonionic, sulfur-containing anionic surface-active compounds, and surface-active compounds based on multifunctional alcohols having at least three hydroxyl groups.

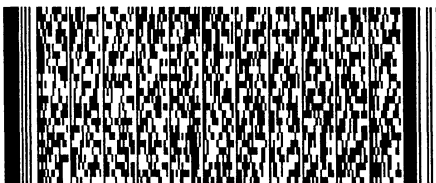
The invention furthermore relates to an electrolyte composition for electrolytic coating of metals with zinc or zinc alloys, and to the use of said additives for improving the surface



四、中文發明摘要 (發明之名稱：以鋅或鋅合金電解鍍覆金屬之方法及電解組合物，及在含烷磺酸之電解液中以鋅或鋅合金構成之金屬電鍍塗層)

英文發明摘要 (發明之名稱：) PROCESS AND ELECTROLYTIC COMPOSITION FOR ELECTROLYTIC COATING OF METALS WITH ZINC OR ZINC ALLOYS, AND ELECTROLYTIC COATING OF METALS WITH ZINC OR ZINC ALLOYS IN ALKANESULFONIC ACID-CONTAINING ELECTROLYTE

roughness and preventing dendritic edge growth in the electrolytic coating of metals with zinc or a zinc alloy in an alkanesulfonic acid-containing electrolyte.



## 六、申請專利範圍

1. 一種以鋅或鋅合金電解鍍覆金屬之方法，其中藉由沈積自電解溶液之鋅獲得無光澤表面，該電解溶液包括鋅鹽（選自硫酸鋅或烷磺酸鋅鹽或其混合物），和，視需要，其它金屬鹽，及酸（選自硫酸或烷磺酸或兩種酸之混合物），以及其量係自0.1至20g/l之至少一種改良表面粗糙度及防止樹枝狀邊緣生長所用之添加劑[選自含氮界面活性化合物（可為離子性或非離子性）、含硫陰離子性界面活性化合物及以具至少3個羥基之多官能醇為基礎之界面活性化合物]，其中該方法係於0.5至5之pH值進行。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中利用一種包含甲磺酸之電解液。

3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該方法係於2.7至4之pH進行。

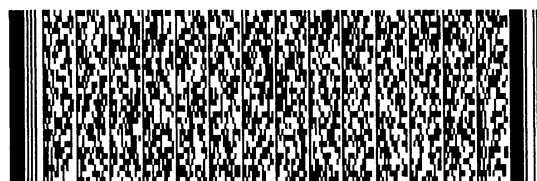
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中所用鋅鹽為甲磺酸鋅鹽。

5. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中該鋅鹽係以30至250克/升之量使用（以鋅計算）。

6. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中該電解鍍覆係於10至400安培/分米<sup>2</sup>之電流密度進行。

7. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中該用作添加劑之含氮界面活性劑（可為離子性或非離子）係選自聚乙炔亞胺以及胺和表氯醇之反應產物。

8. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中該用作添加劑之界面活性劑為一種0.3:1至1:0.3重量%二級胺和表氯醇



## 六、申請專利範圍

之反應產物。

9. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中該用作添加劑之含硫陰離子性界面活性劑係選自硫酸酯鹽[較佳為具至少5個碳原子之硫酸醚酯鹽或硫酸烷酯鹽(例如硫酸乙基己酯鹽)]、磺酸鹽(較佳為丙磺內酯之反應產物)及羥乙磺酸鹽。

10. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中該用作添加劑以具至少3個羥基之多官能醇為基礎之界面活性劑係選自可烷氧基化(較佳乙氧基化)之山梨糖醇。

11. 一種用於以鋅或鋅合金電解鍍覆金屬之電解液組合物，其包括鋅鹽和(視需要)其它金屬鹽、酸(選自硫酸或烷磺酸或兩種酸之混合物)及至少一種添加劑[選自含氮界面活性化合物(可為離子性或非離子性)、含硫陰離子性界面活性化合物及以具有至少3個羥基之多官能醇為基礎之界面活性化合物]，其中該至少一種添加劑係以自0.1至20g/l之量使用。

12. 根據申請專利範圍第11項之電解液組合物，其中利用選自聚乙烯亞胺以及胺與表氯醇之反應產物、硫酸酯鹽[較佳為具至少5個碳原子之硫酸醚酯鹽或硫酸烷酯鹽(例如硫酸乙基己酯鹽)]、磺酸鹽(較佳為丙磺內酯之反應產物)和羥乙磺酸鹽及可烷氧基化(較佳乙氧基化)之山梨糖醇之添加劑。

13. 一種在含烷磺酸電解液中以鋅或鋅合金構成之金屬電鍍塗層，其係使用選自含氮界面活性化合物(可為離子性



## 六、申請專利範圍

或非離子性)、含硫陰離子性界面活性化合物及以具有至少3個羥基之多官能醇為基礎之界面活性化合物之化合物作為添加劑，因此改良表面粗糙度及防止樹枝狀邊緣生長，其中該添加劑係以自0.1至20g/l之量使用。

