

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：96147599

※ 申請日期：96/12/13

※IPC 分類：C23C22/60 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

平板部耐蝕性、耐變黑性及壓製成形後之外觀與耐蝕性優異之表面處理鋅系鍍敷鋼板及其製造方法，暨鋅系鍍敷鋼板用水系表面處理液

SURFACE TREATED ZINC-BASE PLATED STEEL SHEET HAVING EXCELLENT CORROSION RESISTANCE WITHOUT PRESS-WORKING, ANTI-BLACKENING PROPERTY, SUPERIOR APPEARANCE AND CORROSION RESISTANCE AFTER PRESS-WORKING, AND ITS MANUFACTURING METHOD, AND AQUEOUS SURFACE TREATING SOLUTION FOR ZINC-BASE PLATED STEEL SHEET

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

杰富意鋼鐵股份有限公司

JFE Steel Corporation (JFE スチール株式会社)

代表人：(中文/英文)

馬田一 / Hajime BADA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都千代田區內幸町二丁目 2 番 3 號

2-3, Uchisaiwai-cho 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-0011, Japan

國 籍：(中文/英文)

日本 / Japan

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

(1) 岡井和久 / Kazuhisa OKAI

(2) 梅林里江 / Rie UMEBAYASHI

(3) 濱田悅男 / Etsuo HAMADA

(4) 松崎晃 / Akira MATSUZAKI

(5) 安藤聰 / Satoru ANDO (安藤聡)

國 籍：(中文/英文)

(1)~(5) 日本 / Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實
發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2006/12/13；2006-336228

2.

3.

4.

5.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於用於汽車、家電產品、建材等之皮膜中未包含六價鉻等公害限制物質之環境協調型表面處理鋅系鍍敷鋼板，以及用以獲得該表面處理鋅系鍍敷鋼板之水系表面處理液。

【先前技術】

作為汽車用鋼板、家電產品用鋼板、建材用鋼板，自習知以來，一直是廣泛使用藉由以六價鉻為主要成分之處理液而對鋅系鍍敷鋼板或鋁系鍍敷鋼板之表面實施鉻酸鹽處理，以提高耐蝕性(耐白鏽性、耐紅鏽性)之鋼板。

並且，表面處理鋅系鍍敷鋼板多使用作為汽車、家電產品、OA 機器等之零件，尤其是在用作馬達外殼(motor case)等零件之情況下，係實施擠壓加工等壓製成形。為了提高表面處理鋅系鍍敷鋼板之壓製成形性，有效的是塗佈潤滑油，或對表面處理皮膜賦予潤滑性。然而，有時亦利用連續送料壓製機等而進行每分鐘製造 100 個以上之壓製品的連續高速壓製成形處理，於上述連續高速壓製成形過程中，會由於壓製鑄模及潤滑油之溫度上升而導致潤滑性降低，故容易產生鑄模與表面處理鋼板之咬合，而破壞壓製成形後之外觀。

並且，連續高速壓製成形時之鋼板引縮步驟係於嚴苛之壓製環境下進行，故無法避免因表面處理鋼板與鑄模之滑動而導致一部分表面處理皮膜或鍍敷皮膜剝離，變成剝離

渣而脫落之現象。於上述嚴苛之壓製環境下，剝離渣會蓄積於潤滑油中，並再次附著於以後之壓製成形材上，故需要於最終步驟中進行清洗，從而會阻礙生產性，並且即使清洗，亦成為難以消除之壓製成形材表面發黑（表面黑化），容易破壞壓製成形後之外觀。另一方面，若為了減少產生剝離渣而減薄皮膜厚度，則會導致壓製成形前之平板部耐蝕性降低，並且因壓製成形時之皮膜剝離而使壓製成形後之耐蝕性進一步降低。

於習知之實施有鉻酸鹽處理之表面處理鋅系鍍敷鋼板之壓製成形時，由於鉻酸鹽皮膜自身並不具有潤滑性，故於塗佈潤滑油後進行該壓製成形，並且由於鉻酸鹽皮膜即使為極薄之膜，亦具有優良之防銹性能，故即使於連續高速壓製成形之苛刻環境下，亦不會嚴重破壞壓製成形後之外觀，從而壓製成形後亦具有優良之耐蝕性。

另一方面，亦進行有於鉻酸鹽處理後，形成有機系潤滑皮膜作為第二層以賦予潤滑性，而無需塗佈潤滑油及脫脂步驟之表面處理鋅系鍍敷鋼板之壓製成形。然而，具有有機系潤滑皮膜之表面處理鋼板雖然於連續性、成形速度、引縮等條件為適度(mild)時，可發揮壓製成形後之外觀及耐蝕性優良之性能，但是於上述苛刻之壓製環境下，即使已進行塗油成形，亦會嚴重破壞壓製成形後之外觀及耐蝕性。可推測其原因在於，壓製成形時之剝離物易於黏著於壓製成形材或鑄模上，從而使壓製成形材表面易於發黑，並且由於附著於鑄模上之剝離物會損傷以後之壓製成形

材的表面，故亦使耐蝕性降低。

再者，近年來，作為應對地球環境問題之對策，逐漸開始使用施加有未包含公害限制物質之六價鉻之表面處理皮膜來代替自習知以來所使用之鉻酸鹽處理的表面處理鋼板，作為抑制鋅系鍍敷鋼板之鋅白鏽之無鉻酸鹽處理方法，已提出如下方案。

例如可舉出：(1)利用與鉻酸同屬於IV A 族之鉬酸、鎢酸的鈍態化作用之方法；(2)使用 Ti、Zr、V、Mn、Ni、Co 等過渡金屬或 La、Ce 等稀土元素之金屬鹽之方法；(3)以丹寧酸等多元酚羧酸、或包含 S、N 之化合物等之螯合劑作為基質之方法；(4)使用矽烷偶合劑形成聚矽氧烷皮膜之方法；或者將該等方法組合起來之方法等。

具體而言，可舉出以下方法。

(1)藉由調配了聚乙烯酚衍生物等有機樹脂與酸成分、矽烷偶合劑或釩化合物等之處理液而形成皮膜之方法(例如，專利文獻 1、專利文獻 2、專利文獻 12)

(2)形成包含水性樹脂、硫羰基、釩酸化合物及磷酸之皮膜之方法(例如，專利文獻 3)

(3)藉由包含 Ti 等之金屬化合物、及氟化物、磷酸化合物等無機酸、以及有機酸之處理液而形成皮膜之方法(例如，專利文獻 4、專利文獻 5、專利文獻 8、專利文獻 9、專利文獻 10、專利文獻 11、專利文獻 13)

(4)形成 Ce、La、Y 等稀土元素與 Ti、Zr 元素之複合皮膜，並於該皮膜中，於鍍敷界面側使氧化物層濃化，於表

面側使氫氧化物層濃化之方法(專利文獻 6); 以及形成 Ce 與 Si 氧化物之複合皮膜之方法(專利文獻 7)

專利文獻 1: 日本專利特開 2003-13252 號公報

專利文獻 2: 日本專利特開 2001-181860 號公報

專利文獻 3: 日本專利第 3549455 號公報

專利文獻 4: 日本專利第 3302677 號公報

專利文獻 5: 日本專利特開 2002-105658 號公報

專利文獻 6: 日本專利特開 2001-234358 號公報

專利文獻 7: 日本專利第 3596665 號公報

專利文獻 8: 日本專利特開 2004-183015 號公報

專利文獻 9: 日本專利特開 2003-171778 號公報

專利文獻 10: 日本專利特開 2001-271175 號公報

專利文獻 11: 日本專利特開 2006-213958 號公報

專利文獻 12: 日本專利特開 2004-263252 號公報

專利文獻 13: 日本專利特開 2005-48199 號公報

該等習知技術之皮膜係試圖藉由複合添加有機成分及無機成分來抑制鋅白鏽產生，然而(1)、(2)之情況係主要添加有機樹脂來獲得耐蝕性之方法，尤其是富含有機樹脂之皮膜組成時，由於上述「壓製成形時之剝離物易於黏著於壓製成形材或鑄模上」之理由，故即使平板部之耐蝕性優良，當進行連續高速壓製成形時，壓製成形後之外觀及耐蝕性亦顯著不良。

並且，(3)、(4)之情況下，提出有完全不包含有機成分之無機單獨皮膜，然而對於該等金屬氧化物或金屬氫氧化

物所形成之複合皮膜，由於為了獲得充分之耐蝕性，必須使皮膜加厚，故不利於連續高速壓製成形，且由於皮膜厚度增加將易於產生皮膜之不均或著色。並且，該等技術並未特別考慮到進行連續高速壓製成形時之壓製成形後之外觀及耐蝕性來進行設計，故均為薄膜時之耐蝕性不充分者，而無法兼顧耐蝕性與壓製成形後之外觀。

如上所述，所有習知技術均於某種程度上實現了耐蝕性，但是均不適用於迄今為止提出之許多有機樹脂系皮膜或厚膜之情況、進行連續高速壓製成形之情況，無法兼顧平板部耐蝕性以及連續高速壓製成形後之外觀及耐蝕性。並且，對於形成無機質皮膜之技術，亦尚未提出達成平板部耐蝕性、耐變黑性及連續高速壓製成形後之外觀與耐蝕性之技術。

因此，本發明之目的在於解決以上習知技術之問題，提供在皮膜中未包含六價鉻，而獲得優良之平板部耐蝕性、耐變黑性及連續高速壓製成形後之外觀與耐蝕性之表面處理鋅系鍍敷鋼板。

並且，本發明之其他目的在於，提供可穩定地製造上述表面處理鋅系鍍敷鋼板之水系表面處理液、以及使用該水系表面處理液之表面處理鋅系鍍敷鋼板的製造方法。

【發明內容】

用以解決上述問題之本發明的要旨係如下所述。

[1]一種鋅系鍍敷鋼板用水系表面處理液，其特徵在於，以滿足下述(1)～(7)之條件之方式包含水溶性鋇化合

物(A)、水分散性二氧化矽微粒子(B)、矽烷偶合劑(C)、鈳酸化合物(D)、磷酸化合物(E)、鎳化合物(F)、及丙烯酸樹脂乳液(emulsion)(G)。

(1)水分散性二氧化矽微粒子(B)與(A)之 Zr 換算量之質量比 $(B)/(A)=0.1\sim 1.2$

(2)矽烷偶合劑(C)與水溶性鋇化合物(A)之 Zr 換算量之質量比 $(C)/(A)=0.5\sim 3.0$

(3)鈳酸化合物(D)之 V 換算量與水溶性鋇化合物(A)之 Zr 換算量之質量比 $(D)/(A)=0.02\sim 0.15$

(4)磷酸化合物(E)之 P 換算量與水溶性鋇化合物(A)之 Zr 換算量之質量比 $(E)/(A)=0.03\sim 0.30$

(5)鎳化合物(F)之 Ni 換算量與水溶性鋇化合物(A)之 Zr 換算量之質量比 $(F)/(A)=0.005\sim 0.10$

(6)水分散性二氧化矽微粒子(B)及矽烷偶合劑(C)之 Si 換算量之合計(SI)與水溶性鋇化合物(A)之 Zr 換算量之質量比 $(SI)/(A)=0.15\sim 1.0$

(7)丙烯酸樹脂乳液(G)之固形份與水系表面處理液中之固形份的合計量(X)之質量比 $(G)/(X)=0.005\sim 0.18$

[2]如上述[1]之鋅系鍍敷鋼板用水系表面處理液，其中，以滿足下述(8)之條件之方式而進一步包含蠟(H)。

(8)蠟(H)之固形份與水系表面處理液中之固形份的合計量(X)之質量比 $(H)/(X)=0.01\sim 0.10$

[3]一種平板部耐蝕性、耐變黑性及壓製成形後之外觀與耐蝕性優良之表面處理鋅系鍍敷鋼板之製造方法，其特

徵在於，以 Zr 附著量為 $10 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ 之方式，將上述[1]或[2]之水系表面處理液塗佈於鋅系鍍敷鋼板之表面，並且加以乾燥。

[4]一種平板部耐蝕性、耐變黑性及壓製成形後之外觀與耐蝕性優良之表面處理鋅系鍍敷鋼板，其特徵在於，於鋅系鍍敷鋼板之表面，具有以滿足下述(1)～(6)之條件之方式而包含鋇化合物(a)、二氧化矽微粒子(b)、來自矽烷偶合劑之成分(c)、釩酸化合物(d)、磷酸化合物(e)、鎳化合物(f)、及丙烯酸樹脂(g)，且 Zr 附著量為 $10 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ 之表面處理皮膜。

(1)二氧化矽微粒子(b)與鋇化合物(a)之 Zr 換算量之質量比(b)/(a) = $0.1 \sim 1.2$

(2)二氧化矽微粒子(b)及來自矽烷偶合劑之成分(c)之 Si 換算量的合計(Si)與鋇化合物(a)之 Zr 換算量之質量比(Si)/(a) = $0.15 \sim 1.0$

(3)釩酸化合物(d)之 V 換算量與鋇化合物(a)之 Zr 換算量之質量比(d)/(a) = $0.02 \sim 0.15$

(4)磷酸化合物(e)之 P 換算量與鋇化合物(a)之 Zr 換算量之質量比(e)/(a) = $0.03 \sim 0.30$

(5)鎳化合物(f)之 Ni 換算量與鋇化合物(a)之 Zr 換算量之質量比(f)/(a)為 $0.005 \sim 0.10$

(6)丙烯酸樹脂(g)與皮膜固形份之合計量(x)之質量比(g)/(x) = $0.005 \sim 0.18$

[5]如上述[4]之平板部耐蝕性、耐變黑性及壓製成形後

之外觀與耐蝕性優良之表面處理鋅系鍍敷鋼板，其中，表面處理皮膜以滿足下述(7)之條件之方式而進一步包含蠟(h)。

(7) 蠟(h)與皮膜固形份之合計量(x)之質量比(h)/(x)
= 0.01~0.10

【實施方式】

以下，就本發明之具體情況進行說明。

作為本發明之表面處理鋼板的基質之鋅系鍍敷鋼板，只要係於鍍敷皮膜中包含鋅者即可，例如可舉出：鋅鍍敷鋼板、Zn-Ni 合金鍍敷鋼板、Zn-Al 合金鍍敷鋼板(例如，Zn-5 質量%Al 合金鍍敷鋼板、Zn-55 質量%Al 合金鍍敷鋼板)、Zn-Al-Mg 合金鍍敷鋼板(例如，Zn-6 質量%Al-3 質量%Mg 合金鍍敷鋼板、Zn-11 質量%Al-3 質量%Mg 合金鍍敷鋼板)等，但並不限於該等。

並且，亦可使用在上述各鋅系鍍敷鋼板之鍍敷層中，包含鎳、鈷、錳、鐵、鉬、鎢、鈦、鉻、鋁、鎂、鉛、銻、錫、銅等之一種或兩種以上作為少量之異種金屬元素或雜質之鍍敷鋼板。並且，亦可使用鍍敷有兩層以上之上述鍍敷物質中同種或異種物質之多層鍍敷鋼板。

首先，就本發明之鋅系鍍敷鋼板用水系表面處理液進行說明。

該水系表面處理液係以水作為溶劑，包含水溶性鋇化合物(A)、水分散性二氧化矽微粒子(B)、矽烷偶合劑(C)、釩酸化合物(D)、磷酸化合物(E)、鎳化合物(F)、及丙烯

酸樹脂乳液(G)，較佳為包含該等成分(A)~(G)為主成分。該水系表面處理液中不包含六價鉻。並且，該水系表面處理液可根據需要而更包含蠟(H)。

對於上述水溶性鋇化合物(A)並無特別限制，例如，可舉出硝酸鋇、硝酸氧鋇、醋酸鋇、硫酸鋇、碳酸鋇銨、碳酸鋇鉀、碳酸鋇鈉等，可使用該等物質之一種以上。此處，於包含六氟鋇酸或其鹽等之無機含氟化合物之情況時，亦只要係水溶性鋇化合物、且可溶解於處理液中者即可使用，但是由於本發明之表面處理液包含二氧化矽作為必要成分，故若包含無機含氟化合物，則多會破壞液體穩定性，因此，六氟鋇酸或其鹽並不佳。

作為上述水分散性二氧化矽微粒子(B)，對於粒徑及種類等並無特別限制，可使用膠體二氧化矽或乾式二氧化矽，一次粒子(primary particle)之平均粒徑較佳為 50 nm 以下。作為膠體二氧化矽，例如可舉出日產化學(股)製造之 SNOWTEX O、SNOWTEX C、SNOWTEX N、SNOWTEX 20、SNOWTEX OS、SNOWTEX OXS(均為商品名)等，且作為乾式二氧化矽，可舉出日本 AEROSIL(股)製造之 AEROSIL 50、AEROSIL 130、AEROSIL 200、AEROSIL 300、AEROSIL 380(均為商品名)等，可使用該等之一種以上。

對於水分散性二氧化矽微粒子(B)之調配比例，以水分散性二氧化矽微粒子(B)與水溶性鋇化合物(A)之 Zr 換算量之質量比(B)/(A)計，設為 0.1~1.2。若(B)/(A)未滿 0.1，則耐蝕性及壓製成形後之外觀會降低，另一方面，

若質量比(B)/(A)超過 1.2，則無法形成適當之皮膜，故會導致耐蝕性降低。就上述觀點而言，更佳之質量比(B)/(A)為 0.2~1.0，尤佳為 0.3~0.8。

作為上述矽烷偶合劑(C)，例如可舉出：乙烯基甲氧基矽烷、乙烯基乙氧基矽烷、乙烯基三氯矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、 β -(3,4 環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、N- β (胺乙基) γ -胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N- β (胺乙基) γ -胺基丙基甲基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基甲基三乙氧基矽烷、 γ -巰丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -巰丙基甲基三甲氧基矽烷、對苯乙烯基三甲氧基矽烷、 γ -丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、N-苯基- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -脲基丙基三乙氧基矽烷、 γ -氯丙基三甲氧基矽烷、雙(三乙氧基矽烷基丙基)四硫化物、 γ -異氰酸酯基丙基三乙氧基矽烷、 γ -三乙氧基矽烷基-N-(1,3-二甲基-亞丁基)丙基胺、N-(乙烯基苄胺基)- β -胺基乙基- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷等，可使用該等物質之一種以上。

對於矽烷偶合劑(C)之調配比例，係以矽烷偶合劑(C)與水溶性鋇化合物(A)之 Zr 換算量之質量比(C)/(A)計，

設為 $0.5 \sim 3.0$ 。若質量比 $(C)/(A)$ 未滿 0.5 ，則耐蝕性及壓製後之外觀降低，另一方面，若超過 3.0 ，則無法適當地形成皮膜，因而耐蝕性降低，並且，處理液之穩定性亦會降低。就上述觀點而言，更佳之質量比 $(C)/(A)$ 為 $1.0 \sim 2.5$ ，特佳為 $1.2 \sim 2.0$ 。

作為上述釩酸化合物(D)，例如可舉出偏釩酸銨、偏釩酸鈉等，可使用該等物質之一種以上。此處，釩酸化合物之 V 為五價，若為四價釩化合物，則無法確保耐蝕性。

對於釩酸化合物(D)之調配比例，係以釩酸化合物(D)之 V 換算量與水溶性鋇化合物(A)之 Zr 換算量之質量比 $(D)/(A)$ 計，設為 $0.02 \sim 0.15$ 。若質量比 $(D)/(A)$ 未滿 0.02 ，則耐蝕性會降低，另一方面，若超過 0.15 ，則會導致皮膜著色，破壞外觀，並且耐變黑性降低。就上述觀點而言，更佳之質量比 $(D)/(A)$ 為 $0.04 \sim 0.12$ ，尤佳為 $0.05 \sim 0.10$ 。

上述磷酸化合物(E)只要係溶解於處理液中者，則並無特別限制，作為該磷酸化合物，例如可舉出：磷酸、第一磷酸鹽、第二磷酸鹽、第三磷酸鹽、焦磷酸、焦磷酸鹽、三聚磷酸、三聚磷酸鹽等縮合磷酸鹽、亞磷酸、亞磷酸鹽、次亞磷酸、次亞磷酸鹽、膦酸、膦酸鹽等。作為膦酸鹽，例如可舉出氨基參亞甲基膦酸、膦酸基丁烷三羧酸、乙二胺四亞甲基膦酸、甲基二膦酸、亞甲基膦酸、亞乙基二膦酸、及該等之銨鹽、鹼金屬鹽等。可使用該等磷酸化合物之一種以上。

對於磷酸化合物(E)之調配比例，係以磷酸化合物(E)之 P 換算量與水溶性鋇化合物(A)之 Zr 換算量之質量比(E)/(A)計，設為 0.03~0.30。若質量比(E)/(A)未滿 0.03，則耐蝕性會降低，另一方面，若超過 0.30，則皮膜之外觀及耐變黑性會降低。就上述觀點而言，更佳之質量比(E)/(A)為 0.06~0.20，尤佳為 0.10~0.18。

作為上述鎳化合物(F)，只要係溶解於處理液中者，則並無特別限制，例如可舉出硝酸鎳、硫酸鎳、碳酸鎳、氯化鎳、磷酸鎳等，可使用該等物質之一種以上。

對於鎳化合物(F)之調配比例，係以鎳化合物(F)之 Ni 換算量與水溶性鋇化合物(A)之 Zr 換算量之質量比(F)/(A)計，設為 0.005~0.10。若質量比(F)/(A)未滿 0.005，則耐變黑性會降低，另一方面，若超過 0.10，則耐蝕性會降低。就上述觀點而言，更佳之(F)/(A)為 0.01~0.08，特佳為 0.02~0.06。

對於水分散性二氧化矽微粒子(B)及矽烷偶合劑(C)之 Si 換算量之合計(SI)，係以其與水溶性鋇化合物(A)之 Zr 換算量之質量比(SI)/(A)計，設為 0.15~1.0。若質量比(SI)/(A)未滿 0.15，則耐蝕性及壓製成形後之外觀會降低，另一方面，若超過 1.0，則耐蝕性會降低。就上述觀點而言，更佳之質量比(SI)/(A)為 0.25~0.85，特佳為 0.30~0.68。

上述丙烯酸樹脂乳液(G)係將丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯等乙烯基系單體進行乳化

聚合之水系乳液樹脂，只要係溶解於處理液中者，則對乳化劑之有無及乳化劑之種類並無特別限制，然而其中可適當地使用非離子系乳化劑。並且，於非離子系乳化劑中，尤其可適當地使用於構造中具有聚環氧乙烷或聚環氧丙烷者。

對於丙烯酸樹脂乳液(G)之調配比例，係以丙烯酸樹脂乳液(G)之固形份與水系表面處理液中之固形份的合計量(X)之質量比(G)/(X)計，設為 0.005~0.18。若質量比(G)/(X)未滿 0.005，則耐蝕性會降低，另一方面，若超過 0.18，則會由於有機成分增加而壓製成形後之外觀降低。就上述觀點而言，更佳之質量比(G)/(X)為 0.01~0.16，特佳為 0.02~0.14。

並且，構成上述丙烯酸樹脂乳液(G)之丙烯酸樹脂，較佳係藉由下述(1)式而計算之玻璃轉移溫度(Tg)為 10~30℃。下述(1)式一般稱作 FOX 式。

$$1/T_g = \sum (W_i/T_{gi}) \cdots (1)$$

上述丙烯酸樹脂存在下述傾向：若丙烯酸樹脂之 Tg 未滿 10℃，則壓製成形後之外觀將降低，另一方面，若 Tg 超過 30℃，則耐蝕性將降低。

於本發明之水系表面處理液中，為了進一步提高連續高速壓製成形時之潤滑性能，可添加蠟(H)。

作為上述蠟(H)，只要係溶解於處理液中者，則並無特別限制，例如可舉出聚乙烯等之聚烯烴蠟、褐煤蠟、石蠟、微晶蠟、巴西棕櫚蠟、羊毛脂系蠟、矽系蠟、氟系蠟等，

可使用該等之一種以上。並且，作為上述聚烯烴蠟，例如可舉出聚乙烯蠟、氧化聚乙烯蠟、聚丙烯蠟等，可使用該等蠟之一種以上。

蠟(H)之調配比例較佳係以蠟(H)之固形份與水系表面處理液中之固形份的合計量(X)之質量比(H)/(X)計，設為0.01~0.10。質量比(H)/(X)為0.01以上者將進一步提高潤滑性，尤其是連續壓製時之潤滑性。另一方面，質量比(H)/(X)為0.10以下者將對耐蝕性較佳。就上述觀點而言，更佳之質量比(H)/(X)為0.02~0.08。

對於本發明之水系表面處理液之pH並無特別限制，就處理液體穩定性方面而言，較佳為pH6~11，更佳為pH8~10。若處理液之pH未滿6，則處理液之穩定性將降低，耐蝕性及皮膜之外觀降低。另一方面，若pH超過11，則鋅之侵蝕將變顯著，從而仍會使皮膜之外觀降低，且使耐蝕性亦降低。作為用以調整至該pH之鹼，較佳為氨、胺，作為酸則較佳為磷酸化合物。

將以上水系表面處理液塗佈於鋅系鍍敷鋼板表面，且進行加熱乾燥，藉此形成表面處理皮膜。對於該加熱乾燥後之表面處理皮膜的附著量，係以皮膜中的鋇化合物之Zr換算量計，較佳為設為10~200 mg/m²。若附著量未滿10 mg/m²，則無法獲得充分之耐蝕性，另一方面，若超過200 mg/m²，則會由於皮膜較厚，而導致壓製成形後之外觀及耐蝕性降低。就上述觀點而言，更佳之附著量為20~180 mg/m²，特佳為30~150 mg/m²。

並且，對於加熱乾燥後之表面處理皮膜之厚度，只要係 Zr 附著量處於上述範圍內之條件，則並無特別限制，就確保上述各成分之調配比例及 Zr 附著量之範圍而言，較佳為 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下。若皮膜厚度超過 $0.5\ \mu\text{m}$ ，則連續高速壓製成形所產生之皮膜剝離渣的蓄積量會增多，且連續高速壓製成形後之外觀會降低。就上述觀點而言，更佳之皮膜厚度為 $0.4\ \mu\text{m}$ 以下，再更佳為 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下。

作為將水系表面處理液塗佈於鋅系鍍敷鋼板之表面而形成表面處理皮膜之方法，可使用通常所進行之方法。例如，藉由塗佈法、浸漬法、噴霧法，利用水系表面處理液對鋅系鍍敷鋼板表面進行處理之後，進行加熱乾燥。作為塗佈法，可採用輥式塗佈法（例如，三輥式、兩輥式等）、擠壓式塗佈法、棒式塗佈法、噴塗法等任一種方法。並且，亦可於實施擠壓式塗佈法等之塗佈處理、或浸漬處理、噴霧處理之後，藉由氣刀法或輥式擠壓法來進行塗佈量之調整、外觀之均勻化、膜厚之均勻化。

作為進行加熱乾燥之加熱手段，並無特別限制，可使用乾燥機、熱風爐、高頻感應加熱爐、紅外線爐等。加熱乾燥溫度以到達板之溫度而言，較佳為 $50\sim 250^{\circ}\text{C}$ 。若溫度超過 250°C ，則有時皮膜中會出現裂縫而導致耐蝕性降低。另一方面，若溫度低於 50°C ，則有時皮膜中之水分殘存量將增多，而仍會使耐蝕性降低。就上述觀點而言，更佳之加熱乾燥溫度為 $60\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，特佳為 $60\sim 180^{\circ}\text{C}$ 。

其次，對使用以上水系表面處理液而獲得之本發明之表

面處理鋅系鍍敷鋼板進行說明。

該表面處理鋅系鍍敷鋼板係於鋅系鍍敷鋼板之表面具有包含鋇化合物(a)、二氧化矽微粒子(b)、來自矽烷偶合劑之成分(c)、釩酸化合物(d)、磷酸化合物(e)、鎳化合物(f)、及丙烯酸樹脂(g)、較佳為以該等物質為主成分之表面處理皮膜。該表面處理皮膜不包含六價鉻。並且，於該表面處理皮膜中，亦可根據需要而進一步調配蠟(h)。

上述鋇化合物(a)係來自調配於處理液中之水溶性鋇化合物(A)中之 Zr 的成分，該水溶性鋇化合物(A)之詳細情況即如上所述。

上述二氧化矽微粒子(b)係來自調配於處理液中之水分散性二氧化矽微粒子(B)者，該水分散性二氧化矽微粒子(B)之詳細情況即如上所述。

皮膜中之二氧化矽微粒子(b)之含有比例，係以二氧化矽微粒子(b)與鋇化合物(a)之 Zr 換算量之質量比(b)/(a)計，設為 0.1~1.2。若(b)/(a)未滿 0.1，則耐蝕性及壓製成形後之外觀會降低，另一方面，若質量比(b)/(a)超過 1.2，則將無法適當地形成皮膜，從而導致耐蝕性降低。就上述觀點而言，更佳之質量比(b)/(a)為 0.2~1.0，特佳為 0.3~0.8。

上述來自矽烷偶合劑之成分(c)係來自調配於處理液中之矽烷偶合劑(C)者，該矽烷偶合劑(C)之詳細情況即如上所述。

此處，二氧化矽微粒子(b)及來自矽烷偶合劑之成分(c)

之 Si 換算量的合計(Si)，係以其與鋇化合物(a)之 Zr 換算量之質量比(Si)/(a)計，設為 0.15~1.0。若質量比(Si)/(a)未滿 0.15，則耐蝕性及壓製成形後之外觀會降低，另一方面，若超過 1.0，則耐蝕性會降低。就上述觀點而言，更佳之質量比(Si)/(a)為 0.25~0.85，特佳為 0.30~0.68。

上述釩酸化合物(d)係來自調配於處理液中之釩酸化合物(D)者，該釩酸化合物(D)之詳細情況即如上所述。

皮膜中之釩酸化合物(d)之含有比例，係以釩酸化合物(d)之 V 換算量與鋇化合物(a)之 Zr 換算量之質量比(d)/(a)計，設為 0.02~0.15。若質量比(d)/(a)未滿 0.02，則耐蝕性會降低，另一方面，若超過 0.15，則皮膜著色，破壞外觀，並且變黑性降低。就上述觀點而言，更佳之質量比(d)/(a)為 0.04~0.12，特佳為 0.05~0.10。

上述磷酸化合物(e)係來自調配於處理液中之磷酸化合物(E)者，該磷酸化合物(E)之詳細情況即如上所述。

皮膜中之磷酸化合物(e)之含有比例，係以磷酸化合物(e)之 P 換算量與鋇化合物(a)之 Zr 換算量之質量比(e)/(a)計，設為 0.03~0.30。若質量比(e)/(a)未滿 0.03，則耐蝕性會降低，另一方面，若超過 0.30，則皮膜之外觀及耐變黑性將降低。就上述觀點而言，更佳之質量比(e)/(a)為 0.06~0.20，特佳為 0.10~0.18。

上述鎳化合物(f)係來自調配於處理液中之鎳化合物(F)

者，該鎳化合物(F)之詳細情況即如上所述。

皮膜中之鎳化合物(f)之含有比例，係以鎳化合物(f)之Ni換算量與鋇化合物(a)之Zr換算量之質量比(f)/(a)計，設為0.005~0.10。若質量比(f)/(a)未滿0.005，則耐變黑性會降低，另一方面，若超過0.10，則耐蝕性將降低。就上述觀點而言，更佳之(f)/(a)為0.01~0.08，特佳為0.02~0.06。

上述丙烯酸樹脂(g)係來自調配於處理液中之丙烯酸樹脂乳液(G)者，該丙烯酸樹脂乳液(G)及丙烯酸樹脂之詳細情況即如上所述。

皮膜中之丙烯酸樹脂(g)之含有比例，係以丙烯酸樹脂(g)與皮膜固形份之合計量(x)之質量比(g)/(x)計，設為0.005~0.18。若質量比(g)/(x)未滿0.005，則耐蝕性會降低，另一方面，若超過0.18，則由於有機成分增加而導致壓製成形後之外觀降低。就上述觀點而言，更佳之質量比(g)/(x)為0.01~0.16，特佳為0.02~0.14。

於表面處理皮膜中，為了提高連續高速壓製成形時之潤滑性能，亦可更包含蠟(h)。該蠟(h)係來自調配於處理液中之蠟(H)者，該蠟(H)之詳細情況即如上所述。

皮膜中之蠟(h)之含有比例較佳係以蠟(h)與皮膜固形份之合計量(x)之質量比(h)/(x)計，設為0.01~0.10。質量比(h)/(x)為0.01以上者將進一步提高潤滑性，尤其是連續壓製時之潤滑性。另一方面，質量比(h)/(x)為0.10以下者將對耐蝕性較佳。就上述觀點而言，更佳之質量比

(H)/(X)為 0.02~0.08。

如上所述，表面處理皮膜之附著量，係以皮膜中之鋇化合物之 Zr 換算計，設為 $10\sim 200\text{ mg/m}^2$ ，較佳設為 $20\sim 180\text{ mg/m}^2$ ，更佳設為 $30\sim 150\text{ mg/m}^2$ 。同樣地，表面處理皮膜之厚度，較佳係設為 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下，更佳設為 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 以下，再更佳設為 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下。

對於藉由本發明而獲得之表面處理鋅系鍍敷鋼板，可獲得優良之平板部耐蝕性、耐變黑性及壓製成形後之外觀與耐蝕性的理由尚未明確，但可認為源自於以下之機構。

首先，藉由水溶性鋇化合物、水分散性二氧化矽微粒子及矽烷偶合劑而形成皮膜之骨幹。水分散性二氧化矽微粒子於乾燥後之皮膜中亦可維持其形狀。並且，矽烷偶合劑若溶解於水中，則會藉由水解而生成矽烷醇與醇。所生成之矽烷醇經脫水縮合而變為聚矽氧烷。繼而，形成以變為該聚矽氧烷之部分作為核心、且將烷基朝向外側之雙重構造而分散於水中者。

水溶性鋇化合物係滲透至具有二氧化矽微粒子(粒子)及聚矽氧烷之雙重構造體之間，於乾燥後之皮膜中，作為其等之黏合劑而發揮作用，黏合具有二氧化矽微粒子及聚矽氧烷之雙重構造體，以形成皮膜。如上所述而形成之無機皮膜易於藉由壓製成形時之應力而粉碎，並不如有機高分子般具有黏著性。因此，壓製成形時所產生之金屬粉或皮膜渣附著、蓄積於加工品或鑄模上之情況較少，從而大幅度改善發黑或黑渣等問題。另一方面，由於上述皮膜容

易因較少應力而遭到破壞，故有時難以獲得耐蝕性，然而於本發明中，藉由在皮膜中調配入適量之特定樹脂（丙烯酸樹脂），可解決壓製成形後之外觀之問題，並且可緩和皮膜所受到之應力，從而可穩定地獲得耐蝕性。

如上所述，水溶性鋇化合物、水分散性二氧化矽微粒子、矽烷偶合劑及丙烯酸樹脂係形成皮膜骨幹之成分，一旦乾燥即無法再次溶解於水，故具有障壁之效果。與此相對，鈳酸化合物與磷酸化合物則是均勻地分散於皮膜中，以易溶於水之形態而存在，具有所謂鋅腐蝕時之抑制劑效果。即，鈳酸化合物係藉由鈍態化作用來抑制鋅自身腐蝕，磷酸化合物係於與鋅接觸時，於即將侵蝕鋅而形成逐漸溶解之鋅及難溶性之金屬鹽時，或者於鋅已產生腐蝕時，於皮膜中捕捉鋅離子，來抑制其繼續受到腐蝕。由於如上所述併用有腐蝕抑制機構不同之抑制劑，故不僅可獲得優良之平板部耐蝕性，亦可獲得壓製成形後之優良之耐蝕性。

鋅鍍敷之變黑現象之產生機制並不明確，但一般認為係缺氧型之氧化鋅或鋅氧化物以極小形態存在，而使得看上去呈黑色。但是無論如何，顯然最外層表面上之鋅的氧化為其原因，故只要對鋅表面進行改質，即可改善變黑之現象。於本發明中，鎳化合物於處理液中作為離子而存在，與鋅接觸時，藉由離子化傾向（此情況時，Zn為賤金屬，Ni為貴金屬）而將Ni取代且析出於鋅之表面，或者使Ni於鋅之表面上濃化，藉此對鋅之表面進行改質，其結果可

防止鋅之變黑。

[實施例]

使用表 2 所示之水溶性鋇化合物、表 3 所示之水分散二氧化矽微粒子、表 4 所示之矽烷偶合劑、表 5 所示之釩化合物、表 6 所示之磷酸化合物、表 7 所示之鎳化合物、表 8 所示之丙烯酸樹脂乳液(非離子性丙烯酸樹脂乳液)、表 9 所示之蠟，將該等成分適當地調配於水中，製成表 10～表 13 所示之水系表面處理液。處理液之 pH 係藉由氫與磷酸來適當調整。

對屬於處理原板之表 1 所示之鋅系鍍敷鋼板進行鹼脫脂處理、水洗及乾燥之後，利用棒式塗佈機塗佈上述水系表面處理液，其後，立即進行加熱乾燥，以使鋼板表面溫度以數秒～十數秒達到既定溫度，藉此形成表面處理皮膜。該表面處理皮膜之膜厚量係藉由水系表面處理液之濃度來調整，皮膜之 Zr 附著量係藉由螢光 X 射線分析裝置來對 Zr 進行定量。

固形份之測定係根據將滴落至鋁箔上之測定物於保持於 105℃ 之乾燥爐中加熱乾燥 3 個小時後之重量變化，藉由計算而求得。

皮膜厚度之測定係使用聚焦離子束(Focused Ion Beam, FIB)加工裝置(日立製作所製「FB2000A」)與附設之微型取樣裝置而製成剖面試料後，使用穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)來進行。再者，於 FIB 加工之前，於製作剖面試料之表面處理鋼板

的試料片表面上，為了保護該表面免於離子束照射所造成之損傷，快速鍍敷大約 200 nm 左右之碳(C)保護膜，且進一步於其上濺塗金(Au)保護膜。將如上所述對表面進行了保護之測試材料安裝於 FIB 加工裝置上後，於剖面試料之取樣位置上，進一步利用 FIB 加工裝置之化學氣相沈積 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 機構而塗佈厚度約 500 nm 之碳保護膜，且藉由離子束而進行剖面試料之切取加工。將使用微型取樣裝置而切取之剖面試料(寬度方向約 20 μm 、深度方向約 10 μm)，利用 CVD 機構而固定於鉬製半月板狀特殊網眼之直線部分，其後藉由離子束而進行切取加工，直至加工至適合 TEM 觀察之厚度(約 0.1 μm)為止。其後，藉由 TEM，於加速電壓 200 kV 下觀察剖面試料，於約 10 μm 之範圍測定三處之皮膜厚度，將其平均值作為皮膜厚度。

藉由下述方法，來評價所獲得之表面處理鋅系鍍敷鋼板的品質性能(平板部耐蝕性、耐變黑性、壓製後之外觀與耐蝕性)。將其結果與製造條件及皮膜構成一併揭示於表 14~表 17。再者，於表 14~表 17 所示之表面處理鋅系鍍敷鋼板之皮膜構成中，二氧化矽微粒子(b)與鋇化合物(a)之 Zr 換算量之質量比(b)/(a)、釩酸化合物(d)之 V 換算量與鋇化合物(a)之 Zr 換算量之質量比(d)/(a)、磷酸化合物(e)之 P 換算量與鋇化合物(a)之 Zr 換算量之質量比(e)/(a)、鎳化合物(f)之 Ni 換算量與鋇化合物(a)之 Zr 換算量之質量比(f)/(a)、丙烯酸樹脂(g)與皮膜固形份之

合計量(x)之質量比(g)/(x)、蠟(h)與皮膜固形份之合計量(x)之質量比(h)/(x)，分別與表 10～表 13 所示之水系表面處理液之組成的質量比(B)/(A)、質量比(D)/(A)、質量比(E)/(A)、(F)/(A)、質量比(G)/(X)、質量比(H)/(X)相同，故於表 14～表 17 中並未記載。

(1) 平板部耐蝕性

對各試料，並未進行壓製成形，而於平板之狀態下進行鹽水噴霧試驗(JIS-Z-2371)，以 120 小時後之耐白鏽性來進行評價。評價基準如下。

◎：白鏽面積率未滿 5%

○：白鏽面積率為 5%以上、未滿 10%

○—：白鏽面積率為 10%以上、未滿 25%

△：白鏽面積率為 25%以上、未滿 50%

×：白鏽面積率為 50%以上

(2) 耐變黑性

藉由將試料於 80℃、98%RH 下保持 24 小時前後之色差 ΔL^* (JIS-Z-8729 所規定之 L^* 、 a^* 、 b^* 表示系中，兩個物體色之 CIE1976 明度 L^* 之差)之測定以及目視判定，來進行評價。評價基準如下。

◎： $[0 \leq \Delta L^* < 1]$ ，且呈現無不均之均勻外觀

○： $[-1 < \Delta L^* < 0]$ ，且呈現無不均之均勻外觀

○—： $[-2 < \Delta L^* \leq -1]$ ，且呈現無不均之均勻外觀

△： $[\Delta L^* \leq -2]$ ，且呈現無不均之均勻外觀

×：具有明顯不均之外觀

(3) 壓製成形(連續高速壓製成形)後之外觀

於對各試料塗佈有潤滑油之狀態下，進行下述壓製條件之多段擠壓成形，且不擦去附著於鑄模上之污垢，而連續進行 10 次成形，其後目視觀察附著於第 10 個成形材表面之剝離渣的程度、及成形材表面之發黑(黑化)程度，並進行評價。

[壓製條件]

· 成型速度：450 mm/秒

· 毛坯直徑 ϕ ：90 mm

· 衝頭直徑及間隙

(第一階段)衝頭直徑 ϕ ：49 mm、衝頭與鑄模之間隙：
1.0 mm

(第二階段)衝頭直徑 ϕ ：39 mm、衝頭與鑄模之間隙：
0.8 mm

(第三階段)衝頭直徑 ϕ ：32 mm、衝頭與鑄模之間隙：
0.8 mm

(第四階段)衝頭直徑 ϕ ：27.5 mm、衝頭與鑄模之間隙：
0.8 mm

(第五階段)衝頭直徑 ϕ ：24.4 mm、衝頭與鑄模之間隙：
0.8 mm

評價基準如下。

◎ +：蓄積於潤滑油中之剝離渣完全未附著於成形材表面，亦未觀察到成形材表面之發黑。

◎：蓄積於潤滑油中之剝離渣幾乎未附著於成形材表

面，亦未觀察到成形材表面之發黑。

○：蓄積於潤滑油中之剝離渣極少附著於成形材表面，亦未觀察到成形材表面之發黑。

○－：蓄積於潤滑油中之剝離渣稍微附著於成形材表面，於成形材表面觀察到輕微之發黑。

△：蓄積於潤滑油中之剝離渣少量附著於成形材表面，於成形材表面觀察到稍多之發黑。

×：蓄積於潤滑油中之剝離渣大量附著於成形材表面，於成形材表面觀察到顯著之發黑。

(4) 壓製成形(連續高速壓製成形)後之耐蝕性

對上述「(3)壓製成形(連續高速壓製成形)後之外觀」所示之進行了多段擠壓成形之試料實施鹽水噴霧試驗(JIS-Z-2371)，以 16 小時後之耐白鏽性來進行評價。評價基準如下。

◎：白鏽面積率未滿 5%

○：白鏽面積率為 5%以上、未滿 10%

○－：白鏽面積率為 10%以上、未滿 25%

△：白鏽面積率為 25%以上、未滿 50%

×：白鏽面積率為 50%以上

根據表 14～表 17 可知，本發明例中，平板部耐蝕性及耐變黑性良好，並且壓製成形後之外觀及耐蝕性亦優良。相對於此，於比較例中，則平板部耐蝕性、耐變黑性及壓製成形後之外觀及耐蝕性中之某一項以上差劣。

再者，如上所述，為了確保更高之壓製後之性能，有效

的是添加蠟，為了說明該點，對除蠟以外之成分相同而僅於蠟之添加有無方面不同之表 14 之編號 8(未添加蠟)與表 15 之編號 40(添加蠟)之表面處理鋼板，於壓製條件與上述相同之條件下連續進行 50 次成形，其後以第 50 個成形材表面來評價壓製成形(連續高速壓製成形)後之外觀，結果發現，編號 8 上開始附著極少之蓄積於潤滑劑中之剝離渣，相對於此，編號 40 上則幾乎無附著。並且，對相同之表面處理鋼板，以於 SST(salt spray test, 鹽水噴霧試驗)中進一步經過長時間之 30 個小時後之耐白鏽性，來評價壓製成形(連續高速壓製成形)後之耐蝕性，結果發現，編號 8 上開始產生 5% 左右之白鏽，而相對於此，編號 40 上則幾乎未產生，且白鏽面積率未滿 5%。由此可知，添加蠟可提高壓製成形後之外觀及耐蝕性。

表 1 [鋅系鍍敷鋼板]

編號	種類	板厚(mm)	附著量(g/m ²)
1	電鍍鍍敷鋼板	0.8	20
2	熔融鍍敷鋼板	0.8	60
3	合金化熔融鍍敷鋼板(Fe: 10 質量%)	0.8	60
4	Zn-Ni 合金鍍敷鋼板(Ni: 12 質量%)	0.8	20
5	熔融 Zn-5 質量%Al-0.5 質量%Mg 合金鍍敷鋼板	0.8	90
6	熔融 Zn-Mg 合金鍍敷鋼板(Mg: 0.5 質量%)	0.8	150

表 2 [水溶性鋁化合物]

編號	種類
A1	碳酸鋁鈉
A2	碳酸鋁銨

表 3 [水分散性二氧化矽微粒子]

編號	種類
B1	SNOWTEX N(商品名, 日產化學(股)製)
B2	SNOWTEX C(商品名, 日產化學(股)製)
B3	SNOWTEX O(商品名, 日產化學(股)製)
B4	AEROSIL 300(商品名, 日本 AEROSIL(股)製)

表 4 [矽烷偶合劑]

編號	種類
C1	γ -胺丙基三乙氧基矽烷
C2	γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷
C3	γ -胺丙基三甲氧基矽烷

表 5 [鈮化合物]

編號	種類
D1	NaVO_3 (鈮酸化合物)
D2	NH_4VO_3 (鈮酸化合物)
D3	$\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ (非鈮酸化合物之四價鈮化合物)

表 6 [磷酸化合物]

編號	種類
E1	H_3PO_4
E2	$\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$
E3	二膦酸($\text{C}_2\text{H}_8\text{P}_2\text{O}_7$)

表 7 [鎳化合物]

編號	種類
F1	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
F2	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

表 8 [丙烯酸樹脂乳液]

編號	種類
G1	苯乙烯-甲基丙烯酸乙酯-丙烯酸正丁酯-丙烯酸($T_g: 18^\circ\text{C}$)
G2	甲基丙烯酸甲酯-2-丙烯酸乙基己酯-丙烯酸($T_g: 14^\circ\text{C}$)
G3	苯乙烯-甲基丙烯酸乙酯-丙烯酸正丁酯-丙烯酸($T_g: 5^\circ\text{C}$)
G4	苯乙烯-甲基丙烯酸乙酯-丙烯酸正丁酯-丙烯酸($T_g: 40^\circ\text{C}$)

表 9 [蠟]

編號	種類
H1	聚乙烯蠟(商品名: CHEMIPEARL W900)
H2	聚丙烯蠟(商品名: CHEMIPEARL WP100)
H3	石蠟
H4	微晶蠟

表 10 [水系表面處理液]

編號	調配成分										*1	調配比例							*2*3			pH	類別
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)	(B)/(A)	(C)/(A)	(D)/(A)	(E)/(A)	(F)/(A)	(SD)/(A)	(G)/(X)	(H)/(X)							
1	A1	B1	C1	D1	E1	F1	G1	-	0.15	1.6	0.06	0.12	0.020	0.27	0.04	-	8.6	發明例					
2	A1	B1	C1	D1	E1	F1	G1	-	0.25	1.6	0.06	0.12	0.020	0.32	0.04	-	8.6	發明例					
3	A1	B1	C1	D1	E1	F1	G1	-	0.50	1.6	0.06	0.12	0.020	0.44	0.04	-	8.6	發明例					
4	A1	B1	C1	D1	E1	F1	G1	-	0.90	1.6	0.06	0.12	0.020	0.62	0.04	-	8.6	發明例					
5	A1	B1	C1	D1	E1	F1	G1	-	1.10	1.6	0.06	0.12	0.020	0.72	0.04	-	8.6	發明例					
6	A2	B1	C2	D1	E2	F1	G2	-	0.70	0.6	0.09	0.16	0.020	0.40	0.04	-	8.2	發明例					
7	A2	B1	C2	D1	E2	F1	G2	-	0.70	1.1	0.09	0.16	0.020	0.46	0.04	-	8.2	發明例					
8	A2	B1	C2	D1	E2	F1	G2	-	0.70	1.6	0.09	0.16	0.020	0.52	0.04	-	8.2	發明例					
9	A2	B1	C2	D1	E2	F1	G2	-	0.70	2.2	0.09	0.16	0.020	0.59	0.04	-	8.2	發明例					
10	A2	B1	C2	D1	E2	F1	G2	-	0.70	2.6	0.09	0.16	0.020	0.64	0.04	-	8.2	發明例					
11	A2	B1	C2	D1	E2	F1	G2	-	0.15	1.1	0.09	0.16	0.020	0.20	0.04	-	8.2	發明例					
12	A2	B1	C2	D1	E2	F1	G2	-	0.30	1.2	0.09	0.16	0.020	0.28	0.04	-	8.2	發明例					
13	A2	B1	C3	D1	E2	F1	G2	-	0.50	1.8	0.09	0.16	0.020	0.52	0.04	-	8.2	發明例					
14	A2	B1	C3	D1	E2	F1	G2	-	0.80	2	0.09	0.16	0.020	0.69	0.04	-	8.2	發明例					
15	A2	B1	C3	D1	E2	F1	G2	-	1.10	2.4	0.09	0.16	0.020	0.89	0.04	-	8.2	發明例					
16	A2	B2	C3	D1	E3	F1	G1	-	0.60	1.2	0.03	0.12	0.020	0.47	0.04	-	8.5	發明例					
17	A2	B2	C3	D1	E3	F1	G1	-	0.60	1.2	0.04	0.12	0.020	0.47	0.04	-	8.5	發明例					
18	A2	B2	C3	D1	E3	F1	G1	-	0.60	1.2	0.06	0.12	0.020	0.47	0.04	-	8.5	發明例					
19	A2	B2	C3	D1	E3	F1	G1	-	0.60	1.2	0.11	0.12	0.020	0.47	0.04	-	8.5	發明例					
20	A2	B2	C3	D1	E3	F1	G1	-	0.60	1.2	0.13	0.12	0.020	0.47	0.04	-	8.5	發明例					

*1 (A) : 水性性鋳化合物
(B) : 水分散性二氧化矽微粒子
(C) : 矽烷偶合劑
(D) : 鈦化合物
(E) : 磷酸化合物
(F) : 鎳化合物
(G) : 丙烯酸樹脂乳液
(H) : 蠟

*2 (A) : 水性性鋳化合物量之 Zr 換算
(B) : 水分散性二氧化矽微粒子量(固形份)
(C) : 矽烷偶合劑量(固形份)
(D) : 鈦化合物量之 V 換算
(E) : 磷酸化合物量之 P 換算
(F) : 鎳化合物量之 Ni 換算
(G) : 丙烯酸樹脂乳液量(固形份)
(SI) : 水分散性二氧化矽微粒子及矽烷偶合劑之 Si 換算量之合計
(X) : 處理液中之固形份的合計量

*3 調配比例為質量比

表 11 [水系表面處理液]

編號	調配成分								*1*4				調配比例							*2*3				pH	類別
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)	(B)/(A)	(C)/(A)	(D)/(A)	(E)/(A)	(F)/(A)	(SD)/(A)	(G)/(X)	(H)/(X)									
21	A2	B3	C1+C3	D1	E2	F1	G1	-	0.70	1.2	0.06	0.04	0.020	0.50	0.04	-	8.4	發明例							
22	A2	B3	C1+C3	D1	E2	F1	G1	-	0.70	1.2	0.06	0.07	0.020	0.50	0.04	-	8.4	發明例							
23	A2	B3	C1+C3	D1	E2	F1	G1	-	0.70	1.2	0.06	0.12	0.020	0.50	0.04	-	8.4	發明例							
24	A2	B3	C1+C3	D1	E2	F1	G1	-	0.70	1.2	0.06	0.19	0.020	0.50	0.04	-	8.4	發明例							
25	A2	B3	C1+C3	D1	E2	F1	G1	-	0.70	1.2	0.06	0.24	0.020	0.50	0.04	-	8.4	發明例							
26	A2	B2	C1	D2	E2+E3	F2	G1	-	0.60	1.6	0.09	0.12	0.007	0.48	0.04	-	9.3	發明例							
27	A2	B2	C1	D2	E2+E3	F2	G1	-	0.60	1.6	0.09	0.12	0.015	0.48	0.04	-	9.3	發明例							
28	A2	B2	C1	D2	E2+E3	F2	G1	-	0.60	1.6	0.09	0.12	0.050	0.48	0.04	-	9.3	發明例							
29	A2	B2	C1	D2	E2+E3	F2	G1	-	0.60	1.6	0.09	0.12	0.070	0.48	0.04	-	9.3	發明例							
30	A2	B2	C1	D2	E2+E3	F2	G1	-	0.60	1.6	0.09	0.12	0.090	0.48	0.04	-	9.3	發明例							
31	A2	B2	C1	D2	E2	F1	G1	-	0.65	1.6	0.09	0.12	0.020	0.51	0.005	-	9.0	發明例							
32	A2	B2	C1	D2	E2	F1	G1	-	0.65	1.6	0.09	0.12	0.020	0.51	0.01	-	9.0	發明例							
33	A2	B4	C1	D2	E2	F1	G1	-	0.65	1.6	0.09	0.12	0.020	0.51	0.05	-	9.0	發明例							
34	A2	B4	C1	D2	E2	F1	G1	-	0.65	1.6	0.09	0.12	0.020	0.51	0.15	-	9.0	發明例							
35	A2	B4	C1	D2	E2	F1	G1	-	0.65	1.6	0.09	0.12	0.020	0.51	0.17	-	9.0	發明例							
36	A2	B4	C1	D2	E2	F1	G3	-	0.65	1.6	0.09	0.12	0.020	0.51	0.09	-	9.0	發明例							
37	A2	B4	C1	D2	E2	F1	G4	-	0.65	1.6	0.09	0.12	0.020	0.51	0.09	-	9.0	發明例							
38	A2	B1	C2	D1	E2	F1	G2	-	0.70	1.6	0.09	0.16	0.020	0.52	0.04	-	6.0	發明例							
39	A2	B1	C2	D1	E2	F1	G2	-	0.70	1.6	0.09	0.16	0.020	0.52	0.04	-	10.5	發明例							
40	A2	B1	C2	D1	E2	F1	G2	H1	0.70	1.6	0.09	0.16	0.020	0.52	0.04	0.05	8.2	發明例							

*1 (A) : 水性性鋅化合物
(B) : 水分散性二氧化矽微粒子
(C) : 矽烷偶合劑
(D) : 矽烷化合物
(E) : 磷酸化合物
(F) : 鎳化合物
(G) : 丙烯酸樹脂乳液
(H) : 蠟

*2 (A) : 水性性鋅化合物量之 Zr 換算
(B) : 水分散性二氧化矽微粒子量(固形份)
(C) : 矽烷偶合劑量(固形份)
(D) : 矽烷化合物量之 V 換算
(E) : 磷酸化合物量之 P 換算
(F) : 鎳化合物量之 Ni 換算
(G) : 丙烯酸樹脂乳液量(固形份)
(SI) : 水分散性二氧化矽微粒子及矽烷偶合劑之 Si 換算量之合計
(X) : 處理液中固形份之合計

*3 調配比例為質量比

*4 C1+C3、E2+E3 分別以質量比計以 1:1 進行調配

表 12 [水系表面處理液]

編號	調配成分				*1		調配比例							*2*3			類別
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)	(B)/(A)	(C)/(A)	(D)/(A)	(E)/(A)	(F)/(A)	(SI)/(A)	(G)/(X)	(H)/(X)	
41	A1	B1	C1	D1	E1	F1	G1	-	0.05	1.6	0.06	0.12	0.020	0.23	0.04	-	比較例
42	A1	B1	C1	D1	E1	F1	G1	-	1.50	1.6	0.09	0.12	0.020	0.90	0.04	-	比較例
43	A2	B1	C2	D1	E2	F1	G2	-	0.70	0.3	0.09	0.16	0.020	0.36	0.04	-	比較例
44	A2	B1	C2	D1	E2	F1	G2	-	0.70	3.5	0.09	0.16	0.020	0.74	0.04	-	比較例
45	A2	B1	C2	D1	E2	F1	G2	-	0.15	0.5	0.09	0.16	0.020	0.13	0.04	-	比較例
46	A2	B1	C3	D1	E2	F1	G2	-	1.20	3	0.09	0.16	0.020	1.03	0.04	-	比較例
47	A2	B2	C3	D1	E3	F1	G1	-	0.60	1.2	0.01	0.12	0.020	0.47	0.04	-	比較例
48	A2	B2	C3	D1	E3	F1	G1	-	0.60	1.6	0.20	0.12	0.020	0.53	0.04	-	比較例
49	A2	B3	C1+C3	D1	E2	F1	G1	-	0.70	1.2	0.06	0.01	0.020	0.50	0.04	-	比較例
50	A2	B3	C1+C3	D1	E2	F1	G1	-	0.60	1.6	0.09	0.40	0.020	0.51	0.04	-	比較例
51	A2	B2	C1	D2	E2+E3	F2	G1	-	0.60	1.6	0.09	0.12	0.001	0.48	0.04	-	比較例
52	A2	B2	C1	D2	E2+E3	F2	G1	-	0.60	1.6	0.09	0.12	0.200	0.48	0.04	-	比較例
53	A2	B2	C1	D2	E2	F1	-	-	0.65	1.6	0.09	0.12	0.020	0.51	0	-	比較例
54	A2	B2	C1	D2	E2	F1	G1	-	0.60	1.6	0.09	0.12	0.020	0.48	0.20	-	比較例
55	A2	B1	C2	D3	E2	F1	G2	-	0.70	1.6	0.09	0.16	0.020	0.52	0.04	-	比較例

*1 (A) : 水溶性鋅化合物
(B) : 水分散性二氧化矽微粒
(C) : 矽烷偶合劑
(D) : 鈦化合物
(E) : 磷酸化合物
(F) : 磷酸化合物
(G) : 丙烯酸樹脂乳液
(H) : 蠟

*2 (A) : 水溶性鋅化合物之 Zr 換算
(B) : 水分散性二氧化矽微粒之 Zr 換算
(C) : 矽烷偶合劑之 V 換算
(D) : 鈦化合物之 P 換算
(E) : 磷酸化合物之 Ni 換算
(F) : 磷酸化合物之 Ni 換算
(G) : 丙烯酸樹脂乳液之 Si 換算
(SI) : 水分散性二氧化矽微粒之 Si 換算
(X) : 處理液中之固形份之合計量

*3 調配比例為質量比

*4 C1+C3、E2+E3 分別以質量比計以 1:1 進行調配

表 13 [水系表面處理液]

編號	調配成分								*1		調配比例								*2*3			pH	類別
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)	(B)/(A)	(C)/(A)	(D)/(A)	(E)/(A)	(F)/(A)	(SI)/(A)	(G)/(X)	(H)/(X)							
56	A2	B1	C2	D1	E2	F1	G2	H1	0.70	1.6	0.09	0.16	0.020	0.52	0.04	0.05	8.6	發明例					
57	A2	B1	C2	D1	E2	F1	G2	H2	0.70	1.6	0.09	0.16	0.020	0.52	0.04	0.05	8.6	發明例					
58	A2	B1	C2	D1	E2	F1	G2	H3	0.70	1.6	0.09	0.16	0.020	0.52	0.04	0.05	8.6	發明例					
59	A2	B1	C2	D1	E2	F1	G2	H4	0.70	1.6	0.09	0.16	0.020	0.52	0.04	0.005	8.6	發明例					
60	A2	B1	C2	D1	E2	F1	G2	H4	0.70	1.6	0.09	0.16	0.020	0.52	0.04	0.025	8.6	發明例					
61	A2	B1	C2	D1	E2	F1	G2	H4	0.70	1.6	0.09	0.16	0.020	0.52	0.04	0.05	8.6	發明例					
62	A2	B1	C2	D1	E2	F1	G2	H4	0.70	1.6	0.09	0.16	0.020	0.52	0.04	0.09	8.6	發明例					
63	A2	B1	C2	D1	E2	F1	G2	H4	0.70	1.6	0.09	0.16	0.020	0.52	0.04	0.12	8.6	發明例					

*1 (A) : 水溶性鋇化合物
(B) : 水分散性二氧化矽微粒子
(C) : 矽烷偶合劑
(D) : 鈦化合物
(E) : 磷酸化合物
(F) : 鎳化合物
(G) : 丙烯酸樹脂乳液
(H) : 蠟

*4 C1 + C3、E2 + E3 分別以質量比計以 1 : 1 進行調配

*2 (A) : 水溶性鋇化合物量之 Zr 換算
(B) : 水分散性二氧化矽微粒子量(固形份)
(C) : 矽烷偶合劑量(固形份)
(D) : 鈦化合物量之 V 換算
(E) : 磷酸化合物量之 P 換算
(F) : 鎳化合物量之 Ni 換算
(G) : 丙烯酸樹脂乳液量(固形份)
(SI) : 丙稀酸樹脂乳液量(固形份)
(X) : 水分散性二氧化矽微粒子及矽烷偶合劑之 Si 換算量之合計
*3 調配比例為質量比

表 14

編號	處理液 *1	鍍數銅板 *2	皮膜構成			乾燥溫度(°C) *5	品質性能			類別	
			(Si)/(a) *3*4	Zr 附著量(mg/m ²)	皮膜厚度(μm)		平板部耐蝕性	耐變黑性	壓製成形後		
									外觀		耐蝕性
1	1	1	0.27	80	0.2	80	○	◎	○	發明例	
2	2	1	0.32	80	0.3	80	○或◎	◎	○	發明例	
3	3	1	0.44	80	0.3	80	◎	◎	◎	發明例	
4	4	1	0.62	80	0.3	80	○或◎	◎	○	發明例	
5	5	1	0.72	80	0.4	80	○	◎	○	發明例	
6	6	1	0.40	80	0.2	140	◎	◎	○	發明例	
7	7	1	0.46	80	0.3	140	◎	◎	○或◎	發明例	
8	8	1	0.52	80	0.3	140	◎	◎	◎	發明例	
9	9	1	0.59	80	0.4	140	○或◎	◎	○	發明例	
10	10	1	0.64	80	0.4	140	○	◎	○	發明例	
11	11	1	0.20	80	0.2	120	○	◎	○	發明例	
12	12	1	0.28	80	0.2	120	◎	◎	○或◎	發明例	
13	13	1	0.52	80	0.3	120	◎	◎	◎	發明例	
14	14	1	0.69	80	0.4	120	○或◎	◎	○	發明例	
15	15	1	0.89	80	0.5	120	○	◎	○	發明例	
16	16	1	0.47	80	0.2	100	○	◎	◎	發明例	
17	17	1	0.47	80	0.2	100	○或◎	◎	○	發明例	
18	18	1	0.47	80	0.2	100	◎	◎	◎	發明例	
19	19	1	0.47	80	0.3	100	◎	◎	○或◎	發明例	
20	20	1	0.47	80	0.3	100	◎	◎	○	發明例	
21	21	1	0.50	80	0.2	70	○	◎	◎	發明例	
22	22	1	0.50	80	0.3	70	○	◎	○	發明例	
23	23	1	0.50	80	0.3	70	◎	◎	◎	發明例	
24	24	1	0.50	80	0.3	70	◎	○	◎	發明例	

*1 表 10~表 13 中所記載之處理液編號
*2 表 1 中所記載之鍍數銅板編號

*3 (a)：鋨化合物量之 Zr 換算
(Si)：二氧化矽微粒子(b)與來自矽烷偶合劑之成分(c)之 Si 換算量之合計
*4 質量比
*5 到達板之溫度

表 15

編號	處理液 *1	鍍數銅板 *2	皮膜構成			乾燥溫度(℃) *5	品質性能				類別
			(Si)/(a) *3*4	Zr 附著量(mg/m ²)	皮膜厚度(μm)		平板部耐蝕性	耐變黑性			
								外觀	壓製成形後耐蝕性		
25	25	1	0.50	80	0.3	70	◎	○—	○	○	發明例
26	26	1	0.48	80	0.3	80	◎	○	◎	◎	發明例
27	27	1	0.48	80	0.3	80	◎	○或◎	◎	◎	發明例
28	28	1	0.48	80	0.3	80	◎	◎	◎	◎	發明例
29	29	1	0.48	80	0.3	80	○或◎	◎	◎	○	發明例
30	30	1	0.48	80	0.3	80	○	◎	○	○—	發明例
31	31	1	0.51	80	0.3	80	○—	◎	◎	○—	發明例
32	32	1	0.51	80	0.3	80	○	◎	◎	○	發明例
33	33	1	0.51	80	0.3	80	◎	◎	◎	◎	發明例
34	34	1	0.51	80	0.3	80	◎	○	○	◎	發明例
35	35	1	0.51	80	0.3	80	◎	○	○—	○	發明例
36	36	1	0.51	80	0.3	80	○	○	○—	○—	發明例
37	37	1	0.51	80	0.3	80	○—	○	○	○—	發明例
38	38	1	0.52	80	0.3	80	○	○	○	○—	發明例
39	39	1	0.52	80	0.3	80	○	○	○	○—	發明例
40	40	1	0.52	80	0.3	80	◎	◎	◎	◎	發明例
41	8	1	0.52	15	0.06	80	○	○	◎	◎	發明例
42	8	1	0.52	25	0.1	80	○	○	◎	○—	發明例
43	8	1	0.52	35	0.1	80	◎	◎	◎	○	發明例
44	8	1	0.52	50	0.2	80	◎	◎	◎	◎	發明例
45	8	1	0.52	160	0.6	80	◎	◎	◎	◎	發明例
46	8	1	0.52	190	0.7	80	◎	◎	◎	○—	發明例
47	3	1	0.44	80	0.3	52	○	◎	○	○	發明例
48	3	1	0.44	80	0.3	140	◎	◎	◎	◎	發明例
49	3	1	0.44	80	0.3	190	◎	◎	◎	○	發明例

*1 表 10~表 13 中所記載之處理液編號
*2 表 1 中所記載之鍍數銅板編號

*3 (a)：鋁化合物量之 Zr 換算
(Si)：二氧化矽微粒子(b)與來自矽烷偶合劑之成分(c)之 Si 換算量之合計
*4 質量比
*5 到達板之溫度

表 16

編號	處理液 *1	鍍數鋼板 *2	皮膜構成			乾燥溫度(℃) *5	品質性能				類別
			(Si)/(a) *3*4	Zr 附著量(mg/m ²)	皮膜厚度(μm)		平板部耐蝕性	耐變黑性	壓製成形後		
									外觀	耐蝕性	
50	3	1	0.44	80	0.3	240	○	◎	◎	○	發明例
51	3	2	0.44	80	0.3	80	◎	○	◎	◎	發明例
52	3	3	0.44	80	0.3	80	◎	○	◎	◎	發明例
53	3	4	0.44	80	0.3	100	◎	◎	◎	◎	發明例
54	3	5	0.44	80	0.3	80	◎	○	◎	◎	發明例
55	3	6	0.44	80	0.3	80	◎	○	◎	◎	發明例
56	41	1	0.23	80	0.2	80	△	◎	◎	◎	發明例
57	42	1	0.90	80	0.4	80	×	◎	◎	△	比較例
58	43	1	0.36	80	0.2	140	△	◎	△	×	比較例
59	44	1	0.74	80	0.5	140	×	◎	◎	×	比較例
60	45	1	0.13	80	0.1	120	△	◎	△	△	比較例
61	46	1	1.03	80	0.5	120	×	◎	◎	×	比較例
62	47	1	0.47	80	0.2	100	×	○	◎	×	比較例
63	48	1	0.53	80	0.3	100	◎	×	○	○	比較例
64	49	1	0.50	80	0.2	70	△	◎	◎	×	比較例
65	50	1	0.51	80	0.3	70	○	×	○	○	比較例
66	51	1	0.48	80	0.3	80	◎	×	◎	○	比較例
67	52	1	0.48	80	0.3	80	×	◎	○	×	比較例
68	53	1	0.51	80	0.3	80	×	◎	◎	×	比較例
69	54	1	0.48	80	0.3	80	◎	◎	×	△	比較例
70	55	1	0.52	80	0.3	80	△	△	◎	×	比較例
71	8	1	0.52	4	0.01	80	×	△	△	×	比較例
72	8	1	0.52	300	1.0	80	△	◎	×	×	比較例

*1 表 10~表 13 中所記載之處理液編號

*2 表 1 中所記載之鍍數鋼板編號

*3 (a)：銻化合物量之 Zr 換算
(Si)：二氧化矽微粒子(b)與來自矽烷偶合劑之成分(c)之 Si 換算量之合計

*4 質量比

*5 到達板之溫度

表 17

編號	處理液 *1	鍍數銅板 *2	皮膜構成			乾燥溫度(℃) *5	品質性能			類別	
			(Si)/(a) *3*4	Zr 附著量(mg/m ²)	皮膜厚度(μm)		平板部耐蝕性	耐變黑性	壓製成形後 外觀耐蝕性		
73	56	1	0.52	80	0.3	140	◎	◎	◎+	◎	發明例
74	57	1	0.52	80	0.3	140	◎	◎	◎+	◎	發明例
75	58	1	0.52	80	0.3	140	◎	◎	◎+	◎	發明例
76	59	1	0.52	80	0.3	140	◎	◎	◎	◎	發明例
77	60	1	0.52	80	0.3	140	◎	◎	◎+	◎	發明例
78	61	1	0.52	80	0.3	140	◎	◎	◎+	◎	發明例
79	62	1	0.52	80	0.3	140	◎或◎	◎	◎+	◎或◎	發明例
80	63	1	0.52	50	0.3	80	○	◎	◎+	○	發明例

*1 表 10~表 13 中所記載之處理液編號
*2 表 1 中所記載之鍍數銅板編號

*3 (a)：鍍化合物量之 Zr 換算
(Si)：二氧化矽微粒子(b)與來自矽烷偶合劑之成分(c)之 Si 換算量之合計
*4 質量比
*5 到達板之溫度

(產業上之可利用性)

本發明之表面處理鋅系鍍敷鋼板係於皮膜中未包含六價鉻等公害限制物質，而具有優良之平板部耐蝕性、耐變黑性及壓製成形後之外觀與耐蝕性。因此，適合作為用於汽車、家電產品、OA 機器之零件，尤其是電動機外殼等零件之表面處理鋅系鍍敷鋼板。

並且，藉由本發明之鋅系鍍敷鋼板用水系表面處理液及使用該水系表面處理液之表面處理鋅系鍍敷鋼板之製造方法，可穩定地製造上述表面處理鋅系鍍敷鋼板。

五、中文發明摘要：

本發明之水系表面處理液係以特定比例，包含水溶性鋇化合物、水分散性二氧化矽微粒子、矽烷偶合劑、釩酸化合物、磷酸化合物、鎳化合物及丙烯酸樹脂乳液之處理液。使用該處理液而獲得之表面處理鋅系鍍敷鋼板，於鋅系鍍敷鋼板之表面，具有以特定比例而包含鋇化合物、二氧化矽微粒子、來自矽烷偶合劑之成分、釩酸化合物、磷酸化合物、鎳化合物及丙烯酸樹脂，且 Zr 附著量為 10～200 mg/m² 之表面處理皮膜。該表面處理鋅系鍍敷鋼板雖然不含鉻酸鹽，卻具有優良之平板部耐蝕性、耐變黑性及壓製成形後之外觀與耐蝕性。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種鋅系鍍敷鋼板用水系表面處理液，其特徵在於，以滿足下述(1)～(7)之條件之方式而包含水溶性鋇化合物(A)、水分散性二氧化矽微粒子(B)、矽烷偶合劑(C)、釩酸化合物(D)、磷酸化合物(E)、鎳化合物(F)、以及丙烯酸樹脂乳液(emulsion)(G)：

(1)水分散性二氧化矽微粒子(B)與(A)之 Zr 換算量之質量比(B)/(A)=0.1～1.2；

(2)矽烷偶合劑(C)與水溶性鋇化合物(A)之 Zr 換算量之質量比(C)/(A)=0.5～3.0；

(3)釩酸化合物(D)之 V 換算量與水溶性鋇化合物(A)之 Zr 換算量之質量比(D)/(A)=0.02～0.15；

(4)磷酸化合物(E)之 P 換算量與水溶性鋇化合物(A)之 Zr 換算量之質量比(E)/(A)=0.03～0.30；

(5)鎳化合物(F)之 Ni 換算量與水溶性鋇化合物(A)之 Zr 換算量之質量比(F)/(A)=0.005～0.10；

(6)水分散性二氧化矽微粒子(B)及矽烷偶合劑(C)之 Si 換算量之合計(SI)與水溶性鋇化合物(A)之 Zr 換算量之質量比(SI)/(A)=0.15～1.0；以及

(7)丙烯酸樹脂乳液(G)之固形份與水系表面處理液中之固形份的合計量(X)之質量比(G)/(X)=0.005～0.18。

2. 如申請專利範圍第 1 項之鋅系鍍敷鋼板用水系表面處理液，其中，以滿足下述(8)之條件之方式而進一步含有蠟(H)：

(8) 蠟(H)之固形份與水系表面處理液中之固形份的合計量(X)之質量比 $(H)/(X)=0.01\sim 0.10$ 。

3. 一種平板部耐蝕性、耐變黑性及壓製成形後之外觀與耐蝕性優良之表面處理鋅系鍍敷鋼板之製造方法，其特徵在於，以 Zr 附著量為 $10\sim 200\text{ mg/m}^2$ 之方式，將申請專利範圍第 1 或 2 項之水系表面處理液塗佈於鋅系鍍敷鋼板之表面，並且加以乾燥。

4. 一種平板部耐蝕性、耐變黑性及壓製成形後之外觀與耐蝕性優良之表面處理鋅系鍍敷鋼板，其特徵在於，於鋅系鍍敷鋼板之表面，具有以滿足下述(1)~(6)之條件之方式而包含鋇化合物(a)、二氧化矽微粒子(b)、來自矽烷偶合劑之成分(c)、釩酸化合物(d)、磷酸化合物(e)、鎳化合物(f)、及丙烯酸樹脂(g)，且 Zr 附著量為 $10\sim 200\text{ mg/m}^2$ 之表面處理皮膜：

(1) 二氧化矽微粒子(b)與鋇化合物(a)之 Zr 換算量之質量比 $(b)/(a)=0.1\sim 1.2$ ；

(2) 二氧化矽微粒子(b)及來自矽烷偶合劑之成分(c)之 Si 換算量的合計(Si)與鋇化合物(a)之 Zr 換算量之質量比 $(Si)/(a)=0.15\sim 1.0$ ；

(3) 釩酸化合物(d)之 V 換算量與鋇化合物(a)之 Zr 換算量之質量比 $(d)/(a)=0.02\sim 0.15$ ；

(4) 磷酸化合物(e)之 P 換算量與鋇化合物(a)之 Zr 換算量之質量比 $(e)/(a)=0.03\sim 0.30$ ；

(5) 鎳化合物(f)之 Ni 換算量與鋇化合物(a)之 Zr 換算

量之質量比(f)/(a)為 0.005~0.10；以及

(6)丙烯酸樹脂(g)與皮膜固形份之合計量(x)之質量比
(g)/(x)=0.005~0.18。

5.如申請專利範圍第4項之平板部耐蝕性、耐變黑性及壓製成形後之外觀與耐蝕性優良之表面處理鋅系鍍敷鋼板，其中，表面處理皮膜以滿足下述(7)之條件之方式而進一步含有蠟(h)：

(7)蠟(h)與皮膜固形份之合計量(x)之質量比(h)/(x)
=0.01~0.10。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無