



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201009116 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：098118683

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 06 月 05 日

(51)Int. Cl. : C23C22/34 (2006.01) C23C22/78 (2006.01)

(30)優先權：2008/06/07 日本 2008-149993

(71)申請人：日本帕卡瀨精股份有限公司 (日本) NIHON PARKERIZING CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：中山隆臣 NAKAYAMA, TAKAOMI (JP)；高桑英樹 TAKAKUWA, HIDEKI (JP)；
藤野孝洋 FUJINO, TAKAHIRO (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 42 頁

(54)名稱

金屬材料之自動沈積被膜處理用表面處理液及自動沈積被膜處理方法

SURFACE TREATMENT LIQUID FOR TREATING AUTODEPOSITED COATING FILM OF
METALLIC MATERIAL AND METHOD FOR TREATING AUTODEPOSITED COATING FILM

(57)摘要

本發明之課題為提供一種自行析出被膜處理用表面處理液，係與習知之塗佈步驟相比使步驟長度較為縮短，且幾乎不會產生污泥等對環境有害的副生成物，袋構造部內部之均鍍性優良，並且不使用如鉻化合物之對環境有害的成分，具有耐蝕性，且在所得之塗膜上可再重複進行烘烤塗佈。本發明之解決手段為一種金屬材料之自行析出被膜處理用表面處理液，係含有至少 1 種單寧、具有可與酚性羥基及 / 或酚核進行熱硬化反應的交聯基之至少 1 種交聯劑、三價鐵離子、溶解型氟元素、與氧化劑的水溶液，其中，前述單寧與前述交聯劑之固形份質量濃度比係在 1：1 至 1：10 之範圍，前述溶解型氟元素之莫耳濃度係前述三價鐵離子之至少 3 倍，且 pH 係 2 至 6。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201009116 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：098118683

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 06 月 05 日

(51)Int. Cl. : C23C22/34 (2006.01) C23C22/78 (2006.01)

(30)優先權：2008/06/07 日本 2008-149993

(71)申請人：日本帕卡瀨精股份有限公司 (日本) NIHON PARKERIZING CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：中山隆臣 NAKAYAMA, TAKAOMI (JP)；高桑英樹 TAKAKUWA, HIDEKI (JP)；
藤野孝洋 FUJINO, TAKAHIRO (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 42 頁

(54)名稱

金屬材料之自動沈積被膜處理用表面處理液及自動沈積被膜處理方法

SURFACE TREATMENT LIQUID FOR TREATING AUTODEPOSITED COATING FILM OF
METALLIC MATERIAL AND METHOD FOR TREATING AUTODEPOSITED COATING FILM

(57)摘要

本發明之課題為提供一種自行析出被膜處理用表面處理液，係與習知之塗佈步驟相比使步驟長度較為縮短，且幾乎不會產生污泥等對環境有害的副生成物，袋構造部內部之均鍍性優良，並且不使用如鉻化合物之對環境有害的成分，具有耐蝕性，且在所得之塗膜上可再重複進行烘烤塗佈。本發明之解決手段為一種金屬材料之自行析出被膜處理用表面處理液，係含有至少 1 種單寧、具有可與酚性羥基及 / 或酚核進行熱硬化反應的交聯基之至少 1 種交聯劑、三價鐵離子、溶解型氟元素、與氧化劑的水溶液，其中，前述單寧與前述交聯劑之固形份質量濃度比係在 1：1 至 1：10 之範圍，前述溶解型氟元素之莫耳濃度係前述三價鐵離子之至少 3 倍，且 pH 係 2 至 6。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種用以在如汽車車身或汽車零件、鋼製傢俱、及家電製品等需要耐蝕性且有時會依用途而重複塗佈塗料之鐵系金屬材料表面，藉由化學反應而使即使單獨使用仍具有充分的耐蝕性且可重複塗佈塗料的有機塗膜析出之自行析出被膜處理用表面處理液、自行析出被膜處理方法、及具有自行析出被膜之金屬材料。

【先前技術】

使用金屬材料之工業製品，除了一部分為特殊的用途及材料以外，其他幾乎皆經塗佈。塗佈之目的不僅為了增加美觀，也為了防止金屬必定會發生之氧化，亦即腐蝕。在此，金屬材料所使用之塗料，可依其塗佈方法和成分予以各種分類，並可依被塗佈材料所要求之性能和可能的塗佈方法而選擇。在此，如汽車車身，當被塗佈材料具有複雜的構造且要求高度的耐蝕性時，重要的是確保稱為均鍍性之袋構造部內部之塗膜厚度。

用以確保袋構造部內部之耐蝕性之一般方法，係做為塗佈基底用之化成處理的磷酸鋅處理與陽離子電沉積塗佈之組合。由於任一方法皆將被塗佈材料浸漬於處理浴中進行化成處理及塗佈，故皆可使其與化成處理液及塗料接觸直到袋構造部內部。然而，由於磷酸鋅處理步驟係熱水洗→預備脫脂→脫脂→多段水洗(通常2至3段)→表面調整→被膜化成→多段水洗(通常2至3段)→離子交換水洗，

並且，陽離子電沉積塗佈步驟係電沉積塗佈→多段水洗(通常 3 至 5 段)→離子交換水洗→烘烤，故其處理步驟非常長，當為例如汽車車身時則為超過 200m 之步驟長度。

在磷酸鋅處理步驟中，如同至今已知，無法避免做為被膜析出反應之副反應的產生磷酸鐵污泥，而從環境問題之觀點來看係期望改良。此外，雖近年來陽離子電沉積塗料已改良，但在經電解而析出塗膜，且因析出之塗膜之電阻而使塗膜逐漸均鍍之機制上，不可避免的課題係在初期析出塗膜之外板部與較慢析出塗膜之袋構造部內部之間會產生膜厚差。

於是，以往已有提案如以化學反應使有機塗膜析出，藉此而一面謀求縮短步驟一面解決磷酸鐵污泥產生之問題與袋構造部內部之塗膜厚度之問題的技術，如此之組成物稱為自動沉積組成物、或自行析出組成物、或自行沉積組成物。

例如，後述之專利文獻 1 係有關一種使用偏二氯乙烯聚合物之自動沉積組成物。偏二氯乙烯樹脂由於防濕性、耐濕性、及阻氣性非常優良，故對於形成塗膜時之腐蝕之抑制作用非常大。然而，偏二氯乙烯樹脂係如同習知，耐熱性非常低。於是，在專利文獻 1 中揭示，使偏二氯乙烯單體與共聚單體(例如丙烯酸系共聚單體)共聚合，而在鏈中插入對熱更安定的共聚單體，即可改善耐熱性。然而，即使在鏈中插入安定的部位，也無法從根本上改善偏二氯乙烯基本構造之耐熱性低的問題。因此，使用偏二氯乙烯

之自動沉積技術不僅無法使用於在暴露於高溫之環境中所使用之金屬材料，也具有無法在自動沉積塗膜上進行藉由烘烤塗佈之重複塗佈之問題點。

其他也有揭示許多不使用偏二氯乙烯之自動沉積組成物。除了偏二氯乙烯以外，自動沉積組成物中所使用之樹脂成分之例子，已揭示如同後述之專利文獻 2、3 及 4 中所引用之苯乙烯丁二烯、丙烯酸系聚合物及其共聚物、聚氯乙烯、聚乙烯、聚四氯乙烯、丙烯腈丁二烯及胺酯(urethane)樹脂。

然而，在任一方法中，自動沉積塗膜之耐蝕性皆與使用偏二氯乙烯者相比，為顯著地較低。於是，為了提高耐蝕性，而如專利文獻 3 所示，在自動沉積塗佈後必須實施使用現今從環境問題之觀點來看需限制使用之鉻化合物之後處理。

於是，近年來如同後述之專利文獻 5 所示，已提案有一種組合環氧樹脂與交聯劑而成之自動沉積組成物。然而，本發明人等驗證前述發明之效果後，結果發現使用環氧樹脂之自動沉積塗膜的耐蝕性尚難謂充分，且與溶劑塗料之密著性顯著較低，而具有無法重複塗佈之嚴重缺陷。

在後述之專利文獻 6 及 7 中揭示一種水性塗料組成物，該水性塗料組成物係由水分散性酚樹脂及柔軟劑聚合物所構成，且可自動附著於金屬支撐體上。然而，由於在本方法中所得之烘烤前之自動沉積塗膜中含有大量之水分，故無法將烘烤前之塗膜進行水洗。因此，只要為平板

的被塗佈材料即無問題，但由於當為具有袋構造部之材料時，無法洗去殘留於袋構造部內部之塗料，故在烘烤後會發生塗膜膨脹和剝離等對耐蝕性造成顯著影響之重大缺陷。

此外，以往也有提案使用單寧酸之表面處理技術。例如，在後述之專利文獻 8 中揭示一種金屬表面之保護被膜形成方法，係使用在水溶性或水分散性有機高分子水溶液中添加有單寧 0.1 至 20 重量%而成之處理液將金屬表面進行處理。此外，在後述之專利文獻 9 中揭示一種塗佈前處理用化成處理液，係由氟鈦酸(fluorotitanic acid)、氟鋁酸、氧化矽(silica)、單寧酸及水分散性有機樹脂所構成，且相對於水分散性有機樹脂的單寧酸之質量比例為 100:0.5 至 15，換算成乾燥質量，相對於單寧酸及水分散性有機樹脂之合計量的無機物之質量比為 1:0.5 至 2。

前述任一方法皆有關將附著於被處理金屬材料表面之處理液以輥(roll)等進行壓擠而控制附著量後，予以乾燥而形成被膜之塗佈型表面處理者。因此，前述文獻中所揭示之方法由於為所得之膜厚非常薄者，且並非藉由化學反應使被膜析出之方法，故無法在袋構造部內部使被膜析出。

並且，在後述之專利文獻 10 中揭示一種胺酯系水性接著劑組成物，係將使(A)聚異氰酸酯化合物、(B)具有 2 個以上羥基之多元醇化合物、及(C)具有 2 個以上可與異氰酸酯基(isocyanate group)反應之活性氫且具有從羧基與磺醯基中選出之 1 種以上之親水性基的官能性化合物聚合而

得之胺酯聚合物分散於水中，並在上述胺酯聚合物 100 重量份中添加有聚單寧酸化合物 0.5 至 20 重量份。然而，此專利文獻係有關接著劑組成物者，關於自行析出組成物相關之處理液組成及方法則完全未揭示。

此外，在後述之專利文獻 11 中揭示一種表面處理金屬材，係在金屬材施加水溶性之熱硬化型樹脂及由交聯劑與多元酚化合物所構成之處理液而成之表面處理金屬材，其中，水溶性熱硬化型樹脂係從聚酯樹脂、環氧樹脂、胺酯樹脂中選出，且交聯劑係從胺樹脂、異氰酸酯中選出，多元酚化合物係單寧酸，且相對於全固形份，含有 0.1mass% 以上 50mass% 以下，表面處理鋼板係 Zn 系電鍍鋼板。然而，此專利文獻也為有關塗佈型表面處理者，且做為對象之金屬材料限制為 Zn 系電鍍鋼板。

因此，習知技術無法提供與由磷酸鋅處理與電沉積塗佈之組合所構成之塗佈步驟相比時使步驟長度較為縮短，且幾乎不會產生污泥等對環境有害的副生成物，袋構造部內部之均鍍性優良，並且不使用如鉻化合物之對環境有害的成分，具有耐蝕性，且在所得之塗膜上可再重複進行烘烤塗佈之自行析出塗膜。此外，習知之利用單寧之技術係無法得到可取代電沉積塗佈之高膜厚。

[專利文獻 1] 日本特開昭 60-58474 號公報

[專利文獻 2] 日本特開昭 47-32039 號公報

[專利文獻 3] 日本特開昭 48-13428 號公報

[專利文獻 4] 日本特開昭 61-168673 號公報

[專利文獻 5]日本特開 2003-176449 號公報

[專利文獻 6]日本特表 2002-501100 號公報

[專利文獻 7]日本特表 2002-501124 號公報

[專利文獻 8]日本特開昭 53-116240 號公報

[專利文獻 9]日本特開 2002-266081 號公報

[專利文獻 10]日本特開平 8-92540 號公報

[專利文獻 11]日本 2003-301274 號公報

【發明內容】

(發明欲解決的課題)

本發明之目的係解決習知技術之問題點。換言之，本發明之目的為利用對環境無害的單寧而提供一種自行析出被膜，其係與由磷酸鋅處理與電沉積塗佈之組合所構成之塗佈步驟相比使步驟長度較為縮短，且幾乎不會產生污泥等對環境有害的副生成物，袋構造部內部之均鍍性優良，並且不使用如鉻化合物之對環境有害的成分，具有耐蝕性，且在所得之塗膜上可再重複進行烘烤塗佈，且可取代習知之電沉積塗佈。

(解決課題的手段)

本發明人等對於解決前述課題的手段致力研究之結果，遂完成習知技術中未揭示之自行析出被膜處理用表面處理液、自行析出被膜處理方法、及具有自行析出被膜之金屬材料。

亦即，本發明為一種金屬材料之自行析出被膜處理用表面處理液，係含有至少 1 種單寧、具有可與酚性羥基及

／或酚核進行熱硬化反應的交聯基之至少 1 種交聯劑、三價鐵離子(ferric ion)、溶解型氟元素、與氧化劑的水溶液，其中，

前述單寧與前述交聯劑之固形份質量濃度比係在 1:1 至 1:10 之範圍，前述溶解型氟元素之莫耳濃度係前述三價鐵離子之至少 3 倍，且 pH 係 2 至 6。

前述至少 1 種交聯劑之可進行熱硬化反應的交聯基係以異氰酸酯基為佳，並且，前述至少 1 種交聯劑係以相對於 1 莫耳之多元醇，加成預先將一側之異氰酸酯基以阻擋劑(blocking agent)阻擋之至少 2 莫耳之聚異氰酸酯而成的多官能阻擋異氰酸酯為佳。

前述至少 1 種交聯劑中之多元醇以具有至少一分子之雙酚 A 構造為佳，及／或前述至少 1 種交聯劑以使用聚醚多元醇做為多元醇之自行乳化型阻擋異氰酸酯為佳。

前述單寧之至少 1 種之濃度，以水溶液中之固形份濃度計，較佳為 1 至 5 質量%。

氧化劑係以從過氯酸、次氯酸、溶氧、臭氧、過錳酸、過氧化氫中選出之至少一種為佳。

由白金電極所測得之氧化還原電位係以 300 至 500mV 為佳。

並且，在本發明之自行析出被膜處理用表面處理液中，以在單寧與交聯劑之合計固形份濃度之 0.1 至 10 質量%之範圍中含有從由氟化鈾、氟化鈮、氟化鋁、氟化鋇所成群組中選出之至少 1 種為佳。

此外，本發明為一種金屬材料之自行析出被膜處理方法，其特徵係：使預先藉由脫脂、水洗處理而洗淨表面之金屬材料與前述任一者之金屬材料之自行析出被膜處理用表面處理液接觸後，再在水洗步驟中將附著於該金屬材料表面之剩餘的前述處理液去除，接著進行烘烤處理，藉此使被膜熱硬化。

此外，本發明中所使用之金屬材料以鐵系金屬材料為佳。

並且，本發明為一種自行析出被覆金屬材料，係具有藉由前述方法所析出之自行析出被膜層，且烘烤硬化後之自行析出被膜層之膜厚係 10 至 50 μm 。

在此，說明在本案申請專利範圍及本案說明書中使用之各用語之意義。所謂「三價鐵離子」係表示只要為 Fe^{3+} 所示之離子，則在表面處理液中之存在形態並無特別限定，例如 Fe^{3+} 或經配位基配位之狀態者。氟元素與三價鐵離子配位之狀態之例子可舉例如： FeF^{2+} 、 FeF_2^+ 、 FeF_3 等。所謂「溶解型氟元素」係指分子之狀態、離子之狀態等，其形態無特別限定，但在本發明之自行析出被膜處理用表面處理液中不會溶解而以固體粒子之形式存在之鹽等所含之氟元素係除外。因此，所謂「溶解型氟元素」係意指由氟化氫及／或其鹽等含氟化合物提供至自行析出被膜處理用表面處理液中且溶解之氟元素全部。並且，所謂「溶解型氟元素」之濃度係指存在於系統內之各式各樣之溶解之氟元素的合計莫耳濃度。例如：前述由含氟化合物所提供

之氟元素可依水溶液之 pH 而採用 F^- 、 HF 、 HF_2^- 等解離形態，在此，所謂「溶解之氟元素之濃度」係指水溶液中所有 F 之合計莫耳濃度。並且，當與三價鐵離子形成錯合物時，該錯合物係包含「三價鐵離子」，且也包含「溶解型氟元素」。所謂「單寧」係指具有酚性羥基且顯示可將獸皮進行鞣皮處理之性質的源自植物之化合物之統稱，大致區分成水解型單寧與縮合型單寧。

(發明的效果)

使用本發明之自行析出被膜處理方法，即可與由熱水洗→預備脫脂→脫脂→多段水洗(通常 2 至 3 段)→表面調整→被膜化成→多段水洗(通常 2 至 3 段)→離子交換水洗→電沉積塗佈→多段水洗(通常 3 至 5 段)→離子交換水洗→烘烤所構成之習知技術(亦即由磷酸鋅處理與電沉積塗佈之組合所構成之塗佈步驟)相比，使步驟長度較為縮短。並且，根據本發明之方法，由於不會產生污泥等對環境有害的副生成物，且在自行析出被膜處理浴中不使用如鉻化合物之有害的成分，故對環境造成之影響也小。此外，本發明之自行析出被膜由於單獨使用被膜之耐蝕性非常優良，且袋構造部內部之均鍍性優良，故也可有效提高具有複雜構造之被塗佈物之耐蝕性。並且，本發明之自行析出被覆金屬材料可在自行析出被膜上重複進行烘烤塗佈。因此，可與各種塗佈組合使用。

因以異氰酸酯做為交聯劑，而可發揮可形成耐蝕性較優良之自行析出被膜之效果。

因使用多官能阻擋異氰酸酯做為交聯劑，而可發揮可形成耐蝕性更優良之自行析出被膜之效果。

因於交聯劑中使用具有至少一分子之雙酚 A 構造者，而可發揮可形成耐蝕性更優良之自行析出被膜之效果。

因交聯劑係使用聚醚多元醇做為多元醇之自行乳化型阻擋異氰酸酯，而可發揮可確保更大的膜厚之效果。

因令前述單寧之至少 1 種之濃度為以水溶液中之固形份濃度計為 1 至 5 質量%，而具有足以得到耐蝕性的膜厚且可抑制成分之消耗量。

因令前述單寧之至少 1 種與至少 1 種之交聯劑之固形份質量濃度比為 1:1 至 1:10，而可發揮得到均勻的自行析出被膜外觀且也提高耐蝕性之效果。

因令前述氧化劑為從過氯酸、次氯酸、溶氧、臭氧、過錳酸、過氧化氫中選出之至少一種，而可發揮在不損害自行析出被膜處理用表面處理液之安定性之情形下促進自行析出反應之效果。

因令由白金電極所測得之氧化還原電位為 300 至 500mV，而存在有足以使存在於浴中之所有鐵離子皆氧化成三價鐵離子並維持該氧化狀態的充足量之氧化劑，並可促進自行析出被膜之析出反應，且抑制因二價鐵離子 (ferrous ion) 所造成之自行析出被膜處理用表面處理液之不安定化。

因在單寧與交聯劑之合計固形份濃度之 0.1 至 10 質量 % 之範圍中含有從由氟化銻、氟化鈮、氟化鋁、氟化鋇所成

群組中選出之至少 1 種，而可發揮可提高自行析出被膜之耐蝕性(特別是耐鹽溫水性)之效果。

根據本發明之自行析出被膜處理方法，因使用本發明之處理液，而可發揮可形成耐蝕性更優良之自行析出被膜之效果。

因前述金屬材料為鐵系金屬材料，而可發揮更容易形成自行析出被膜且可形成耐蝕性優良之該膜之效果。

【實施方式】

本發明人等係藉由使用一種金屬材料之自行析出被膜處理用表面處理液，而使在金屬材料表面使耐蝕性優良之自行析出被膜析出一事成為可能，其中，該自行析出被膜處理用表面處理液係含有至少 1 種單寧、具有可與酚性羥基及／或酚核進行熱硬化反應的交聯基之至少 1 種交聯劑、三價鐵離子、溶解型氟元素、與氧化劑的水溶液，其特徵為：

前述單寧與前述交聯劑之固形份質量濃度比係在 1:1 至 1:10 之範圍，前述溶解型氟元素之莫耳濃度係前述三價鐵離子之至少 3 倍，且 pH 係 2 至 6。

本發明之自行析出被膜處理用表面處理液可使用於鐵系金屬材料和鍍鋅鋼板等金屬材料。然而，最適合之金屬材料係鐵系金屬材料。在此，所謂鐵系金屬材料係表示冷軋鋼板及熱軋鋼板等鋼板、或鑄鐵及燒結材等鐵系金屬。

本發明之金屬材料之用途係汽車車身或汽車零件、鋼製傢俱、及家電製品等，且可依各種用途而以僅本發明之

自行析出被膜之狀態、或與溶劑塗佈等其他表塗塗佈加以組合而使用。

本發明中可使用之單寧可舉例如：栗子(chestnut)、橡木(oak)、桉樹(Eucalyptus)、雲實樹(divi-divi)、槐木(tara)、橡木、漆樹(sumac)、西青果(myrabolan)、短葉蘇方之萊果(algarobilla)、橡碗(valonia)、五倍子、及沒食子等水解型單寧；白堅木(Quebracho)、緬甸兒茶(Burma cutch)、合歡樹(wattle)、雲杉(spruce)、鐵杉(hemlock)、紅樹林(mangrove)、檫樹樹皮、麻楸勒茶(avaram)、阿仙藥(gambier)、茶、及柿子等縮合型單寧；及如日本特開昭 61-4775 中所揭示之合成單寧。

其中，單寧以水解型單寧為佳，以五倍子及沒食子更佳。特別是五倍子，不僅容易以工業用原料之形式取得，且從本發明之自行析出被膜之析出性及性能之觀點來看，五倍子皆為最適合之單寧。

單寧與金屬離子之錯合物形成反應為習知，且利用錯合物形成反應之表面處理技術也已被揭示。例如前述專利文獻 8、9 及 11 係利用鋅離子與單寧之錯合物形成反應之塗佈方式之表面處理技術，但所得之膜厚皆未達 $1\mu\text{m}$ 。相對地，在本發明中，被膜析出反應雖基本上是利用單寧與金屬離子(特別是鐵離子)之錯合物形成反應，但經由與其他成分組合，而成功地得到以往未有之數 $10\mu\text{m}$ 之被膜厚度。

與單寧組合之第一成分係具有可與酚性羥基及／或酚

核進行熱硬化反應的交聯基之至少 1 種交聯劑。在此，所謂「酚性羥基」係表示酚類之羥基，所謂「酚核」係表示相對於酚類之羥基為鄰位或對位之碳。前述交聯劑之交聯基可使用羥甲基、羧基、環氧丙基、使環氧丙基開環而成之二級醇基、及異氰酸酯基等，其中尤以異氰酸酯基為佳。

並且，前述交聯劑係以相對於 1 莫耳之多元醇，加成預先將一側之異氰酸酯基以阻擋劑阻擋之至少 2 莫耳之聚異氰酸酯而成的多官能阻擋異氰酸酯為佳。異氰酸酯基係由於藉由以阻擋劑阻擋而可抑制與水反應，且藉由提供熱即可使阻擋劑解離而產生交聯反應，故最宜做為本發明之交聯劑。

本發明中可使用之聚異氰酸酯可使用習知物。可使用例如：如 1,4-四亞甲基二異氰酸酯、(2,6-二異氰酸基)己酸乙酯、1,6-六亞甲基二異氰酸酯、1,12-十二(亞甲基)二異氰酸酯、二異氰酸 2,2,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯或 2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯等脂肪族二異氰酸酯；如 1,3,6-六亞甲基三異氰酸酯、1,8-二異氰酸基-4-異氰酸基甲基辛烷、(2,6-二異氰酸基)己酸 2-異氰酸基乙酯等脂肪族三異氰酸酯；或如異佛酮二異氰酸酯等具有環狀構造之二異氰酸酯；以及如間伸苯基二異氰酸酯或對伸苯基二異氰酸酯、甲苯-2,4-二異氰酸酯或甲苯-2,6-二異氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、萘-1,5-二異氰酸酯、二苯基-4,4'-二異氰酸酯、4,4'-二異氰酸酯基-3,3'-二甲基二苯基、3-甲基-二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、二

苯基醚-4, 4'-二異氰酸酯等芳香族二異氰酸酯等。

從所得之被膜之柔軟性之觀點來看，本發明之聚異氰酸酯係以 1, 6-六亞甲基二異氰酸酯為佳，從異氰酸酯基之反應性之觀點來看，以甲苯-2, 4-二異氰酸酯或甲苯-2, 6-二異氰酸酯為佳。

本發明中所使用之異氰酸酯基之阻擋劑可使用習知物。可舉例如：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、三級丁醇等醇類；酚(phenol)、甲基酚、氯酚、對-異丁基酚、對-三級丁基酚、對-異戊基酚、對-辛基酚、對-壬基酚等酚類；丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、乙醯丙酮、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯等活性亞甲基化合物類；甲醛肟(formaldoxime)、乙醛肟(acetaldoxime)、丙酮肟(acetone oxime)、甲基乙基酮肟、環己酮肟、乙醯苯肟、二苯甲酮肟、2-丁酮肟等肟類； ϵ -己內醯胺、 δ -戊內醯胺、 γ -丁內醯胺等內醯胺類；及硫代硫酸鹽等。

經由選擇從異氰酸酯基解離出之解離溫度低的阻擋劑，即可降低進行本發明之自行析出被膜處理時之被膜之烘烤溫度。然而，當解離溫度過低時，有會損害自行析出被膜處理用表面處理液之安定性之虞。於是，以使用甲醛肟、乙醛肟、丙酮肟、環己酮肟、乙醯苯肟、二苯甲酮肟、2-丁酮肟等肟類；及硫代硫酸鹽為佳。再者，在此所使用之阻擋劑係相對於異氰酸酯基，當所使用之聚異氰酸酯為二異氰酸酯時，以 1/2 倍之莫耳量為佳，當為三異氰酸酯時，以 2/3 倍莫耳量為佳。若使用該阻擋劑，則可發揮一

面抑制與多元醇反應後之交聯劑與水反應，而維持自行析出被膜處理用表面處理液之安定性，一面對烘烤前之自行析出被膜提供熱而使塗膜硬化之效果。

本發明中可使用之多元醇可舉例如：如聚丙二醇、聚乙二醇、聚丁二醇、聚乙二醇與聚丙二醇之共聚物等聚醚多元醇；如聚己二酸乙二醇、聚己二酸二乙二醇、聚己二酸丙二酯、聚己二酸丁二酯、聚 ϵ -己內酯等聚酯多元醇；聚碳酸酯多元醇、丙烯酸系多元醇、環氧多元醇、三羥甲基丙烷、雙酚 A、雙酚 F、雙酚 AD 等。

其中尤以在分子構造中具有至少一分子之雙酚 A 構造之環氧多元醇或雙酚 A 為佳。在此，所謂「具有至少一分子之雙酚 A 構造」係意指插入至如前述環氧多元醇等聚合物之直鏈中、部分具有雙酚 A 之重複單元的聚合物、雙酚 A 之均聚物、或雙酚 A 本身。雙酚 A 由於在基本骨架中具有苯環，且兩個苯環係經具有兩個甲基之亞甲基鏈所連接，故為兼具樹脂本身之強韌性(堅固性)與高的耐藥品性之構造($\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$)。因此，經由在本發明之多官能阻擋異氰酸酯中使用具有雙酚 A 構造之多元醇，即可大幅地提高本發明所得之耐蝕性。

並且，前述至少 1 種交聯劑係以使用聚醚多元醇做為多元醇之自行乳化型阻擋異氰酸酯為佳。現今，詳細的機制尚為不明，但本發明人等發現，經由利用使用聚醚多元醇做為多元醇之自行乳化型阻擋異氰酸酯，即可顯著地提高本發明中之自行析出被膜之析出速度。在此，所謂「自

行乳化型阻擋異氰酸酯」係表示經由在阻擋異氰酸酯一分子中加成陰離子性、陽離子性、或非離子性之親水基，即可使聚合物分子本身具有與水之親和性而在水中乳化分散者。

在此，聚醚多元醇可使用聚丙二醇、聚乙二醇、聚丁二醇、及聚乙二醇與聚丙二醇之共聚物。特別是，從水溶性與本發明中之自行析出被膜之析出速度之平衡之觀點來看，以聚乙二醇為特佳。

前述單寧之至少 1 種之濃度，以水溶液中之固形份濃度計，係以 1 至 5 質量%為佳、以 1 至 3 質量%較佳。其濃度小於 1 質量%時，無法得到充分的自行析出性，而無法得到足以得到做為本發明之效果之一之耐蝕性的自行析出被膜厚度。此外，當大於 5 質量%時，不僅會因處理液被塗佈物帶出而造成自行析出浴成分之消耗量增加，且由於所帶出之處理液在水洗步驟中被去除並送至排水處理步驟，故也會導致多餘的廢棄物增加。因此，較佳的單寧之上限濃度為 3 質量%。

表面處理液中之單寧與交聯劑之固形份質量濃度比以 1:1 至 1:10 為佳、以 1:1 至 1:6 較佳、以 1:1 至 1:3 更佳。當相對於單寧之交聯劑之比例未達 1 倍時，交聯密度低而無法得到充分的耐蝕性。此外，當大於 10 倍時，交聯密度過高而使塗膜變脆，因此不適於實用。

並且，在本發明中，可添加用以提高表面處理液中之成分(特別是交聯劑)之水溶性、及提高烘烤硬化後之被膜

之外觀的溶劑成分。適合本發明之溶劑可舉例如：乙二醇單乙醚、乙二醇單丁醚、乙二醇單己醚、二乙二醇單己醚、及 2, 2, 4-三甲基戊二醇-1, 3-單異丁酸酯等。

本發明係有關自行析出被膜處理用表面處理液者。在此，本發明中之自行析出反應係因 pH 為 2 至 6 所造成之鐵系金屬材料之溶解反應、及三價鐵離子所造成之金屬鐵之氧化反應而在浴中溶出二價鐵離子，並使該二價鐵離子與單寧之多元酚形成錯合物，因此使單寧不溶而析出成為自行析出被膜者。並且，藉由利用使用聚醚多元醇做為多元醇之自行乳化型阻擋異氰酸酯當做交聯劑，而促進自行析出反應。

並且，自行析出反應中未使用之剩餘之二價鐵離子會因本發明之自行析出處理浴中之氧化劑而迅速地氧化成三價鐵離子。氧化而成之三價鐵離子若維持原狀，則可能會成為損害自行析出處理浴之安定性之原因，但因使其與本發明之處理浴中所含之溶解之氟元素配位，而維持處理浴之安定性。

在此，鐵離子之供給源可使用可溶性之鐵鹽，例如硝酸鐵、硫酸鐵、氯化鐵等，且無論使用二價鐵鹽、三價鐵鹽之任一者，皆可經由以自行析出被膜處理用表面處理液中之氧化劑進行氧化而在處理液中形成三價鐵離子。此外，也可以氫氟酸溶解鐵粉、氧化鐵、氫氧化鐵等後使用。

用以引起前述自行析出反應之三價鐵離子之濃度為 0.1 至 3g/L，且以 0.5 至 2.5g/L 為佳、以 1 至 2g/L

較佳。再者，三價鐵離子之濃度可依所屬技術領域中一般使用之方法測定，例如：可使用預先使樹脂份經由與酸加熱而分解、分離之自行析出被膜處理用表面處理液，並依據原子吸光法、ICP 發光分析、藉由 EDTA 之鉗合分析法進行測定。此外，溶解型氟元素之較佳的濃度係三價鐵離子之至少 3 倍莫耳濃度。上限無特別限定，例如為三價鐵離子之 10 倍莫耳濃度以下。再者，溶解型氟元素之濃度可依所屬技術領域中一般使用之方法測定，例如：以過濾器去除本發明之自行析出被膜處理用表面處理液中之固形物粒子後，再進行蒸餾操作，並藉由離子層析儀或毛細管電泳裝置測定蒸餾液中之氟元素濃度。若三價鐵離子濃度未達 0.1g/L ，則難以引起適合自行析出之量之鐵的氧化溶解反應。此外，當大於 3g/L 時，由於混入析出之自行析出塗膜中之鐵份濃度上升，使與鐵離子一起混入塗膜中之水分量增加，故自行析出塗膜在後續之水洗步驟中係容易剝離。

溶解之氟元素之供給源可使用氫氟酸、氟化銨、酸式氟化銨、氟化鈉、二氟化氫鈉、氟化鉀、二氟化氫鉀等。在此，當使用氫氟酸以外之氟化物時，亦可使用硝酸、硫酸等酸調整自行析出被膜處理用表面處理液之 pH。

本發明之自行析出被膜處理用表面處理液之較佳的 pH 為 2 至 6，且以 2.5 至 5 更佳、以 2.5 至 4 特佳。再者，pH 之測定方法係依 JIS Z 8802 之方法。本發明之自行析出被膜處理方法係如前述，係以自行析出被膜處理用表面處理液中之氫氟酸所造成之鐵系金屬材料之溶解反應、及

三價鐵離子所造成之金屬鐵之氧化反應做為起點者。因此，若 pH 大於 6，則金屬材料之溶解反應不容易產生，且三價鐵離子之還原反應也不容易產生。此外，若 pH 小於 2，則相對於自行析出被膜之析出反應，金屬材料之溶解反應過大，而有會損害自行析出被膜處理用表面處理液之安定性之虞。

前述氧化劑係以從過氯酸、次氯酸、溶氧、臭氧、過錳酸、過氧化氫中選出之至少一種為佳。過氧化氫係因容易取得且本身之還原反應所產生之副生成物為水，故無須考慮對自行析出處理浴造成之影響，而為適合本發明之氧化劑。

本發明之自行析出處理液中之氧化劑之濃度，可藉由使用白金電極做為工作電極之市售之 ORP 電極所測得之氧化還原電位進行管理。在此，從本發明之自行析出反應機制之觀點來看，以使剩餘之氧化劑在所有二價鐵離子皆氧化成三價鐵離子之狀態下存在於處理浴中之狀態為佳。換言之，氧化劑之量較佳係足以使存在於浴中之所有鐵離子皆氧化成三價鐵離子並維持該氧化狀態的量。經由將氧化還原電位保持在依所選擇之氧化劑而得到之值之最小值以上，即可維持前述狀態，在此，當以過氧化氫做為例子時，較佳的氧化還原電位為至少 300mV 以上，且以 350mV 以上更佳、以 400mV 以上特佳。上限無特別限定，為 500mV 以下。

並且，在本發明之自行析出被膜處理用表面處理液

中，以在單寧與交聯劑之合計固形份濃度之 0.1 至 10 質量 % 之範圍中含有從由氟化銻、氟化釷、氟化鋁、氟化鋇所成群組中選出之至少 1 種為佳。

前述氟化物由於在氫氟酸水溶液中之溶解度小，故在本發明之表面處理液中，所供給之前述氟化物幾乎皆以固體粒子之形式存在，並在藉由自行析出反應使有機被膜析出時混入被膜中。藉由混入之氟化物粒子，而提高自行析出被膜之耐蝕性。現今，前述氟化物之粒子之作用效果尚不明確，但其原因應為因氟化物粒子存在於被膜中，而具有使進入被膜中之腐蝕促進成分到達金屬界面之速度延遲之效果、與使烘烤時之單寧與交聯劑之交聯反應被促進之效果。

從由氟化銻、氟化釷、氟化鋁、氟化鋇所成群組中選出之至少 1 種，可使用市售之鹽，也可使用經由使硝酸銻等可溶性金屬鹽與氫氟酸反應而析出之沉澱物之粒子。在此，本發明之自行析出被膜層之膜厚以 10 至 50 μm 為佳。因此，從由氟化銻、氟化釷、氟化鋁、氟化鋇所成群組中選出之至少 1 種之平均粒徑係以 50 μm 以下為佳、以 10 μm 以下較佳。此外，從因氟化物之微粒子而使腐蝕促進成分之移動速度延遲之作用來看，氟化物之微粒子之平均粒徑之下限以 0.1 μm 為佳。

前述氟化物微粒子之平均粒徑可使用市售之雷射散射粒度分布測定裝置、或光散射式粒度分布測定裝置進行測定。

此外，在本發明之自行析出被膜處理用表面處理液中，可添加六氟鋁酸及六氟鈦酸做為可溶性成分。前述可溶性成分係因自行析出被膜析出時之界面 pH 上升，而使鋁或鈦以氧化物及／或氫氧化物之形式析出，而具有更加提高本發明之自行析出被膜之耐蝕性之效果者。

並且，本發明之金屬材料之自行析出被膜處理方法係經由下述過程而進行：將鐵系金屬材料預先藉由脫脂、水洗處理而將表面洗淨後，使其與前述自行析出被膜處理方法中所記載之水溶液接觸後，再在水洗步驟中將附著於該金屬材料表面之剩餘的水溶液去除，接著進行烘烤處理，藉此使被膜熱硬化。烘烤步驟中之較佳的烘烤溫度為 170 至 220℃，且以 180 至 220℃ 較佳。

在此，脫脂處理可使用至今一般使用之溶劑脫脂、鹼性脫脂等，其實施方法有澆注、噴霧、浸漬、及電解等，也無任何限制。此外，關於在脫脂處理後及自行析出被膜處理後所進行之水洗處理，也無任何限制，可從澆注、噴霧、浸漬等中選出。水洗時所使用之水之水質也無特別限制，但若考慮到會將微量成分帶入自行析出被膜處理浴中、及殘留在塗膜中，則以選擇離子交換水為佳。

本發明之自行析出被膜處理係藉由將被塗佈物浸漬於處理浴中之浸漬法進行。關於進行浸漬法之處理浴，僅需為具備將處理浴中之成分濃度維持一定之程度的攪拌者即可。

本發明之自行析出被膜處理中之將被處理金屬材料浸

漬於自行析出被膜處理槽中之浸漬時間係無特別限定，但可在工業上具可利用性的短時間中使具有充分的膜厚之被膜析出，也為本發明之效果之一。在此，用以得到本發明之自行析出被膜的浸漬時間，係以 10 秒至 10 分鐘為佳、以 30 秒至 5 分鐘較佳、以 1 分鐘至 3 分鐘更佳。

依被塗佈材料之表面狀態，也可採用酸洗步驟。此時之處理步驟係成為脫脂→多段水洗(通常 2 至 3 段)→酸洗→多段水洗(通常 1 至 2 段)→自行析出被膜化成→多段水洗(通常 2 至 3 段)→烘烤。

並且，也可在自行析出被膜處理步驟之後，經由組合後處理步驟，而更加提高耐蝕性。使用後處理步驟時之處理步驟係成為脫脂→多段水洗(通常 2 至 3 段)→自行析出被膜化成→多段水洗(通常 2 至 3 段)→後處理→烘烤。在此，本發明中可使用之後處理成分可使用：銻、鋁、鈷、鈣、鋇、及釷等之可溶性鹽類；或二乙醇胺、三乙醇胺、乙二胺、丁二胺、己二胺、二伸乙三胺、聚伸乙基亞胺、聚烯丙基胺、聚乙烯基胺等胺類。

本發明為一種自行析出被覆金屬材料，係在金屬材料表面具有依前述方法所析出之自行析出被膜層，且烘烤硬化後之自行析出被膜層之膜厚係 10 至 50 μm 。若在該範圍內，則具有充分的耐蝕性，且不容易發生如破裂或收縮之外觀不良。

(實施例)

以下列舉實施例與比較例，具體說明本發明之自行析

出被膜處理用表面處理液、自行析出被膜處理方法、及經自行析出被膜處理之金屬材料之效果。再者，實施例中所使用之被處理金屬材料、脫脂劑、及塗料係從市售之材料中任意選出者，本發明之自行析出被膜處理方法、及經自行析出被膜處理之金屬材料之實際用途中之材料之組合並無任何限定。

(供試板)

以下表示實施例與比較例中所使用之供試板之略稱與細目。

- CRS(冷軋鋼板：JIS-G-3141)

(自行析出被膜處理液組成與處理步驟)

- 製造例 1：交聯劑之合成

在乾燥氮氣環境中，在 174g 之甲苯二異氰酸酯 (CORONATE T80：日本 POLYURETHANE 工業(股)製)中，以使反應溫度不超過 40℃ 之方式一面從外部冷卻一面加入 87g 之 2-丁酮肟。在 40℃ 保持 1 小時後，將反應容器加熱至 70℃。在其中加入雙酚 A(試劑)113g、及月桂酸二丁錫 (STANN BL：三共有機合成(股)製)0.02g，並在 120℃ 保持 2 小時後，使用乙二醇單丁醚(試劑)以使固形份濃度成為 30 質量%之方式稀釋。

- 製造例 2：交聯劑之合成

在乾燥氮氣環境中，在 174g 之甲苯二異氰酸酯 (CORONATE T80：日本 POLYURETHANE 工業(股)製)中，以使反應溫度不超過 40℃ 之方式一面從外部冷卻一面加入 87g

之 2-丁酮肟。在 40℃ 保持 1 小時後，將反應容器加熱至 70℃。在其中加入 1,1,1-參(羥基甲基)丙烷(試劑)45g、及月桂酸二丁錫(STANN BL：三共有機合成(股)製)0.02g，並在 120℃ 保持 2 小時後，使用乙二醇單丁醚(試劑)以使固形份濃度成為 30 質量%之方式稀釋。

- 實施例 1 至 5 及比較例 1

將市售之鹼性脫脂劑之 FINECLEANER L4460(日本 Parkerizing(股)製)以水稀釋成 2 質量%並加熱至 40℃ 後，將該溶液使用噴霧裝置噴霧在供試板並進行脫脂處理。使用噴霧裝置以離子交換水將脫脂處理後之供試板表面洗淨。將前述表面經脫脂洗淨之供試板浸漬於使用市售之五倍子單寧(商品名單寧酸 AL：富士化學工業(股)製)、做為交聯劑 A 之製造例 1 之交聯劑、做為交聯劑 B 之市售之聚乙二醇自行乳化型之阻擋異氰酸酯(商品名 Takenate WB-920：三井化學 POLYURETHANE(股)製)、鐵粉(試劑)、氫氟酸(試劑)、及過氧化氫水溶液(試劑)並經調整之表 1 所示之自行析出被膜處理浴中後，使用噴霧裝置以離子交換水洗淨，接著在 180℃ 進行烘烤 20 分鐘。浸漬於自行析出浴中之時間係以使膜厚成為 15 μm 之方式設定。依照後述之方法評估各實施例及比較例中所得之自行析出被覆金屬材料。

- 實施例 6 至 9 及比較例 2、3

將市售之鹼性脫脂劑之 FINECLEANER L4460(日本 Parkerizing(股)製)以水稀釋成 2 質量%並加熱至 40℃

後，將該溶液使用噴霧裝置噴霧在供試板並進行脫脂處理。使用噴霧裝置以離子交換水將脫脂處理後之供試板表面洗淨。將前述表面經脫脂洗淨之供試板浸漬於使用市售之五倍子單寧(商品名單寧酸 AL：富士化學工業(股)製)、做為交聯劑 A 之製造例 2 之交聯劑、做為交聯劑 B 之市售之聚乙二醇自行乳化型之阻擋異氰酸酯(商品名 Takenate WB-920：三井化學 POLYURETHANE(股)製)、鐵粉(試劑)、氫氟酸(試劑)、及過氧化氫水溶液(試劑)並經調整之表 2 所示之自行析出被膜處理浴中後，使用噴霧裝置以離子交換水洗淨，接著在 180℃ 進行烘烤 20 分鐘。再進行市售之胺基醇酸(aminoalkyd)系中間塗佈(商品名 Amilac TP-37 灰：關西 PAINT(股)製，膜厚 35 μm ，噴霧塗佈，在 140℃ 烘烤 20 分鐘)、及市售之胺基醇酸系表層塗佈(商品名 Amilac TM-13 白：關西 PAINT(股)製，膜厚 35 μm ，噴霧塗佈，在 140℃ 烘烤 20 分鐘)。依照後述之方法評估各實施例及比較例中所得之自行析出被覆金屬材料。

• 實施例 10 至 12

將市售之鹼性脫脂劑之 FINECLEANER L4460(日本 Parkerizing(股)製)以水稀釋成 2 質量%並加熱至 40℃ 後，將該溶液使用噴霧裝置噴霧在供試板並進行脫脂處理。使用噴霧裝置以離子交換水將脫脂處理後之供試板表面洗淨。將前述表面經脫脂洗淨之供試板浸漬於使用市售之五倍子單寧(商品名單寧酸 AL：富士化學工業(股)製)、做為交聯劑 A 之市售之水溶性阻擋異氰酸酯(商品名

ELASTRON H38：第一工業製藥(股)製)、做為交聯劑 B 之市售之聚乙二醇自行乳化型之阻擋異氰酸酯(商品名 Takenate WB-920：三井化學 POLYURETHANE(股)製)、鐵粉(試劑)、氫氟酸(試劑)、及過氧化氫水溶液(試劑)並經調整之表 3 所示之自行析出被膜處理浴中 2 分鐘後，使用噴霧裝置以離子交換水洗淨，接著在 180℃ 進行烘烤 20 分鐘。再進行市售之胺基醇酸系中間塗佈(商品名 Amilac TP-37 灰：關西 PAINT(股)製，膜厚 35 μm ，噴霧塗佈，在 140℃ 烘烤 20 分鐘)、及市售之胺基醇酸系表層塗佈(商品名 Amilac TM-13 白：關西 PAINT(股)製，膜厚 35 μm ，噴霧塗佈，在 140℃ 烘烤 20 分鐘)。依照後述之方法評估各實施例中所得之自行析出被覆金屬材料。

• 比較例 4

將市售之鹼性脫脂劑之 FINECLEANER L4460(日本 Parkerizing(股)製)以水稀釋成 2 質量%並加熱至 40℃ 後，將該溶液使用噴霧裝置噴霧在供試板並進行脫脂處理。使用噴霧裝置以離子交換水將脫脂處理後之供試板表面洗淨。將前述表面經脫脂洗淨之供試板浸漬於使用市售之五倍子單寧(商品名單寧酸 AL：富士化學工業(股)製)、做為交聯劑 A 之市售之水溶性阻擋異氰酸酯(商品名 ELASTRON H38：第一工業製藥(股)製)、做為交聯劑 B 之市售之聚乙二醇自行乳化型之阻擋異氰酸酯(商品名 Takenate WB-920：三井化學 POLYURETHANE(股)製)、三氯化鐵(試劑)、鐵粉(試劑)、氫氟酸(試劑)、及過氧化氫

水溶液(試劑)並經調整之表 3 所示之自行析出被膜處理浴中 2 分鐘後，使用噴霧裝置以離子交換水洗淨，接著在 180℃ 進行烘烤 20 分鐘。再者，三氯化鐵與鐵粉之調配比例係令三氯化鐵以鐵份計為 1g/L，剩餘之鐵份為鐵粉。再進行市售之胺基醇酸系中間塗佈(商品名 Amilac TP-37 灰：關西 PAINT(股)製，膜厚 35 μm ，噴霧塗佈，在 140℃ 烘烤 20 分鐘)、及市售之胺基醇酸系表層塗佈(商品名 Amilac TM-13 白：關西 PAINT(股)製，膜厚 35 μm ，噴霧塗佈，在 140℃ 烘烤 20 分鐘)。依照後述之方法評估所得之自行析出被覆金屬材料。

• 實施例 13 至 15

將市售之鹼性脫脂劑之 FINECLEANER L4460(日本 Parkerizing(股)製)以水稀釋成 2 質量%並加熱至 40℃ 後，將該溶液使用噴霧裝置噴霧在供試板並進行脫脂處理。使用噴霧裝置以離子交換水將脫脂處理後之供試板表面洗淨。將前述表面經脫脂洗淨之供試板浸漬於使用市售之五倍子單寧(商品名單寧酸 AL：富士化學工業(股)製)、做為交聯劑 A 之市售之水溶性阻擋異氰酸酯(商品名 ELASTRON H38：第一工業製藥(股)製)、做為交聯劑 B 之市售之聚乙二醇自行乳化型之阻擋異氰酸酯(商品名 Takenate WB-920：三井化學 POLYURETHANE(股)製)、鐵粉(試劑)、氫氟酸(試劑)、及過氧化氫水溶液(試劑)並經調整之表 4 所示之自行析出被膜處理浴中 2 分鐘後，使用噴霧裝置以離子交換水洗淨，接著在 180℃ 進行烘烤 20 分

鐘。再者，表 4 中之氟化物粒子之濃度係表示相對於自行析出被膜處理用表面處理液中之固形份之質量%。此外，鈾及氟化鋁試劑係事先以使用氧化鋯珠之混砂機粉碎並以雷射繞射／散射式粒度分布測定裝置(LA-920：(股)堀場製作所製)測定平均粒徑後，結果分別為 $5.8\mu\text{m}$ 及 $8.2\mu\text{m}$ 。再進行市售之胺基醇酸系中間塗佈(商品名 Amilac TP-37 灰：關西 PAINT(股)製，膜厚 $35\mu\text{m}$ ，噴霧塗佈，在 140°C 烘烤 20 分鐘)、及市售之胺基醇酸系表層塗佈(商品名 Amilac TM-13 白：關西 PAINT(股)製，膜厚 $35\mu\text{m}$ ，噴霧塗佈，在 140°C 烘烤 20 分鐘)。依照後述之方法評估各實施例中所得之自行析出被覆金屬材料。

• 比較例 5

將市售之鹼性脫脂劑之 FINECLEANER L4460(日本 Parkerizing(股)製)以水稀釋成 2 質量%並加熱至 40°C 後，將該溶液使用噴霧裝置噴霧在供試板並進行脫脂處理。使用噴霧裝置以離子交換水將脫脂處理後之供試板表面洗淨。將前述表面經脫脂洗淨之供試板浸漬於使用以固形份計為 6 質量%之市售之五倍子單寧(商品名單寧酸 AL：富士化學工業(股)製)、鐵粉(試劑) 1.5g/L 、以氟計為 1.6g/L 之氫氟酸(試劑)、及過氧化氫水溶液(試劑)並將 ORP 調整成 400mV 之自行析出被膜處理浴中 5 分鐘後，使用噴霧裝置以離子交換水洗淨，接著在 180°C 進行烘烤 20 分鐘。依照後述之方法評估所得之自行析出被覆金屬材料。

• 比較例 6

將市售之鹼性脫脂劑之 FINECLEANER L4460(日本 Parkerizing(股)製)以水稀釋成 2 質量%並加熱至 40℃ 後，將該溶液使用噴霧裝置噴霧在供試板並進行脫脂處理。使用噴霧裝置以離子交換水將脫脂處理後之供試板表面洗淨。將前述表面經脫脂洗淨之供試板浸漬於將市售之自行析出被膜處理藥劑之 NSD-1000(偏二氯乙烯型：日本 Parkerizing(股)製)調整成型錄值之中心的處理浴中 2 分鐘後，使用噴霧裝置以離子交換水洗淨，接著在 100℃ 進行烘烤 20 分鐘。再進行市售之胺基醇酸系中間塗佈(商品名 Amilac TP-37 灰：關西 PAINT(股)製，膜厚 35 μm ，噴霧塗佈，在 140℃ 烘烤 20 分鐘)、及市售之胺基醇酸系表層塗佈(商品名 Amilac TM-13 白：關西 PAINT(股)製，膜厚 35 μm ，噴霧塗佈，在 140℃ 烘烤 20 分鐘)。依照後述之方法評估進行至表層塗佈為止之供試板之密著性。

(自行析出被覆金屬材料之外觀及膜厚評估)

以肉眼判定使用實施例及比較例之自行析出被膜處理用表面處理液進行處理之供試板之外觀。此外，使用電磁式膜厚計(FISCHERSCOPE MMS:FISCHER 製)測定被膜厚度。

(自行析出被覆金屬材料之性能評估)

進行實施例及比較例之性能評估。評估項目與略稱如下述所示。再者，將烘烤結束後之自行析出被膜稱為「自行析出塗膜」、將在表層塗佈後進行至烘烤之塗膜稱為「3coats 塗膜」。

(1)SST：鹽水噴霧測試(自行析出塗膜)

(2)SDT：鹽溫水測試(自行析出塗膜)

(3)1stADH：1次密著性(3coats 塗膜)

(4)2stADH：耐水2次密著性(3coats 塗膜)

• SST

對經使用銳利的刀具橫切出切口之自行析出塗膜板，將5質量%鹽水噴霧1000小時(按照JIS-Z-2371)。噴霧結束後，測定從橫切口部至兩側之最大膨脹寬度。

• SDT

將經使用銳利的刀具橫切出切口之自行析出塗膜板浸漬於升溫至50℃之5質量%之NaCl水溶液中240小時。浸漬結束後，將經水龍頭進行水洗→常溫乾燥之橫切口部以黏著膠帶進行剝離，並測定塗膜之兩側最大剝離寬度。

• 1stADH

對3coats塗膜以銳利的刀具切出100個間隔2mm之棋盤格。以黏著膠帶將棋盤格部剝離後，計算棋盤格之殘留個數。

• 2stADH

將3coats塗佈板浸漬於40℃之去離子水中240小時。浸漬後以銳利的刀具切出100個間隔2mm之棋盤格。以黏著膠帶將棋盤格部剝離後，計算棋盤格之殘留個數。

在表5中表示實施例1至5及比較例1所得之自行析出被膜之評估結果。實施例1至5係在所有的標準皆得到均勻的外觀，且耐蝕性也優良。相對地，比較例1由於在烘烤後之自行析出被膜全面皆發生破裂，故未進行耐蝕性

評估。

在表 6 中表示實施例 6 至 9 及比較例 2、3 所得之自行析出被膜之評估結果。實施例 6 至 9 雖由於在交聯劑中未導入雙酚 A 構造，故與實施例 1 至 5 相比為稍微較不良，但仍顯示在實用上為充分的耐蝕性。此外，中間塗佈、表層塗佈後之密著性也良好。相對地，比較例 2 之自行析出被覆金屬材料係雖可得到密著性，但由於膜厚較薄，故耐蝕性不良。在比較例 3 中，由於在烘烤後之自行析出被膜之邊緣部發生破裂，故未進行耐蝕性評估。

在表 7 中表示實施例 10 至 12 及比較例 4 所得之自行析出被膜之評估結果。實施例 10 至 12 係在所有的標準皆得到均勻的外觀，且耐蝕性也優良。此外，中間塗佈、表層塗佈後之密著性也良好。相對地，在比較例 4 中，在自行析出被膜處理步驟之下個步驟之水洗步驟中，烘烤前之塗膜係剝離。

在表 8 中表示實施例 13 至 15 所得之自行析出被膜之評估結果。從本實施例得知，經由添加氟化物粒子所得之耐蝕性提高效果很明顯。特別是，在 SDT 測試中耐蝕性顯著地提高。

在表 9 中表示比較例 5 所得之自行析出被膜之評估結果。在比較例 5 中係雖得到自行析出被膜，但由於未使用交聯劑，故膜厚顯著地薄，外觀也不均勻且耐蝕性不良。

在表 10 中表示比較例 6 所得之自行析出被膜之評估結果。比較例 6 由於為市售之自行析出被膜處理劑，故顯示

較良好的耐蝕性。然而，在中間塗佈、表層塗佈後之密著性評估中，棋盤格部之塗膜係全部剝離。

由上述，本發明之效果係顯而易見。

表 1

	單寧	交聯劑A	交聯劑B	Fe ³⁺	F/Fe ³⁺	pH	ORP
	固形份質量%	固形份質量%	固形份質量%	g/L	莫耳比		mV
實施例 1	1	5	0	1.5	3.1	3.2	400
實施例 2	2	4	0	1.5	3.1	3.2	400
實施例 3	5	5	0	1.5	3.1	3.2	400
實施例 4	2	2	2	1.5	3.1	3.2	350
實施例 5	2	2	2	1.5	3.1	3.2	300
比較例 1	1	12	0	1.5	3.1	3.2	400

表 2

	單寧	交聯劑A	交聯劑B	Fe ³⁺	F/Fe ³⁺	pH	ORP	處理時間
	固形份質量%	固形份質量%	固形份質量%	g/L	莫耳比		mV	分鐘
實施例 6	2	2	2	1.5	3.1	3.2	400	1
實施例 7	2	2	2	1.5	3.1	3.2	400	3
實施例 8	2	2	2	1.5	3.1	3.2	400	5
實施例 9	2	2	2	1.5	3.1	3.2	400	10
比較例 2	2	4	0	1.5	3.1	3.2	400	30秒
比較例 3	2	2	2	1.5	3.1	3.2	400	15

表 3

	單寧	交聯劑A	交聯劑A	Fe ³⁺	F/Fe ³⁺	pH	ORP
	固形份質量%	固形份質量%	固形份質量%	g/L	莫耳比		mV
實施例 10	2	2	2	0.5	3.1	4.5	400
實施例 11	2	2	2	1.5	3.1	3.3	400
實施例 12	2	2	2	2.5	4.0	2.3	400
比較例 4	2	2	2	3.5	2.2	2.0	400

表 4

	單寧	交聯劑A	交聯劑B	Fe ³⁺	F/Fe ³⁺	pH	ORP	氟化物粒子	
	固形份 質量%	固形份 質量%	固形份 質量%	g/L	莫耳比		mV	種類	質量%
實施例 13	2	2	2	1.5	3.1	3.3	400	CeF ₃	0.1
實施例 14	2	2	2	1.5	3.1	3.3	400	CeF ₃	5.0
實施例 15	2	2	2	1.5	3.1	3.3	400	AlF ₃	2.0

表 5

	外觀	膜厚達到15 μ m之 處理時間(分鐘)	SST 膨脹寬度(mm)	SDT 剝離寬度(mm)
實施例 1	均勻黑色	10	4.5	1.8
實施例 2	均勻黑色	8	3.8	1.6
實施例 3	均勻黑色	6	5.9	4.1
實施例 4	均勻黑色	2	3.9	1.7
實施例 5	均勻黑色	2	4.0	1.8
比較例 1	在全面發生破裂	15		

表 6

	外觀	膜厚 (μm)	SST 膨脹寬度(mm)	SDT 剝離寬度(mm)	1 st ADH	2 nd ADH
實施例 6	均勻黑色	12	5.9	5.6	100	100
實施例 7	均勻黑色	18	5.0	5.5	100	100
實施例 8	均勻黑色	25	4.5	4.1	100	100
實施例 9	均勻黑色	29	3.9	2.5	100	100
比較例 2	均勻黑色	7	20<	20<	100	100
比較例 3	破裂	55				

表 7

	外觀	膜厚 (μm)	SST 膨脹寬度(mm)	SDT 剝離寬度(mm)	1 st ADH	2 nd ADH
實施例 10	均勻黑色	11	3.1	1.7	100	100
實施例 11	均勻黑色	17	2.8	1.5	100	100
實施例 12	均勻黑色	19	2.2	1.1	100	100
比較例 4	水洗剝離					

表 8

	外觀	膜厚 (μm)	SST 膨脹寬度(mm)	SDT 剝離寬度(mm)	1 st ADH	2 nd ADH
實施例 13	均勻黑色	17	3.2	0.5	100	100
實施例 14	均勻黑色	16	3.0	0	100	100
實施例 15	均勻黑色	16	3.0	0.8	100	100

表 9

	外觀	膜厚 (μm)	SST 膨脹寬度(mm)	SDT 剝離寬度(mm)
比較例 5	基底露出之 程度為大	1>	20<	20<

表 10

	外觀	膜厚 (μm)	SST 膨脹寬度(mm)	SDT 剝離寬度(mm)	1 st ADH	2 nd ADH
比較例 6	均勻黑色	16	5.2	2.2	0	0

【圖式簡單說明】 無

【主要元件符號說明】 無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 98118683

※申請日： 98.6.5 ※IPC 分類： C23C 22/34(2006.01)
C23C 22/38(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

金屬材料之自行析出被膜處理用表面處理液、及自行析出被膜處理方法

SURFACE TREATMENT LIQUID FOR TREATING AUTODEPOSITED COATING FILM OF METALLIC MATERIAL AND METHOD FOR TREATING AUTODEPOSITED COATING FILM

二、中文發明摘要：

本發明之課題為提供一種自行析出被膜處理用表面處理液，係與習知之塗佈步驟相比使步驟長度較為縮短，且幾乎不會產生污泥等對環境有害的副生成物，袋構造部內部之均鍍性優良，並且不使用如鉻化合物之對環境有害的成分，具有耐蝕性，且在所得之塗膜上可再重複進行烘烤塗佈。

本發明之解決手段為一種金屬材料之自行析出被膜處理用表面處理液，係含有至少 1 種單寧、具有可與酚性羥基及／或酚核進行熱硬化反應的交聯基之至少 1 種交聯劑、三價鐵離子、溶解型氟元素、與氧化劑的水溶液，其中，前述單寧與前述交聯劑之固形份質量濃度比係在 1：1 至 1：10 之範圍，前述溶解型氟元素之莫耳濃度係前述三價鐵離子之至少 3 倍，且 pH 係 2 至 6。

三、英文發明摘要：

The problem of the present invention is to provide a surface treatment liquid for treating autodeposited coating film of metallic material, which provides a shortened process length as compared with conventional coating processes, almost produces no byproducts harmful to environment such as sludge and the like, has an excellent throwing power on the inside of a bag structure portion, does not use components harmful to environment such as chromium compounds, provides corrosion resistance, and is capable of repeatedly applying baking coating on the obtained coating film.

The solution of the problem is a surface treatment liquid for treating autodeposited coating film of metallic material, which is an aqueous solution containing at least one of tannin, at least one of cross-linking agent having a cross-linking group which can be subjected to a thermal curing reaction with phenolic hydroxyl group and/or phenol nucleus, a ferric ion, a dissolved fluorine element and an oxidizing agent, wherein the solid content mass concentration ratio of the tannin to the cross-linking agent is in a range of 1:1 to 1:10, the molar concentration of the dissolved fluorine element is at least three times of that of the ferric ion, and the pH is 2 to 6.

四、指定代表圖：本案無圖式

(一)本案指定代表圖為：第()圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無代表化學式

七、申請專利範圍：

1. 一種金屬材料之自行析出被膜處理用表面處理液，係含有至少 1 種單寧、具有可與酚性羥基及／或酚核進行熱硬化反應的交聯基之至少 1 種交聯劑、三價鐵離子、溶解型氟元素、與氧化劑的水溶液，其中，

前述單寧與前述交聯劑之固形份質量濃度比係在 1：1 至 1：10 之範圍，前述溶解型氟元素之莫耳濃度係前述三價鐵離子之至少 3 倍，且 pH 係 2 至 6。

2. 如申請專利範圍第 1 項之金屬材料之自行析出被膜處理用表面處理液，其中，前述至少 1 種交聯劑之可進行熱硬化反應的交聯基係異氰酸酯基。
3. 如申請專利範圍第 2 項之金屬材料之自行析出被膜處理用表面處理液，其中，前述至少 1 種交聯劑係相對於 1 莫耳之多元醇，加成預先將一側之異氰酸酯基以阻擋劑阻擋之至少 2 莫耳之聚異氰酸酯而成的多官能阻擋異氰酸酯。
4. 如申請專利範圍第 3 項之金屬材料之自行析出被膜處理用表面處理液，其中，前述至少 1 種交聯劑中之多元醇係具有至少一分子之雙酚 A 構造。
5. 如申請專利範圍第 3 項或第 4 項之金屬材料之自行析出被膜處理用表面處理液，其中，前述至少 1 種交聯劑係使用聚醚多元醇做為多元醇之自行乳化型阻擋異氰酸酯。
6. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項之金屬材料之

自行析出被膜處理用表面處理液，其中，前述單寧之至少 1 種之濃度係以水溶液中之固形份濃度計為 1 至 5 質量%。

7. 如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項之金屬材料之自行析出被膜處理用表面處理液，其中，氧化劑係從過氯酸、次氯酸、溶氧、臭氧、過錳酸、過氧化氫中選出之至少一種。
8. 如申請專利範圍第 7 項之自行析出被膜處理用表面處理液，其中，由白金電極所測得之氧化還原電位係 300 至 500mV。
9. 如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項之金屬材料之自行析出被膜處理用表面處理液，其中，在單寧與交聯劑之合計固形份濃度之 0.1 至 10 質量%之範圍中含有從由氟化銻、氟化鈮、氟化鋁、氟化鋇所成群組中選出之至少 1 種。
10. 一種金屬材料之自行析出被膜處理方法，其特徵係：使預先藉由脫脂、水洗處理而洗淨表面之金屬材料與申請專利範圍第 1 項至第 9 項中任一項之表面處理液接觸後，再在水洗步驟中將附著於該金屬材料表面之剩餘的前述處理液去除，接著進行烘烤處理，藉此使被膜熱硬化。
11. 如申請專利範圍第 10 項之自行析出被膜處理方法，其中，前述金屬材料係鐵系金屬材料。
12. 一種自行析出被覆金屬材料，係具有藉由申請專利範圍

第 10 項或第 11 項之金屬材料之自行析出被膜處理方法
所析出之自行析出被膜層，且烘烤硬化後之自行析出被
膜層之膜厚係 10 至 50 μm 者。

三、英文發明摘要：

The problem of the present invention is to provide a surface treatment liquid for treating autodeposited coating film of metallic material, which provides a shortened process length as compared with conventional coating processes, almost produces no byproducts harmful to environment such as sludge and the like, has an excellent throwing power on the inside of a bag structure portion, does not use components harmful to environment such as chromium compounds, provides corrosion resistance, and is capable of repeatedly applying baking coating on the obtained coating film.

The solution of the problem is a surface treatment liquid for treating autodeposited coating film of metallic material, which is an aqueous solution containing at least one of tannin, at least one of cross-linking agent having a cross-linking group which can be subjected to a thermal curing reaction with phenolic hydroxyl group and/or phenol nucleus, a ferric ion, a dissolved fluorine element and an oxidizing agent, wherein the solid content mass concentration ratio of the tannin to the cross-linking agent is in a range of 1:1 to 1:10, the molar concentration of the dissolved fluorine element is at least three times of that of the ferric ion, and the pH is 2 to 6.

四、指定代表圖：本案無圖式

(一)本案指定代表圖為：第()圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無代表化學式

群組中選出之至少 1 種，而可發揮可提高自行析出被膜之耐蝕性(特別是耐鹽溫水性)之效果。

根據本發明之自行析出被膜處理方法，因使用本發明之處理液，而可發揮可形成耐蝕性更優良之自行析出被膜之效果。

因前述金屬材料為鐵系金屬材料，而可發揮更容易形成自行析出被膜且可形成耐蝕性優良之該膜之效果。

【實施方式】

本發明人等係藉由使用一種金屬材料之自行析出被膜處理用表面處理液，而使在金屬材料表面使耐蝕性優良之自行析出被膜析出一事成為可能，其中，該自行析出被膜處理用表面處理液係含有至少 1 種單寧、具有可與酚性羥基及／或酚核進行熱硬化反應的交聯基之至少 1 種交聯劑、三價鐵離子、溶解型氟元素、與氧化劑的水溶液，其特徵為：

前述單寧與前述交聯劑之固形份質量濃度比係在 1:1 至 1:10 之範圍，前述溶解型氟元素之莫耳濃度係前述三價鐵離子之至少 3 倍，且 pH 係 2 至 6。

本發明之自行析出被膜處理用表面處理液可使用於鐵系金屬材料和鍍鋅鋼板等金屬材料。然而，最適合之金屬材料係鐵系金屬材料。在此，所謂鐵系金屬材料係表示冷軋鋼板及熱軋鋼板等鋼板、或鑄鐵及燒結材等鐵系金屬。

本發明之金屬材料之用途係汽車車身或汽車零件、鋼製傢俱、及家電製品等，且可依各種用途而以僅本發明之

自行析出被膜之狀態、或與溶劑塗佈等其他表塗塗佈加以組合而使用。

本發明中可使用之單寧可舉例如：栗子(chestnut)、橡木(oak)、桉樹(Eucalyptus)、雲實樹(divi-divi)、櫟木(tara)、漆樹(sumac)、西青果(myrabolam)、短葉蘇方之萊果(algarobilla)、橡碗(valonia)、五倍子、及沒食子等水解型單寧；白堅木(Quebracho)、緬甸兒茶(Burma cutch)、合歡樹(wattle)、雲杉(spruce)、鐵杉(hemlock)、紅樹林(mangrove)、槲樹樹皮、麻榻勒茶(avaram)、阿仙藥(gambier)、茶、及柿子等縮合型單寧；及如日本特開昭61-4775中所揭示之合成單寧。

其中，單寧以水解型單寧為佳，以五倍子及沒食子更佳。特別是五倍子，不僅容易以工業用原料之形式取得，且從本發明之自行析出被膜之析出性及性能之觀點來看，五倍子皆為最適合之單寧。

單寧與金屬離子之錯合物形成反應為習知，且利用錯合物形成反應之表面處理技術也已被揭示。例如前述專利文獻8、9及11係利用鋅離子與單寧之錯合物形成反應之塗佈方式之表面處理技術，但所得之膜厚皆未達 $1\mu\text{m}$ 。相對地，在本發明中，被膜析出反應雖基本上是利用單寧與金屬離子(特別是鐵離子)之錯合物形成反應，但經由與其他成分組合，而成功地得到以往未有之數 $10\mu\text{m}$ 之被膜厚度。

與單寧組合之第一成分係具有可與酚性羥基及／或酚

此外，在本發明之自行析出被膜處理用表面處理液中，可添加六氟鋁酸及六氟鈦酸做為可溶性成分。前述可溶性成分係因自行析出被膜析出時之界面 pH 上升，而使鋁或鈦以氧化物及／或氫氧化物之形式析出，而具有更加提高本發明之自行析出被膜之耐蝕性之效果者。

並且，本發明之金屬材料之自行析出被膜處理方法係經由下述過程而進行：將鐵系金屬材料預先藉由脫脂、水洗處理而將表面洗淨後，使其與前述自行析出被膜處理用表面處理液中所記載之水溶液接觸後，再在水洗步驟中將附著於該金屬材料表面之剩餘的水溶液去除，接著進行烘烤處理，藉此使被膜熱硬化。烘烤步驟中之較佳的烘烤溫度為 170 至 220℃，且以 180 至 220℃ 較佳。

在此，脫脂處理可使用至今一般使用之溶劑脫脂、鹼性脫脂等，其實施方法有澆注、噴霧、浸漬、及電解等，也無任何限制。此外，關於在脫脂處理後及自行析出被膜處理後所進行之水洗處理，也無任何限制，可從澆注、噴霧、浸漬等中選出。水洗時所使用之水之水質也無特別限制，但若考慮到會將微量成分帶入自行析出被膜處理浴中、及殘留在塗膜中，則以選擇離子交換水為佳。

本發明之自行析出被膜處理係藉由將被塗佈物浸漬於處理浴中之浸漬法進行。關於進行浸漬法之處理浴，僅需為具備將處理浴中之成分濃度維持一定之程度的攪拌者即可。

本發明之自行析出被膜處理中之將被處理金屬材料浸

漬於自行析出被膜處理槽中之浸漬時間係無特別限定，但可在工業上具可利用性的短時間中使具有充分的膜厚之被膜析出，也為本發明之效果之一。在此，用以得到本發明之自行析出被膜的浸漬時間，係以 10 秒至 10 分鐘為佳、以 30 秒至 5 分鐘較佳、以 1 分鐘至 3 分鐘更佳。

依被塗佈材料之表面狀態，也可採用酸洗步驟。此時之處理步驟係成為脫脂→多段水洗(通常 2 至 3 段)→酸洗→多段水洗(通常 1 至 2 段)→自行析出被膜化成→多段水洗(通常 2 至 3 段)→烘烤。

並且，也可在自行析出被膜處理步驟之後，經由組合後處理步驟，而更加提高耐蝕性。使用後處理步驟時之處理步驟係成為脫脂→多段水洗(通常 2 至 3 段)→自行析出被膜化成→多段水洗(通常 2 至 3 段)→後處理→烘烤。在此，本發明中可使用之後處理成分可使用：鈰、鋁、鈷、鈣、鋇、及釷等之可溶性鹽類；或二乙醇胺、三乙醇胺、乙二胺、丁二胺、己二胺、二仲乙三胺、聚仲乙基亞胺、聚烯丙基胺、聚乙烯基胺等胺類。

本發明為一種自行析出被覆金屬材料，係在金屬材料表面具有依前述方法所析出之自行析出被膜層，且烘烤硬化後之自行析出被膜層之膜厚係 10 至 50 μm 。若在該範圍內，則具有充分的耐蝕性，且不容易發生如破裂或收縮之外觀不良。

(實施例)

以下列舉實施例與比較例，具體說明本發明之自行析

表 10

	外觀	膜厚 (μm)	SST 膨脹寬度(mm)	SDT 剝離寬度(mm)	1 st ADH	2 nd ADH
比較例 6	均勻黑色	16	5.2	2.2	0	0

【圖式簡單說明】 無

【主要元件符號說明】 無

年 月 日
補充

七、申請專利範圍：

1. 一種金屬材料之自行析出被膜處理用表面處理液，係含有至少 1 種單寧、具有可與酚性羥基及／或酚核進行熱硬化反應的交聯基之至少 1 種交聯劑、三價鐵離子、溶解型氟元素、與氧化劑的水溶液，其中，

前述單寧與前述交聯劑之固形份質量濃度比係在 1：1 至 1：10 之範圍，前述溶解型氟元素之莫耳濃度係前述三價鐵離子之至少 3 倍，且 pH 係 2 至 6。

2. 如申請專利範圍第 1 項之金屬材料之自行析出被膜處理用表面處理液，其中，前述至少 1 種交聯劑之可進行熱硬化反應的交聯基係異氰酸酯基。
3. 如申請專利範圍第 2 項之金屬材料之自行析出被膜處理用表面處理液，其中，前述至少 1 種交聯劑係相對於 1 莫耳之多元醇，加成預先將一側之異氰酸酯基以阻擋劑阻擋之至少 2 莫耳之聚異氰酸酯而成的多官能阻擋異氰酸酯。
4. 如申請專利範圍第 3 項之金屬材料之自行析出被膜處理用表面處理液，其中，前述至少 1 種交聯劑中之多元醇係具有至少一分子之雙酚 A 構造。
5. 如申請專利範圍第 3 項或第 4 項之金屬材料之自行析出被膜處理用表面處理液，其中，前述至少 1 種交聯劑係使用聚醚多元醇做為多元醇之自行乳化型阻擋異氰酸酯。
6. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項之金屬材料之

自行析出被膜處理用表面處理液，其中，前述單寧之至少 1 種之濃度係以水溶液中之固形份濃度計為 1 至 5 質量%。

7. 如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項之金屬材料之自行析出被膜處理用表面處理液，其中，氧化劑係從過氯酸、次氯酸、溶氧、臭氧、過錳酸、過氧化氫中選出之至少一種。

8. 如申請專利範圍第 7 項之金屬材料之自行析出被膜處理用表面處理液，其中，由白金電極所測得之氧化還原電位係 300 至 500mV。

9. 如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項之金屬材料之自行析出被膜處理用表面處理液，其中，在單寧與交聯劑之合計固形份濃度之 0.1 至 10 質量%之範圍中含有從由氟化銻、氟化鈮、氟化鋁、氟化鋇所成群組中選出之至少 1 種。

10. 一種金屬材料之自行析出被膜處理方法，其特徵係：使預先藉由脫脂、水洗處理而洗淨表面之金屬材料與申請專利範圍第 1 項至第 9 項中任一項之金屬材料之自行析出被膜處理用表面處理液接觸後，再在水洗步驟中將附著於該金屬材料表面之剩餘的前述處理液去除，接著進行烘烤處理，藉此使被膜熱硬化。

11. 如申請專利範圍第 10 項之金屬材料之自行析出被膜處理方法，其中，前述金屬材料係鐵系金屬材料。

12. 一種自行析出被覆金屬材料，係具有藉由申請專利範圍

第10項或第11項之金屬材料之自行析出被膜處理方法
所析出之自行析出被膜層，且烘烤硬化後之自行析出被
膜層之膜厚係10至50 μm 者。