

# 發明專利說明書 200417420

(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：92136476

※ 申請日期：92-12-23

※IPC 分類：B05D3/10

## 壹、發明名稱：(中文/英文)

化學轉化塗層劑及經表面處理的金屬

## 貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日本油漆股份有限公司

代表人：(中文/英文)(簽章)

藤嶋 輝義

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本大阪府大阪市北區大淀北 2-1-2

國 籍：(中文/英文)

日本

## 參、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中文/英文)：

松川 真彥

住居所地址：(中文/英文)

日本東京都西東京市柳澤 2 丁目 17-13-607

國 籍：(中文/英文)

日本

2. 姓 名：(中文/英文)：

牧野 一宏

住居所地址：(中文/英文)

日本神奈川縣橫濱市青葉區美丘 4 丁目 17-3-110

國 籍：(中文/英文)

日本

3. 姓 名：(中文/英文)：

島倉 俊明

住居所地址：(中文/英文)

日本千葉縣市川市北方 3 丁目 8-6

國 籍：(中文/英文)

日本

## 肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間

，其日期為： 年 月 日。

◎ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☒ 主張國際優先權  
：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本；2002.12.24；2002-372769
2. 日本；2002.12.24；2002-372770
3. 日本；2003.12.02；2003-403692
- 4.
- 5.

☐ 主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

## 玖、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種化學轉化塗層劑以及一種經表面處理的金屬經表面處理的金屬。

### 【先前技術】

#### 發明背景

當一陽離子電塗層或者是粉末塗層被施加到一金屬材料的表面上時，一般是運用化學轉化處理，來改良諸如抗腐蝕性以及對塗層薄膜之黏著性等特性。關於化學轉化處理中所使用之鉻酸鹽處理處理而言，就能夠更進一步改良對塗層薄膜之黏著性以及抗腐蝕性的觀點來看，近幾年來，鉻的有害效果已經被指出，且需要對於不含鉻之化學轉化塗層劑來進行研發。就如此之化學轉化處理而言，使用磷酸鋅的處理已經被廣泛地採納（例如參見日本專利公開案平成第-10-204649號）。

然而，由於基於磷酸鋅之處理劑具有高濃度的金屬離子和酸，且具有高活性，所以是非常不利於經濟效益且在耗水處理中只有很低的可加工性。更進一步而言，還會有鹽形成和沉澱的問題，無法溶解於水中，這是有關於使用基於磷酸鋅之處理劑的金屬表面處理。這樣的沉澱物質一般而言被稱為是溶渣，而在移除和處置這些溶渣所需要成本的增加也成為了要解決的問題。此外，由於磷酸鹽離子有可能會因為優氧化（eutrophication）的緣故對環境造

成負擔，所以必須要盡力處理廢水，因此磷酸鹽離子為較不希冀使用的。更進一步而言，還有一個問題就是使用基於磷酸鋅之處理劑的金屬表面處理中，需要表面調節，因此，處理過程也變得很長。

就金屬表面處理劑而言，除了這種基於磷酸鋅之處理劑或者是鉻酸鹽之化學轉化塗層劑以外，還有一種習知之金屬表面處理劑，其包括一種鋇化合物（例如參見日本專利公開案平成第-07-310189 號）。如此包括鋇化合物之金屬表面處理劑，相較於如以上所敘述之基於磷酸鋅之處理劑，就產生溶渣之觀點來看，其具有絕佳的抑制特性。

然而，由這種包括鋇化合物之金屬表面處理劑所獲得的化學轉化塗層而言，其係對於由陽離子電塗佈或者是粉末塗佈方法所獲得之塗層薄膜的黏著性而言是很差的，且通常很少用來作為這些塗佈技術之預處理步驟。特而言之，在這種包括鋇化合物之金屬表面處理劑中，吾人已經針對藉由將其與另一個諸如磷酸鹽離子的元件結合使用，努力改良其黏著性與抗腐蝕性。然而，當其與磷酸鹽離子結合使用時，將會產生如上所敘述之優氧化的問題。此外，對於將金屬表面處理劑作為塗佈之預處理方法的處理方法來說，目前並沒有對其使用作任何的研究。更進一步而言，還有一個問題就是，當一種鐵材料以這種金屬表面處理劑加以處理時，並沒有辦法在塗佈後獲得適當之對塗層薄膜的黏著性以及抗腐蝕性。

就一種具有上述經改善之問題之包含鋇化合物的金屬

表面處理劑而言，已經研發出一種包括鋇化合物、釩與樹脂之金屬表面處理劑，並且沒有包含磷酸鹽離子（例如參見日本專利公開案平成第 2002-60699）。然而，由於這種金屬表面處理劑包含了釩，所以就對人體會產生有害效果之問題以及導致廢水處理的問題觀點看來，其係為較不佳的。

更進一步而言，所有金屬的表面處理都必須藉由對物品之單一步驟的處理來執行，而該物品包括諸如在某些情形下係用於汽車之主體以及部件的鐵、鋅以及鋁之各種不同金屬材料。因此，研發即使在這樣的情形下還可以運用化學轉化處理之化學轉化塗層劑是吾人所希冀的。

## 【發明內容】

### 發明概要

就以上所敘述之情況而論，本發明之目的在於提供一種化學轉化塗層劑，其對於環境具有較少的負擔且可以將良好的化學轉化處理運用到所有金屬上，諸如鐵、鋅以及鋁，以及一種使用相同方法所獲得之經表面處理的金屬。

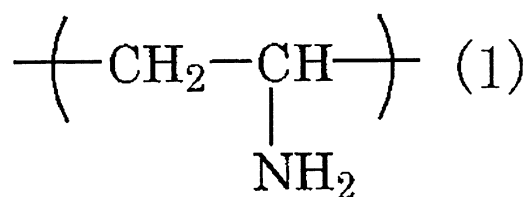
本發明係有關於一種化學轉化塗層劑，其包括：

選自於由鋇、鈦以及鉛所組成之群組中的至少一種；

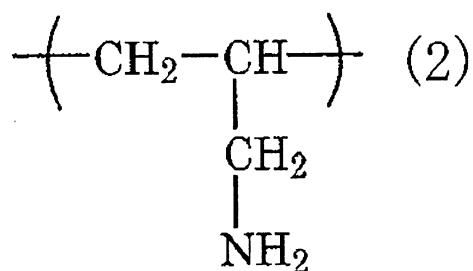
氟；以及

水溶性樹脂，

其中該水溶性樹脂至少一部份具有由化學式（1）所代表的組成單位：



及／或化學式（2）：



在較佳的情形下，該水溶性樹脂係為一種聚乙炔胺樹脂或者是一種聚烯丙胺樹脂。

在較佳的情形下，該水溶性樹脂具有 500 至 500000 的分子量，而在化學轉化塗層劑中之水溶性樹脂的含量為 5 至 5000 ppm。

在較佳的情形下，該化學轉化塗層劑包含了有：

1 至 5000 ppm 之至少一種選自於由亞硝酸鹽離子、含硝基化合物、硫酸羥胺、過硫酸根離子、亞硫酸鹽離子、次硫酸鹽離子、過氧化物、鐵（III）離子、檸檬酸鐵化合物、溴酸鹽離子、過氯化物離子（perchlorinate ion）、氯酸鹽離子、亞氯酸鹽離子，以及抗壞血酸，檸檬酸、酒石酸、丙二酸、琥珀酸、及其鹽所組成之群組中的一種化學轉化反應加速器。

在較佳的情形下，就金屬而言，選自於由鋅、鈦以及

鉛所組成之群組中的至少一種，其含量為 20 至 10000 ppm，並且該化學轉化塗層劑具有 1.5 至 6.5 的 pH 值。

本發明係有關於一種經表面處理的金屬，其包括由該化學轉化塗層劑所形成之一層化學轉化塗層。

在較佳的情形下，該化學轉化塗層在包含於化學轉化塗層劑中之金屬總數量裡，具有 0.1 至 500 mg/m<sup>2</sup> 的塗層數量。

#### 發明詳述

以下文中，將對本發明進行細部敘述。

本發明係有關於一種化學轉化塗層劑，其包含選自於由鋁、鈦、鉛、以及氟所組成之群組中的至少一種，但是實質上並不包含有害之重金屬離子，諸如鉻和釩以及磷酸鹽離子。

當一金屬的表面經過了傳統習知之含鋁及其相似者的化學轉化塗層劑處理時，有時候在某些金屬當中會無法形成良好的化學轉化塗層。特別的是，當一鐵材料經過了以上所提及之化學轉化塗層劑的處理時，藉由將該塗層施加到該化學轉化塗層之表面上以及金屬表面上，所形成之塗層薄膜間，無法獲得適當的黏著性。藉由發現到以上所提及之問題可以利用包含特定樹脂成分的化學轉化塗層劑來加以改良，而完成本發明。

至少有一種選自於由包含在該化學轉化塗層劑中之鋁、鈦、和鉛所組成之群組中的一種，為構成該化學轉化塗

層之一成分，並且藉由在一材料上形成一化學轉化塗層（其包括選自於由包含在該化學轉化塗層劑中之鋇、鈦、和鈰所組成之群組中的至少一種），可以改良該材料之抗腐蝕性及抗磨耗性，也能增強對所形成之塗層薄膜的黏著性。

鋇的供應來源並沒有受到特別的侷限，而其實例包括了有諸如  $K_2ZrF_6$  之鹼金屬氟鋇酸鹽、諸如  $(NH_4)_2ZrF_6$  之氟鋇酸鹽、諸如  $H_2ZrF_6$  之可溶的氟鋇酸鹽類似氟鋇酸鹽酸（fluoro-zirconate acid）、氟化鋇、氧化鋇、及其相似者。

鈦的供應來源並沒有受到特別的侷限，而其實例包括了有諸如鹼金屬氟鈦酸鹽、諸如  $(NH_4)_2TiF_6$  之氟鈦酸鹽、諸如  $H_2TiF_6$  之可溶的氟鈦酸鹽類似氟鈦酸鹽酸（fluoro-titanate acid）、氟化鈦、氧化鈦、及其相似者。

鈰的供應來源並沒有受到特別的侷限，而其實例包括了有諸如  $H_2HfF_6$  之氟鈰酸鹽、氟化鈰、及其相似者。

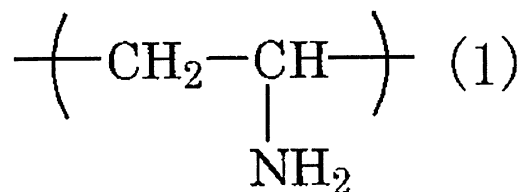
就選自於由鋇、鈦、和鈰所組成之群組中的至少一種供應來源而言，較佳的是一種具有由  $ZrF_6^{2-}$ 、 $TiF_6^{2-}$ 、以及  $HfF_6^{2-}$  所組成之群組中至少一種的化合物，因為其具有形成塗層的高度能力。

就金屬而言，在較佳的情形下，選自於由鋇、鈦、和鈰所組成之群組中至少一種的含量（其係包含於該化學轉化塗層劑中），是在從 20 ppm 之下限至 50000 ppm 之上限的範圍中。當該含量低於該下限時，化學轉化塗層的性能

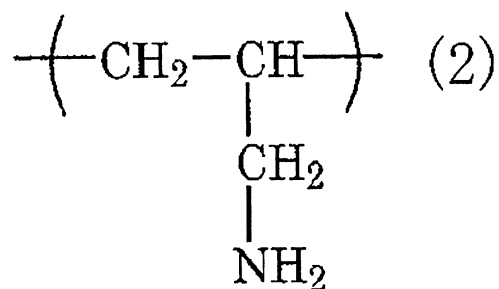
是理想的，而當該含量超過該上限時，在經濟上來說是很不利的，因為無法預期到其性能有更進一步的改良。在更佳的情形下，該下限為 50 ppm 且該上限為 2000 ppm。

包含在該化學轉化塗層劑的氟扮演著一種材料之蝕刻劑的角色。氟的供應來源並沒有受到特別的局限，而其實例包括了有諸如氟化物，諸如氫氟酸、氟化銨、氟硼酸、氟化氫銨、氟化鈉、氟化氫鈉、及其相似者。此外，複合氟化物的實例包括了有六氟矽酸鹽，而其特定實例包括了有氫化矽氟酸、氫矽氟化鋅、氫矽氟化錳、氫矽氟化鎂、氫矽氟化鎳、氫矽氟化鐵、氫矽氟化鈣、及其相似者。

在本發明之化學轉化塗層劑中所使用之水溶性樹脂，係為一種具有至少一部份由化學式（1）所代表之組成單位的水溶性樹脂：



及／或化學式（2）：



具有吾人認為藉由包含在水溶性樹脂之胺基的反應，可以獲得對金屬材料與塗膜具有高度黏著性之化學轉化塗層。製造該水溶性樹脂的方法並沒有受特別的侷限，其可藉由公開習知的方法來製造。

在較佳的情形下，該水溶性樹脂係為一種聚乙炔胺樹脂，而該聚乙炔胺樹脂係為一種聚合物，其包括僅由上述化學式（1）所代表的成分單位、及／或一種聚烯丙胺樹脂，該聚烯丙胺樹脂係為一種聚合物，其包括僅由上述化學式（2）所代表的成分單位。該聚乙炔胺樹脂和聚烯丙胺樹脂為特別好的原因在於其具有改良黏著性之高度效果。該聚乙炔胺樹脂並沒有受特別的侷限，可以使用市售的聚乙炔胺樹脂，諸如 PVAM-0595B（由 Mitsubishi Chemical Co., Ltd. 所製造）。該聚烯丙胺樹脂並沒有受特別的侷限，可以使用（舉例而言）市售的聚烯丙胺樹脂，諸如 PAA-01、PAA-10C、PAA-H-10C、以及 PAA-D-11-HCl（每一個都是由 Nitto Boseki Co., Ltd. 所製造）。更進一步而言，該聚乙炔胺樹脂與該聚烯丙胺樹脂可以結合的方式加以使用。

就水溶性樹脂而言，在不會損害本發明之目標的範圍中，可以使用下列物質：藉由乙醯化的方式及其相似者，將聚乙炔胺樹脂及／或聚烯丙胺樹脂之部分胺基加以改性所形成之物質；利用酸將聚乙炔胺樹脂及／或聚烯丙胺樹脂之部分或全部的胺基進行中和，所形成之物質；以及在不影響到樹脂之溶解度的範圍內，利用一交聯劑，將聚乙

烯胺樹脂及／或聚烯丙胺樹脂之部分或全部的胺基進行交聯，所形成之物質。

在較佳的情形下，該水溶性樹脂具有一胺基，該胺基的數量範圍落於在每公克樹脂中有 0.01 莫耳的下限至 2.3 莫耳的上限。當該胺基的數量少於 0.01 莫耳時為較不佳的，因為無法獲得適當的效果。當該胺基的數量高於 2.3 莫耳時，有可能無法獲得目標的效果。在更佳的情形下，以上所述之下限為 0.1 莫耳。

在較佳的情形下，在本發明化學轉化塗層劑中之水溶性樹脂含量範圍落於 5 ppm 的下限至 5000 ppm 的上限，其係以固態物質的濃度的總數量計算。當該總數量低於 5 ppm 時，在欲獲得之化學轉化塗層中可能無法在塗佈之後獲得適當的性能，而當該總數量超過 5000 ppm 時，有可能會抑制塗層的成形。在更佳的情形下，以上所提及之下限為 10 ppm，而以上所提及之上限為 500 ppm。

在較佳的情形下，該水溶性樹脂具有 500 之下限至 500000 之上限的分子量範圍。當該分子量小於 500 時為較不佳的，因為無法獲得對塗膜具有適當黏著性的化學轉化塗層。而當該總數量超過 500000 時，有可能會抑制塗層的成形。在更佳的情形下，以上所提及之下限為 5000，而以上所提及之上限為 70000。

在較佳的情形下，本發明之化學轉化塗層劑更進一步包含了化學轉化反應加速器。該化學轉化反應加速器具有抑制所獲得之化學轉化塗層不均勻表面的效果，其係使用

一種包括銮化合物的金屬表面處理劑。有一數量的沈澱塗層是不同的，其係取決於在材料之邊緣部分與平面部分之間的位置差異；產生了不均勻的表面。所以，當使用一傳統表面處理劑（包括銮化合物）對具有邊緣部分之金屬材料進行處理時，由於陽極溶解反應會在邊緣部分上選擇性地發生，因此會使得情況會變成傾向於發生陰極反應，也因此，會傾向於在該邊緣部分沈澱一層塗層，而在平面部分中幾乎不會發生陽極溶解反應，塗層的沈澱也被抑制了，這樣會產生不均勻的表面。

在磷酸鋅的化學轉化處理中，由最終之化學轉化塗層屬於厚膜型式，使得不均勻的表面不太會造成太多的問題。然而，由於該包括銮化合物之化學轉化塗層屬於厚膜型式，因此在平面部分上沒有獲得足夠量之塗層時，很難在該平面部分上進行化學轉化處理，這樣會導致不均勻的塗佈，且有可能會產生塗佈與抗腐蝕性的問題。

在本發明中之化學轉化反應加速器具有一種特性，其作用方式就是可以進行化學轉化處理，並且可在沒有形成一化學轉化處理反應（如上所述之藉由摻雜至化學轉化塗層劑中）差異於介於該邊緣部分與該平面部分之間的前提下進行。

雖然該化學轉化反應加速器係為選自於由亞硝酸鹽離子、含硝基化合物、硫酸羥胺、過硫酸根離子、亞硫酸鹽離子、次硫酸鹽離子、過氧化物、鐵（III）離子、檸檬酸鐵化合物、溴酸鹽離子、過氯化物離子（perchlorinate

ion)、氯酸鹽離子、亞氯酸鹽離子、以及抗壞血酸、檸檬酸、酒石酸、丙二酸、琥珀酸及其鹽所組成之群組中的至少一種，特別的是，對於加速蝕刻效率來說，具有氧化行為的物質或者是有機酸為較佳。

藉由摻雜這些化學轉化反應加速器於化學轉化塗層劑中，可調整為平衡之塗層沈澱，並且可以獲得良好的化學轉化塗層，此塗層在材料之邊緣部分及平面部分上不具有不均勻之處。

亞硝酸鹽離子的供應來源並沒有受到特別的侷限，而其實例包括了有硝酸鈉、硝酸鉀、硝酸銨、及其相似者。含硝基化合物的供應來源並沒有受到特別的侷限，而其實例包括了有硝機苯磺酸、硝基胍(nitroguanidine)及其相似者。過硫酸根離子的供應來源並沒有受到特別的侷限，而其實例包括了有  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  及其相似者。亞硫酸鹽離子的供應來源並沒有受到特別的侷限，而其實例包括了有亞硫酸鈉、亞硫酸鉀、亞硫酸銨、及其相似者。次硫酸鹽離子的供應來源並沒有受到特別的侷限，而其實例包括了有次硫酸鈉、次硫酸鉀、次硫酸銨、及其相似者。該過氧化物並沒有受到特別的侷限，而其實例包括了有過氧化氫、過氧化鈉、過氧化鉀、及其相似者。

鐵(III)離子的供應來源並沒有受到特別的侷限，而其實例包括了有硝酸鐵、硫化鐵、氯化鐵、及其相似者。該檸檬酸鐵化合物並沒有受到特別的侷限，而其實例包括了有檸檬酸鐵銨、檸檬酸鐵鈉、檸檬酸鐵鉀、及其相似者。

。該溴酸鹽離子的供應來源並沒有受到特別的侷限，而其實例包括了有溴酸鈉、溴酸鉀、溴酸銨、及其相似者。過氯化物離子（perchlorinate ion）的供應來源並沒有受到特別的侷限，而其實例包括了有過氯化鈉、過氯化鉀、過氯化銨、及其相似者。

氯酸鹽離子的供應來源並沒有受到特別的侷限，而其實例包括了有氯酸鈉、氯酸鉀、氯酸銨、及其相似者。亞氯酸鹽離子的供應來源並沒有受到特別的侷限，而其實例包括了有亞氯酸鈉、亞氯酸鉀、亞氯酸銨、及其相似者。抗壞血酸及其鹽並沒有受到特別的侷限，而其實例包括了有抗壞血酸、抗壞血酸鈉、抗壞血酸鉀、抗壞血酸銨、及其相似者。檸檬酸及其鹽並沒有受到特別的侷限，而其實例包括了有檸檬酸、檸檬酸鈉、檸檬酸鉀、檸檬酸銨、及其相似者。酒石酸及其鹽並沒有受到特別的侷限，而其實例包括了有酒石酸、酒石酸銨、酒石酸鉀、酒石酸鈉、及其相似者。丙二酸及其鹽並沒有受到特別的侷限，而其實例包括了有丙二酸、丙二酸銨、丙二酸鉀、丙二酸鈉、及其相似者。琥珀酸及其鹽並沒有受到特別的侷限，而其實例包括了有琥珀酸、琥珀酸鈉、琥珀酸鉀、琥珀酸銨、及其相似者。

以上所敘述之化學轉化反應加速器可以單獨地進行使用或者是依照所需與兩種或更多成分結合地進行使用。

在本發明之化學轉化塗層劑中的化學轉化反應加速器，其摻雜數量較佳是落於從 1 ppm 之下限至 5000 ppm 之上

限的範圍中。當該含量低於 1 ppm 時，係為較不佳的因為無法獲得適當的效果。而當該含量超過 5000 ppm 時，在經濟上來說是很不利的，因為有可能會抑制塗層的形成。以上所提及之下限較佳為 3 ppm 而更佳為 5 ppm。以上所提及之下限較佳為 2000 ppm 而更佳為 1500 ppm。

在較佳的情形下，本發明之化學轉化塗層劑實質上並不包含磷酸鹽離子。實質上不包含係意指不包含磷酸鹽離子至某種程度，使得該磷酸鹽離子作用為化學轉化塗層劑中的一種成分。由於本發明之化學轉化塗層劑實質上並不包含磷酸鹽離子時，因此實質上不使用會產生環境負擔的磷，並且可以抑制淤泥的形成，諸如磷酸鐵和磷酸鋅（形成於磷酸鋅之處理劑的使用中）。

在本發明之化學轉化塗層劑中，較佳的情形下，pH 值係落於 1.5 之下限至 6.5 之上限的範圍中。當該 pH 值低於 1.5 時，蝕刻會變得過量；因此，要形成適當的塗層變得不可能。當該 pH 值高於 6.5 時，蝕刻會變得不足；因此，無法獲得良好的塗層。在更佳的情形下，上述之下限為 2.0 而上述之上限為 5.5。在最佳的情形下，上述之下限為 2.5 而上述之上限為 5.0。為了要控制 pH 值，可以使用酸性化合物，諸如硝酸和硫酸，以及鹼性化合物，諸如氫氧化鈉、氫氧化鉀、以及氨。

本發明之化學轉化塗層劑可以依照所需，與以上所提及之成分以外的任意成分結合地進行使用。可以被使用的成份實例包括了有金屬離子，諸如鋅離子、鎂離子、鈣離

子、鋁離子、錳離子、鐵離子、鈷離子、以及銅離子；含矽化合物，諸如二氧化矽、水分散之二氧化矽、矽酸的酯類、以及矽烷耦合劑、及其相似者。

使用化學轉化塗層劑之金屬的化學轉化處理並沒有受到特別的限制，其可以藉由將一化學轉化塗層劑於一般的處理條件下，帶入與金屬的表面相接觸來執行。在較佳的情形下，於以上所敘述之化學轉化處理中的處理溫度係落於從 20°C 之下限至 70°C 之上限的範圍中。在更佳的情形下，以上所提及之下限為 30°C 而以上所提及之上限為 50°C。在較佳的情形下，化學轉化處理中的化學轉化時間係落於從 5 秒鐘之下限至 1200 秒鐘之上限的範圍中。更佳的情形下，以上所提及之下限為 30 秒中，而以上所提及之上限為 120 秒。該處理方法並沒有受到特別的局限，而其實例包括了有浸沒方法、噴塗法、滾輪塗佈法、及其相似者。

以本發明之化學轉化塗層劑處理過的金屬材料，實例包括了鐵材料、鋁材料、鋅材料、及其相似者。鐵、鋁、和鋅材料分別係意指一種包括鐵及／或其合金的鐵材料、一種包括鋁及／或其合金的鋁材料、以及一種包括鋅及／或其合金的鋅材料。本發明之化學轉化塗層劑亦可以用於預塗佈之物質的化學轉化處理上，包括複數個在鐵材料、鋁材料、和鋅材料之中的金屬材料。

就可否賦予鐵材料對塗層薄膜之良好的黏著性而言，本發明之化學轉化塗層劑屬於較佳的，很難藉由一般鍍及

其相似者之化學轉化塗層劑來將足夠的黏著性供應至一塗膜上；因此，其亦可用來處理欲處理之物質（至少部分包含鐵材料）。所以，本發明之化學轉化塗層劑具有絕佳的特性，特別是對鐵材料而言。一種具有化學轉化塗層（由本發明之化學轉化塗層劑所形成）之經表面處理的金屬，也是屬於本發明之一。

該鐵材料並沒有受到特別的侷限，而其實例包括了有冷滾軋之鋼板、熱滾軋之鋼板、及其相似者。該鋁材料並沒有受到特別的侷限，而其實例包括了有 5000 系列的鋁合金、6000 系列的鋁合金、及其相似者。該鋅材料並沒有受到特別的侷限，而其實例包括了有鋼板（透過電鍍、熱浸漬、以及真空蒸發塗佈，鍍上鋅或者是以鋅為基之合金），諸如鍍鋅鋼板、鍍鋅-鎳合金的鋼板、鍍鋅-鐵合金的鋼板、鍍鋅-鉻合金的鋼板、鍍鋅-鋁合金的鋼板、鍍鋅-鉻合金的鋼板、鍍鋅-鈦合金的鋼板、鍍鋅-鎂合金的鋼板、以及鍍鋅-錳合金的鋼板、及其相似者。藉由使用上述之化學轉化塗層劑，可以同時地使用具有鐵、鋁、和鋅材料的化學轉化處理。

在較佳的情形下，由本發明之化學轉化塗層劑所獲得之化學轉化塗層，其塗層數量落於  $0.1 \text{ mg/m}^2$  之下限至  $500 \text{ mg/m}^2$  之上限的範圍中，總量為包含在該化學轉化塗層劑中的金屬總量。當該數量少於  $0.1 \text{ mg/m}^2$  時，屬於較不佳的，因為無法獲得均勻的化學轉化塗層。當其超過了  $500 \text{ mg/m}^2$  時，在經濟觀點上較為不利，因為無法獲得更

進一步改良的性能。在更佳的情形下，以上所提及之下限為  $5 \text{ mg/m}^2$ ，而以上所提及之上限為  $200 \text{ mg/m}^2$ 。

該金屬材料的表面較佳是在化學轉化處理以前，使用化學轉化塗層劑來加以去脂；並且在去脂之後用水加以沖洗，然後在化學轉化處理之後加以後沖洗（postrinsed）。

進行以上所提及之去脂是用來移除油性物質或者是黏附在材料表面上的污垢，而浸沒處理通常是在  $30$  至  $55^\circ\text{C}$  下進行大約數分鐘，其係使用一種去脂劑，諸如無磷酸鹽和無氮氣之用於去脂的清潔液體。同樣有可能根據需求在去脂之前進行預先去脂。

以上所提及之在去脂之後的用水沖洗，是藉由以大量的水來噴霧以進行沖洗，為了要沖洗去脂之後的去脂劑。

以上所提及之化學轉化處理後的後沖洗是以進行一次或者是更多次的方式，來避免在隨即之各種不同的塗佈運用以後，化學轉化處理對黏著性及抗腐蝕性有不利地影響。在這個例子中，適當是以純水來進行最終的沖洗。在化學轉化處理後的後沖洗中，可以使用噴霧清洗或者是浸沒沖洗，也可以將這兩種結合地進行使用。

在以上所提及之化學轉化處理後的後沖洗之後，可以依照需求以公開習知的方法對該金屬材料的表面進行乾燥，然後再執行各種不同的塗佈。

此外，由於使用本發明之化學轉化塗層劑的化學轉化處理並不需要進行表面調節，此表面調節在使用以磷酸鋅

為基之化學轉化塗層劑（一般所慣用的）的處理方法中是很必要的，使得金屬的化學轉化處理可以在較少的步驟下執行。

本發明亦係有關於一種經表面處理的金屬，其具有由該化學轉化塗層劑所形成之化學轉化塗層。當進一步於以上所提及之化學轉化塗層上塗佈一塗層，諸如陽離子電塗佈和粉末塗佈時，本發明之經表面處理的金屬在塗膜與金屬之間具有絕佳的黏著性。可以施加到本發明經表面處理之金屬上的塗佈，並沒有受到特別的侷限，而其實例包括了有陽離子電鍍、粉末塗佈、及其相似者。特而言之，由於本發明之化學轉化塗層劑可以對所有的金屬進行良好的處理，諸如鐵、鋅以及鋁，因此可以將其作為即將處理物質之陽離子電鍍的預處理，其中至少有一部份的物質包括了鐵材料。該陽離子電鍍並沒有受到特別的侷限，而可以使用的有傳統公開習知之陽離子電鍍塗佈組成物，其包括胺化環氧樹脂、胺化丙烯酸樹脂、磺化環氧樹脂、及其相似者。

藉由包含選自於由鋁、鈦以及鉛所組成之群組中的至少一種來作為構成該化學轉化塗層之一成分，並且更進一步藉由包含具有特定結構之水溶性樹脂，本發明之化學轉化塗層劑可以形成化學轉化塗層，該化學轉化塗層對塗膜具有高的黏著性，甚至是對鐵材料而言（其係不適用於傳統上包含鋁及其相似者之化學轉化塗層劑的預處理）。

由於本發明之化學轉化塗層劑不包含磷酸鹽離子，因此對於環境的負擔較少，且不會形成淤泥。此外，使用本發明之化學轉化塗層劑的化學轉化處理可以較少的步驟進行金屬材料的化學轉化處理，因為其不需要表面調節。

由於本發明之化學轉化塗層劑實質上並不使用有害的重金屬化合物，諸如鉻和鈮；以及磷酸鹽化合物，因此可減少對環境的負擔，而且不會形成淤泥。此外，本發明之化學轉化塗層劑可以對鐵材料、鋁材料、以及鋅材料之所有的材料進行良好的處理，並且形成具有高度穩定性和對塗膜高度黏著性之化學轉化塗層來作為一塗層。更進一步而言，本發明之化學轉化塗層劑另一個優異之處在於：其可在包括複數種材料（鐵材料、鋁材料、以及鋅材料）之欲處理的物質上進行表面處理，諸如汽車的主體及部件。

## 【實施方式】

### 實施例

以下，將以實施例的方式更細節地敘述本發明，但是本發明並不僅限於這些實施例。

#### 實施例 1

將一種市售的冷滾軋鋼板（SPCC-SD，由 Nippon Testpanel Co., Ltd. 所製造，70 mm × 150 mm × 0.8 mm）用來做為材料，並對這些材料於以下的條件進行塗佈的預處理。

#### （1）塗佈的預處理

去脂處理：以 2 重量% 「SURF CLEANER EC92」（由 Nippon Paint Co., Ltd. 所製造之去脂劑）將該金屬材料於 40°C 下浸沒 2 分鐘。

去脂之後用水沖洗：以噴霧的水流將該金屬材料進行沖洗 30 秒。

化學轉化處理：藉由使用氟鋯酸（fluorozirconic acid）作為構成塗層之成分、以及使用 PVAM-0595B（聚乙烯胺樹脂，分子量：70,000，由 Mitsubishi Chemical Co., Ltd. 所製造）作為樹脂，來製備就固態物質的濃度而言具有 100 ppm 之鋯濃度與 100 ppm 之樹脂濃度的化學轉化塗層劑。藉由使用氫氧化鈉以調整 pH 值使其成為 4。將該化學轉化塗層劑的溫度控制在 40°C，並將其浸沒 60 秒鐘。在處理之初始階段的塗層數量為 10 mg/m<sup>2</sup>。

化學轉化之後的沖洗：以噴霧的水流將該金屬材料進行沖洗 30 秒。此外，再以離子交換水進行沖洗 30 秒。

乾燥：沖洗之後，將該冷滾軋之鋼板於一電烘乾機中，80°C 下進行 5 分鐘。注意要使用「XRF-1700」（由 Shimadzu Co., Ltd. 所製造之 X-射線螢光光譜計）以金屬的總量對塗層數量進行分析。

## （2）塗佈

以每一公升之化學轉化塗層劑處理 1 平方公尺之金屬材料表面，之後再使用「POWERNIX 110」（由 Nippon Paint Co., Ltd. 所製造之陽離子電沉積塗佈組成物）對該表面進行電塗佈，乾燥的薄膜厚度為 20 微米，在用水沖

洗之後，將該金屬材料加熱並於 170°C 下烘烤 20 分鐘，如此製備而成試驗薄板。

#### 評估試驗

##### 「淤泥的觀察」

以每一公升之化學轉化塗層劑處理 1 平方公尺之冷滾軋之鋼板表面，之後再以肉眼觀察到化學轉化塗層劑中的模糊狀。

○： 沒有模糊狀

×： 有模糊狀

##### 「第二黏著性試驗 (SDT)」

在所獲得之試驗薄板上於縱的方向切出二條平行線，其具有可達到該材料的深度，然後將該試驗薄板於 50°C 下浸沒至 5% 的 NaCl 水溶液中 480 個小時。浸沒之後，使用一種黏著劑膠帶將切割部分剝離下來，然後觀察塗層的剝離。

◎： 沒有被剝離

○： 稍微被剝離

×： 剝離寬度為 3 mm 或者是更寬

觀察的結果顯示在表 1 中。

#### 實施例 2

利用以下相同的程序而獲得的試驗薄板，如同以上所述之實施例 1 的程序，例外的是使用 PAA-01 (聚烯丙胺樹脂，分子量：1000，由 Nitto Boseki Co., Ltd. 所製造) 來作為水溶性樹脂，並將該樹脂之濃度改成 500 ppm。

### 實施例 3

利用以下相同的程序而獲得的試驗薄板，如同以上所述之實施例 1 的程序，例外的是使用 PAA-10C（聚烯丙胺樹脂，分子量：15000，由 Nitto Boseki Co., Ltd. 所製造）來作為水溶性樹脂。

### 實施例 4

利用以下相同的程序而獲得的試驗薄板，如同以上所述之實施例 1 的程序，例外的是使用 PAA-H-10C（聚烯丙胺樹脂，分子量：60000，由 Nitto Boseki Co., Ltd. 所製造）來作為水溶性樹脂，並將該樹脂之濃度改成 50 ppm。

### 實施例 5

利用以下相同的程序而獲得的試驗薄板，如同以上所述之實施例 1 的程序，例外的是使用 PAA-D-11HCl（聚烯丙胺共聚物，分子量：70000，由 Nitto Boseki Co., Ltd. 所製造）來作為水溶性樹脂，並將該樹脂之濃度改成 50 ppm。

### 實施例 6

利用以下相同的程序而獲得的試驗薄板，如同以上所述之實施例 1 的程序，例外的是使用 PAA-H-10C 來作為水溶性樹脂，並將該樹脂之濃度改成 5 ppm。

### 實施例 7

利用以下相同的程序而獲得的試驗薄板，如同以上所述之實施例 1 的程序，例外的是將鋅的濃度改成 500 ppm，使用 PAA-01 來作為水溶性樹脂，並將該樹脂之濃度改成 5000 ppm。

### 實施例 8

利用以下相同的程序而獲得的試驗薄板，如同以上所述之實施例 1 的程序，例外的是將該金屬材料改成一種鍍鋼板（GA 鋼板，Nippon Testpanel Co., Ltd. 所製造，70 mm × 180 mm × 0.8 mm）。

### 實施例 9

利用以下相同的程序而獲得的試驗薄板，如同以上所述之實施例 1 的程序，例外的是將該金屬材料改成 5000 系列銅（由 Nippon Testpanel Co., Ltd. 所製造，70 mm × 180 mm × 0.8 mm）。

### 實施例 10

利用以下相同的程序而獲得的試驗薄板，如同以上所述之實施例 1 的程序，例外的是使用「SURF CLEANER EC92」來進行去脂，以取代「SURF CLEANER 53」，並將作為化學轉化反應加速器之氟鋁酸、PAA-10C 硝酸鋅、市售的二氧化矽（由 Nissan Chemical Industries, Ltd. 所製造）、以及抗壞血酸，以顯示於表 1 中的濃度進行摻雜，並將該金屬材料處於濕且未乾燥的情形下送至塗佈步驟。該硝酸鋅與二氧化矽之濃度為金屬離子或者是矽成份的濃度。

### 實施例 11

利用以下相同的程序而獲得的試驗薄板，如同以上所述之實施例 1 的程序，例外的是作為化學轉化反應加速器之氟鋁酸、硝酸鋅、硝酸錳、以及溴化鈉，以顯示於表 1 中的濃度進行摻雜，將其 pH 值被調整成 5.5，並將該金屬材料於空氣乾燥之後送至塗佈步驟。

### 比較實施例 1

利用以下相同的程序而獲得的試驗薄板，如同以上所述之實施例 1 的程序，例外的是該水溶性樹脂沒有被摻雜。

### 比較實施例 2

利用以下相同的程序而獲得的試驗薄板，如同以上所述之實施例 1 的程序，例外的是該氟鋁酸沒有被摻雜。

### 比較實施例 3

利用以下相同的程序而獲得的試驗薄板，如同以上所述之實施例 10 的程序，例外的是氟鋁酸與矽酸鐵(III)銨以顯示於表 1 中的濃度進行摻雜。

### 比較實施例 4

利用以下相同的程序而獲得的試驗薄板，如同以上所述之實施例 1 的程序，例外的是在室溫下對化學轉化處理進行表面調節 30 秒鐘，其係使用「SURF FINE 5N-8M」（由 Nippon Paint Co., Ltd. 所製造），然後在去脂之後並於用水沖洗之後，再於 35°C 下浸沒試驗薄板 2 分鐘，其係使用「SURF DYNE SD-6350」（由 Nippon Paint Co., Ltd. 所製造之以磷酸鋅為基的化學轉化塗層劑）。所使用的材料，化學轉化塗層劑的 pH 值，處理條件和乾燥條件係顯示於表 3 中。

表 1

|                       |    | 材料       | 鋅<br>(ppm) | 樹脂          | 樹脂濃度<br>(ppm) | Zn<br>(ppm) | Mg<br>(ppm) | SiO <sub>2</sub><br>(ppm) | 化學轉化反應<br>加速器         | 塗層數量<br>(mg/ m <sup>2</sup> ) | 淤泥 | SDT |
|-----------------------|----|----------|------------|-------------|---------------|-------------|-------------|---------------------------|-----------------------|-------------------------------|----|-----|
| 實<br>施<br>例           | 1  | SPC 鋼板   | 100        | PVAM-0595B  | 100           | —           | —           | —                         | —                     | 38                            | ○  | ○   |
|                       | 2  | SPC 鋼板   | 100        | PAA-01      | 500           | —           | —           | —                         | —                     | 37                            | ○  | ○   |
|                       | 3  | SPC 鋼板   | 100        | PAA-10C     | 100           | —           | —           | —                         | —                     | 39                            | ○  | ◎   |
|                       | 4  | SPC 鋼板   | 100        | PAA-H-10C   | 50            | —           | —           | —                         | —                     | 36                            | ○  | ◎   |
|                       | 5  | SPC 鋼板   | 100        | PAA-D11-HCl | 50            | —           | —           | —                         | —                     | 38                            | ○  | ◎   |
|                       | 6  | SPC 鋼板   | 100        | PAA-H-10C   | 5             | —           | —           | —                         | —                     | 36                            | ○  | ○   |
|                       | 7  | SPC 鋼板   | 500        | PAA-01      | 5000          | —           | —           | —                         | —                     | 63                            | ○  | ○   |
|                       | 8  | GA 鋼板    | 100        | PVAM-0595B  | 100           | —           | —           | —                         | —                     | 45                            | ○  | ○   |
|                       | 9  | 5000 系列鋁 | 100        | PVAM-0595B  | 100           | —           | —           | —                         | —                     | 40                            | ○  | ○   |
|                       | 10 | SPC 鋼板   | 250        | PAA-10C     | 100           | 500         | —           | 200                       | 抗壞血酸                  | 43                            | ○  | ◎   |
|                       | 11 | SPC 鋼板   | 30         | PAA-10C     | 100           | 100         | 100         | —                         | 硼酸鈉                   | 18                            | ○  | ◎   |
| 比<br>較<br>實<br>施<br>例 | 1  | SPC 鋼板   | 100        | —           | —             | —           | —           | —                         | —                     | 39                            | ○  | x   |
|                       | 2  | SPC 鋼板   | —          | PVAM-0595B  | 100           | —           | —           | —                         | —                     | 0                             | ○  | x   |
|                       | 3  | SPC 鋼板   | 250        | —           | —             | —           | —           | —                         | 矽酸鐵(III)銨<br>(0.5ppm) | 25                            | ○  | x   |
|                       | 4  | SPC 鋼板   | 磷酸鋅處理      |             |               |             |             |                           |                       | 2200                          | x  | ○   |

表 1 係顯示在本發明之化學轉化塗層劑中沒有淤泥的形成，並且顯示本發明之化學轉化塗層劑在所有金屬材料中，可形成具有對塗層薄膜之良好黏著性的化學轉化塗層。另一方面，在比較實施例當中所獲得之化學轉化塗層劑並無法抑制淤泥的形成且無法獲得對於陽離子電沉積塗層薄膜具有優異黏著性的化學轉化塗層。

## 伍、中文發明摘要：

本發明之目的在於提供一種化學轉化塗層劑，其對於環境具有較少的負擔且可以將良好的化學轉化處理運用到所有金屬上，諸如鐵、鋅以及鋁，以及一種使用相同方法所獲得之經表面處理的金屬。

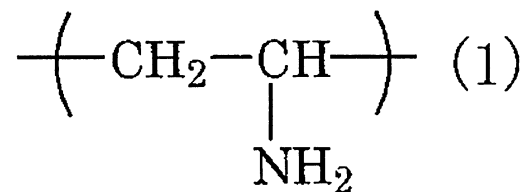
一種化學轉化塗層劑，其包括：

選自於由銦、鈦以及鉛所組成之群組中的一種；

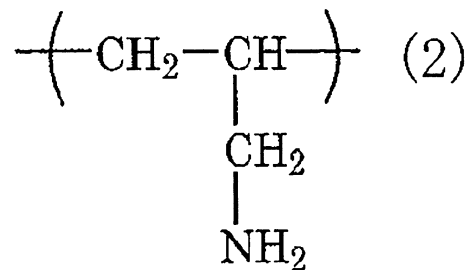
氟；以及

水溶性樹脂，

其中該水溶性樹脂至少一部份具有由化學式（1）所代表的組成單位：



及／或化學式（2）：



# 陸、英文發明摘要：

It is an object of the present invention to provide a chemical conversion coating agent which places a less burden on the environment and can apply good chemical conversion treatment to all metals such as iron, zinc and aluminum, and a surface-treated metal obtained using the same.

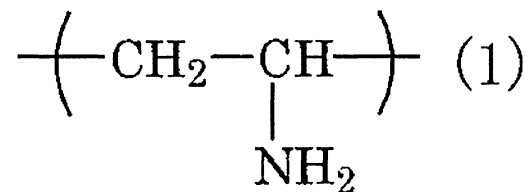
A chemical conversion coating agent comprising:

at least one kind selected from the group consisting of zirconium, titanium and hafnium;

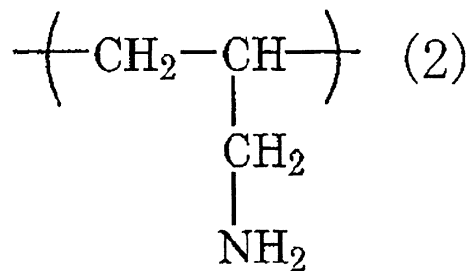
fluorine; and

a water-soluble resin ,

wherein said water-soluble resin has, in at least a part thereof, a constituent unit expressed by the chemical formula (1):



and/or the chemical formula (2):



## 拾、申請專利範圍：

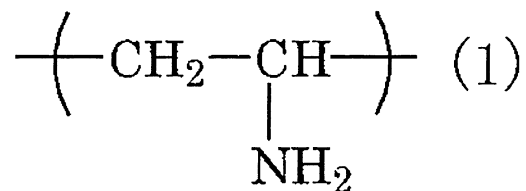
1. 一種化學轉化塗層劑，其包括：

選自於由鋯、鈦以及鉛所組成之群組中的至少一種；

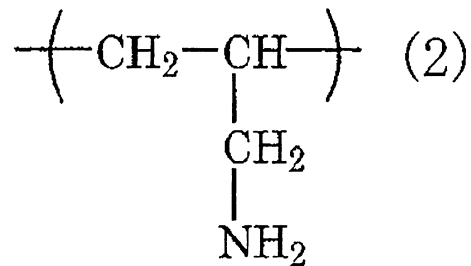
氟；以及

水溶性樹脂，

其中該水溶性樹脂至少一部份具有由化學式（1）所代表的組成單位：



及／或化學式（2）：



2. 根據申請專利範圍第 1 項之化學轉化塗層劑，其中該水溶性樹脂係為一種聚乙烯胺樹脂或者是一種聚烯丙胺樹脂。

3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之化學轉化塗層劑，其中該水溶性樹脂具有 500 至 500000 的分子量，而在化學轉化塗層劑中之水溶性樹脂的含量為 5 至 5000 ppm。

4. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之化學轉化塗層劑，其包含

1 至 5000 ppm 之至少一種選自於由亞硝酸鹽離子、含硝基化合物、硫酸羥胺、過硫酸根離子、亞硫酸鹽離子、次硫酸鹽離子、過氧化物、鐵(III)離子、檸檬酸鐵化合物、溴酸鹽離子、過氯化物離子(perchlorinate ion)、氯酸鹽離子、亞氯酸鹽離子，以及抗壞血酸，檸檬酸、酒石酸、丙二酸、琥珀酸、及其鹽所組成之群組中的一種化學轉化反應加速器。

5. 根據申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之化學轉化塗層劑，其中，就金屬而言，該選自於由鋅、鈦以及鉛所組成之群組中的至少一種，其含量為 20 至 10000 ppm，並且該化學轉化塗層劑具有 1.5 至 6.5 的 pH 值。

6. 一種經表面處理的金屬，其包括：

由根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之化學轉化塗層劑所形成之一層化學轉化塗層。

7. 根據申請專利範圍第 6 項之經表面處理的金屬，其中該該化學轉化塗層在包含於化學轉化塗層劑中之金屬總數量裡，具有 0.1 至 500 mg/m<sup>2</sup> 的塗層數量。

## 拾壹、圖式：

無。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

