

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810009482.1

[51] Int. Cl.

C25D 3/22 (2006.01)

C25D 3/56 (2006.01)

B32B 15/08 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 11 月 19 日

[11] 公开号 CN 101307474A

[22] 申请日 2008.2.3

[21] 申请号 200810009482.1

[30] 优先权

[32] 2007. 3. 26 [33] JP [31] 2007 - 079917

[71] 申请人 株式会社神戸制钢所

地址 日本兵库县

[72] 发明人 岩井正敏 奥村和生 久野彰士

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司

代理人 汪惠民

权利要求书 2 页 说明书 38 页 附图 1 页

[54] 发明名称

耐斑污性优良的电镀锌钢板

[57] 摘要

本发明提供一种耐斑污性优良的非铬酸盐电镀锌钢板及其制造方法。 本发明提供一种在电镀锌层之上设置了实质上不含有 Cr 而含有 0.05 ~ 5 质量% 的 Na 的树脂覆盖膜的电镀锌钢板。 上述电镀锌层以原子换算将 Pb 及 Tl 抑制为 Pb: 5ppm (ppm 表示质量 ppm。 以下相同) 以下及 Tl: 10ppm 以下。

1. 一种电镀锌钢板, 其在电镀锌层之上设置了实质上不含有 Cr 而含有 0.05 质量%~5 质量%的 Na 的树脂覆盖膜, 上述电镀锌层中的 Pb 及 Tl 以原子换算被抑制为 Pb: 5 质量 ppm 以下及 Tl: 10 质量 ppm 以下。

2. 根据权利要求 1 所述的电镀锌钢板, 其中, 上述电镀锌层含有选自由 Ni、Fe、Cr、Mo、Sn、Cu、Cd、Ag、Si、Co、In、Ir 及 W 构成的组中的至少一种, 各种元素的含有量以原子换算, 分别在 Ni: 60~6000ppm、Fe: 60~600ppm、Cr: 0.5~5ppm、Mo: 30~500ppm、Sn: 0.6~20ppm、Cu: 8~3000ppm、Cd: 0.0001~0.02ppm、Ag: 1.0~400ppm、Si: 30~2000ppm、Co: 0.0003~0.3ppm、In: 0.1~30ppm、Ir: 0.01~10ppm、W: 0.1~50ppm 的范围内,

所述 ppm 是指质量 ppm。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的电镀锌钢板, 其中, 上述树脂覆盖膜含有含羧基树脂及 Si 系无机化合物。

4. 根据权利要求 3 所述的电镀锌钢板, 其中, 上述树脂覆盖膜还含有硅烷偶联剂。

5. 一种电镀锌钢板的制造方法, 包括:

使用镀液中的 Pb 及 Tl 被抑制为 Pb: 0.08 质量 ppm 以下及 Tl: 0.2 质量 ppm 以下的酸性镀液电镀锌的工序; 和

形成含有 0.05~5 质量%的 Na 的树脂覆盖膜的工序。

6. 根据权利要求 5 所述的电镀锌钢板的制造方法, 其中, 上述酸性电镀液含有选自由 Ni: 20~2000ppm、 Fe^{2+} : 50~5000ppm、 Fe^{3+} : 50~5000ppm、Cr: 5~2000ppm、Mo: 50~2000ppm、Sn: 0.05~20ppm、Cu: 0.05~50ppm、Cd: 0.05~5ppm、Ag: 0.05~5ppm、Si: 20~2000ppm、Co: 0.05~50ppm、In: 0.5~50ppm、Ir: 0.05~5ppm 及 W: 0.5~50ppm 构成的组中的至少一种元素,

所述 ppm 是指质量 ppm。

7. 一种锌电镀浴, 镀浴中的 Pb 及 Tl 被控制为 Pb: 0.08 质量 ppm 以下及 Tl: 0.2 质量 ppm 以下。

8. 根据权利要求 7 所述的锌电镀浴, 其中, 含有选自由 Ni: 20~2000ppm、 Fe^{2+} : 50~5000ppm、 Fe^{3+} : 50~5000ppm、Cr: 5~2000ppm、Mo: 50~2000ppm、Sn: 0.05~20ppm、Cu: 0.05~50ppm、Cd: 0.05~5ppm、Ag: 0.05~5ppm、Si: 20~2000ppm、Co: 0.05~50ppm、In: 0.5~50ppm、Ir: 0.05~5ppm 及 W: 0.5~50ppm 构成的组中的至少一种元素, 所述 ppm 是指质量 ppm。

耐斑污性优良的电镀锌钢板

技术领域

本发明涉及耐斑污性优良的电镀锌钢板及其制造方法，具体来说，是一种具有实质上不含有 Cr 的树脂覆盖膜的电镀锌钢板，涉及能够有效地抑制由该树脂覆盖膜中的 Na 引起的斑污的外观不均（使之不会醒目）的耐斑污性的改善技术。本发明的电镀锌钢板例如可以理想地用于像家电或办公用机器等的底盘或机壳部件、钢制家具等那样主要用于屋内的用途中。

背景技术

从限制有害物质的使用的观点考虑，广泛使用具备不含有六价铬的无铬化成处理覆盖膜的电镀锌钢板（非铬酸盐电镀锌钢板）。由于伴随着来自用户的省略涂刷的需求，经常是不进行涂刷地使用此种非铬酸盐电镀锌钢板，因此例如在制造后的卷材保管时、在家电厂家或办公用机器厂家中的加工时、在用户的使用中，有时会长时间暴露在高温多湿的环境下。

但是，根据本发明人的实验已经明确，如果将非铬酸盐电镀锌钢板在高温多湿环境下放置半个月以上的较长时间[例如 504 小时（21 天）左右]，则会以斑痕之类的形式产生外观不均（色调的差别）（成斑点状变色的现象）。

此种现象（以下有时称作「斑污」。）在进行了铬酸盐光泽处理的电镀锌钢板中是无法看到的。另外已经明确以下事实：斑污与以在存在氯离子的湿润环境下产生的白锈[通常在 JIS Z2371 中规定的盐水喷雾试验后第 96 小时（4 天）评价]、在白锈产生前（初期）所看到的在比较温和的腐蚀环境下产生的黑变[通常在 50℃ 且相对湿度在 95% 以上的恒温恒湿下 72 小时（3 天）后评价]为代表的迄今为止所报告过的腐蚀现象不同，尤其是通过将覆盖膜中含有 Na 的非铬酸盐电镀锌钢板在高温多湿环境下暴露大约半个月以上的极长时间，则可以开始看到斑污。

但是,迄今为止所提出的电镀锌钢板的外观不均改善技术涉及防止白锈或白锈产生前的黑变现象的方法(例如专利第 3043336 号、专利第 3499544 号、专利第 3499543 号、特开 2004-263252 号、特开 2000-355790 号、特开 2003-55790 号),而尚未提供过以防止斑污为目的的外观不均改善技术。

发明内容

本发明是鉴于上述情况而完成的,其目的在于,提供一种不仅耐白锈性优良而且耐斑污性也优良的非铬酸盐电镀锌钢板及其制造方法;以及适用于此种非铬酸盐电镀锌钢板的制造的锌电镀浴。

可以解决上述问题的本发明的电镀锌钢板,是在电镀锌层之上设置了实质上不含 Cr 而含有 0.05~5%(%表示质量%。以下相同)Na 的树脂覆盖膜的电镀锌钢板,上述电镀锌层中的 Pb 及 Tl 以原子换算被控制为 Pb: 5ppm(ppm 表示质量 ppm。以下相同)以下及 Tl: 10ppm 以下。

在优选的实施方式中,上述电镀锌层含有选自由 Ni、Fe、Cr、Mo、Sn、Cu、Cd、Ag、Si、Co、In、Ir 及 W 构成的组中的至少一种,各种元素的含有量以原子换算分别在 Ni: 60~6000ppm、Fe: 60~600ppm、Cr: 0.5~5ppm、Mo: 30~500ppm、Sn: 0.6~20ppm、Cu: 8~3000ppm、Cd: 0.0001~0.02ppm、Ag: 1.0~400ppm、Si: 30~2000ppm、Co: 0.0003~0.3ppm、In: 0.1~30ppm、Ir: 0.01~10ppm、W: 0.1~50ppm 的范围内。

在优选的实施方式中,上述树脂覆盖膜含有含羧基树脂及 Si 系无机化合物。作为 Si 系无机化合物的代表例,例如可以举出胶体二氧化硅。

在优选的实施方式中,上述树脂覆盖膜还含有硅烷偶联剂。

可以解决上述问题的本发明的电镀锌钢板的制造方法包括:(1)使用将电镀液中的 Pb 及 Tl 控制为 Pb: 0.08ppm 以下及 Tl: 0.2ppm 以下的酸性镀液电镀锌的工序、(2)形成含有 0.05~5 质量%的 Na 的树脂覆盖膜的工序。

在优选的实施方式中,上述酸性镀液含有选自由 Ni: 20~2000ppm、 Fe^{2+} : 50~5000ppm、 Fe^{3+} : 50~5000ppm、Cr: 5~2000ppm、Mo: 50~2000ppm、Sn: 0.05~20ppm、Cu: 0.05~50ppm、Cd: 0.05~5ppm、Ag:

0.05~5ppm、Si: 20~2000ppm、Co: 0.05~50ppm、In: 0.5~50ppm、Ir: 0.05~5ppm 及 W: 0.5~50ppm 构成的组中的至少一种元素。

另外,本发明中,将镀浴中的 Pb 及 Tl 控制为 Pb: 0.08ppm 以下及 Tl: 0.2ppm 以下的锌电镀浴也包含于本发明的范围内。

在优选的实施方式中,上述锌电镀浴含有选自由 Ni: 20~2000ppm、 Fe^{2+} : 50~5000ppm、 Fe^{3+} : 50~5000ppm、Cr: 5~2000ppm、Mo: 50~2000ppm、Sn: 0.05~20ppm、Cu: 0.05~50ppm、Cd: 0.05~5ppm、Ag: 0.05~5ppm、Si: 20~2000ppm、Co: 0.05~50ppm、In: 0.5~50ppm、Ir: 0.05~5ppm 及 W: 0.5~50ppm 构成的组中的至少一种元素。

本发明的电镀锌钢板由于如上所述地构成,因此可以大幅度改善非铬酸盐光泽处理钢板的耐白锈性及耐斑污性。

附图说明

图 1 是与本实施例的耐斑污性的评价基准 1~5 对应的「斑污评价判定用照片样本」,图 1A~图 1E 分别对应于评价基准 1~5。

具体实施方式

「斑污现象」[成斑点状产生外观不均(色调的差别)的现象]是在迄今为止的铬酸盐光泽处理钢板中尚未被认识的现象。根据本发明人的实验明确,尤其是通过将在无铬酸盐树脂覆盖膜中含有 Na 的电镀锌钢板在高温多湿环境下暴露长时间(大致上约为 504 小时左右)则可以观察到。Na 主要是以提高无铬酸盐树脂覆盖膜的强度而实现耐磨损性(耐损伤性)的提高为目的添加的(详情后述),从而可以将含有 Na 的非铬酸盐树脂覆盖膜广泛用于非铬酸盐光泽处理钢板的领域中。

所以,本发明人为了提供可以防止在将非铬酸盐电镀锌钢板在高温多湿环境下保存极长时间时产生的「斑污」的外观不均(使之不醒目)的技术,特别着眼于在成为原料的 Zn 中不可避免地存在的杂质元素、电镀锌之时由阳极材料等的溶解析出而不可避免地被导入电镀锌层中的杂质元素,反复进行了研究。

结果发现,如果将镀层中所含的杂质元素中的特别是(A)Pb 及 Tl

控制在规定水平以下，则可以改善耐斑污性，另外，如果将（B）选自由 Ni、Fe、Cr、Mo、Sn、Cu、Cd、Ag、Si、Co、In、Ir 及 W 构成的组中的至少一种元素（以下有时总称为「耐斑污性改善元素」。）的含量控制在规定范围内，则可以进一步改善耐斑污性，从而完成了本发明。上述（A）中的 Tl 是在本发明人所作为研究对象的非铬酸盐用电镀锌钢板的领域中迄今为止完全没有关注过的元素，本发明人在超出通常的检测极限水平地细致地研究了镀锌原料中所含的各种不可避免的杂质后，首次发现，对于耐斑污性改善来说，与 Pb 相同，Tl 是应当进行控制（抑制）的元素。

如下详述所示，上述（A）中规定的 Pb 及 Tl 是对耐斑污性的提高造成不良影响的元素（如果以与耐斑污性的关系而言则是有害元素，可以相对于上述（B）的耐斑污性改善元素而称作耐斑污性恶化元素。），如果不将这些元素双方都抑制在规定范围以下，则无法获得所需的特性。这些元素越少越好，最彻底的情况是，最优选设为 0ppm。与之不同，作为本发明中的选择成分的上述（B）的耐斑污性改善元素都是通过以规定量以上添加而可以有助于耐斑污性的进一步提高的元素（如果以与耐斑污性的关系而言则是有用元素），添加效果与上述的（A）的 Pb 及 Tl 不同。

而且，虽然不是像本发明那样的耐斑污性改善技术，然而在上述的各先行专利文献中，提出过通过控制电镀层中的规定的元素的含量来实现耐白锈性的改善的方法。但是，即使仔细考察这些专利文献，也没有任何有关 Tl 的记载。如后述的实施例中所述，如果不将 Tl 控制在本发明的水平以下则无法获得所需的耐斑污性。另外，上述专利文献之中，虽然也有控制电镀层中的 Pb 的例子，但是仅将 Pb 控制在本发明的范围内是不充分的，如后述的实施例中所述，如果不将 Pb 和 Tl 双方控制在本发明的范围内则无法获得所需的耐斑污性。

另外，就本发明中所规定的耐斑污性改善元素（选择成分）而言，例如在专利第 304336 号、专利第 3499544 号、专利第 3499543 号、特开 2004-263252 号中，公布了属于本发明中所用的耐斑污性改善元素的若干个含量的一部分相重复的元素。具体来说，为了防止白锈等外观不均，在专利第 304336 号、专利第 3499544 号、专利第 3499543 号中，公布了向镀浴中添加比 Zn 更为贵（noble）的元素（Ni、In、Cu、Ag、Co）的方法，在

特开 2004-263252 号中, 公布了向镀浴中添加在 Zn 所溶解的碱性区域中形成难溶性的氢氧化物的元素 (Fe、Co、Ni、Mn、Mg、Al、Ce、In)、在中性区域中稳定且在腐蚀环境中也可以稳定地存在的元素 (Si、Ti、V、Mo、Zr) 的方法。

但是, 两者所作为研究对象的外观不均如下所述, 推测它们的产生原因不同, 产生机制 (机理) 也不同。

即, 本发明中作为研究对象的「斑污」的外观不均是因将非铬酸盐电镀锌钢板长时间暴露在高温高湿下而开始产生的现象, 可以认为产生机理与在盐水雾气氛下产生的白锈、因短时间暴露在高温高湿下而产生的黑变的外观不均不同。另外可以认为, 上述的「斑污」是在非铬酸盐化成处理覆盖膜中含有 Na 的情况下开始看到的现象, 在这一点上产生机理也与白锈或黑变的外观不均不同。即使仔细考察这些专利文献, 也完全没有记载使用了含 Na 非铬酸盐覆盖膜的内容。

另外, 如后述的实施例中所示, 本申请发明中所用的耐斑污性改善元素的种类及含量中, 包括与上述的专利文献中记载的事实已确认到其效果的耐白锈性提高元素的种类及含量不同的情况, 可知很难将上述专利文献中记载的方法直接应用于耐斑污性改善技术中。

虽然对因在非铬酸盐覆盖膜中所含的 Na 而生成斑污的机理的详情并不清楚, 但是可以如下所示的推测。当将在非铬酸盐覆盖膜中含有 Na 的电镀锌钢板放置于高温多湿环境的湿润气氛下时, 则首先水会在覆盖膜表面结露。覆盖膜中的可溶性 Na 向该结露部中溶解析出, 当含有 Na 的水分干燥时, 则在覆盖膜中就会有 Na 所凝聚的 Na 凝聚部分和 Na 不凝聚的 Na 非凝聚部分混合存在。在 Na 凝聚部分中, 由于锌的腐蚀反应被 Na 离子促进, 因此在处于覆盖膜下面的镀锌表面上就会生成偏离 Zn_xO_{1-x} 的化学理论组成的不定形氧化物, 镀层表面变成发黑的颜色 (茶褐色)。另一方面, 在 Na 非凝聚部分, 不产生上述的变色。像这样就可以认为, 斑污现象是因如下情况而引起的, 即, 由于仅 Na 凝聚部分变色, 因此作为覆盖膜整体就会看起来是斑痕样的斑驳花纹。

下面, 将对本发明的电镀锌钢板进行详细说明。

本发明的电镀锌钢板是在电镀锌层之上设置了实质上不含有 Cr 而含

有 0.05~5% 的 Na 的树脂覆盖膜的电镀锌钢板, 上述电镀锌层中所含的 Pb 及 Tl 以原子换算被抑制为 Pb: 5ppm 以下及 Tl: 10ppm 以下。如后述的实施例所示, 仅将 Pb 或 Tl 的任意一方抑制在上述范围内, 则无法发挥所需的特性, 在将 Pb 及 Tl 双方抑制在上述范围内时才开始发挥所需的特性。Pb 及 Tl 的含量越少越好, 大致上优选抑制为 Pb: 1.0ppm 以下、Tl: 1.0ppm 以下, 更优选抑制为 Pb: 0.3ppm 以下、Tl: 0.5ppm 以下。

上述的电镀锌层以原子换算, 优选在 Fe: 60~600ppm、Cr: 0.5~5ppm、Mo: 30~500ppm、Sn: 0.6~20ppm、Cu: 8~3000ppm、Cd: 0.0001~0.02ppm、Ag: 1.0~400ppm、Si: 30~2000ppm、Co: 0.0003~0.3ppm、In: 0.1~30ppm、Ir: 0.01~10ppm、W: 0.1~50ppm 的范围内含有选自由 Ni、Fe、Cr、Mo、Sn、Cu、Cd、Ag、Si、Co、In、Ir 及 W 构成的组中的至少一种元素(耐斑污性改善元素)。

虽然对于可以利用上述耐斑污性改善元素的添加来有效地防止斑污的机理并不清楚, 但是可以认为, 由于通过设置含有规定量的上述元素的电镀锌层, 就会对锌镀层的晶体形态或表面的氧化物(例如在锌镀层表面不可避免地生成的包括上述的添加元素的锌的氢氧化物层等)产生影响, 因此能够基本上消除 Na 凝聚部分与 Na 非凝聚部分的色调的差别。其结果是, 可以消除由斑污造成的外观不均。

虽然上述元素都具有耐斑污性改善作用, 然而大致上可以分为(1)比 Zn 更为贵(noble)的元素(Ni、Fe、Sn、Cd、Ir、In、Cu、Ag、Co)和(2)虽然不是比 Zn 更为贵(noble)的元素而是形成氧化物的元素(Cr、Mo、Si、W)。这些元素既可以单独使用, 也可以并用两种以上。

为了有效地发挥上述元素的耐斑污性改善作用, 以原子换算, 将电镀锌层中所含的各元素的含量分别设为, Ni 在 60ppm 以上(优选 600ppm 以上), Fe 在 60ppm 以上(优选 80ppm 以上), Cr 在 0.5ppm 以上(优选 0.8ppm 以上), Mo 在 30ppm 以上(优选 100ppm 以上), Sn 在 0.6ppm 以上(优选 1.5ppm 以上), Cu 在 8.0ppm 以上(优选 100ppm 以上), Cd 在 0.0001ppm 以上(优选 0.01ppm 以上), Ag 在 1.0ppm 以上(优选 30ppm 以上), Si 在 30ppm 以上(优选 80ppm 以上), Co 在 0.0003ppm 以上(优选 0.001ppm 以上), In 在 0.1ppm 以上(优选 1.0ppm 以上), Ir 在 0.01ppm 以上(优选

0.1ppm 以上), W 在 0.1ppm 以上 (优选 1.0ppm 以上) (参照后述的实施例)。

其中, 当过多地添加时, 则会产生以下的不佳情况。首先, 当过多地添加 Fe 或 Si 时, 则耐斑污性改善作用降低, 耐腐蚀性 (特别是耐白锈性) 也会降低。另一方面, 当过多地添加 Fe 或 Si 以外的耐斑污性改善元素时, 则虽然耐斑污性良好, 但是耐白锈性降低。为了满足耐斑污性和耐白锈性双方的特性, 获得优良的表面外观, 将电镀锌层中所含的各元素的含量分别设为, Ni 在 6000ppm 以下, Fe 在 600ppm 以下, Cr 在 5.0ppm 以下, Mo 在 500ppm 以下, Sn 在 20ppm 以下, Cu 在 3000ppm 以下, Cd 在 0.02ppm 以下, Ag 在 400ppm 以下, Si 在 2000ppm 以下, Co 在 0.3ppm 以下, In 在 30ppm 以下, Ir 在 10ppm 以下, W 在 50ppm 以下。

上述元素当中, 作为耐斑污性提高作用优良的元素特别优选的是 Ni、Fe、Cr、Mo、Si、Cu、Co、W、In、Cu、Ag, 更优选的是 Ni、Fe、Mo、Cr、W。

电镀锌层中所含的耐斑污性改善元素的量例如可以使用原子吸光分析法或电感耦合等离子体发光分光分析法 (ICP) 或电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 等方法来分析。详细的分析方法记载于后述的实施例的部分中。而且, 在分析时, 为了消除镀液中所含的 Zn、Na、S 等基质 (matrix) 元素所致的测定误差, 优选使用盐酸等将镀层稀释后实施。稀释倍率只要根据基质元素的浓度或作为测定对象的耐斑污性改善元素的添加量等适当地控制为合适的范围即可。后述的实施例中, 在利用稀释了 2 倍的盐酸将镀层稀释后, 分析镀层中的元素的含量。

对于电镀锌的附着量, 如果考虑向镀层表面析出的锌单晶的晶体尺寸, 则大致上优选为 40g/m^2 以下, 更优选为 30g/m^2 以下。而且, 虽然基于上述的观点, 对其下限没有特别限定, 但是如果考虑锌的牺牲防腐作用, 则大致上优选为 3g/m^2 , 更优选为 10g/m^2 。

电镀锌层只要至少设于作为基材的钢板的规定面上即可, 既可以仅设于钢板的一面, 也可以设于两面。

树脂覆盖膜 (非铬酸盐树脂覆盖膜) 含有约 0.05~5% (优选 0.1% 以上 3% 以下, 更优选 1% 以下) 的 Na。Na 通常来说是出于提高非铬酸盐树

脂覆盖膜（优选含有含羧基树脂及胶体二氧化硅等 Si 系无机化合物）的强度的目的，而添加于上述的含羧基树脂或胶体二氧化硅中的。在 Na 的含量小于 0.05% 的情况下，例如在含羧基树脂中的羧基与 Na 之间不会充分地生成 Na 交联，覆盖膜的强度降低，另一方面，当 Na 的含量超过 5% 时，则覆盖膜中所含的可溶性 Na 的量增加，耐磨损性降低。树脂覆盖膜中所含的 Na 量可以用在构成树脂覆盖膜的各成分（树脂成分、Si 系无机化合物、根据需要含有的硅烷偶联剂等）的固体部分中所占的 Na 量的总和来表示。

树脂覆盖膜实质上不含有 Cr。这里所说的「实质上不含有」是指可以容许在树脂覆盖膜的制作过程中不可避免地混入的程度的 Cr 量。例如，本发明中，有时作为耐斑污性改善元素将微量的 Cr 添加到镀层中，然而会有镀层中的 Cr 混入树脂覆盖膜中的情况。此外，例如在非铬酸盐树脂覆盖膜中所用的处理液的配制及涂布的过程中，从制造容器、涂布装置等中溶解析出微量的 Cr 化合物之类的情况下，Cr 有可能混入树脂覆盖膜中。此种情况下，树脂覆盖膜中所含的 Cr 的量也大致上优选在 0.01% 以下的范围内。

树脂覆盖膜优选含有含羧基树脂的树脂成分及 Si 系无机化合物（代表性的是胶体二氧化硅）。通过设为含有它们的树脂覆盖膜，覆盖膜的耐腐蚀性、耐碱脱脂性、涂刷性等就会提高。

含羧基树脂只要具有羧基，则没有特别限定，例如可以举出将不饱和羧酸等具有羧基的单体作为原料的一部分或全部并利用聚合合成的聚合物或利用官能基反应进行了羧酸改性的树脂等。

含羧基树脂也可以使用市售品，例如可以举出ハイテック S3141（东邦化学制）等。

树脂成分也可以含有上述的含羧基树脂以外的有机树脂。

作为 Si 系无机化合物，例如可以举出硅酸盐及/或二氧化硅。它们既可以单独使用，也可以并用两种以上。

其中，作为硅酸盐，例如可以举出硅酸钾、硅酸锂等。

作为二氧化硅，可以代表性地举出胶体二氧化硅、鳞片状二氧化硅等。此外，也可以使用粉碎二氧化硅、气相法二氧化硅、二氧化硅溶胶或热解

法二氧化硅等干式二氧化硅等。

其中，特别优选使用胶体二氧化硅。这样就可以提高树脂覆盖膜的强度，此外，在腐蚀环境下二氧化硅浓缩在覆盖膜的伤痕部，抑制 Zn 的腐蚀，从而可以进一步提高耐腐蚀性。

胶体二氧化硅也可以使用市售品，例如可以举出日产化学工业（株）制的 SNOWTEX 系列「ST-40」、「ST-XS」、「ST-N」、「ST-20L」、「ST-UP」、「ST-ZL」、「ST-SS」、「ST-O」、「ST-AK」等。它们通常含有 Na。

构成树脂覆盖膜的树脂成分与 Si 系无机化合物（代表性的为胶体二氧化硅）的质量比率大致上优选在树脂成分：Si 系无机化合物=5 份～45 份：55 份～95 份的范围内。当树脂成分的含量少时，则会有耐腐蚀性、耐碱脱脂性、涂刷性等降低的倾向，另一方面，当树脂成分的含量多时，则耐磨损性、导电性等就会降低。另外，当 Si 系无机化合物的含量少时，则会有耐磨损性、导电性等降低的倾向，当 Si 系无机化合物的含量多时，则由于树脂成分变少，因此树脂覆盖膜的成膜性降低，耐腐蚀性降低。

树脂覆盖膜也可以还含有硅烷偶联剂。由于利用硅烷偶联剂的添加，上述的含羧基树脂与 Si 系无机化合物的结合会变得牢固，因此 Na 离子的溶解析出变少，从而进一步提高耐斑污性。

硅烷偶联剂例如优选具有碳数为 1～5 的烷基、烯丙基、芳基等的低级烷氧基的材料。具体来说，例如可以举出 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基甲基二甲氧基硅烷等含环氧丙氧基硅烷偶联剂； γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷等含氨基硅烷偶联剂；乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷等含乙烯基硅烷偶联剂； γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等含甲基丙烯酰氧基硅烷偶联剂； γ -巯丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯丙基甲基二甲氧基硅烷等含巯基硅烷偶联剂； γ -氯丙基甲氧基硅烷、 γ -氯丙基三甲氧基硅烷等含卤素基硅烷偶联剂等。这些硅烷偶联剂既可以单独使用，也可以并用

两种以上。

上述中的含环氧丙氧基硅烷偶联剂由于反应性高、耐腐蚀性及耐碱性优良，因此特别优选使用。

硅烷偶联剂也可以使用市售品，例如可以举出 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷「KBM403」（信越化学公司制）等。

硅烷偶联剂的含量相对于树脂成分与 Si 系无机化合物的合计 100 质量份，大致上优选为 5 质量份以上 25 质量份以下的范围。当硅烷偶联剂的含量少时，则除了无法有效地发挥耐斑污性改善作用以外，上述的含羧基树脂与 Si 系无机化合物的反应性还会降低，从而使耐磨损性、涂刷性、耐腐蚀性等降低。另一方面，当硅烷偶联剂的含量多时，则在树脂覆盖膜的制作中所用的覆盖膜配制液的稳定性降低，有可能发生凝胶化。另外，由于不参与反应的硅烷偶联剂的量变多，因此镀锌层与树脂覆盖膜的密接性有可能降低。

下面，作为本发明中所用的代表性的非铬酸盐树脂覆盖膜，对使用了以下的树脂覆盖膜的情况进行说明。以下对上述树脂覆盖膜的构成及配制方法进行简单的说明，然而本发明中所用的树脂覆盖膜并不是限定于此。

而且，该树脂覆盖膜是由本发明的申请人的申请所公布的聚氨酯树脂改良覆盖膜，详细情况如特开 2006-43913 号公报中记载的所示（例如参照[0020]段～[0071]段）。

树脂覆盖膜可以由以下的树脂水性液得到。在树脂水性液中，作为不挥发性树脂成分含有 5～45 质量份含羧基聚氨酯树脂水性液与乙烯-不饱和羧酸共聚物水性分散液，并且该树脂水性液中含有平均粒径为 4～20nm 的二氧化硅粒子 55～95 质量份，合计 100 质量份，相对于上述合计 100 质量份，在树脂水性液中还以 5～25 质量份的比率含有硅烷偶联剂，并且上述聚氨酯树脂水性液的不挥发性树脂成分（PU）与上述乙烯-不饱和羧酸共聚物水性分散液的不挥发性成分（EC）的配合比率以质量比计为 PU：EC=9：1～2：1。

首先，对含羧基聚氨酯水性液进行说明。

作为含羧基聚氨酯水性液，可以使用在水性介质中分散了含羧基聚氨酯树脂的水性分散液或在水性介质中溶解了上述含羧基聚氨酯树脂的水

溶液的任意一种。在上述水性介质中，除了水以外，还可以含有微量醇、N-甲基吡咯烷酮、丙酮等亲水性的溶剂。

上述含羧基聚氨酯树脂优选将氨基甲酸酯预聚物用链增长剂进行链增长反应而得的树脂，上述氨基甲酸酯预聚物例如可以通过使后述的聚异氰酸酯成分与多元醇成分反应而得。

作为构成上述氨基甲酸酯预聚物的聚异氰酸酯成分，优选使用选自甲苯二异氰酸酯（TDI）、二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）及二环己基甲烷二异氰酸酯（氢化 MDI）构成的组中选择的至少一种聚异氰酸酯。这里，作为构成氨基甲酸酯预聚物的多元醇成分，使用 1,4-环己烷二甲醇、聚醚多元醇及具有羧基的多元醇的全部三种多元醇，优选将全部三种设为二醇。另外，聚醚多元醇只要是在分子链中具有至少两个以上羟基，主骨架由烯化氧单位构成，则没有特别限定，例如可以举出聚乙二醇、聚氧化丙二醇、聚氧化丁二醇（polyoxytetramethylene glycol）等。

另外，作为将上述的氨基甲酸酯预聚物进行链增长反应的链增长剂，没有特别限定，例如可以举出聚胺、低分子量多元醇、链烷醇胺等。

含羧基聚氨酯树脂的水性液的制作可以采用公知的方法，例如有：将含羧基氨基甲酸酯预聚物的羧基用碱基中和，在水性介质中乳化分散而进行链增长反应的方法；在乳化剂的存在下将含羧基聚氨酯树脂以高剪切力乳化分散而进行链增长反应的方法等。

下面，对乙烯-不饱和羧酸共聚物水性分散液进行说明。

乙烯-不饱和羧酸共聚物水性分散液只要是在水性介质中分散了乙烯-不饱和羧酸共聚物的液体，就没有特别限定，上述乙烯-不饱和羧酸共聚物是乙烯与乙烯性不饱和羧酸的共聚物。作为不饱和羧酸，可以举出（甲基）丙烯酸、巴豆酸、异巴豆酸、马来酸、富马酸、衣康酸等，可以通过将它们中的一种以上与乙烯利用公知的高温高压聚合法等聚合来获得共聚物。

上述的乙烯-不饱和羧酸共聚物具有羧基，通过将该羧基用有机碱（例如沸点在 100℃ 以下的胺）、Na 等一价的金属离子中和，就可以形成水性分散液。

这里，一价的金属离子虽然如上所述是为了中和而使用的，然而在耐

溶剂性或覆盖膜硬度提高方面也是有效的。作为一价金属的化合物，优选含有选自钠、钾、锂中的一种或两种以上的金属，优选这些金属的氢氧化物、碳氧化物或氧化物。其中，优选 NaOH、KOH、LiOH 等，NaOH 性能最好，因而最优选。本发明是改善由该 NaOH 引起的斑污现象的发明。

一价金属的化合物的量相对于乙烯—不饱和羧酸共聚物中的羧基 1 摩尔，优选设为 0.02~0.4 摩尔（2~40 摩尔%）的范围。由于当上述金属化合物量少于 0.02 摩尔时，则乳化稳定性变得不充分，而当超过 0.4 摩尔时，则所得的树脂覆盖膜的吸湿性（特别是对碱性溶液）增大，脱脂工序后的耐腐蚀性恶化，因此不够理想。更优选的金属化合物量的下限为 0.03 摩尔，进一步优选的下限为 0.1 摩尔，更优选的金属化合物量的上限为 0.5 摩尔，进一步优选的上限为 0.2 摩尔。

当上述的有机碱（优选沸点在 100℃以下的胺）与一价的金属化合物的合计量（中和量）过多时，则会有水性分散液的粘度急剧地上升而固化的情况，此外过多的碱部分会成为耐腐蚀性恶化的原因，因此为了将其挥发就需要很大的能量，所以不够理想。但是，由于当中和量过少时，则乳化性差，因此也不够理想。所以，有机碱与一价的金属化合物的合计使用量相对于乙烯—不饱和羧酸共聚物中的羧基 1 摩尔，优选设为 0.3~1.0 摩尔的范围。

上述的乙烯—不饱和羧酸共聚物水性分散液通过将有机碱和一价的金属离子并用而乳化，就可以获得以平均粒径为 5~50nm 这样极小的微粒（油滴）状态分散于水性介质中的液体。由此可以推定，可以实现所得的树脂覆盖膜的成膜性、与金属板的密接性、覆盖膜的致密化，提高耐腐蚀性。在上述水性介质中，除了水以外，也可以含有醇或醚等亲水性溶剂。而且，上述水性分散液的树脂粒子的粒径例如可以利用使用了光散射光度计（大塚电子公司制等）的激光衍射法来测定。

作为乙烯—不饱和羧酸共聚物水性分散液的配制方法，将乙烯—不饱和羧酸共聚物与水性介质一起投入例如均化器装置等中，根据需要在 70~250℃的加热下，适当地以水溶液等形态添加沸点在 100℃以下的胺等有机碱和一价的金属的化合物（先添加沸点在 100℃以下的胺，或将沸点在 100℃以下的胺与 1 价的金属的化合物几乎同时地添加），以高剪切力进行搅

拌。

然后，将利用上述的方法得到的含羧基聚氨酯树脂水性液及乙烯一不饱和羧酸共聚物水性分散液与二氧化硅粒子及硅烷偶联剂以规定量配合，根据需要配合蜡、交联剂等而得到所需的树脂水性液。二氧化硅粒子、硅烷偶联剂、蜡及交联剂等任意的阶段添加都可以，但是为了使得在交联剂及硅烷偶联剂添加后不进行交联反应、凝胶化，最好不进行加热。

以上对本发明中所用的代表性的树脂覆盖膜进行了说明。

在树脂覆盖膜中，除了上述成分以外，在不损害本发明的作用的范围，也可以含有通常所含的成分（例如防脱皮剂、流平剂、消泡剂、渗透剂、乳化剂、成膜辅助剂、着色颜料、润滑剂、表面活性剂、用于赋予导电性的导电性添加剂、增稠剂、分散剂、干燥剂、稳定剂、防霉剂、防腐剂、阻冻剂等）。

树脂覆盖膜的厚度大致上优选为 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 的范围内，更优选为 $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 的范围内。当树脂覆盖膜的厚度小于 $0.1 \mu\text{m}$ 时，则耐腐蚀性降低，然而当超过 $2 \mu\text{m}$ 时，则导电性降低。

在树脂覆盖膜之上，出于提高耐腐蚀性（特别是耐白锈性）或涂刷性等目的，也可以设置有机系树脂覆盖膜、有机·无机复合覆盖膜、无机系覆盖膜、电沉积涂覆膜等覆盖膜。

这里，作为有机树脂覆盖膜，例如可以举出在聚氨酯系树脂、环氧树脂、丙烯酸系树脂、聚乙烯、聚丙烯、乙烯一丙烯酸共聚物等烯烃系树脂、聚苯乙烯等苯乙烯系树脂、聚酯或它们的共聚物或改性物等作为涂料用途而公知的树脂中，根据需要组合胶体二氧化硅或固体润滑剂、交联剂等而形成的覆盖膜等。

另外，作为有机·无机复合覆盖膜，代表性地可以举出将上述有机树脂、硅酸钠等水玻璃形成成分组合而形成的覆盖膜。

作为上述的无机系覆盖膜，代表性地可以举出水玻璃覆盖膜、由硅酸锂形成的覆盖膜。

下面，对本发明的非铬酸盐电镀锌钢板的制造方法进行说明。

首先，准备成为母材的基底钢板（电镀原板）。作为基底钢板，只要是在电镀锌钢板中通常所用的钢板，就没有特别限定，例如可以使用普通

钢板、Al 镇静钢板、高强度钢板等各种钢板。电镀原板最好在电镀锌之前，进行脱脂或酸洗等前处理。

然后，利用电镀锌法，在基底钢板之上形成电镀锌层，制造电镀锌钢板。

在电镀锌中所用的酸性浴中，为了形成所需的镀层，将硫酸或盐酸等酸性液中的 Pb 及 Tl 抑制在 Pb: 0.08ppm 以下及 Tl: 0.2ppm 以下的范围。如后述的实施例中所示，当 Pb 及 Tl 的添加量超过上述的上限时，则无法发挥所需的耐斑污性。Pb 及 Tl 的添加量越少越好，大致上优选抑制在 Pb: 0.05ppm 以下及 Tl: 0.1ppm 以下的范围，更优选抑制在 Pb: 0.03ppm 以下及 Tl: 0.05ppm 以下的范围。

另外，为了将电镀锌层中的 Pb 及 Tl 抑制在本发明中规定的范围内，最好除了如上所述地控制酸性液中的 Pb 及 Tl 的添加量以外，还留意成为原料的 Zn 或电镀锌中所用的阳极材料等。具体来说，优选将成为原料的 Zn 中的 Pb 及 Tl 分别控制在约 15ppm 以下及约 10ppm 以下。另外，当将 Pb-In-Ag 系合金或 Pb-Sn 系合金等 Pb 合金作为阳极材料使用时，则由于电镀锌层中的 Pb 量有可能因该阳极材料的溶解析出而增加，因此优选使用实质上不含有 Pb 的阳极材料（例如氧化铈电极）。

另外，在电镀锌中所用的酸性浴中，在硫酸或盐酸等酸性液中，也可以添加选自 Ni: 20~2000ppm、 Fe^{2+} : 50~5000ppm、 Fe^{3+} : 50~5000ppm、Cr: 5~2000ppm、Mo: 50~2000ppm、Sn: 0.05~20ppm、Cu: 0.05~50ppm、Cd: 0.05~5ppm、Ag: 0.05~5ppm、Si: 20~2000ppm、Co: 0.05~50ppm、In: 0.5~50ppm、Ir: 0.05~5ppm 及 W: 0.5~50ppm 构成的组中的至少一种元素，这样，耐斑污性就会进一步提高。当各元素的添加量小于上述的下限时，则无法有效地发挥耐斑污性，然而当各元素的添加量超过上述的上限时，则耐斑污性或耐白锈性等特性就会降低。

各元素的优选的添加量分别为 Ni: 200ppm 以上 2000ppm 以下、 Fe^{2+} : 200ppm 以上 2000ppm 以下、 Fe^{3+} : 500ppm 以上 2000ppm 以下、Cr: 50ppm 以上 2000ppm 以下、Mo: 200ppm 以上 2000ppm 以下、Sn: 0.5ppm 以上 5ppm 以下、Cu: 2ppm 以上 50ppm 以下、Cd: 0.5ppm 以上 5ppm 以下、Ag: 0.5ppm 以上 5ppm 以下、Si: 50ppm 以上 800ppm 以下、Co: 0.5ppm

以上 5ppm 以下、In: 2ppm 以上 20ppm 以下、Ir: 0.5ppm 以上 5ppm 以下及 W: 2ppm 以上 50ppm 以下。

上述元素 (Pb 及 Tl 以及耐斑污性改善元素) 向镀浴中的添加形态没有特别限定, 只要各元素的原子换算的添加量满足上述范围, 则可以采用任意的形态。例如, 既可以以金属粉末或金属箔等金属状态添加到镀液中, 也可以以硫酸盐、氯化物盐、磷酸盐、碳酸盐、氧化物盐等金属盐的形态添加。在以金属盐的形态添加的情况下, 元素的价数没有特别限定, 可以采用通常所能够采用的值。例如, Cr 既可以是三价也可以六价。Mo 或 W 等无论是四价还是六价都可以。如后述的实施例所示, 上述的元素也可以以水合物的形态添加。

在镀液中, 除了上述元素以外, 也可以添加通常所添加的其他的成分。例如出于提高导电性而实现耗电量的降低的目的, 也可以添加 Na_2SO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、KCl、NaCl 等导电性辅助剂。

本发明中所用的上述的锌电镀浴是新型的, 包含于本发明的范围内。即, (A) 被抑制为 Pb: 0.08ppm 以下及 Tl: 0.2ppm 以下的锌电镀浴、(B) 上述 (A) 中, 抑制为 Pb: 0.08ppm 以下及 Tl: 0.2ppm 以下, 并且含有选自由 Ni: 20~2000ppm、 Fe^{2+} : 50~5000ppm、 Fe^{3+} : 50~5000ppm、Cr: 5~2000ppm、Mo: 50~2000ppm、Sn: 0.05~20ppm、Cu: 0.05~50ppm、Cd: 0.05~5ppm、Ag: 0.05~5ppm、Si: 20~2000ppm、Co: 0.05~50ppm、In: 0.5~50ppm、Ir: 0.05~5ppm 及 W: 0.5~50ppm 构成的组中的至少一种元素的锌电镀浴也包含于本发明的范围内。

本发明的锌电镀浴是在电镀锌等中通常所用的锌电镀浴中具有如下特征, 即, 将 Pb 及 Tl 的添加量抑制为上述的水平, 或者还将耐斑污性改善元素的添加量控制在上述的范围内, 对于其他的镀浴中成分没有特别限定。本发明中, 可以在通常所用的锌电镀浴, 例如硫酸锌浴 (含有硫酸锌和硫酸的硫酸锌浴、含有硫酸锌、硫酸钠和硫酸铵的硫酸锌浴等) 等酸性锌镀浴中, 添加上述的元素。本发明的锌镀浴中, 除了上述元素以外, 也可以含有在锌电镀浴中通常添加的添加成分 (例如上述的导电性辅助剂等)。

具体来说, 除了后述的实施例中记载的锌电镀浴以外, 还可以使用以

下的锌电镀浴。

(硫酸锌浴…其一)

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 350g/L

H_2SO_4 30g/L

(硫酸锌浴…其二)

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 350g/L

Na_2SO_4 70g/L

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 30g/L

本发明的制造方法的特征是,将镀液中的 Pb 及 Tl 抑制为规定水平,优选使用还添加了规定量耐斑污性改善元素的镀液来形成电镀锌层,其他的电镀条件可以在不损害本发明的作用的范围内适当地决定,例如优选如下所示地控制。

考虑到与电流效率或镀层烧伤现象(镀层发暗并且有斑点)的关系,镀液的 pH 大致上优选为 0.5~4.0 的范围内,更优选为 1.0~2.0 的范围内。

镀液的温度大致上优选设为 50~70℃ 的范围内。

镀液的相对流速大致上优选为 0.3~5m/sec 的范围内。这里,所谓相对流速是指镀液的流动方向速度与作为电镀原板的钢板的通板方向速度之差。

电镀中所用的电极(阳极)的种类只要是通常所用的就没有特别限定,例如除了 Pb—Sn 电极、Pb—In 电极、Pb—Ag 电极、Pb—In—Ag 电极等铅系电极以外,还可以举出氧化铈电极、锌电极等。

电镀池可以使用纵型及横型的任意的池。电镀锌的方法没有特别限定,例如可以举出恒电流电镀法或脉冲电镀法等。

在如上所述地形成了镀层后,如下所示地形成树脂覆盖膜(非铬酸盐覆盖膜)。在树脂覆盖膜的形成前,出于提高覆盖膜密接性、改善耐腐蚀性、控制外观等目的,也可以在镀层的表面例如用 Co、Ni、Mo、V、磷酸盐、硝酸盐等的胺等进行公知的前处理。

具体来说,首先准备含有规定量含羧基树脂的树脂成分及 Si 系无机化合物,优选含有规定量硅烷偶联剂的无铬化成处理液(以下有时简称为「处理液」)。处理液是将以下的成分溶解、分散在可以完全溶解的水系溶剂

（例如盐酸或硝酸溶液等）中的液体。

处理液中所含的树脂成分与 Si 系无机化合物的质量比率大致上优选为树脂成分：Si 系无机化合物=5 份～45 份：55 份～95 份的范围内。当含羧基树脂等树脂成分的量少时，则会有耐腐蚀性、耐碱脱脂性、涂刷性等降低的倾向。另一方面，当树脂成分的量多时，则耐磨损性、导电性等就会降低。另外，当 Si 系无机化合物的量少时，则会有耐磨损性、导电性等降低的倾向，当 Si 系无机化合物的量多时，则由于树脂成分变少，因此会使树脂覆盖膜的成膜性降低，耐腐蚀性降低。

处理液也可以还含有硅烷偶联剂。处理液中所含的硅烷偶联剂的含量如后述的实施例中所示，相对于树脂成分与 Si 系无机化合物的合计 100 质量份，大致上优选为 5～25 质量份的范围。当硅烷偶联剂的含量少时，则除了无法有效地发挥耐斑污性改善作用以外，含羧基树脂与 Si 系无机化合物的反应性也会降低，从而使耐磨损性、涂刷性、耐腐蚀性等降低。另一方面，当硅烷偶联剂的含量多时，则树脂覆盖膜的制作中所用的覆盖膜配制液的稳定性降低，有可能发生凝胶化。另外，由于不参与反应的硅烷偶联剂的量变多，因此锌镀层与树脂覆盖膜的密接性有可能降低。

在处理液中，除了上述成分以外，根据需要，也可以添加蜡或交联剂等。另外，在处理液中，在不损害本发明的作用的范围内，也可以含有通常所含的成分（例如防脱皮剂、流平剂、消泡剂、渗透剂、乳化剂、成膜辅助剂、着色颜料、润滑剂、表面活性剂、用于赋予导电性的导电性添加剂、增稠剂、分散剂、干燥剂、稳定剂、防霉剂、防腐剂、阻冻剂等）。

当将含有上述的成分的处理液使用公知的方法，例如使用辊涂法、喷涂法、淋幕流涂法、刮刀涂覆法、棒涂法、浸涂法、刷毛涂布法等涂布于金属板的一面或两面上后，进行加热、干燥时，则可以得到具备所需的树脂覆盖膜的电镀锌钢板。

加热・干燥温度优选在所用的含羧基树脂与 Si 系无机化合物的交联反应充分进行的温度（例如大致上板温为 90～100℃）下进行。另外，在作为润滑剂使用球形的聚乙烯蜡的情况下，由于如果维持好球形的话则在其后的加工工序中的加工性就会变得良好，因此最好在约 70～130℃的范围内进行干燥。

[实施例]

下面将举出实施例对本发明进行更为具体地说明，然而本发明并不受下述实施例限制，也可以在能够适合上述·后述的主旨的范围中适当地进行改变而实施，此种方式也包含于本发明的技术范围中。

实施例 1

本实施例中，研究了镀层中所含的 Pb 及 Tl 对耐斑污性以及耐白锈性造成的影响。这里，与上述的特开 2004-224454 号公报的实施例 1 中所记载的方法相同地制作了树脂覆盖膜。

(1) 树脂水性液的制作

这里，由含有含羧基聚氨酯树脂水性液、乙烯-不饱和羧酸共聚物水性分散液、二氧化硅粒子及硅烷偶联剂的树脂水性液制作了树脂覆盖膜。具体的制作方法如下所示。

(1-1) 含羧基聚氨酯树脂水性液的配制

向具备搅拌机、温度计、温度控制器的内容量为 0.8L 的合成装置中作为多元醇成分加入保土谷化学工业(株)制聚四亚甲基醚乙二醇(平均分子量为 1000) 60g、1,4-环己烷二甲醇 14g、二羟甲基丙酸 20g，继而作为反应溶剂加入 N-甲基吡咯烷酮 30.0g。作为异氰酸酯成分加入 104g 甲苯二异氰酸酯(以下有时简称为「TDI」)，从 80℃升温到 85℃，反应 5 小时。所得的预聚物的 NCO 含量为 8.9%。继而添加三乙胺 16g 而进行中和，加入乙二胺 16g 和水 480g 的混合水溶液，在 50℃下乳化 4 小时，进行链增长反应而得到聚氨酯树脂水性分散液(不挥发性树脂成分为 29.1%，酸价为 41.4)。

(1-2) 乙烯-不饱和羧酸共聚物水性分散液的配制

向具备搅拌机、温度计、温度控制器的内容量为 0.8L 的乳化设备的高压釜中，加入水 626 质量份、乙烯-丙烯酸共聚物(丙烯酸 20 质量%、熔体指数(MI)为 300) 160 质量份，相对于乙烯-丙烯酸共聚物的羧基 1 摩尔，添加 40 摩尔%三乙胺、15 摩尔%氢氧化钠，在 150℃、5Pa 的气氛下进行高速搅拌，冷却为 40℃而得到乙烯-丙烯酸共聚物的水性分散液。接下来，向上述水性分散液中，作为交联剂添加 4,4'-双(亚乙基亚氨基羰基氨基)二苯基甲烷(日本催化剂制，CHEMITITE DZ-22E，

「CHEMITITE」为注册商标),使之相对于乙烯-丙烯酸共聚物的不挥发性树脂成分 100 质量份达到 5 质量份的比率。

(1-3) 树脂水性液的配制

将上述说明中得到的含羧基聚氨酯树脂水性液、上述乙烯-丙烯酸共聚物水性分散液、胶体二氧化硅(日产化学工业(株)制「ST-XS」、平均粒径 4~6nm)以不挥发性成分换算合计配合 100 质量份,并使它们达到 5 质量份:25 质量份:70 质量份的配合比率,另外相对于该合计 100 质量份,再作为硅烷偶联剂添加 10 质量份 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(信越化学制「KBM403」),配制了树脂水性液。

(2) 电镀锌钢板的制作

作为电镀原板,使用了以常法制作的 Al 镇静冷轧钢板。将其脱脂·酸洗后,利用电镀面积为 180mm×300mm 的循环型电镀装置,使用硫酸盐浴,在下述的条件下实施电镀,得到电镀锌钢板。

(镀液组成)

使用了含有以下的成分并且以硫酸盐的形态在表 1 所示的范围中分别添加了表 1 中记载的元素(Pb/Tl)的镀液。另外,还准备了完全不添加这些元素的镀液。

ZnSO₄·7H₂O 350g/L

Na₂SO₄ 70g/L

H₂SO₄ 20g/L

其他的电镀条件如下所示。

- 电流密度: 100A/dm²
- 镀浴温度: 60±5℃
- 镀液流速: 1.3m/sec
- 电极(阳极): IrOx 电极
- 电镀附着量: 20g/m²

(3) 具备树脂覆盖膜的电镀锌钢板的制作

将上述(1)中得到的树脂水性液利用滚压法涂布(单面涂布)在上述(2)中得到的锌镀层上,在实验炉中,以炉温 220℃、板温 95℃加热干燥,得到具有厚度为 0.4 μm 的树脂覆盖膜(非铬酸盐覆盖膜)的电镀

锌钢板。

如此得到的树脂覆盖膜含有树脂成分、胶体二氧化硅及硅烷偶联剂，以质量比率计，大致上为树脂成分：胶体二氧化硅：硅烷偶联剂=30 份：70 份：10 份。

另外，在利用原子吸光光度法（装置：使用 Jarrel—Ash 公司制的 SOLARA—M6）确认后，其结果为 1.2 质量%。具体来说，构成树脂覆盖膜的树脂成分中所含的 Na 含量为 0.55 质量%，胶体二氧化硅中所含的 Na 含量为 1.7 质量%。

（4）镀层中的耐斑污性改善元素的分析

利用以下的方法分析了如此得到的镀层中所含的耐斑污性改善元素的量。

首先，准备将如上所述地得到的电镀锌钢板以 50×50mm 尺寸切割的分析用试样，将其加入到稀释为 2 倍的盐酸液体中，浸渍至 Zn 的溶解反应结束，得到了浸渍液（1）。本实施例中，为了消除由暂时溶解的耐斑污性改善元素向作为基材的钢板表面置换析出而造成的测定误差，在 Zn 的溶解反应结束后，立即提拉上述的试样，再次在新配制的盐酸液体（2 倍稀释液）中浸渍 30 秒，得到了浸渍液（2）。其后，将如上所述地得到的浸渍液（1）及（2）合并而定容后，使用 ICP—MS 分析装置（VGI 公司制 PLASMAQUAD 型），分析了 Pb 及 Tl 以及耐斑污性改善元素（除了 Cu）的量。对于 Cu，使用 ICP 分析装置（岛津制作所制 ICPV—1000），进行了分析。而且，本实施例中的 Pb 及 Tl 的检测极限为 Pb:0.1ppm, Tl:0.1ppm。

（5）耐斑污性的评价

在将如上所述地得到的各电镀锌钢板放入温度为 50℃、相对湿度在 95% 以上的恒温恒湿试验装置内而保管了 504 小时后，利用目视观察表面的外观，基于图 1A～图 1E 的「斑污评价判定用照片样本」（5cm×5cm）评价了耐斑污性。图 1A～图 1E 分别对应于下述的评价基准 1～5。本实施例中，将评价基准为「1」～「3」判定为合格，将「4」或「5」判定为不合格。

（评价基准）

1: 完全没有斑污的情况（图 1A）

2: 产生微少的斑污的情况 (图 1B)

3: 产生斑污的情况 (图 1C)

4: 明显地产生斑污的情况 (图 1D)

5: 严重地产生斑污的情况 (图 1E)

这里, 如果对比图 1B (评价 2) 和图 1C (评价 3), 则可知在图 1C 中, 与图 1B 相比, 明显地产生更多斑痕样的斑点。另外, 如果对比图 1C (评价 3) 和图 1D (评价 4), 则可知在图 1D 中, 与图 1C 相比, 整体上调变黑, 这可以认为是因为 Na 凝聚部分 (变为发黑颜色的区域) 的黑色化的程度加剧, 其结果是, 两者的斑污的差别变得醒目。另外, 如果对比图 1D (评价 4) 和图 1E (评价 5), 则可知在图 1E 中, 与图 1D 相比色调进一步变黑, 这可以认为是因为 Na 凝聚部分的黑色化的程度过度地加剧。黑色化的程度例如可以用 Hunter-Lab 表色法的 L 值 (利用由 L 轴、a 轴、b 轴三个坐标轴构成的色立体坐标系, 以将颜色分为 3 个要素而用数值表现/表计的方法算出的值) 表示。像这样在本实施例中, 包括黑色化的程度综合地评价了耐斑污性。

(6) 耐白锈性的评价

对如上所述地得到的各电镀锌钢板, 实施 JIS Z2371 中规定的盐水喷雾试验, 以下述基准判定了经过 96 小时后的白锈产生面积率, 评价了耐白锈性。本实施例中, 将评价基准为「◎」或「○」的判定为合格 (本发明例)。

◎: 小于 5%

○: 在 5% 以上而小于 10%

△: 在 10% 以上而小于 50%

×: 在 50% 以上

将这些结果一并记入表 1 中。表 1 中, 「—」表示在检测极限 (测定极限) 以下。

[表 1]

No.	Pb		Ti		评价	
	镀液中的浓度 (ppm)	镀层中的浓度 (ppm)	镀液中的浓度 (ppm)	镀层中的浓度 (ppm)	耐斑污性	耐白锈性
1	—	—	—	—	3	◎
2	0.01	0.1	—	—	3	◎
3	0.03	0.4	—	—	3	◎
4	0.05	1.1	—	—	3	◎
5	0.1	8.7	—	—	4	○
6	0.3	17.4	—	—	4	○
7	0.5	25	—	—	4	△
8	1	37.8	—	—	4	△
9	3	119	—	—	5	×
10	5	224	—	—	5	×
11	10	450	—	—	5	×
12	—	—	0.01	0.6	3	◎
13	—	—	0.03	2.2	3	◎
14	—	—	0.05	3.1	3	◎
15	—	—	0.1	7.2	3	◎
16	—	—	0.3	27	4	○
17	—	—	0.5	44	4	○
18	—	—	1	60	4	△
19	—	—	3	168	4	×
20	—	—	5	287	5	×
21	—	—	10	650	5	×
22	0.06	2.2	0.04	2.5	3	◎
23	0.07	3.5	0.08	5.5	3	◎
24	0.07	4.4	0.15	9.2	3	◎
25	0.1	6.2	0.05	3.8	4	○
26	0.12	8	0.09	6.7	5	△
27	0.2	12	0.14	8.8	4	×
28	0.06	2.5	0.3	13	4	×
29	0.07	4.1	0.28	12.5	4	△
30	0.07	4.8	0.4	15	5	×

根据表 1，可以如下所示地考察。

No.1 是使用了未添加 Pb 及 Tl 双方的镀液的例子，是将镀层中的 Pb 及 Tl 双方抑制在本实施例的检测极限以下的例子；No.2~4 是将镀液中及镀层中的 Pb 抑制在本发明的范围中，并且将镀层中的 Tl 抑制在本实施例的检测极限以下的例子；No.12~15 是将镀液中及镀层中的 Tl 抑制在本发明的范围内，并且将镀层中的 Pb 抑制在本实施例的检测极限以下的例子；No.22~24 是将镀液中及镀层中的 Pb 及 Tl 双方抑制在本发明的范围内的例子，耐斑污性及耐白锈性两个特性都得到提高。

与之不同，No.5~11 是虽然将镀层中的 Tl 抑制在本实施例的检测极限以下，但是镀液中及镀层中的 Pb 的含量多的例子；No.16~21 是虽然将镀层中的 Pb 抑制在本实施例的检测极限以下，但是镀液中及镀层中的 Tl 的含量多的例子；No.25~30 是镀液中及镀层中的 Pb 及 Tl 双方的含量都多的例子，除了耐斑污性都降低以外，其中还有耐白锈性降低的例子。

实施例 2

本实施例中，研究了耐斑污性改善元素的添加对耐斑污性及耐白锈性造成的影响。

具体来说，除了在实施例 1 中使用还添加了表 2~表 9 中所记载的添加剂（耐斑污性改善元素）的镀液以外，与实施例 1 相同地制作具有树脂覆盖膜（非铬酸盐覆盖膜）的电镀锌钢板，与实施例 1 相同地评价了耐斑污性及耐白锈性。如这些表中所示，耐斑污性改善元素中的 Ni、Fe、Cr、Sn、Cu、Cd、Co、W 都作为硫酸盐添加，Mo 作为钼酸钠添加，Si 作为胶体二氧化硅添加，Ag 作为硝酸银添加，In 作为氢氧化物添加，Ir 作为溴化物添加。

将它们的结果一并记入表 2~表 9 中。将用于参考的表 1 的 No.1 的结果也一并记入表 2~表 9 中。

[表 2]

No.	Pb		添加剂			评价	
	镀液中的浓度 (ppm)	镀层中的浓度 (ppm)	种类	镀液中的浓度 (ppm)	镀层中的浓度 (ppm)	耐斑污性	耐白锈性
1	—	—	—	—	—	3	◎
31	0.01	0.2	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	300	880	1	◎
32	0.03	0.8		1000	3100	1	◎
33	0.05	3.2		1500	5500	1	◎
34	0.1	7		300	950	3	○
35	1	51		1000	3200	3	×
36	10	321		1500	5450	4	×
37	0.01	0.1	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	300	120	1	◎
38	0.03	1.2		1000	200	1	○
39	0.05	4.0		3000	500	1	○
40	0.1	7.5		300	90	3	△
41	1	62		1000	310	4	×
42	10	411		3000	550	5	×
43	0.01	0.1	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	100	85	1	◎
44	0.03	0.6		1000	200	1	○
45	0.05	4.1		3000	500	2	○
46	0.1	8.2		100	110	4	○
47	1	45		1000	310	5	×
48	10	366		3000	480	5	×

[表 3]

No.	Pb		添加剂			评价	
	镀液中的浓度 (ppm)	镀层中的浓度 (ppm)	种类	镀液中的浓度 (ppm)	镀层中的浓度 (ppm)	耐斑污性	耐白锈性
1	—	—	—	—	—	3	◎
49	0.01	0.2	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	100	0.8	1	◎
50	0.03	0.7		300	1.1	1	◎
51	0.05	4.2		1000	3.5	1	○
52	0.1	6.9		100	1	3	○
53	1	60		300	2.1	3	×
54	10	389		1000	4	5	×
55	0.01	0.1	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	300	180	1	◎
56	0.03	0.7		1000	310	1	○
57	0.05	3.2		1500	440	1	○
58	0.1	7		300	200	3	○
59	1	50		1000	330	4	×
60	10	400		1500	470	5	×
61	0.01	0.1	SiO_2	30	60	2	◎
62	0.03	0.5		100	118	1	◎
63	0.05	3.3		300	450	1	○
64	0.1	7.4		30	66	3	○
65	1	53		100	125	3	×
66	10	398		300	420	5	×

[表 4]

No.	Pb		添加剂			评价	
	镀液中的 浓度 (ppm)	镀层中的 浓度 (ppm)	种类	镀液中的 浓度 (ppm)	镀层中的浓 度 (ppm)	耐斑污性	耐白锈性
1	—	—	—	—	—	3	◎
67	0.01	0.1	SnSO ₄	0.1	1.3	1	◎
68	0.03	1.1		1	3.0	1	◎
69	0.05	3.9		3	6.0	1	○
70	0.1	7.3		0.1	1.1	4	○
71	1	39		1	4.0	5	×
72	10	322		3	8.0	5	×
73	0.01	0.2	CuSO ₄	0.1	18	1	◎
74	0.03	0.8		1	88	1	○
75	0.05	4.0		3	250	2	○
76	0.1	7.5		0.1	25	4	△
77	1	50		1	110	4	×
78	10	380		3	220	5	×
79	0.01	0.1	CoSO ₄	0.1	0.0005	2	◎
80	0.03	0.5		1	0.0020	1	◎
81	0.05	2.9		3	0.0070	1	○
82	0.1	7.0		0.1	0.0006	4	○
83	1	42		1	0.0030	5	×
84	10	400		3	0.0070	5	×
85	0.01	0.2	W ₂ SO ₄	1	0.9	2	◎
86	0.03	1.3		3	2.5	1	○
87	0.05	3.3		10	12	1	○
88	0.1	7.8		1	1.2	4	○
89	1	67		3	3.0	4	×
90	10	403		10	10	5	×

[表 5]

No.	Pb		添加剂			评价	
	镀液中的 浓度 (ppm)	镀层中的 浓度 (ppm)	种类	镀液中的浓 度 (ppm)	镀层中的浓度 (ppm)	耐斑污性	耐白锈性
1			—	—	—	3	◎
91	0.01	0.1	$\text{In}(\text{OH})_3$	1	0.7	2	◎
92	0.03	1		3	1.5	1	◎
93	0.05	4		10	4	1	◎
94	0.1	8.2		1	0.8	3	○
95	1	34		3	2	4	×
96	10	398		10	4.2	5	×
97	0.01	0.1	CdSO_4	0.1	0.0003	2	◎
98	0.03	0.8		1	0.0027	1	○
99	0.05	3.8		3	0.008	1	○
100	0.1	9		0.1	0.0002	4	○
101	1	44		1	0.0033	5	×
102	10	421		3	0.009	5	×
103	0.01	0.1	AgNO_3	0.1	8	2	◎
104	0.03	0.5		1	58	1	○
105	0.05	2.9		3	200	1	○
106	0.1	8.1		0.1	10	4	○
107	1	66		1	65	4	×
108	10	411		3	350	5	×
109	0.01	0.1	$\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.1	0.03	2	◎
110	0.03	0.8		1	0.7	1	○
111	0.05	3.2		3	3.1	1	○
112	0.1	7.3		0.1	0.02	3	○
113	1	60		1	0.9	5	×
114	10	336		3	3.5	5	×

[表 6]

No.	TI		添加剂			评价	
	镀液中的 浓度 (ppm)	镀层中的 浓度 (ppm)	种类	镀液中的 浓度 (ppm)	镀层中的浓 度 (ppm)	耐斑污性	耐白锈性
1			—	—	—	3	◎
115	0.01	0.5	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100	320	1	◎
116	0.03	2		300	850	1	◎
117	0.05	3.5		1000	3100	1	◎
118	0.1	8		1500	5200	1	◎
119	0.3	20		100	298	3	○
120	0.5	50		300	810	3	○
121	1	82		1000	2890	4	△
122	10	530		1500	5450	5	×
123	0.01	0.2	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	100	67	1	◎
124	0.03	1.8		300	90	1	◎
125	0.05	4		1000	120	1	◎
126	0.1	6.9		3000	550	1	◎
127	0.3	18		100	70	3	○
128	0.5	45		300	88	3	○
129	1	66		1000	135	4	△
130	10	580		3000	570	5	×
131	0.01	0.4	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	100	80	1	◎
132	0.03	2.8		300	120	1	◎
133	0.05	5		1000	210	1	◎
134	0.1	7		3000	500	1	◎
135	0.3	22		100	75	3	○
136	0.5	50		300	90	3	○
137	1	77		1000	220	4	△
138	10	540		3000	560	5	×

[表 7]

No.	Ti		添加剂			评价	
	镀液中的 浓度 (ppm)	镀层中的 浓度 (ppm)	种类	镀液中的 浓度 (ppm)	镀层中的 浓度 (ppm)	耐斑污性	耐白锈性
1			—	—	—	3	◎
139	0.01	0.6	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	30	0.7	1	◎
140	0.03	2.2		100	1.5	1	◎
141	0.05	3.1		300	3	1	◎
142	0.1	8.5		1000	4.2	1	◎
143	0.3	25		30	0.8	3	○
144	0.5	53		100	2	3	○
145	1	60		300	3.9	4	△
146	10	580		1000	4.5	5	×
147	0.01	0.3	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100	45	1	◎
148	0.03	3		300	180	1	◎
149	0.05	4.5		1000	320	1	◎
150	0.1	7.7		1500	470	1	◎
151	0.3	21		100	60	3	○
152	0.5	44		300	123	3	○
153	1	70		1000	326	4	△
154	10	657		1500	450	5	×
155	0.01	0.5	SiO_2	30	45	1	◎
156	0.03	2		100	130	1	◎
157	0.05	3.7		300	430	1	◎
158	0.1	7.6		1000	1200	1	◎
159	0.3	25		30	69	3	○
160	0.5	53		100	157	3	○
161	1	76		300	398	4	△
162	10	590		1000	1320	5	×

[表 8]

No.	Tl		添加剂			评价	
	镀液中的 浓度 (ppm)	镀层中的 浓度 (ppm)	种类	镀液中的浓 度 (ppm)	镀层中的 浓度 (ppm)	耐斑污性	耐白锈性
1			—	—	—	3	◎
163	0.01	0.4	SnSO ₄	0.1	1.3	1	◎
164	0.03	2.8		1	2.7	1	◎
165	0.05	4.2		3	6	1	◎
166	0.1	8.7		10	15	1	◎
167	0.3	30		0.1	1.2	3	○
168	0.5	58		1	3	3	○
169	1	77		3	5.7	4	△
170	10	620		10	10	5	×
171	0.01	0.5	CuSO ₄	0.1	12	1	◎
172	0.03	2.4		1	68	1	◎
173	0.05	3.6		3	210	1	◎
174	0.1	8.1		10	724	1	◎
175	0.3	19		0.1	15	3	○
176	0.5	55		1	70	3	○
177	1	82		3	236	4	△
178	10	590		10	630	5	×
179	0.01	0.6	CoSO ₄	0.1	0.0006	1	◎
180	0.03	2.5		1	0.003	1	◎
181	0.05	4		3	0.008	1	◎
182	0.1	7.2		10	0.09	1	◎
183	0.3	28		0.1	0.0005	3	○
184	0.5	44		1	0.005	3	○
185	1	90		3	0.01	4	△

186	10	645		10	0.1	5	×
187	0.01	0.4	W ₂ SO ₄	1	0.5	1	⊙
188	0.03	2.4		3	2.5	1	⊙
189	0.05	3.9		10	12	1	⊙
190	0.1	8.5		40	38	1	⊙
191	0.3	22		1	0.8	3	○
192	0.5	53		3	3.2	3	○
193	1	88		10	9	4	△
194	10	570		40	40	5	×

[表 9]

No.	Ti		添加剂			评价	
	镀液中的 浓度 (ppm)	镀层中的浓 度 (ppm)	种类	镀液中的 浓度 (ppm)	镀层中的浓 度 (ppm)	耐斑污性	耐白锈性
1			—	—	—	3	◎
195	0.01	0.4	$\text{In}(\text{OH})_3$	1	0.4	1	◎
196	0.03	2.9		3	2	1	◎
197	0.05	4		10	5	1	◎
198	0.1	7.2		40	22	1	◎
199	0.3	25		1	0.5	3	○
200	0.5	50		3	2.2	3	○
201	1	70		10	5.2	4	△
202	10	610		40	25	5	×
203	0.01	0.6	CdSO_4	0.1	0.0004	1	◎
204	0.03	2.5		1	0.003	1	◎
205	0.05	3.8		3	0.007	1	◎
206	0.1	8		4	0.014	1	◎
207	0.3	32		0.1	0.0003	3	○
208	0.5	53		1	0.0031	3	○
209	1	85		3	0.008	4	△
210	10	650		4	0.012	5	×
211	0.01	0.6	AgNO_3	0.1	4	1	◎
212	0.03	2.1		1	70	1	◎
213	0.05	4		3	230	1	◎
214	0.1	7.7		4	379	1	◎
215	0.3	24		0.1	4.8	3	○
216	0.5	50		1	74	3	○
217	1	78		3	207	4	△
218	10	598		4	350	5	×
219	0.01	0.7	$\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.1	0.03	1	◎

220	0.03	2.9		1	1.1	1	◎
221	0.05	4		3	3	1	◎
222	0.1	7.9		4	7.7	1	◎
223	0.3	19		0.1	0.04	3	○
224	0.5	54		1	0.9	3	○
225	1	89		3	2.7	4	△
226	10	710		4	8	5	×

首先,对表2~表5进行考察。这些表中,总结了Tl被抑制在本实施例的检测极限以下,并且对镀液中及镀层中的Pb量进行了各种变化后的耐斑污性改善元素的添加效果。这里,耐斑污性改善元素都是在本发明的优选的范围内变化的。

其中, No.31~33 (Ni 含有例)、No.37~39 (Fe^{2+} 含有例)、No.43~45 (Fe^{3+} 含有例)、No.49~51 (Cr 含有例)、No.55~57 (Na 含有例)、No.61~63 (Si 含有例)、No.67~69 (Sn 含有例)、No.73~75 (Cu 含有例)、No.79~81 (Co 含有例)、No.85~87 (W 含有例)、No.91~93 (In 含有例)、No.97~99 (Cd 含有例)、No.103~105 (Ag 含有例)、No.109~111 (Ir 含有例) 都是在Pb及Tl双方满足本发明的要件的镀液中,在本发明的优选的范围内添加了上述的耐斑污性改善元素的例子,与未添加耐斑污性改善元素的实施例1的情况相比,耐斑污性进一步提高。

与之不同, No.34~36 (Ni 含有例)、No.40~42 (Fe^{2+} 含有例)、No.46~48 (Fe^{3+} 含有例)、No.52~54 (Cr 含有例)、No.58~60 (Mo^{6+} 含有例)、No.64~66 (Si 含有例)、No.70~72 (Sn 含有例)、No.76~78 (Cu 含有例)、No.82~84 (Co 含有例)、No.88~90 (W 含有例)、No.94~96 (In 含有例)、No.100~102 (Cd 含有例)、No.106~108 (Ag 含有例)、No.112~114 (Ir 含有例) 都是在Pb量不满足本发明的范围的镀液中,在本发明的优选的范围内添加了上述的耐斑污性改善元素的例子,全都可以看到耐斑污性或耐白锈性的程度降低的倾向。

然后,对表6~表9进行考察。这些表中,总结了Pb被抑制在本实施例的检测极限以下,并且对镀液中及镀层中的Tl量进行了各种变化后的

耐斑污性改善元素的添加效果。这里，耐斑污性改善元素都是在本发明的优选的范围内变化的。

其中，No.115~117(Ni 含有例)、No.123~125(Fe^{2+} 含有例)、No.131~133(Fe^{3+} 含有例)、No.139~141(Cr 含有例)、No.147~149(Mo 含有例)、No.155~157(Si 含有例)、No.163~165(Sn 含有例)、No.171~173(Cu 含有例)、No.179~181(Co 含有例)、No.187~189(W 含有例)、No.195~197(In 含有例)、No.203~205(Cd 含有例)、No.211~213(Ag 含有例)、No.219~221(Ir 含有例)都是在 Pb 及 Tl 双方满足本发明的要件的镀液中，在本发明的优选的范围内添加了上述的耐斑污性改善元素的例子，与未添加耐斑污性改善元素的实施例 1 的情况相比，耐斑污性进一步提高。

与之不同，No.118~122(Ni 含有例)、No.126~130(Fe^{2+} 含有例)、No.134~138(Fe^{3+} 含有例)、No.142~146(Cr 含有例)、No.150~154(Mo^{6+} 含有例)、No.158~162(Si 含有例)、No.166~170(Sn 含有例)、No.174~178(Cu 含有例)、No.182~186(Co 含有例)、No.190~194(W 含有例)、No.198~202(In 含有例)、No.206~210(Cd 含有例)、No.214~218(Ag 含有例)、No.222~226(Ir 含有例)都是在 Tl 量不满足本发明的范围的镀液中，在本发明的优选的范围内添加了上述的耐斑污性改善元素的例子，全都可以看到耐斑污性或耐白锈性的程度降低的倾向。

实施例 3

本实施例中，对硅烷偶联剂的添加所致的耐斑污性提高作用进行了研究。这里，如下所示地制作了具有树脂成分与胶体二氧化硅的配合比率不同的四种树脂覆盖膜的非铬酸盐电镀锌钢板，研究了硅烷偶联剂对各非铬酸盐电镀锌钢板的影响。

(No.227~230)

在上述的实施例 1 中，除了向「(1-3) 树脂水性液的配制」中的含羧基聚氨酯树脂水性液、乙烯-丙烯酸共聚物水性分散液、胶体二氧化硅（配合比率=5 质量份：25 质量份：70 质量份）的合计 100 质量份中，如表 10 所示，在 0、10 质量份、20 质量份、30 质量份的范围内又添加了硅烷偶联剂以外，与实施例 1 相同地制作了树脂覆盖膜。

另外，在上述的实施例 1 的「(2) 电镀锌钢板的制作」中，除了使用

含有表 7 中记载的所有各元素的镀液以外，与实施例 1 相同地制作了电镀锌钢板。表 11 中记载的各元素都是以上述的实施例 1 中记载的形态添加的元素。

然后，与实施例 1 相同地制作了非铬酸盐电镀锌钢板，评价了耐斑污性及耐白锈性。

(No.231~234)

在上述的实施例 1 中，除了在「(1-2) 乙烯-不饱和羧酸共聚物水性分散液的配制」中未添加氢氧化钠，以及在「(1-3) 树脂水性液的配制」中作为胶体二氧化硅使用了日产化学工业(株)制「ST-AK」，并且将含羧基聚氨酯树脂水性液、乙烯-丙烯酸共聚物水性分散液(不含有 Na)、胶体二氧化硅的配合比率设为 5 质量份：30 质量份：65 质量份，向它们的合计 100 质量份中，如表 6 所示，在 0、10 质量份、20 质量份、30 质量份的范围内又添加了硅烷偶联剂以外，与实施例 1 相同地制作了树脂覆盖膜。

另外，在上述的实施例 1 的「(2) 电镀锌钢板的制作」中，除了使用含有表 7 中记载的所有各元素的镀液以外，与实施例 1 相同地制作了电镀锌钢板。表 11 中记载的各元素都是以上述的实施例 1 中记载的形态添加的元素。

然后，与实施例 1 相同地制作了非铬酸盐电镀锌钢板，评价了耐斑污性及耐白锈性。

(No.235~238)

在上述的实施例 1 中，除了在「(1-3) 树脂水性液的配制」中作为胶体二氧化硅使用了在日产化学工业(株)制「ST-XS」中出于提高强度的目的添加了 5.1 质量%的 NaOH 的胶体二氧化硅，并且将含羧基聚氨酯树脂水性液、乙烯-丙烯酸共聚物水性分散液、胶体二氧化硅的配合比率设为 6 质量份：34 质量份：60 质量份，向它们的合计 100 质量份中，如表 6 所示，在 0、10 质量份、20 质量份、30 质量份的范围内又添加了硅烷偶联剂以外，与实施例 1 相同地制作了树脂覆盖膜。

另外，在上述的实施例 1 的「(2) 电镀锌钢板的制作」中，除了使用含有表 7 中记载的所有各元素的镀液以外，与实施例 1 相同地制作了电镀

锌钢板。表 11 中记载的各元素都是以上述的实施例 1 中记载的形态添加的元素。

然后，与实施例 1 相同地制作了非铬酸盐电镀锌钢板，评价了耐斑污性及耐白锈性。

将它们的结果一并记入表 10 中。

而且，表 10 中，还一并记载有构成树脂覆盖膜的树脂成分及胶体二氧化硅中所含的 Na 含量以及树脂覆盖膜中所含的 Na 含量。

[表 10]

No.	树脂覆盖膜成分			树脂覆盖膜	评价	
	树脂成分 (质量份)	SiO ₂ (质量份)	硅烷偶联剂 (质量份)	Na含量 (质量%)	耐斑污性	耐白锈性
227	30 (NaO. 55%)	70 (Na1. 7%)	0	1.4	2	○
228			10	1.2	1	○
229			20	1.1	1	○
230			30	1.0	凝胶化	
231	35 (无Na)	65 (NaO. 2%)	0	0.13	2	○
232			10	0.11	1	○
233			20	0.10	1	○
234			30	0.09	凝胶化	
235	40 (NaO. 55%)	60 (Na4. 6%)	0	3.0	2	○
236			10	2.7	1	○
237			20	2.5	1	○
238			30	2.3	凝胶化	

[表 11]

添加元素	添加化合物	镀液中的浓度 (ppm)	镀层中的含有率 (ppm)
Pb	PbSO_4	0.05	3.5
Tl	TlSO_4	0.12	8.3
Ni	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	190	565
Fe^{2+}	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1650	524
Fe^{3+}	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	350	524
Mo	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	135	72
Cr	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	120	2.2
Cu	CuSO_4	0.2	31
Co	CoSO_4	0.2	0.002
W	W_2SO_4	1.3	1
Sn	SnSO_4	0.2	1.1
In	$\text{In}(\text{OH})_3$	1.2	0.8
Ag	AgNO_3	0.15	18
Ir	$\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.4	0.17
Cd	CdSO_4	0.6	0.002
Si	SiO_2	62	70

如表 10 中所示, 当在本发明的优选的范围中添加硅烷偶联剂时, 则与未添加硅烷偶联剂的情况相比, 上述的特性都提高。而且, 在添加了 30 质量份的硅烷偶联剂的例子中, 由于处理液都发生凝胶化, 无法涂布于镀层上, 因此无法评价外观。

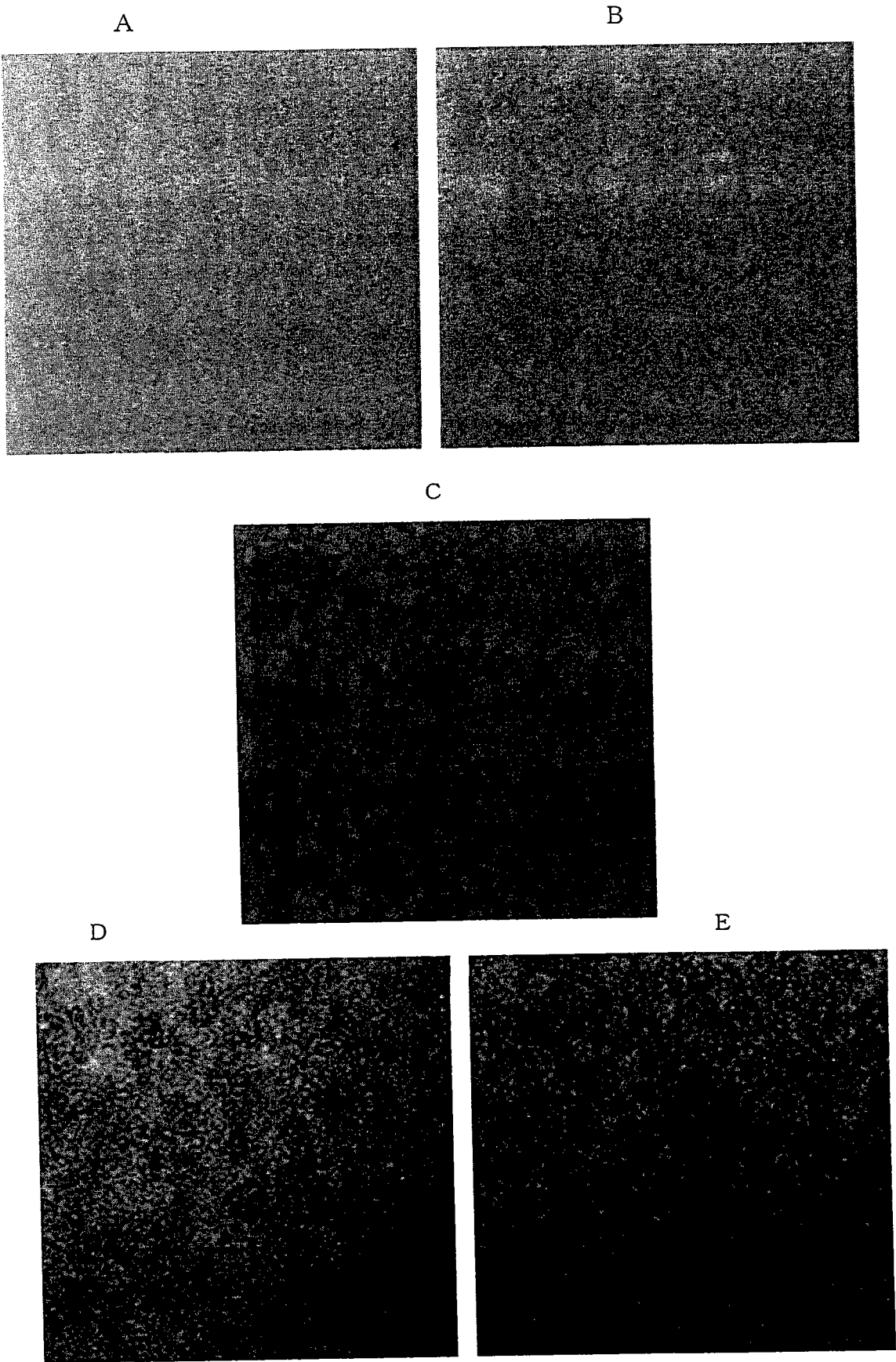


图 1