



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119895078 A

(43) 申请公布日 2025.04.25

(21) 申请号 202380063852.2

(22) 申请日 2023.11.13

(30) 优先权数据

2022-188237 2022.11.25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.03.05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/040774 2023.11.13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/111458 JA 2024.05.30

(71) 申请人 日涂表面处理化工有限公司

地址 日本

(72) 发明人 山根健辅 三浦裕佑 水野晃宏

香山仁志 小林由希菜

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

专利代理师 钟晶 陈彦

(51) Int.Cl.

G23C 26/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

金属表面处理剂

(57) 摘要

本发明提供一种能够进行高温烧结且能够对金属基材赋予高耐腐蚀性的金属表面处理剂。一种金属表面处理剂,其含有硅酸化合物(A)、除硅酸化合物以外、钒化合物以外及锆化合物以外的碱金属盐(B)、钒化合物(C)、锆化合物(D)和水,相对于金属表面处理剂的总固体成分,硅元素的含量为10质量%以上。硅酸化合物(A)优选为碱金属的硅酸盐。

1. 一种金属表面处理剂,其含有硅酸化合物(A)、除硅酸化合物以外、钒化合物以外及锆化合物以外的碱金属盐(B)、钒化合物(C)、锆化合物(D)和水,
相对于金属表面处理剂的总固体成分,硅元素的含量为10质量%以上。
2. 根据权利要求1所述的金属表面处理剂,其中,所述硅酸化合物(A)为碱金属的硅酸盐。
3. 根据权利要求1或2所述的金属表面处理剂,其中,所述金属表面处理剂的固体成分中所含的碱金属元素M相对于硅元素Si的摩尔比即M/Si为0.5~1.2。
4. 根据权利要求1或2所述的金属表面处理剂,其中,相对于所述金属表面处理剂的总固体成分,钒元素的含量为0.1~10质量%,锆元素的含量为0.1~10质量%。
5. 根据权利要求1或2所述的金属表面处理剂,其还包含螯合剂(E)。
6. 一种金属表面处理皮膜,其是将权利要求1或2所述的金属表面处理剂固化而成的。
7. 一种表面处理金属,其具有权利要求6所述的金属表面处理皮膜。

金属表面处理剂

技术领域

[0001] 本发明涉及金属表面处理剂。

背景技术

[0002] 以往,作为对钢铁等金属基材赋予耐腐蚀性的技术,已知有磷酸锌处理、锆系化成处理。磷酸锌处理被用作涂装基底用化成处理,但由于将作为富营养化元素的磷、有致癌性可能的镍作为皮膜成分,因此近年来从环境保护、对人体的影响的观点出发,有避免使用的倾向。

[0003] 锆系化成处理是以往应用于铝系材料的技术,关于对钢铁材料赋予高耐腐蚀性的技术,现状是尚有改善的余地。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2020-186456号公报

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 专利文献1中记载的技术是涉及表面处理钢板的技术,表面处理皮膜中包含丙烯酸树脂乳液。在表面处理皮膜的主成分中含有丙烯酸树脂乳液等树脂成分的情况下,现状是难以使烧结时的原材料到达温度(PMT)为例如超过200°C的高温,得不到涂膜的充分耐热性、耐久性,也得不到涂装后的充分耐腐蚀性。

[0009] 本发明是鉴于上述情况而完成的,其目的在于提供一种金属表面处理剂,其能够进行高温烧结,并且能够对金属基材赋予高耐腐蚀性。

[0010] 用于解决课题的方法

[0011] (1) 本发明涉及一种金属表面处理剂,其含有硅酸化合物(A)、除硅酸化合物以外、钒化合物以外及锆化合物以外的碱金属盐(B)、钒化合物(C)、锆化合物(D)和水,相对于金属表面处理剂的总固体成分,硅元素的含量为10质量%以上。

[0012] (2) 根据(1)所述的金属表面处理剂,其中,上述硅酸化合物(A)为碱金属的硅酸盐。

[0013] (3) 根据(1)或(2)所述的金属表面处理剂,其中,上述金属表面处理剂的固体成分中所含的碱金属元素(M)相对于硅元素(Si)的摩尔比(M/Si)为0.5~1.2。

[0014] (4) 根据(1)~(3)中任一项所述的金属表面处理剂,其中,相对于上述金属表面处理剂的总固体成分,钒元素的含量为0.1~10质量%,锆元素的含量为0.1~10质量%。

[0015] (5) 根据(1)~(4)中任一项所述的金属表面处理剂,其还包含螯合剂(E)。

[0016] (6) 一种金属表面处理皮膜,其是将(1)~(5)中任一项所述的金属表面处理剂固化而成的。

[0017] (7) 一种表面处理金属,其具有(6)所述的金属表面处理皮膜。

[0018] 发明效果

[0019] 根据本发明,可以提供一种能够进行高温烧结且能够对金属基材赋予高耐腐蚀性的金属表面处理剂。

具体实施方式

[0020] 以下,对本发明的实施方式的金属表面处理剂进行说明。本发明并不限于以下的实施方式的记载。

[0021] <金属表面处理剂>

[0022] 本实施方式的金属表面处理剂含有硅酸化合物(A)、除硅酸化合物以外、钒化合物以外及锆化合物以外的碱金属盐(B)、钒化合物(C)、锆化合物(D)和水。另外,优选含有螯合剂(E)。

[0023] (硅酸化合物(A))

[0024] 硅酸化合物(A)是由金属表面处理剂形成的皮膜的主成分。通过使皮膜的主成分作为无机化合物的硅酸化合物(A),能够进行皮膜的高温烧结。作为硅酸化合物(A)的具体例,可举出碱金属的硅酸盐、胶体二氧化硅、硅酸烷基酯化合物、硅酸烷基酯化合物的水解产物、硅酸烷基酯化合物的缩聚产物等,从耐腐蚀性的观点出发,硅酸化合物(A)优选为碱金属的硅酸盐。作为碱金属的硅酸盐,例如可举出原硅酸锂、原硅酸钠、原硅酸钾等原硅酸的碱金属盐、偏硅酸锂、偏硅酸钠、偏硅酸钾等偏硅酸的碱金属盐等。作为硅酸烷基酯化合物,可举出硅酸甲酯、硅酸乙酯等。

[0025] 相对于本实施方式的金属表面处理剂的总固体成分,硅元素的含量为10质量%以上。上述硅元素的含量优选为20质量%以上且40质量%以下。通过使上述硅元素的含量为10质量%以上,例如能够将原材料到达温度(PMT)设为200°C以上的温度从而对由金属表面处理剂形成的皮膜进行高温烧结。若使上述硅元素的含量超过40质量%,则其他必须成分的配合量变少,难以发挥金属表面处理剂的稳定性、耐腐蚀性。

[0026] (碱金属盐(B))

[0027] 碱金属盐(B)是除硅酸化合物以外、钒化合物以外及锆化合物以外的碱金属盐,作为交联剂发挥作用。通过在金属表面处理剂中含有碱金属盐(B),所形成的皮膜对水、腐蚀因子(氯化物离子等)的阻断性提高,结果能够提高对金属基材赋予的耐腐蚀性。作为碱金属盐(B)的具体例,没有特别限定,例如可举出碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾等碳酸盐、碳酸氢锂、碳酸氢钠、碳酸氢钾等碳酸氢盐、氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等氢氧化物、亚硝酸锂、亚硝酸钠、亚硝酸钾等亚硝酸盐等。

[0028] (钒化合物(C))

[0029] 钒化合物(C)通过添加到金属表面处理剂中而作为防锈剂(抑制剂)发挥作用。作为钒化合物(C),没有特别限定,例如可举出五氧化钒、偏钒酸、偏钒酸铵、偏钒酸钠、三氯氧钒、硫酸氧钒、钒酸镁、三氧化钒、三氯化钒、二氧化钒、乙酰丙酮氧钒、乙酰丙酮钒等。

[0030] 相对于本实施方式的金属表面处理剂的总固体成分,钒元素的含量优选为0.1~10质量%。上述钒元素的含量更优选为0.5~5质量%。上述钒元素的含量低于0.1质量%时,得不到充分的防锈性。上述钒元素的含量超过10质量%时,金属表面处理剂的稳定性和耐腐蚀性降低。

[0031] (锆化合物(D))

[0032] 锆化合物(D)作为交联剂发挥作用,由此提高所形成的皮膜对水、腐蚀因子(氯化物离子等)的阻断性,结果提高耐腐蚀性。作为锆化合物(D),没有特别限定,例如可举出碳酸锆铵、碳酸锆钾等碳酸锆盐、 K_2ZrF_6 等碱金属氟锆酸盐、六氟锆酸(H_2ZrF_6)、氟化锆铵($(NH_4)_2ZrF_6$)、氟化锆、硝酸锆、氧化锆等。

[0033] 相对于本实施方式的金属表面处理剂的总固体成分,锆元素的含量优选为0.1~10质量%。通过锆元素的含量在该范围,金属表面处理剂的稳定性和耐腐蚀性提高。上述锆元素的含量更优选为0.5~5质量%。在上述锆元素的含量小于0.1质量%的情况下,得不到充分的作为交联剂的效果。上述锆元素的含量超过10质量%时,处理剂的稳定性和耐腐蚀性降低。

[0034] 本实施方式的金属表面处理剂的固体成分中所含的碱金属元素(M)相对于硅元素(Si)的摩尔比(M/Si)优选为0.5~1.2。上述摩尔比(M/Si)更优选为0.6~1.1。上述摩尔比(M/Si)低于0.5时,耐腐蚀性降低。上述摩尔比(M/Si)超过1.2时,金属表面处理剂的稳定性降低。需要说明的是,上述碱金属元素(M)包含来自碱金属盐(B)以外的硅酸化合物(A)、钒化合物(C)、锆化合物(D)或其他化合物的碱金属元素。

[0035] (螯合剂(E))

[0036] 螯合剂(E)通过添加到金属表面处理剂中,从而使金属表面处理剂中的锆稳定化。作为螯合剂(E),没有特别限定,例如可举出乳酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸、葡萄糖酸等羟基羧酸、乙二胺四乙酸(EDTA)、1-羟基乙烷-1,1-二膦酸(HEDP)等有机磷化合物、三乙醇胺(TEA)等羟基胺以及上述化合物的盐等。

[0037] 作为螯合剂(E),可以包含上述HEDP那样的有机磷化合物,但从降低因富营养化所导致的环境影响观点出发,本实施方式的金属表面处理剂优选不包含正磷酸(H_3PO_4)、焦磷酸($H_4P_2O_7$)、偏磷酸(HPO_3)等磷酸类以及磷酸铵、磷酸钠等磷酸盐类等无机磷化合物。

[0038] (其他成分)

[0039] 本实施方式的金属表面处理剂中包含水作为上述以外的成分。另外,在金属表面处理剂中,在不阻碍上述功能的范围内,可以进一步包含其它成分。作为其他成分,例如可举出丙烯酸系树脂、聚氨酯系树脂、环氧系树脂、乙烯丙烯酸共聚物等烯炔系树脂、聚酯系树脂、聚烯炔系树脂、醇酸系树脂、聚碳酸酯系树脂等树脂成分。在金属表面处理剂中包含上述树脂成分的情况下,树脂成分相对于金属表面处理剂的总固体成分的固体成分含量优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下。由此,能够优选地进行金属表面处理剂的高温烧结。作为上述以外的其他成分,可举出交联剂、防锈剂、流平剂、消泡剂、pH调节剂等表面处理剂中所含的公知的成分。

[0040] (固体分量)

[0041] 本实施方式的金属表面处理剂的固体分量优选为0.1~30质量%,更优选为1.0~25质量%。

[0042] <金属基材>

[0043] 作为利用本实施方式的金属表面处理剂进行表面处理的对象即金属基材,没有特别限定,例如可举出冷轧钢材、热轧钢材、不锈钢、电镀锌钢材、熔融镀锌钢材、锌-铝合金系镀敷钢材、锌-铁合金系镀敷钢材、锌-镁合金系镀敷钢材、锌-铝-镁合金系镀敷钢材、铝系

镀敷钢材、铝-硅合金系镀敷钢材、锡系镀敷钢材、铅-锡系镀敷钢材、铬系镀敷钢材、Ni系镀敷钢材等金属钢材。作为金属基材的形状,没有特别限定,例如可举出板状等。

[0044] <金属表面处理方法>

[0045] 本实施方式的金属表面处理剂为所谓的涂布型金属表面处理剂。涂布型金属表面处理剂可在将表面处理剂涂布于金属基材的表面后,不对金属基材的表面进行水洗而进行烧结(干燥)的方法中使用。即,本实施方式中的金属表面处理方法具备在金属基材的表面涂布金属表面处理剂的涂布工序以及对金属基材的涂布有金属表面处理剂进行烧结的烧结工序。本实施方式的涂布型金属表面处理剂具有能够较简便地进行金属表面处理皮膜的形成且不产生废液的优点。

[0046] 在涂布工序中,在金属基材的表面涂布金属表面处理剂的方法没有特别限定,例如可举出利用辊涂法、棒涂法、喷雾处理法、浸渍处理法等方法。需要说明的是,在涂布工序之前,可以根据需要对金属基材的表面实施脱脂处理、酸洗、蚀刻处理。

[0047] 在烧结工序中,在涂布工序之后,对涂布于金属基材的金属表面处理剂进行烧结。作为上述烧结的方法,没有特别限定。烧结温度没有特别限制,例如优选以原材料到达温度(PMT)计设为 $200^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ 。烧结时间没有特别限制,例如可以设为 $3 \sim 180$ 秒。

[0048] <金属表面处理皮膜>

[0049] 通过上述金属表面处理方法形成的皮膜(以下,有时仅记载为“皮膜”)包含上述金属表面处理剂的各成分中除水等挥发成分以外的各成分。即,金属表面处理皮膜中所含的硅元素的含量为10质量%以上。优选金属表面处理皮膜中所含的碱金属元素(M)相对于硅元素(Si)的摩尔比(M/Si)为 $0.5 \sim 1.2$ 。金属表面处理皮膜中所含的钒元素的含量优选为 $0.1 \sim 10$ 质量%。金属表面处理皮膜中所含的锆元素的含量优选为 $0.1 \sim 10$ 质量%。作为皮膜重量,没有特别限定,优选为 $0.3 \sim 2.0\text{g}/\text{m}^2$,更优选为 $0.5 \sim 1.5\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0050] <表面处理金属>

[0051] 本实施方式的表面处理金属是在上述金属基材的表面形成上述金属表面处理皮膜而成的。表面处理金属可以是在上述金属表面处理皮膜上形成有涂膜的金属。作为形成涂膜的涂料,没有特别限定,可以使用单涂层用涂料,也可以使用底漆和顶涂层。

[0052] 实施例

[0053] 以下,基于实施例更详细地说明本发明,但本发明并不限于实施例。

[0054] <金属表面处理剂的制备>

[0055] [实施例1~实施例36、比较例1~比较例4]

[0056] 以成为以下的表1~表4中记载的固体成分含量的方式,计量硅酸化合物(A)、碱金属盐(B)、钒化合物(C)、锆化合物(D)、螯合剂(E),以金属表面处理剂中的这些组合物的合计固体成分浓度成为18质量%的方式添加离子交换水并混合搅拌,得到金属表面处理剂。表1~表4中记载的各成分的配合量的单位表示质量份。表1~表4中记载的“Si量”、“V量”、“Zr量”分别表示硅元素、钒元素、锆元素相对于金属表面处理剂的总固体成分的含量(单位:质量%)。

[0057] 表1~表4中记载的原料的种类的详细情况如下所示。

[0058] (硅酸化合物(A))

[0059] A1:J硅酸钠3号(硅酸钠,日本化学工业(株)制)

- [0060] A2:硅酸锂35(硅酸锂, $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ (摩尔比)=3.5,日本化学工业(株)制)
- [0061] A3:硅酸锂75(硅酸锂, $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ (摩尔比)=7.5,日本化学工业(株)制)
- [0062] A4:2K硅酸钾(硅酸钾,日本化学工业(株)制)
- [0063] A5:硅酸乙酯28(硅酸乙酯,COLCOAT(株)制)的水解产物
- [0064] (碱金属盐(B))
- [0065] B1:氢氧化钠
- [0066] B2:碳酸氢钠
- [0067] B3:碳酸钠
- [0068] B4:氢氧化锂·一水合物
- [0069] B5:氢氧化钾
- [0070] B6:亚硝酸钠
- [0071] B7:亚硝酸锂
- [0072] (钒化合物(C))
- [0073] C1:硫酸氧钒
- [0074] C2:偏钒酸铵
- [0075] C3:偏钒酸钠
- [0076] (锆化合物(D))
- [0077] D1:碳酸锆铵
- [0078] D2:碳酸锆钾
- [0079] D3:AZ Coat 5800MT(碳酸锆铵45%液,Sannopco(株)制)
- [0080] D4:ZSL-10A(氧化锆溶胶,pH7.7,第一稀元素化学工业(株)制)
- [0081] D5:氟化锆铵
- [0082] D6:硝酸锆
- [0083] (螯合剂(E))
- [0084] E1:柠檬酸
- [0085] E2:葡萄糖酸
- [0086] E3:1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸
- [0087] E4:三乙醇胺
- [0088] E5:乙二胺四乙酸
- [0089] [表1]

[0090]

	种类	实施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
硅酸 化合物 (A)	A1	89.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A2	-	89.8	87.3	78.7	87.0	47.8	51.9	87.0	85.1	78.7
	A3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
碱 金属盐 (B)	B1	2.9	2.9	5.7	15.0	-	-	-	-	-	-
	B2	-	-	-	-	6.0	3.3	3.6	-	-	-
	B3	-	-	-	-	-	-	-	6.0	-	-
	B4	-	-	-	-	-	-	-	-	8.1	15.0
	B5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
钒 化合物 (C)	C1	2.1	2.1	2.1	1.9	2.1	1.1	41.6	2.1	2.0	1.9
	C2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
锆 化合物 (D)	D1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D3	3.1	3.1	3.0	2.7	3.0	38.2	1.8	3.0	2.9	2.7
	D4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
螯合剂 (E)	E1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E3	2.0	2.0	1.9	1.7	1.9	9.6	1.1	1.9	1.9	1.7
	E4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
合计量		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Si量 (质量%)		31.6%	36.7%	35.7%	32.2%	35.6%	19.5%	21.2%	35.6%	34.8%	32.2%
V量 (质量%)		0.7%	0.7%	0.6%	0.6%	0.6%	0.4%	13.0%	0.6%	0.6%	0.6%
Zr量 (质量%)		1.0%	1.0%	1.0%	0.9%	1.0%	12.6%	0.6%	1.0%	1.0%	0.9%
M/Si (摩尔比)		0.70	0.63	0.69	0.90	0.63	0.63	0.63	0.66	0.73	0.89

[0091] [表2]

	种类	实施例									
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
硅酸 化合物 (A)	A1	-	-	-	-	-	-	-	89.8	-	89.8
	A2	73.2	65.8	50.4	26.0	-	-	-	-	78.7	-
	A3	-	-	-	-	85.1	-	-	-	-	-
	A4	-	-	-	-	-	85.1	-	-	-	-
	A5	-	-	-	-	-	-	67.6	-	-	-
碱 金属盐 (B)	B1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.9
	B2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B4	20.9	28.9	9.6	5.2	8.1	-	-	-	-	-
	B5	-	-	-	-	-	8.1	27.0	-	-	-
	B6	-	-	-	-	-	-	-	2.9	-	-
	B7	-	-	-	-	-	-	-	-	15.0	-
钒 化合物 (C)	C1	1.7	1.6	15.1	26.0	2.0	2.0	1.6	2.1	1.9	-
	C2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.1
	C3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
锆 化合物 (D)	D1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D3	2.5	2.3	15.1	26.0	2.9	2.9	2.3	3.1	2.7	3.1
	D4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
螯合剂 (E)	E1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E3	1.6	1.5	9.7	16.7	1.9	1.9	1.5	2.0	1.7	2.0
	E4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
合计量		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Si量 (质量%)		29.9%	26.9%	20.6%	10.6%	34.8%	27.6%	31.6%	31.6%	32.2%	31.6%
V量 (质量%)		0.5%	0.5%	4.7%	8.1%	0.6%	0.6%	0.5%	0.7%	0.6%	0.9%
Zr量 (质量%)		0.8%	0.7%	5.0%	8.6%	1.0%	1.0%	0.8%	1.0%	0.9%	1.0%
M/Si (摩尔比)		1.04	1.29	0.89	0.90	0.41	1.11	0.57	0.67	0.57	0.70

[0092]

[0093] [表3]

[0094]

	种类	实施例									
		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
硅酸 化合物 (A)	A1	89.8	-	-	-	-	-	89.8	89.8	89.8	89.8
	A2	-	79.1	80.2	78.7	79.9	79.9	-	-	-	-
	A3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
碱 金属盐 (B)	B1	2.9	-	-	-	-	-	2.9	2.9	2.9	2.9
	B2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B4	-	15.1	15.3	15.0	15.2	15.2	-	-	-	-
	B5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
钒 化合物 (C)	C1	-	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	2.1	2.1	2.1	2.1
	C2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C3	2.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
锆 化合物 (D)	D1	-	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-
	D2	-	-	1.2	-	-	-	-	-	-	-
	D3	3.1	-	-	-	-	-	3.1	3.1	3.1	3.1
	D4	-	-	-	2.7	-	-	-	-	-	-
	D5	-	-	-	-	1.2	-	-	-	-	-
	D6	-	-	-	-	-	1.2	-	-	-	-
整合剂 (E)	E1	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-	-
	E2	-	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-
	E3	2.0	2.7	1.4	1.7	1.8	1.8	-	-	-	-
	E4	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0	-
	E5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0
合计量		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Si量 (质量%)		31.6%	32.4%	32.8%	32.2%	32.7%	32.7%	31.6%	31.6%	31.6%	31.6%
V量 (质量%)		0.9%	0.6%	0.6%	0.6%	0.6%	0.6%	0.7%	0.7%	0.7%	0.7%
Zr量 (质量%)		1.0%	0.9%	0.3%	2.0%	0.5%	1.8%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%
M/Si (摩尔比)		0.72	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.70	0.70	0.70	0.70

[0095] [表4]

[0096]

	种类	实施例						比较例			
		31	32	33	34	35	36	1	2	3	4
硅酸 化合物 (A)	A1	87.0	87.0	90.6	85.1	78.7	81.8	-	-	-	-
	A2	-	-	-	-	-	-	92.6	12.0	91.8	92.7
	A3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
碱 金属盐 (B)	B1	-	-	-	-	-	-	-	-	3.0	3.0
	B2	6.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B3	-	6.0	-	-	-	-	-	-	-	-
	B4	-	-	2.2	8.1	15.0	15.6	-	4.8	-	-
	B5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
钒 化合物 (C)	C1	2.1	2.1	2.2	2.0	1.9	1.9	2.2	24.0	-	2.2
	C2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
锆 化合物 (D)	D1	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-	-
	D2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D3	3.0	3.0	3.1	2.9	2.7	-	3.2	36.0	3.2	-
	D4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
整合剂 (E)	E1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E3	-	-	-	-	-	-	2.0	23.1	2.0	2.0
	E4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E5	1.9	1.9	2.0	1.9	1.7	-	-	-	-	-
合计量		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Si量 (质量%)		30.6%	30.6%	31.9%	30.0%	27.7%	33.5%	37.9%	4.9%	37.5%	37.9%
V量 (质量%)		0.6%	0.6%	0.7%	0.6%	0.6%	0.6%	0.7%	7.5%	-	0.7%
Zr量 (质量%)		1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	0.9%	0.5%	1.0%	11.9%	1.0%	-
M/Si (摩尔比)		0.70	0.74	0.68	0.82	1.00	0.89	0.57	1.23	0.63	0.63

[0097] [贮藏稳定性试验]

[0098] 在40°C的恒温箱中,将表1~表4所示的金属表面处理剂静置7天后,按照以下的判定基准,目视评价贮藏稳定性,2为合格。将结果示于表5和表6。

[0099] 2:金属表面处理剂的内容物未沉降

[0100] 1:金属表面处理剂的内容物沉降

[0101] <试验板的制作>

[0102] 使用表1~表4所示的金属表面处理剂,对作为金属基材的JIS G3135中规定的冷轧钢板(SPPC270SD,株式会社PALTEK制)分别进行表面处理。表面处理按照以下的步骤进行。首先,将上述金属基材在45°C浸渍于将Nippon Paint Surf Chemicals株式会社制的Surf cleaner 53NF调整为2%的浓度所得的溶液中2分钟,进行脱脂处理。将脱脂处理后的金属基材水洗后,进行干燥。接着,使用棒涂机将表1~表4所示的金属表面处理剂以皮膜量成为0.7g/m²的方式涂布于上述金属基材表面。接着,将上述涂布后的金属基材在烘箱中以温度550°C加热15秒进行烧结。烧结时的原材料到达温度(PMT)为300°C。使用通过上述得到的各实施例和比较例的试验板进行以下的评价。

[0103] <评价>

[0104] [耐腐蚀性(盐水喷雾试验(SST))]

[0105] 将各试验板在JIS Z2317所示的盐水喷雾腐蚀试验机中投入4小时,8小时和16小时,按照以下的基准目视评价红锈的产生面积,将2以上设为合格。将结果示于表5和表6。

[0106] 4:SST16小时后的红锈的产生面积为试验板的面积的5%以下

[0107] 3:SST8小时后的红锈的产生面积为试验板的面积的5%以下

[0108] 2:SST4小时后的红锈的产生面积为试验板的面积的5%以下

[0109] 1:SST4小时后的红锈的产生面积超过试验板的面积的5%

[0110] [表5]

	实施例																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
耐腐蚀性	3	3	4	4	4	2	2	4	4	4	4	2	3	2	2	3	3	3	3	3
储藏稳定性	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

[0112] [表6]

	实施例																比较例			
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	1	2	3	4
耐腐蚀性	3	4	3	3	3	3	4	4	3	4	4	4	3	4	4	3	1	1	1	2
储藏稳定性	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1	2	1

[0114] 由表5和表6的结果可知以下的结果。实施例的试验板与分别不含特定成分的比较例1、比较例3、比较例4的试验板及硅元素的含量小于10质量%的比较例2的试验板相比,耐腐蚀性的结果优异。另外,实施例的金属表面处理剂与比较例2、比较例4的表面处理剂相比,储存稳定性优异。