



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101809200 A

(43) 申请公布日 2010.08.18

(21) 申请号 200880108771.5

C23C 22/34 (2006.01)

(22) 申请日 2008.09.26

C25D 9/08 (2006.01)

(30) 优先权数据

C25D 13/20 (2006.01)

2007-251509 2007.09.27 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.03.25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2008/067487 2008.09.26

(87) PCT申请的公布数据

W02009/041616 JA 2009.04.02

(71) 申请人 日本油漆株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 印部俊雄 龟田浩史

托马斯·柯柏格

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C23C 22/06 (2006.01)

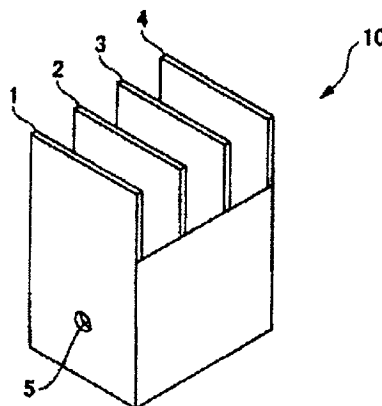
权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图 1 页

(54) 发明名称

表面处理金属材料 and 金属涂装物的制造方法

(57) 摘要

一种表面处理金属材料的制造方法,其包括:用含有 10 ~ 10000ppm 锡离子且 pH 值为 1.0 以上的处理液 (1) 对金属材料进行表面处理、和对由前述处理液 (1) 进行前述表面处理后的金属材料进一步用含有锆离子和 / 或钛离子的处理液 (2) 进行化学转化处理。



1. 一种表面处理金属材料的制造方法,其包括以下步骤:

用含有 10 ~ 10000ppm 锡离子且 pH 值为 1.0 以上的处理液 (1) 对金属材料进行表面处理 ;和

对由前述处理液 (1) 进行前述表面处理后的金属材料进一步用含有锆离子和 / 或钛离子的处理液 (2) 进行化学转化处理。

2. 根据权利要求 1 所述的表面处理金属材料的制造方法,其中,所述处理液 (1) 的 pH 值为 1.0 ~ 5.5。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的表面处理金属材料的制造方法,所述处理液 (1) 还包含表面活性剂和防锈剂中的至少一者。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的表面处理金属材料的制造方法,其中,所述处理液 (2) 还包含多胺化合物。

5. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的表面处理金属材料的制造方法,其中,所述处理液 (2) 还包含锡离子。

6. 根据权利要求 4 或 5 所述的表面处理金属材料的制造方法,其中,所述处理液 (2) 中所含的多胺化合物为使含氨基的有机硅烷缩聚而成的有机硅氧烷。

7. 一种金属涂装物的制造方法,其包括以下步骤:

用含有 10 ~ 10000ppm 锡离子且 pH 值为 1.0 以上的处理液 (1) 对金属材料进行表面处理 ;

对由前述处理液 (1) 进行前述表面处理后的金属材料进一步用含有锆离子和 / 或钛离子的处理液 (2) 进行化学转化处理 ;和

在由前述处理液 (2) 进行化学转化处理后的金属材料上通过阳离子电沉积涂装形成涂膜。

8. 根据权利要求 7 所述的金属涂装物的制造方法,其中,所述处理液 (2) 还含有多胺化合物。

9. 根据权利要求 7 或 8 所述的金属涂装物的制造方法,其中,所述处理液 (2) 还含有锡离子。

## 表面处理金属材料和金属涂装物的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及表面处理金属材料的制造方法以及包括在所得的表面处理金属材料上进行阳离子电沉积涂装步骤的金属涂装物的制造方法。

### 背景技术

[0002] 为了对各种金属基材赋予防腐蚀性,一直以来对金属基材进行表面处理。尤其对于构成汽车的金属基材,一般采用磷酸锌处理。但是,该磷酸锌处理存在产生作为副产物的泥状沉积物的问题。因此,需要不使用磷酸锌的新一代的表面处理,其中之一为采用锆离子的表面处理(日本特开 2004-218070 号公报)。

[0003] 对于需要高防腐蚀性的构成汽车的金属基材,在表面处理 after 实施阳离子电沉积涂装。作为实施阳离子电沉积涂装的理由,除了通过阳离子电沉积涂装得到的涂膜具有优异的防腐蚀性以外,最重要的是,还具有对于具有复杂形状的汽车车身能够涂装到各个角落的性质,即所谓的“布散能力”。

[0004] 可是,近来,在进行了上述锆离子的表面处理后的金属基材上进行阳离子电沉积涂装的情况下,有时在上述布散能力方面难以获得充分的效果,已知例如存在对冷轧钢板的布散能力不充分的情况。如此地,在进行阳离子电沉积涂装的情况下若布散能力不充分,则不能获得充分的防腐蚀性。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种防腐蚀性优异的表面处理,该表面处理在对于进行了不使用磷酸锌的表面处理的金属基材进行阳离子电沉积涂装的情况下,能够体现出充分的布散能力。

[0006] 根据本发明的一个方面提供了一种表面处理金属材料的制造方法,其包括以下步骤:用含有 10 ~ 10000ppm 锡离子且 pH 值为 1.0 以上的处理液 (1) 对金属材料进行表面处理、和对由前述处理液 (1) 进行前述表面处理后的金属材料进一步用含有锆离子和 / 或钛离子的处理液 (2) 进行化学转化处理。

[0007] 根据本发明的另一个方面提供了一种金属涂装物的制造方法,其包括以下步骤:用含有 10 ~ 10000ppm 锡离子且 pH 值为 1.0 以上的处理液 (1) 对金属材料进行表面处理;对由前述处理液 (1) 进行前述表面处理后的金属材料进一步用含有锆离子和 / 或钛离子的处理液 (2) 进行化学转化处理;和在由前述处理液 (2) 进行化学转化处理后的金属材料上通过阳离子电沉积涂装形成涂膜。

### 附图说明

[0008] 图 1 为表示在评价布散能力时使用的盒的一个例子的立体图。

[0009] 图 2 为用示意图表示布散能力的评价的侧剖面图。

## 具体实施方式

[0010] 本发明的表面处理金属材料的制造方法包括：用含有 10 ~ 10000ppm 锡离子且 pH 值为 1.0 以上的处理液 (1) 对金属材料进行表面处理和对由前述处理液 (1) 进行前述表面处理后的金属材料进一步用含有锆离子和 / 或钛离子的处理液 (2) 进行化学转化处理。

[0011] 本发明中，在采用含有锆离子和 / 或钛离子的处理液 (2) 进行处理之前，先采用含有锡离子的处理液 (1) 进行处理。如此地，通过用处理液 (1) 进行表面处理和用处理液 (2) 进行化学转化处理，能够使金属材料表面被表面处理膜均匀地覆盖而不会留下露出部位。可见其结果使进行阳离子电沉积涂装时的电流的流动方向变得均一、电沉积均匀地进行，从而获得充分的布散能力。

[0012] 根据本发明的制造方法，通过用处理液 (1) 进行表面处理可以在金属材料表面上先形成由处理液 (1) 形成的层 (1)。接着，在形成有该层 (1) 的金属材料上，通过处理液 (2) 形成层 (2)。

[0013] 这里，像处理液 (2) 那样，通过使用了锆离子和 / 或钛离子的表面处理剂对金属基材进行化学转化处理时，由锆和 / 或钛的氧化物形成化学转化膜，该化学转化膜的形成被认为是与在酸性环境下蚀刻金属基材同时进行的。

[0014] 但是，在金属材料为铁系基材、特别是冷轧钢板等的情况下，在基材表面有时存在二氧化硅、硅、碳等偏析物，在这样的部分上难以进行蚀刻。因此，在无前工序下用处理液 (2) 进行处理时，因析出锆和 / 或钛的氧化物而难以形成均匀的化学转化膜，化学转化处理后也不形成化学转化膜而留下金属材料部分露出的部分。其结果存在如下问题：由于在形成有该膜的部分和未形成该膜的部分上电流的流动方向不同使得电沉积涂装变得不均匀，从而未能充分体现布散能力。这里，所述的“布散能力”是指在电沉积涂装中，在作为被涂物的金属材料的涂膜未析出部位依次形成绝缘性的涂膜的性质。

[0015] 与此相对，首先用含有锡离子的处理液 (1) 进行处理，通过由该处理预先形成层 (1)，能够防止在用处理液 (2) 处理后金属材料的一部分以未处理的状态露出。其原因被认为是：由于与锆离子和钛离子相比，锡离子较难受到基材表面的偏析物的影响，因此能够先用由处理液 (1) 形成的层 (1) 均匀地覆盖金属材料表面。因此，对均匀地形成有层 (1) 的金属材料，能够均匀地形成由处理液 (2) 形成的包含锆和 / 或钛的氧化物的层 (2)。

[0016] 如此地，根据本发明，即在用处理液 (2) 进行化学转化处理之前先用处理液 (1) 进行表面处理，能够布散能力良好地形成电沉积涂膜，因此本发明的方法适合用作具有复杂的形状的金属材料的化学转化处理方法。有关处理对象金属，在以往难以形成密合性或耐腐蚀性优异的均匀的化学转化膜的铁板等铁系基材中也适用，这是本发明的特征所在。

[0017] 从充分地发挥出目标效果的观点出发，处理液 (1) 中所含的锡离子优选 2 价的阳离子。

[0018] 作为供给锡离子的化合物，可以列举例如，硫酸锡、乙酸锡、氟化锡、氯化锡和硝酸锡。它们可以单独使用或 2 种以上组合使用。

[0019] 处理液 (1) 中的锡离子的浓度为 10 ~ 10000ppm，优选为 20 ~ 2000ppm，更优选为 30 ~ 500ppm。在该锡离子的浓度不足 10ppm 时，不能得到目标效果，在超出 10000ppm 时处理液 (2) 中的化学转化膜成分即锆和 / 或钛可能变得难以析出。

[0020] 此外，根据上述同样的理由，相对于后述的处理液 (2) 中的锆和 / 或钛离子的浓度

(即,锡离子浓度相对于锆离子和 / 或钛离子浓度的浓度比),处理液(1)中的锡离子的浓度优选为 0.005 ~ 1,更优选为 0.02 ~ 0.2。

[0021] 本说明书中的金属离子浓度的表示方法为:在形成络合物或氧化物的情况下仅着眼于该络合物或氧化物中的金属原子并以金属元素计的浓度来表示。例如,100ppm 络离子  $ZrF_6^{2-}$  (分子量 205) 的锆 (分子量 91) 的以金属元素计的浓度按  $100 \times (91/205)$  计算可以算出为 44ppm。另外,处理液(1)和处理液(2)中,金属化合物(锡化合物、锆化合物、钛化合物等),即使一部分以氧化物等非离子的状态存在其比例也极少,可以认为几乎全部以金属离子形式存在。因此,本说明书中的金属离子浓度无论是否其一部分以非离子形式存在,均是指 100%解离后作为金属离子存在的情况下的金属离子浓度。

[0022] 此外,在没有特别说明的情况下,本说明书中的浓度均表示为以质量计的浓度。

[0023] 处理液(1)还优选含有表面活性剂。由此,在不预先对金属材料进行脱脂处理和清洗下也能够形成良好的化学转化膜方面,是优选的。作为表面活性剂,可以使用现有公知的表面活性剂,可以使用非离子系表面活性剂、阴离子系表面活性剂、阳离子系表面活性剂、两性表面活性剂的任一种,也可以组合使用多种。

[0024] 处理液(1)中的表面活性剂的浓度优选为 100 ~ 10000ppm,更优选为 500 ~ 5000ppm。

[0025] 为了进一步提高化学转化膜的耐腐蚀性,处理液(1)还优选含有防锈剂。作为防锈剂,优选使用氮、硫和 / 或酚系防锈剂。这些防锈剂在金属表面形成防腐蚀膜从而可以抑制腐食。作为氮、硫、酚系防锈剂,可以使用选自对苯二酚、亚乙基脲、喹啉醇、硫脲、苯并三唑等以及它们的盐组成的组中的至少一种。

[0026] 防锈剂的含量优选 0.1 ~ 10000ppm,更优选 1 ~ 1000ppm。当该含量不足 0.1ppm 时,难以获得其效果,当超出 10000ppm 时可能会阻碍锆和 / 或钛的析出。

[0027] 处理液(2)为含有锆离子和 / 或钛离子、能够对金属材料的表面进行化学转化处理的处理液。

[0028] 作为供给锆离子的化合物,可以列举例如,氟锆酸、氟锆酸钾和氟锆酸铵等氟锆酸的盐、氟化锆、氧化锆、氧化锆胶体、硝酸氧锆 (zirconyl nitrate)、以及碳酸锆等。它们可以分别单独使用或多种组合使用。

[0029] 作为供给钛离子的化合物,可以列举例如,碱金属氟钛酸盐、 $(NH_4)_2TiF_6$  等氟钛酸盐、 $H_2TiF_6$  等氟钛酸等可溶性氟钛酸盐、氟化钛、氧化钛等。它们可以分别单独使用或多种组合使用。

[0030] 处理液(2)中的锆离子和 / 或钛离子的浓度优选为 10 ~ 10000ppm,更优选为 50 ~ 2000ppm,进一步优选为 100 ~ 500ppm。它们的离子浓度不足 10ppm 时可能无法得到充分的防腐蚀性,即使超出 10000ppm,也难以得到与之相匹配程度的效果。

[0031] 处理液(2)可以含有有机硅烷。即,本发明的一个实施方式的表面处理金属材料的制造方法,其包括:用含有 10 ~ 10000ppm 锡离子且 pH 值为 1.0 以上的处理液(1)对金属材料进行表面处理、和对由前述处理液(1)进行前述表面处理后的金属材料进一步用含有锆离子和 / 或钛离子以及有机硅烷的处理液(2)进行化学转化处理。

[0032] 处理液(2)的有机硅烷为有机硅化合物,没有特别的限制,例如,可以优选使用乙烯基三氯硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)-乙基

三甲氧基硅烷、3- 缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3- 缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3- 缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、3- 甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3- 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3- 甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3- 甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3- 丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基甲硅烷基-N-(1,3-二甲基-亚丁基)-丙基胺、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(乙烯基苄基)-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷的盐酸盐、3-脲基丙基三乙氧基硅烷、3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、双(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷等。它们可以单独使用或多种组合使用。

[0033] 还可以使用市售的硅烷偶联剂“KBM-403”、“KBM-602”、“KBM-603”、“KBE-603”、“KBM-903”、“KBE-903”、“KBE-9103”、“KBM-573”、“KBP-90”(均为商品名,信越化学工业(株)制造)、“XS1003”(商品名,チツソ(株)制造)等。

[0034] 处理液(2)中,优选有机硅烷的至少一部分以由该有机硅烷水解而缩合得到的有机硅氧烷形式存在。并且由于该情况下的缩合度高时,存在锆和/或钛以氧化物形式析出时容易被吸引到该有机硅氧烷中的倾向,因此是优选的,更优选3个以上有机硅烷缩聚而成的聚有机硅氧烷。另外,有机硅氧烷的缩聚率通过<sup>29</sup>Si-NMR进行测定。

[0035] 优选使有机硅烷的至少一部分缩聚制成有机硅氧烷后,用于处理液(2)的制备中。

[0036] 为了提高在化学转化处理后形成的阳离子电沉积涂膜与化学转化膜之间的密合性,处理液(2)优选含有多胺化合物。作为多胺化合物,可以列举前述有机硅烷中含有氨基的含氨基硅烷(氨基硅烷)的水解缩合物(含氨基的有机硅氧烷)、聚乙烯胺、聚烯丙胺等。从能够自由地调整胺量的观点出发,特别优选含有水解性基团的含氨基硅烷的水解缩合物(即有机硅氧烷)。

[0037] 含氨基硅烷的水解缩合可以按照本领域人员公知的方法进行。具体而言,可以通过如下方式进行:在至少1种含氨基硅烷中,加入用于烷氧基甲硅烷基等水解性基团水解所需的水,并根据需要进行加热搅拌。这里,通过调节使用的水量,可以控制缩合度。

[0038] 由于所得的含氨基有机硅氧烷的缩合度高时,存在锆和/或钛以氧化物形式析出时容易被吸引到含氨基有机硅氧烷中的倾向,并且由于使得与阳离子电沉积涂膜的密合性提高,因此也是优选的。因此,在通过水解缩合反应使含氨基硅烷反应时,优选在使用包含乙醇和乙酸等催化剂的水性溶剂作为溶剂等的含氨基硅烷更容易水解、容易缩合的条件下使其反应。此外,通过在含氨基硅烷浓度较高的条件下使其反应,可以获得缩合度高的水解缩合物。具体而言优选在含氨基硅烷浓度为5质量%以上且50质量%以下的范围内使其水解缩合。

[0039] 缩合度可以通过<sup>29</sup>Si-NMR测定求得。

[0040] 作为上述聚乙烯胺和聚烯丙胺,还可以以均聚物、共聚物的任一形式使用,可以使用市售的聚乙烯胺和聚烯丙胺。作为聚乙烯胺的例子,可以列举“PVAM-0595B”(商品名,三菱化学(株)制造)等,作为聚烯丙胺的例子,可以列举“PAA-01”、“PAA-10C”、

“PAA-H-10C”、“PAA-D-41HCl”（均为商品名，日东纺绩（株）制造）等。

[0041] 从所得的化学转化膜的密合性和成膜性的观点出发，使上述含氨基硅烷缩聚而成的有机硅氧烷等多胺化合物的分子量优选为 150 ~ 500000，进一步优选为 5000 ~ 70000。

[0042] 此外，在多胺化合物中，氨基的量过多时氨基之间发生键合等，可能会使与阳离子电沉积涂膜之间的密合性降低，或者对膜产生不良影响，氨基的量过少时由于难以获得氨基带来的与膜之间的密合性提高的效果，因此优选相对于每 1g 多胺的固体成分具有 0.1 毫摩尔以上且 17 毫摩尔以下的伯氨基和 / 或仲氨基，更优选相对于每 1g 固体成分具有 3 毫摩尔以上且 15 毫摩尔以下的伯氨基和 / 或仲氨基。

[0043] 相对于每 1g 多胺化合物的固体成分具有的伯氨基和 / 或仲氨基的摩尔数，可以通过下述公式 (1) 求得。

[0044] 氨基量 =  $(mX - nY) / (m + n)$  公式 (1)

[0045] 公式 (1) 中，当多胺化合物与具有官能团 A 和 / 或官能团 B 的化合物之间的固体成分质量比设为  $m : n$  时，每 1g 具有官能团 A 和 / 或官能团 B 的化合物的官能团 A 和 / 或官能团 B 的毫摩尔数设为 Y，处理液 (2) 中不含有具有上述官能团 A 和 / 或官能团 B 的化合物的情况下相对于每 1g 多胺化合物含有的伯氨基和 / 或仲氨基的毫摩尔数设为 X。

[0046] 从目标效果和形成充分的膜的观点出发，相对于处理液 (2) 中所含的锆和 / 或钛的以金属计的质量，处理液 (2) 中的有机硅烷的含量可以设定为 1 ~ 200%。

[0047] 处理液 (2) 还优选含有锡离子。由此，可以进一步提高涂膜的密合性、耐腐蚀性、防锈性。

[0048] 供给锡离子的化合物与能够使用于上述处理液 (1) 中的化合物相同。处理液 (2) 中的锡离子浓度优选为 1ppm ~ 1000ppm，更优选为 5ppm ~ 200ppm。

[0049] 相对于上述锆离子和钛离子的总浓度，处理液 (2) 中的锡离子浓度优选为 0.005 ~ 1，更优选为 0.02 ~ 0.2。此外，为了充分获得本发明的效果，处理液 (2) 中的锆离子和钛离子和锡离子的总量优选为 15ppm 以上。

[0050] 处理液 (2) 在大量含有锆和 / 或钛以外的金属的情况下，通过含有螯合化合物，可以稳定地形成锆氧化物和 / 或钛氧化物膜。这被认为是由于螯合化合物捕获了比锆和 / 或钛更易析出的金属离子的缘故。

[0051] 作为优选的螯合化合物，可以列举氨基酸、氨基羧酸、酚化合物、芳香族羧酸、磺酸、抗坏血酸等，它们可以分别单独使用或 2 种以上组合使用。另外，一直以来作为螯合剂而已知的柠檬酸、葡糖酸等具有羟基的羧酸在本发明中未能充分体现其功能。

[0052] 作为上述氨基酸，除了各种天然氨基酸和合成氨基酸以外，还可以广泛利用 1 分子中具有至少 1 个氨基和至少 1 个酸基（羧基或磺酸基等）的氨基酸。其中，可以优选使用选自由丙氨酸、甘氨酸、谷氨酸、天冬氨酸、组氨酸、苯丙氨酸、天冬酰胺、精氨酸、谷氨酰胺、半胱氨酸、亮氨酸、赖氨酸、脯氨酸、丝氨酸、色氨酸、缬氨酸和酪氨酸以及它们的盐组成的组中的至少 1 种。此外，在氨基酸存在光学异构体的情况下，不论是 L 体、D 体、外消旋体，均可以使用。

[0053] 作为上述氨基羧酸，除上述氨基酸以外，还可以广泛利用 1 分子中具有氨基和羧基两者的官能团的化合物。其中，可以优选使用选自由二亚乙基三胺五乙酸 (DTPA)、羟乙基亚乙基二胺三乙酸 (HEDTA)、三亚乙基四胺六乙酸 (TTHA)、1,3-丙二胺四乙酸 (PDTA)、1,

3-二氨基-2-羟基丙烷四乙酸 (DPTA-OH)、羟乙基亚氨基二乙酸 (HIDA)、二羟乙基甘氨酸 (DHEG)、乙二醇醚二胺四乙酸 (GEDTA)、二羧甲基谷氨酸 (CMGA)、(S, S)-乙二胺二琥珀酸 (EDDS)、乙二胺四乙酸 (EDTA)、次氨基三乙酸 (NTA) 和它们的盐组成的组中的至少一种。

[0054] 作为上述酚化合物,可以列举具有 2 个以上酚性羟基的化合物、以这些化合物为基本骨架的酚系化合物。作为前者的例子,可以列举儿茶酚、没食子酸、焦性没食子酸 (pyrogallol)、单宁酸等。另一方面,作为后者的例子,可以列举包括黄酮、异黄酮、黄酮醇、黄烷酮、黄烷醇、花色素、橙酮 (aurone)、查尔酮、表没食子儿茶素没食子酸酯 (epigallocatechin gallate)、没食子儿茶素、茶黄素、黄豆甙元 (daidzein)、染料木甙 (genistin)、芦丁 (rutin)、杨梅树皮甙 (myricitrin) 等黄酮类化合物以及单宁、儿茶素 (catechin) 等在内的多酚系化合物、聚乙烯酚或水溶性甲阶酚醛树脂 (resol)、酚醛清漆树脂等、木质素等。其中,特别优选单宁、没食子酸、儿茶素和焦性没食子酸。

[0055] 作为上述磺酸,可以优选使用选自自由甲磺酸、羟乙磺酸、牛磺酸、萘二磺酸、氨基萘二磺酸、磺基水杨酸、萘磺酸甲醛缩合物、烷基萘磺酸等以及它们的盐组成的组中的至少一种。

[0056] 使用磺酸时,化学转化处理后的被处理物的涂装性、耐腐蚀性提高。其作用机制尚未明确,被认为是由于以下 2 个理由。第一个理由可以推测为,由于在钢板等的被处理物的表面存在二氧化硅偏析物等使得表面组成不均匀,因此化学转化处理中存在难以蚀刻的部分,可以通过添加磺酸来专门蚀刻该难以蚀刻的部分,其结果在被处理物表面易于形成均匀的金属氧化膜。即,可以推测为磺酸作为蚀刻促进剂发挥作用。另一个理由可以推测为,化学转化处理时由化学转化反应产生的氢气可能会妨碍界面的反应,磺酸发挥去极化作用去除氢气,促进反应。

[0057] 其中,在具备氨基和磺基两者的方面出发,特别优选牛磺酸。

[0058] 作为磺酸的含量,优选 0.1 ~ 10000ppm,更优选 1 ~ 1000ppm。当该含量不足 0.1ppm 时,难以获得其效果,当超出 10000ppm 时可能会阻碍锆和 / 或钛的析出。

[0059] 当使用抗坏血酸作为整合剂时,通过化学转化处理在被处理物表面容易均匀地形成锆氧化物和 / 或钛氧化物、锡氧化物等的金属氧化膜,可以进一步提高涂装性、耐腐蚀性。其作用机制尚未明确,可以推测其原因为:对钢板等被处理物均匀地进行化学转化处理中的蚀刻作用,其结果为在该蚀刻后的部分上析出锆氧化物和 / 或钛氧化物、以及锡氧化物,从而形成整体上均匀的金属氧化膜。此外,还可推测为:由于某些影响锡容易在金属表面以锡金属形式析出,其结果为在该锡金属析出部位上析出锆氧化物和 / 或钛氧化物,整体上提高了对于被处理物的表面包覆性。

[0060] 处理液 (2) 中的抗坏血酸的含量优选 5 ~ 5000ppm,更优选 20 ~ 200ppm。当该含量不足 5ppm 时,难以获得其效果,当超出 5000ppm 时可能会阻碍锆和 / 或钛的析出。

[0061] 在处理液 (2) 含有上述的整合剂的情况下,该整合剂的含量优选为相对于锆和钛以外的阳离子的总浓度为 0.5 ~ 10 倍的浓度。当不足 0.5 倍时,不能获得目标效果,当超出 10 倍时可能会给膜形成带来不良影响。

[0062] 优选的实施方式中,处理液 (2) 还可以含有铝离子和 / 或铟离子。这些阳离子具有与上述锡离子同样的功能。相对于锆离子和 / 或钛离子的浓度,上述铝离子和 / 或铟离子的量例如可以为相当于 2 ~ 1000% 的浓度。

[0063] 作为供给铝离子的化合物,优选使用硝酸铝、氟化铝等。作为供给铟离子的化合物,优选使用硝酸铟、氯化铟等。它们除了可以分别单独使用以外,也可以多种组合使用。

[0064] 优选的实施方式中,处理液(1)和处理液(2)的至少一者可以含有铜离子。通过在至少一者的处理液中含有铜离子,可以进一步提高化学转化膜的防腐蚀性。其理由尚未明确,被认为可能是由于在膜形成时铜与锆和/或钛之间存在些许的相互作用。

[0065] 在处理液(1)的情况下和含有锡离子的处理液(2)的情况下,铜离子的量相对于上述锡离子的浓度优选为10~100%的浓度。在不足10%时可能难以获得目标效果,在超出锡离子的浓度时,与锡离子的情况同样,可能会难以析出锆和/或钛。根据上述同样的理由,不含锡离子的处理液(2)中所含有的铜离子浓度优选0.1ppm~1000ppm,更优选1ppm~200ppm。

[0066] 作为供给铜离子的化合物,可以优选使用乙酸铜、硝酸铜、硫酸铜、氯化铜等,可以组合使用它们的多种。

[0067] 处理液(1)和处理液(2)的至少一者除上述成分以外,可以含有各种阳离子。作为上述阳离子的例子,可以列举镁、锌、钙、镓、铁、锰、镍、钴、银等。除上述以外,还存在用于调节pH值而添加的阳离子或阴离子,该阳离子或阴离子或者来自碱或酸、或者作为上述成分的反离子(counter ion)而含有。

[0068] 处理液(1)和处理液(2)的至少一者,可以含有氧化剂。作为氧化剂,可以列举硝酸、亚硝酸、硫酸、亚硫酸、过硫酸、磷酸、含羧酸基化合物、含磺酸基化合物、盐酸、溴酸、氯酸、过氧化氢、 $\text{HMnO}_4$ 、 $\text{HVO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{WO}_4$ 、和 $\text{H}_2\text{MoO}_4$ 以及它们的含氧酸的盐类。这些氧化剂可以单独配合或多种组合配合。其中,优选使用选自由硝酸、亚硝酸、过氧化氢、溴酸等和它们的盐组成的组中的至少一种。该氧化剂可以使被处理物的表面均匀地形成金属氧化膜,从而可以提高被处理物的涂装性、耐腐蚀性。

[0069] 其作用机制尚未明确,可以推测为:通过使用规定量的氧化剂,对钢板等被处理物均匀地进行化学转化处理中的蚀刻作用,在被蚀刻的部分上析出锆氧化物和/或钛氧化物、以及锡氧化物,整体上形成均匀的金属氧化膜。此外推测为,由于使用规定量的氧化剂,使得锡容易在金属表面以锡金属形式析出,在锡金属的析出部位上析出锆氧化物和/或钛氧化物,整体上提高对被处理物的表面包覆性。

[0070] 为了发挥出上述的作用,处理液(1)或(2)中的各氧化剂的含量如下。即,作为硝酸的含量优选100~100000ppm,更优选1000~20000ppm,进一步优选2000~10000ppm。作为亚硝酸、溴酸的含量,分别优选5~5000ppm,更优选20~200ppm。作为过氧化氢的含量优选1~1000ppm,更优选5~100ppm。各含量未达到下限时,难以获得上述效果,当超过上限时,可能会阻碍锆和/或钛的析出。

[0071] 处理液(1)和处理液(2)的至少一者优选含有氟离子。氟离子除了可以发挥出作为金属材料的蚀刻剂的作用以外,还可以发挥出作为锆和/或钛的络合剂的作用。

[0072] 由于氟离子的浓度根据pH值而进行改变,因此,对特定的pH值的自由(处于游离状态)的氟离子量进行规定。例如,从适当的蚀刻量的确保或处理液的稳定性、膜的附着量等的观点出发,处理液的pH值为3.0的情况下的自由的氟离子量(游离氟元素的含量)优选为0.1~50ppm,更优选为0.5~10ppm。该游离氟元素的含量可以根据具有氟离子电极的仪器进行测定而求得。

[0073] 作为供给氟离子的化合物,例如,可以优选使用氢氟酸、氟化铵、氟硼酸、氟化氢铵、氟化钠、氟化氢钠等氟化物。它们可以单独使用或多种组合使用。还可以将氟络合物作为供给源,可以列举例如六氟硅酸盐,具体而言氟硅酸、氟硅酸锌、氟硅酸锰、氟硅酸镁、氟硅酸镍、氟硅酸铁、氟硅酸钙等。此外,作为供给锆离子的化合物,也可以使用氟络合物。

[0074] 处理液(1)和(2)可以分别通过将上述各成分自身和/或含有上述各成分的化合物投入水中进行混合来制造。

[0075] 从蚀刻过多时的锡的析出性的观点出发,处理液(1)的pH值为1.0以上。此外,从蚀刻不足时的锡的析出性的观点出发,处理液(1)的pH值优选为5.5以下。

[0076] 处理液(2)的pH值优选为1.5~6.5,更优选为2.0~5.5,进一步优选为2.5~5.0。从处理液的稳定性的观点出发,处理液(2)的pH值优选1.5以上,另外在超出6.5时,由于未能充分进行金属基材的蚀刻因此膜量变少,可能不能获得充分的防腐蚀性。另一方面,当处理液(2)的pH值不足1.5时,可能会由于蚀刻过剩、无法进行充分的膜形成或膜的附着量和膜厚不均,给涂装外观等带来不良影响。

[0077] 各处理液的pH值可以使用硝酸、硫酸等酸性化合物和氢氧化钠、氢氧化钾、氨水等碱性化合物进行适当调节。

[0078] 作为通过上述处理液(1)和(2)进行表面处理的金属材料没有特别的限制,可以列举例如,铁系金属基材、铝系金属基材、锌系金属基材、镁系金属基材等。

[0079] 这里,所述的铁系金属基材是指由铁和/或它的合金形成的基材(金属材料),所述的铝系金属基材是指由铝和/或它的合金形成的基材(金属材料),所述锌系金属基材是指由锌和/或它的合金形成的基材(金属材料),所述镁系金属基材是指由镁和/或它的合金形成的基材(金属材料)。

[0080] 作为铁系金属基材,可以列举例如,冷轧钢板、热轧钢板、软钢板、高强度(high tensile)钢板等。

[0081] 作为铝系金属基材,可以列举例如,5000系铝合金、6000系铝合金、铝系的电镀、热浸镀、蒸镀等镀铝钢板等。

[0082] 作为锌系金属基材,可以列举例如,镀锌钢板、镀锌-镍钢板、镀锌-钛钢板、镀锌-镁钢板、镀锌-锰钢板等锌系的电镀、热浸镀、蒸镀钢板等镀锌或镀锌系合金钢板等。

[0083] 作为镁系金属基材,可以列举例如,Mg-Al系合金AM100A、Mg-Al-Zn系合金A291D、Mg-Zn系合金ZK51A等。

[0084] 作为上述高张力钢板,根据强度或制法的不同存在多种多样的等级,可以列举例如,JSC400J、JSC440P、JSC440W、JSC590R、JSC590T、JSC590Y、JSC780T、JSC780Y、JSC980Y、JSC1180Y等。

[0085] 此外,作为上述金属材料,对于由铁系、铝系、锌系等多种金属的组合(包括异种金属之间的接合部和接触部)而形成的金属材料,也能够同时适用。特别是,由铁、锌、铝等各种金属材料构成的汽车车身或汽车用部件等,通过使用上述处理液(1)和(2)可以形成布散能力良好的化学转化膜,且可以赋予良好的耐腐蚀性。

[0086] 此外,处理的金属材料的形状没有特别的限制,在用上述处理液(1)进行表面处理之后,用处理液(2)进行化学转化处理,由此,即使对于具有多个弯曲部或袋部的复杂形状的金属材料,也能够形成布散能力良好的化学转化膜。

[0087] 作为用处理液 (1) 和 (2) 对金属材料进行表面处理的方法,只要是能够使处理液与金属材料接触的方法,则没有特别的限制。具体而言,可以列举浸渍法、喷淋法、辊涂法、浇淋处理 (pour on treatment) 法等。

[0088] 或者,通过以金属材料作为阴极进行电解处理,从而也可以进行采用处理液 (1) 的表面处理和采用处理液 (2) 的化学转化处理。此种情况下,在阴极的金属材料表面发生氢的还原反应,pH 值上升。随着 pH 值的上升,在阴极表面的含有锆和 / 或钛元素的化合物的稳定性降低,化学转化膜以氧化物 (或含水的氢氧化物) 的形式析出。

[0089] 更详细地,当采用处理液 (2) 进行金属材料的化学转化处理时,构成金属材料的金属发生溶解反应。当金属发生溶解反应时,在含有锆和 / 或钛的氟化物的情况下,通过该化学转化处理用组合中溶出的金属离子争夺  $ZrF_6^{2-}$  和 / 或  $TiF_6^{2-}$  的氟,或者,通过提高界面的 pH 值,生成锆和 / 或钛的氧化物。而且,该锆和 / 或钛的氧化物在金属材料的表面析出。

[0090] 表面处理中的处理液 (1) 和 (2) 的温度优选为 20℃ 以上且 70℃ 以下的范围内,更优选为 30℃ 以上且 50℃ 以下的范围。当不足 20℃ 时,可能无法进行充分的膜形成,另一方面,在超过 70℃ 时,也不能格外获得其以上的效果。

[0091] 表面处理时间优选在 2 秒以上且 1100 秒以下的范围内,更优选在 30 秒以上且 120 秒以下的范围。在不足 2 秒时,难以得到足够的膜量,在超过 1100 秒时,也难以获得其以上的效果。

[0092] 在用处理液 (2) 进行处理之前还可以暂时干燥由处理液 (1) 处理的金属材料。

[0093] 金属材料优选在表面处理之前通过脱脂处理使其清洗。此外,还优选在脱脂处理之后进行水洗处理。这些脱脂处理或水洗处理是为了去除在金属材料的表面附着的油分或污垢而进行的,通过无磷·无氮脱脂清洗液等脱脂剂,通常在 30℃~55℃ 下进行数分钟左右的浸渍处理。根据要求,还可以在脱脂处理之前进行预脱脂处理。为了水洗脱脂剂,脱脂处理后的水洗处理是通过采用大量的水洗水进行至少 1 次以上的喷淋处理来进行的。

[0094] 如上述那样,在处理液 (1) 含有任意的表面活性剂的情况下,即使预先对金属材料进行脱脂处理、之后不对其进行清洗,也能够形成良好的膜。即,在此种情况下,采用处理液 (1) 的表面处理 (接触) 工序与金属材料的脱脂处理同时进行。

[0095] 为了提高冷轧钢板、热轧钢板、铸铁、烧结材料等铁系金属材料的耐腐蚀性,形成均匀的表面处理膜,获得良好的密合性,按金属元素计,在铁系金属材料表面形成的表面处理膜层优选含有 10mg/m<sup>2</sup> 以上的锆和 / 或钛元素、0.5mg/m<sup>2</sup> 以上的硅元素。更优选具有含 20mg/m<sup>2</sup> 以上的锆和 / 或钛元素、含 1mg/m<sup>2</sup> 以上的硅元素的表面处理膜层,进一步优选具有含 30mg/m<sup>2</sup> 以上的锆和 / 或钛元素、含 1.5mg/m<sup>2</sup> 以上的硅元素的表面处理膜层。

[0096] 为了形成均匀的化学转化膜并获得良好的密合性以达到赋予锌或镀锌钢板、合金化热浸镀锌钢板等锌系金属材料以良好的耐腐蚀性的目的,在锌系金属材料表面形成的表面处理膜层的膜量,优选含有 10mg/m<sup>2</sup> 以上的锆和 / 或钛元素、0.5mg/m<sup>2</sup> 以上的硅元素。更优选具有含 20mg/m<sup>2</sup> 以上的锆和 / 或钛元素、含 1mg/m<sup>2</sup> 以上的硅元素的表面处理膜层,此外,还进一步优选具有含 30mg/m<sup>2</sup> 以上的锆和 / 或钛元素、含 1.5mg/m<sup>2</sup> 以上的硅元素的表面处理膜层。

[0097] 为了形成均匀的化学转化膜并获得良好的密合性以达到赋予铝铸件、铝合金板等

铝系金属材料以良好的耐腐蚀性的目的,在铝系金属材料表面形成的表面处理膜层的膜量,优选含有  $5\text{mg}/\text{m}^2$  以上的锆和 / 或钛元素、 $0.5\text{mg}/\text{m}^2$  以上的硅元素。更优选具有含  $10\text{mg}/\text{m}^2$  以上的锆和 / 或钛元素、含  $1\text{mg}/\text{m}^2$  以上的硅元素的表面处理膜层。

[0098] 此外,为了形成均匀的化学转化膜并获得良好的密合性以达到赋予镁合金板、镁铸件等镁系金属材料以良好的耐腐蚀性的目的,在镁系金属材料表面形成的表面处理膜层的膜量,优选含有  $5\text{mg}/\text{m}^2$  以上锆和 / 或钛元素、 $0.5\text{mg}/\text{m}^2$  以上的硅元素。更优选具有含  $10\text{mg}/\text{m}^2$  以上的锆和 / 或钛元素、含  $1\text{mg}/\text{m}^2$  以上的硅元素的表面处理膜层。

[0099] 在上述任一种金属材料中,表面处理膜层的膜量的上限均没有特别的限制,但当膜量过多时,在表面处理膜层上容易产生裂纹,难以获得良好的膜。从该方面出发,表面处理膜的膜量,以金属元素计,优选含有  $1\text{g}/\text{m}^2$  以下的锆和 / 或钛,更优选含有  $800\text{mg}/\text{m}^2$  以下的锆和 / 或钛。

[0100] 此外,从确保耐腐蚀性、密合性,形成无裂纹的均匀的膜的观点出发,在上述任一种金属材料中,表面处理膜的锆和 / 或钛元素相对于硅元素的质量比均优选为 0.5 以上且 50 以下。

[0101] 此外,所得的化学转化膜中的锆和 / 或钛与锡的元素比率优选为  $1/10 \sim 10/1$ 。

[0102] 此外,在使用含铜离子的处理液形成化学转化膜的情况下,为了获得目标效果,膜中的铜的含量优选为  $0.5\text{mg}/\text{m}^2$  以上。

[0103] 在表面包覆后,可以进一步使金属材料与含有选自自由钴、镍、锡、铜、钛和锆组成的组中的至少 1 种的酸性水溶液接触。通过包含该酸接触工序,可以进一步提高化学转化膜的耐腐蚀性。

[0104] 选自自由金属元素钴、镍、锡、铜、钛和锆组成的组中的至少 1 种元素的供给源,没有特别的限制,可以优选使用容易获得的前述金属元素的氧化物、氢氧化物、氯化物、硝酸盐、含氧硝酸盐、硫酸盐、含氧硫酸盐、碳酸盐、含氧碳酸盐、磷酸盐、含氧磷酸盐、草酸盐、含氧草酸盐、有机金属化合物等。

[0105] 含有上述金属元素的酸性水溶液的 pH 值优选为  $2 \sim 6$ 。酸性水溶液的 pH 值可以用磷酸、硝酸、硫酸、氢氟酸、盐酸、有机酸等酸或氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、碱金属盐、氨水、铵盐、胺类等碱进行调节。

[0106] 或者,可以使表面处理后的金属材料与含有水溶性高分子化合物和水分散性高分子化合物中的至少一者的含高分子液体接触。通过包含该含高分子液体接触工序,可以进一步提高化学转化膜的耐腐蚀性。

[0107] 作为水溶性高分子化合物和水分散性高分子化合物,没有特别的限制,可以列举例如,聚乙烯醇、聚(甲基)丙烯酸、丙烯酸和甲基丙烯酸的共聚物、乙烯和(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯等丙烯酸系单体的共聚物、乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物、聚氨酯、氨基改性酚醛树脂、聚酯树脂、环氧树脂、单宁、单宁酸及其盐,植酸。

[0108] 在如上述那样实施了化学转化处理的表面包覆材料上连续进行涂装,可以制造金属涂装物。

[0109] 除此以外,作为涂膜,还可以列举由溶剂涂料、水性涂料、粉体涂料等现有公知的涂料形成的涂膜,优选通过电沉积涂装形成的涂膜。

[0110] 因此,本发明的金属涂装物的制造方法包括在按照上述表面处理金属材料的制造

方法制造的表面处理金属材料上进一步通过阳离子电沉积涂装形成涂膜的步骤。

[0111] 阳离子电沉积涂装是通过以被涂物即金属材料作为阴极而施加电压来进行的。由于电压的施加,电沉积涂料中的涂膜形成成分(阳离子成分)通过电泳移动到金属材料表面,析出涂膜。由于析出的涂膜具有绝缘性,因此,在进行涂膜的析出时涂膜的电阻变大,在涂膜析出部位进一步析出的涂膜减少,取而代之,在未析出部位开始析出涂膜。如此地进行金属材料整体上的涂膜的形成。

[0112] 在进行阳离子电沉积涂装之前,对形成有化学转化膜的金属材料进行水洗,优选冲洗掉附着在金属材料表面的处理液(2)。

[0113] 可以进行多次化学转化处理后的水洗处理,此时的最终水洗,优选用纯水来实施。在该化学转化处理后的水洗处理中,可以采用喷淋水洗或浸渍水洗的任一种,也可以组合使用这些方法进行水洗。

[0114] 在化学转化处理后实施了水洗处理之后,根据需要,可以按照公知的方法进行干燥,根据本发明的制造方法,也可以在水洗处理后不进行干燥处理而直接进行涂装。即,可以采用湿碰湿(wet on wet)涂装方法。因此,可以缩短电沉积涂装前的金属材料特别是电沉积涂装前的汽车车身、双轮车车身等交通工具外壳、各种部件等的表面处理工序。

[0115] 阳离子电沉积涂料没有特别的限制,可以使用一般公知的阳离子电沉积涂料。具体而言,可以使用包含作为涂膜形成成分的树脂和使电沉积后的树脂固化的固化剂、以及根据需要含有任意的颜料、溶剂、添加剂的阳离子电沉积涂料。

[0116] 树脂只要是具有正电荷、能够向阴极即被涂物泳动而析出的树脂,则没有特别的限制,其中,优选使用改性环氧树脂。

[0117] 所述改性环氧树脂,是指对环氧树脂的环氧基加成胺或硫化物等,通过用乙酸等酸进行中和而进行了阳离子化的树脂。所述环氧树脂是指1分子中具有至少1个环氧基的树脂。具体而言,可以列举氨基化环氧树脂、钨化环氧树脂等。

[0118] 作为改性环氧树脂的固化剂,优选使用封端型异氰酸酯(blocked isocyanate)。

[0119] 此外,作为颜料优选使用具有防锈性的颜料,例如可以添加用任意的树脂分散了的颜料分散浆料。

[0120] 电沉积涂装例如可以以规定时间施加50~450V的电压来进行。电压的施加时间根据电沉积条件的不同而不同,通常为2~4分钟。

[0121] 阳离子电沉积涂装工序结束后,直接或经水洗后,通过在规定温度下进行烘烤得到固化涂膜。烘烤条件根据使用的阳离子电沉积涂料的种类不同而不同,通常为120~260℃,优选140~220℃。烘烤时间可以设定为10~30分钟。

[0122] 实施例

[0123] 以下,列举实施例和比较例对本发明进行进一步的具体说明,但本发明不仅限于这些实施例。另外,在无特别说明的情况下,“份”表示质量份,“%”表示质量%。

[0124] <金属材料>

[0125] 准备市售的冷轧钢板(SPC,日本テストパネル(株)制,70mm×150mm×0.8mm)、和镀锌钢板(GA,日本テストパネル(株)制,70mm×150mm×0.8mm)作为金属材料。该镀锌钢板用于后述的涂装电压差的评价,除此以外的评价对冷轧钢板进行。

[0126] 对金属材料,使用碱脱脂处理剂“サーフクリーナー EC92”(日本ペイント(株))

制造),在 40℃下进行 2 分钟的金属材料的脱脂处理,作为前处理。

[0127] 脱脂处理后,用水洗槽进行浸渍清洗后,用自来水进行约 30 秒钟的喷淋清洗。

[0128] <用处理液(1)进行的表面处理>

[0129] 调制表中示出的各组成的处理液(1)。即,将作为锡离子供给源的各锡化合物溶解于去离子水中配制成规定锡浓度,使用硝酸和氢氧化钠调节至规定的 pH 值。

[0130] 将所得的处理液(1)升温至 40℃,通过将上述脱脂处理后的金属基材在该处理液(1)中浸渍 90 秒钟,利用处理液(1)进行表面处理。

[0131] 在实施例 10 和 23 中,使用不进行上述碱脱脂处理剂的前处理的金属材料,在添加了作为表面活性剂的第一工业制药(株)制造的“ノイゲン XL-40”(聚氧化烯癸基醚)的处理液(1)中浸渍上述金属材料,从而进行表面处理。

[0132] 表中,硫酸铁和硝酸钠为防锈剂,葡糖酸钠和甲磺酸为螯合剂。此外,硫酸铁的浓度用铁离子( $\text{Fe}^{3+}$ )浓度来表示。

[0133] <利用处理液(2)进行的化学转化处理>

[0134] 作为制造例 1,使用 40%锆氟酸水溶液作为锆离子供给源,用去离子水稀释到 Zr 离子浓度为 500ppm,向其中添加  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷(APS)使其浓度为 200ppm 后,使用硝酸和氢氧化钠调节 pH 值至 3.5,制成处理液(2)I。

[0135] 作为制造例 2,使用 40%锆氟酸水溶液作为锆离子供给源,用去离子水稀释到 Zr 离子浓度为 500ppm,向其中添加  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷(APS)使其浓度为 200ppm,向其中添加硫酸锡使其浓度为 30ppm 后,使用硝酸和氢氧化钠调节 pH 值至 3.5,制成处理液(2)II。

[0136] 作为制造例 3,使用 40%锆氟酸水溶液作为锆离子供给源,用去离子水稀释到 Zr 离子浓度为 500ppm,向其中添加聚烯丙胺(日东纺株式会社制造的 PAA-10C)使其浓度为 100ppm 后,使用硝酸和氢氧化钠调节 pH 值至 3.5,制成处理液(2)III。

[0137] 作为制造例 4,使用 40%锆氟酸水溶液作为锆离子供给源,混合硝酸铝作为铝离子供给源,用去离子水稀释到 Zr 离子浓度为 500ppm、Al 离子浓度为 100ppm 后,使用硝酸和氢氧化钠调节 pH 值为 3.5,制成处理液(2)IV。

[0138] 作为制造例 5,使用 40%锆氟酸水溶液作为锆离子供给源,使用硝酸镁作为 Mg 离子供给源,用去离子水稀释到 Zr 离子浓度为 500ppm、Mg 离子浓度为 500ppm,向其中添加聚烯丙胺(日东纺株式会社制造的 PAA-10C)使其浓度为 100ppm 后,使用硝酸和氢氧化钠调节 pH 值至 3.5,制成处理液(2)V。

[0139] 对用上述处理液(1)处理后的金属基材进行水洗后,将处理液(2)升温至 40℃,通过将金属基材浸渍在该处理液(2)中 90 秒钟,利用处理液(2)进行化学转化处理。

[0140] <膜中 Sn 元素含量的测定>

[0141] 使用岛津制作所制造的荧光 X 射线分析装置“XRF1700”对由处理液(1)形成的膜中所含的 Sn 元素的含量( $\text{mg}/\text{m}^2$ )进行了测定。

[0142] 如上述那样用处理液(1)和(2)进行处理后,采用自来水、离子交换水进行水洗,获得金属材料,用该金属材料(以下,称作“试验板”。)进行以下的试验,对各性能进行了评价。

[0143] <一次防锈性能(primary rustproofing corporation)>

[0144] 通过目视观察对将试验板在 25℃ 的纯水中浸渍 5 小时后的锈的产生状态进行了观察,按以下的标准进行了评价。

[0145] A:完全未见锈的产生。

[0146] B:可见极微量的锈的产生。

[0147] C:可清楚地确认锈的产生。

[0148] <布散能力>

[0149] 布散能力采用“4 枚盒法 (4-sheet box method)”进行了评价。即,制备如如图 1 所示的盒 10,所述盒 10 将试验板 1~4 以竖立的状态分别间隔 20mm 平行地设置再用布粘合带等绝缘体密封两侧面下部和底面而成。另外,在除金属材料 4 以外的金属材料 1、2、3 的下部设置了直径 8mm 的通孔 5。

[0150] 将该盒 10 浸渍在满载阳离子电沉积涂料“パワーニクス 110”(商品名,日本ペイント(株)制造)的电沉积涂装容器 20 内。此时,阳离子电沉积涂料仅从各通孔 5 浸入到盒 10 的内部。

[0151] 一边用磁力搅拌器 (Magnetic stirrer) 搅拌阳离子电沉积涂料,一边电连接各试验板 1~4,并在与试验板 1 的距离为 150mm 的位置设置对电极 21。以各试验板 1~4 作为阴极,以对电极 21 作为阳极施加电压,进行阳离子电沉积涂装。涂装通过如下方式进行:自开始施加电压起以 30 秒升压到目标电压 (210V 和 160V),在其后的 150 秒内维持上述目标电压。此时的浴温调节为 30℃。

[0152] 对涂装后的各试验板 1~4 进行水洗,在 170℃ 下烘烤 25 分钟后,进行空气冷却,测定在与对电极 21 最接近的试验板 1 的 A 面上形成的涂膜的膜厚和在距离对电极 21 最远的试验板 4 的 G 面上形成的涂膜的膜厚,通过求得膜厚 (G 面)/膜厚 (A 面) 之比,对布散能力进行了评价。可以评价为该值越大布散能力越强。合格基准为 40% 以上。

[0153] <涂装电压差>

[0154] 对于试验板,求得使用上述阳离子电沉积涂料“パワーニクス 110”得到 20 μm 的电沉积涂膜所需的电压。求得金属基材为镀锌钢板的情况下和为冷轧钢板的情况下的用于得到上述 20 μm 的电沉积涂膜所需的涂装电压之差。该电压差越小,表示该化学转化处理膜越优异。40V 以下为合格。

[0155] 通过下述方式求得用于得到 20 μm 的电沉积涂膜所需的电压。即,作为电沉积条件,在 30 秒内升压到规定电压,然后保持 150 秒,测定所得的膜厚。对其在 150V、200V、250V 下进行,由所得到的电压和膜厚的关系式求得得到 20 μm 的膜厚的电压。

[0156] <涂装外观>

[0157] 对试验板使用上述“パワーニクス 110”进行阳离子电沉积涂装,按下述标准评价了所得的电沉积涂膜的外观。

[0158] AA:得到均匀的涂膜。

[0159] A:得到大体均匀的涂膜。

[0160] B:涂膜中存在略微不均匀。

[0161] C:涂膜中可见不均匀。

[0162] <二次密合试验 (SDT)>

[0163] 与上述同样,在试验板上形成了 20 μm 的电沉积涂膜后,制造出两条深达金属基

材的纵向平行切口,在 55℃下、5%氯化钠水溶液中浸渍 240 小时。接着,进行水洗和风干后,在切口部粘着胶带“エルパツク LP-24”(商品名,ニチバン(株)制造),然后迅速剥离胶带。测定附着在被剥离的胶带上的涂料的最大宽度(来自切口部的宽度)。

[0164] AA :0mm

[0165] A :不足 2mm

[0166] B :2mm ~不足 5mm

[0167] C :5mm 以上

[0168] <循环腐食试验(CCT)>

[0169] 与上述同样,在试验板上形成 20 μ m 的电沉积涂膜后,胶带密封边缘和背面,制造深达金属基材的十字切口(cross cut)。在保持为 35℃、湿度 95%下的盐水喷雾试验器中,对其连续 2 小时喷雾保温为 35℃的 5%氯化钠水溶液。接着,在 60℃、湿度 20 ~ 30%的条件下干燥 4 小时。在 24 小时内重复 3 次上述操作作为 1 个循环周期,在 200 个循环周期后测定涂膜的膨胀宽度(以切口部为中心的膨胀宽度)。

[0170] AA :不足 6mm

[0171] A :6mm ~不足 8mm

[0172] B :8mm ~不足 10mm

[0173] C :10mm 以上

[0174] <盐水喷雾试验(SST)>

[0175] 与上述同样,在试验板上形成 20 μ m 的电沉积涂膜后,胶带密封边缘和背面,制造深达金属基材的十字切口。在保持为 35℃、湿度 95%下的盐水喷雾试验器中,连续 840 小时对其喷雾保温在 35℃的 5%氯化钠水溶液。接着,进行水洗和风干后,在切口部粘着胶带“エルパツク LP-24”(商品名,ニチバン(株)制),然后迅速剥离胶带。测定附着在被剥离的胶带上的涂料的最大宽度(来自切口部的宽度)。

[0176] A :不足 2mm

[0177] B :2mm ~不足 5mm

[0178] C :5mm 以上

[0179] 评价结果如表 1 和表 2 所示。

[0180] 本申请是基于在 2007 年 9 月 27 日申请的日本特愿 2007-251509 号而要求优先权的权益,这里直接引用了其公开的内容。

[0181] 需要注意的是,除上述已经记载的内容以外,在不脱离本发明的新的且有利的特征的前提下,可以对上述的实施方式进行修改或变更。因此,由此所进行的所有的修改或变更,均被理解为落入本申请所附上的权利要求之内。

[0182]

[表 1]

	处理液 (1)				膜Sn量 (mg/m <sup>2</sup> )	处理液 (2)	评价结果				SST			
	锡离子 化合物	Sn浓度 (ppm)	pH	添加成分 (括号内为浓度 (ppm))			一次 防锈	布散能力		涂装电压 差(V)		涂装 外观	SDT	CCT
								210V	160V					
实施例1	硫酸锡	100	3.5		12	I	A	55%	30V	A	A	A		
实施例2	硫酸锡	100	2		14	I	A	52%	30V	AA	AA	A		
实施例3	硫酸锡	100	1		10	I	A	55%	40V	AA	AA	A		
实施例4	硫酸锡	100	5		8	I	A	50%	30V	A	A	A		
实施例5	锡酸钠	1000	11		4	I	A	42%	50V	A	A	A		
实施例6	硫酸锡	10	3.5		8	I	A	50%	40V	A	A	A		
实施例7	硫酸锡	1000	3.5		15	I	A	57%	20V	A	A	A		
实施例8	氯化锡	100	3.5		13	I	A	52%	30V	A	A	A		
实施例9	醋酸锡	100	3.5		12	I	A	51%	30V	A	A	A		
实施例10	硫酸锡	100	3.5	表面活性剂(1000)	12	I	A	50%	30V	A	A	A		
实施例11	硫酸锡	100	3.5	硫酸铁 Fe3+(200)	15	I	A	53%	30V	A	A	A		
实施例12	硫酸锡	100	3.5	硝酸钠 (10000)	14	I	A	55%	30V	AA	AA	A		
实施例13	硫酸锡	100	3.5	葡萄糖酸钠 (100)	11	I	A	55%	30V	A	A	A		
实施例14	硫酸锡	100	3.5	甲磺酸 (100)	16	I	A	59%	30V	AA	AA	A		
实施例15	硫酸锡	100	3.5		12	A	A	66%	20V	AA	AA	A		
实施例16	硫酸锡	100	2		14	A	A	67%	20V	AA	AA	A		
实施例17	硫酸锡	100	1		10	A	A	62%	20V	AA	AA	A		
实施例18	硫酸锡	100	5		8	A	A	63%	20V	AA	AA	A		
实施例19	硫酸锡	10	3.5		8	A	A	58%	20V	AA	AA	A		
实施例20	硫酸锡	1000	3.5		15	A	A	62%	10V	AA	AA	A		
实施例21	氯化锡	100	3.5		13	A	A	66%	10V	AA	AA	A		
实施例22	醋酸锡	100	3.5		12	A	A	69%	20V	AA	AA	A		
实施例23	硫酸锡	100	3.5	表面活性剂(1000)	12	A	A	60%	20V	AA	AA	A		
实施例24	硫酸锡	100	3.5	硫酸铁 Fe3+(200)	15	A	A	62%	20V	AA	AA	A		
实施例25	硫酸锡	100	3.5	硝酸钠 (10000)	14	A	A	66%	10V	AA	AA	A		
实施例26	硫酸锡	100	3.5	葡萄糖酸钠 (100)	11	A	A	64%	20V	AA	AA	A		
实施例27	硫酸锡	100	3.5	甲磺酸 (100)	16	A	A	69%	10V	AA	AA	A		

[0183]

[表2]

	处理液 (1)				膜Sn量 (mg/m <sup>2</sup> )	处理液 (2)	评价结果							
	锡离子 化合物	Sn浓度 (ppm)	pH	添加成分 (括号内为浓度 (ppm))			一次 防锈	布散能力		涂装电压 差(V)	涂装 外观	SDT	CCT	SST
								210V	160V					
实施例28	硫酸锡	100	3.5		12	III	A	53%		30V	A	A	A	
实施例29	硫酸锡	100	2		14	III	A	50%		30V	A	A	A	
实施例30	硫酸锡	100	1		10	III	A	55%		40V	A	A	A	
实施例31	硫酸锡	100	5		8	III	A	53%		30V	A	A	A	
实施例32	硫酸锡	100	3.5		12	IV	A	53%		30V	A	B	A	
实施例33	硫酸锡	100	3.5		12	V	A	53%		30V	A	A	A	
比较例1	无				0	I	B	21%	12%	80V	B	A	A	
比较例2	无				0	II	B	35%	25%	50V	A	AA	A	
比较例3	无				0	II	B	20%	12%	80V	B	A	A	
比较例4	硫酸锡	100	0.5		5	I	B	24%	16%	80V	B	A	A	
比较例5	硫酸锡	3	3.5		3	I	B	25%	14%	80V	B	A	A	

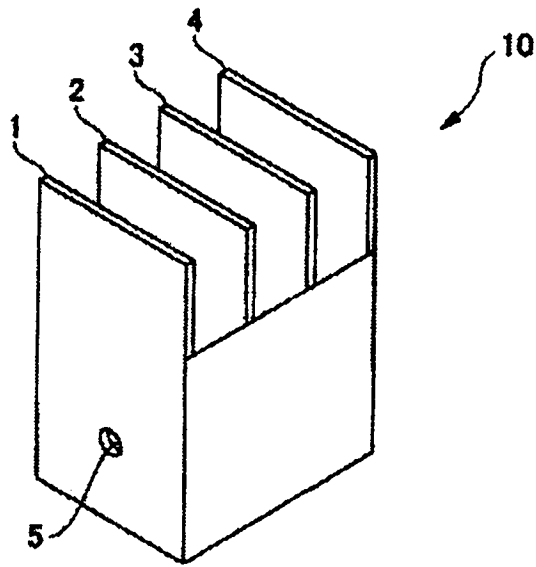


图 1

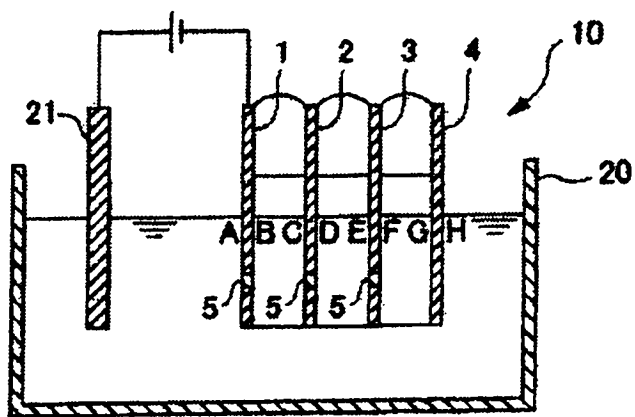


图 2