

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

[12] 发明专利申请公开说明书

C23C 22/07
C23C 22/34 C09D161/06
B05D 3/10 B05D 7/14
C08G 8/12

[21] 申请号 98802280.X

[43]公开日 2000年3月8日

[11]公开号 CN 1246896A

[22]申请日 1998.10.2 [21]申请号 98802280.X

[30]优先权

[32]1997.10.3 [33]JP [31]287763/1997

[86]国际申请 PCT/JP98/04458 1998.10.2

[87]国际公布 WO99/18256 日 1999.4.15

[85]进入国家阶段日期 1999.8.3

[71]申请人 日本帕卡濂精株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 永嶋康彦 林洋树

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 杨丽琴

权利要求书 4 页 说明书 18 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 金属材料用表面处理剂组合物及其处理方法

[57]摘要

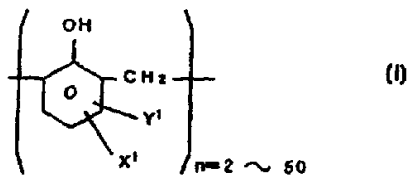
本发明是含有下列成分的金属材料用表面处理剂组合物及处理方法：

(A)由选自锰等元素的 2 价以上的金属离子构成的阳离子成分；

(B)作为酸成分,选自下述(1) - (3)中的至少一种,即(1)选自钛等元素组中的元素和 4 个以上氟原子的氟代酸、(2)磷酸和 (3)醋酸；

(C)具有选自含有活性氢的氨基等的官能基组中的至少一个反应性官能基的硅烷偶联剂；

(D)由下列通式(I)表示的水溶性聚合物成分。



ISSN 1000-8427

权 利 要 求 书

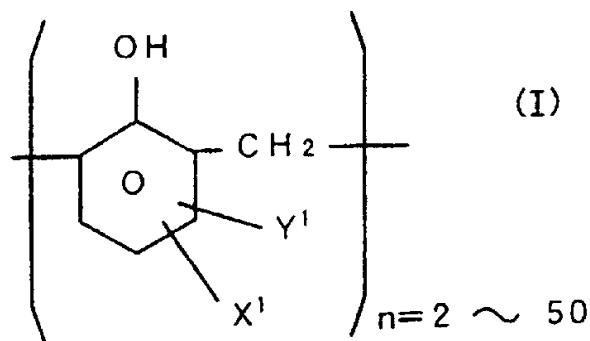
1. 金属材料用表面处理剂组合物, 其特征是, 该组合物含有水性介质以及溶解于该水性介质中的下列成分:

(A) 由选自锰、钴、锌、镁、镍、铁、钛、铝和锆中的 2 价以上的金属离子构成的阳离子成分;

(B) 作为酸成分, 选自下述 (1) - (3) 中的至少一种, 即 (1) 含有 4 个以上的氟原子以及选自钛、锆、硅、钪、铝和硼中的 1 个以上元素的氟代酸、(2) 磷酸和 (3) 醋酸;

(C) 由具有选自含有活性氢的氨基、环氧基、乙烯基、巯基和甲基丙烯氧基中的至少 1 个反应性官能基的一种以上的化合物构成的硅烷偶联剂成分;

(D) 含有一种以上由下列通式 (I) 表示的聚合单元并且平均聚合度为 2 - 50 的一种以上水溶性聚合物成分构成的至少一种水溶性聚合物;

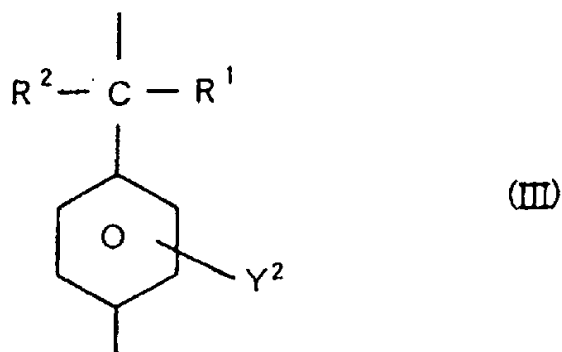
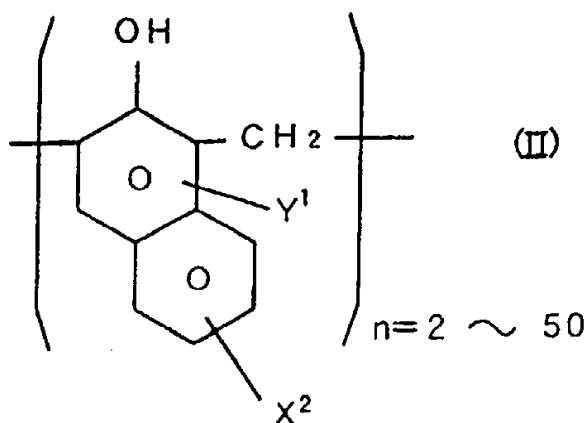


〔(I) 式中, 结合到苯环上的 X^1 表示氢原子、羟基、 $C_1 - C_5$ 的烷基、 $C_1 - C_{10}$ 的羟基烷基、 $C_6 - C_{12}$ 的芳基、苄基、亚苄基、与上述苯环缩合形成萘环的不饱和烃基 (II 式) 或者下列 (III) 式的基团,

15

20

25



(II) 式中的结合到苯环上的 X^2 表示氢原子、羟基、 $C_1 - C_{10}$ 的羟基烷基、 $C_6 - C_{12}$ 的芳基、苄基、亚苄基，(III) 式中的 R^1 和 R^2 彼此独立地表示氢原子、羟基、 $C_1 - C_5$ 的烷基或 $C_1 - C_{10}$ 的羟基烷基，在 (I) 式、(II) 式和 (III) 式中，结合到苯环上的 Y^1 和 Y^2 彼此独立地表示下列 (IV) 或 (V) 所示的 Z 基的一种，



6. 权利要求 5 所述的金属材料用表面处理剂组合物, 其特征是, 所述第 1 硅烷偶联剂 (a) 中所含的含有活性氢的氨基与第 2 硅烷偶联剂 (b) 中所含的环氧基的当量比是 3:1 - 1:3。

5 7. 权利要求 5-6 中任一项所述的金属材料用表面处理剂组合物, 其特征是, 所述的第 1 硅烷偶联剂 (a) 和第 2 硅烷偶联剂 (b) 的合计量与水溶性聚合物成分 (D) 的重量比 [(a) + (b)] / (D) 是 5:1 - 1:5。

10 8. 金属材料的表面处理方法, 其特征是, 使含有权利要求 1 - 7 中任一项所述的表面处理剂组合物并且调整为 pH 2.0 - 6.5 的水性表面处理液附着在金属材料表面上, 然后干燥, 形成干燥重量为 0.01 - 5.0 g / m² 的涂膜。



说明书

金属材料用表面处理剂组合物 及其处理方法

5 发明领域

本发明是关于能赋予金属材料表面以高的耐腐蚀性并形成具有良好耐指纹性、耐黑变性、涂敷粘附性等的表面处理剂组合物及处理方法。

发明背景

10 镀锌钢板和铝板等金属材料被广泛地用于汽车、建材以及家电产品中。但是，这些金属材料中使用的锌和铝在大气中发生腐蚀，产生被称为白锈的腐蚀生成物，损害金属材料的外观，并且对于涂敷粘附性产生不利的影

响。为了改善耐腐蚀性和涂敷粘附性，一般是采用含有铬酸、重铬酸或其盐类作为主要成分的处理液对金属材料的表面进行铬酸盐处理。

15 但是，近年来，环境保护的呼声越来越高，金属材料表面处理使用的铬酸盐处理液中的六价铬对人体直接产生有害的影响，因此，生产中尽量避免使用铬酸盐处理。另外，根据水质污染防治法的规定，含有六价铬的废水必须进行特别的处理，致使表面处理金属材料的生产成本提高。再有，使用经过铬酸盐处理的金属材料制成的机器被废弃
20 时，该金属材料成为含铬的工业废弃物，是铬资源。但是，该金属材料不能回收利用，这是一个很大的缺点，成为社会问题。另一方面，作为铬酸盐处理以外的表面处理方法，使用含有含多酚羧酸的单宁酸的表面处理剂进行处理已广为人知。用单宁酸的水溶液处理金属材料时，单宁酸与金属材料反应形成的保护涂膜成为防止腐蚀物质浸入的
25 屏障，从而提高耐腐蚀性。

然而，近年来，随着制品的高品质化，要求涂膜本身具有高的耐腐蚀性，而单独使用单宁酸或与无机成分并用形成的涂膜的耐腐蚀性不足，因而目前不能达到实用化。

30 作为提高耐腐蚀性的处理方法，在特开昭53-121034中公布了一种将含有水分散性二氧化硅、醇酸树脂和三烷氧基硅烷化合物的水溶液涂布在金属表面上，干燥后形成被覆膜的方法。另外，特开昭57-44751和特开平1-177380等中公布了使用由羟



基吡喃酮化合物衍生物构成的水溶性树脂以使金属材料产生耐腐蚀性的表面处理方法，以及使用羟基苯乙烯化合物的水溶液或水分散性聚合物赋予金属材料耐腐蚀性的方法。

5 但是，上述无论哪一种方法都不能形成可以取代铬酸盐涂膜的具有高耐腐蚀性的涂膜，上述问题还没有得到解决。因此，研制、开发耐腐蚀性良好金属材料用非铬酸盐系表面处理剂和处理方法成为当务之急。

10 本发明的目的是，解决上述现有技术存在的问题，提供可以在金属材料表面上形成具有良好耐腐蚀性的涂膜，并且耐指纹性、耐黑变性和涂敷粘附性良好的非铬酸盐系金属材料用表面处理剂及使用该处理剂的金属材料处理方法。

发明概述

15 为了解决这些现有技术存在的问题，本发明人反复进行了深入的研究，结果发现，使用含有特定的阳离子成分、硅烷偶联剂以及具有特定化学结构的水溶性聚合物的酸性表面处理剂处理金属材料的表面，可以形成耐腐蚀性良好的涂膜，并且可以形成耐指纹性、耐黑变性和涂敷粘附性良好的涂膜，从而完成了本发明。

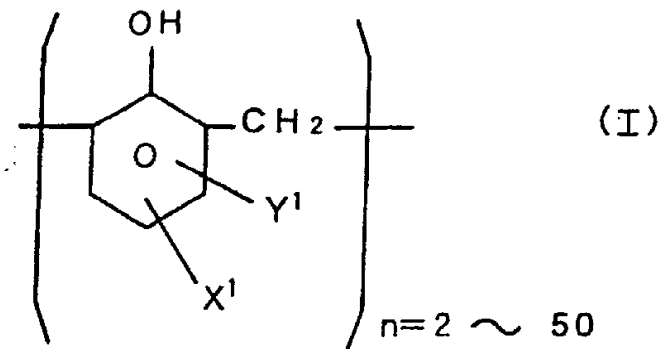
即，本发明是一种金属材料用表面处理剂组合物，其特征是，该组合物含有水性介质以及溶解于该水性介质中的下列成分：

20 (A) 由选自锰、钴、锌、镁、镍、铁、钛、铝和锆中的 2 价以上的金属离子构成的阳离子成分；

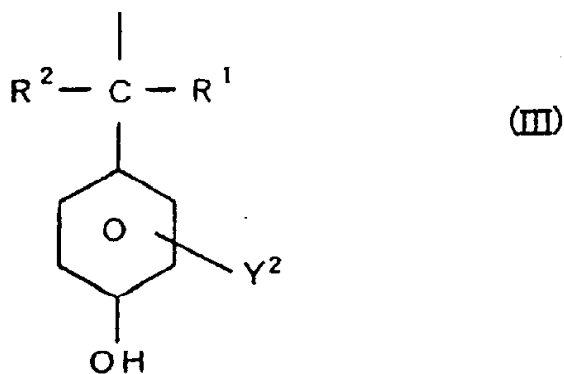
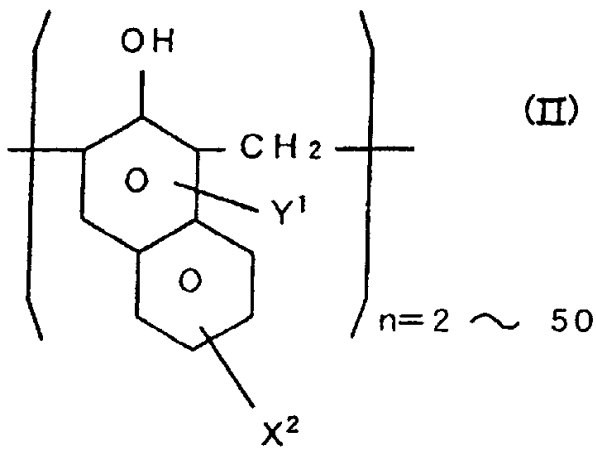
(B) 作为酸成分，选自下述 (1) - (3) 中的至少一种，即 (1) 含有 4 个以上的氟原子以及选自钛、锆、硅、钪、铝和硼中的 1 个以上元素的氟代酸、(2) 磷酸、(3) 醋酸；

25 (C) 由具有选自含有活性氢的氨基、环氧基、乙烯基、巯基和甲基丙烯氧基中的至少 1 个反应性官能基的一种以上的化合物构成的硅烷偶联剂成分；

(D) 含有一种以上由下列通式 (I) 表示的聚合单元并且平均聚合度为 2 - 50 的一种以上水溶性聚合物成分

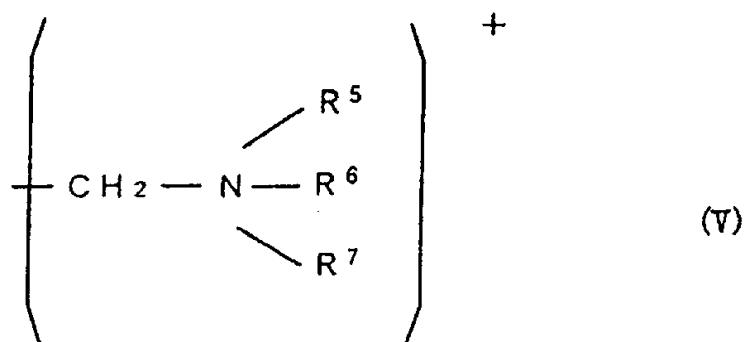
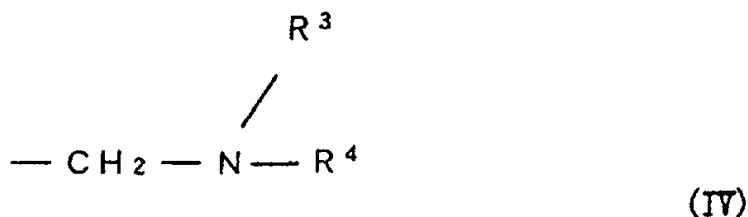


〔式 (I) 中, 结合到苯环上的 X^1 表示氢原子、羟基、 $C_1 - C_5$ 的烷基、 $C_1 - C_{10}$ 的羟基烷基、 $C_6 - C_{12}$ 的芳基、苄基、亚苄基、与上述苯环缩合形成萘环的不饱和烃基 (II 式) 或者下列 (III) 式的基团,





式(II)中的结合到苯环上的 X^2 表示氢原子、羟基、 $C_1 - C_5$ 的烷基、 $C_1 - C_{10}$ 的羟基烷基、 $C_6 - C_{12}$ 的芳基、苄基、亚苄基, (III)式中的 R^1 和 R^2 彼此独立地表示氢原子、羟基、 $C_1 - C_5$ 的烷基或 $C_1 - C_{10}$ 的羟基烷基, 在(I)式、(II)式和(III)式中, 结合到苯环上的 Y^1 和 Y^2 彼此独立地表示下列(IV)或(V)所示的Z基

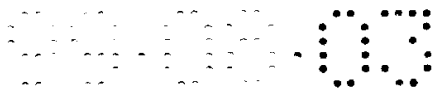


上述(IV)式和(V)式中的 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 彼此独立地表示氢原子、 $C_1 - C_5$ 的的烷基或 $C_1 - C_{10}$ 的羟基烷基, 上述多个聚合单元的结合到苯环上的 X^1 、 Y^1 和 Y^2 可以分别与结合到其它苯环上的 X^1 、 Y^1 和 Y^2 相同, 或者也可以彼此不同, 上述聚合物分子中的各苯环上的上述Z基的取代数的平均值是0.2 - 1.0表示的聚合单元n为2 - 50的平均聚合度的水溶性聚合物。

本发明的表面处理剂组合物, 相对于表面处理剂组合物的全体固形分, 阳离子成分(A)的含量优选的是0.01 - 10% (重量)。

本发明的表面处理剂组合物, 相对于表面处理剂组合物的全体固形分来说, 含有(1)氟代酸、(2)磷酸和/或(3)醋酸的酸成分(B)的含量优选的是0.1 - 15% (重量)。

本发明的表面处理剂组合物的硅烷偶联剂成分(C)与水溶性聚合



物成分 (D) 的重量比 (C) / (D) 优选的是 1 / 10 - 10 / 1。

发明的优选实施方案

另外, 本发明是一种表面处理方法, 其特征是, 使含有本发明的金属材料用表面处理剂组合物并且调整为 pH 2.0 - 6.5 范围的水性表面处理液附着在金属材料表面上, 然后干燥, 形成干燥重量为 0.01 - 5.0 g / m² 的涂膜。

本发明的表面处理剂组合物, 硅烷偶联剂成分 (C) 最好是含有 (a) 由具有 1 个以上含有活性氢的氨基的 1 个以上化合物构成的第 1 硅烷偶联剂和 (b) 由具有 1 个以上环氧基的 1 种以上化合物构成的第 2 硅烷偶联剂。

上述第 1 硅烷偶联剂 (a) 中所含的含有活性氢的氨基与第 2 硅烷偶联剂 (b) 中所含的环氧基的当量比最好是 3:1 - 1:3。

上述第 1 硅烷偶联剂 (a) 和第 2 硅烷偶联剂 (b) 的合计量与水溶性聚合物成分 (D) 的重量比 [(a) + (b)] / (D) 最好是 5 / 1 - 1 / 5。

本发明的金属材料用表面处理剂组合物是含有特定的 2 价以上金属的阳离子成分、由具有特定反应性官能基的一种以上化合物构成的硅烷偶联剂成分以及由含有特殊氨基的一种以上的酚醛树脂系聚合物构成的水溶性聚合物成分溶解于水性介质中而得到的酸性水溶液。

本发明中使用的由 2 价以上的金属离子构成的阳离子成分 (A) 只要含有选自锰、钴、锌、镁、镍、铁、钛、铝和锆中的至少一种金属离子即可, 其供给方法没有特别的限制, 举例来说可以以碳酸盐、磷酸盐、硝酸盐、硫酸盐、醋酸盐、氟化物盐、氧化物盐、或金属的形式添加。上述以外的金属离子不能得到高的耐腐蚀性, 因而不可取。

另外, 本发明的表面处理剂组合物中, 相对于表面处理剂组合物的全体固形分而言, 阳离子成分的浓度在 0.01 - 10% (重量) 为宜。该浓度低于 0.01% (重量) 时, 所得涂膜的成膜性不好, 耐腐蚀性有时会降低; 反之, 阳离子成分超过 10% (重量) 时, 表面处理剂组合物和含有该组合物的水性处理液的稳定性恶化。

本发明的表面处理剂组合物中的酸成分 (B) 含有选自下列 (1) - (3) 中的至少一种, 即 (1) 含有至少 4 个以上氟原子和选自钛、锆、硅、钪、铝和硼中的 1 种以上元素的氟代酸、(2) 磷酸以及 (3)



醋酸。这些成分的配合量没有特别的限制，最好是用该酸成分将表面处理剂组合物的pH调整为2.0 - 6.5。另外，相对于表面处理剂组合物的全体固形分来说，酸成分的含量在0.1 - 15%（重量）为宜。相对于全体固形分而言，酸成分少于0.1%（重量）时，不能将pH值调整为上述范围，结果导致成膜性恶化，耐腐蚀性低下；酸成分超过全体固形分的15%（重量）时，表面处理剂组合物和含有该组合物的水性处理液的稳定性有时会恶化。

本发明中使用的硅烷偶联剂成分（C），只要含有在每1分子中具有活性氢作为反应性官能基的氨基、环氧基、乙烯基、巯基和甲基丙烯氧基即可，其结构没有特别的限制，举例来说可以使用下列① - ⑤的组成的成分。

①具有氨基的成分

N - (2 - 氨基乙基) 3 - 氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N - (氨基乙基) 3 - 氨基丙基三甲氧基硅烷、3 - 氨基丙基三乙氧基硅烷

②具有环氧基的成分

3 - 环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3 - 环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、2 - (3, 4 环氧环己基) 乙基三甲氧基硅烷

③具有乙烯基的成分

乙烯基三乙氧基硅烷

④具有巯基的成分

3 - 巯基丙基三甲氧基硅烷

⑤具有甲基丙烯氧基的成分

3 - 甲基丙烯氧基丙基三甲氧基硅烷、3 - 甲基丙烯氧基丙基甲基二甲氧基硅烷

本发明中使用的硅烷偶联剂成分（C），优选的是由下述硅烷偶联剂（a）和（b）构成，所述的硅烷偶联剂（a）由具有含1个以上活性氢的氨基的1种以上化合物构成，所述的硅烷偶联剂（b）由具有1个以上环氧基的1种以上的化合物构成。

另外，本发明的表面处理剂中的硅烷偶联剂的反应性官能基是由具有活性氢的氨基和环氧基构成的第1和第2反应性官能基的场合。具有活性氢的氨基与环氧基的当量比在3:1 - 1:3的范围内为宜。具有该活性氢的氨基与环氧基的当量比超过3:1，即氨基较多时，处理后



的涂膜成膜性恶化，耐腐蚀性、耐指纹性、耐黑变性和涂敷粘附性不足；反之，该当量比低于1:3时，经过处理后涂膜的耐腐蚀性、耐指纹性、耐黑变性和涂敷粘附性等性能经达到饱和，经济上不合算。

其次，本发明中使用的水溶性聚合物(D)是包含由上述(I)式和
5 (II)式所示聚合物的低聚物或聚合物，(I)和(II)式的聚合单元的平均聚合度是2-50。

在(I)式中，结合到苯环上的 X^1 表示氢原子，羟基， C_1-C_5 的的烷基例如甲基、乙基、丙基等， C_1-C_{10} 的羟基烷基例如羟甲基、羟乙基、羟丙基等， C_6-C_{12} 的的芳基例如苯基、萘基等，苄基，亚
10 苄基，与上述苯环缩合形成萘环的不饱和烃基(II)，即 $-CH=CH-CH=CH-$ ， $=CH-CH=CH-CH=CH-$ 基或者上述(III)式的基团。(I)式中的结合到苯环上的 X^2 表示氢原子，羟基， C_1-C_5 的烷基、 C_1-C_{10} 的羟基烷基、 C_6-C_{12} 的芳基、苄基、亚苄基。

15 式(III)中的 R^1 和 R^2 彼此独立地表示氢原子，羟基， C_1-C_{10} 的烷基例如甲基、乙基、丙基等， C_1-C_{10} 的的羟基烷基例如羟甲基、羟乙基、羟丙基等。

在(I)式、(II)式和(III)式中，结合到苯环上的 Y^1 和 Y^2 彼此独立地具有氢原子或由(IV)或(V)式表示的Z基。另外，(IV)
20 式和(V)式中的 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 彼此独立地表示 C_1-C_{10} 的烷基例如甲基、乙基、丙基等， C_1-C_{10} 的的羟基烷基例如羟甲基、羟乙基、羟丙基等。

上述聚合物分子中的结合到各苯环上的(I)式中的 X^1 、 Y^1 、(II)式中的 X^2 、 Y^1 和(III)式中的 Y^2 ，可以分别与结合到其它苯
25 环上的 X^1 、 Y^1 和 Y^2 相同，或者也可以彼此不同。另外，上述聚合物分子中的各苯环上的上述Z基的取代数的平均值是0.2-1.0。此外，(I)式和(II)式中的n表示2-50的平均聚合度。n低于2时，所得聚合物的分子量过小，所得到的涂膜耐蚀性不足；反之，超过50时，所得表面处理剂组合物和含有该组合物的水溶性处理液
30 的稳定性恶化，不符合实用要求。

所述的Z基的取代数的平均值，是指在聚合物分子中的全部苯环中分别导入的Z基的数目的平均值，例如，在(I)式中 $n=10$ 且 X^1



是(Ⅲ)式的含有苯环的基团的场合,该聚合物的每1分子的苯环数是20,该聚合物的每1分子,在10个苯环中各导入1个Z基的场合,上述聚合物的Z基取代数平均值是 $[(1 \times 10) + (0 \times 10)] / 20 = 0.5$ 。

5 该Z基取代数的平均值低于0.2时,所得聚合物的水溶性不足,表面处理剂组合物和由该组合物得到的水性处理液的稳定性恶化;反之,超过1.0时,所得聚合物的水溶性过大,得到的涂膜的可溶性升高,耐腐蚀性不理想。

10 (Ⅳ)式和(Ⅴ)式所表示的Z基中的 $R^3 - R^7$ 分别表示 $C_1 - C_5$ 的烷基、 $C_1 - C_{10}$ 的羟基烷基。它们的碳原子数高于11时,所形成涂膜的成膜性低下,耐腐蚀性不理想。

15 在本发明的表面处理剂中,硅烷偶联剂(C)与水溶性聚合物(D)的重量比在1:10-10:1为宜,优选的是1:1-5:1。该重量比低于1:10即硅烷偶联剂的比例较低时,与基体表面的结合力低,因而耐腐蚀性和附着力低下;反之,超过10:1时即硅烷偶联剂的比例过大时,所得到的表面处理剂组合物的成膜性低下,耐腐蚀性不理想。

20 另外,含有本发明的表面处理剂组合物的水性表面处理液的pH值应调整为2.0-6.5的范围。此时,作为pH调节剂,在想要提高水性表面处理液的pH值的场合,最好是用本发明中使用的酸成分(B)调节。在pH低于2.0时,与基体表面的反应性过大,因而涂膜成膜不良,所得到的涂膜的耐腐蚀性、耐指纹性、耐黑变性和涂敷粘附性不足;反之,pH超过6.5时,水溶性聚合物本身容易从水性处理液中沉淀析出,导致水性表面处理液的寿命缩短。

25 另外,在本发明方法中,使水性表面处理液附着在金属材料的表面上,干燥后应具有 $0.01 - 5.0 \text{ g/m}^2$ 的干燥重量。干燥后的涂膜重量小于 0.01 g/m^2 时,难以覆盖金属材料,耐腐蚀性、耐指纹性、耐黑变性和涂敷粘附性不足;反之,干燥后的涂膜重量超过 5.0 g/m^2 时,涂敷粘附性降低。将水性表面处理液附着金属材料表面上的方法没有特别的限制,例如可以采用浸渍法、喷涂法以及辊涂法等。
30 此外,对于处理温度和处理时间也没有特别的限制。优选的是在加热条件下进行金属材料表面上的水性表面处理液层的干燥。加热温度最好是 $50 - 250 \text{ }^\circ\text{C}$,然后可根据需要进行水冷却。



另外，在本发明的表面处理剂组合物中还可以配入填充剂和润滑剂。填充剂可以使用氧化锆溶胶、氧化铝溶胶、二氧化硅溶胶等，润滑剂可以使用聚乙烯蜡、聚丙烯蜡等。上述填充剂和润滑剂等可以预先配入本发明的表面处理剂组合物中。

5 本发明的表面处理对象的金属材料的种类、尺寸和形状等没有特别的限制，例如可以从铁板、镀锌钢板、镀锡钢板、不锈钢板、铝板和铝合金板中选择。

下面说明用本发明的表面处理剂组合物处理过的金属材料的耐腐蚀性、耐指纹性、耐黑变性和涂敷粘附性显著提高的作用和效果。

10 首先，使含有表面处理剂组合物水性表面处理液与金属材料表面接触，此时，处理液中的酸成分将金属表面腐蚀。这样一来，界面的pH值升高，溶出的金属离子以及表面处理液中的2价以上的阳离子成分与水溶性聚合物反应，在界面上形成难溶性的树脂涂膜。该难溶性树脂涂膜起到屏障的作用，从而提高金属材料的耐腐蚀性、耐指纹
15 性和耐黑变性。但是，仅仅如此金属材料与涂膜的结合力还比较低，通过并用硅烷偶联剂，受到水解的硅烷偶联剂中的官能基（-OR基）与金属材料表面形成环氧乙烷键，另外，硅烷偶联剂化合物所具有的反应性官能基与水溶性聚合物和有机涂料反应，可以提高金属材料与水溶性聚合物及有机涂料水溶性聚合物的结合力。

20 下面通过实施例具体地说明本发明，但本发明的范围不受这些实施例的限制。

下面说明实施例和比较例中使用的金属材料、其表面洁净方法和水性表面处理液。

1. 试验材料

25 ① 冷轧钢板

市售产品，板厚0.6mm JIS G3141

② 镀锌钢板

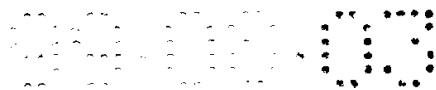
a 市售产品，板厚0.6mm双面电镀锌钢板（EG材）

镀覆量20g/m²

30 b 市售产品，板厚0.6mm热浸镀锌钢板（GI材）

镀覆量40g/m²

③ 铝板（A1材）



市售产品，板厚 0.8 mm J I S A 5 0 5 2

2. 金属板的洁净方法

使用中碱脱脂剂（注册商标：ファインクリーナ-4336、日本パーカライジング（株）制造）的水溶液（药剂浓度 20 克/升），
5 在处理温度：60℃、处理时间：20 秒的条件下对上述金属材料的表面进行喷射处理，除去附着在表面上的灰尘和油污。然后用自来水清洗残留在表面上的碱成分，形成洁净的试验材料表面。

3. 水性表面处理液的组成

〈处理液 A〉

10 作为水溶性聚合物 1，使用 $n = 5$ 、 $X^1 = \text{氢}$ 、 $Y^1 = Z = -\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、Z 基取代数平均值 = 1 的聚合物，按照 3-巯基丙基三甲氧基硅烷与水溶性聚合物 1 的重量比为 3:1 的比例将这两种成分配合在一起，利用醋酸锌添加相当于固形分总量的 1%（重量）的锌离子。作为酸成分，添加相当于固形分总量 10%（重量）的锆氟酸（ジ
15 ルコンフッ化水素酸），用磷酸调节为 pH 3.0。然后，用去离子水稀释，使固形分总量成为 5%（重量）。

〈处理液 B〉

20 作为水溶性聚合物 2，使用 $n = 15$ 、 $X^1 = -\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}$ 、 $Y^1 = Z = -\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、Z 基取代数平均值 = 0.75 的聚合物，按照 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 + 3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷（含活性氢的氨基:环氧基的当量比 = 1:3）与水溶性聚合物 2 的重量比为 1:1 的比例将这两种成分配合在一起，利用钛氟化铵添加相当于固形分总量的 1%（重量）的钛离子。作为酸成分，添加相当于固形分总量 15%（重量）的钛氟酸（チタ
25 ンフッ化水素酸），调节为 pH 4.0。然后，用去离子水稀释，使固形分总量成为 5%（重量）。

〈处理液 C〉

30 作为水溶性聚合物 3，使用 $n = 5$ 、 $X^1 = -\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}$ 、 $Y^1 = Z = -\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、Z 基取代数平均值 = 0.5 的聚合物，按照 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 + 3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷（含活性氢的氨基:环氧基的当量比 = 1:1）与水溶性聚
合物 3 的重量比为 5:1 的比例将这两种成分配合在一起，利用硝酸镍



添加相当于固形分总量的 1 % (重量) 的镍离子。作为酸成分, 添加相当于固形分总量 0. 5 % (重量) 的硅氟酸 (ケイフツ化水素酸), 用醋酸调节为 p H 5. 0。然后, 用去离子水稀释, 使固形分总量成为 5 % (重量)。

5 <处理液 D>

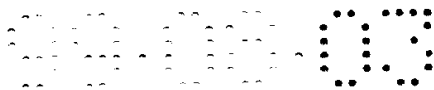
作为水溶性聚合物 4, 使用 $n = 3$ 、 $X^1 = -C_4H_3 - OH$ (萘环、II 式)、 $Y^1 = Z = -CH_2N(CH_3)C_2H_5OH$ 、Z 基取代数平均值 = 1. 0 的聚合物, 按照 3 - 氨基丙基三乙氧基硅烷 + 3 - 甲基丙烯氧基丙基三甲氧基硅烷 (含活性氢的氨基: 甲基丙烯氧基的当量比 = 1:3) 与水溶性聚合物 4 的重量比为 1:4 的比例将这两种成分配合在一起, 利用碳酸盐添加相当于固形分总量的 0. 5 % (重量) 的锰离子。作为酸成分, 添加相当于固形分总量 0. 2 % (重量) 的磷酸, 用钛氟酸 (チタンフツ化水素酸) 作为 p H 调节剂, 将 p H 值调整为 2. 5。然后, 用去离子水稀释, 使固形分总量成为 5 % (重量)。

15 <处理液 E>

作为水溶性聚合物 5, 使用 $n = 3$ 、 $X^1 = -CH_2 - C_6H_4 - OH$ 、 $Y^1 = Z = -CH_2N(CH_3)_2$ 、Z 基取代数平均值 = 0. 5 的聚合物, 按照 3 - 氨基丙基三乙氧基硅烷与水溶性聚合物 5 的重量比为 4:1 的比例将这两种成分配合在一起, 利用醋酸锌添加相当于固形分总量的 2 % (重量) 的锌离子。作为酸成分, 添加相当于固形分总量 1. 5 % (重量) 的醋酸, 用氟锆酸作为 p H 调节剂, 将 p H 值调整为 4. 0。然后, 用去离子水稀释, 使水溶性聚合物 5 成为 5 % (重量)。

<比较处理液 F>

25 作为水溶性聚合物 2, 使用 $n = 5$ 、 $X^1 = -CH_2 - C_6H_4 - OH$ 、 $Y^1 = Z = -CH_2N(CH_3)C_2H_5OH$ 、Z 基取代数平均值 = 0. 75 的聚合物, 按照 3 - 氨基丙基三乙氧基硅烷 + 3 - 环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷 (含活性氢的氨基: 环氧基的当量比 = 1:1) 与水溶性聚合物 2 的重量比为 1:1 的比例将这两种成分配合在一起, 利用氟钛酸铵添加相当于固形分总量的 1 % (重量) 的钛离子。用氢氧化钠将 p H 值调整为 8. 0, 然后, 用去离子水稀释, 使固形分总量成为 5 % (重量)。



〈比较处理液 G〉

5 作为水溶性聚合物 6，使用 $n = 5$ 、 $X^1 = -CH_2 - C_6H_4 - OH$ 、 $Y^1 = Z = -CH_2N(CH_3)C_2H_5OH$ 、Z 基取代数平均值 = 0.50 的聚合物，按照 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 + 3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷（含活性氢的氨基:环氧基的当量比 = 1:1）与水溶性聚合物 2 的重量比为 1:1 的比例将这两种成分配合在一起，作为酸成分添加相当于固形分总量的 15%（重量）的磷酸。将 pH 值调整为 4.0，然后，用去离子水稀释，使固形分总量成为 5%（重量）。

10 〈比较处理液 H〉

15 作为水溶性聚合物 1，使用 $n = 5$ 、 $X^1 = \text{氢}$ 、 $Y^1 = Z = -CH_2N(CH_3)_2$ 、Z 基取代数平均值 = 1 的聚合物，利用醋酸锌添加相当于固形分总量的 1%（重量）的锌离子。作为酸成分添加相当于固形分总量的 10%（重量）的醋酸。用醋酸将 pH 值调整为 3.0，然后，用去离子水稀释，使固形分总量成为 5%（重量）。

20 作为水溶性聚合物 1，使用 $n = 5$ 、 $X^1 = \text{氢}$ 、 $Y^1 = Z = -CH_2N(CH_3)_2$ 、Z 基取代数平均值 = 1 的聚合物，按照 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 + 3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷（含活性氢的氨基:环氧基的当量比 = 1:1）与水溶性聚合物 2 的重量比为 1:1 的比例将这两种成分配合在一起，利用醋酸铜添加相当于固形分总量的 1%（重量）的铜离子。作为酸成分添加相当于固形分总量 10%（重量）的醋酸，用醋酸将 pH 值调整为 3.0。然后用去离子水稀释，使固形分总量成为 5%（重量）。

〈比较处理液 J〉

25 作为水溶性聚合物 6，使用聚丙烯酸（ $n = 50$ ），按照 N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷与水溶性聚合物 1 1 的重量比为 1:4 的比例将这两种成分配合在一起，利用醋酸锌添加相当于固形分总量的 0.5%（重量）的锌离子。作为酸成分添加相当于固形分总量的 0.7%（重量）的钛氟酸（チタンフッ化水素酸），用磷酸将 pH 值调整为 4.0，然后，用去离子水稀释，使固形分总量成为 5%（重量）。

〈实施例 1〉



用辊涂法将水性处理液 A 涂布在用上述方法洁净的冷轧钢板上，在 150℃ 的钢板温度下加热干燥。

〈实施例 2〉

5 用辊涂法将水性处理液 B 涂布在用上述方法洁净的冷轧钢板上，在 100℃ 的钢板温度下加热干燥。

〈实施例 3〉

用辊涂法将水性处理液 B 涂布在用上述方法洁净的电镀锌钢板上，在 100℃ 的钢板温度下加热干燥。

〈实施例 4〉

10 用辊涂法将水性处理液 C 涂布在用上述方法洁净的热浸镀锌钢板上，在 100℃ 的钢板温度下加热干燥。

〈实施例 5〉

用辊涂法将水性处理液 D 涂布在用上述方法洁净的热浸镀锌钢板上，在 80℃ 的钢板温度下加热干燥。

15 〈实施例 6〉

用辊涂法将水性处理液 E 涂布在用上述方法洁净的热浸镀锌钢板上，在 200℃ 的钢板温度下加热干燥，然后直接浸入水中冷却。

〈实施例 7〉

20 用辊涂法将水性处理液 B 涂布在用上述方法洁净的铝材上，在 200℃ 的板材温度下加热干燥。

〈实施例 8〉

用辊涂法将水性处理液 C 涂布在用上述方法洁净的铝材上，在 100℃ 的板材温度下加热干燥。

〈比较例 1〉

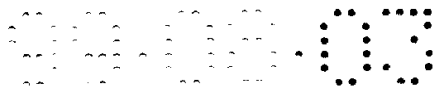
25 用辊涂法将水性处理液 F 涂布在用上述方法洁净的冷轧钢板上，在 100℃ 的钢板温度下加热干燥。

〈比较例 2〉

用辊涂法将水性处理液 G 涂布在用上述方法洁净的电镀锌钢板上，在 100℃ 的钢板温度下加热干燥。

30 〈比较例 3〉

用辊涂法将水性处理液 H 涂布在用上述方法洁净的电镀锌钢板上，在 150℃ 的钢板温度下加热干燥。



〈比较例 4〉

用辊涂法将水性处理液 H 涂布在用上述方法洁净的电镀锌钢板上，在 80℃ 的钢板温度下加热干燥。

〈比较例 5〉

- 5 用辊涂法将水性处理液 H 涂布在用上述方法洁净的电镀锌钢板上，在 100℃ 的钢板温度下加热干燥。

表 1 中示出实施例 1 - 8 和比较例 1 - 5 的表面处理剂组合物及处理液的组成等。

3. 评价试验方法

- 10 用下述方法评价上述实施例和比较例得到的表面处理金属材料性能。

3. 1. 耐腐蚀性

a) 耐腐蚀性①

- 15 试验材料为镀锌钢板 (EG、GI) 和铝板 (A1) 的场合：采用盐水喷雾试验 (JIS Z 2371)，用目视观察测定耐白锈性，用直至产生白锈的面积达到 5% 的时间进行评价。

b) 耐腐蚀性②

试验材料为冷轧钢板的场合：在温度 50℃ - 湿度 95% 的氛围条件下，用直至产生白锈的面积达到 5% 的时间进行评价。

- 20 3. 2. 涂敷粘附性

按下列条件在供试验用的金属材料表面上涂装，进行涂敷粘附性试验。

〈涂装条件〉

- 25 醇酸系涂料 (大日本涂料 (株) 商标名デリコン # 700) 涂装：绕线棒刮涂法。

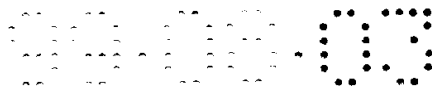
烘干条件：140℃ × 20 分钟形成 25 μm 的涂膜

3. 2. 1. 一次粘附性

① 划格法附着力试验

- 30 用 NT 切割刀在涂膜上划出 100 个 1mm 见方的棋盘状方格，其深度到达钢板基体，然后用透明纸带剥离，根据残留的涂膜个数进行评价。

② 划格法埃力克森粘附性试验



用NT切割刀在涂膜上划出100个1mm见方的棋盘状方格，其深度到达钢板基体，用埃力克森试验机挤出5mm，然后用透明纸带剥离该凸部，根据残留的涂膜个数进行评价

3.2.2. 二次粘附性

- 5 将涂装的板材放入沸腾的纯水中浸渍2小时，然后与一次附着力同样进行评价。

3.2.3. 耐指纹性

将手指按在供试验的板材上，通过目视观察评价指纹的痕迹状态。评价结果如下。

- 10 ○：完全没有残留指纹痕迹
○：残留极少量的指纹痕迹
△：残留轻微的指纹痕迹
×：明显地残留指纹痕迹

3.2.4. 耐变黑性

- 15 将试验板材切成若干块，使各试验板的表面两两相对，重叠成5-10对，用乙烯涂层纸捆包，用螺栓将4个角紧固，用扭力扳手施加0.67Kgf.cm的载荷，然后放入70℃、80%相对湿度的湿润箱内保持240小时，取出后目视判定重叠部分的黑变情况。判定标准如下。

- 20 5：没有黑变
4：极轻微的灰色
3：黑变25%以下
2：黑变25-50%
1：黑变50%以上

- 25 上述试验评价结果示于表2中。

由表1的结果可以看出，使用含有本发明的表面处理剂组合物的水性表面处理液的实例实施例1-8显示出良好的耐腐蚀性的涂敷粘附性。而使用pH值在本发明的范围以外的水性处理液比较例1、使用不含2价以上金属的水性处理液比较例2、不含硅烷偶联剂比较例3、使用本发明范围以外的铜离子的比较例4以及使用本发明范围以外的水溶性聚合物的比较例5，耐腐蚀性、耐指纹性和耐黑变性都很差。另外，不含硅烷偶联剂比较例3的涂敷粘附性也不好。

表1

编号	原料	处理剂	添加金属	硅烷偶联剂成分 (A)		水溶性聚合物成分 (B)					水性处理液的 pH	酸成分
				硅烷偶联剂的官能基	配合摩尔比率	n	X	Y	取代Z基数平均值			
实施例 1	SPC	A	锌	巯基	-	5	氢	-CH ₂ N(CH ₂) ₂	1.00	3.0	钛氟酸	
实施例 2	SPC	B	钛	氨基 + 环氧基	1:3	15	-C(CH ₂) ₂ -C ₆ H ₄ -OH	-CH ₂ N(CH ₂)C ₂ H ₅ OH	0.75	4.0	钛氟酸	
实施例 3	EG	B	钛	氨基 + 环氧基	1:3	15	-C(CH ₂) ₂ -C ₆ H ₄ -OH	-CH ₂ N(CH ₂)C ₂ H ₅ OH	0.75	4.0	钛氟酸	
实施例 4	GI	C	镍	氨基 + 环氧基	1:1	5	-C(CH ₂) ₂ -C ₆ H ₄ -OH	-CH ₂ N(CH ₂) ₂	0.50	5.0	硅氟酸	
实施例 5	EG	D	锰	氨基 + 甲基丙烯氧基	1:1	3	C ₆ H ₅ -OH	-CH ₂ N(CH ₂)C ₂ H ₅ OH	1.00	2.5	磷酸	
实施例 6	EG	E	锌	氨基	-	3	-C(CH ₂) ₂ -C ₆ H ₄ -OH	-CH ₂ N(CH ₂) ₂	0.50	4.0	醋酸	
实施例 7	AI	B	钛	氨基 + 环氧基	1:1	15	-C(CH ₂) ₂ -C ₆ H ₄ -OH	-CH ₂ N(CH ₂)C ₂ H ₅ OH	0.75	4.0	钛氟酸	
实施例 8	AI	C	镍	氨基 + 环氧基	3:1	5	-C(CH ₂) ₂ -C ₆ H ₄ -OH	-CH ₂ N(CH ₂) ₂	0.50	5.0	硅氟酸	
比较例 1	SPC	F	钛	氨基 + 环氧基	1:1	15	-C(CH ₂) ₂ -C ₆ H ₄ -OH	-CH ₂ N(CH ₂)C ₂ H ₅ OH	0.75	8.0	-	
比较例 2	SPC	G	-	氨基 + 环氧基	1:1	5	-C(CH ₂) ₂ -C ₆ H ₄ -OH	-CH ₂ N(CH ₂) ₂	0.50	4.0	钛氟酸	
比较例 3	EG	H	锌	-	-	5	氢	-CH ₂ N(CH ₂) ₂	1.00	3.0	醋酸	
比较例 4	EG	I	铜	氨基 + 环氧基	1:1	5	氢	-CH ₂ N(CH ₂) ₂	1.00	3.0	醋酸	
比较例 5	EG	J	锌	氨基	-	50	聚丙烯酸			4.0	钛氟酸	

表2评价试验结果

NO	原料	涂膜量 (g/m ²)	耐蚀性		涂膜粘附性(*1)			耐指纹性	耐黑变性
			① HCT	② SST	一次粘附性 划格	二次粘附性 划格	埃力克森划格		
实 施 例									
1	冷轧	1.0	720hr	-	100	100	100	98	-
2	冷轧	2.0	960hr	-	100	100	100	100	-
3	EG	0.3	-	168hr	100	100	100	100	◎
4	GI	0.1	-	144hr	100	100	100	100	◎
5	EG	0.3	-	144hr	100	100	100	100	○
6	EG	1.5	-	240hr	100	100	100	95	◎
7	铝	0.3	-	360hr	100	100	100	100	◎
8	铝	0.1	-	240hr	100	100	100	95	○
比 较 例									
1	冷轧	1.0	48hr	-	100	100	100	98	-
2	冷轧	2.0	48hr	-	100	100	100	95	-
3	EG	0.3	-	48hr	100	75	100	80	○
4	EG	0.1	-	24hr	100	68	100	50	○
5	EG	1.5	-	12hr	100	96	100	71	x

(*1) 棋盘状方格残留个数



产业上的应用

5 本发明的表面处理剂组合物及处理方法，采用不含铬酸盐的水性处理液就可以得到具有高的耐腐蚀性的表面处理材料，因此，今后的溶剂使用即使受到限制也可以适用。另外，本发明的表面处理剂组合物及处理方法对金属材料的种类没有限制，可以有效地利用材料的性能，赋予材料以高的防锈性和涂装性。

另外，本发明作为解决社会问题的对策极为有效，并且在实用上效果也很大。