



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I531677 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：101133355

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 12 日

(51)Int. Cl. : C23C2/26 (2006.01) C23C2/06 (2006.01)
 C23C2/40 (2006.01) C23C22/05 (2006.01)
 C23C28/00 (2006.01)

(30)優先權：2011/09/13 日本 2011-199465

(71)申請人：日新製鋼股份有限公司 (日本) NISSHIN STEEL CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：松野雅典 MATSUNO, MASANORI (JP)；古川伸也 FURUKAWA, SHINYA (JP)；

山本雅也 YAMAMOTO, MASAYA (JP)；武津博文 TAKETSU, HIROFUMI (JP)

(74)代理人：詹銘文；葉璟宗

(56)參考文獻：

JP 2003-105555A

JP 2005-226155A

JP 2007321223A

審查人員：林春佳

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：6 共 62 頁

(54)名稱

化學轉化處理鍍鋼板及其製造方法

CHEMICALLY CONVERTED PLATED STEEL PLATE AND FABRICATING METHOD THEREOF

(57)摘要

在含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板的表面塗佈化學轉化處理液並乾燥，而形成膜厚為 0.5 μm ~10 μm 的化學轉化處理皮膜。化學轉化處理液包含：含有親水性官能基 0.05 質量%~5 質量%及 F 原子 7 質量%~20 質量%、且數量平均分子量為 1000~200 萬的範圍內的含氟樹脂，4A 族金屬的含氧酸鹽、氟化物、氫氧化物、有機酸鹽、碳酸鹽或過氧化鹽的任一種，以及平均粒徑為 0.1 μm ~10 μm 的樹脂粒子。並且，相對於化學轉化處理液中的含氟樹脂，4A 族金屬的含氧酸鹽、氟化物、氫氧化物、有機酸鹽、碳酸鹽或過氧化鹽的量，以金屬換算計為 0.1 質量%~5 質量%的範圍內。

A chemically converted coating film of 0.5 to 10 μm is formed by drying a chemical conversion treatment liquid coated on a surface of an Al-containing Zn series alloy plated steel plate. The chemical conversion treatment liquid contains a F-containing resin, any one of an oxoacid salt, fluoride, hydroxide, organic acid salt, carbonate and peroxide salt of a 4A-group metal, and resin particles having an average particle diameter of 0.1 to 10 μm , wherein the F-containing resin has a number-averaged molecular weight of 1,000 to 2,000,000 and contains 0.05 mass% to 5 mass% of hydrophilic functional groups and 7 mass% to 20 mass% of fluorine atoms. Moreover, relative to the F-containing resin of the chemical conversion treatment liquid, an amount of the oxoacid salt, fluoride, hydroxide, organic acid salt, carbonate or peroxide salt of the 4A-group metal is 0.1 mass% to 5mass% in terms of metal.

指定代表圖：

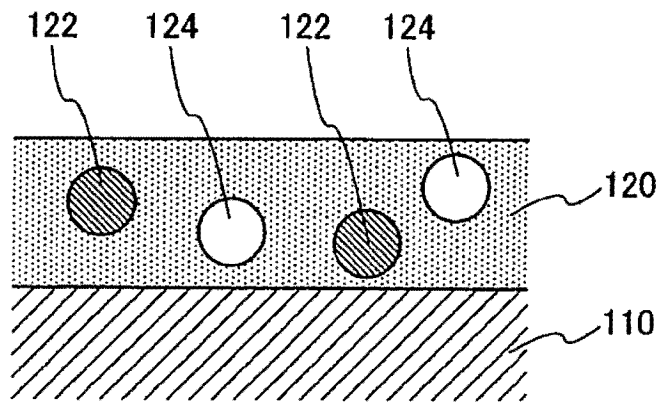


圖 2A

符號簡單說明：

110 . . . 含 Al 的 Zn
系合金鍍鋼板

120 . . . 化學轉化處
理液的塗膜

122 . . . 聚乙烯-氟
樹脂粒子

124 . . . 聚乙烯樹脂
粒子

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種耐候性、耐水性、耐黑變性、皮膜密接性及加工性優異的化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板及其製造方法。

【先前技術】

鍍鋼板為了防止成形加工時的咬合而在其表面形成包含有機樹脂的化學轉化處理皮膜（例如參照專利文獻 1、專利文獻 2）。專利文獻 1、專利文獻 2 中記載：在鋅系鍍鋼板的表面形成包含胺基甲酸酯樹脂等有機樹脂的化學轉化處理皮膜。如此藉由利用包含有機樹脂的化學轉化處理皮膜被覆鍍鋼板的表面，而不僅可提高耐咬合性，而且亦可提高耐蝕性或耐變色性等。

另一方面，為了提高化學轉化處理鍍鋼板的耐候性，而使用耐候性優異的氟樹脂作為構成化學轉化處理皮膜的有機樹脂。如此為了提高耐候性而使用氟樹脂時，大多使用有機溶劑系氟樹脂組成物。但是，此種有機溶劑系氟樹脂組成物存在火災的危險性或有害性、大氣污染等的問題。

另外，亦提出各種水系氟樹脂組成物（例如參照專利文獻 3）。但是此種水系氟樹脂組成物均必需高溫的燒接（baking）（例如 180℃～230℃、參照專利文獻 3）。此種高溫的燒接實際上無法實現現場的塗裝（通常使用風乾樹脂），在加熱乾燥為主流的工廠生產線中亦不利。

而且，為了消除水系氟樹脂組成物的問題點，亦提出

導入硬化性部位（有機官能基）而在低溫下亦可造膜的水系氟樹脂組成物（例如參照專利文獻 4）。但是，使有機官能基反應並硬化而得的皮膜，會導致優先自該硬化部發生耐候劣化，因此皮膜變成多孔質狀，而導致耐水性降低。另外，為了改善密接性而實施利用環氧系樹脂或胺基甲酸酯樹脂等的基底處理時，亦會導致有機樹脂優先發生耐候劣化，而導致皮膜密接性急遽降低。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻 1：日本專利特開 2005-15834 號公報

專利文獻 2：日本專利特開 2005-206764 號公報

專利文獻 3：日本專利特開昭 57-38845 號公報

專利文獻 4：日本專利特開平 5-202260 號公報

如上所述，藉由在鍍鋼板的表面形成包含有機樹脂的化學轉化處理皮膜，而可提高耐咬合性或耐蝕性、耐變色性等。然而，形成包含有機樹脂的化學轉化處理皮膜的先前的化學轉化處理鍍鋼板，用作外包裝建材時，有耐候性不充分的情況。即，胺基甲酸酯樹脂等多數有機樹脂因紫外線而導致劣化，因此使用先前的化學轉化處理鍍鋼板作為外包裝建材時，有導致被覆鍍鋼板的表面的化學轉化處理皮膜隨著時間經過而消失的擔憂。若如此導致化學轉化處理皮膜消失，則有產生變色或鏽等而損及美觀的擔憂，因而作為外包裝建材欠佳。

提高此種化學轉化處理鍍鋼板的耐候性的方法認為

有，使用耐候性優異的氟樹脂作為構成化學轉化處理皮膜的有機樹脂。因此，本發明者進行了預備實驗：使用操作容易的水系氟樹脂的乳液在鍍鋼板的表面形成化學轉化處理皮膜。其結果是，藉由使用水系氟樹脂的乳液，而可提高耐紫外線性，但另一方面，導致造膜性、耐水性及皮膜密接性降低。本發明者的進一步研究的結果推測，這些品質的降低的原因是，製造水系氟樹脂的乳液時所使用的乳化劑（例如全氟辛酸銨鹽）殘存於化學轉化處理皮膜中（參照後述的參考實驗）。

如以上所述，形成包含有機樹脂的化學轉化處理皮膜的先前的化學轉化處理鍍鋼板，有耐候性不充分的情況。另外，藉由使用水系氟樹脂作為有機樹脂，而可提高化學轉化處理鍍鋼板的耐候性（耐紫外線性），但另一方面，會導致造膜性、耐水性及皮膜密接性降低，因此無法同時具有耐候性、耐水性、耐黑變性及皮膜密接性。

【發明內容】

本發明的目的是提供具有包含有機樹脂的化學轉化處理皮膜，且耐候性、耐水性、耐黑變性、皮膜密接性及加工性均優異的化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板。

本發明者發現，藉由使用導入了親水性官能基的高分子量的含氟樹脂作為有機樹脂，且利用 4A 族金屬化合物將這些含氟樹脂交聯，而可提高化學轉化處理皮膜的耐候性、耐水性、耐黑變性及皮膜密接性，並進一步進行研究，從而完成了本發明。

即，本發明的第一發明是關於以下的化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板。

[1]一種化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板，其包括：含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板，其具有含有 0.05 質量%~60 質量%的 Al 的 Zn 系合金鍍敷層；以及化學轉化處理皮膜，其形成於上述含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板的表面、且膜厚為 0.5 μm ~10 μm ；且上述化學轉化處理皮膜包含：含有選自由羧基、磺酸基及這些的鹽所組成群中的親水性官能基 0.05 質量%~5 質量%及 F 原子 7 質量%~20 質量%的含氟樹脂；相對於上述含氟樹脂而以金屬換算計為 0.1 質量%~5 質量%的 4A 族金屬化合物；以及平均粒徑為 0.1 μm ~10 μm 的樹脂粒子；上述化學轉化處理皮膜的表面中的上述樹脂粒子的面積佔有率為 0.1 面積%以上。

[2]如[1]所述之化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板，其中上述含氟樹脂所具有的羧基與磺酸基的比率，以羧基/磺酸基的莫耳比計為 5~60 的範圍內。

[3]如[1]或[2]所述之化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板，其中上述樹脂粒子是在聚乙烯樹脂粒子的表面結合有氟樹脂微粒子的聚乙烯-氟樹脂粒子。

[4]如[3]所述之化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板，其中上述化學轉化處理皮膜進一步含有聚乙烯樹脂；上述聚乙烯-氟樹脂粒子在上述化學轉化處理皮膜的表面的一部分中，自上述化學轉化處理皮膜的表面突起；上述聚乙烯樹脂被覆上述化學轉化處理皮膜的表面的其餘部分的全部或一部

分。

[5]如[1]至[4]中任一項所述之化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板，其中上述化學轉化處理皮膜進一步含有磷酸鹽；相對於上述含氟樹脂，上述磷酸鹽的量以 P 換算計為 0.05 質量%~3 質量%的範圍內。

[6]如[1]至[5]中任一項所述之化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板，其中上述化學轉化處理皮膜進一步含有矽烷偶合劑；相對於上述含氟樹脂，上述矽烷偶合劑的量為 0.5 質量%~5 質量%的範圍內。

[7]如[1]至[6]中任一項所述之化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板，其中上述 4A 族金屬選自由 Ti、Zr、Hf 及這些的組合所組成的群。

[8]如[1]至[7]中任一項所述之化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板，其中進一步包含：基底化學轉化處理皮膜，其形成於上述含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板、與上述化學轉化處理皮膜之間，且含有閥金屬的氧化物或氫氧化物、及閥金屬的氟化物。

本發明的第二發明是關於以下的化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板的製造方法。

[9]一種化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板的製造方法，其包括：準備具有含有 0.05 質量%~60 質量%的 Al 的 Zn 系合金鍍敷層的含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板的步驟，及在上述含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板的表面塗佈化學轉化處理液並乾燥，而形成膜厚為 0.5 μm ~10 μm 的化學轉化處理皮膜的

步驟；上述化學轉化處理液包含：含有選自由羧基、磺酸基及這些的鹽所組成群中的親水性官能基 0.05 質量%~5 質量%及 F 原子 7 質量%~20 質量%、且數量平均分子量為 1000~200 萬的範圍內的含氟樹脂；4A 族金屬的含氧酸鹽、氟化物、氫氧化物、有機酸鹽、碳酸鹽或過氧化鹽的任一種；以及平均粒徑為 0.1 μm ~10 μm 的樹脂粒子；相對於上述含氟樹脂，上述 4A 族金屬的含氧酸鹽、氟化物、氫氧化物、有機酸鹽、碳酸鹽或過氧化鹽的量，以金屬換算計為 0.1 質量%~5 質量%的範圍內；相對於上述化學轉化處理液中的固體成分，上述樹脂粒子的量為 0.5 質量%~20 質量%的範圍內。

[10]如[9]所述之化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板的製造方法，其中上述含氟樹脂所具有的羧基與磺酸基的比率，以羧基/磺酸基的莫耳比計為 5~60 的範圍內。

[11]如[9]或[10]所述之化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板的製造方法，其中上述樹脂粒子是在聚乙烯樹脂粒子的表面結合有氟樹脂微粒子的聚乙烯-氟樹脂粒子。

[12]如[11]所述之化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板的製造方法，其中上述化學轉化處理液進一步含有聚乙烯樹脂粒子。

[13]如[9]至[12]中任一項所述之化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板的製造方法，其中上述化學轉化處理液進一步含有磷酸鹽；相對於上述含氟樹脂，上述磷酸鹽的量以 P 換算計為 0.05 質量%~3 質量%的範圍內。

[14]如[9]至[13]中任一項所述之化學轉化處理鍍 Zn 系

鋼板的製造方法，其中上述化學轉化處理液進一步含有矽烷偶合劑；相對於上述含氟樹脂，上述矽烷偶合劑的量為0.5 質量%～5 質量%的範圍內。

[15]如[9]至[14]中任一項所述之化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板的製造方法，其中上述 4A 族金屬選自由 Ti、Zr、Hf 及這些的組合所組成的群。

[16]如[9]至[15]中任一項所述之化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板的製造方法，其中在形成上述化學轉化處理皮膜的步驟前，進一步包括：在上述含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板的表面塗佈基底化學轉化處理液並乾燥，而形成基底化學轉化處理皮膜的步驟；上述基底化學轉化處理液含有閔金屬鹽及氟化物離子。

（發明的效果）

根據本發明，可提供耐候性、耐水性、耐黑變性、皮膜密接性及加工性均優異的化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板。本發明的化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板由於耐候性、耐水性、耐蝕性、耐變色性及加工性優異，因此可有效用作例如外包裝建材用鍍鋼板。

【實施方式】

1.化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板

本發明的化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板包括：含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板（化學轉化處理底板）、形成於含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板的表面的化學轉化處理皮膜。本發明的化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板的一個特徵是，化學轉化處理皮膜

包含導入了親水性官能基（羧基或磺酸基等）的高分子量的含氟樹脂、4A 族金屬化合物及樹脂粒子（潤滑劑）。

以下，對本發明的化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板的各構成要素進行說明。

[化學轉化處理底板]

化學轉化處理底板是使用耐蝕性及創意性優異的含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板。此處所謂「含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板」，是指具有含有 0.05 質量%~60 質量%的 Al 的 Zn 系合金鍍敷層的鋼板。含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板的例子包括：熔融 Al-Zn 鍍鋼板（熔融 Zn-0.1%Al 鍍敷、熔融 Zn-55%Al 鍍敷、熔融 Zn-6%Al-3%Mg 鍍敷、熔融 Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si、熔融 Zn-5%Al-0.75%Mg）、合金化 Zn 鍍鋼板（熔融 0.1%Al-Zn 鍍敷後進行合金化處理而成的合金化熔融 Al-Zn 鍍敷）等。

含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板的基底鋼是使用低碳鋼或中碳鋼、高碳鋼、合金鋼等。在需要加工性時，較佳為低碳加 Ti 鋼、低碳加 Nb 鋼等深拉伸用鋼板作為基底鋼。

[基底化學轉化處理皮膜]

亦有在用作化學轉化處理底板的含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板的表面，形成包含閥金屬的氧化物或氫氧化物、及閥金屬的氟化物的基底化學轉化處理皮膜的情況。如此，在含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板的表面形成基底化學轉化處理皮膜時，化學轉化處理皮膜介隔基底化學轉化處理皮膜而形成於含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板的表面。

閥金屬的氧化物及氫氧化物表現高的絕緣電阻。因此，包含閥金屬的氧化物或氫氧化物的基底化學轉化處理皮膜，發揮出作為對電子的移動的電阻體（resistive element）的作用。因此，可抑制環境中的水分所含的溶存氧氣（dissolved oxygen）的還原反應，亦抑制成對的含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板的氧化反應。其結果可抑制來自成為基材的含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板的金屬成分的溶出（腐蝕）。其中，Ti、Zr、Hf 等 IV 族 A 元素的 4 價化合物為穩定的化合物，而形成優異的高絕緣性皮膜。

另外，化學轉化處理皮膜中，通常在化學轉化處理時或成形加工時不可避免地產生皮膜缺陷。由於在皮膜缺陷部基材露出，因此即便進行化學轉化處理，亦無法期待腐蝕抑制作用。相對於此，上述基底化學轉化處理皮膜由於亦包含閥金屬的氟化物，因此具有自我修復作用。即，閥金屬的氟化物溶出於環境中的水分中後，在自皮膜缺陷部露出的基底鋼的表面成為難溶性氧化物或氫氧化物而再析出。其結果，將皮膜缺陷部填埋，因此發揮出自我修復作用。

本發明的化學轉化處理 Zn 系合金鍍鋼板可藉由對含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板進行化學轉化處理而製造，化學轉化處理前的 Zn 系合金鍍鋼板的耐蝕性不充分。因此在保存或運輸化學轉化處理前的 Zn 系合金鍍鋼板、或進行成形加工的期間，有發生腐蝕的擔憂。因此，藉由預先在化學轉化處理前的 Zn 系合金鍍鋼板上形成基底化學轉化處

理皮膜，而可確實地防止化學轉化處理前發生 Zn 系合金鍍鋼板的腐蝕。

將形成有基底化學轉化處理皮膜的含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板進行保存、運輸或成形加工（包括溶接等）時，有一部分基底化學轉化處理皮膜剝離、缺損或欠缺的情況。因此含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板的表面會露出，但包含含氟樹脂及 4A 族金屬化合物的化學轉化處理皮膜會與該露出面直接接觸。

基底化學轉化處理皮膜表現出提高含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板、與化學轉化處理皮膜的密接性的作用。因此亦認為，在基底化學轉化處理皮膜剝離的部位所形成的化學轉化處理皮膜，通常其皮膜密接性降低。然而，在化學轉化處理皮膜中，Al 自直接接觸的鍍敷層溶出。藉由該化學轉化處理皮膜所溶出的 Al，而使化學轉化處理皮膜的耐蝕性及皮膜密接性提高。如此，在基底化學轉化處理皮膜剝離的部位中，化學轉化處理皮膜與含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板的密接性亦高，且化學轉化處理皮膜的耐蝕性提高。關於藉由在化學轉化處理皮膜中存在 Al，而提高化學轉化處理皮膜的耐蝕性及皮膜密接性的機制，於下文進行敘述。

基底化學轉化處理皮膜可藉由使形成於成為基材的含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板的表面的基底化學轉化處理液的塗佈膜乾燥而形成。基底化學轉化處理液包含：閏金屬鹽、氟化物離子、以及作為溶劑的水。藉由使基底化學轉化處理液的塗佈膜乾燥，而閏金屬鹽成為基底化學轉化處理皮膜

所含的閥金屬的氧化物或氫氧化物、或氟化物。

閥金屬的例子包括：Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、及 W。基底化學轉化處理液中所添加的閥金屬鹽可為閥金屬的鹵化物或含氧酸鹽等。若所添加的閥金屬鹽為氟化物，則亦可發揮出作為氟化物離子源的作用。

鈦鹽的例子包括： K_nTiF_6 (K：鹼金屬或鹼土金屬、n：1 或 2)、 $K_2[TiO(COO)_2]$ 、 $(NH_4)_2TiF_6$ 、 $TiCl_4$ 、 $TiOSO_4$ 、 $Ti(SO_4)_2$ 、及 $Ti(OH)_4$ 等。另一方面，基底化學轉化處理液所含的氟化物離子源可為包含氟原子的閥金屬鹽，亦可為可溶性氟化物（例如 $(NH_4)F$ 等）。

在基底化學轉化處理液中，為了使閥金屬鹽穩定化，較佳為添加具有螯合物作用的有機酸。有機酸可將金屬離子螯合物化而使化學轉化處理液穩定。因此，有機酸的添加量以有機酸/金屬離子的莫耳比計可設定為 0.02 以上。有機酸的例子包括：酒石酸、鞣酸、檸檬酸、草酸、丙二酸、乳酸、乙酸、及抗壞血酸等。其中，酒石酸等羧基羧酸、或鞣酸等多元酚類會使基底化學轉化處理液穩定化，並且亦表現出補充氟化物的自我修復作用的作用，對密接性的提高亦有效。

基底化學轉化處理液中可添加各種金屬的正磷酸鹽或聚磷酸鹽。原因是，在所形成的基底化學轉化處理皮膜中含有可溶性或難溶性的金屬磷酸鹽或複合磷酸鹽。

可溶性金屬磷酸鹽或複合磷酸鹽自基底化學轉化處理皮膜溶出至皮膜缺陷部，與作為基材的含 Al 的 Zn 系合金

鍍鋼板的鍍敷成分（Zn 或 Al 等）反應，而使不溶性磷酸鹽析出。如此補充鈦氟化物的自我修復作用。另外，在可溶性磷酸鹽解離時，環境會稍稍酸性化，因此會促進鈦氟化物的水解、進而促進難溶性鈦氧化物或氫氧化物的生成。

可溶性磷酸鹽或複合磷酸鹽的金屬可為鹼金屬、鹼土金屬、Mn 等。可溶性磷酸鹽或複合磷酸鹽能以各種金屬磷酸鹽的形態添加於基底化學轉化處理液中，亦可將各種金屬鹽、與磷酸、聚磷酸、或磷酸鹽加以組合而添加於化學轉化處理液中。

另一方面，難溶性金屬磷酸鹽或複合磷酸鹽分散於基底化學轉化處理皮膜中，會消除皮膜缺陷並提高皮膜強度。難溶性磷酸鹽或複合磷酸鹽的金屬可為 Al、Ti、Zr、Hf、Zn 等。難溶性磷酸鹽或複合磷酸鹽能以各種金屬磷酸鹽的形態添加於化學轉化處理液中，亦可將各種金屬鹽與磷酸、聚磷酸或磷酸鹽加以組合而添加於化學轉化處理液中。

基底化學轉化處理液中亦可添加氟系、聚乙烯系、苯乙烯系等的有機蠟，或二氧化矽、二硫化鉬、滑石等無機質潤滑劑等。藉由添加這些成分，可提高基底化學轉化處理皮膜的潤滑性。一般認為，低熔點的有機蠟在使基底化學轉化處理液的塗佈膜乾燥時會滲出至膜表面，而表現潤滑性。另一方面認為，高熔點的有機蠟或無機系潤滑劑，雖然分散存在於皮膜中，但在皮膜的最表層以島狀分布露出於皮膜表面，從而表現潤滑性。

若藉由螢光 X 射線、化學分析電子光譜 (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA) 等，對使基底化學轉化處理液的塗佈膜乾燥而得的基底化學轉化處理皮膜進行元素分析，則可測定基底化學轉化處理皮膜所含的 O 及 F 的濃度。這些元素濃度比 F/O (原子比率) 較佳為 1/100 以上。原因是可抑制所得的化學轉化處理鋼板的腐蝕。特別是若元素濃度比 F/O (原子比率) 為 1/100 以上，則以皮膜缺陷部為起點的腐蝕的發生會大幅減少。其原因推測，在基底化學轉化處理皮膜中含有充分量的鈦氟化物，而發揮出自我修復作用。

[化學轉化處理皮膜]

化學轉化處理皮膜形成於上述含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板 (化學轉化處理底板) 的表面。可對化學轉化處理底板的表面進行形成成為基底的皮膜等的基底化學轉化處理，亦可不進行基底化學轉化處理。另外，在不對化學轉化處理底板的表面進行基底化學轉化處理時，在化學轉化處理底板的表面直接形成化學轉化處理皮膜。該化學轉化處理皮膜會提高含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板的耐候性或耐黑變性、加工性 (潤滑性) 等。

本發明的目的是提高化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板的耐候性、耐水性、耐黑變性、皮膜密接性及加工性的各特性。如上所述，為了提高化學轉化處理皮膜的耐候性 (耐紫外線性)，只要使用含氟樹脂作為有機樹脂即可。含氟樹脂大致分為溶劑系含氟樹脂以及水系含氟樹脂。在使用溶劑系

含氟樹脂形成化學轉化處理皮膜時，揮發的溶劑的回收成為問題，但使用水系含氟樹脂時，不會產生此種問題。因此，本發明者嘗試使用操作容易的水系含氟樹脂形成耐候性、耐水性、耐黑變性、皮膜密接性及加工性均優異的化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板。

如上所述，根據本發明者的預備實驗，使用水系含氟樹脂的乳液形成化學轉化處理皮膜時耐水性降低的原因認為是，製造水系含氟樹脂的乳液時所使用的乳化劑殘存於化學轉化處理皮膜中（參照後述的參考實驗）。因此，本發明者認為，若可幾乎不使用乳化劑而製造水系含氟樹脂的乳液，則可抑制化學轉化處理皮膜的耐水性降低。並且，本發明者對各種水系含氟樹脂進行了研究，結果發現，導入了固定量的親水性官能基的含氟樹脂，幾乎不使用乳化劑便可製造水系乳液，並可容易形成幾乎不含乳化劑的化學轉化處理皮膜。

另外，本發明者不僅對抑制化學轉化處理皮膜的耐水性降低進行研究，而且亦對提高耐水性進行了研究。並且自各種觀點進行研究，結果發現，藉由增大水系含氟樹脂的分子量、且利用 4A 族金屬化合物將水系氟樹脂交聯，而可顯著提高化學轉化處理皮膜的耐水性。

並且，本發明者發現，藉由在以導入了親水性官能基的高分子量的含氟樹脂為基礎的化學轉化處理液中，進一步調配 4A 族金屬化合物，而可形成同時具有耐候性、與耐水性、耐黑變性及皮膜密接性的化學轉化處理皮膜。

而且，本發明者對提高化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板的加工性（潤滑性）進行了研究。並且，本發明者對各種方法進行了研究，結果發現，藉由使平均粒徑為 $0.1\ \mu\text{m}\sim 10\ \mu\text{m}$ 的樹脂粒子分散於化學轉化處理皮膜中，而可形成不但耐候性、耐水性、耐黑變性及皮膜密接性優異，而且加工性（潤滑性）亦優異的化學轉化處理皮膜。

在本發明的化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板的化學轉化處理皮膜中，1) 藉由調配合氟樹脂（較佳為含氟的烯烴樹脂）而提高耐候性（耐紫外線性）。並且，2) 藉由使用導入了親水性官能基的含氟樹脂而極力減少乳液製造時的乳化劑的使用；且 3) 增大含氟樹脂的分子量；且 4) 藉由利用 4A 族金屬化合物將含氟樹脂交聯而提高耐候性（耐紫外線性）及耐水性。並且，5) 藉由分散平均粒徑為 $0.1\ \mu\text{m}\sim 10\ \mu\text{m}$ 的樹脂粒子而提高加工性（潤滑性）。

以下，對化學轉化處理皮膜所含的各成分進行說明。

1) 水系含氟樹脂

化學轉化處理皮膜包含含氟樹脂、更具體為含氟的烯烴樹脂作為主成分。化學轉化處理皮膜中作為主成分而含有的含氟樹脂的量，較佳為 70 質量%~99 質量%的範圍內。如上所述，藉由使用含氟樹脂作為構成化學轉化處理皮膜的有機樹脂，而可提高化學轉化處理皮膜的耐候性（耐紫外線性）。

含氟樹脂較佳為操作比有機溶劑系氟樹脂容易的水系含氟樹脂。所謂「水系含氟樹脂」，是指具有親水性官能基

的含氟樹脂。親水性官能基的較佳例包括：羧基、磺酸基及這些的鹽。羧基或磺酸基的鹽的例子包括：銨鹽、胺鹽、鹼金屬鹽等。

較佳的水系含氟樹脂（較佳為含氟的烯烴樹脂）具有 0.05 質量%~5 質量%的親水性官能基。具有 0.05 質量%~5 質量%的親水性官能基的含氟樹脂，即便幾乎不使用乳化劑亦可製成水系乳液。幾乎不含乳化劑的化學轉化處理皮膜可製成耐水性優異的化學轉化處理皮膜。

水系含氟樹脂中的親水性官能基的含量，只要將水系含氟樹脂所含的親水性官能基的總莫耳質量除以水系含氟樹脂的數量平均分子量而求出即可。羧基的莫耳質量為 45，磺酸基的莫耳質量為 81，因此分別求出水系含氟樹脂所含的羧基及磺酸基的數量，並分別乘以莫耳質量，藉此求出水系含氟樹脂所含的親水性官能基的總莫耳質量。水系含氟樹脂的數量平均分子量藉由凝膠滲透層析法（gel permeation chromatography, GPC）進行測定。

水系含氟樹脂中的羧基與鍍敷層表面形成氫鍵等而有助於提高化學轉化處理皮膜與鍍敷層表面的密接性，但由於 H^+ 難以解離，因此難以發生與 4A 族金屬化合物的交聯反應。另一方面，水系含氟樹脂中的磺酸基雖然 H^+ 容易解離，但若不與 4A 族金屬化合物進行交聯反應而以未反應的狀態殘存於皮膜中，則有由於水分子的吸附作用強而導致皮膜的耐水性明顯降低的擔憂。因此，為了有效利用各特徵，較佳為在水系含氟樹脂中包含羧基及磺酸基這兩

者。此時，羧基與磺酸基的比率，以羧基/磺酸基的莫耳比計較佳為 5~60 的範圍內。

化學轉化處理皮膜所含的水系含氟樹脂（較佳為含氟的烯烴樹脂）的數量平均分子量，較佳為 1000 以上，更佳為 1 萬以上，特佳為 20 萬以上。

若化學轉化處理皮膜所含的水系含氟樹脂的分子量過小，則無法充分提高化學轉化處理皮膜的透水性及耐水性。此種情況下，濕氣或腐蝕性氣體等容易貫通化學轉化處理皮膜而到達鍍鋼板，因此有導致鍍鋼板容易腐蝕的擔憂。另外，在使用分子量小的水系含氟樹脂時，因光能量等的作用而產生的自由基容易作用於聚合物鏈的末端，因此有藉由水等的協同作用而導致水系含氟樹脂容易水解的擔憂。為了防止這些問題，只要將化學轉化處理皮膜所含的水系含氟樹脂的分子量增大到某種程度、或在水系含氟樹脂間形成交聯結構即可。藉由增大水系含氟樹脂的分子量，而分子間力增強，化學轉化處理皮膜的凝聚力提高，因此耐水性提高。另外，由於水系含氟樹脂的主鏈中的原子間的鍵穩定化，而亦難以產生水解。

另一方面，化學轉化處理皮膜所含的水系含氟樹脂的數量平均分子量較佳為 200 萬以下。在數量平均分子量超過 200 萬時，有凝膠化等處理液穩定性產生問題的擔憂。

化學轉化處理皮膜所含的水系含氟樹脂中的 F 原子的含量較佳為 7 質量%~20 質量%的範圍內。在 F 原子的含量小於 7 質量%時，無法充分提高化學轉化處理皮膜的耐

根據需要，氟烯烴與含親水性官能基的單體的共聚物，亦可進一步與可共聚合的其他單體共聚合。可共聚合的其他單體的例子包括：羧酸乙烯酯類、烷基乙烯醚類、非氟系烯烴類等。

羧酸乙烯酯類可提高相溶性及光澤、或提高玻璃轉移溫度。羧酸乙烯酯類的例子包括：乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、異丁酸乙烯酯、特戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、特十碳酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、環己基甲酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、對第三丁基苯甲酸乙烯酯等。

烷基乙烯醚類可提高光澤及柔軟性。烷基乙烯醚類的例子包括：甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、丁基乙烯醚等。

非氟系烯烴類可提高可撓性。非氟系烯烴類的例子包括：乙烯、丙烯、正丁烯、異丁烯等。

藉由利用公知的聚合法將上述單體共聚合，而可獲得具有親水性官能基的氟烯烴共聚物。此時，藉由以氟烯烴共聚物具有 0.05 質量%~5 質量%的親水性官能基的方式，調整原料單體組成物中的氟烯烴的量，從而幾乎不使用乳化劑便可製造氟烯烴共聚物的水系乳液。使用幾乎不含乳化劑（1 質量%以下）的氟烯烴共聚物的乳液而形成的化學轉化處理皮膜中，幾乎不含乳化劑。

如此，藉由使用具有親水性官能基的含氟樹脂作為構成化學轉化處理皮膜的水系含氟樹脂，而可容易形成幾乎不含乳化劑的化學轉化處理皮膜。如此形成的化學轉化處

理皮膜幾乎見不到因乳化劑的殘留引起的耐水性的劣化，而發揮優異的耐水性。

2) 4A 族金屬化合物

化學轉化處理皮膜包含 4A 族金屬化合物。4A 族金屬化合物容易與水系含氟樹脂中的羧基或磺酸基等官能基反應，而促進水系含氟樹脂的硬化或交聯反應。因此，即便藉由低溫乾燥亦可提高化學轉化處理皮膜的耐水性。

在使用三聚氰胺樹脂或異氰酸酯樹脂等時，含氟樹脂的交聯存在容易發生耐候劣化的問題。例如在使用三聚氰胺樹脂進行硬化的化學轉化處理皮膜中，由於酯鍵或甲醚鍵等氧化、水解而立即導致耐候劣化。另外，由於酸雨中所含的硫酸離子或硝酸離子等酸性物質而切割交聯結構，從而亦導致耐候劣化。在使用異氰酸酯樹脂進行硬化的化學轉化處理皮膜中，交聯部分所形成的胺基甲酸酯鍵比 F 鍵弱，因此導致優先切割交聯結構，而導致耐候劣化。

相對於此，藉由在含氟樹脂的交聯中使用 4A 族金屬化合物，而可避免此種問題，並且亦可提高耐候性。

另外，4A 族金屬化合物亦會提高皮膜密接性及耐水性以及耐黑變性。即，存在於含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板的表面的牢固的 Al 氧化物，會降低化學轉化處理皮膜的密接性，但藉由使化學轉化處理皮膜含有 4A 族金屬化合物，而可抑制因該 Al 氧化物引起的皮膜密接性的降低。另外，4A 族金屬化合物亦成為與藉由蝕刻反應而溶出的 Al 離子發生反應的 4A 族金屬離子的供給源。反應產物在鍍敷層

觀點而言，較佳為聚乙烯-氟樹脂粒子。

聚乙烯樹脂粒子因比重小（例如為 0.95）而在化學轉化處理液中的分散性優異，但因熔點低（例如為 123°C ）而耐熱性劣化。如此使用耐熱性低的樹脂粒子時，為了形成化學轉化處理皮膜而將化學轉化處理液加熱乾燥時，有無法維持粒子的形狀的擔憂。具體而言，若以 $140^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 左右對化學轉化處理液進行加熱乾燥，則會導致聚乙烯樹脂粒子熔融。若如此導致樹脂粒子熔融，則樹脂粒子無法發揮出作為「滾子」的功能，而無法促進潤滑性的提高。

另一方面，氟樹脂粒子因熔點高（例如為 330°C ）而耐熱性優異，但因比重大（例如為 2.2）而在化學轉化處理液中的分散性劣化。如此使用化學轉化處理液中的分散性低的樹脂粒子時，難以使樹脂粒子均勻地分散於化學轉化處理皮膜中。

聚乙烯-氟樹脂粒子是藉由使氟樹脂微粒子與經加熱而軟化的聚乙烯樹脂粒子接觸，而使氟樹脂微粒子結合（吸附）於聚乙烯樹脂粒子的表面而成。藉由在聚乙烯樹脂粒子的表面結合氟樹脂微粒子，而可同時具有：即便以 $140^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 左右加熱亦可維持粒子的形狀的程度的耐熱性、以及在化學轉化處理液中的分散性（比重：例如 1.1）。另外，藉由在聚乙烯樹脂粒子的表面結合氟樹脂微粒子，而亦可提高耐候性。

圖 1 是加熱至 50°C 或 150°C 的包含聚乙烯樹脂粒子或

聚乙烯-氟樹脂粒子的化學轉化處理皮膜的 SEM 像（俯視）。圖 1A 是將包含聚乙烯樹脂粒子的化學轉化處理液塗佈於鍍鋼板的表面，以 50°C 進行乾燥而形成的化學轉化處理皮膜的 SEM 像。圖 1B 是將包含聚乙烯樹脂粒子的化學轉化處理液塗佈於鍍鋼板的表面，以 150°C 進行乾燥而形成的化學轉化處理皮膜的 SEM 像。圖 1C 是將包含聚乙烯-氟樹脂粒子的化學轉化處理液塗佈於鍍鋼板的表面，以 50°C 進行乾燥而形成的化學轉化處理皮膜的 SEM 像。圖 1D 是將包含聚乙烯-氟樹脂粒子的化學轉化處理液塗佈於鍍鋼板的表面，以 150°C 進行乾燥而形成的化學轉化處理皮膜的 SEM 像。

如圖 1A 所示，在將包含聚乙烯樹脂粒子的化學轉化處理液以 50°C 進行乾燥時，可維持聚乙烯樹脂粒子的形狀，並且聚乙烯樹脂粒子自化學轉化處理皮膜的表面突起（參照圖中「PE」）。另一方面，如圖 1B 所示，在將包含聚乙烯樹脂粒子的化學轉化處理液以 150°C 進行乾燥時，導致聚乙烯樹脂粒子熔融，並且聚乙烯樹脂均勻地分布於化學轉化處理皮膜的表面（參照圖中「PE」）。

如圖 1C 所示，將包含聚乙烯-氟樹脂粒子的化學轉化處理液以 50°C 進行乾燥時，可維持聚乙烯-氟樹脂粒子的形狀，並且聚乙烯-氟樹脂粒子自化學轉化處理皮膜的表面突起（參照圖中「PE-F」）。另外，如圖 1D 所示，將包含聚乙烯-氟樹脂粒子的化學轉化處理液以 150°C 進行乾燥時，雖然一部分的聚乙烯-氟樹脂粒子（氟樹脂微粒子的附

著量少的聚乙烯-氟樹脂粒子) 熔融 (參照圖中「PE」), 但其餘部分的聚乙烯-氟樹脂 (氟樹脂微粒子的附著量多的聚乙烯-氟樹脂) 不熔融 (參照圖中「PE-F」)。

如此, 在乾燥溫度低的情況下, 即便是聚乙烯樹脂粒子亦無問題, 但在乾燥溫度高的情況下, 較佳為使用聚乙烯-氟樹脂粒子。另外, 就耐候性的觀點而言, 亦較佳為使用聚乙烯-氟樹脂粒子。

構成聚乙烯-氟樹脂粒子的聚乙烯樹脂粒子的平均粒徑, 若是聚乙烯-氟樹脂粒子的平均粒徑為 $0.1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ 的範圍內, 則並無特別限定。可使用的聚乙烯樹脂粒子的市售品的例子包括: HYTEC E-9016、HYTEC E-1000 (均為東邦化學股份有限公司)、CJ-172B、CJ-137 (均為興洋化學股份有限公司)、PERMARIN KUE-4、PERMARIN KUE-5 (均為三洋化成工業股份有限公司) 等。另一方面, 構成聚乙烯-氟樹脂粒子的氟樹脂微粒子的平均粒徑, 只要根據聚乙烯樹脂粒子的平均粒徑進行適當設定即可。例如氟樹脂微粒子的平均粒徑較佳為 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下。

聚乙烯-氟樹脂粒子中的氟樹脂的比例較佳為 5 質量% ~ 40 質量% 的範圍內。在氟樹脂的比例小於 5 質量% 時, 有無法充分發揮因附著氟樹脂產生的效果的擔憂。另一方面, 在氟樹脂的比例超過 40 質量% 時, 有聚乙烯-氟樹脂粒子容易自化學轉化處理皮膜脫落的擔憂。聚乙烯-氟樹脂粒子中的氟樹脂的比例可藉由使用螢光 X 射線分析裝置進行測定。

4) 聚乙烯樹脂

在化學轉化處理皮膜包含聚乙烯-氟樹脂粒子時，化學轉化處理皮膜較佳為進一步包含聚乙烯樹脂。通常，聚乙烯樹脂被覆化學轉化處理皮膜的表面中聚乙烯-氟樹脂粒子未突起的區域的全部或一部分（參照圖 2C）。被覆該化學轉化處理皮膜的表面的聚乙烯樹脂是在製造步驟中滲出至化學轉化處理皮膜的表面的聚乙烯樹脂。聚乙烯樹脂粒子會與聚乙烯-氟樹脂粒子一起提高化學轉化處理皮膜表面的潤滑性，藉此進一步提高化學轉化處理 Zn 系鍍鋼板的加工性。

化學轉化處理皮膜中的聚乙烯樹脂的含量，相對於化學轉化處理皮膜較佳為 0.1 質量%~16 質量%的範圍內。在聚乙烯樹脂的含量小於 0.1 質量%時，無法充分發揮聚乙烯樹脂的效果。另一方面，在聚乙烯樹脂的含量超過 16 質量%時，有導致耐候性降低的擔憂。

5) 磷酸鹽

化學轉化處理皮膜較佳為進一步包含磷酸鹽。磷酸鹽與含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板的鍍敷層表面反應，而提高化學轉化處理皮膜對含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板的密接性。

磷酸鹽的種類若為具有磷酸陰離子的化合物，且為水溶性的化合物，則並無特別限定。磷酸鹽的例子包括：磷酸鈉、磷酸銨、磷酸鎂、磷酸鉀、磷酸錳、磷酸鋅、正磷酸、偏磷酸、焦磷酸（二磷酸）、三磷酸、四磷酸等。這些磷酸鹽可單獨使用，亦可將 2 種以上加以組合而使用。

化學轉化處理皮膜中的磷酸鹽的含量，相對於含氟樹脂以 P 換算量計較佳為 0.05 質量%~3 質量%的範圍內。在 P 換算量小於 0.05 質量%時，與鍍敷層表面的反應不足，而無法充分提高化學轉化處理皮膜的密接性。另一方面，在 P 換算量超過 3 質量%時，與 4A 族金屬化合物的反應過度進行，而導致損及 4A 族金屬化合物的交聯效果。

化學轉化處理皮膜中的磷酸鹽的 P 換算量可藉由使用螢光 X 射線分析裝置進行測定。

6) 矽烷偶合劑

化學轉化處理皮膜較佳為進一步包含矽烷偶合劑。藉由調配矽烷偶合劑，而可進一步提高化學轉化處理皮膜的密接性。矽烷偶合劑可使用：包含胺基、環氧基、巰基、丙烯醯氧基、甲基丙烯醯氧基、烷氧基、乙烯基、苯乙烯基、異氰酸酯基、氯丙基等官能基中的 1 種或 2 種以上的矽烷化合物。

化學轉化處理皮膜中的矽烷偶合劑的含量，相對於含氟樹脂較佳為 0.5 質量%~5 質量%的範圍內。在矽烷偶合劑的含量小於 0.5 質量%時，無法充分提高化學轉化處理皮膜的密接性。另一方面，在矽烷偶合劑的含量超過 5 質量%時，皮膜密接性飽和，而見不到其以上的提高。

化學轉化處理皮膜中的矽烷偶合劑的含量可藉由使用螢光 X 射線分析裝置進行測定。

化學轉化處理皮膜的膜厚較佳為 0.5 μm ~10 μm 的範圍內。在膜厚小於 0.5 μm 時，無法充分賦予耐蝕性或耐變

色性等。另一方面，即便使膜厚超過 10 μm ，亦無法期待膜厚的增加所伴隨的性能提高。

2.化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板的製造方法

本發明的化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板的製造方法並無特別限定，例如可藉由以下方法製造。

本發明的化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板的製造方法包括：1) 準備含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板（化學轉化處理底板）的第 1 步驟、2) 準備化學轉化處理液的第 2 步驟、3) 在含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板的表面形成化學轉化處理皮膜的步驟。另外，在介隔基底化學轉化處理皮膜而在含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板的表面形成化學轉化處理皮膜時，在形成化學轉化處理皮膜的步驟前，進一步包括：在含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板的表面形成基底化學轉化處理皮膜的步驟。

[化學轉化處理底板的準備]

第 1 步驟中，準備上述含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板作為化學轉化處理底板。

[化學轉化處理液的準備]

第 2 步驟中，準備包含具有上述親水性官能基的含氟樹脂（較佳為含氟的烯烴樹脂）、4A 族金屬化合物及樹脂粒子的化學轉化處理液。

化學轉化處理液可藉由在具有上述親水性官能基的含氟樹脂（較佳為含氟的烯烴樹脂）的水系乳液中，添加 4A 族金屬化合物及樹脂粒子（例如聚乙烯-氟樹脂粒子）而製

備。添加於化學轉化處理液中的 4A 族金屬化合物可使用：4A 族金屬的含氧酸鹽或氟化物、氫氧化物、有機酸鹽、碳酸鹽、過氧化鹽等。含氧酸鹽的例子包括：氫酸鹽、銨鹽、鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽等。化學轉化處理液中根據需要可進一步添加聚乙烯樹脂粒子或磷酸鹽、矽烷偶合劑等。

水系乳液所含的含氟樹脂的數量平均分子量較佳為 1000 以上，更佳為 1 萬以上，特佳為 20 萬以上。原因是如上所述，對化學轉化處理皮膜賦予耐水性。另一方面，就處理液的穩定性的觀點而言，含氟樹脂的數量平均分子量較佳為 200 萬以下。

含氟樹脂就幾乎不使用乳化劑便可製備水系乳液的觀點而言，較佳為具有 0.05 質量%~5 質量%的親水性官能基。

含氟樹脂的水系乳液中的乳化劑的含量較佳為 1 質量%以下。在乳化劑超過 1 質量%時，在第 3 步驟中形成化學轉化處理皮膜時，有導致乳化劑因乾燥溫度而殘存於化學轉化處理皮膜中的擔憂。若如此導致乳化劑殘存於化學轉化處理皮膜中，則會導致化學轉化處理皮膜的耐水性顯著降低，因此欠佳。如上所述，若為具有親水性官能基的含氟樹脂，則即便將乳化劑的量設為 1 質量%以下，亦可製備水系乳液。

就耐候性及耐水性的觀點而言，含氟樹脂的水系乳液中可含有的乳化劑較佳為全氟辛酸的銨鹽、全氟壬酸的銨鹽等氟系乳化劑。此外，公知的氟系界面活性劑亦可用作

乳化劑。

化學轉化處理液中的含氟樹脂的含量，相對於水 100 質量份較佳為 10 質量份～70 質量份的範圍內。在含氟樹脂的含量小於 10 質量份時，在乾燥過程中水的蒸發量變多，而有化學轉化處理皮膜的成膜性及緻密性降低的擔憂。另一方面，在含氟樹脂的含量超過 70 質量份時，有化學轉化處理液的保存穩定性降低的擔憂。

化學轉化處理液中的 4A 族金屬的含氧酸鹽、氟化物、氫氧化物、有機酸鹽、碳酸鹽或過氧化鹽的含量，相對於含氟樹脂 100 質量份，以金屬換算計較佳為 0.1 質量份～5 質量份的範圍內。在這些鹽的含量小於 0.1 質量份時，交聯反應及與鍍敷層表面的反應不足，而無法充分提高化學轉化處理皮膜的耐水性及皮膜密接性。另一方面，這些鹽的含量超過 5 質量份時，有進行交聯反應而化學轉化處理液的保存穩定性降低的擔憂。

化學轉化處理液中的樹脂粒子（例如聚乙烯-氟樹脂粒子）的含量，相對於固體成分（含氟樹脂或 4A 族金屬化合物等）100 質量份，較佳為 0.5 質量份～20 質量份的範圍內。如上所述，在樹脂粒子的含量小於 0.5 質量%時，無法充分提高化學轉化處理皮膜的潤滑性。另一方面，在樹脂粒子的含量超過 20 質量%時，有導致化學轉化處理皮膜的耐候性降低的擔憂。

除了聚乙烯-氟樹脂粒子外，進一步將聚乙烯樹脂粒子添加於化學轉化處理液中的情況下，化學轉化處理液中的

聚乙烯樹脂粒子的含量，相對於固體成分 100 質量份，較佳為 0.1 質量份～16 質量份的範圍內。如上所述，在聚乙烯樹脂粒子的含量小於 0.1 質量%時，無法充分發揮聚乙烯樹脂的效果。另一方面，在添加量超過 16 質量%時，有導致化學轉化處理皮膜的耐候性降低的擔憂。另外，聚乙烯樹脂粒子的平均粒徑較佳為 0.1 μm ～10 μm 的範圍內。在平均粒徑小於 0.1 μm 時，會導致大部分的聚乙烯樹脂粒子埋沒在化學轉化處理皮膜中，而無法使聚乙烯樹脂滲出至化學轉化處理皮膜的表面。另一方面，在平均粒徑超過 10 μm 時，有在使化學轉化處理液乾燥的期間導致聚乙烯樹脂粒子脫落的擔憂。

在化學轉化處理液中添加磷酸鹽時，化學轉化處理液中的磷酸鹽的含量，相對於含氟樹脂 100 質量份，以 P 換算計較佳為 0.05 質量份～3 質量份的範圍內。在磷酸鹽的含量小於 0.05 質量份時，無法充分提高化學轉化處理皮膜的密接性。另一方面，在磷酸鹽的含量超過 3 質量份時，有與 4A 族金屬化合物的反應過度進行，而損及 4A 族金屬化合物的交聯效果的擔憂。

在化學轉化處理液中添加矽烷偶合劑時，化學轉化處理液中的矽烷偶合劑的含量，相對於含氟樹脂 100 質量份，較佳為 0.5 質量份～5 質量份的範圍內。在矽烷偶合劑的含量小於 0.5 質量份時，無法充分提高化學轉化處理皮膜的密接性。另一方面，在矽烷偶合劑的含量超過 5 質量份時，皮膜密接性飽和，而見不到其以上的提高。另外，

亦有導致化學轉化處理液的穩定性降低的擔憂。

化學轉化處理液中，根據需要亦可添加蝕刻劑或無機化合物、無機潤滑劑、著色顏料、染料等作為其他成分。蝕刻劑可使用氟化物等。蝕刻劑藉由將鍍敷層表面活化而進一步提高化學轉化處理皮膜的密接性。Mg 或 Ca、Sr、V、W、Mn、B、Si、Sn 等的無機化合物（氧化物、磷酸鹽等），會使化學轉化處理皮膜緻密化而提高耐水性。二硫化鉬或滑石等無機潤滑劑會進一步提高化學轉化處理皮膜的潤滑性、以及化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板的加工性。另外，藉由調配無機顏料或有機顏料、有機染料等，而可對化學轉化處理皮膜賦予特定的色調。

[化學轉化處理皮膜的形成]

在第 3 步驟中，在第 1 步驟中所準備的含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板的表面形成化學轉化處理皮膜。為了形成化學轉化處理皮膜，只要將第 2 步驟中所準備的化學轉化處理液塗佈於第 1 步驟中所準備的含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板的表面並乾燥即可。

化學轉化處理液的塗佈方法並無特別限定，自公知的方法中適當選擇即可。此種塗佈方法的例子包括：輥塗法或淋幕式塗裝（curtain flow）法、旋塗法、噴霧法、浸漬提拉法等。

化學轉化處理液的乾燥可為常溫乾燥，但若考慮到連續作業，則較佳為保持於 50℃ 以上而縮短乾燥時間。但是在保持於超過 300℃ 時，存在有機成分熱分解而使化學轉

化處理皮膜的性能降低的擔憂。在本發明的製造方法中，由於化學轉化處理液中所含的乳化劑的含量少，因此即便將乾燥溫度設為 50°C 左右，亦可幾乎不含乳化劑而形成耐水性優異的化學轉化處理皮膜。

圖 2 是表示化學轉化處理皮膜的形成過程的剖面示意圖。圖 2 中表示塗佈添加了聚乙烯-氟樹脂粒子及聚乙烯樹脂粒子的化學轉化處理液的形態。

首先，在含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板 110 的表面塗佈化學轉化處理液，而形成化學轉化處理液的塗膜 120（參照圖 2A）。化學轉化處理液的塗膜 120 中分散有聚乙烯-氟樹脂粒子 122 及聚乙烯樹脂粒子 124。

接著，若提高溫度至 50°C 左右，則水分蒸發而形成化學轉化處理皮膜 120'（參照圖 2B）。此時，聚乙烯-氟樹脂粒子 122 及聚乙烯樹脂粒子 124 的大部分自化學轉化處理皮膜 120' 的表面突起。圖 3A 是將化學轉化處理液的塗膜以 50°C 進行乾燥後的化學轉化處理皮膜的 SEM 像（俯視）。雖然無法區別聚乙烯-氟樹脂粒子與聚乙烯樹脂粒子，但可知這些粒子自化學轉化處理皮膜的表面突起（參照圖中「PE-F 或 PE」）。

接著，若提高溫度至 150°C 左右，則聚乙烯樹脂粒子 124 熔融，聚乙烯樹脂滲出至表面（參照圖 2C）。滲出的聚乙烯樹脂 124' 被覆化學轉化處理皮膜 120' 的表面的全部或一部分。另一方面，聚乙烯-氟樹脂粒子 122 不熔融而維持原來的狀態。圖 3B 是將化學轉化處理液的塗膜以 150°C

進行乾燥後的化學轉化處理皮膜的 SEM 像（俯視）。可知僅聚乙烯-氟樹脂粒子自化學轉化處理皮膜的表面突起（參照圖中「PE-F」）。圖 3C 是自化學轉化處理皮膜的表面突起的聚乙烯-氟樹脂粒子的 SEM 像（剖面視）。可藉由螢光 X 射線分析確認自該化學轉化處理皮膜的表面突起的粒子為聚乙烯-氟樹脂粒子。圖 4 是自化學轉化處理皮膜的表面突起的聚乙烯-氟樹脂粒子的螢光 X 射線光譜。

根據以上的順序，可製造耐候性、耐水性、耐黑變性、皮膜密接性及加工性均優異的本發明的化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板。

[基底化學轉化處理皮膜的形成]

在形成基底化學轉化處理皮膜的步驟中，在形成化學轉化處理皮膜前，在第 1 步驟中所準備的含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板的表面塗佈基底化學轉化處理液而形成塗佈膜。基底化學轉化處理液例如可藉由輥塗法、旋塗法、噴霧法等等進行塗佈。基底化學轉化處理液的塗佈量較佳為以閾金屬附著量為 1 mg/m^2 以上的方式進行調整。原因是，對所得的化學轉化處理鋼板賦予充分的耐蝕性。另外，基底化學轉化處理液的塗佈量較佳為以所形成的基底化學轉化處理皮膜的厚度為 3 nm 以上 1000 nm 以下的方式進行調整。在厚度為 3 nm 以上時，會表現出充分的耐蝕性，若厚度超過 1000 nm，則欲對鋼板進行成形加工時，有因應力而產生龜裂的擔憂。

將形成於含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板的表面的塗佈膜不

進行水洗而進行乾燥，藉此可形成基底化學轉化處理皮膜。亦可在常溫下乾燥，若考慮到連續作業，則較佳為保持於 50°C 以上而縮短乾燥時間。但是在超過 200°C 的乾燥溫度下，有化學轉化處理被膜所含的有機成分發生熱分解，而損及由有機成分賦予的特性的情況。

以下，參照實例對本發明進行詳細地說明，但本發明並不限定於這些實例。

實例

[實例]

1. 化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板的製作

將板厚 0.8 mm 的 SPCC 作為基材，而製作以下 3 種含熔融 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板。本實例中，使用這些 3 種含熔融 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板作為化學轉化處理底板。

[含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板 A]

- 熔融 Zn-0.18 質量%Al 合金鍍鋼板
- 鍍敷附著量 45 g/m²

[含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板 B]

- 熔融 Zn-6 質量%Al-3 質量%Mg 合金鍍鋼板
- 鍍敷附著量 45 g/m²

[含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板 C]

- 熔融 Zn-55 質量%Al 合金鍍鋼板
- 鍍敷附著量 45 g/m²

在各含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板的表面塗佈表 1 所示的組成的化學轉化處理液，以到達板溫 140°C 進行加熱乾

燥，而形成膜厚 2.0 μm 的化學轉化處理皮膜。

表 1 所示的處理液 No.1~No.12 的化學轉化處理液，是在包含特定量的具有羧基及磺酸基的含氟樹脂、與乳化劑的水系乳液（不揮發成分 25 質量%；參照表 2）中，添加 4A 族金屬化合物、聚乙烯-氟樹脂粒子（樹脂粒子）等而製備。處理液 No.13 的化學轉化處理液是在包含胺基甲酸酯樹脂與乳化劑的水系乳液（不揮發成分 25 質量%；參照表 2）中，添加 4A 族金屬化合物、聚乙烯-氟樹脂粒子（樹脂粒子）等而製備。

含有含氟樹脂的水系乳液可藉由在水溶劑中添加特定量的氟烯烴、含羧基的單體、含磺酸基的單體及乳化劑，使這些成分進行共聚合反應而得。包含胺基甲酸酯樹脂的水系乳液是使用 PR135（住化拜耳氨酯（Sumika Bayer Urethane）股份有限公司）。矽烷偶合劑是使用 A-1891（邁圖高新材料日本有限公司（Momentive Performance Materials Japan））。

[表 1]

表 1.化學轉化處理液的組成

處理液 No.	有機樹脂		4A 族金屬化合物		聚乙炔-氣樹脂粒子		其他添加劑	
	乳液 No. (參照表 2)	有機樹脂的濃 度 (g/L)	種類	金屬換算濃度 (g/L)	平均粒徑 (μm)	相對於固體成分的 樹脂粒子的量 (質量%)	種類	添加劑濃度 (g/L)
1	1	250	氟鈦酸	Ti : 4	4	1	-	-
2	2	250	氟鋁酸	Zr : 3	0.5	2	-	-
3	3	250	碳酸鋁銨	Zr : 3	4	10	矽烷偶合劑	10
4	4	250	草酸鈦銨	Ti : 1	3	0.5	矽烷偶合劑	10
5	5	250	氟鋁酸	Zr : 3	1	20	磷酸	P : 1
6	6	250	氟鋁酸	Zr : 3	3	6	矽烷偶合劑	10
7	7	250	氟鋁酸	Zr : 3	2	6	矽烷偶合劑 磷酸	10 P : 1
8	8	250	氟鈦酸	Ti : 4	3	0.2	-	-
9	9	250	碳酸鋁銨	Zr : 3	2	6	-	-
10	10	250	-	-	2	6	磷酸	P : 1
11	4	250	氟鈦酸	Ti : 2	15	5	矽烷偶合劑	10
12	10	250	-	-	-	0	-	-
13	11	250	氟鋁酸	Zr : 3	0.05	3	矽烷偶合劑	10

[表 2]

表 2.有機樹脂的乳液的組成

乳液 No.	有機樹脂					有樹脂的濃度 (g/L)	乳化劑的濃度 (g/L)
	種類	數量平均分子量	親水性官能基量 (質量%)	羧基/磺酸基 (莫耳比)	F 原子量 (質量%)		
1	含氣的烯烴樹 脂	10000	2.1	25	8	400	5
2		10000	0.5	5	19	400	5
3		10000	4.1	27	15	400	7
4		10000	4.9	25	12	400	9
5		50000	4.9	35	16	400	4
6		100000	4.0	100	14	400	5
7		1000000	2.1	25	12	400	5
8	含氣的烯烴樹 脂	900	9.6	5	14	400	7
9		10000	0.04	9	16	400	20
10		10000	4.1	50	5	400	5
11	胺基甲酸酯樹 脂	10000	4.1	50	0	400	8

使用螢光 X 射線分析裝置，測定各化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板的化學轉化處理皮膜中相對於有機樹脂的 4A 族金屬、磷酸鹽及矽烷偶合劑的量。磷酸鹽及矽烷偶合劑的含量根據 P 及 Si 的測定值而算出。另外，使用掃描型電子顯微鏡，測定各化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板的化學轉化處理皮膜的表面中聚乙烯-氟樹脂粒子的面積佔有率。對於各化學轉化處理液，將所形成的化學轉化處理皮膜中相對於有機樹脂的 4A 族金屬、磷酸鹽及矽烷偶合劑的量、以及化學轉化處理皮膜的表面中聚乙烯-氟樹脂粒子的面積佔有率表示於表 3。

[表 3]

表 3.化學轉化處理皮膜的組成

處理液 No.	4A 族金屬的量 (質量%)	磷酸鹽的量 (質量%)	矽烷偶合劑的量 (質量%)	樹脂粒子的面積佔有率 (面積%)
1	1.6	0.0	0.0	0.25
2	1.2	0.0	0.0	0.5
3	1.2	0.0	4.0	2.5
4	0.4	0.0	4.0	0.1
5	1.2	0.4	0.0	5
6	1.2	0.0	4.0	1.5
7	1.2	0.4	4.0	1.5
8	1.6	0.0	0.0	0.05
9	1.2	0.0	0.0	1.5
10	0.0	0.4	0.0	1.5
11	0.8	0.0	4.0	1.25
12	0.0	0.0	0.0	0
13	1.2	0.0	4.0	0.5

2.化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板的評價

(1) 促進耐候性試驗

自各化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板切出試驗片，依據 JIS K5600-7-7：2008 實施促進耐候性試驗（氙燈法）。本試驗

中，將在照射氙弧燈的光 120 分鐘的期間噴射 18 分鐘的水的步驟設為 1 個循環（2 小時），將該步驟重複 0 個循環～1000 個循環（0 個循環、500 個循環、1000 個循環）。

（2）耐候性的評價

藉由剖面顯微鏡檢查，對各化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板測定促進耐候試驗前後的化學轉化處理皮膜的厚度，而求出塗膜殘存率。對於各化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板，將塗膜殘存率為 95% 以上的情形評價為「◎」，將塗膜殘存率為 80% 以上且小於 95% 的情形評價為「○」，將塗膜殘存率為 60% 以上且小於 80% 的情形評價為「△」，將塗膜殘存率為 30% 以上且小於 60% 的情形評價為「▲」，將塗膜殘存率小於 30% 的情形評價為「×」。

（3）耐黑變性的評價

對各化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板，測定促進耐候試驗前後的化學轉化處理皮膜的表面的亮度差（ ΔL^* 值），並評價耐黑變性。對於各化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板，將亮度差（ ΔL^* 值）為 1 以下的情形評價為「◎」，將亮度差（ ΔL^* 值）超過 1 且 2 以下的情形評價為「○」，將亮度差（ ΔL^* 值）超過 2 且 5 以下的情形評價為「△」，將亮度差（ ΔL^* 值）超過 5 且 10 以下的情形評價為「▲」，將亮度差（ ΔL^* 值）超過 10 的情形評價為「×」。

（4）平坦部的耐蝕性的評價

對於各化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板，使用促進耐候試驗後的試驗片進行鹽水噴霧試驗（依據 JIS Z2371；120 小

時)，並評價平坦部的白鏽產生面積率。對於各化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板，將白鏽產生面積率為 5% 以下的情形評價為「◎」，將白鏽產生面積率超過 5% 且 10% 以下的情形評價為「○」，將白鏽產生面積率超過 10% 且 30% 以下的情形評價為「△」，將白鏽產生面積率超過 30% 且 50% 以下的情形評價為「▲」，將白鏽產生面積率超過 50% 的情形評價為「×」。

(5) 潤滑性的評價

自各化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板切出寬度 30 mm、長度 300 mm 的試驗片。使 SKD11 製模具與各試驗片的兩面接觸，介隔模具一邊施加 600 kgf 的負荷一邊以 100 mm/分鐘的速度拉抽試驗片。測定此時的拉抽力，並評價潤滑性。對於各化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板，將拉抽力為 200 kgf 以下的情形評價為「◎」，將拉抽力超過 200 kgf 且 250 kgf 以下的情形評價為「○」，將拉抽力超過 250 kgf 且 300 kgf 以下的情形評價為「△」，將拉抽力超過 300 kgf 且 400 kgf 以下的情形評價為「▲」，將拉抽力超過 400 kgf 的情形評價為「×」。

(6) 評價結果

將對各化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板（實例 1～實例 21、比較例 1～比較例 18）的化學轉化處理底板的種類、所使用的處理液的種類、以及耐候性試驗、耐黑變性試驗、平坦部耐蝕性試驗及潤滑性試驗的評價結果表示於表 4 及表 5。

[表 4]

表 4.化學轉化處理鍍鋼板的品質性能

	鍍鋼板	處理液 No. (參照表 1)	耐候性			耐黑變性			平坦部耐蝕性			潤滑性
			0 cyc	500 cyc	1000 cyc	0 cyc	500 cyc	1000 cyc	0 cyc	500 cyc	1000 cyc	
實例 1	A	1	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	△	◎
實例 2		2	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	△	○
實例 3		3	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎
實例 4		4	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	○
實例 5		5	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎
實例 6		6	◎	◎	◎	◎	○	△	◎	○	△	◎
實例 7		7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
實例 8	B	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
實例 9		2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
實例 10		3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
實例 11		4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
實例 12		5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
實例 13		6	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	△	◎
實例 14		7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
實例 15	C	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
實例 16		2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
實例 17		3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
實例 18		4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
實例 19		5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
實例 20		6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
實例 21		7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[表 5]

表 5.化學轉化處理鍍鋼板的品質性能

	鍍鋼板	處理液 No. (參照表 1)	耐候性			耐黑變性			平坦部耐蝕性			潤滑性
			0 cyc	500 cyc	1000 cyc	0 cyc	500 cyc	1000 cyc	0 cyc	500 cyc	1000 cyc	
比較例 1	A	8	◎	△	▲	◎	○	△	○	△	x	▲
比較例 2		9	◎	△	▲	◎	▲	x	△	x	x	◎
比較例 3		10	◎	○	△	◎	▲	x	x	x	x	◎
比較例 4		11	◎	△	▲	◎	○	△	◎	△	▲	◎
比較例 5		12	◎	○	△	◎	▲	x	x	x	x	x
比較例 6		13	◎	x	x	◎	▲	x	○	x	x	△
比較例 7	B	8	◎	△	▲	◎	◎	○	○	△	▲	▲
比較例 8		9	◎	△	▲	◎	◎	△	△	△	x	◎
比較例 9		10	◎	○	△	◎	△	▲	▲	▲	x	◎
比較例 10		11	◎	○	△	◎	○	△	◎	○	△	◎
比較例 11		12	◎	○	△	◎	△	▲	▲	▲	x	x
比較例 12		13	◎	x	x	◎	▲	x	◎	x	x	△
比較例 13	C	8	◎	△	▲	◎	◎	◎	○	○	▲	▲
比較例 14		9	◎	△	▲	◎	◎	○	○	▲	x	◎
比較例 15		10	◎	○	△	◎	○	△	△	▲	x	◎
比較例 16		11	◎	○	△	◎	◎	○	◎	○	△	◎
比較例 17		12	◎	○	△	◎	○	△	△	▲	x	x
比較例 18		13	◎	x	x	◎	△	▲	◎	x	x	△

耐候性是藉由促進耐候性試驗後的化學轉化處理皮膜的塗膜殘存率進行評價。在形成包含胺基甲酸酯樹脂的化學轉化處理皮膜的比較例 6、比較例 12 及比較例 18 的化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板中，在 500 個循環（相當於在屋外暴露 5 年）時，導致化學轉化處理皮膜消失。另外，在形成包含過大的聚乙烯-氟樹脂粒子的化學轉化處理皮膜的比較例 4、比較例 10 及比較例 16 的化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板中，亦導致聚乙烯-氟樹脂粒子自化學轉化處理皮膜脫落，因此耐候性劣化。另一方面，在形成包含特定量的具有親水性官能基的含氟樹脂及 4A 族金屬化合物的化學轉化處理皮膜的實例 1～實例 21 的化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板中，在重複 1000 個循環（相當於在屋外暴露 10 年）後，化學轉化處理皮膜的膜厚亦幾乎無變化。

耐黑變性是藉由促進耐候性試驗前後的亮度差（ ΔL^* 值）進行評價。在形成包含胺基甲酸酯樹脂的化學轉化處理皮膜的比較例 6、比較例 12 及比較例 18 的化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板中，隨著循環數的增加而鍍敷層的黑變進行，而導致亮度降低。另一方面，在形成包含特定量的具有親水性官能基的含氟樹脂及 4A 族金屬化合物的化學轉化處理皮膜的實例 1～實例 21 的化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板中，在重複 1000 個循環（相當於在屋外暴露 10 年）後，亮度亦幾乎未降低。

耐蝕性是藉由鹽水噴霧試驗後的白鏽產生面積率進行評價。在形成包含胺基甲酸酯樹脂的化學轉化處理皮膜的

比較例 6、比較例 12 及比較例 18 的化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板中，雖然促進耐候性試驗前的耐蝕性良好，但隨著皮膜的消失，而導致耐蝕性明顯降低。另外，在形成包含過多量或過少量的具有親水性官能基的含氟樹脂的化學轉化處理皮膜的比較例 1、比較例 2、比較例 7、比較例 8、比較例 13 及比較例 14 的化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板、以及形成不含 4A 族金屬化合物的化學轉化處理皮膜的比較例 3、比較例 5、比較例 9、比較例 11、比較例 15 及比較例 17 的化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板中，自促進耐候性試驗前起耐蝕性劣化。另一方面，在形成包含特定量的具有親水性官能基的含氟樹脂及 4A 族金屬化合物的化學轉化處理皮膜的實例 1～實例 21 的化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板中，在重複 1000 個循環（相當於在屋外暴露 10 年）後，耐蝕性亦良好。

潤滑性是藉由將施加負荷的試驗片拉抽時所需要的拉抽力進行評價。比較例 1、比較例 7 及比較例 13 的化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板，由於化學轉化處理皮膜中的聚乙烯-氟樹脂粒子的量少，因此潤滑性劣化。同樣，不含聚乙烯-氟樹脂粒子的比較例 5、比較例 11 及比較例 17 的化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板的潤滑性亦劣化。另外，比較例 6、比較例 12 及比較例 18 的化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板，由於聚乙烯-氟樹脂粒子的平均粒徑小、且埋沒在化學轉化處理皮膜中，因此潤滑性劣化。另一方面，在形成包含特定量的平均粒徑為特定範圍內的聚乙烯-氟樹脂粒子的化學轉

化處理皮膜的實例 1～實例 21 的化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板中，潤滑性良好。

根據以上結果可知，本發明的化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板的耐候性、耐黑變性及加工性（潤滑性）優異。

[參考實驗]

參考實驗是表示調查氟樹脂皮膜中的 4A 族金屬化合物的量及乳化劑的量、與透濕度的關係的結果。

在以成為 1 質量%的方式添加含親水性官能基的單體、以成為 1 質量%的方式添加乳化劑而製作的具有親水性官能基的含氟樹脂的水系乳液中，添加特定量的 4A 族金屬化合物，將所製備的化學轉化處理液藉由棒塗機塗佈於鍍鋼板的表面，以到達板溫 140℃ 進行加熱乾燥，而形成膜厚 30 μm 的氟樹脂皮膜。將該氟樹脂皮膜自鍍鋼板剝離，切出特定大小而製成試驗片。對各試驗片（游離氟樹脂皮膜）依據 JIS Z0208 測定透濕度（測定條件、溫度 40℃ $\pm$ 0.5℃、相對濕度 90% $\pm$ 2%、24 小時）。

圖 5 是表示氟樹脂皮膜中 4A 族金屬的量與透濕度的關係的圖表。根據該圖表可知，藉由將氟樹脂皮膜中的 4A 族金屬的量設為 0.1 質量%以上，而可顯著降低氟樹脂皮膜的透濕度。

在以成為 1 質量%的方式添加含親水性官能基的單體、並添加特定量的乳化劑而製作的具有親水性官能基的含氟樹脂的水系乳液中，以最終濃度以金屬換算計為 1 質量%的方式添加 4A 族金屬化合物，將所製備的化學轉化

處理液藉由棒塗機塗佈於鍍鋼板的表面，以到達板溫 140°C 進行加熱乾燥，而形成膜厚 30 μm 的氟樹脂皮膜。將該氟樹脂皮膜自鍍鋼板剝離，切出特定的大小而製成試驗片。對各試驗片（游離氟樹脂皮膜）依據 JIS Z0208 測定透濕度（測定條件、溫度 40°C $\pm$ 0.5°C、相對濕度 90% $\pm$ 2%、24 小時）。

圖 6 是表示含氟樹脂的水系乳液中的乳化劑的濃度與氟樹脂皮膜的透濕度的關係的圖表。根據該圖表可知，藉由將乳液中的乳化劑的濃度設為 1 質量%以下，而可顯著降低氟樹脂皮膜的透濕度。

根據以上的結果可知，4A 族金屬化合物的量多、且乳化劑的殘存量少的氟樹脂皮膜的耐水性優異。

本申請主張基於 2011 年 9 月 13 日申請的日本專利特願 2011-199465 的優先權。該申請說明書及圖式中所記載的內容全部引用至本案說明書中。

[產業上之可利用性]

本發明的化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板由於耐候性、耐水性、耐黑變性、皮膜密接性及加工性優異，因此有效用於外包裝建材等各種用途。例如本發明的化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板可較佳地用於：1) 塑膠棚 (vinyl house) 或農業棚用鋼管、型鋼、支柱、梁、搬送用構件；2) 遮音壁、防音壁、吸音壁、防雪壁、護軌、高欄、防護柵、支柱；3) 軌道車輛用構件、架線用構件、電氣設備用構件、安全環境用構件、構造用構件、太陽光架台等用途。

含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板在高溫高濕下與塗膜充分地密接，並且耐蝕性優異。因此，本發明的化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板特別適合用作高溫高濕環境下所使用的外包裝用材料。

【圖式簡單說明】

圖 1A～圖 1D 是經特定溫度加熱的包含聚乙烯樹脂粒子或聚乙烯-氟樹脂粒子的化學轉化處理皮膜的 SEM 像。

圖 2A～圖 2C 是表示化學轉化處理皮膜的 formed 過程的剖面示意圖。

圖 3A～圖 3C 是表示化學轉化處理皮膜的 formed 過程的 SEM 像。

圖 4 是化學轉化處理皮膜中的聚乙烯-氟樹脂粒子的螢光 X 射線光譜。

圖 5 是表示氟樹脂皮膜中的 4A 族金屬的量與透濕度的關係的圖表。

圖 6 是表示含氟樹脂的乳液中的乳化劑的濃度與氟樹脂皮膜的透濕度的關係的圖表。

【主要元件符號說明】

110：含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板

120：化學轉化處理液的塗膜

120'：化學轉化處理皮膜

122：聚乙烯-氟樹脂粒子

124：聚乙烯樹脂粒子

124'：滲出的聚乙烯樹脂

公告本

發明專利說明書

(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：101133355

※ 申請日期：101.9.12

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

化學轉化處理鍍鋼板及其製造方法

C23C 2/26 (2006.01)

2/06 (2006.01)

2/40 (2006.01)

22/05 (2006.01)

28/00 (2006.01)

CHEMICALLY CONVERTED PLATED STEEL PLATE
AND FABRICATING METHOD THEREOF

二、中文發明摘要：

在含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板的表面塗佈化學轉化處理液並乾燥，而形成膜厚為 0.5 μm ~10 μm 的化學轉化處理皮膜。化學轉化處理液包含：含有親水性官能基 0.05 質量%~5 質量%及 F 原子 7 質量%~20 質量%、且數量平均分子量為 1000~200 萬的範圍內的含氟樹脂，4A 族金屬的含氧酸鹽、氟化物、氫氧化物、有機酸鹽、碳酸鹽或過氧化鹽的任一種，以及平均粒徑為 0.1 μm ~10 μm 的樹脂粒子。並且，相對於化學轉化處理液中的含氟樹脂，4A 族金屬的含氧酸鹽、氟化物、氫氧化物、有機酸鹽、碳酸鹽或過氧化鹽的量，以金屬換算計為 0.1 質量%~5 質量%的範圍內。

三、英文發明摘要：

A chemically converted coating film of 0.5 to 10 μm is formed by drying a chemical conversion treatment liquid coated on a surface of an Al-containing Zn series alloy plated steel plate. The chemical conversion treatment liquid contains a F-containing resin, any one of an oxoacid salt, fluoride, hydroxide, organic acid salt, carbonate and peroxide salt of a 4A-group metal, and resin particles having an average particle diameter of 0.1 to 10 μm , wherein the F-containing resin has a number-averaged molecular weight of 1,000 to 2,000,000 and contains 0.05 mass% to 5 mass% of hydrophilic functional groups and 7 mass% to 20 mass% of fluorine atoms. Moreover, relative to the F-containing resin of the chemical conversion treatment liquid, an amount of the oxoacid salt, fluoride, hydroxide, organic acid salt, carbonate or peroxide salt of the 4A-group metal is 0.1 mass% to 5mass% in terms of metal.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 2A。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

110：含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板

120：化學轉化處理液的塗膜

122：聚乙烯-氟樹脂粒子

124：聚乙烯樹脂粒子

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

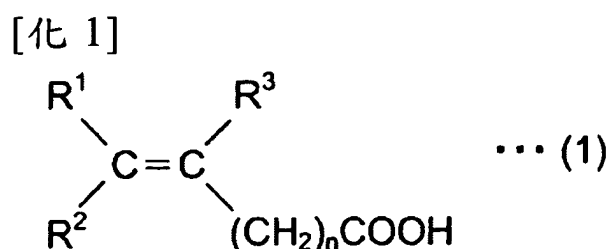
無。

候性。另一方面，在 F 原子的含量超過 20 質量%時，有難以塗料化、且密接性及乾燥性降低的擔憂。水系含氟樹脂中的 F 原子的含量可藉由使用螢光 X 射線分析裝置而進行測定。

水系含氟樹脂的例子包括：氟烯烴與含親水性官能基的單體的共聚物。所謂含親水性官能基的單體，是含羧基的單體或含磺酸基的單體。

氟烯烴的例子包括：四氟乙烯、三氟乙烯、氯三氟乙烯、六氟丙烯、氟乙烯、偏二氟乙烯、五氟丙烯、2,2,3,3-四氟丙烯、3,3,3-三氟丙烯、溴三氟乙烯、1-氯-1,2-二氟乙烯、1,1-二氯-2,2-二氟乙烯等。這些氟烯烴可單獨使用，亦可將 2 種以上加以組合而使用。就耐候性（耐紫外線性）的觀點而言，這些氟烯烴中較佳為四氟乙烯、六氟丙烯等全氟烯烴、或偏二氟乙烯等。氯三氟乙烯等含氯的氟烯烴有因氯離子而產生腐蝕的擔憂，因此欠佳。

含羧基的單體的一例包括：以下式（1）所示的不飽和羧酸、或這些羧酸的酯或酸酐等不飽和羧酸類。

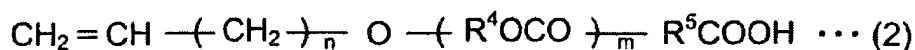


（式中， R^1 、 R^2 及 R^3 相同或不同，均為氫原子、烷基、羧基或酯基。 n 為 0~20 的範圍內。）

上述式(1)所示的不飽和羧酸的例子包括：丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基乙酸、丁烯酸、桂皮酸、衣康酸、衣康酸單酯、順丁烯二酸、順丁烯二酸單酯、反丁烯二酸、反丁烯二酸單酯、5-己烯酸、5-庚烯酸、6-庚烯酸、7-辛烯酸、8-壬烯酸、9-癸烯酸、10-十一碳烯酸、11-十二碳烯酸、17-十八碳烯酸、油酸等。

含羧基的單體的其他例子包括：以下式(2)所示的含羧基的乙烯醚單體。

[化 2]



(式中， R^4 及 R^5 相同或不同，均為飽和或不飽和的直鏈或環狀烷基。 n 為 0 或 1。 m 為 0 或 1。)

上述式(2)所示的含羧基的乙烯醚單體的例子包括：3-(2-烯丙氧基乙氧基羰基)丙酸、3-(2-烯丙氧基丁氧基羰基)丙酸、3-(2-乙烯氧基乙氧基羰基)丙酸、3-(2-乙烯氧基丁氧基羰基)丙酸等。

含磺酸基的單體的例子包括：乙烯基磺酸、烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸、苯乙烯磺酸、2-丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸、2-甲基丙烯醯氧基乙磺酸、3-甲基丙烯醯氧基丙磺酸、4-甲基丙烯醯氧基丁磺酸、3-甲基丙烯醯氧基-2-羥基丙磺酸、3-丙烯醯氧基丙磺酸、烯丙氧基苯磺酸、甲基烯丙氧基苯磺酸、異戊二烯磺酸、3-烯丙氧基-2-羥基丙磺酸等。

與化學轉化處理皮膜的界面濃化而提高初始的耐蝕性及耐黑變性。4A 族金屬的例子包括：Ti 或 Zr、Hf 等。

化學轉化處理皮膜中的 4A 族金屬化合物的含量，相對於含氟樹脂以金屬換算計較佳為 0.1 質量%~5 質量%的範圍內。在含量以金屬換算計小於 0.1 質量%時，無法充分抑制因 Al 氧化物的濃化引起的不良影響，並且無法使水系含氟樹脂充分地交聯，結果無法充分提高化學轉化處理皮膜的耐水性。另一方面，在含量以金屬換算超過 5 質量%時，化學轉化處理皮膜變成多孔質狀，而有加工性、耐候性降低的擔憂。

化學轉化處理皮膜中的 4A 族金屬化合物的金屬換算量，可藉由使用螢光 X 射線分析裝置來進行測定。

如上所述在化學轉化處理皮膜中存在自鍍敷層溶出的 Al。該 Al 有助於提高耐蝕性。由於 Al 的存在而提高耐蝕性的原因推測為以下的機制。即，1) 由於化學轉化處理液為弱鹼性，因此塗佈化學轉化處理液時，鍍敷層所含的 Al 的氧化物及金屬 Al 選擇性地溶出至化學轉化處理液中(Zn 幾乎不溶出)。2) 在化學轉化處理液的 pH 域中，Al 以 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的狀態溶解於化學轉化處理液中。3) 使化學轉化處理液乾燥而形成化學轉化處理皮膜時，化學轉化處理液中的 Al 藉由脫水縮合等而摻入至化學轉化處理皮膜中。4) 結果是化學轉化處理皮膜的絕緣性或緻密度等提高，並且耐蝕性提高。

3) 樹脂粒子

化學轉化處理皮膜包含樹脂粒子。樹脂粒子分散於化學轉化處理皮膜中，至少其一部分露出（突起）於化學轉化處理皮膜的表面（參照圖 3C）。化學轉化處理皮膜的表面突起的樹脂粒子，在成形加工時如「滾子」般發揮功能，藉此提高化學轉化處理皮膜表面的潤滑性。其結果可提高化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板的加工性。

樹脂粒子的平均粒徑較佳為 $0.1\ \mu\text{m}\sim 10\ \mu\text{m}$ 的範圍內。在樹脂粒子的平均粒徑小於 $0.1\ \mu\text{m}$ 時，會導致大部分的樹脂粒子埋沒在化學轉化處理皮膜中，因此無法高效地提高化學轉化處理皮膜表面的潤滑性。另一方面，在樹脂粒子的平均粒徑超過 $10\ \mu\text{m}$ 時，有成形加工時樹脂粒子容易脫落的擔憂。若如此導致樹脂粒子脫落，則會導致化學轉化處理皮膜產生缺陷，並導致耐蝕性降低。另外，本說明書中，所謂樹脂粒子的平均粒徑，是指藉由雷射繞射散射法測定的粒徑分布中的累計值 50% 時的粒徑（中值粒徑）。

化學轉化處理皮膜中的樹脂粒子的含量，以化學轉化處理皮膜的表面中的樹脂粒子的面積佔有率為 0.1 面積% 以上的方式進行調整。在樹脂粒子的面積佔有率小於 0.1 面積% 時，無法充分提高化學轉化處理皮膜的潤滑性。化學轉化處理皮膜的表面中的樹脂粒子的面積佔有率可藉由利用掃描型電子顯微鏡（scanning electron microscope，SEM）觀察化學轉化處理皮膜的表面而求出。

樹脂粒子的種類並無特別限定，就耐熱性及分散性的

七、申請專利範圍：

1. 一種化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板，其包括：

含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板，其具有含有 0.05 質量%～60 質量%的 Al 的 Zn 系合金鍍敷層；以及

化學轉化處理皮膜，其形成於上述含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板的表面、且膜厚為 0.5 μm ～10 μm ，且

上述化學轉化處理皮膜包含：

含氟樹脂，其含有選自由羧基、磺酸基及這些的鹽所組成群中的親水性官能基 0.05 質量%～5 質量%及 F 原子 7 質量%～20 質量%；

4A 族金屬化合物，其相對於上述含氟樹脂而以金屬換算計為 0.1 質量%～5 質量%；以及

平均粒徑為 0.1 μm ～10 μm 的樹脂粒子，

其中上述含氟樹脂所具有的羧基與磺酸基的比率，以羧基/磺酸基的莫耳比計為 5～60 的範圍內，上述化學轉化處理皮膜的表面中的上述樹脂粒子的面積佔有率為 0.1 面積%以上，其中上述樹脂粒子是在聚乙烯樹脂粒子的表面結合有氟樹脂微粒子的聚乙烯-氟樹脂粒子，且在上述化學轉化處理皮膜的表面的一部分中，自上述化學轉化處理皮膜的表面突起，其中上述 4A 族金屬選自由 Ti、Zr、Hf 及這些的組合所組成的群。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板，其中上述化學轉化處理皮膜更含有聚乙烯樹脂，

上述聚乙烯樹脂被覆上述化學轉化處理皮膜的表面的

其餘部分的全部或一部分。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板，其中上述化學轉化處理皮膜更含有磷酸鹽，

相對於上述含氟樹脂，上述磷酸鹽的量以 P 換算計為 0.05 質量%~3 質量%的範圍內。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板，其中上述化學轉化處理皮膜更含有矽烷偶合劑，

相對於上述含氟樹脂，上述矽烷偶合劑的量為 0.5 質量%~5 質量%的範圍內。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板，更包含：基底化學轉化處理皮膜，其形成於上述含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板、與上述化學轉化處理皮膜之間，且

含有選自由 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、及 W 所組成群組的閥金屬的氧化物或氫氧化物、及選自由 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、及 W 所組成群組的閥金屬的氟化物。

6. 一種化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板的製造方法，其包括：

準備具有含有 0.05 質量%~60 質量%的 Al 的 Zn 系合金鍍敷層的含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板的步驟；以及

在上述含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板的表面塗佈化學轉化處理液並乾燥，而形成膜厚為 0.5 μm ~10 μm 的化學轉化處理皮膜的步驟；

上述化學轉化處理液包含：

含氟樹脂，其含有選自由羧基、磺酸基及這些的鹽所組成群中的親水性官能基 0.05 質量%~5 質量%及 F 原子 7 質量%~20 質量%、且數量平均分子量為 1000~200 萬的範圍內；4A 族金屬的含氧酸鹽、氟化物、氫氧化物、有機酸鹽、碳酸鹽或過氧化鹽的任一種；以及

平均粒徑為 0.1 μm ~10 μm 的樹脂粒子，

其中上述含氟樹脂所具有的羧基與磺酸基的比率，以羧基/磺酸基的莫耳比計為 5~60 的範圍內；

相對於上述含氟樹脂，上述 4A 族金屬的含氧酸鹽、氟化物、氫氧化物、有機酸鹽、碳酸鹽或過氧化鹽的量，以金屬換算計為 0.1 質量%~5 質量%的範圍內；

相對於上述化學轉化處理液中的固體成分，上述樹脂粒子的量為 0.5 質量%~20 質量%的範圍內，其中上述含氟樹脂所具有的羧基與磺酸基的比率，以羧基/磺酸基的莫耳比計為 5~60 的範圍內，其中上述 4A 族金屬選自由 Ti、Zr、Hf 及這些的組合所組成的群，

形成上述化學轉化處理皮膜步驟中的上述化學轉化處理液的乾燥溫度為聚乙烯-氟樹脂粒子的至少一部分不熔融的溫度。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板的製造方法，其中上述化學轉化處理液更含有聚乙烯樹脂粒子。

8. 如申請專利範圍第 6 項所述之化學轉化處理鍍 Zn

系鋼板的製造方法，其中上述化學轉化處理液更含有磷酸鹽，

相對於上述含氟樹脂，上述磷酸鹽的量以 P 換算計為 0.05 質量%~3 質量%的範圍內。

9. 如申請專利範圍第 6 項所述之化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板的製造方法，其中上述化學轉化處理液更含有矽烷偶合劑，

相對於上述含氟樹脂，上述矽烷偶合劑的量為 0.5 質量%~5 質量%的範圍內。

10. 如申請專利範圍第 6 項所述之化學轉化處理鍍 Zn 系鋼板的製造方法，其中在形成上述化學轉化處理皮膜的步驟前，更包括：

在上述含 Al 的 Zn 系合金鍍鋼板的表面塗佈基底化學轉化處理液並乾燥，而形成基底化學轉化處理皮膜的步驟，

上述基底化學轉化處理液含有選自由 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、及 W 所組成群組的閔金屬的鹽及氟化物離子。