(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101426871 B
(45)授权公告日 2012.07.04

(21)申请号 200780013874.9

(22)申请日 2007.04.13

(30)优先权数据
114099/2006 2006.04.18 JP

(85)PCT申请进入国家阶段日
2008.10.17

(86)PCT申请的申请数据
PCT/JP2007/058137 2007.04.13

(87)PCT申请的公布数据
WO2007/119812 JA 2007.10.25

(73)专利权人 株式会社放电精密加工研究所
地址 日本神奈川

(72)发明人 远藤康彦 野上英明 渡边俊次郎 足立正一郎 康谕基泰

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 王健

(51)Int.Cl.
C09D 185/00(2006.01)
B05D 5/00(2006.01)
B05D 7/14(2006.01)
B05D 7/24(2006.01)
B32B 15/08(2006.01)
C09D 1/00(2006.01)
C09D 5/08(2006.01)
C09D 129/14(2006.01)
C09D 183/02(2006.01)
C09D 183/04(2006.01)
C09D 183/07(2006.01)
C09D 201/00(2006.01)
C23C 22/02(2006.01)

(56)对比文件
JP 7157715 A,1995.06.20,
CN 1594472 A,2005.03.16,
US 2004137238 A1,2004.07.15,
JP 3239774 A,1991.10.25,

审查员 邓军谋

权利要求书 1 页 说明书 19 页

(54)发明名称

具有锌表面的金属构件用非铬防锈表面处理剂和具有被其防锈膜被覆的锌表面的金属构件

(57)摘要

本发明公开了在金属构件的锌表面形成难以发生龟裂或剥离问题、赋予良好的防锈性能的二氧化硅质膜的非铬防锈表面处理剂。非铬防锈表面处理剂，是重均分子量为1,000～10,000的烷氧基硅烷低聚物的醇溶液，烷氧基硅烷低聚物分子中的硅的2.5～15%被钛取代。为了得到部分地被钛取代的烷氧基硅烷低聚物，使四烷氧基钛的烷氧基的大约一半螯合化的钛化合物与四烷氧基硅烷单体或烷氧基硅烷低聚物在醇溶液中进行反应。

CN 101426871 B

1. 具有锌表面的金属构件用非铬防锈表面处理剂，是重均分子量为1,000～10,000的烷氧基硅烷低聚物的醇溶液，烷氧基硅烷低聚物分子中的硅原子的一部分被来自有机螯合钛化合物的钛取代，醇溶液相对于硅与钛的总量含有2.5～15原子%的钛，醇溶液中的硅与钛的总量在硅和钛分别换算成SiO_2和TiO_2时为5～20重量%，

其中所述的烷氧基硅烷低聚物的所述醇溶液或者是：在含有烷氧基硅烷原料和有机螯合钛化合物的醇溶液中加入酸催化剂和水，将烷氧基硅烷原料和有机螯合钛化合物水解及缩聚制造的烷氧基硅烷低聚物的醇溶液；

或者是：在含有烷氧基硅烷原料的醇溶液中加入酸催化剂和水后，将烷氧基硅烷原料水解及缩聚合成烷氧基硅烷低聚物，在所述合成的烷氧基硅烷低聚物的醇溶液中混合了有机螯合钛化合物的醇溶液。

2. 权利要求1所述的具有锌表面的金属构件用非铬防锈表面处理剂，其中所述有机螯合钛化合物是用螯合剂将烷氧基钛的烷氧基的40～60%进行封闭或取代的有机螯合钛化合物。

3. 权利要求1所述的具有锌表面的金属构件用非铬防锈表面处理剂，其中所述烷氧基硅烷原料的90～99摩尔%是四烷氧基硅烷单体或具有小于800的重均分子量的四烷氧基硅烷低聚物，其余部分是烷基烷氧基硅烷单体。

4. 权利要求3所述的具有锌表面的金属构件用非铬防锈表面处理剂，其中所述烷基烷氧基硅烷单体是甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷及γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷中选出的至少一种。

5. 权利要求2所述的具有锌表面的金属构件用非铬防锈表面处理剂，其中所述螯合剂是β-二酮或辛二醇。

6. 权利要求1所述的具有锌表面的金属构件用非铬防锈表面处理剂，其中烷氧基硅烷低聚物的所述醇溶液，含有可溶于醇的树脂0.1～2重量%。

7. 权利要求6所述的具有锌表面的金属构件用非铬防锈表面处理剂，其中所述可溶于醇的树脂是聚乙烯醇缩丁醛。

8. 权利要求6所述的具有锌表面的金属构件用非铬防锈表面处理剂，其中烷氧基硅烷低聚物的所述醇溶液含有硼酸0.004～0.10重量%。

9. 权利要求1所述的具有锌表面的金属构件用非铬防锈表面处理剂，其中烷氧基硅烷低聚物的所述醇溶液中的醇成分的20～40重量%，是沸点97℃以上的醇或二醇醚。

10. 权利要求9所述的具有锌表面的金属构件用非铬防锈表面处理剂，其中沸点97℃以上的前述醇或二醇醚，是正丙醇、正丁醇、丙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚及乙二醇叔丁醚中选出的至少一种。

11. 具有锌表面的金属构件，其特征在于，被使用权利要求1所述的非铬防锈表面处理剂形成的平均厚度0.5～3μm的二氧化硅质膜被覆。

12. 权利要求11所述的具有锌表面的金属构件，其中所述二氧化硅质膜是采用浸渍-旋转法涂布的膜。

13. 权利要求11所述的具有锌表面的金属构件，其中所述二氧化硅质膜是能够在120℃以下的温度烘烤的膜。

具有锌表面的金属构件用非铬防锈表面处理剂和具有被其防锈膜被覆的锌表面的金属构件

技术领域

[0001] 本发明涉及防止镀锌的螺栓或螺母等有锌表面的金属构件发生白锈或红锈使用的非铬防锈表面处理剂，和具有被其防锈膜被覆的锌表面的金属构件。

背景技术

[0002] 在欧洲 RoHS 规章制度生效，规定了为了对锌表面赋予防锈性能所进行的铬酸盐处理（使用六价铬成分的表面处理）等含有六价铬成分的表面处理剂的使用、随之，产业界普及对镀锌的金属构件进行的三价铬表面处理代替铬酸盐处理。然而，三价铬表面处理有几个问题。例如处理液的管理难、处理液的更新寿命短、实施三价铬处理后的镀锌金属构件表面的摩擦系数大等。一部分的镀锌螺栓或螺母等的紧固构件需要再涂布调整摩擦系数的表面处理剂。另外，与以往的实施铬酸盐处理的制品的防锈性能相比，实施三价铬表面处理的镀锌制品的防锈性能差，因此降低了镀锌构件要求的防锈性能的制品性能。

[0003] 此外，按照平衡反应，三价铬的一部分不可避免地变成六价铬，在膜中测出了相当量的六价铬成分。因此认为三价铬表面处理是暂定的表面处理，最近应该向完全的非铬表面处理发展。

[0004] 有关完全的非铬表面处理已提出了许多的处理方法。然而，采用非铬表面处理实施象铬酸盐处理一样薄的膜的镀锌金属构件，防锈性能达不到实用水平。实施表面涂装的场合，若在已实施非铬表面处理的镀锌金属构件的表面上反复涂超过 10μm 厚度的涂膜，则能够达到所要求的防锈性能。然而，只薄的膜便显示不亚于铬酸盐处理的防锈性能的镀锌表面用的非铬防锈表面处理，目前除了本发明人以前提出的非铬防锈表面处理以外还没有发现。

[0005] 本发明人在专利文献 1 中，提出了涂布在已镀锌的金属构件的表面上形成能够长时间抑制红锈发生的二氧化硅质的薄膜的非铬表面处理剂。在该非铬表面处理剂中配混了被分散处理的初级粒子的平均粒径为 70nm 以下的有效量的氧化钛超细粉末。

[0006] 另外，本发明人在专利文献 2 中，提出了具有特定的重均分子量的烷氧基硅烷低聚物的醇溶液为主要成分的锌表面用非铬防锈表面处理剂。将该非铬防锈表面处理剂涂布在镀锌制品等的锌表面上形成薄的二氧化硅质膜时，能够长时间防止白锈的发生。

[0007] 这种烷氧基硅烷低聚物的醇溶液为主要成分的非铬防锈表面处理剂，在镀锌后实施将金属构件浸在稀硝酸水溶液中的活化处理（作为铬酸盐处理的预处理完成的酸蚀）后进行非铬表面处理时，往往防锈性能不好。为此，采用镀锌后不实施硝酸活化处理（酸蚀），而对水洗及干燥后的状态的镀锌构件进行非铬防锈表面处理的方法。

[0008] 另外，将烷氧基硅烷低聚物的醇溶液为主要成分的非铬防锈表面处理剂，涂布在从几个镀锌行业人员得到的增白（不进行铬酸盐处理）镀锌螺栓上的结果，与得到前的镀锌行业人员的镀锌螺栓不同，对白锈发生的防锈性能有变化很大的问题。

[0009] 作为能够避免该问题的方法，本发明人在专利文献 3 中提出了实施非铬化学处理

后涂布烷氧基硅烷低聚物的醇溶液为主要成分的非铬防锈表面处理剂的防锈处理。然而，这种表面处理需要至少增加一种处理工艺，不能满足用户希望采用简单的工艺进行表面处理的要求。

[0010] 然后，将该非铬表面处理剂涂布在螺栓等镀锌后的金属构件上，在带有膜的状态下大约保管一年的结果，膜发生龟裂，在略厚地（3μm以上）涂布膜的地方，继龟裂的发生有膜剥离的现象，产生镀锌表面粘附白粉、看起来好象出现的白锈的问题。

[0011] 专利文献4虽然对防锈性能没有记载，但公开了在烷氧基硅烷中加入酸催化剂和水进行水解，一边使醇和水蒸发一边进行缩聚的涂覆用组合物。该涂覆用组合物的原料使用的烷氧基硅烷，在实施例中均是烷基烷氧基硅烷。还记载了在该组合物中配混锆、钛或铝的螯合化合物。然而，实施例中虽然有配混锆螯合化合物的例子（参照该文献的实施例7），但没有配混有机螯合钛化合物的例子，也没有对具有锌表面的金属构件进行涂布的例子。

[0012] 另外专利文献5公开了在醇溶液中使用醋酸为催化剂将烷氧基硅烷和烷氧基钛水解后进行缩聚的二氧化硅系的保护涂层液。在其实施例中，作为进行保护涂覆的对象物除了钛等的金属构件以外也举出了CFRP（碳纤维增强塑料）。另外，作为保护涂覆液的原料使用的烷氧基硅烷，使用具有环氧官能团的烷氧基硅烷及具有氨基的烷氧基硅烷（显示碱性）。在烷氧基硅烷的溶胶溶液中，氨基作为促进低聚物分子间交联反应的碱性催化剂发挥作用，因此有溶胶溶液容易凝胶化的缺点。该文献的实施例4（使用醇与水的混合溶剂的涂覆液）中，将该保护涂覆液涂布在熔融镀锌钢板上进行包覆后，虽然评价了保护膜与基材的粘合性，但对防锈性能没有调查。

[0013] 专利文献1：特开2005-97719号公报

[0014] 专利文献2：特开2005-264170号公报

[0015] 专利文献3：特开2006-225761号公报

[0016] 专利文献4：特开平7-157715号公报

[0017] 专利文献5：特开2003-160759号公报

发明内容

[0018] 发明要解决的课题

[0019] 以前提出的烷氧基硅烷低聚物的醇溶液为主要成分的非铬防锈表面处理剂存在几个问题。尤其是对在各种的不同条件下镀锌的金属构件，使用以前提出的非铬防锈表面处理剂实施表面处理时，有时不能得到令人满意的防锈性能。另外，伴随着空气中的湿气进入溶液中，有为了增强防锈性能而配混的分散处理的少量的氧化钛超细粉末发生凝聚的倾向。将含有凝聚的氧化钛超细粉末的表面处理剂涂布在金属构件的锌表面上形成膜时，表面变得稍白，好象发生白锈。另外，作为采用溶胶·凝胶法的涂膜中特有的现象，在将涂布的膜干燥后烘烤时随着溶剂的蒸发在涂布膜中产生拉伸应力，该应力导致膜发生龟裂。在龟裂发生的地方，膜有稍厚的部分时，随着时间的经过有发生剥离的倾向。膜发生剥离时成为白粉，金属构件的表面好象产生白锈，该地方的防锈性能降低。

[0020] 本发明目的在于解决以前提出的烷氧基硅烷低聚物的醇溶液为主要成分的非铬防锈表面处理剂存在的问题，提供使防锈性能提高的非铬防锈表面处理剂。

[0021] 即本发明的目的通过进一步提高非铬防锈表面处理剂的防锈性能，提供即使对以

往难以赋予实用防锈性能、与表面处理剂的相性差的镀锌构件，在赋予实用水平的防锈性能的同时，使形成的防锈膜难以发生龟裂或剥离的非铬防锈表面处理剂。

[0022] 解决课题的方法

[0023] 本发明具有锌表面的金属构件用非铬防锈表面处理剂是重均分子量 Mw 为 1,000 ～ 10,000 的烷氧基硅烷低聚物的醇溶液，烷氧基硅烷低聚物分子中的硅原子的一部分被来自有机螯合钛化合物的钛取代，醇溶液相对于硅与钛的总量含有 2.5 ～ 15 原子％的钛，醇溶液中的硅与钛的总量在硅与钛分别换算成 SiO_2 和 TiO_2 时为 5 ～ 20 重量％。

[0024] 烷氧基硅烷低聚物的醇溶液，优选是在含有烷氧基硅烷原料和有机螯合钛化合物的醇溶液中加入酸催化剂和水、将烷氧基硅烷原料和有机螯合钛化合物水解及缩聚合成的烷氧基硅烷低聚物的醇溶液。

[0025] 或，烷氧基硅烷低聚物的醇溶液，可以是在含有烷氧基硅烷原料的醇溶液中加入酸催化剂和水、将烷氧基硅烷原料水解及缩聚合成烷氧基硅烷低聚物后、将有机螯合钛化合物混合在所述烷氧基硅烷低聚物的醇溶液中的烷氧基硅烷低聚物的醇溶液。

[0026] 本发明中，有机螯合钛化合物优选是由螯合剂将烷氧基钛的烷氧基的 40 ～ 60％进行封闭或取代的有机螯合钛化合物。

[0027] 本发明中，烷氧基硅烷低聚物的合成使用的烷氧基硅烷原料的 90 ～ 99 摩尔％优选是四烷氧基硅烷单体或四烷氧基硅烷的低分子量低聚物（重均分子量 Mw 小于 800。低分子量低聚物的场合，由聚合的单体的总摩尔量求出摩尔％），其余部分是烷基烷氧基硅烷单体。

[0028] 本发明中，烷基烷氧基硅烷单体优选是甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷及 γ－甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷中选出的至少一种。

[0029] 本发明中，螯合剂优选是 β－二酮或辛二醇。作为 β－二酮，优选使用乙酰丙酮。

[0030] 本发明的烷氧基硅烷低聚物的醇溶液优选含有可溶于醇的树脂 0.1 ～ 2 重量％。可溶于该醇的树脂优选是聚乙烯醇缩丁醛。

[0031] 本发明的烷氧基硅烷低聚物的醇溶液优选含有硼酸 0.004 ～ 0.10 重量％。

[0032] 本发明中，烷氧基硅烷低聚物的醇溶液中醇成分的 20 ～ 40 重量％优选是沸点 97℃以上的醇或二醇醚。

[0033] 此外，沸点 97℃以上的醇或二醇醚，优选是从正丙醇（沸点 97℃）、正丁醇（沸点 117℃）、丙二醇单甲醚（以下简称“PGME”。沸点 121℃）、乙二醇单乙醚（有时称乙基纤维素。沸点 136℃）及乙二醇叔丁醚（以下简称“ETB”。沸点 152.5℃）中选出的至少一种。

[0034] 本发明的金属构件具有被由上述非铬防锈表面处理剂形成的平均厚度 0.5 ～ 3μm 的二氧化硅质膜被覆的锌表面。

[0035] 所述非铬防锈表面处理剂优选是采用浸渍和旋转法涂布在金属构件的锌表面上形成二氧化硅质膜的防锈表面处理剂。并且，优选二氧化硅质膜是在涂布后 120℃以下的温度下能够烘干的膜。

[0036] 本发明中以二氧化硅为主要成分的膜即二氧化硅质膜意指含有 SiO_2 成分 65 重量％以上的膜。

[0037] 发明效果

[0038] 本发明的非铬防锈表面处理剂，通过用钛取代作为醇溶液的烷氧基硅烷低聚物中的硅的一部分，能够使被覆有二氧化硅质膜的锌表面的防锈性能提高，在盐水喷雾试验时将达到白锈发生的时间延长到210小时以上，将达到红锈发生的时间延长到1150小时以上的同时，使二氧化硅质膜与锌表面的粘合性提高。

[0039] 只要将本发明的非铬防锈表面处理剂的醇溶液涂布在金属构件的锌表面上形成0.5～3μm的薄的二氧化硅质膜，则能够对金属构件的锌表面赋予优于以往的铬酸盐处理和本发明人以前提出的烷氧基硅烷低聚物的醇溶液为主要成分的非铬防锈表面处理剂的耐白锈性。此外，能够抑制由于时间的经过在二氧化硅质膜上产生龟裂的现象，能够防止发生龟裂的二氧化硅质膜产生剥离的现象。

[0040] 由本发明的非铬防锈表面处理剂在金属构件的锌表面上形成的二氧化硅质膜，即使是膜被刀等刮伤，但在刮伤的部分膜成分利用空气中的湿气扩散、以薄的膜覆盖伤处、显示出防止白锈发生的自修复性。

具体实施方式

[0041] 本发明的非铬防锈表面处理剂作为主要的有效成分的烷氧基硅烷低聚物是低聚物分子中的一部分的硅被钛取代的烷氧基硅烷低聚物，具有硅或钛与氧交替地结合的分子结构，形成具有显示良好的成膜性的长度的线状分子。

[0042] 该烷氧基硅烷低聚物分子的重均分子量Mw太小时，成膜性和能够赋予金属构件的防锈性能差，太大时，醇溶液的稳定性（意指保存性，时间长时，凝胶化不能使用）遭到破坏，因此烷氧基硅烷低聚物分子必须具有1,000～10,000的重均分子量Mw。

[0043] 在烷氧基硅烷原料的醇溶液中添加酸催化剂和水进行水解、缩聚得到的烷氧基硅烷低聚物变成线性分子，估计该线性分子是单一线性或梯型线状的任何一种。另外，醇溶液中使用碱性催化剂缩聚得到的烷氧基硅烷低聚物，有进行低聚物的三维缩聚的倾向，容易凝胶化，烷氧基硅烷低聚物溶液的保存性差。

[0044] 更优选由钛取代分子中硅的一部分的烷氧基硅烷低聚物的重均分子量Mw为1,500～5,000。本发明中，烷氧基硅烷低聚物的重均分子量Mw，可以使用四氢呋喃为溶剂，采用聚苯乙烯标准由凝胶渗透色谱仪进行测定。

[0045] 使用由钛取代烷氧基硅烷低聚物分子中硅的一部分的醇溶液构成的非铬防锈表面处理剂，在金属构件的锌表面形成二氧化硅质膜时，显示良好的防锈性能，即使二氧化硅质膜薄于1μm，也能够对具有锌表面的金属构件赋予有实用性的防锈性能。为了防止膜发生龟裂或剥离，将二氧化硅膜减薄是有效的。

[0046] 此外，将由钛取代分子中硅的一部分的烷氧基硅烷低聚物的醇溶液涂布在金属构件的锌表面上形成的二氧化硅质膜，与锌表面的粘合性优异，即使有时二氧化硅膜发生龟裂，但二氧化硅质膜不剥离。

[0047] 用由钛取代烷氧基硅烷低聚物分子中硅的一部分的非铬防锈表面处理剂形成的二氧化硅质膜，硅被钛的取代比例少时，对具有锌表面的金属构件赋予的防锈性能的程度小，取代比例太多时，虽然得到的性能好但成本高，因此优选使其取代比例为2.5～15原子%。更优选的烷氧基硅烷低聚物分子中的硅被钛的取代比例为3～10原子%。

[0048] 由钛取代硅的一部分的烷氧基硅烷低聚物，可以在含有烷氧基硅烷原料和烷氧基

钛的醇溶液中加入少量的盐酸等的酸催化剂和水进行水解、缩聚合成。然而，活性高的烷氧基钛迅速地水解时生成沉淀，因此在醇溶剂中使烷氧基钛与烷氧基硅烷原料混合、缩聚之前，优选用螯合剂将烷氧基钛的烷氧基的 40 ～ 60％封闭或取代，降低烷氧基钛的反应活性。

[0049] 作为烷氧基钛，优选使用四烷氧基钛。作为四烷氧钛，可以使用四异丙氧基钛和四正丁氧基钛。作为将烷氧基封闭或取代的螯合剂，可以使用乙酰丙酮等的 β－二酮和辛二醇。乙酰丙酮与锌表面反应消耗锌层，因此，本发明的非铬防锈表面处理剂中优选使用烷氧基钛的螯合剂与锌表面的反应性低的辛二醇。

[0050] 本发明的非铬防锈表面处理剂，使用烷氧基硅烷单体或其低分子量低聚物（重均分子量 Mw 小于 800。低聚物的场合，使用聚合的单体的总摩尔量求摩尔％）作为烷氧基硅烷原料，在其醇溶液中添加盐酸等的酸催化剂进行水解、缩聚，成为具有所要求的重均分子量的线状分子的烷氧基硅烷低聚物。作为酸催化剂，可以使用盐酸、硫酸、硝酸等的无机酸，此外可使用醋酸等的有机酸。

[0051] 此外，也可以先制造使用酸催化剂缩聚的烷氧基硅烷低聚物的醇溶液使之具有所要求的重均分子量，然后在该溶液中混合有机螯合钛化合物的醇溶液，使有机螯合钛化合物与烷氧基硅烷低聚物反应，制造非铬防锈表面处理剂。

[0052] 结果将有机螯合钛化合物的醇溶液与具有所需的重均分子量 Mw 的烷氧基硅烷低聚物的醇溶液进行混合时，能够得到有机螯合钛化合物的分子与烷氧基硅烷低聚物加成聚合的烷氧基硅烷低聚物。

[0053] 将由辛二醇螯合化的烷氧基钛的醇溶液混合在烷氧基硅烷单体或烷氧基硅烷低聚物的醇溶液中得到的溶液，与由乙酰丙酮螯合化的烷氧基钛的醇溶液混合在烷氧基硅烷低聚物的醇溶液中的溶液相比，黄色的着色少。

[0054] 本发明的非铬防锈表面处理剂，为了在金属构件的锌表面形成能够得到实用水平的防锈性能的厚度的二氧化硅膜，含有钛成分的烷氧基硅烷低聚物的醇溶液中的硅与钛的总量，在将硅和钛分别换算成 SiO_2 和 TiO_2 时为 5 ～ 20 重量％。更优选硅与钛的总量为 7 ～ 15 重量％。

[0055] 烷氧基硅烷低聚物的重均分子量 Mw 大时，能够形成防锈性能优异的二氧化硅质膜，膜难以发生龟裂，因此在不破坏防锈表面处理剂溶液的保存性的范围内优选增大分子量。具体地，进行缩聚使烷氧基硅烷低聚物的重均分子量 Mw 为 1,000 ～ 10,000，优选为 1,500 ～ 5,000。

[0056] 只要将混合有起始原料的醇溶液调节到 pH 为 4 左右，则能够合成这样的烷氧基硅烷低聚物。优选将醇溶液的温度保持在 35℃～ 45℃进行烷氧基硅烷低聚物的合成，使之在短时间缩聚反应的进行成为饱和状态。如果缩聚反应达到饱和，则在室温下保存烷氧基硅烷低聚物的醇溶液期间的缩聚反应进行的慢，因此烷氧基硅烷低聚物的醇溶液的保存性好。

[0057] 使具有烷基等的有机基的烷基烷氧基硅烷即硅烷偶联剂与四烷氧基硅烷单体或低分子量烷氧基硅烷低聚物进行共聚，能够在烷氧基硅烷低聚物中导入有机成分。另外，将可溶于醇的有机树脂溶解于烷氧基硅烷低聚物的醇溶液中，也可以在二氧化硅膜中导入有机成分。

[0058] 作为烷氧基硅烷原料，优选使用价格便宜的四乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、或这些单体缩聚的低分子量烷氧基硅烷低聚物。作为低分子量烷氧基硅烷低聚物，可以使用市售的エチルシリケート40（Mw≒745的五聚体）或メチルシリケート51（Mw≒470的四聚体）。

[0059] 另外，为了抑制烷氧基钛的反应活性而使用的螯合剂残留在合成后的烷氧基硅烷低聚物的醇溶液中，在100℃左右的温度下对锌表面烘干防锈表面处理剂的涂膜后，也将残留在二氧化硅质膜中，估计也起到使形成的二氧化硅质膜柔软的一部分作用。

[0060] 相对于烷氧基钛1摩尔配混大于2摩尔量的螯合剂的场合，有空间位阻现象，因此有机螯合钛化合物的形成往往不使用大于2摩尔的螯合剂。作为用于烷氧基钛的螯合剂，优选使用乙酰丙酮等的β-二酮或辛二醇。

[0061] 过量地配混乙酰丙酮时，由于乙酰丙酮的沸点高达140℃，因此作为高沸点的溶剂含在醇溶液中。辛二醇是超过240℃的高沸点溶剂，因此与乙酰丙酮同样地在醇溶液中作为高沸点溶剂发挥作用。

[0062] 在烷氧基硅烷低聚物中导入有机基直接与硅结合的烷基烷氧基硅烷单体时，变成有机基与一部分硅结合的状态的烷氧基硅烷低聚物。由于与硅结合的有机基的存在，因此能够使金属构件表面所形成的二氧化硅质膜柔软，可得到抑制膜发生龟裂的效果。作为烷基烷氧基硅烷单体，优选从使防锈性能劣化的倾向小的甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷及γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷中选出的至少一种。乙烯基三甲氧基硅烷是特别优选的烷基烷氧基硅烷单体。

[0063] 然而，过多地导入有机基时，有在锌表面被覆二氧化硅质膜时得到的防锈性能降低的倾向，因此优选以烷氧基硅烷原料总的1～10摩尔%的比例，再优选以2～8摩尔的比例配混烷基烷氧基硅烷单体合成烷氧基硅烷低聚物。

[0064] 另外，将可溶于醇的树脂溶解于非铬防锈表面处理剂的醇溶液中，在金属构件的锌表面涂布防锈表面处理剂，可在形成的二氧化硅质膜中导入树脂成分。若在二氧化硅质膜中导入树脂成分，则膜变软能够抑制膜发生龟裂。可溶于醇的有机树脂为水溶性时，形成的二氧化硅质膜的耐水性遭到破坏，因此优选溶于醇但不溶于水的树脂。

[0065] 作为适用于该目的的树脂，优选聚乙烯醇缩丁醛树脂。溶于非铬防锈表面处理剂的醇溶液中的聚乙烯醇缩丁醛树脂的量优选为0.1～2重量%，再优选为0.2～1重量%。

[0066] 除了聚乙烯醇缩丁醛树脂等的有机树脂以外，预先将少量的硼酸溶解于非铬防锈表面处理剂的醇溶液中时，有抑制龟裂发生的效果。优选0.004～0.10重量%的硼酸溶解于醇溶液中。

[0067] 浸渍-旋转法，是将具有锌表面的金属构件浸渍在非铬防锈表面处理剂的醇溶液中，从醇溶液中取出湿润的金属构件，放入安装在离心分离机上的金属制的笼中，使笼旋转，借助离心力振飞粘在金属构件表面上的多余的表面处理剂的醇溶液的涂布。从笼中取出的薄的液膜（涂膜）被覆的金属构件干燥后在100℃左右的温度下烘烤成为二氧化硅质膜。

[0068] 采用浸渍-旋转法在金属构件的锌表面形成的防锈表面处理剂的涂膜厚度，除了施加给金属构件的离心力的大小以外，还受醇溶液中的烷氧基硅烷低聚物的浓度和醇溶液的粘度影响。二氧化硅质膜厚时形成的二氧化硅质膜有龟裂发生的倾向，防锈表面处理剂

的溶液的消耗增大，表面处理的成本高，因此优选在满足所要的防锈性能的范围薄地形成二氧化硅质膜。

[0069] 在金属构件表面形成的二氧化硅质膜的膜厚根据使用目的改变，但比 0.5μm 薄时难以赋予具有实用性的防锈性能。优选在锌表面形成的二氧化硅质膜平均厚度为 0.5 ～ 3μm，使之能够发挥具有实用性的防锈性能。平均厚度薄的二氧化硅质膜难以发生龟裂或剥离，但防锈性能差。相反二氧化硅质膜厚时龟裂容易发生，因此更优选平均厚度 0.7 ～ 2μm。

[0070] 改变非铬防锈表面处理剂的醇溶液浓度，改变采用浸渍－旋转法进行涂布时的旋转数调节离心力，或改变对非铬防锈表面处理剂的溶液粘度有增粘效果的树脂成分的添加量，能够调节金属构件表面形成的防锈表面处理剂涂膜的膜厚。

[0071] 浸渍－旋转法适用于对螺栓或螺母等尺寸小的金属构件涂布防锈表面处理剂的溶液。另外，非铬防锈表面处理剂的醇溶液的涂布，根据进行涂布的制品的尺寸或形状，除了浸渍－旋转法以外，还可以采用浸渍－脱除法、喷涂法、刷涂等。

[0072] 优选根据涂布在金属构件上的方法改变非铬防锈表面处理剂的醇溶液的浓度，采用浸渍－脱除法或喷涂法进行涂布的场合，优选使用浓度稀的溶液进行涂布。

[0073] 作为非铬防锈表面处理剂的溶剂的醇，只是低沸点的醇时，室温高时蒸发快，醇蒸发时溶液的浓度增大，因此根据需要补充醇以使保持适于涂布的浓度。

[0074] 另外，在雨天等湿度高的室内在金属构件的表面涂布非铬防锈表面处理剂时，表面发生结露，有时涂布的非铬防锈表面处理剂涂膜变质，二氧化硅质膜的防锈性能降低。

[0075] 为了减少醇的蒸发避免结露，优选在夏季使醇溶液中的醇成分的 20 ～ 40 重量％为沸点 97℃以上的醇或二醇醚。

[0076] 作为配混在非铬防锈表面处理剂溶液中的沸点 97℃以上的醇或二醇醚，可以使用正丙醇、正丁醇、PGME、乙二醇单乙醚、ETB。ETB 是涂布防锈表面处理剂溶液的作业气氛湿度高时，对形成的涂膜的表面发生结露损害形成的二氧化硅质膜的防锈性能有抑制效果的特别优选的溶剂。

[0077] 在小尺寸的金属构件的锌表面形成非铬防锈表面处理剂涂膜，因为可一次容易地在多个的金属构件的表面形成涂膜，因此优选采用上述的浸渍－旋转法。

[0078] 将涂布的防锈表面处理剂溶液的涂膜干燥后，优选保持在 120℃以下的温度下烘烤成为二氧化硅质膜。由于用户喜欢烘烤温度低，因此也可以在室温下干燥使之固化，但 80℃以下时能赋予的防锈性能稍差。优选在 90 ～ 110℃烘烤形成二氧化硅质膜，以便能够短时间、高效率地在金属构件的表面形成保持良好的防锈性能的二氧化硅质膜。在 90 ～ 110℃烘烤防锈膜的加热时间优选为 10 ～ 25 分钟。

[0079] 本发明中的锌表面，可以是以锌为主要成分的合金，本发明的非铬防锈表面处理剂优选能够适用于各种实施了镀锌的金属构件或锌模铸件。

[0080] 实施例

[0081] 以下举出实施例具体地说明本发明，但本发明不限于这些实施例。

[0082] 烷氧基硅烷低聚物的合成

[0083] 在作为烷氧基钛的四异丙氧基钛（松本精细化学品株式会社制的 TA-10）25.5 重量份中，混合异丙醇 60 重量份及乙酰丙酮 18 重量份，得到由螯合剂将四异丙氧基钛具有的

水解性的异丙氧基的约一半进行封闭的溶液（呈黄色）。

[0084] 接着，在将作为烷氧基硅烷原料的エチルシリケート 40（多摩化学工业株式会社制品，是四乙氧基硅烷缩聚的约五聚体的低聚物，按 SiO_2 换算量含有硅约 40 重量%）250 重量份、乙烯基三甲氧基硅烷（东丽．道康宁株式会社制的 SH6300）25 重量份及异丙醇约 65 重量份混合的混合液中，混合由螯合剂的乙酰丙酮将上述得到的四异丙氧基钛的异丙氧基的约一半封闭的溶液。在该溶液中添加 1 当量的盐酸 5.5 重量份与水 27.9 重量份混合的酸性水，一边搅拌一边在 35℃保持 24 小时进行缩聚，得到表 1 的 A 栏表示的烷氧基硅烷低聚物溶液 A。用于烷氧基硅烷低聚物溶液 A 的烷氧基硅烷原料中的 9.2 摩尔%（该场合，エチルシリケート 40 作为单体计算。以下相同）是烷基烷氧基硅烷单体。

[0085] 在此得到的烷氧基硅烷低聚物溶液 A，硅的 4.7 原子%被钛取代，硅与钛换算成 SiO_2 和 TiO_2 的合计含量为 24.6 重量%。使用凝胶渗透色谱仪（东曹株式会社的 HLC-8120GPC）测定（使用四氢呋喃为溶剂、使用聚苯乙烯为标准）该烷氧基硅烷低聚物的重均分子量的值为 2010。

[0086] 同样地，减少乙烯基三甲氧基硅烷的配混量，一边搅拌表 1 的 B 栏所示的调合的组合物，一边在 35℃保温 24 小时进行缩聚，得到烷氧基硅烷低聚物溶液 B（硅被钛取代的取代率为 5 原子%，硅与钛换算成 SiO_2 和 TiO_2 的合计含量为 21.8 重量%）。烷氧基硅烷低聚物溶液 B 使用的烷氧基硅烷原料中 2 摩尔是烷基烷氧基硅烷单体，螯合剂的乙酰丙酮是将使用的四异丙氧基钛具有的异丙氧基的约一半进行封闭的量。该烷氧基硅烷低聚物的重均分子量为 2270。

[0087] 接着，配混过量的乙酰丙酮（配混了相当于使用的四异丙氧基钛具有的异丙氧基的 1.5 倍的乙酰丙酮），一边搅拌表 1 的 C 栏所示的调合的组合物一边在 35℃保温 24 小时进行缩聚，得到着色成黄色的烷氧基硅烷低聚物溶液 C（硅被钛取代的取代率为 6.6 原子%，硅与钛换算成 SiO_2 和 TiO_2 的合计含量为 21.4 重量%）。烷氧基硅烷低聚物溶液 C 配混的烷氧基硅烷原料中的 2 摩尔%是烷基烷氧基硅烷单体。该烷氧基硅烷低聚物的重均分子量为 1760。

[0088] 另外，对烷氧基硅烷原料总的 16.7 摩尔%使用 γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷（SH6030）作为烷基烷氧基硅烷单体、溶剂使用正丁醇代替异丙醇调合的表 1 的 D 栏所示的组合物，一边进行搅拌一边在 35℃保温 24 小时进行缩聚，得到烷氧基硅烷低聚物溶液 D（硅被钛取代的取代率为 14.3%，硅与钛换算成 SiO_2 和 TiO_2 的合计含量为 23.4 重量%）。再者，在此使用的乙酰丙酮是相当于四异丙氧基钛具有的异丙氧基的 25%的量。该烷氧基硅烷低聚物的重均分子量为 1720。

[0089] 另外，一边搅拌使用四正丁氧基钛代替四异丙氧基钛调合的表 1 的 E 栏所示的组合物，一边在 35℃保温 24 小时进行缩聚，得到烷氧基硅烷低聚物溶液 E（硅被钛取代的取代率为 12.2 原子%，硅与钛换算成 SiO_2 和 TiO_2 的合计含量为 18.7 重量%）。再者，在烷氧基硅烷低聚物溶液 E 中没有添加烷基烷氧基硅烷单体。另外，螯合剂的乙酰丙酮的使用量是相当于四正丁氧基钛具有的正丁氧基的 33%的量。该烷氧基硅烷低聚物的重均分子量为 1910。

[0090] 另外，对烷氧基硅烷原料总的 8.0 摩尔%使用甲基三乙氧基硅烷（东丽・道康宁株式会社制的 SZ6383）作为烷基烷氧基硅烷单体调合的表 1 的 F 栏中所示的组合物，一边

进行搅拌一边在35℃保温24小时进行缩聚，得到烷氧基硅烷低聚物溶液F（硅被钛取代的取代率为4.9原子%，硅与钛换算成SiO_2和TiO_2的合计含量为22.7重量%）。再者，在此使用的乙酰丙酮是相当于异丙氧基钛具有的异丙氧基的42%的量。该烷氧基硅烷低聚物的重均分子量为1990。

[0091] 接着，一边搅拌不配混烷基烷氧基硅烷单体、烷氧基钛而调合的表1的G栏中所示的组合物一边在35℃保温24小时进行缩聚，得到烷氧基硅烷低聚物溶液G（将硅换算成SiO_2的含量为20重量%）。该烷氧基硅烷低聚物的重均分子量为2310。

[0092] 另外，如表1的H栏中所示，对在エチルシリケート40的醇溶液中配混乙烯基三甲氧基硅烷为烷氧基硅烷原料总的2摩尔%、不配混烷氧基钛的调合的组合物一边进行搅拌一边在40℃保温20小时进行缩聚，得到烷氧基硅烷低聚物溶液H（不含有钛成分，将硅换算成SiO_2的含量为20.2重量%）。该烷氧基硅烷低聚物的重均分子量为2004。

[0093] 接着，如表1的I栏中所示，对增加乙烯基三甲氧基硅烷的配混量使之为烷氧基硅烷原料总的9.1摩尔%、不配混烷氧基钛调合的组合物一边进行搅拌一边在40℃保温20小时进行缩聚，得到烷氧基硅烷低聚物溶液I（不含有钛成分，将硅换算成SiO_2的含量为19.3重量%）。该烷氧基硅烷低聚物的重均分子量为2020。

[0094] 另外，如表1的J栏中所示，将相对于エチルシリケート40的250重量份，加入乙烯基三甲氧基硅烷、1当量的盐酸水和水调合的组合物在35℃保温24小时，合成了烷氧基硅烷低聚物。测定合成后该烷氧基硅烷低聚物的醇溶液在密闭状态保管约2年6个月的醇溶液中的烷氧基硅烷低聚物的重均分子量，结果为7820。刚合成后的烷氧基硅烷低聚物的重均分子量通常为2,000左右，说明在保管中又进行了缩聚。

[0095]

表 1

		烷氧基硅烷低聚物溶液(组成重量份)									
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
烷氧基硅烷原料											
	四乙氧基硅烷(エチルシリケート40)	250	250	250	200	225	240	250	250	250	250
	烷基烷氧基硅烷单体										
	乙烯基三甲氧基硅烷(SH6300)	25	5	5					5	25	5
	γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(SH6030)				66.6						
	甲基三乙氧基硅烷(SZ6383)						25				
烷氧基钛											
	四异丙氧基钛(TA-10)	25.5	25.5	34.0	76.2		25.5				
	四正丁氧基钛(TA-25)					70.8					
螯合剂	乙酰丙酮	18.0	18.0	72.0	26.8	27.3	15.0				
1当量的盐酸水		5.5	6.1	6.1	3.3	3.3	5.5	3.3	4.0	4.0	5.0
水		27.9	24.4	24.4	26.0	23.4	30.0	26.0	27.0	27.0	27.0
溶剂											
	正丁醇				150						
	异丙醇	125.0	171.1	130.8		220.0	151.5	220.0	218.4	265.0	220.0
合计		476.9	500.1	522.3	548.9	569.8	492.5	499.3	504.4	571.0	506.0
硅被钛取代的取代率(%)		4.7	5.0	6.6	14.3	12.2	4.9	0.0	0.0	0.0	0.0
烷基烷氧基硅烷(摩尔%)		9.2	2.0	2.0	16.7	0.0	8.0	0.0	2.0	9.1	2.0
SiO_2+TiO_2换算含量(重量%)		24.6	21.8	21.4	23.4	18.7	22.7	20.0	20.2	19.3	19.8
重均分子量(Mw)		2010	2270	1760	1720	1910	1990	2310	2004	2020	7820

[0096] ○エチルシリケート 40 多摩化学工业株式会社制的低分子量四乙氧基硅烷低聚物(五聚体,SiO_2 换算含量约 40 重量%)。

[0097] ○烷基烷氧基硅烷（摩尔%）：换算成单体的烷氧基硅烷化合物中的烷基烷氧基硅烷的摩尔%。

[0098] エチルシリケ—ト 40 为四乙氧基硅烷的五聚体，把 1 摩尔 (744.5) 作为 5 摩尔进行计算。

[0099] ○ SH6300：东丽・道康宁株式会社制的硅烷偶联剂（乙烯基三甲氧基硅烷）(Mw：148.2)

[0100] ○ SH6030：东丽・道康宁株式会社制的硅烷偶联剂（γ - 甲基丙烯酰氧基丙基甲氧基硅烷）(Mw：248)

[0101] ○ SZ6383：东丽・道康宁株式会社制的甲基三乙氧基硅烷 (Mw：178)

[0102] ○ TA-10：松本精细化学品株式会社制的四异丙氧基钛 (Mw：283.8)

[0103] ○ TA-25：松本精细化学品株式会社制的四正丁氧基钛 (Mw：339.9)

[0104] 实施例 1

[0105] 在 48 重量份的烷氧基硅烷低聚物溶液 A 中，混合聚乙烯醇缩丁醛的 10 重量%乙基溶纤剂溶液 7.5 重量份、硼酸的 0.6 重量%异丙醇溶液 1 重量份、及异丙醇 44.5 重量份，得到表 2-1 表示的实施例 1 的非铬防锈表面处理剂的醇溶液。该非铬表面处理剂溶液中的硅与钛换算成 SiO_2 和 TiO_2 的合计含量为 11.7 重量%。

[0106] 接着，将 5 根在锌酸盐浴中镀锌（镀层厚度 5 ～ 7μm) 后的 M8 螺栓（头下长度 45mm 的半螺纹），投入加到容器中的实施例 1 的非铬防锈表面处理剂溶液中搅拌，从容器中取出 5 根螺栓，放入装在离心分离机上的不锈钢制的笼中，以 700RPM（旋转半径约 150mm) 使笼旋转 4 秒钟，振掉粘在 M8 螺栓表面上的多余的防锈表面处理剂溶液。接着，将被防锈表面处理剂润湿的螺栓载置在不锈钢制的金属网上，放入烘烤炉中，在 60℃干燥 10 分钟后，升温到 100℃保持 15 分钟烘干。使用体视显微镜（倍率约 40 倍）观察由非铬防锈表面处理剂的膜被覆的实施例 1 的 1 根 M8 螺栓，检查有无龟裂。将其余的 4 根 M8 螺栓放入基于 JIS-Z-2371 的盐水喷雾试验机 (SST) 中，24 小时后取出 1 根，用水洗涤，干燥，使用体视显微镜（倍率约 40 倍）观察螺栓的表面，检查防锈膜有无发生龟裂。其余的 3 根螺栓仍放在原盐水喷雾试验机中，每 24 小时用肉眼观察螺栓的表面，记录白锈发生的时间和红锈发生的时间。

[0107] 表 2-1、表 2-2 及表 3 中所示的白锈和红锈发生的时间，是对 3 根中的 2 根观察白锈或红锈的时间。

[0108] 被覆有实施例 1 的非铬防锈表面处理剂的二氧化硅质膜的螺栓，膜上难以有龟裂，耐白锈和红锈发生的防锈性能良好。另外，将由体视显微镜观察的螺栓埋在树脂中，制作切断样品，使用显微镜观察螺栓的截面，测量二氧化硅膜的膜厚，结果平均膜厚略薄于 2μm。再者对实施例 2 ～ 19 及比较例 1 ～ 3，同样地测量膜厚的结果，除了比较例 1 的平均膜厚度为 2.3μm 以外，其余的螺栓上被覆的二氧化硅质膜的膜厚，平均膜厚均为 0.7 ～ 2μm。

[0109] 24 小时后从盐水喷雾试验机中取出由非铬防锈表面处理剂的二氧化硅质膜被覆的 M8 螺栓，水洗后干燥，使用体视显微镜观察膜有无发生龟裂，这是使二氧化硅质膜发生龟裂的一种促进试验，是代替将由非铬防锈表面处理剂的二氧化硅质膜被覆的 M8 螺栓长时间放置后检查防锈膜是否发生龟裂的试验。

[0110] 实施例 2

[0111] 按照表 2-1 表示的调合，在 52.8 重量份的烷氧基硅烷低聚物溶液 B 中混合聚乙烯醇缩丁醛的 10 重量％乙基溶纤剂溶液、硼酸的 0.6 重量％异丙醇溶液及异丙醇，得到实施例 2 的非铬防锈表面处理剂。

[0112] 实施例 3

[0113] 对 48.0 重量份的烷氧基硅烷低聚物溶液 B，混合聚乙烯醇缩丁醛的 10 重量％乙基溶纤剂溶液 3 重量份、硼酸的 0.6 重量％异丙醇溶液 5 重量份及异丙醇 38 重量份，得到实施例 3 的非铬防锈表面处理剂。

[0114] 接着，与实施例 1 同样，在 M8 螺栓（头下长度 45mm 的半螺纹）各 5 根上，采用浸渍－旋转法与实施例 1 同样地涂布实施例 2 和实施例 3 各个的非铬防锈表面处理剂，进行烘烤。对各 1 根使用体视显微镜观察有无龟裂，其余各 4 根放入盐水喷雾试验机中，24 小时后取出各 1 根，水洗、干燥后，同样地使用体视显微镜观察有无龟裂，将结果示于表 2-1。另外，对放入盐水喷雾试验机中的各 3 根的螺栓每 24 小时用肉眼观察有无白锈和红锈的发生，把对 3 根中 2 根确认白锈和红锈发生的时间分别示于表 2-1。

[0115] 实施例 2 和实施例 3 的耐龟裂性和防锈性能够良好，放入盐水喷雾试验机中 24 小时取出，对干燥的 M8 螺栓上被覆的二氧化硅质膜能看到的龟裂轻微，是实用上没有问题的程度的防锈表面处理剂。

[0116] 实施例 4 ～ 6

[0117] 使用烷氧基硅烷低聚物溶液 B，按照表 2-1 所示的调合组成试制了实施例 4 ～实施例 6 的非铬防锈表面处理剂。实施例 4 ～实施例 6 中，分别使用作为沸点高的醇溶剂的 PGME、乙基溶纤剂、正丙醇替代沸点低且容易蒸发的异丙醇的一部分，制造了实施例 4 ～实施例 6 的非铬防锈表面处理剂。使用这些的非铬防锈表面处理剂，与实施例 1 同样地采用浸渍－旋转法涂布在 M8 螺栓上，干燥后烘烤。对这些的螺栓，与实施例 1 同样地调查耐龟裂性和防锈性能。其结果如表 2-1 所示均良好。另外，通过配混沸点高的醇溶剂，可以使醇从非铬防锈表面处理剂的醇溶液中蒸发的慢，在气温高的夏季将防锈表面处理剂涂布在金属构件上时，也可以减少从防锈表面处理剂溶液中蒸发的醇的补充量。

[0118] 实施例 7

[0119] 使用过量地加入螯合剂的乙酰丙酮而合成的烷氧基硅烷低聚物溶液 C，按照表 2-1 所示的调合组成制得实施例 7 的非铬防锈表面处理剂。与实施例 1 同样地采用浸渍－旋转法，将该非铬防锈表面处理剂的溶液涂布在锌酸盐浴中镀了锌的 5 根 M8 螺栓上，干燥后烘烤。对这些螺栓，与实施例 1 同样地调查耐龟裂性和防锈性能，结果如表 2-1 所示均良好。认为过量地加入乙酰丙酮没有效果。

[0120] 实施例 8

[0121] 使用作为烷基烷氧基硅烷单体，加入 γ－甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷代替乙烯基三甲氧基硅烷合成的烷氧基硅烷低聚物溶液 D，按表 2-1 表示的调合组成，制得实施例 8 的非铬防锈表面处理剂。接着，与实施例 1 同样地采用浸渍－旋转法，将该非铬防锈表面处理剂涂布在在锌酸盐浴中镀了锌的 5 根 M8 螺栓上，干燥后烘烤。对这些的螺栓，与实施例 1 同样地调查耐龟裂性和防锈性能的结果，如表 2-1 所示，能够得到防锈膜柔软、没有龟裂发生的防锈二氧化硅质膜，但防锈性能变成稍差。

[0122] 实施例 9

[0123] 使用不配混烷基烷氧基硅烷单体、而使用四正丁氧基钛作为烷氧基钛的烷氧基硅烷低聚物溶液 E，按照表 2-1 所示的调合组成，制得实施例 9 的非铬防锈表面处理剂。接着，与实施例 1 同样地采用浸渍 - 旋转法，将该非铬防锈表面处理剂涂布在锌酸盐浴中镀了锌的 5 根 M8 螺栓上，干燥后在 100℃保持 15 分钟烘干。对这些螺栓与实施例 1 同样地调查耐龟裂性和防锈性能的结果，如表 2-1 所示，均大致良好。

[0124] 实施例 10

[0125] 使用由乙酰丙酮螯合化的四异丙氧基钛，加入甲基三乙氧基硅烷缩聚的烷氧基硅烷低聚物溶液 F，醇溶液的醇的一部分使用沸点 121℃的 PGME，按照表 2-1 所示的调合组成，制得实施例 10 的非铬防锈表面处理剂。接着与实施例 1 同样地采用浸渍 - 旋转法，将该非铬防锈表面处理剂涂布在在锌酸盐浴中镀了锌的 5 根 M8 螺栓上，干燥后在 100℃保持 15 分钟烘干。对这些的螺栓，与实施例 1 同样地调查耐龟裂性和防锈性能的结果，如表 2-1 所示，均大致良好。

[0126] 实施例 11

[0127] 在配混乙烯基三甲氧基硅烷缩聚的不含有钛成分的 52.8 重量份的烷氧基硅烷低聚物溶液 H 中，混合聚乙烯醇缩丁醛的 10 重量％乙基溶纤剂溶液 3 重量份、硼酸的 1.2 重量％异丙醇溶液 5 重量份、异丙醇 23.8 重量份、日本曹达株式会社制的辛二醇钛螯合化合物（烷氧基为异丙氧基的化合物。以下，称“TOG”）5.4 重量份、PGME10 重量份及 ETB15 重量份，制得表 2-1 所示的实施例 11 的非铬防锈表面处理剂。该非铬表面处理剂的溶液中含的硅与钛换算成 SiO_2 和 TiO_2 的硅与钛的合计含量为 9.9 重量％，钛相对于硅与钛的总量的含有比例为 4.6 原子％。

[0128] 接着，采用浸渍 - 旋转法，将该非铬表面处理剂涂布在在锌酸盐浴中镀了锌的 5 根 M8 螺栓上，干燥后在 100℃保持 20 分钟烘干。对这些的螺栓与实施例 1 同样地调查耐龟裂性和防锈性能的结果，如表 2-2 所示均良好。

[0129] 实施例 12

[0130] 使用增大乙烯基三甲氧基硅烷的配混比例而缩聚的不含钛成分的烷氧基硅烷低聚物溶液 I，与实施例 11 同样地按照表 2-2 所示的调合组成制得实施例 12 的非铬防锈表面处理剂。该非铬表面处理剂溶液中的硅与钛换算成 SiO_2 和 TiO_2 的硅与钛的合计含量为 9.5 重量％，钛相对于硅与钛的总量的含有比例为 4.8 原子％。

[0131] 接着，采用浸渍 - 旋转法，将该非铬防锈表面处理剂涂布在在锌酸盐浴中镀了锌的 5 根 M8 螺栓上，干燥后在 100℃保持 20 分钟烘干。对这些的螺栓，与实施例 1 同样地调查耐龟裂性和防锈性能的结果，如表 2-2 所示，防锈性能略次于实施例 11，但均大致良好。

[0132] 实施例 13

[0133] 使用 52.8 重量份的烷氧基硅烷低聚物溶液 H，与实施例 11 相比将 TOG 减少到 3.2 重量份，按表 2-2 所示的调合组成制得实施例 13 的非铬防锈表面处理剂。该非铬表面处理剂溶液中的硅与钛换算成 SiO_2 和 TiO_2 的硅与钛的合计含量为 11.0 重量％，钛相对于硅与钛的总量的含有比例为 2.7 原子％。

[0134] 接着，采用浸渍 - 旋转法将该非铬防锈表面处理剂涂布在在锌酸盐浴中镀了锌的 5 根 M8 螺栓表面上，干燥后在 100℃保持 20 分钟烘干。对这些的螺栓与实施例 1 同样地调

查耐龟裂性和防锈性能。其结果如表 2-2 所示，辛二醇钛螯合化合物的配混量少于实施例 11 的非铬防锈表面处理剂，虽然防锈性能稍差，但均大致良好。

[0135] 实施例 14

[0136] 在52.8重量份的烷氧基硅烷低聚物溶液H中配混辛二醇钛螯合化合物TC-200(松本精细化学品株式会社制的烷氧基为正辛氧基的化合物。以下，称“TC-200”)7.6 重量份，按照表 2-2 所示的调合组成制得实施例 14 的非铬防锈表面处理剂。该非铬表面处理剂溶液中的硅与钛换算成 SiO_2 和 TiO_2 的硅与钛的合计含量为 11.3 重量%，钛相对于硅与钛的总量的含有比例为 4.6 原子%。

[0137] 接着，采用浸渍－旋转法在锌酸盐浴中镀了锌的 5 根 M8 螺栓上涂布该非铬表面处理剂溶液，干燥后在 100℃保持 20 分钟烘干。对这些的螺栓，与实施例 1 同样地调查耐龟裂性和防锈性能的结果，如表 2-2 所示，由于辛二醇钛螯合化合物的烷氧基不同，因此防锈性能稍次于实施例 11，但得到大致良好的结果。

[0138] 实施例 15

[0139] 在 52.8 重量份的烷氧基硅烷低聚物溶液 H 中，配混四异丙氧基钛 1 摩尔中加入乙酰丙酮 2 摩尔而将四异丙氧基钛具有的异丙氧基约一半螯合化了的钛螯合化合物 TC-100(松本精细化学品株式会社制品)，制得表 2-2 所示的实施例 15 的非铬表面处理剂溶液。该非铬表面处理剂溶液中的硅与钛换算成 SiO_2 和 TiO_2 的硅与钛的合计含量为 11.6 重量%，钛相对于硅与钛的总量的含有比例为 6.1 原子%。

[0140] 接着，采用浸渍－旋转法在锌酸盐浴中镀了锌的 5 根 M8 螺栓表面上涂布该非铬防锈表面处理剂，干燥后在 100℃保持 20 分钟烘干。与实施例 1 同样地调查耐龟裂性和防锈性能的结果，如表 2-2 所示，防锈性能稍次于实施例 11，但均大致良好。

[0141] 实施例 16

[0142] 在 45.9 重量份的烷氧基硅烷低聚物溶液 H 中，配混 TOG 和作为高沸点醇的 PGME 与乙基溶纤剂两者，制得表 2-2 所示的实施例 16 的非铬防锈表面处理剂。该非铬防锈表面处理剂溶液中的硅与钛换算成 SiO_2 和 TiO_2 的硅与钛的合计含量为 9.9 重量%，钛相对于硅与钛的总量的含有比例为 4.6 原子%。

[0143] 接着，采用浸渍－旋转法，在锌酸盐浴中镀了锌的 5 根 M8 螺栓上涂布该非铬防锈表面处理剂，干燥后在 100℃保持 20 分钟烘干。与实施例 1 同样地对这些螺栓调查耐龟裂性和防锈性能的结果，如表 2-2 所示，防锈性能略比实施例 11 差，但均大致良好。

[0144] 实施例 17

[0145] 在 52.8 重量份的烷氧基硅烷低聚物溶液 J 中，配混 TOG 和作为高沸点醇的 PGME 和乙基溶纤剂，制得表 2-2 所示的实施例 17 的非铬防锈表面处理剂。该非铬防锈表面处理剂溶液中的硅与钛换算成 SiO_2 和 TiO_2 的硅与钛的合计含量为 11.1 重量%，钛相对于硅与钛的总量的含有比例为 4.7 原子%。

[0146] 接着，采用浸渍－旋转法，在锌酸盐浴中镀了锌的 5 根 M8 螺栓上涂布该非铬防锈表面处理剂，干燥后于 100℃保持 20 分钟烘干。与实施例 1 同样地对这些的螺栓调查耐龟裂性和防锈性能的结果，如表 2-2 所示，得到良好的结果。

[0147] 实施例 18

[0148] 在 73.4 重量份烷氧基硅烷低聚物溶液 H 中，配混 TOG 制得表 2-2 所示的实施例 18

的非铬防锈表面处理剂。该非铬防锈表面处理剂溶液中的硅与钛换算成 SiO_2 和 TiO_2 的硅与钛的合计含量为 18.9 重量%，钛相对于硅与钛的总量的含有比例为 4.6 原子%。

[0149] 接着，采用浸渍 - 旋转法，在锌酸盐浴中镀了锌的 5 根 M8 螺栓上涂布该非铬防锈表面处理剂，干燥后在 100℃保持 20 分钟烘干。与实施例 1 同样地对这些螺栓调查耐龟裂性和防锈性能的结果，如表 2-2 所示，防锈性能略比实施例 11 差，但均大致良好。

[0150] 实施例 19

[0151] 在 45.9 重量份的烷氧基硅烷低聚物溶液 H 中，配混 TOG 和作为高沸点醇的 PGME 与 ETB，制得表 2-2 所示的实施例 19 的非铬防锈表面处理剂。该非铬防锈表面处理剂溶液中的硅与钛换算成 SiO_2 和 TiO_2 的硅与钛的合计含量为 6.6 重量%，钛相对于硅与钛的总量的含有比例为 4.6 原子%。

[0152] 接着，采用浸渍旋转法，在锌酸盐浴中镀了锌的 5 根 M8 螺栓上涂布该非铬防锈表面处理剂，干燥后在 100℃保持 20 分钟烘干。与实施例 1 同样地对这些螺栓调查耐龟裂性和防锈性的结果，如表 2-2 所示，防锈性能略比实施例 11 差，但均大致良好。

[0153] 再者，实施例 11 ～ 19 中使用的钛螯合化合物，是使用螯合剂封闭了四烷氧基钛的一半的烷氧基的状态的市售品。

[0154]

[0155] 表 2-1

非铬防锈表面处理剂组成			实施例（组成重量份）								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
烷氧基硅烷低聚物溶液			A	B	B	B	B	B	C	D	E	F
			48.0	52.8	48.0	52.8	52.8	52.8	52.8	48.0	48.0	65.0
聚乙烯醇缩丁醛溶液			7.5	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	6.0			5.0
0.6wt%硼酸溶液			1	1	5	10	10	10	1			
醇溶剂												
	异丙醇		44.5	44.1	38.0	4.2	4.2	4.2	41.0	48.0	48.0	30.0
	高沸点醇											
		PGME				35.0						20.0
		乙基溶纤剂					35.0					
		正丙醇						35.0				
合计			101.0	100.9	94.0	105.0	105.0	105.0	100.8	96.0	96.0	120.0
Ti/(Ti+Si)(原子%)			4.7	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	6.6	14.3	12.2	4.9
SiO_2+TiO_2换算含量(重量%)			11.7	11.4	11.1	11.0	11.0	11.0	11.2	11.7	9.4	11.4
龟裂的发生状况												
	涂布、烘烤后		无	无	无	无	无	无	无	无	无	无
	盐水喷雾24小时后		无	无	轻微	轻微	轻微	轻微	轻微	无	轻微	轻微
盐水喷雾试验结果												
	白锈发生时间(小时)		264	336	312	360	360	336	432	216	264	216
	红锈发生时间(小时)		1464	1656	1488	1680	1608	1584	1368	1224	1248	1200

○聚乙烯醇缩丁醛溶液：积水化学工业株式会社制 10 重量%聚乙烯醇缩丁醛的乙基溶纤剂溶液（BM-1）

○0.6 重量%硼酸溶液：0.6 重量%硼酸的异丙醇溶液

○PGME：丙二醇单甲醚

○乙基溶纤剂：乙二醇单乙醚

表 2-2

非铬防锈表面处理剂组成	实施例（组成重量份）									
	11	12	13	14	15	16	17	18	19
烷氧基硅烷低聚物溶液	H 52.8	I 52.8	H 52.8	H 52.8	H 52.8	H 45.9	J 52.8	H 73.4	H 45.9
聚乙烯醇缩丁醛溶液	3	3	3	3	3	2.6	3	2.6	2.6
1.2wt%硼酸溶液	5	5	5	5	5	4.4	5	0	2
醇溶剂									
异丙醇	23.8	23.8	11	16.6	20	20.7	23.8	0	44
高沸点醇									
PGME	10	10	15	15	15	8.7	10	0	16.7
乙基溶纤剂						13			
ETB	15	15	10				15	0	25
正丙醇									
钛螯合化合物									
TOG	5.4	5.4	3.2			4.7	5.4	7.5	4.7
TC-200				7.6					
TC-100					4.2				
合计	115	115	100	100	100	100	115	83.5	140.9
Ti/(Ti+Si)（原子%）	4.6	4.8	2.7	4.6	6.1	4.6	4.7	4.6	4.6
SiO_2+TiO_2换算含量（重量%）	9.9	9.5	11.0	11.3	11.5	9.9	11.1	18.9	6.6
龟裂的发生状况									
涂布、烘烤后	无	无	无	无	无	无	无	无	无
盐水喷雾24小时后	无	无	无	无	无	无	无	轻微	无
盐水喷雾试验结果									
白锈发生时间(小时)	360	288	264	336	336	312	360	336	312
红锈发生时间(小时)	1416	1152	1200	1320	1296	1224	1440	1320	1200

○ETB：乙二醇单叔丁醚
○1.2重量%硼酸溶液：1.2重量%硼酸的异丙醇溶液
○TOG：日本曹达株式会社制的辛二醇钛螯合化合物(纯度72%、烷氧基为异丙氧基)
○TC-200：松本精细化学品公司制的辛二醇钛螯合化合物（纯度67%、烷氧基为正辛氧基）
○TC-100：松本精细化学品公司制的由乙酰丙酮2摩尔将四异丙氧基钛螯合化的化合物

[0156] 比较例 1

[0157] 使用不由钛取代硅的烷氧基硅烷低聚物溶液 G，在该烷氧基硅烷低聚物溶液 G 中，配混聚乙烯醇缩丁醛树脂的乙基溶纤剂溶液、作为具有环氧官能团的硅烷偶联剂的 γ－环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、由球磨机分散处理的氧化钛超细粉末浆（按 5∶1 的比例含有乙基溶纤剂和氧化钛），按表 3 所示的调合组成制得比较例 1 的非铬防锈表面处理剂。该非铬表面处理剂溶液中的硅换算成 SiO_2 的硅的含量为 10.6 重量%。接着，与实施例 1 同样地采用浸渍－旋转法，在锌酸盐浴中镀了锌的 5 根 M8 螺栓的表面上涂布该防锈表面处理剂，干燥后在 100℃保持 15 分钟烘干。对这些的螺栓，与实施例 1 同样地调查耐龟裂性和防锈

性能的结果，烘烤后的防锈表面处理剂的防锈膜中虽然少但确认有龟裂，放入盐水喷雾试验机中 24 小时取出，观察到在被覆在干燥的螺栓表面上的防锈膜上产生龟裂。另外，由盐水喷雾试验评价的防锈性能，如表 3 所示，比涂布了实施例 1 ～ 19 的非铬防锈表面处理剂的螺栓差。

[0158] 比较例 2

[0159] 使用不含有钛成分的烷氧基硅烷低聚物溶液 G，在烷氧基硅烷低聚物溶液 G 中加入异丙醇稀释。按表 3 所述的调合组成制得比较例 2 的非铬防锈表面处理剂，将该非铬表面处理剂溶液中的硅换算成 SiO_2 的硅的含量为 10.8 重量％。

[0160] 接着，采用浸渍－旋转法，在锌酸盐浴中镀了锌的 5 根 M8 螺栓上涂布该防锈表面处理剂，干燥后在 100℃保持 20 分钟烘干。与实施例 1 同样地调查耐龟裂性和防锈性能的结果，如表 3 所示，得到与比较例 1 大致同样的结果。

[0161] 比较例 3

[0162] 相对于 45.9 重量份的烷氧基硅烷低聚物溶液 H，按照表 3 所示的调合组成，混合使 2 摩尔 2- 乙基己酸与松本精细化学株式会社制的四正丙氧基锆 (ZA-40) 1 摩尔反应的锆螯合化合物 8.8 重量份，聚乙烯醇缩丁醛的 10 重量％乙基溶纤剂溶液、硼酸的 0.6％异丙醇溶液、异丙醇、PGME 及 ETB，制得比较例 3 的非铬防锈表面处理剂。将该非铬防锈表面处理剂溶液中的硅与锆换算成 SiO_2 和 ZrO_2 的硅与锆的总含量为 11.2 重量％，锆相对于硅与锆的总量的含有比例为 8.9 原子％。

[0163] 接着采用浸渍－旋转法，在锌酸盐浴中镀了锌的 5 根 M8 螺栓上涂布该防锈表面处理剂，干燥后在 100℃保持 20 分钟烘干。与实施例 1 同样地调查耐龟裂性和防锈性能的结果，如表 3 所示，龟裂的发生轻微且防锈性能也比较好，但防锈性能比涂布配混有钛螯合化合物的实施例 16 的非铬防锈表面处理剂的螺栓略差。另外，锆螯合化合物是价格比钛螯合化合物高的化合物，因此表面处理的成本高，没有实用性。

[0164] 表 3

[0165]

非铬防锈表面处理剂组成	比较例(组成重量份)		
	1	2	3
烷氧基硅烷低聚物溶液	G	G	H
	65.0	65.0	45.9
聚乙烯醇缩丁醛溶液	5.0		2.6
0.6wt%硼酸溶液			4.4
醇溶剂			
异丙醇	35	55	30.3
高沸点醇			
PGME			9
乙基溶纤剂	5		
ETB			14
硅烷偶联剂			
r-环氧丙氧基丙基甲氧基硅烷(SH6040)	5.0		
锆螯合化合物			8.8
二氧化钛浆	8.0		
合计	123	120	115
Zr/(Zr+Si)(原子%)			8.9
SiO_2+ZrO_2换算含有率(重量%)	10.6	10.8	11.2
龟裂发生状况			
涂布、烘烤后	稍有	稍有	无
盐水喷雾24小时后	有	有	轻微
盐水喷雾试验结果			
白锈发生时间(小时)	144	120	192
红锈发生时间(小时)	1080	1032	1104

[0166] ○二氧化钛浆:分散处理的二氧化钛微粉末16.7重量%的乙基溶纤剂浆(二氧化钛微细粉末使用昭和电工株式会社制的ス—パ—タイタニア F-6)

[0167] ○锆螯合化合物:是相对于松本精细化学品株式会社制的ZA-40(四正丙氧基锆)的1摩尔加入2-乙基己酸2摩尔反应得到的液体,含有锆30重量%。