



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101115866 B

(45) 授权公告日 2011.04.13

(21) 申请号 200680003944.8

代理人 樊卫民 郭国清

(22) 申请日 2006.01.31

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

G23C 22/48 (2006.01)

027032/2005 2005.02.02 JP

(56) 对比文件

(85) PCT申请进入国家阶段日

US 6572971 B2, 2003.06.03, 说明书第 2-4

2007.08.02

栏、表 1.

(86) PCT申请的申请数据

CN 1380913 A, 2002.11.20, 说明书第 2-3 页.

PCT/JP2006/301926 2006.01.31

CN 1301883 A, 2001.07.04, 说明书第 6 页.

(87) PCT申请的公布数据

WO2006/082946 JA 2006.08.10

JP 特开平 6-13370 A, 1994.01.21, 全文.

审查员 徐方明

(73) 专利权人 日本帕卡濑精株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 山口英宏 野村信治 铃木龙也

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

权利要求书 2 页 说明书 25 页

(54) 发明名称

水系金属材料表面处理剂、表面处理方法及表面处理金属材料

(57) 摘要

本发明涉及水系金属表面处理剂、处理方法以及处理金属材料, 该水系金属表面处理剂由有机硅化合物, 以及选自尿烷树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、酚醛树脂、聚酯树脂以及聚烯烃树脂的至少一种有机高分子配合而成, 其中有机硅化合物在 1 分子内含有 2 个以上的式 $-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ (式中 R^1 、 R^2 及 R^3 相互独立, 表示烷基、烷氧基或羟基, 至少 1 个表示烷氧基) 表示的官能团 (a), 和 1 个以上的选自羟基 (与官能团 (a) 中含有的羟基不同)、氨基、羧基、磷酸基、膦酸基、磺基、聚氧乙烯链以及酰胺基中的亲水性官能团 (b), 且每个官能团 (b) 的分子量为 100 ~ 10000。该处理剂能够形成不仅具有优异的耐腐蚀性、密合性, 而且同时具有耐酸性和耐碱性的被膜。

1. 一种水系金属表面处理剂, 其由有机硅化合物 P 以及选自尿烷树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、酚醛树脂、聚酯树脂以及聚烯烃树脂的至少一种有机高分子配合而成, 其中, 所述有机硅化合物在 1 分子内含有 2 个以上的式 $-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ 表示的官能团 a, 和 1 个以上的选自与官能团 a 中含有的羟基不同的羟基、氨基、羧基、磷酸基、膦酸基、磺基、聚氧乙烯链以及酰胺基中的至少 1 种亲水性官能团 b, 且每个官能团 b 的分子量为 100 ~ 10000, 其中, 式 $-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ 中的 R^1 、 R^2 及 R^3 相互独立, 表示烷基、烷氧基或羟基, 且至少一个表示烷氧基。

2. 如权利要求 1 所述的水系金属表面处理剂, 其中, 有机高分子 Q 的配合量和有机硅化合物 P 的配合量的质量比 Q/P 为 0.01 ~ 80。

3. 一种水系金属表面处理剂, 其由具有官能团 I 的有机化合物 A、有机化合物 B 以及选自尿烷树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、酚醛树脂、聚酯树脂以及聚烯烃树脂中的至少一种有机高分子 Q 配合而成, 其中, 所述有机化合物 B 含有能与官能团 I 反应的官能团 II, 而且具有选自与官能团 I 和 / 或官能团 II 中包含的羟基各不相同且与下述官能团 a 中含有的羟基不同的其他羟基、伯~叔氨基、季铵基、磷酸基、膦酸基、磺基、伯酰胺基、仲酰胺基以及聚氧乙烯链中的至少 1 种亲水性官能团 III, 在该水系金属表面处理剂中, 有机化合物 A 和有机化合物 B 中的至少 1 个为具有式 $-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ 表示的官能团 a 的有机硅烷化合物, 式中 R^1 、 R^2 及 R^3 相互独立, 表示烷基、烷氧基或羟基, 且至少一个表示烷氧基。

4. 如权利要求 3 所述的水系金属表面处理剂, 其中, 有机高分子 Q 的配合量和有机化合物 A 以及有机化合物 B 的总配合量 (A+B) 的质量比 Q/(A+B) 为 0.01 ~ 80。

5. 如权利要求 3 所述的水系金属表面处理剂, 其中, 官能团 I 和官能团 II 相互独立, 是选自与官能团 a 中含有的羟基不同的羟基、缩水甘油基、伯氨基、仲氨基、巯基、异氰酸基、羧基、羟甲基、活性亚甲基、亚胺基、酰胺基、羰基及乙烯基中的至少 1 种官能团。

6. 如权利要求 1 ~ 5 中任意一项所述的水系金属表面处理剂, 其中, 还添加了含有 2 价以上的金属离子的金属化合物 C, 当金属离子为 Zr、Ti、Hf 或 Ce 离子时, 排除胶体分散体的情况。

7. 如权利要求 6 所述的水系金属表面处理剂, 其中, 2 价以上的金属离子为选自 Ti、Zr、Hf、V、Mg、Mn、Zn、W、Mo、Al、Ni、Co、Ce 及 Ca 离子中的至少 1 种。

8. 如权利要求 6 所述的水系金属表面处理剂, 其中, 由所述水系金属表面处理剂得到的被膜中的金属化合物 C 的含量与来自官能团 a 的 Si 含量的质量比 C/Si 为 0.01 ~ 10.0。

9. 如权利要求 1 ~ 5 中任意一项所述的水系金属表面处理剂, 其中, 通过有机硅化合物之间的反应、或有机化合物 A 和有机化合物 B 反应生成的产物, 至少具有 1 个由 2 个以上的官能团 a 缩合得到的硅氧烷键。

10. 如权利要求 1 ~ 5 中任意一项所述的水系金属表面处理剂, 其中, 还配合了选自氢氟酸、有机酸及磷酸中的至少 1 种酸 D。

11. 如权利要求 10 所述的水系金属表面处理剂, 其中, 由所述水系金属表面处理剂得到的被膜中的酸 D 的含量与来自官能团 a 的 Si 含量的质量比 D/Si 为 0.01 ~ 10.0。

12. 如权利要求 1 ~ 5 中任意一项所述的水系金属表面处理剂, 其中, 还添加了选自

Si、Zr、Ti、Sn、Hf、Ce 及 Nb 中的至少 1 种元素的单体或化合物的胶体分散体 E。

13. 一种金属材料的表面处理方法，其特征在于，将如权利要求 1～5 中任意一项所述的水系金属表面处理剂涂布于金属材料表面，使其干燥，形成含有 SiO_2 为 $10 \sim 3000\text{mg}/\text{m}^2$ 的被膜。

14. 一种金属材料，其根据权利要求 13 所述的表面处理方法进行了表面处理。

水系金属材料表面处理剂、表面处理方法以及表面处理金属材料

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于在以金属为原材的板卷、成形品的表面形成新型被膜的金属材料表面处理剂、金属表面处理方法以及金属材料，该新型被膜不仅具有优异的耐腐蚀性、密合性，而且具有耐酸性和耐碱性。更具体而言，本发明涉及一种在以镀锌类钢板、钢板、铝类金属材料作为原材的汽车车身、汽车部件、建材、家电部件等成形加工品、铸造品、板卷等上形成新型被膜的表面处理剂、表面处理方法以及经表面处理的金属材料，该新型被膜不仅具有优异的耐腐蚀性、密合性，而且具有耐酸性和耐碱性。

背景技术

[0002] 作为使用有机树脂被膜的技术，在日本特开 2001-353750 号公报中，公开了耐腐蚀性、耐溶剂性、耐碱性、涂饰密合性、被膜密合性、水浴稳定性优异的、对于涂覆锌类包覆钢或未包覆钢等钢材非常适用的单液型的钢材用水性涂料，其特征不在于，所配合的各个成分如下：水性分散树脂以固体成分浓度计为 5 ~ 30 质量%、二氧化硅粒子 0.1 ~ 20 质量%以及有机钛酸盐化合物 0.01 ~ 20 质量%。

[0003] 另外，在日本特开 2003-105562 号公报中，公开了使用了表面处理剂，并且耐腐蚀性优异，以及耐指纹性、耐黑变性和涂饰密合性均优异的非铬类表面处理钢板及其制造方法，上述表面处理剂含有特定的树脂化合物 (A)、具有从伯~叔氨基及季铵基中选择的至少 1 种阳离子型官能团的阳离子型尿烷树脂 (B)、具有特定反应性官能团的 1 种以上的硅烷偶合剂 (C) 和特定的氧化物 (E)，而且阳离子型尿烷树脂 (B) 和硅烷偶合剂 (C) 的含量在规定范围内。

发明内容

[0004] 但是，这些技术存在如果是阴离子型的话耐碱性弱，如果是阳离子型的话耐酸性弱的缺点，目前其可使用的用途受到了限制。

[0005] 即使按照这样任何一种方法，目前仍未得到能够作为代替铬酸盐被膜使用的表面处理剂，强烈要求开发可以综合满足这些的表面处理剂及处理方法。

[0006] 本发明的目的在于，解决现有技术具有的上述问题点，提供一种可以在金属材料表面上形成新型被膜的金属材料用表面处理剂、使用其的表面处理方法以及经表面处理的金属材料，上述新型被膜不仅具有优异的耐腐蚀性、密合性，而且具有耐酸性和耐碱性。

[0007] 本发明人为了解决这些问题，经重复专心研究，结果发现通过使用含有在 1 分子内以特定比例具有特定官能团 (a) 和官能团 (b) 的有机硅化合物和树脂的极其稳定的水性试剂处理金属表面，可以形成不仅具有优异的耐腐蚀性、密合性，而且具有耐酸性和耐碱性的被膜，从而完成了本发明。

[0008] 换言之，本发明涉及一种水系金属表面处理剂 (方式 1)，其由有机硅化合物

(P) 和选自尿烷树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、酚醛树脂、聚酯树脂以及聚烯烃树脂的至少一种有机高分子 (Q) 配合而成, 其中有机硅化合物 (P) 在 1 分子内含有 2 个以上的式 $-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ (式中 R^1 、 R^2 及 R^3 相互独立, 表示烷基、烷氧基或羟基, 至少 1 个表示烷氧基) 表示的官能团 (a), 和 1 个以上的选自羟基 (与官能团 (a) 中含有的羟基不同)、氨基、羧基、磷酸基、膦酸基、磺基、聚氧乙烯链以及酰胺基中的至少 1 种亲水性官能团 (b), 且每个官能团 (b) 的分子量为 100 ~ 10000。

[0009] 例如, 通过下述有机化合物 (A) 和下述有机化合物 (B) 反应, 生成上述有机硅化合物通常来说是可能的, 上述有机硅化合物与后者的产物不一定一致, 相互间可以产生差异, 都能够在本发明中有效利用。

[0010] 本发明还涉及水系金属表面处理剂 (方式 2), 其由具有官能团 (I) 的有机化合物 (A)、有机化合物 (B) 和选自尿烷树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、酚醛树脂、聚酯树脂以及聚烯烃树脂的至少一种有机高分子 (Q) 配合而成, 所述有机化合物 (B) 具有可以与官能团 (I) 反应的官能团 (II), 而且具有选自官能团 (I) 和 / 或官能团 (II) 中包含的羟基之外的其他羟基 (在下述官能团 (a) 中能包含的羟基之外的其他羟基)、伯~叔氨基、季铵基、磷酸基、膦酸基、磺基、伯酰胺基、仲酰胺基以及聚氧乙烯链中的至少 1 种亲水性官能团 (III), 在该水系金属表面处理剂中, 有机化合物 (A) 和有机化合物 (B) 中的至少 1 个为具有式 $-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ (式中 R^1 、 R^2 及 R^3 同前所示) 表示的官能团 (a) 的有机硅烷化合物。

[0011] 本发明还涉及金属材料的表面处理方法、以及采用该表面处理方法进行表面处理后的金属材料, 其特征在于, 将上述水系金属表面处理剂涂布于金属材料表面, 使其干燥, 形成以 SiO_2 而言 $10 \sim 3000\text{mg}/\text{m}^2$ 的被膜。

[0012] 将本发明中的水系金属表面处理剂涂布于金属材料表面, 使其干燥得到的表面处理金属材料, 不仅具有优异的耐腐蚀性、密合性, 而且具有耐酸性和耐碱性。

具体实施方式

[0013] 在作为本发明中水系金属表面处理剂 (方式 1) 的必要成分有机硅化合物 (P) 中, 官能团 (a) 的个数必须为 2 个以上。当官能团 (a) 的个数为 1 个时, 对于金属材料表面的密合力下降。在对官能团 (a) 的 R^1 、 R^2 及 R^3 定义中的烷基和烷氧基的碳原子数, 没有特别限制, 但优选 $1 \sim 6$, 更优选 $1 \sim 4$, 最优选 1 或者 2。作为官能团 (b) 的丰度比例而言, 每个官能团 (b) 的分子量必须为 100 ~ 10000, 优选 200 ~ 5000。如果每个官能团 (b) 的分子量小于 100, 则形成的被膜的耐水性显著降低。另一方面, 如果每个官能团 (b) 的分子量大于 10000, 则上述有机硅化合物稳定地溶解或分散就变得很困难。

[0014] 本发明中的有机硅化合物 (P) 的制造方法没有特别限定, 可以列举为: (1) 通过 2 个以上的具有含活性氢官能团的化合物, 与氯代硅烷之间的反应获得的方法; (2) 通过含乙烯基的硅烷偶合剂, 与可能发生共聚的乙烯化合物之间的反应获得的方法; (3) 通过具有特定反应性官能团的硅烷偶合剂, 与具有至少 1 个相互之间可以反应的反应性官能团的硅烷偶合剂之间的反应获得的方法; (4) 通过具有特定反应性官能团的硅烷偶合剂的有机官能团, 和具有可以反应的官能团的化合物之间的反应获得的方法; (5) 在多官能硅烷偶合剂上修饰亲水基的方法等。

[0015] 另外, 可以使用结构中含有官能团 (b) 的化合物, 也可以使含有官能团 (b) 的其他化合物进一步反应合成。作为含有官能团 (b) 的化合物, 可以列举: 羟胺、多元醇、氨基硫醇、氨基磺酸、羟基膦酸、氨基酸等。

[0016] 本发明中的水系金属表面处理剂 (方式 2) 如前所述, 是具有官能团 (I) 的有机化合物 (A)、有机化合物 (B) 和选自尿烷树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、酚醛树脂、聚酯树脂以及聚烯烃树脂的至少一种有机高分子 (Q) 配合而成的水系金属表面处理剂, 上述有机化合物 (B) 具有可以与官能团 (I) 反应的官能团 (II), 而且具有选自官能团 (I) 和 / 或官能团 (II) 中能够包含的羟基之外的其他羟基 (下述官能团 (a) 中能够包含的羟基之外的其他羟基)、伯~叔氨基、季铵基、磷酸基、膦酸基、磺基、伯酰胺基、仲酰胺基以及聚氧乙烯链中的至少 1 种亲水性官能团 (III), 该水系金属表面处理剂中, 有机化合物 (A) 和有机化合物 (B) 中的至少 1 个为具有式 $-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ (式中 R^1 、 R^2 及 R^3 同前所示) 表示的官能团 (a) 的有机硅烷化合物。

[0017] 当有机化合物 (B) 不含亲水性官能团 (III) 时, 或当水系金属表面处理剂 (方式 2) 为只含具有官能团 (I) 和官能团 (a) 的有机化合物 (A), 不含有机化合物 (B) 时, 这样的有机化合物 (B) 和有机化合物 (A), 在水系中不稳定或者不溶解, 因此不优选。

[0018] 当官能团 (I) 和官能团 (II) 为亲水性官能团, 这些官能团在反应后包含在亲水性官能团 (III) 的定义内时, 也可以没有亲水性官能团 (III)。另外, 亲水性官能团 (III) 可以是有机化合物 (B) 本来含有的, 也可以是新添加的。

[0019] 有机化合物 (A), 没有特别限定, 可以列举: 3- 缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷、3- 缩水甘油氧丙基甲基二甲氧基硅烷、及 2-(3, 4- 环氧环己基) 乙基三甲氧基硅烷等环氧硅烷, 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、及 3- 氨基丙基三乙氧基硅烷等氨基硅烷, 3- 巯基丙基三甲氧基硅烷等巯基硅烷, 3- 异氰酸丙基三甲氧基硅烷、3- 异氰酸丙基三乙氧基硅烷等异氰酸硅烷, 乙烯基三乙氧基硅烷、p- 苯乙烯基三甲氧基硅烷等含乙烯基硅烷, 山梨糖醇聚缩水甘油醚、聚丙三醇聚缩水甘油醚、季戊四醇聚缩水甘油醚等环氧化合物, 甲苯二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯等异氰酸酯化合物, 三聚氰胺、二羟甲基丙酸等含羟甲基化合物, 乙酰乙酰氧基丙烯酸酯等含活性亚甲基的化合物, N- 'N 异丙基碳化二亚胺等亚胺化合物等。

[0020] 有机化合物 (B), 没有特别限定, 可以列举: 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、及 3- 氨基丙基三乙氧基硅烷等氨基硅烷, 异佛尔酮二胺、哌嗪、二苯甲烷二胺等胺化合物, 新戊基乙二醇二缩水甘油醚、1, 6- 己二醇二缩水甘油醚、氢化双酚 A 二缩水甘油醚等环氧化合物的聚氧乙烯加成产物, 乙醇胺和丙醇胺等羟胺, 乙二醇等多元醇, 2- 氨基乙硫醇和 2- 氨基丙硫醇等胺硫醇, 酒石酸、L- 抗坏血酸等羟基羧酸, 2- 氨基-1- 萘磺酸等氨基磺酸, α - 甘油膦酸等羟基膦酸, 二氨基烷基磺酸、甘氨酸、丙氨酸、谷氨酸等氨基酸等。

[0021] 本发明的水系金属表面处理剂中的有机硅化合物, 或者由有机化合物 (A) 和有机化合物 (B) 反应生成的产物, 优选至少具有 1 个由缩合 2 个以上官能团 (a) 得到的硅氧烷键。通过缩合 2 个以上的官能团 (a) 形成硅氧烷键, 上述有机硅化合物或上述产物的分子链加长, 且具有了支链, 因此形成网眼结构的被膜就变得很容易。另外, 由于空间

障碍硅烷醇的反应性下降，在水中能够更加稳定。

[0022] 在本发明中使用的有机高分子(Q)优选选自尿烷树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、酚醛树脂、聚酯树脂以及聚烯烃树脂中的至少一种，优选在水中溶解或者分散。虽没有特别的限定，但是作为尿烷树脂可以例举聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇等多元醇和脂肪族、脂环或芳香族聚异氰酸酯的缩聚物等。作为酚醛树脂，可以例举苯酚、双酚A、双酚F等酚类化合物福尔马林缩聚的酚醛树脂为主要骨架结构的物质，且包括可以与苯酚聚合的其他单体之间的共聚、不仅是直链状的化合物，缩聚为三维形状的化合物等。作为环氧树脂，可以例举双酚型，特别是双酚A型环氧化合物或者其他缩水甘油基醚化合物等。作为酯树脂，可以例举作为乙二醇、新戊二醇等多元醇成分与对苯二甲酸、偏苯三酸等多元酸的缩聚物的聚酯树脂等。作为丙烯酸树脂，可以例举甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸-2-羟基乙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸氨基乙酯等丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯的均聚物、共聚物，和可以与这些共聚的单体，例如，苯乙烯、丙烯腈、马来酸、丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、二烯丙基胺等的共聚物。这些通常是通过使用活化剂、反应型乳化剂等的乳化聚合所得到的水系乳液，也可以使用将水溶性高分子用乳化剂的无皂型物质。作为聚烯烃树脂，可以例举利用氨水将乙烯与丙烯酸、或者甲基丙烯酸的共聚物进行分散的物质，利用表面活性剂将乙烯与乙醇的共聚物强制乳化的物质等。

[0023] 作为方式1中的有机高分子(Q)的配合量，优选有机高分子(Q)的配合量和有机硅化合物(P)的配合量的质量比(固体成分质量比)Q/P为0.01~80，更加优选0.1~50。如果Q/P小于0.01，则不能发挥有机高分子的添加效果，相反，如果超过80，则由于添加效果饱和，因此不经济。

[0024] 作为方式2中的有机高分子(Q)的配合量，优选有机高分子(Q)的配合量和有机化合物(A)以及有机化合物(B)的总配合量(A+B)的质量比Q/(A+B)为0.01~80，更加优选0.1~50。如果Q/(A+B)小于0.01，则不能发挥有机高分子的添加效果，相反，如果超过80，则由于添加效果饱和，因此不经济。

[0025] 在本发明的水系金属表面处理剂(方式1及方式2)中，优选进一步混合含有2价以上的金属离子的金属化合物(C)(金属离子为Zr、Ti、Hf或Ce离子时，排除为胶体分散体的情况)，由此，以本发明的水系金属表面处理剂处理后的金属材料的耐腐蚀性提高。2价以上的金属离子优选选自Ti、Zr、Hf、V、Mg、Mn、Zn、W、Mo、Al、Ni、Co以及Ca离子中的至少1种。作为含有2价以上的金属离子的金属化合物(C)，可以列举：这样的金属和氢氟酸、磷酸、硝酸及硫酸等无机酸、或者甲酸、醋酸、丁酸、草酸、琥珀酸、乳酸、L-抗坏血酸、酒石酸、柠檬酸、DL-苹果酸、丙二酸、马来酸、酞酸等有机酸的盐，这样金属的醇盐、烷基丙酮化物、烷烃二油酸酯、乳酸盐、氨化、硬脂酸盐等络合盐。特别是作为含有V离子的化合物，没有特别的限定，可以列举：五氧化钒V₂O₅、偏钒酸HVO₃、偏钒酸铵、偏钒酸钠、氯化氧钒VOCl₃、三氧化二钒V₂O₃、二氧化钒VO₂、硫酸氧钒VOSO₄、乙酰丙酮氧钒VO(OC(=CH₂)CH₂COCH₃)₂、乙酰丙酮钒V(OC(=CH₂)CH₂COCH₃)₃、三氯化钒VCl₃、磷钒钼酸等。另外，当使用5价的钒化合物时，由具有选自羟基、羰基、羧基、伯~叔氨基、酰胺基、磷酸基及膦酸基中的至少1种官能团的有机化合物，将其还原到的4价~2价的化合物也可以使用。

[0026] 这些金属化合物 (C)，可以单独或者 2 种以上组合使用。

[0027] 这些金属离子由于在腐蚀环境下，通过对金属表面腐蚀电位的控制以及氧化还原反应的控制、向金属表面形成极薄膜被膜以及与被膜成分中官能团的交联反应引起的被膜密度增大等，具有了使耐腐蚀性增加的效果。

[0028] 金属化合物 (C) 的添加量，优选可以使从上述水系金属表面处理剂得到的被膜中金属化合物 (C) 的含量与来自官能团 (a) 的 Si 的含量的质量比 (C)/Si 为 0.01 ~ 10.0 的添加量。更优选使该质量比为 0.1 ~ 5.0 的添加量。

[0029] (C)/Si 小于 0.01 时，没有显示出因添加金属化合物 (C) 而产生的效果，不能提高耐腐蚀性。另一方面，即使 (C)/Si 大于 10.0，金属化合物 (C) 的添加效果也没有进一步增大，因此不经济。

[0030] 在本发明的水系金属表面处理剂 (方式 1 及方式 2) 中，优选进一步添加选自氢氟酸、有机酸及磷酸中的至少 1 种酸 (D)，由此提高耐腐蚀性。氢氟酸由于腐蚀效果之外的螯合作用使耐腐蚀性增大。由于有机酸是酸中酸度较低的酸，不会强力地腐蚀金属表面，但由于除去了表面上不均一的极薄的氧化膜，从而使耐腐蚀性增大。磷酸在金属表面极其微量，但可形成磷酸盐类化学合成的被膜，从而提高耐腐蚀性。

[0031] 酸 (D) 的添加量，优选可以使从上述水系金属表面处理剂得到的被膜中酸 (D) 的含量与来自官能团 (a) 的 Si 的含量的质量比 (D)/Si 为 0.01 ~ 10.0 的添加量。更优选使该质量比为 0.1 ~ 5.0 的添加量。(D)/Si 小于 0.01 时，没有显示出因添加酸 (D) 而产生的效果，耐腐蚀性未增大。另一方面，如果 (D)/Si 大于 10.0，则腐蚀过多，耐腐蚀性下降，另外酸 (D) 的添加效果没有进一步增大，因此不经济。

[0032] 在本发明的水系金属表面处理剂 (方式 1 及方式 2) 中，优选进一步添加选自 Si、Zr、Ti、Sn、Hf、Ce 及 Nb 中的至少 1 种元素单体或化合物的胶体分散体 (E)。由于这些胶体颗粒在被膜中的分布状态具有浓度梯度，在金属表面附近浓化，保护了金属表面，从而提高耐腐蚀性。另外，由于使被膜的密度增加，膜厚减小，而具有除导电性增加之外的被膜硬度上升、赋予密合性等效果。

[0033] 胶体分散体 (E) 的添加量，优选可以使从上述水系金属表面处理剂得到的被膜中胶体分散体 (E) 的固体成分含量与来自官能团 (a) 的 Si 的含量的质量比 (E)/Si 为 0.01 ~ 10.0 的添加量。更优选使该质量比为 0.1 ~ 5.0 的添加量。(E)/Si 小于 0.01 时，没有显示出因添加胶体分散体 (E) 而产生的效果。另一方面，如果 (E)/Si 大于 10.0，则被膜产生脆化，耐腐蚀性和密合性降低。

[0034] 在本发明的水系金属表面处理剂 (方式 1 及方式 2) 中，为了在涂饰面形成均一的被膜，还可以添加被称为浸润性增加剂表面活性剂、增稠剂、导电性增加剂、为提高设计性的着色颜料、为增加造膜性的助造膜剂等。另外，作为润滑性赋予剂，也可以添加聚乙烯蜡、固体石蜡等有机润滑剂，石墨、云母、二硫化钼等固体润滑剂等。

[0035] 在本发明的水系金属表面处理剂 (方式 1 及方式 2) 中，为了进一步增加耐腐蚀性，可以添加被称为有机阻化剂的、在 1 分子中具有选自 C=O 基、C=C 基、C≡C 基、C=N 基、C≡N 基以及 N=N 基中的至少 1 种不饱和基团、N-N 基或含 S 元素的官能团中的至少 1 种官能团的化合物。作为具有这些官能团的化合物，没有特别的限定，可以列举：甲醛、乙醛等醛类、丙酮、甲基乙基酮等酮类含 C=O 基的化合物、苯

及其衍生物、萘及其衍生物、丙烯酸和甲基丙烯酸及其衍生物、烷基羧酸酯、烷基醛等含 C = C 基的化合物、乙炔醇和乙炔衍生物等含 C ≡ C 基的化合物、吡嗪、三嗪、脲染料、三苯甲烷染料、可乐定（クニジン）、嘧啶、吡唑、咪唑、吡啶盐及喹啉化合物等含 C = N 基的化合物、羟基丙腈等含 C ≡ N 基团的化合物、胍化合物及其衍生物等含 N-N 基的化合物、偶氮染料等含 N = N 基的化合物、磺酸、磺酸盐、磺胺、硫脲及环硫脲等含 S 元素的化合物等。

[0036] 本发明的水系金属表面处理剂（方式 1 及方式 2）涂布于金属材料表面，加热干燥，在金属材料表面形成被膜。该被膜的量，优选在该金属表面以 SiO₂ 而言为 10 ~ 3000mg/m²。

[0037] 关于适用本发明方法的金属材料无特别限制，但优选镀含锌金属的钢板、铝板、不锈钢板。这些金属材料表面也可以事先进行磷酸盐处理、铬酸盐处理等预处理。关于金属材料表面涂布的方法没由特别的限定，可以使用浸渍法、喷涂法、辊涂法等方法。另外，关于处理（涂布）温度、处理（涂布）时间也没有特别限定，一般优选处理（涂布）温度为 10 ~ 40℃，处理（涂布）时间为 0.1 ~ 10 秒。

[0038] 金属材料表面上形成的处理液层，通过挥散溶剂，即水或醇，而形成被膜。为了形成工业上实际应用的被膜，优选加热干燥处理液层。此时，干燥温度优选以最终板温为 30 ~ 300℃，更优选 40 ~ 250℃，进一步优选 60 ~ 200℃。关于干燥时间，如果最终板温满足上述条件，则没有特别的限定。

[0039] 当使用本发明的水系金属表面处理剂时，可以在金属材料表面形成不仅具有优异的耐腐蚀性、密合性，而且具有耐酸性和耐碱性的新型被膜，下面说明其原因。使用本发明的水系金属表面处理剂形成的被膜，主要是利用有机硅化合物和分子化合物。首先，推断耐腐蚀性和密合性是根据上述有机硅化合物的一部分通过干燥等被浓缩时，上述有机硅化合物互相反应形成连续的被膜，上述有机硅化合物的一部分水解生成的 -OR 基团与金属表面形成 Si-O-M 键（M：被涂布物表面的金属元素），从而发挥显著的屏障效果。

[0040] 另一方面，使用本发明的表面处理剂的被膜是以上述的硅为基础形成的，且未反应的硅烷醇部分和有机高分子反应形成非常致密的被膜结构，填埋了该被膜的空隙。由于这样的结构，推断可能形成具有耐腐蚀性、密合性，以及耐酸性和耐碱性的新型被膜。

[0041] 实施例

[0042] 下面列举本发明的实施例和比较例，对本发明进行具体说明，但本发明不由此而被限定。关于试验板的制备、实施例和比较例以及金属材料用表面处理剂的涂布方法，以下进行说明。

[0043] 试验板的制备

[0044] (1) 试验材料

[0045] 使用以下所示的市售材料。

[0046] • 电镀锌钢板（EG）：板厚 = 0.8mm，单位面积重量 = 20/20 (g/m²)

[0047] • 含 5% 铝热镀锌钢板（GF）：板厚 = 0.8mm，

[0048] 单位面积重量 = 90/90 (g/m²)

[0049] • 镀锌镍合金钢板 (Zn/Ni) : 板厚 = 0.8mm, 单位面积重量 = 20/20 (g/m²)

[0050] • 热镀锌钢板 (GI) : 板厚 = 0.8mm, 单位面积重量 = 90/90 (g/m²)

[0051] • 热镀 55% 锌合金钢板 (GL) : 板厚 = 0.8mm, 单位面积重量 = 90/90 (g/m²)

[0052] • 合金化 (Zn-Fe) 热镀锌钢板 (GA) : 板厚 = 0.8mm,

[0053] 单位面积重量 = 60/60 (g/m²)

[0054] • A-1100 类铝板 (AL) : 板厚 = 0.8mm

[0055] (2) 脱脂处理

[0056] 使用硅酸盐类碱脱脂剂的精制清洁剂 -4336 (注册商标: 日本帕卡濑精株式会社制造), 将原材料在浓度 20g/L、温度 60℃ 条件下 2 分钟喷雾处理, 纯水 30 秒清洗后干燥, 作为试验板使用。

[0057] 关于方式 1 的水系金属表面处理剂的制备及对试验板的涂布和干燥 (实施例), 以及用于比较的水系金属表面处理剂的制备及对试验板的涂布和干燥 (比较例)

[0058] [组合物 P1]

[0059] 使三甲氧基氯代硅烷 2moL 和三羟甲基丙烷 1moL 在乙醇中反应, 之后与纯水混合, 调节使固体成分为 10%。所得到的产物的官能团 (a) 个数为 2 个, 每个官能团 (b) 的分子量约为 530。

[0060] [组合物 P2]

[0061] 使乙烯基三甲氧基硅烷 2moL 和丙烯酸硫代乙酯 1moL 在乙醇中反应, 之后与纯水混合, 调节使固体成分为 10%。所得到的产物的官能团 (a) 个数为 2 个, 每个官能团 (b) 的分子量约为 320。

[0062] [组合物 P3]

[0063] 使 3- 缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷 2moL 和 3- 氨基丙基三乙氧基硅烷 1moL 在乙醇中反应, 之后与纯水混合, 调节使固体成分为 10%。所得到的产物的官能团 (a) 个数为 3 个, 每个官能团 (b) 的分子量为 700。

[0064] [组合物 P4]

[0065] 使 N-(氨基乙基)3- 氨基丙基三甲氧基硅烷 2moL 和 3- 异氰酸丙基三甲氧基硅烷 1moL 在乙醇中反应, 之后与纯水混合, 调节使固体成分为 10%。所得到的产物的官能团 (a) 个数为 2 个, 每个官能团 (b) 的分子量约为 800。

[0066] [组合物 P5]

[0067] 使 3- 巯基三甲氧基硅烷 4moL、2-(3, 4 环氧环己基) 乙基三甲氧基硅烷 4moL 和二羟甲基丙酸 1moL 在乙醇中反应, 之后与纯水混合, 调节使固体成分为 10%。官能团 (a) 个数为 4 个, 每个官能团 (b) 的分子量约为 1900。

[0068] [组合物 P6]

[0069] 使 3- 缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷 4moL、乙二胺 1moL 在乙醇中反应, 之后与纯水混合, 调节使固体成分为 10%。所得到的产物的官能团 (a) 个数为 4 个, 每个官能团 (b) 的分子量约为 500。

[0070] [组合物 P7]

[0071] 使 3- 氨基丙基三乙氧基硅烷 3moL 和三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚 1moL 在乙醇中反应, 之后与纯水混合, 调节使固体成分为 10%。反应产物的官能团 (a) 个数为 3 个,

每个官能团 (b) 的分子量为 300。

[0072] [组合物 P8]

[0073] 使 3- 巯基三甲氧基硅烷 7mol、季戊四醇聚缩水甘油醚 1mol 和 2- 氨基丙硫醇 1mol 在乙醇中反应，之后与纯水混合，调节使固体成分为 10%。所得到的产物的官能团 (a) 个数为 7 个，每个官能团 (b) 的分子量为 1500。

[0074] [Q1：尿烷树脂]

[0075] 在反应容器中加入聚醚多元醇（合成成分：丁二醇以及乙二醇、分子量 1500）：150 质量份、三羟甲基丙烷：6 质量份、N- 甲基 -N, N- 二乙醇胺：24 质量份、异氟尔酮二异氰酸酯：94 质量份以及甲基乙基酮 135 质量份，保持 70℃～75℃ 反应 1 小时，生成尿烷聚合物。接着，在该反应容器中加入二甲基硫酸 15 质量份，保持 50℃～60℃ 反应 30 分钟～60 分钟，生成阳离子型尿烷聚合物。接着，在该反应容器中加入水 576 质量份，将混合物均匀乳化之后，回收甲基乙基酮，得到水溶性的阳离子型尿烷树脂。

[0076] [Q2：环氧树脂]

[0077] 在反应容器中加入双酚 A 聚氧丙烯 2 摩尔加成产物 180 质量份，并进行搅拌加热。作为催化剂，三氟化硼酸二乙基醚络合物 0.9 质量份，在 60～70℃ 下经 1 小时向其中滴加 2- 乙基己基单缩水甘油基醚（环氧当量 198）27 质量份，将其直接熟化 1.5 小时，进行加成反应。通过盐酸吸收量确认系统内的环氧乙烷环的消失，之后利用 48 质量% 氢氧化钠 3 质量份使三氟化硼酸乙基醚络合物失活。将生成的羟基，添加表氯醇 370 质量份和四甲基氯化铵 1.4 质量份，在减压、50～60℃ 的条件下使表氯醇回流，在滴加 48 质量% 氢氧化钠 109 质量份的同时进行回流脱水。滴完后，经过 3 小时的回流脱水使其进行脱水反应。通过过滤去除生成的氯化钠。在减压下馏去表氯醇。得到的树脂，环氧当量为 283，粘度为 1725mPa·s(25℃)，总氯含量为 0.4 质量%。混合得到的环氧树脂 300 质量份和水 700 质量份，添加聚氧乙烯类乳化剂 3.0 质量份，利用搅拌机进行强制乳化。

[0078] [Q3：丙烯酸树脂]

[0079] 在反应容器内使苯乙烯：25 质量份、丙烯酸丁酯：25 质量份、丙烯腈：20 质量份、丙烯酸：15 质量份、丙烯酸羟乙酯：10 质量份、N- 羟甲基丙烯酰胺：5 质量份进行共聚，并混合生成的丙烯酸树脂 300 质量份、水 700 质量份和聚氧乙烯类乳化剂 0.5 质量份，利用搅拌机进行强制乳化。

[0080] [Q4：酚醛树脂]

[0081] 在具有回流冷却器的 1000ml 的烧瓶中，添加苯酚 1 摩尔以及作为催化剂的对甲苯磺酸 0.3g，将内部温度提高至 100℃，经 1 小时添加甲醛水溶液 0.85 摩尔，在 100℃ 下回流 2 小时，使其进行反应。之后，水冷静置反应容器，在分离为上层的水层没有混浊之后，进行倾析而除去水分，然后加热搅拌至 170～175℃，除去未反应的部分以及水。接着，将温度降低至 100℃，添加丁基溶纤剂 234g 而完全溶解缩聚物之后，添加纯水 234g，在系统内的温度降低至 50℃ 时，添加二乙醇胺 1 摩尔，在 50℃ 下经过约 1 小时向其中滴加甲醛水溶液 1 摩尔。进而，将温度提高至 80℃，搅拌约 3 小时的同时持续反应，得到阳离子型酚醛缩聚物。

[0082] [Q5：聚酯树脂]

[0083] 混合乙二醇 58.9 份、三羟甲基丙烷 6.8 份、1, 4- 环己烷二羧酸 34.4 份、对苯二甲酸 56.4 份、间苯二甲酸 66.4 份以及聚合催化剂, 加热搅拌, 在除去生成的水的同时进行酯化反应, 得到了数均分子量为 3000、 T_g 40°C、羟值 50mgKOH/g 以下以及酸值 0.5mgKOH/g 以下的聚酯树脂。利用环己烷稀释由此得到的树脂, 制备固体成分 60% 的聚酯树脂溶液, 在强制搅拌的同时向水中以水 900 质量份对应聚酯树脂 100 质量份的比例进行添加, 得到进行强制乳化的聚酯树脂水性分散体。

[0084] [Q6: 聚烯烃树脂]

[0085] 在反应容器中加入乙烯-丙烯酸共聚物 112g、28% 氨水 11.3g (相当于 60% 中和) 以及作为水性分散介质的水 276.7g, 在搅拌下进行加热而使其升温。在反应容器内的温度达到 95°C 之后, 在该温度下持续搅拌 4 小时, 之后在搅拌的同时将内容物质冷却至室温, 得到被中和的乙烯-丙烯酸共聚物的水性分散液。

[0086] 金属化合物 (C)

[0087] C1: 六氟钛酸

[0088] C2: 钛醇盐

[0089] C3: 六氟锆酸

[0090] C4: 碳酸氧锆铵

[0091] C5: 六氟铪酸

[0092] C6: 乙酰丙酮氧钒

[0093] C7: 磷酸氢镁

[0094] C8: 乙酰丙酮锌

[0095] C9: 偏钨酸铵

[0096] C10: 钼酸铵

[0097] C11: 磷酸氢铝

[0098] C12: 硝酸镍

[0099] C13: 硝酸钴

[0100] C14: 硝酸铈

[0101] C15: 磷酸氢钙

[0102] 向组合物 P1 ~ P8 中适当添加树脂 Q1 ~ Q6、金属化合物 C1 ~ C15、表 1 ~ 3 所示的酸 (D) 以及胶体分散体 (E), 制备如表 1 ~ 3 所示的、作为方式 1 实施例的水性金属表面处理剂。调整此处理剂在水中的固体成分浓度为 10%, 刮棒涂布在表 1 ~ 3 所示的试验板的表面, 使干燥被膜量为 700mg/m², 并干燥使最终板温达到 80°C, 形成被膜。

[0103] 比较例 1

[0104] 在试验板 (表 4 ~ 10 所示) 上进行反应型铬酸盐处理, 将该基体浸渍于在去离子水中溶解有 γ -缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷 12.0 质量% 和甲醇 10.0 质量% 的比较处理液中, 用挤干辊除去水分后, 进行干燥使最终板温达到 80°C, 形成被膜。

[0105] 比较例 2

[0106] 使用 No.3 刮棒涂布在试验板的表面涂布去离子水中溶解有 γ -缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷 5.0 质量% 和甲醇 10 质量% 的比较处理液, 进行干燥使最终板温达到 80°C, 形成被膜。

[0107] 比较例 3

[0108] 使用 No.3 刮棒涂布在试验板的表面涂布去离子水中溶解有碳酸铅铵 2.0g/L、磷酸铵 2.0g/L 和乙酰丙酮钒 0.5g/L 的比较处理液，并进行干燥使最终板温达到 80℃，形成被膜。

[0109] 比较例 4

[0110] 使用 No.3 刮棒涂布在试验板的表面涂布水中分散有离子交联聚合物树脂 4.0g/L、含多官能环氧基的水溶性化合物 0.5g/L、铵离子吸附二氧化硅 0.5g/L 的比较处理液，并进行干燥使最终板温达到 80℃，形成被膜。

[0111] 关于方式 2 的水系金属表面处理剂的制备及对试验板的涂布和干燥（实施例），以及用于比较的水系金属表面处理剂的制备及对试验板的涂布和干燥（比较例）

[0112] 有机化合物 (A)

[0113] A1：3-缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷

[0114] A2：3-氨基丙基三甲氧基硅烷

[0115] A3：3-巯基丙基三甲氧基硅烷

[0116] A4：3-异氰酸丙基三甲氧基硅烷

[0117] A5：季戊四醇聚缩水甘油醚

[0118] A6：二苯甲烷二异氰酸

[0119] A7：三聚氰胺

[0120] A8：二羟甲基丙酸

[0121] A9：N，N-二异丙基碳化二亚胺

[0122] 有机化合物 (B)

[0123] B1：N-(氨基乙基)3-氨基丙基三甲氧基硅烷

[0124] B2：二苯甲烷二胺

[0125] B3：新戊基乙二醇聚缩水甘油醚聚氧乙烯加成产物

[0126] B4：甘油

[0127] B5：二氨基烷基磺酸

[0128] B6：α-甘油磷酸

[0129] 有机高分子 (Q)

[0130] 与方式 1 中所述相同

[0131] 金属化合物 (C)

[0132] 与方式 1 中所述相同

[0133] 向水中适宜添加有机化合物 (A)、有机化合物 (B)、有机高分子 (Q)、金属化合物 (C)、表 11 所示的酸 (D) 以及胶体分散体 (E)，制成表 11 所示的，作为方式 2 实施例的水性金属表面处理剂。调整此处理剂在水中的固体成分浓度为 10%，在表 12 ~ 18 所示的试验板的表面进行刮棒涂布，使干燥被膜量为 700mg/m²，并进行干燥使最终板温达到 80℃，形成被膜。

[0134] 比较例 1

[0135] 在试验板上进行反应型铬酸盐处理，将该基体浸渍于在去离子水中溶解有 γ-缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷 12.0 质量%和甲醇 10.0 质量%的比较处理液中，用挤干

辊除去水分后, 进行干燥使最终板温达到 80℃, 形成被膜。

[0136] 比较例 2

[0137] 使用 No.3 刮棒涂布在试验板的表面涂布去离子水中溶解有 γ -缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷 5.0 质量%和甲醇 10 质量%的比较处理液, 并进行干燥使最终板温达到 80℃, 形成被膜。

[0138] 比较例 3

[0139] 使用 No.3 刮棒涂布在试验板的表面涂布去离子水中溶解有碳酸铅铵 2.0g/L、磷酸铵 2.0g/L 和乙酰丙酮钒 0.5g/L 的比较处理液, 并进行干燥使最终板温达到 80℃, 形成被膜。

[0140] 比较例 4

[0141] 使用 No.3 刮棒涂布在试验板的表面涂布水中分散有离子交联聚合物树脂 4.0g/L、含多官能环氧基的水溶性化合物 0.5g/L、铵离子吸附二氧化硅 0.5g/L 的比较处理液, 并进行干燥使最终板温达到 80℃, 形成被膜。

[0142] 比较例 5

[0143] 使用 No.3 刮棒涂布在试验板的表面涂布水中溶解有阳离子型尿烷树脂 8.0g/L、锆氟酸 0.5g/L、3-缩水甘油氧丙基三乙氧基硅烷 1.0g/L 的比较处理液, 并进行干燥使最终板温达到 80℃, 形成被膜。

[0144] 评价试验 (方式 1 和方式 2 通用)

[0145] (1) 平面部位耐腐蚀性

[0146] 通过 JIS-Z-2371 进行盐水喷雾试验 120 小时, 观察白锈的生成情况。

[0147] <评价标准>

[0148] ◎ = 生成锈的面积小于总面积的 3%

[0149] ○ = 生成锈的面积为总面积的 3%以上且小于 10%

[0150] △ = 生成锈的面积为总面积的 10%以上且小于 30%

[0151] × = 生成锈的面积为总面积的 30%以上

[0152] (2) 加工部位耐腐蚀性

[0153] 进行杯突试验 (挤出 7mm) 后, 通过 JIS-Z-2371 进行盐水喷雾试验 72 小时, 观察白锈的生成情况。

[0154] <评价标准>

[0155] ◎ = 生成锈的面积小于总面积的 10%

[0156] ○ = 生成锈的面积为总面积的 10%以上且小于 20%

[0157] △ = 生成锈的面积为总面积的 20%以上且小于 30%

[0158] × = 生成锈的面积为总面积的 30%以上

[0159] (3) 耐酸性

[0160] 在 25℃下在 0.5N 盐酸水溶液中浸渍 20 分钟之后, 进行 48 小时的根据平面部位耐腐蚀性 JIS-Z-2371 的盐水喷雾试验, 观察产生白锈的情况。

[0161] <评价标准>

[0162] ◎ = 生成锈的面积小于总面积的 3%

[0163] ○ = 生成锈的面积为总面积的 3%以上且小于 10%

[0164] \triangle = 生成锈的面积为总面积的 10% 以上且小于 30%

[0165] \times = 生成锈的面积为总面积的 30% 以上

[0166] (4) 耐碱性

[0167] 在 60°C 下在 0.5N 氢氧化钠水溶液中浸渍 20 分钟之后, 进行 48 小时的根据平面部位耐腐蚀性 JIS-Z-2371 的盐水喷雾试验, 观察产生白锈的情况。

[0168] < 评价标准 >

[0169] \odot = 生成锈的面积小于总面积的 3%

[0170] \circ = 生成锈的面积为总面积的 3% 以上且小于 10%

[0171] \triangle = 生成锈的面积为总面积的 10% 以上且小于 30%

[0172] \times = 生成锈的面积为总面积的 30% 以上

[0173] (5) 稳定性

[0174] 使用 40°C 的高温槽, 通过至凝胶化经过的天数来评价试剂的稳定性。

[0175] < 评价标准 >

[0176] \odot = 无凝胶化

[0177] \circ = 凝胶化天数在 90 天以上且不足 120 天

[0178] \triangle = 凝胶化天数在 60 天以上且不足 90 天

[0179] \times = 凝胶化天数不足 60 天

[0180] 评价试验的结果

[0181] 关于方式 1 的试验结果如表 4 ~ 10 中所示, 可知表 1 ~ 3 中的实施例 1 ~ 56, 显示了与铬酸盐同等的耐腐蚀性, 同时具有耐酸性和耐碱性, 是极其稳定的水系试剂。

[0182] 关于方式 2 的试验结果如表 12 ~ 18 中所示, 可知表 11 中的实施例 1 ~ 15, 显示了与铬酸盐同等的耐腐蚀性, 同时具有耐酸性和耐碱性, 是极其稳定的水系试剂。

[0183]

表 1 方式 1 的实施例

No.	试验材料	组合物	有机高分子 Q		金属化合物 C		酸 D		胶体分散体 (E)	
			Q1	Q/P	C1	C/Si		D/Si		E/Si
No.1	BG	P1	Q1	1	C1	0.01	氢氟酸	1.0	SiO ₂	5
No.2		P2	Q1	33	C2	2.4	磷酸	3.5	ZrO ₂	3.5
No.3		P3	Q1	67	C3	0.07	磷酸	0.3	-	-
No.4		P4	Q1	0.5	C4	0.03	磷酸	4.2	TiO ₂	2
No.5		P5	Q1	20	C5	3.1	抗坏血酸	9.4	Sn	2
No.6		P6	Q2	60	C6	0.1	氢氟酸	2.4	-	-
No.7		P7	Q2	80	C7	1.2	氢氟酸	3.2	-	-
No.8		P8	Q2	10	C8	0.3	柠檬酸	0.5	Hf	2.5
No.9	GF	P1	Q2	0.5	C9	0.15	磷酸	0.0	Ce	2
No.10		P2	Q2	5	C10	2.2	氢氟酸	3.4	-	-
No.11		P3	Q3	10	C11	3.4	磷酸	5.4	-	-
No.12		P4	Q3	30	C12	8.4	氢氟酸	6.1	-	-
No.13		P5	Q3	50	C13	2.6	酒石酸	3.8	-	-
No.14		P6	Q3	20	C14	0.1	磷酸	2.1	-	-
No.15		P7	Q3	25	C15	3.6	氢氟酸	6.1	Nb	1
No.16		P8	Q3	20	C1	2.8	丙二酸	1.0	SiO ₂	3.5
No.17	ZN	P1	Q4	0.02	C2	6.4	磷酸	4.8	ZrO ₂	5
No.18		P2	Q4	0.05	C3	6.4	磷酸	2.4	TiO ₂	5
No.19		P3	Q4	0.1	C4	3.2	-	-	-	-
No.20		P4	Q4	0.8	C5	2.7	氢氟酸	1.1	Sn	2.5
No.21		P5	Q4	1.5	C6	9.4	丁酸	5.9	Hf	3
No.22		P6	Q5	3.3	C7	2.4	氢氟酸	3.4	Ce	0.1
No.23		P7	Q5	5	C8	3.1	氢氟酸	2.2	Nb	0.5
No.24		P8	Q5	10	C9	2.8	磷酸	8.4	-	-

[0184]

表 2 方式 1 的实施例

No.	试验材料	组合物	有机高分子 Q		金属化合物 C		酸 D		胶体分散体 (E)	
			Q/P	Q/Si	C/Si		D/Si		E/Si	
No.25	GI	P1	Q5	50	C10	5.4	琥珀酸	6.1	SiO ₂	2
No.26		P2	Q5	12.5	C11	2.4	氢氟酸	3.1	ZrO ₂	2.5
No.27		P3	Q5	30	-	-	-	-	-	-
No.28		P4	Q6	37.5	C13	0.05	磷酸	2.1	TiO ₂	3
No.29		P5	Q6	50	C14	0.04	乳酸	5.8	Sn	3
No.30		P6	Q6	80	C15	2.4	氢氟酸	4.8	Hf	3.5
No.31		P7	Q6	20	C1	0.5	氢氟酸	3.4	Ce	3
No.32		P8	Q6	15	C2	9.1	酞酸	2.0	-	-
No.33	GL	P1	Q6	30	C3	2.4	磷酸	0.4	-	-
No.34		P2	Q1	3	C4	8.7	氢氟酸	0.05	-	-
No.35		P3	Q1	8	C5	3.6	氢氟酸	3.0	-	-
No.36		P4	Q1	15	C6	0.1	氢氟酸	2.4	-	-
No.37		P5	Q1	25	C7	0.05	氢氟酸	6.4	Nb	1
No.38		P6	Q1	45	C8	3.4	氢氟酸	3.2	SiO ₂	1
No.39		P7	Q2	30	C9	0.8	磷酸	8.7	ZrO ₂	2.5
No.40		P8	Q2	21	C10	3.4	乳酸	9.4	TiO ₂	2.5

[0185]

表 3 方式 1 的实施例

No.	试验材料	组合物	有机高分子 Q		金属化合物 C		酸 D		胶体分散体 (E)	
			Q/P	Q/Si	C/Si	D/Si	E/Si	E/Si		
No.41	GA	P1	Q2	80	C11	4.8	磷酸	10	Sn	3.5
No.42		P2	Q2	30	C12	3.9	磷酸	3.1	Hf	3.5
No.43		P3	Q2	21	C13	5.7	磷酸	2.8	Ce	2
No.44		P4	Q3	45	-	-	-	-	-	-
No.45		P5	Q3	30	C15	3.4	酞酸	4.4	Nb	2
No.46		P6	Q3	0.5	C1	2.8	氢氟酸	6.1	SiO ₂	2.5
No.47		P7	Q3	1	C2	5.4	氢氟酸	3.7	ZrO ₂	2.5
No.48		P8	Q3	2.5	C3	2	磷酸	9.4	-	-
No.49	AL	P1	Q3	15	C4	4.8	磷酸	3.1	TiO ₂	2
No.50		P2	Q4	3	C5	3.6	磷酸	5.4	-	-
No.51		P3	Q4	5	C6	2.2	氢氟酸	9.7	Sn	3.5
No.52		P4	Q4	0.5	C7	7.8	氢氟酸	6.1	Hf	3.5
No.53		P5	Q4	0.02	C8	8.1	酒石酸	5.8	-	-
No.54		P6	Q4	3	C9	2.4	磷酸	4.4	Ce	4.5
No.55		P7	Q4	2	C10	3.4	磷酸	6.7	Nb	5
No.56		P8	Q4	10	-	-	-	-	-	-

[0186] 表 4 方式 1 的实施例以及比较例的评价

[0187]

EG		耐腐蚀性		耐酸性	耐碱性	稳定性
		平面部位	加工部位			
实施例	No.1	◎	◎	◎	◎	◎
	No.2	◎	◎	◎	◎	◎
	No.3	◎	◎	◎	◎	◎
	No.4	◎	◎	◎	◎	◎
	No.5	◎	◎	◎	◎	◎
	No.6	○	○	◎	◎	◎
	No.7	○	○	◎	◎	◎
	No.8	○	○	◎	◎	◎
比较例 1		○	○	◎	◎	△
比较例 2		△	×	×	△	×
比较例 3		△	×	○	○	○
比较例 4		○	△	○	×	○
比较例 5		◎	◎	×	◎	○

[0188] 表 5 方式 1 的实施例以及比较例的评价

[0189]

GF		耐腐蚀性		耐酸性	耐碱性	稳定性
		平面部位	加工部位			
实施例	No.9	○	○	◎	◎	◎
	No.10	○	○	◎	◎	◎
	No.11	○	○	○	○	◎
	No.12	○	○	○	○	◎
	No.13	○	○	○	○	◎
	No.14	○	○	○	○	◎
	No.15	○	○	○	○	◎
	No.16	○	○	○	○	◎
比较例 1		○	○	◎	◎	△
比较例 2		○	○	×	△	×
比较例 3		◎	○	○	○	○
比较例 4		○	△	○	×	○
比较例 5		○	○	×	◎	○

[0190] 表 6 方式 1 的实施例以及比较例的评价

[0191]

ZN		耐腐蚀性		耐酸性	耐碱性	稳定性
		平面部位	加工部位			
实施例	No.17	◎	◎	◎	○	◎
	No.18	◎	◎	◎	○	◎
	No.19	◎	◎	◎	○	◎
	No.20	◎	◎	◎	○	◎
	No.21	◎	◎	◎	○	◎
	No.22	○	○	◎	○	◎
	No.23	○	○	◎	○	◎
	No.24	○	○	◎	○	◎
比较例 1		○	○	◎	◎	△
比较例 2		○	△	×	△	×
比较例 3		○	△	○	○	○
比较例 4		○	△	○	×	○
比较例 5		○	◎	×	◎	○

[0192] 表 7 方式 1 的实施例以及比较例的评价

[0193]

GI		耐腐蚀性		耐酸性	耐碱性	稳定性
		平面部位	加工部位			
实施例	No.25	○	○	◎	○	◎
	No.26	○	○	◎	○	◎
	No.27	○	○	◎	○	◎
	No.28	○	◎	○	○	◎
	No.29	○	◎	○	○	◎
	No.30	○	◎	○	○	◎
	No.31	○	◎	○	○	◎
	No.32	○	◎	○	○	◎
比较例 1		○	○	◎	◎	△
比较例 2		○	△	×	△	×
比较例 3		○	△	○	○	○
比较例 4		○	△	○	×	○
比较例 5		◎	◎	×	◎	○

[0194] 表 8 方式 1 的实施例以及比较例的评价

[0195]

EG		耐腐蚀性		耐酸性	耐碱性	稳定性
		平面部位	加工部位			
实施例	No.33	○	◎	○	○	◎
	No.34	◎	◎	◎	◎	◎
	No.35	◎	◎	◎	◎	◎
	No.36	◎	◎	◎	◎	◎
	No.37	◎	◎	◎	◎	◎
	No.38	◎	◎	◎	◎	◎
	No.39	○	○	◎	◎	◎
	No.40	○	○	◎	◎	◎
比较例 1		○	○	◎	◎	△
比较例 2		△	△	×	△	×
比较例 3		△	△	○	○	○
比较例 4		○	△	○	×	○
比较例 5		◎	○	×	◎	○

[0196] 表 9 方式 1 的实施例以及比较例的评价

[0197]

GF		耐腐蚀性		耐酸性	耐碱性	稳定性
		平面部位	加工部位			
实施例	No.41	○	○	◎	◎	◎
	No.42	○	○	◎	◎	◎
	No.43	○	○	◎	◎	◎
	No.44	○	○	○	○	◎
	No.45	○	○	○	○	◎
	No.46	○	○	○	○	◎
	No.47	○	○	○	○	◎
	No.48	○	○	○	○	◎
比较例 1		○	○	◎	◎	△
比较例 2		△	△	×	△	×
比较例 3		△	△	○	○	○
比较例 4		○	△	○	×	○
比较例 5		◎	○	×	◎	○

[0198] 表 10 方式 1 的实施例以及比较例的评价

[0199]

ZN		耐腐蚀性		耐酸性	耐碱性	稳定性
		平面部位	加工部位			
实施例	No.49	○	○	○	○	◎
	No.50	◎	◎	◎	○	◎
	No.51	◎	◎	◎	○	◎
	No.52	◎	◎	◎	○	◎
	No.53	◎	◎	◎	○	◎
	No.54	◎	◎	◎	○	◎
	No.55	◎	◎	◎	○	◎
	No.56	◎	◎	◎	○	◎
比较例 1		○	○	◎	◎	△
比较例 2		○	◎	×	△	×
比较例 3		○	◎	○	○	○
比较例 4		○	△	○	×	○
比较例 5		○	○	×	◎	○

[0200]

表 11 方式 2 的实施例

No.	有机化合物 A	有机化合物 B	A : B (摩尔比)	有机树脂 Q		金属化合物 C		酸 D		胶体分散体 E	
				Q1	Q/(A+B)	C1	C/Si		D/Si		E/Si
No.1	A1	B1	2:1	Q1	0.1	C1	0.03	磷酸	-	-	-
No.2	A1	B1	2:1	Q1	0.5	C2	1.2	磷酸	0.8	ZrO ₂	1.5
No.3	A1	B2	2:1	Q1	20	C3	3.7	磷酸	2.4	TiO ₂	0.2
No.4	A1	B2	2:1	Q2	1	C4	5.4	氢氟酸	1.5	Sn	3.8
No.5	A1	B5	2:1	Q2	5	C5	2.1	氢氟酸	3.2	Hf	2.7
No.6	A2	B3	2:1	Q2	10	C6	0.01	氢氟酸	9.4	Ce	5.4
No.7	A3	B3	2:1	Q3	3	C7	9.9	氢氟酸	3.1	Nb	6.8
No.8	A4	B1	2:1	Q3	15	C8	8.2	甲酸	5.4	SiO ₂	0.05
No.9	A4	B2	2:1	Q4	10	C9	0.4	丁酸	0.04	ZrO ₂	2.4
No.10	A4	B4	2:1	Q4	20	C10	6.2	醋酸	3.2	TiO ₂	3.9
No.11	A5	B1	1:2	Q4	50	C11	8.1	草酸	4.8	Sn	2.5
No.12	A6	B1	1:2	Q5	40	C12	3.4	琥珀酸	3.6	Hf	0.01
No.13	A7	B1	1:2	Q5	80	C13	6.4	乳酸	8.7	Ce	3.3
No.14	A8	B1	1:2	Q6	20	C14	2.2	酒石酸	6.4	Nb	7.8
No.15	A9	B1	1:2	Q6	45	C15	0.1	柠檬酸	3.1	SiO ₂	6.4

[0201] 表 12 方式 2 的实施例以及比较例的评价

[0202]

EG		耐腐蚀性		耐酸性	耐碱性	稳定性
		平面部位	加工部位			
实施例	No.1	◎	◎	◎	◎	◎
	No.2	○	○	◎	◎	◎
	No.3	◎	◎	◎	◎	◎
	No.4	◎	◎	◎	◎	◎
	No.5	○	○	◎	◎	◎
	No.6	◎	○	◎	◎	◎
	No.7	◎	○	○	○	◎
	No.8	◎	◎	○	○	◎
	No.9	○	○	◎	○	◎
	No.10	◎	◎	◎	○	◎
	No.11	◎	◎	◎	○	◎
	No.12	○	○	◎	○	◎
	No.13	◎	○	◎	○	◎
	No.14	◎	○	○	○	◎
	No.15	◎	◎	○	○	◎
比较例 1		○	○	◎	◎	△
比较例 2		△	×	×	△	×
比较例 3		△	×	○	×	○
比较例 4		○	△	○	○	○
比较例 5		◎	◎	×	◎	○

[0203] 表 13 方式 2 的实施例以及比较例的评价

[0204]

GF		耐腐蚀性		耐酸性	耐碱性	稳定性
		平面部位	加工部位			
实施例	No.1	○	○	◎	◎	◎
	No.2	○	○	◎	◎	◎
	No.3	◎	○	◎	◎	◎
	No.4	◎	◎	◎	◎	◎
	No.5	○	○	◎	◎	◎
	No.6	◎	◎	◎	◎	◎
	No.7	◎	◎	○	○	◎
	No.8	◎	○	○	○	◎
	No.9	○	○	◎	○	◎
	No.10	◎	○	◎	○	◎
	No.11	◎	◎	◎	○	◎
	No.12	○	○	◎	○	◎
	No.13	◎	◎	◎	○	◎
	No.14	◎	◎	○	○	◎
	No.15	◎	○	○	○	◎
比较例 1		○	○	◎	◎	△
比较例 2		○	○	×	△	×
比较例 3		◎	○	○	○	○
比较例 4		○	△	○	×	○
比较例 5		○	○	×	◎	○

[0205] 表 14 方式 2 的实施例以及比较例的评价

[0206]

ZN		耐腐蚀性		耐酸性	耐碱性	稳定性
		平面部位	加工部位			
实施例	No.1	◎	◎	◎	◎	◎
	No.2	○	○	◎	◎	◎
	No.3	◎	◎	◎	◎	◎
	No.4	◎	◎	◎	◎	◎
	No.5	○	○	◎	◎	◎
	No.6	◎	○	◎	◎	◎
	No.7	◎	○	○	○	◎
	No.8	◎	◎	○	○	◎
	No.9	○	○	◎	○	◎
	No.10	◎	◎	◎	○	◎
	No.11	◎	◎	◎	○	◎
	No.12	○	○	◎	○	◎
	No.13	◎	○	◎	○	◎
	No.14	◎	○	○	○	◎
	No.15	◎	◎	○	○	◎
比较例 1		○	○	◎	◎	△
比较例 2		○	△	×	△	×
比较例 3		○	△	○	○	○
比较例 4		○	○	○	×	○
比较例 5		○	◎	×	◎	○

[0207] 表 15 方式 2 的实施例以及比较例的评价

[0208]

GI		耐腐蚀性		耐酸性	耐碱性	稳定性
		平面部位	加工部位			
实施例	No.1	○	○	◎	◎	◎
	No.2	○	○	◎	◎	◎
	No.3	◎	○	◎	◎	◎
	No.4	◎	◎	◎	◎	◎
	No.5	○	○	◎	◎	◎
	No.6	◎	◎	◎	◎	◎
	No.7	◎	◎	○	○	◎
	No.8	◎	○	○	○	◎
	No.9	○	○	◎	○	◎
	No.10	◎	○	◎	○	◎
	No.11	◎	◎	◎	○	◎
	No.12	○	○	◎	○	◎
	No.13	◎	◎	◎	○	◎
	No.14	◎	◎	○	○	◎
	No.15	◎	○	○	○	◎
比较例 1		○	○	◎	◎	△
比较例 2		○	△	×	△	×
比较例 3		○	△	○	○	○
比较例 4		○	△	○	×	○
比较例 5		◎	◎	×	◎	○

[0209] 表 16 方式 2 的实施例以及比较例的评价

[0210]

GL		耐腐蚀性		耐酸性	耐碱性	稳定性
		平面部位	加工部位			
实施例	No.1	○	○	◎	◎	◎
	No.2	○	○	◎	◎	◎
	No.3	◎	◎	◎	◎	◎
	No.4	◎	○	◎	◎	◎
	No.5	○	○	◎	◎	◎
	No.6	◎	○	◎	◎	◎
	No.7	◎	◎	○	○	◎
	No.8	◎	◎	○	○	◎
	No.9	○	○	◎	○	◎
	No.10	◎	◎	◎	○	◎
	No.11	◎	○	◎	○	◎
	No.12	○	○	◎	○	◎
	No.13	◎	○	◎	○	◎
	No.14	◎	◎	○	○	◎
	No.15	◎	◎	○	○	◎
比较例 1		○	○	◎	◎	△
比较例 2		△	△	×	△	×
比较例 3		△	△	○	○	○
比较例 4		○	△	○	×	○
比较例 5		◎	○	×	◎	○

[0211] 表 17 方式 2 的实施例以及比较例的评价

[0212]

GA		耐腐蚀性		耐酸性	耐碱性	稳定性
		平面部位	加工部位			
实施例	No.1	○	◎	◎	◎	◎
	No.2	○	○	◎	◎	◎
	No.3	○	○	◎	◎	◎
	No.4	◎	○	◎	◎	◎
	No.5	○	○	◎	◎	◎
	No.6	◎	◎	◎	◎	◎
	No.7	◎	◎	○	○	◎
	No.8	◎	◎	○	○	◎
	No.9	○	○	◎	○	◎
	No.10	○	○	◎	○	◎
	No.11	◎	○	◎	○	◎
	No.12	○	○	◎	○	◎
	No.13	◎	◎	◎	○	◎
	No.14	◎	◎	○	○	◎
	No.15	◎	◎	○	○	◎
比较例 1		○	○	◎	◎	△
比较例 2		△	△	×	△	×
比较例 3		△	△	○	○	○
比较例 4		○	△	○	×	○
比较例 5		◎	○	×	◎	○

[0213] 表 18 方式 2 的实施例以及比较例的评价

[0214]

AL		耐腐蚀性		耐酸性	耐碱性	稳定性
		平面部位	加工部位			
实施例	No.1	○	◎	○	◎	◎
	No.2	○	○	○	○	◎
	No.3	◎	◎	◎	◎	◎
	No.4	◎	○	○	◎	◎
	No.5	○	○	○	○	◎
	No.6	◎	○	◎	◎	◎
	No.7	◎	◎	○	◎	◎
	No.8	○	○	○	○	◎
	No.9	○	○	○	○	◎
	No.10	◎	◎	◎	◎	◎
	No.11	◎	○	○	◎	◎
	No.12	○	○	○	○	◎
	No.13	◎	○	◎	◎	◎
	No.14	◎	◎	○	◎	◎
	No.15	○	○	○	○	◎
比较例 1		○	○	◎	◎	△
比较例 2		○	◎	×	△	×
比较例 3		○	◎	○	○	○
比较例 4		○	△	○	×	○
比较例 5		○	◎	×	◎	○