

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5125285号
(P5125285)

(45) 発行日 平成25年1月23日(2013.1.23)

(24) 登録日 平成24年11月9日(2012.11.9)

(51) Int.Cl.		F I	
C 2 3 C 22/05 (2006.01)		C 2 3 C	22/05 Z A B
B 0 5 D 7/14 (2006.01)		B 0 5 D	7/14 I O I Z
B 3 2 B 9/00 (2006.01)		B 3 2 B	9/00 Z
B 3 2 B 15/20 (2006.01)		B 3 2 B	15/20

請求項の数 3 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2007-192064 (P2007-192064)	(73) 特許権者	000004743
(22) 出願日	平成19年7月24日(2007.7.24)		日本軽金属株式会社
(65) 公開番号	特開2008-50693 (P2008-50693A)		東京都品川区東品川二丁目2番20号
(43) 公開日	平成20年3月6日(2008.3.6)	(74) 代理人	100132230
審査請求日	平成21年12月16日(2009.12.16)		弁理士 佐々木 一也
(31) 優先権主張番号	特願2006-202501 (P2006-202501)	(74) 代理人	100082739
(32) 優先日	平成18年7月25日(2006.7.25)		弁理士 成瀬 勝夫
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100087343
			弁理士 中村 智廣
		(74) 代理人	100110733
			弁理士 鳥野 正司
		(72) 発明者	高澤 令子
			静岡県静岡市清水区蒲原1-34-1、日本軽金属株式会社 グループ技術センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミニウム塗装材及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルミニウム又はアルミニウム合金からなるアルミニウム材の表面に、水分散性シリカ、リン酸及び有機バインダーを含む皮膜形成処理液を塗布して形成され、珪素化合物をシリコン量5～200mg/m²及びシリコン含有率30～46.7重量%の範囲で含有すると共に、リン酸由来のリン化合物をリン量0.1～20mg/m²及びリン含有率0.2～10重量%の範囲で含有し、かつ、有機バインダーを35重量%以下の範囲で含有し、また、クロムを実質的に含まない無機皮膜を介して塗膜が形成されていることを特徴とするアルミニウム塗装材。

【請求項2】

水分散性シリカがコロイダルシリカである請求項1に記載のアルミニウム塗装材。

【請求項3】

アルミニウム又はアルミニウム合金からなるアルミニウム材の表面にクロムを実質的に含まない塗膜を有するアルミニウム塗装材の製造方法であり、上記アルミニウム材の表面に、水分散性シリカ、リン酸及び有機バインダーを含有すると共にクロムを実質的に含まない皮膜形成処理液を塗布し、シリコン量5～200mg/m²及びシリコン含有率30～46.7重量%、リン量0.1～20mg/m²及びリン含有率0.2～10重量%、及び有機バインダー35重量%以下であり、かつ、クロムを実質的に含まない無機皮膜を形成し、次いでこの無機皮膜の上に前記塗膜を形成することを特徴とするアルミニウム塗装材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、アルミニウム又はアルミニウム合金からなるアルミニウム材の表面に耐食性に優れた塗膜を有するアルミニウム塗装材及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

アルミニウム材の耐食性処理にはクロメート処理やリン酸クロメート処理等のクロム系表面処理剤を用いる方法がよく知られており、これらの方法は現在でも広く行われている（特許文献1～3参照）。

しかしながら、近年、環境負荷物質の使用を規制しようとする気運が世界的に高まってきており、例えばEUでは、廃自動車指令等により6価のクロムに関する法規制が始まっている。

【0003】

また、本発明者は、分子内に3つ以上の一級アルコール性水酸基を有する3価以上の多価アルコールを併用することにより、3価のクロム（硝酸クロム）を使用することを提案し（特許文献4参照）、更に、この3価のクロムについては、今のところ法規制はされていないが、加熱すると一部が6価のクロムに変化するという報告もあることから、アルミニウム材の表面にシリコン含有塗膜（シリコン元素を含む塗膜）を有し、6価及び3価のクロムを実質的に全く含まない、いわゆる「ノンクロム」であって環境に優しく、しかも耐食性に優れたアルミニウム塗装材を開発して提案した（特許文献5参照）。

【0004】

更に、ノンクロメート型の被覆処理の例としては、亜鉛めっき鋼板等の金属板の表面に、特定の架橋樹脂マトリックス（A）50～90質量%とコロイダルシリカ、リン酸及び酸化ニオブゾル等の無機防錆剤（B）10～50質量%とを含む皮膜を形成することにより、ノンクロメート型で耐食性、耐アルカリ性、耐溶剤性、耐傷つき性及び密着性に優れた有機被覆処理金属板を提供することが提案されている（特許文献6参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平1-299,877号公報

【特許文献2】特公平02-42,389号公報

【特許文献3】特公平03-77,440号公報

【特許文献4】特開2000-256,868号公報

【特許文献5】特開2004-283,824号公報

【特許文献6】特開2005-281,863号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明者は、係るノンクロムで環境に優しくて優れた耐食性能を有する塗膜が形成されているアルミニウム塗装材について、更に検討を進めた結果、意外なことには、アルミニウム材の表面とこの塗膜との間に、所定の珪素酸化物を所定のシリコン量で含有し、また、リン酸由来のリン化合物を所定のリン量で含有すると共に、35重量%以下の有機バインダーを含有する皮膜（無機皮膜）を介在させることにより、得られたアルミニウム塗装材の耐食性能を顕著に改善できるだけでなく、曲げ加工性をも向上させることが可能であることを見出し、本発明を完成した。

【0007】

従って、本発明の目的は、アルミニウム又はアルミニウム合金からなるアルミニウム材の表面に塗膜を有し、ノンクロムで環境に優しくて優れた耐食性能を有するだけでなく、優れた曲げ加工性をも有するアルミニウム塗装材を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

すなわち、本発明は、アルミニウム又はアルミニウム合金からなるアルミニウム材の表面に、水分散性シリカ、リン酸及び有機バインダーを含む皮膜形成処理液を塗布して形成され、珪素化合物をシリコン量5～200mg/m²及びシリコン含有率30～46.7重量%の範囲で含有すると共に、リン酸由来のリン化合物をリン量0.1～20mg/m²及びリン含有率0.2～10重量%の範囲で含有し、かつ、有機バインダーを35重量%以下の範囲で含有し、また、クロムを実質的に含まない無機皮膜を介して塗膜が形成されていることを特徴とするアルミニウム塗装材である。ここで、「クロムを実質的に含まない」とは、無機皮膜の蛍光X線分析でクロムが検出限界以下(0.5mg/m²以下)であることを意味し、意識的にクロムを添加しないことを意味する。

10

【0009】

本発明において、アルミニウム材としては、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる圧延材、押出形材、ダイカスト材、鋳物材等や、これらを適宜加工して得られる加工材、更にはこれらの材料を適宜組み合わせ得られる組合せ材等が挙げられる。

【0010】

本発明において、アルミニウム材の表面に形成される無機皮膜は、珪素酸化物をシリコン量5mg/m²以上200mg/m²以下、好ましくは10mg/m²以上100mg/m²以下の範囲で含有することが必要である。この無機皮膜におけるシリコン量が5mg/m²より少ないと、耐系錆性が劣るとい問題があり、反対に、200mg/m²より多くなると、密着性が不良になるという問題が生じる。

20

【0011】

また、この無機皮膜は、通常その膜厚が5nm以上500nm以下、好ましくは20nm以上300nm以下であるのがよく、また、この皮膜中のシリコン含有率が30重量%以上46.7重量%以下、好ましくは32重量%以上46.7重量%以下であるのがよい。この無機皮膜の膜厚が5nmより薄いと、耐系錆性が不足する虞があり、反対に、500nmより厚くなると、密着性が不足する虞が生じる。また、皮膜中のシリコン含有率が30重量%より少ないと、耐系錆性が劣るとい問題が生じ、46.7重量%より多いと汎用的な原料では皮膜形成が難しくなりコストが高くなるという問題が生じる。

【0012】

更に、この無機皮膜は、水分散性シリカを原料として形成された皮膜であり、この水分散性シリカとしてはコロイダルシリカ、気相シリカ等があり、より好ましくはコロイダルシリカである。そして、コロイダルシリカとしては、特に限定されるものではないが、具体的には例えば、球状のコロイダルシリカとして、日産化学工業社製のスノーテックス-C、スノーテックス-0、スノーテックス-N、スノーテックス-S、スノーテックス-OL、スノーテックス-XS、スノーテックス-XL等があり、また、鎖状のコロイダルシリカとして、日産化学工業社製のスノーテックス-UP、スノーテックス-OUP等がある。また、気相シリカとしては、日本アエロジル社製のアエロジル130、アエロジル200、アエロジル200CF、アエロジル300、アエロジル300CF、アエロジル380、アエロジルMOX80等がある。

30

【0013】

そして、本発明の無機皮膜は、曲げ加工性等の製造に必要な耐屈曲性を改善するために、珪素酸化物に加えて、通常35重量%以下、好ましくは30重量%以下2重量%以上の有機バインダーを含有することが必要である。この有機バインダーの含有率が35重量%を超えると、耐食性が低下するとい問題が生じ、また、2重量%より低くなると、場合によっては耐屈曲性の改善効果が無くなるという問題が生じる。

40

【0014】

この目的で使用される有機バインダーとしては、好適には水系樹脂及びノ又は架橋剤からなるものが用いられ、特に限定されるものではないが、水系樹脂としては、例えば、水系アクリル樹脂、水系ポリエステル樹脂、水系ポリウレタン樹脂、水系エポキシ樹脂等やポリアクリル酸、ポリビニルアルコール等の水溶性樹脂等を挙げることができ、また、架

50

橋剤としては、これらの水系樹脂を架橋するアミノ樹脂、ポリイソシアネート化合物、ブロックポリイソシアネート化合物、エポキシ化合物、多価アルコール、シラン化合物、ジルコニア系の架橋剤等を挙げることができる。

【0015】

更にまた、本発明の無機皮膜には、一層の耐食性の向上等を目的として、この無機皮膜を形成する皮膜形成処理の際に、使用する皮膜形成処理液中に上記珪素酸化物に加えてリン酸を添加し、これによって無機皮膜中にリン酸由来のリン化合物が添加される。添加されたリン酸は、皮膜形成時にアルミニウム材表面と反応し、リン酸アルミニウム等のリン酸塩を生成し、無機皮膜中にリン化合物として含有される。この目的で無機皮膜中に添加されるリン酸由来のリン化合物の添加量は、この皮膜中のリン量として0.1 mg/m²以上20 mg/m²以下、好ましくは0.5 mg/m²以上10 mg/m²以下であるのがよく、また、皮膜中のリン含有率として10重量%以下の範囲内であるのがよい。このリン化合物の添加量については、皮膜中のリン量が、0.1 mg/m²未満であると、リン化合物添加の目的が達成されず、また、20 mg/m²を超えて添加すると密着性不良という問題が生じ、また、皮膜中のリン含有率については、10重量%を超えると密着性が低下するという問題が生じる。

10

【0016】

この目的で皮膜形成処理液中に添加されるリン酸としては、特に限定されないが、好ましくは、例えばオルトリン酸、ホスホン酸、ピロリン酸、及びトリポリリン酸から選ばれた1種又は2種以上の混合物を挙げることができる。

20

【0017】

また、この無機皮膜には、上記珪素酸化物、リン化合物及び有機バインダーに加えて、必要により一層の耐食性の向上等を目的として無機化合物を添加してもよい。ここでいう無機化合物とは、上記の珪素酸化物やリン化合物以外の無機化合物のことであり、皮膜中の無機化合物の添加量は35重量%以下であることが好ましい。皮膜中の無機化合物の添加量が35重量%を超えると耐食性が低下する。皮膜形成処理液中に添加される無機化合物としては、例えば、アルミナゾル、ジルコニアゾル、チタニアゾル等の金属酸化物ゾルや、酸化亜鉛、酸化チタン、硫酸バリウム、アルミナ、カオリン、酸化鉄等の無機顔料を挙げることができる。

【0018】

本発明において、アルミニウム材の表面に無機皮膜を介して形成される塗膜については、特に限定されるものではなく、この塗膜を形成するための塗料としては、例えば、アクリル系塗料、ポリエステル系塗料、ウレタン系塗料、アクリルウレタン系、アクリルポリエステル系、エポキシ系塗料、フッ素系塗料、アクリルシリコン系塗料、ウレタンシリコン系塗料、アクリルウレタンシリコン系塗料、アルカリシリケート系塗料、コロイダルシリカ等を使用したシリカゾル系塗料、酸化チタン系塗料、セラミックス系塗料、本発明のシリコン含有塗料等を挙げることができ、有機系、無機系、有機・無機ハイブリッド系等のいずれの塗料であってもよい。

30

【0019】

また、アルミニウム材の表面に無機皮膜を介して形成される塗膜は、シリコン元素(Si)を含むシリコン含有塗料を塗布して形成され、塗膜中にシリコン元素(Si)を含むシリコン含有塗膜であってもよく、このシリコン含有塗膜を形成するためのシリコン含有塗料についても、特に制限されるものではない。このシリコン含有塗料としては、具体的にはシロキサン結合を有するモノマー又はポリマーを含有する塗料、又は、アルコキシシラン及び/又はシラノール基を含有する塗料である。このような塗料の具体例としては、例えば、アクリルシリコン系塗料、ウレタンシリコン系塗料、アクリルウレタンシリコン系塗料、アルカリシリケート系塗料、シリカゾル系塗料、シリカ系塗料、セラミックス系塗料等を挙げることができ、また、塗料系としては、溶剤系、水系エマルジョン系、水系等の塗料を挙げることができるが、特に好ましくは、水系エマルジョン塗料である。

40

【0020】

50

本発明において、アルミニウム材の表面に無機皮膜を介して形成される塗膜は、それ自体がアルミニウム塗装材の最外層表面を形成する上塗り塗膜であってもよいが、更にその上に上塗り塗膜を積層するためにプライマー層として機能するプライマー塗膜であってもよい。そして、無機皮膜の上に形成される塗膜の膜厚については、アルミニウム塗装材の使用目的等に応じて適宜選択されるものであるが、プライマー層として機能するプライマー塗膜の膜厚については、通常0.1 μm以上20 μm以下、好ましくは0.5 μm以上15 μm以下であるのがよく、0.1 μmより薄いと十分な耐食性能が発揮されず、反対に、15 μmより厚くなると上塗り塗膜との密着性が低下するという問題が生じる。

【0021】

そして、本発明の塗膜がプライマー層として用いられる場合、その塗膜の上に更に上塗り塗料を塗布して上塗り塗膜が形成されるが、ここで用いられる上塗り塗料についても特に制限はなく、例えば、アクリル系塗料、ポリエステル系塗料、ウレタン系塗料、アクリルウレタン系、アクリルポリエステル系、エポキシ系塗料、フッ素系塗料、アクリルシリコン系塗料、ウレタンシリコン系塗料、アクリルウレタンシリコン系塗料、アルカリシリケート系塗料、コロイダルシリカ等を使用したシリカゾル系塗料、酸化チタン系塗料、セラミックス系塗料、本発明のシリコン含有塗料等を挙げることができ、有機系、無機系、有機・無機ハイブリッド系等のいずれの塗料であってもよい。また、この上塗り塗膜については、単一層塗膜に限らず、二層以上の多層塗膜でもよく、更に、その膜厚については特に制限されないが通常は1～100 μmが好ましい。

【0022】

本発明のアルミニウム塗装材は、アルミニウム材の表面に、珪素酸化物、リン酸、及び有機バインダーを含有する皮膜形成処理液を塗布してシリコン量が5～200 mg/m²であって有機バインダー35重量%以下の無機皮膜を形成する皮膜形成処理を行い、次いで得られた無機皮膜の上に塗料を塗布して塗膜を形成することにより製造される。

【0023】

この本発明のアルミニウム塗装材の製造に際しては、好ましくは、皮膜形成処理に先駆けて、予めその表面に、脱脂や表面調整等を目的として、酸溶液、好ましくはpH6以下の酸溶液による酸処理、及び/又は、アルカリ溶液、好ましくはpH8以上のアルカリ溶液によるアルカリ処理からなる前処理を施してもよい。

【0024】

ここで、この前処理に用いる酸溶液としては、例えば、市販の酸性脱脂剤で調製したものの、硫酸、硝酸、フッ酸、リン酸等の鉱酸や酢酸、クエン酸等の有機酸や、これらの酸を混合して得られた混合酸等の酸試薬を用いて調製したもの等を用いることができ、好ましくはpH6以下の酸溶液であるのがよく、また、アルカリ溶液としては、例えば、市販のアルカリ性脱脂剤により調製したもの、苛性ソーダ等のアルカリ試薬により調製したもの、又はこれらのものを混合して調製したもの等を用いることができ、好ましくはpH8以上のアルカリ溶液であるのがよい。

【0025】

また、前処理に用いる酸溶液及び/又はアルカリ溶液は珪素化合物を含有していてもよい。珪素化合物を含有する酸溶液及び/又はアルカリ溶液を用いて前処理を行うことにより、アルミニウム材の表面とその上に形成される無機皮膜との間の密着性がより強固になるという作用効果が期待される。このような珪素化合物を含有する酸溶液及び/又はアルカリ溶液としては、例えば、コロイダルシリカを含有する酸溶液やメタ珪酸ソーダ等の珪酸塩を含有するアルカリ溶液等を例示することができる。

【0026】

上記の酸溶液及び/又はアルカリ溶液を用いて行なう前処理の操作方法及び処理条件については、従来よりこの種の酸溶液又はアルカリ溶液を用いて行なわれている前処理の操作方法及び処理条件と同様でよく、例えば、浸漬法、スプレー法等の方法により、室温から90℃まで、好ましくは室温から70℃までの温度で、1工程1秒から15分程度、好ましくは5秒から10分程度の条件で行うのがよいが、より好ましくは、5秒から3分

10

20

30

40

50

あるのがよい。

【0027】

なお、この酸溶液及び/又はアルカリ溶液を用いて行なう前処理において、アルミニウム材の表面は、エッチングされてもよく、また、されなくてもよい。

そして、アルミニウム材の表面に前処理を施した後は、必要により水洗処理してもよく、この水洗処理には工業用水、地下水、水道水、イオン交換水等を用いることができ、製造されるアルミニウム塗装材に応じて適宜選択される。更に、前処理されたアルミニウム材については、必要により乾燥処理されるが、この乾燥処理についても、室温で放置する自然乾燥でよいほか、エアブロー、ドライヤー、オープン等を用いて行う強制乾燥でもよい。

10

【0028】

次に、アルミニウム材の表面に、あるいは、必要により上記の酸処理及び/又はアルカリ処理による前処理が施されたアルミニウム材の表面に、好ましくはコロイダルシリカ等の水分散性シリカからなる珪素酸化物と、有機バインダーと、リン酸とを含有し、必要により更に所定の無機化合物が添加された皮膜形成処理液を塗布して、シリコン量5~200mg/m²の無機皮膜を形成する皮膜形成処理が施される。この皮膜形成処理液については、水溶液あるいはアルコール溶液が好ましく、必要により表面調整剤、溶剤等を添加してもよい。

【0029】

アルミニウム材の表面に上記の皮膜形成処理液を塗布して無機皮膜を形成する皮膜形成処理の操作方法及び処理条件については、例えば、ロールコート法、スプレーコート法、浸漬法、バーコート法、静電塗装法等によるプレコート法であっても、また、スプレーコート法、スピコート法、浸漬法、静電塗装法等によるポストコート法により、通常、室温から80℃まで、好ましくは室温から50℃までの温度範囲で、1工程1秒から10分程度、好ましくは2秒から5分程度の条件で行うのがよく、また、塗布後に必要により乾燥処理されるが、この乾燥処理についても、室温で放置する自然乾燥でよいほか、エアブロー、ドライヤー、オープン等を用いて行う強制乾燥でもよい。強制乾燥の場合は、室温~250℃で1秒~10分程度、好ましくは2秒から5分程度乾燥するのがよい。

20

【0030】

以上のようにしてアルミニウム材の表面に所定の無機皮膜が形成された後、この無機皮膜の上に塗料を塗布して塗膜が形成される。この塗料の塗装方法については、例えばロールコート法、スプレーコート法、浸漬法、バーコート法、静電塗装法等によるプレコート法であっても、また、スプレーコート法、スピコート法、浸漬法、静電塗装法等によるポストコート法であってもよい。そして、塗装後の乾燥処理についても、塗料に応じた乾燥方法を採用すればよく、例えば、エアブロー、ドライヤー、オープン等を用いて室温から300℃の範囲で5秒から24時間行う方法を例示することができる。

30

【0031】

また、上記塗膜をプライマー層として用い、その上に上塗り塗膜を設ける場合についても、従来のプライマー層の上に上塗り塗料を塗布して上塗り塗膜を形成せしめる場合と変わりなく、例えば形成されたプライマー塗膜の上にロールコート法、スプレーコート法、浸漬法、バーコート法、静電塗装法等によるプレコート法や、スプレーコート法、スピコート法、浸漬法、静電塗装法等によるポストコート法で上塗り塗料を塗布し、次いで上塗り塗料に応じた乾燥方法で乾燥すればよい。

40

【発明の効果】

【0032】

本発明によれば、アルミニウム又はアルミニウム合金からなるアルミニウム材の表面に塗膜を有し、クロムを実質的に含まないノンクロムで環境に優しく優れた耐食性能を有すると共に優れた曲げ加工性を有するアルミニウム塗装材を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

50

以下、実施例及び比較例に基づいて、本発明の好適な実施の形態を具体的に説明する。

【0034】

〔実施例2～5、7、9、11及び12、参考例1、6及び8、及び比較例1～6〕

アルミニウム材として大きさ70mm×150mm×0.8mmのアルミニウム板(JIS 5052)を用意し、これら各実施例、各参考例及び各比較例のアルミニウム板について、以下のようにして前処理、無機皮膜形成、塗膜の形成を行なった。

【0035】

〔前処理〕

参考例1では、10wt%-硫酸水溶液中に40で3分間浸漬し、水洗し、乾燥させた。

【0036】

実施例2及び比較例1では、10wt%-硫酸水溶液中に40で3分間浸漬し、水洗した後、5wt%-水酸化ナトリウム水溶液中に40で3分間浸漬し、水洗し、次いで10wt%-硫酸水溶液中に室温下で1分間浸漬し、水洗し、乾燥させた。

【0037】

実施例3及び比較例2では、30wt%-硝酸水溶液中に室温下で5分間浸漬し、水洗し、乾燥させた。

【0038】

実施例4では、2wt%-リン酸水溶液中に60 30秒間浸漬し、水洗し、乾燥させた。

【0039】

実施例5では、珪素化合物を含有する酸溶液として、日産化学工業製のスノーテックス-0(ST-0)を使用して調製した2重量%のコロイダルシリカを含有する5wt%-硝酸溶液に60 30秒浸漬し、水洗し、乾燥させた。

【0040】

実施例7及び9、参考例6及び8、及び比較例3～6では、珪素化合物を含有するアルカリ溶液として、メタ珪酸ナトリウムを含有する脱脂剤(脱脂剤A:日本ペイント社製商品名:サーフクリーナー155)の2重量%水溶液を用い、60で30秒間浸漬した後、水洗して乾燥させた。

【0041】

実施例11及び12、及び参考例10では、珪素化合物を含有するアルカリ溶液として、メタ珪酸ナトリウムを含有する脱脂剤(脱脂剤B:日本ペイント社製商品名:サーフクリーナー53)の2重量%水溶液を用い、60で3分間浸漬した後、水洗して乾燥させた。

【0042】

〔皮膜形成処理〕

珪素化合物を含有する処理液として、表1に示す水分散性シリカを含有する表2(各実施例及び参考例)及び表3(比較例1～5)に示す組成の皮膜形成処理液を用いた。

【0043】

【表1】

	メーカー名	固形分濃度 (wt%)	平均粒径(nm)	分散媒
ST-C	日産化学工業(株)	20	10～20	水
ST-O	〃	20	10～21	水
ST-S	〃	30	7～9	水
ST-OL	〃	20	40～50	水
IPA-ST	〃	30	10～20	イソプロパノール

10

20

30

40

50

【 0 0 4 4 】

【表 2】

		参考例	実施例				参考例
		1	2	3	4	5	6
珪素酸 化物	ST-C	20					
	ST-O			8	10	6	
	ST-S						
	ST-OL		12				5
	IPA-ST						
リン化 合物	リン酸		0.30	0.50	0.30	0.10	
	リン酸アルミニ ウム						
無機化 合物	アルミナゾル			0.3			5.0
	ジルコニアゾル				0.7		
	ベーマイト					1.0	
有機バ インダ ー	ポリアクリル酸		0.1	0.5	2	1	0.1
	ペンタリット		0.003	0.013	0.050	0.025	0.003
	ポリビニルアル コール	1.00					
	サイメル 303	0.10					
溶媒	iso-C ₃ H ₇ OH			10			
	残部(水)	78.900	87.597	80.687	86.950	91.875	89.897
		実施例	参考例	実施例	参考例	実施例	
		7	8	9	10	11	12
珪素酸 化物	ST-C						
	ST-O		15	15			
	ST-S				10		
	ST-OL					5	5.3
	IPA-ST	15					
リン化 合物	リン酸	0.60		0.60		0.02	0.02
	リン酸アルミニ ウム		0.5	0.5			
無機化 合物	アルミナゾル	0.1					
	ジルコニアゾル						
	ベーマイト						
有機バ インダ ー	ポリアクリル酸	0.1	0.5	0.5		1.2	2.0
	ペンタリット	0.003	0.013	0.013		0.030	0.050
	ポリビニルアル コール				1.0		
	サイメル 303				0.10		
溶媒	iso-C ₃ H ₇ OH	10					10
	残部(水)	74.197	83.987	83.387	88.900	93.750	82.630

10

20

30

40

【 0 0 4 5 】

【表 3】

比較例 No.	1	2	3	4	5
珪素酸化物	ST-C				
	ST-0	0.6	40	40	5
	ST-0L				0.8
リン化合物	リン酸			5.00	0.50
無機化合物	アルミナゾル			25	2.0
	ジルコニアゾル				10.0
有機バインダー	ポリアクリル酸	4	30	15	
	ペンタリット	0.100	0.750	0.375	
	残部(水)	95.300	29.250	39.625	74.200

10

【0046】

各実施例、参考例及び比較例 1～5 では、前処理後に、表 2 及び表 3 に示す組成の皮膜形成処理液をバーコーター # 3 で塗装し、最高到達温度 (PMT: Peak metal temperature) 200 で 1 分間乾燥させた。

【0047】

この際に、実施例 2～5、7、9、11 及び 12 と、参考例 8 と、比較例 3、5 においては、水分散性シリカ以外に、表 2 及び表 3 に示す割合でリン酸 (和光純薬工業社製の試薬特級: リン酸含有量 85 wt%) 及び/又はリン酸アルミニウム (和光純薬工業社製の試薬化学用) を添加した。

20

【0048】

また、実施例 2～5、7、9、11 及び 12 と、参考例 6 及び 8 と、比較例 1～3 においては、有機バインダーとしてポリアクリル酸 (アキュマー1510、ロームアンドハース社製、固形分 25 wt%) と架橋剤である多価アルコールのペンタエリスリトール (ペンタリット、広栄化学工業製) とを添加した。

【0049】

また、参考例 1 及び 10 においては、バインダーとしてポリビニルアルコール (VC-10、日本酢ビポバル製) と架橋剤であるアミノ樹脂 (サイメル303、日本サイテック製) とを添加した。

30

【0050】

また、実施例 3～5 及び 7 と、参考例 6 と、比較例 4 及び 5 においては、無機化合物としてアルミナゾル (アルミナゾル-100、日産化学工業製、固形分: 10 wt%)、ジルコニアゾル (ナノユースZR-30AL、日産化学工業製、固形分: 30 wt%) 又はベーマイト (AS-100、日産化学工業製、固形分: 10 wt%) を添加した。

【0051】

更に、比較例 6 においては、この無機皮膜を形成するための皮膜形成処理を実施しなかった。

40

【0052】

上記のようにして形成された各実施例、参考例、及び比較例 1～5 の無機皮膜について、皮膜単位面積中に含有されるシリコン量 (Si量: mg/m²) 及びリン量 (P量: mg/m²) をそれぞれ蛍光 X 線分析により以下の方法で測定した。測定には、99.999%の純アルミの板に実施例 1～12 及び比較例 1～5 と同様の方法で無機皮膜を作製し、皮膜単位面積中に含有されるシリコン量 (Si量: mg/m²) 及びリン量 (P量: mg/m²) を定量分析した。クロムに関して、同様に 99.999%の純アルミの箔に無機皮膜を塗装し、蛍光 X 線分析でクロム量 (Cr量) の定量分析を行い、検出されない (検出限界以下、Crの検出限界は 0.5mg/m²である。) ことを確認した。

【0053】

50

更に、皮膜中のシリコン含有率（Si含有率：wt%）及びリン含有率（P含有率：wt%）については、無機皮膜を形成する塗料を一定量分取し、200℃で5分間加熱後、形成された無機皮膜の重量を測定し、化学分析により、Si量とP量とを定量分析し、含有率を求めた。

【0054】

〔塗膜の形成〕

無機皮膜を介して形成される塗膜は表4に示す塗料を用いて形成した。シリコン含有塗膜の形成は、表4のシリコン含有塗料である塗料F、G、H、及びIを用いた。

【0055】

【表4】

	塗料名	メーカー	樹脂系	色
A	Vニット 150	大日本塗料(株)	ポリエステル系	ホワイト
B	Vニット 120	大日本塗料(株)	エポキシ系	クリア
C	DIF J-15	日本ファインコーティングス(株)	ポリエステル系	クリア
D	DIF H-10	日本ファインコーティングス(株)	ポリエステル系	クリア
E	DIF P-66	日本ファインコーティングス(株)	エポキシ系	ホワイト
F	アクアブリッド ASi90	ダイセル化学工業(株)	アクリルシリコンエマルジョン	クリア
G	アクアブリッド 4790	ダイセル化学工業(株)	アクリルシリコンエマルジョン	クリア
H	ベルクリーン #1000	日本油脂(株)	アクリルウレタンシリコン系	クリア
I	アルコ SPNo100	ナトコ(株)	アクリルシリコン系	クリア
J	Vニット 500	大日本塗料(株)	ポリエステル系	ホワイト
K	Vニット 500	大日本塗料(株)	ポリエステル系	クリア
L	NKC 2000	日本ファインコーティングス(株)	アクリルポリエステル系	クリア
M	NKC 45A	日本ファインコーティングス(株)	ポリエステル系	ホワイト

【0056】

〔実施例2～5、7及び12、参考例1、6、及び比較例1～6〕

上記の前処理及び皮膜形成処理が行なわれた後の各実施例2～5、7及び12、参考例1、6、並びに比較例1～6の各アルミニウム板について、下記の方法で塗膜を形成し、各試験片（アルミニウム塗装材）を調製した。

【0057】

参考例1では、塗料Aをバーコート塗装し、最高到達温度（PMT: Peak metal temperature）210℃で40秒間の焼付け処理をして乾燥させ、膜厚5μmの塗膜を形成した。次いで、塗料Jをバーコート塗装し、PMT225℃で60秒間の焼付け処理をして乾燥させ、膜厚20μmの塗膜を形成し、実施例1の試験片（アルミニウム塗装材）を調製した。

【0058】

実施例2では、塗料Bをバーコート塗装し、PMT225℃で60秒間の焼付け処理を

10

20

30

40

50

して乾燥させ、膜厚 10 μm の塗膜を形成し、実施例 2 の試験片 (アルミニウム塗装材) を調製した。

【0059】

実施例 3 では、塗料 C をパーコート塗装し、PMT 210 で 40 秒間の焼付け処理をして乾燥させ、膜厚 10 μm の塗膜を形成した。次いで、塗料 K をパーコート塗装し、PMT 225 で 60 秒間の焼付け処理をして乾燥させ、膜厚 10 μm の塗膜を形成し、実施例 3 の試験片 (アルミニウム塗装材) を調製した。

【0060】

実施例 4 では、塗料 D をパーコート塗装し、PMT 210 で 40 秒間の焼付け処理をして乾燥させ、膜厚 2 μm の塗膜を形成した。次いで、塗料 C をパーコート塗装し、PMT 225 で 60 秒間の焼付け処理をして乾燥させ、膜厚 10 μm の塗膜を形成し、実施例 4 の試験片 (アルミニウム塗装材) を調製した。

【0061】

実施例 5 では、塗料 E をパーコート塗装し、PMT 210 で 40 秒間の焼付け処理をして乾燥させ、膜厚 1 μm の塗膜を形成した。次いで、塗料 M をパーコート塗装し、PMT 225 で 60 秒間の焼付け処理をして乾燥させ、膜厚 15 μm の塗膜を形成し、実施例 5 の試験片 (アルミニウム塗装材) を調製した。

【0062】

参考例 6 では、塗料 F をパーコート塗装し、PMT 230 で 40 秒間の焼付け処理をして乾燥させ、膜厚 0.5 μm の塗膜を形成した。次いで、塗料 K をパーコート塗装し、PMT 225 で 60 秒間の焼付け処理をして乾燥させ、膜厚 30 μm の塗膜を形成し、実施例 6 の試験片 (アルミニウム塗装材) を調製した。

【0063】

実施例 7 では、塗料 G をパーコート塗装し、PMT 230 で 100 秒間の焼付け処理をして乾燥させ、膜厚 20 μm の塗膜を形成し、実施例 7 の試験片 (アルミニウム塗装材) を調製した。

【0064】

実施例 12 では、塗料 F をパーコート塗装し、PMT 230 で 40 秒間の焼付け処理をして乾燥させ、膜厚 5 μm の塗膜を形成した。次いで、塗料 K をパーコート塗装し、PMT 225 で 60 秒間の焼付け処理をして乾燥させ、膜厚 10 μm の塗膜を形成し、実施例 12 の試験片 (アルミニウム塗装材) を調製した。

【0065】

比較例 1 及び 3 ~ 6 では、塗料 C をパーコート塗装し、PMT 220 で 40 秒間の焼付け処理をして乾燥させ、膜厚 10 μm の塗膜を形成した。次いで、塗料 K をパーコート塗装し、PMT 225 で 60 秒間の焼付け処理をして乾燥させ、膜厚 10 μm の塗膜を形成し、比較例 1 及び 3 ~ 6 の試験片 (アルミニウム塗装材) を調製した。

【0066】

比較例 2 では、塗料 D をパーコート塗装し、PMT 220 で 40 秒間の焼付け処理をして乾燥させ、膜厚 5 μm の塗膜を形成した。次いで、塗料 K をパーコート塗装し、PMT 225 で 60 秒間の焼付け処理をして乾燥させ、膜厚 10 μm の塗膜を形成し、比較例 2 の試験片 (アルミニウム塗装材) を調製した。

【0067】

〔実施例 9 及び 11、参考例 8 及び 10〕

参考例 8 では、塗料 H をスプレー塗装し、PMT 170 で 20 分間焼き付けて乾燥させ、膜厚 30 μm のシリコン含有塗膜を形成し、実施例 8 の試験片 (アルミニウム塗装材) を調製した。

【0068】

実施例 9 では、塗料 I をスプレー塗装し、PMT 100 で 20 分間焼き付けて乾燥させ、膜厚 5 μm のシリコン含有塗膜を形成した。次いで、塗料 K をパーコート塗装し、PMT 225 で 60 秒間の焼付け処理をして乾燥させ、膜厚 10 μm の塗膜を形成し、実

10

20

30

40

50

施例 9 の試験片 (アルミニウム塗装材) を調製した。

【 0 0 6 9 】

参考例 1 0 では、塗料 I をスプレー塗装し、PMT 1 0 0 で 2 0 分間焼き付けて乾燥させ、膜厚 5 0 μm のシリコン含有塗膜を形成し、実施例 1 0 の試験片 (アルミニウム塗装材) を調製した。

【 0 0 7 0 】

実施例 1 1 では、塗料 I をスプレー塗装し、PMT 1 0 0 で 2 0 分間焼き付けて乾燥させ、膜厚 1 0 μm のシリコン含有塗膜を形成し、実施例 1 1 の試験片 (アルミニウム塗装材) を調製した。

【 0 0 7 1 】

〔塗装材の耐食性能試験〕

以上のようにして調製された各実施例、各参考例及び各比較例の各試験片について、下記の塩水噴霧試験、耐系錆性試験、及び沸騰水浸漬試験を行い、耐食性能を評価すると共に、屈曲試験を実施して曲げ加工性を評価した。

【 0 0 7 2 】

塩水噴霧試験は、JIS K5600の方法でクロスカットを入れ 1 0 0 0 hr 実施した。1 0 0 0 hr 後の塗膜で、カット部に腐食、フクレ等の発生が全く無く、カット部の密着性が良好なものを、カット部の腐食が 1mm 以内で、フクレが無く、密着性が良好なものを、カット部の腐食が 1mm 以上、または、フクレの発生、または密着性が不良等の異常が発生したものを × として評価した。

【 0 0 7 3 】

耐系錆性試験は、試験片に 1 片が 7 cm のクロスカットを入れ、3 5 の 3wt%-塩酸溶液に 2 分間浸漬し、4 0 8 5 %RH の恒温恒湿槽に 1 5 0 0 時間 (hr) 静置した。この際に発生した最大系錆長さを測定し、1 mm 未満を、1 mm 以上 2 mm 未満を、2 mm 以上 3 mm 未満を、3 mm 以上を × として評価した。

【 0 0 7 4 】

沸騰水浸漬試験は、試験片を沸騰水に 5 時間浸漬し、試験終了後に膨れ、剥がれ等の異常を観察した後、二次物性として、塗膜の密着性を評価した。試験終了後の外観に異常のないものを、膨れ、剥がれ等の異常を生じたものを × として評価した。二次物性は、JIS K5600 の付着性 (クロスカット法) の方法で、剥離が生じているクロスカット部の面積が 5 % 以下 (分類 1 以下) を、5 % を超え 1 5 % 以下を、1 5 % を超え 3 5 % 以下を、3 5 % を超えるものを × とした。

【 0 0 7 5 】

屈曲試験は、JIS H4001 の方法で行い、塗膜に割れや剥がれのないものを、僅かな割れはあるが、剥がれのないものを、僅かな剥がれのあるものを、剥がれが大きいものを × として評価した。

以上の塩水噴霧試験、耐系錆性試験、沸騰水浸漬試験及び屈曲試験の結果を表 5 (各実施例及び各参考例) 及び表 6 (各比較例) に示す。

【 0 0 7 6 】

10

20

30

【表 5】

		参考例	実施例					参考例
		1	2	3	4	5	6	
塗膜構成	プライマー塗膜	A	—	C	D	E	F	
	上塗り塗膜	J	B	K	C	M	K	
珪素酸化物含有皮膜	有機バインダー (wt%)	21.6	1.0	6.3	18.2	16.6	1.8	
	無機化合物 (wt%)	—	—	1.4	7.0	6.0	32.7	
	含有量 (mg/m ²)	Si	112	67.2	44.8	56	33.6	28
		P	—	4.8	8.1	4.8	1.6	—
		Cr	不検出	→	→	→	→	→
	含有率 (wt%)	Si	36.6	41.8	34.1	31.0	33.7	30.6
P		—	3.0	6.1	2.7	1.6	—	
耐食性	塩水噴霧試験	○	○	◎	◎	◎	◎	
	耐糸錆試験	○	◎	◎	◎	◎	○	
	沸騰水浸漬試験	外観	○	○	○	○	○	○
		密着性	○	◎	◎	◎	◎	◎
屈曲試験		◎	○	◎	◎	◎	○	
		実施例	参考例	実施例	参考例	実施例		
		7	8	9	10	11	12	
塗膜構成	プライマー塗膜	—	—	I	—	—	F	
	上塗り塗膜	G	H	K	I	I	K	
珪素酸化物含有皮膜	有機バインダー (wt%)	0.5	3.8	3.3	26.8	24.5	33.8	
	無機化合物 (wt%)	0.2	—	—	—	—	—	
	含有量 (mg/m ²)	Si	126	84	84	84	28	29.68
		P	9.7	7.6	17.3	—	0.3	0.3
		Cr	不検出	→	→	→	→	→
	含有率 (wt%)	Si	41.6	38.5	33.8	34.1	34.6	30.4
P		3.2	3.5	7.0	—	0.4	0.3	
耐食性	塩水噴霧試験	○	○	○	○	○	○	
	耐糸錆試験	◎	◎	◎	○	◎	◎	
	沸騰水浸漬試験	外観	○	○	○	○	○	○
		密着性	○	◎	◎	◎	○	○
屈曲試験		○	◎	◎	◎	◎	◎	

10

20

30

【 0 0 7 7 】

【表 6】

比較例 No.		1	2	3	4	5	6	
塗膜構成	プライマー塗膜	C	D	C	C	C	C	
	上塗り塗膜	K	K	K	K	K	K	
珪素酸化物含有皮膜	有機バインダー (wt%)		90.2	50.8	25.2	—	—	—
	無機化合物 (wt%)		—	—	—	94.0	69.2	—
	含有量 (mg/m ²)	Si	3.36	224	224	4.48	28.0	—
		P	—	—	80.7	—	8.1	—
		Cr	不検出	→	→	→	→	—
	含有率 (wt%)	Si	4.6	23.0	22.8	2.8	10.1	—
P		—	—	8.2	—	2.9	—	
耐食性	塩水噴霧試験		×	×	×	×	×	×
	耐糸錆試験		×	×	×	×	×	×
	沸騰水浸漬試験	外観	×	×	×	×	×	×
		密着性	×	×	×	×	×	×
屈曲試験			◎	◎	◎	×	×	○

10

【産業上の利用可能性】

20

【0078】

本発明のアルミニウム塗装材は、6価及び3価のクロムを実質的に全く含まない、いわゆるノンクロムでありながら優れた耐食性能を有すると共に、優れた曲げ加工性を有するものであり、環境に優しい材料であるので広範囲の用途に安心して用いることができ、その工業的価値の高いものである。

フロントページの続き

(72)発明者 柏原 具裕

静岡県静岡市清水区蒲原 1 - 3 4 - 1、日本軽金属株式会社 グループ技術センター内

(72)発明者 海老原 健

静岡県静岡市清水区蒲原 1 - 3 4 - 1、日本軽金属株式会社 グループ技術センター内

審査官 祢屋 健太郎

(56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 3 0 3 2 6 3 (J P , A)

特開昭 5 2 - 1 3 4 8 3 4 (J P , A)

特開 2 0 0 5 - 2 8 1 8 6 3 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 3 6 3 7 6 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C 2 3 C 2 2 / 0 0 - 2 2 / 8 6