

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3545974号
(P3545974)

(45) 発行日 平成16年7月21日(2004.7.21)

(24) 登録日 平成16年4月16日(2004.4.16)

| | | |
|----------------------------|---------------|---|
| (51) Int. Cl. ⁷ | F I | |
| C 2 3 C 22/10 | C 2 3 C 22/10 | |
| C 2 3 C 22/12 | C 2 3 C 22/12 | |
| C 2 3 C 22/78 | C 2 3 C 22/78 | |
| // B 0 5 D 3/10 | B 0 5 D 3/10 | L |

請求項の数 8 (全 31 頁)

| | | | |
|-----------|----------------------------|-----------|---------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願平11-230060 | (73) 特許権者 | 000229597 |
| (22) 出願日 | 平成11年8月16日(1999.8.16) | | 日本パーカライジング株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2001-49451(P2001-49451A) | | 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 |
| (43) 公開日 | 平成13年2月20日(2001.2.20) | (74) 代理人 | 100113930 |
| 審査請求日 | 平成14年6月13日(2002.6.13) | | 弁理士 鮫島 正洋 |
| | | (74) 代理人 | 100088018 |
| | | | 弁理士 三浦 祐治 |
| | | (72) 発明者 | 坂内 洋勝 |
| | | | 東京都中央区日本橋1-15-1 日本パーカライジング株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 永嶋 康彦 |
| | | | 東京都中央区日本橋1-15-1 日本パーカライジング株式会社内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属材料のりん酸塩化成処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属材料を、濃度が0.001-30g/Lであり、粒径が5 μm以下の2価または3価の金属にかかる1種以上のりん酸塩粒子と促進成分とを含有する表面調整液に接触させた後、亜鉛イオンを0.5~5g/L、りん酸イオンを5~30g/L含有するりん酸塩化成処理液に接触させることを特徴とする金属材料のりん酸塩化成処理方法。

【請求項2】

金属材料を、粒径が5 μm以下の2価または3価の金属にかかる1種以上のりん酸塩粒子と単糖類、多糖類およびその誘導体から選ばれる1種以上からなる成分とを含有する表面調整液に接触させた後、亜鉛イオンを0.5~5g/L、りん酸イオンを5~30g/L含有するりん酸塩化成処理液に接触させることを特徴とする金属材料のりん酸塩化成処理方法。

【請求項3】

金属材料を、粒径が5 μm以下の2価または3価の金属にかかる1種以上のりん酸塩粒子と有機ホスホン酸化合物とを含有する表面調整液に接触させた後、亜鉛イオンを0.5~5g/L、りん酸イオンを5~30g/L含有するりん酸塩化成処理液に接触させることを特徴とする金属材料のりん酸塩化成処理方法。

【請求項4】

金属材料を、粒径が5 μm以下の2価または3価の金属にかかる1種以上のりん酸塩粒子と、酢酸ビニルの重合体またはその誘導体もしくは酢酸ビニルと共重合可能な単量体と

酢酸ビニルとの共重合体からなる水溶性高分子化合物の1種以上である成分とを含有する表面調整液に接触させた後、亜鉛イオンを0.5～5g/L、りん酸イオンを5～30g/L含有するりん酸塩化成処理液に接触させることを特徴とする金属材料のりん酸塩化成処理方法。

【請求項5】

金属材料を、粒径が5μm以下の2価または3価の金属にかかる1種以上のりん酸塩粒子、下記化学式1に示される単量体もしくは、不飽和カルボン酸単量体の中から選ばれる少なくとも1種以上と、前記単量体と共重合可能な単量体50重量%以下とを重合して得られる重合体または共重合体の1種以上である成分とを含有する表面調整液に接触させた後、亜鉛イオンを0.5～5g/L、りん酸イオンを5～30g/L含有するりん酸塩化成処理液に接触させることを特徴とする金属材料のりん酸塩化成処理方法。

10

【請求項6】

前記粒径が5μm以下の2価または3価の金属にかかる1種以上のりん酸塩粒子の濃度が0.001-30g/Lである、請求項2～5のいずれか1項に記載の金属材料のりん酸塩化成処理方法。

【請求項7】

前記りん酸塩化成処理液が、マグネシウムイオン、コバルトイオン、マンガンイオン、カルシウムイオン、タンゲステン酸イオン及びストロンチウムイオンからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の金属イオンを0.1～3.0g/L含有するものである請求項1ないし6に記載の金属材料のりん酸塩化成処理方法。

20

【請求項8】

前記りん酸塩化成処理液がニッケルイオンを含まないものである請求項1ないし6に記載の金属材料のりん酸塩化成処理方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】

本発明は、鋼板、亜鉛めっき鋼板、アルミニウム合金、マグネシウム合金等の金属材料に対して塗装密着性、塗装後耐食性に優れた均一被膜を形成させ、且つ、ニッケルイオンを含まないようりん酸塩化成処理液を使用する金属材料のりん酸塩化成処理方法に関するものである。

【0001】

30

【従来の技術】

現在、自動車ボディーには、耐食性及び鋼板と塗装との密着性を向上させるために、塗装前処理としてりん酸塩化成処理を施している。これは、金属をチタンコロイド系の表面調整液に接触させた後、りん酸イオン、亜鉛イオン、ニッケルイオン及びマンガンイオンを含む酸性溶液に接触させることにより、金属上にりん酸塩皮膜を析出させる方法である。

【0002】

しかしながら、昨今、環境保全意識の高まりの中、特にヨーロッパにおいてはニッケルの排水規制が厳しくなっており、将来的に日本においてもニッケルの排水規制が厳しくなることが懸念されている。

【0003】

40

上記のような理由からりん酸亜鉛処理に用いる化成処理液の無ニッケル化が求められている。

【0004】

しかしながら上記のりん酸塩処理プロセスにおけるりん酸塩処理液からニッケルを除いてしまうと、弊害としてりん酸塩被膜結晶の粗大化、りん酸塩被膜の不均一化、塗装後耐食性の低下および亜鉛めっき素材での耐水二次密着性の低下を招いてしまい満足する塗装性能を得ることが出来ない。

【0005】

上記問題点を解決するために、ニッケルを含まないりん酸塩処理方法が特表平7-505445に開示されている。これは、亜鉛イオン0.2～2g/L、銅イオン0.5～25

50

mg/L、りん酸イオン5～30g/Lを含有するりん酸塩化成処理を行う事でニッケルを含有しないりん酸塩被膜を形成させる処理方法である。この方法は銅をニッケル代替金属として使用しているが、銅は化成処理液中での許容量0.5～25mg/Lと微量であり、実際のラインでこの濃度を管理することは困難であるばかりか、銅めっきに起因する装置(設備)の電食も懸念されるといった問題がある。

【0006】

このような背景からニッケルを含まずとも、現行のニッケル含有りん酸塩化成処理と同等の塗装後密着性や塗装後耐食性を有するりん酸塩化成処理方法の開発が望まれている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来技術が有するりん酸塩処理の無ニッケル化に伴う問題点を解決するためになされたものであり、金属材料表面をニッケルを含まない化成処理液で処理し、塗装後耐食性及び塗装密着性に優れたりん酸塩化成被膜を形成させるためのりん酸塩化成処理方法を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、りん酸塩処理の無ニッケル化に伴う問題点を解決するための手段について鋭意検討し、金属材料を特定の表面調整処理後、りん酸塩化成処理すると、化成処理液中にニッケルイオンを含まずとも従来技術と同等の塗装後耐食性及び塗装密着性を付与させることが出来ることを新たに見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち本発明の第1の金属材料のりん酸塩化成処理方法は、金属材料を粒径が5μm以下の2価およびまたは3価の金属の1種以上を含有するりん酸塩から選ばれる1種以上のりん酸塩粒子と、促進成分として単糖類、多糖類およびその誘導体から選ばれる1種以上とを含有する表面調整液に接触させた後、ニッケルを含まず、亜鉛イオンを0.5～5g/L、りん酸イオンを5～30g/L及び化成促進剤を含有するりん酸塩化成処理液に接触させることを特徴とするものである。

【0010】

また、第2の化成処理方法は、金属材料を粒径が5μm以下の2価およびまたは3価の金属の1種以上を含有するりん酸塩から選ばれる1種以上のりん酸塩粒子と、促進成分として正りん酸、ポリりん酸または有機ホスホン酸化合物の1種以上とを含有する表面調整液に接触させた後、ニッケルを含まず、亜鉛イオンを0.5～5g/L、りん酸イオンを5～30g/L及び化成促進剤を含有するりん酸塩化成処理液に接触させることを特徴とするものである。

【0011】

また、第3の化成処理方法は、金属材料を粒径が5μm以下の2価およびまたは3価の金属の1種以上を含有するりん酸塩から選ばれる1種以上のりん酸塩粒子と、促進成分として酢酸ビニルの重合体またはその誘導体もしくは酢酸ビニルと共重合可能な単量体と酢酸ビニルとの共重合体からなる水溶性高分子化合物の1種以上とを含有する表面調整液に接触させた後、ニッケルを含まず、亜鉛イオンを0.5～5g/L、りん酸イオンを5～30g/L及び化成促進剤を含有するりん酸塩化成処理液に接触させることを特徴とするものである。

【0012】

また、第4の化成処理方法は、金属材料を粒径が5μm以下の2価およびまたは3価の金属の第3りん酸塩から選ばれる1種以上のりん酸塩粒子と、促進成分として下記化学式1に示される単量体もしくは、不飽和カルボン酸単量体の中から選ばれる少なくとも1種以上と、酢酸ビニル単量体と共重合可能な単量体50重量%以下とを重合して得られる重合体または共重合体の1種以上とを含有する表面調整液に接触させた後、ニッケルを含まず、亜鉛イオンを0.5～5g/L、りん酸イオンを5～30g/L及び化成促進剤を含有するりん酸塩化成処理液に接触させることを特徴とするものである。

10

20

30

40

50

【化2】

$$H_2C=C(R^1)-COOR^2 \quad \dots\dots\dots\text{化学式1}$$

(式中 R^1 はHまたは CH_3 、 R^2 はH、Cが1～5のアルキル基またはCが1～5のヒドロキシアルキル基)

【0013】

更に、前記化成処理液中に、マグネシウムイオン、コバルトイオン、マンガンイオン、カルシウムイオン、タングステン酸イオン及びストロンチウムイオンからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の金属イオンを0.1～3.0g/L含有させるのが好ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の内容を詳しく説明する。、本発明のりん酸塩処理方法を施される金属は、特に制限を受けるものではないが、鋼板、亜鉛めっき鋼板、亜鉛合金めっき鋼板、マグネシウム合金およびアルミニウム合金であることが好ましい。

【0015】

本発明においては、まず、りん酸塩化成処理の前に金属材料の表面を清浄にしておく必要がある。従って、予め表面が清浄な金属材料であれば、そのまま表面調整液に接触させることが可能であるが、鉄粉、ゴミ、油等の付着物により表面が汚染されている金属材料を処理する場合は、水系のアルカリ脱脂、エマルジョン脱脂、溶剤脱脂等の洗浄方法により表面に付着している汚染物質を除去しておく必要がある。なお、水系洗浄剤を使用する場合は洗浄後に水洗工程等を設け、金属表面に付着している洗浄液を除去しておくことが好ましい。

【0016】

次に本発明の表面調整工程について詳細に説明する。本発明表面調整液中に含まれる2価もしくは3価の金属のりん酸塩粒子は、粒径が5 μ m以下である事が必要である。この適用外では、水溶液中に不溶性物質が安定に存在できない場合があるので好ましくない。このりん酸塩粒子は、りん酸塩の結晶が析出する際の核となるばかりでなく析出反応そのものを促進する効果を担っている。すなわち表面調整工程において金属表面に吸着した2価もしくは3価の金属のりん酸塩粒子の一部はりん酸塩化成処理浴中で溶解することによって、金属表面のごく近傍にりん酸塩結晶の主成分を供給するため、りん酸塩結晶の初期析出反応を著しく促進するのである。

【0017】

尚、2価もしくは3価の金属としては、特に限定は無いが、Zn、Fe、Mn、Co、Ca、Mg及びAlの中から選ばれる少なくとも1種が好ましい。りん酸塩結晶が析出する際の核となり、且つ、りん酸塩結晶の初期析出反応を促進するためには、2価もしくは3価の金属のりん酸塩粒子濃度としては0.001～30g/Lが好ましい。なぜならば、2価もしくは3価の金属のりん酸塩粒子の濃度が0.001g/Lよりも小さいと金属表面に吸着する2価もしくは3価の金属のりん酸塩粒子の量が少ないためにりん酸塩結晶の初期析出反応を促進することが出来ず、また結晶の核となる2価もしくは3価の金属のりん酸塩粒子が少ないために結晶の析出反応は促進されない。2価もしくは3価の金属のりん酸塩粒子濃度が30g/Lより大きくても、それ以上はりん酸塩化成処理反応を更に促進する効果は期待できず経済的に不利なだけである。

【0018】

本発明の表面調整液に必須に含有せしめる促進成分は2価もしくは3価の金属のりん酸塩粒子の分散安定性を高め、且つ、2価もしくは3価の金属のりん酸塩粒子の金属表面への吸着を促進する働きを有している。すなわち促進成分は、2価もしくは3価の金属のりん酸塩粒子表面に吸着し、その電荷による反発力および立体障害作用によって表面調整液中での2価もしくは3価の金属のりん酸塩粒子同士の衝突を妨げることによって凝集沈降を防止する。また促進成分は、その構造上金属表面への吸着能力を有しているため2価もしくは3価の金属のりん酸塩粒子の金属表面への吸着を促進し表面調整液へ被処理金属を接触させるだけで表面調整効果が得られるようになるのである。

10

20

30

40

50

【0019】

前記促進成分の濃度は、1～2000ppmであることが望ましい。この濃度が1ppm未満では被処理金属を表面調整液に接触させただけでは表面調整効果が発揮されず、2000ppmを越えるとそれ以上の効果は期待できないばかりか、過剰な重合体または共重合体が被処理金属表面に吸着しりん酸塩化成処理を妨害する恐れがある。

【0020】

本発明の第1のりん酸塩化成処理方法における表面調整工程では、促進成分として単糖類、多糖類及びその誘導体から選ばれる1種以上を含有せしめる。本発明に用いられる単糖類、多糖類、及びその誘導体の基本構成糖類としては、例えばフルクトース、タガトース、プシコース、スルボース、エリトース、トレオース、リボース、アラビノース、キシロース、リキソース、アロース、アルトース、グルコース、マンノース、グロース、イドース、ガラクトース及びタロースなどから選ぶことが出来る。

10

【0021】

また、単糖類、多糖類及びその誘導体のナトリウム塩またはアンモニウム塩を使用しても何ら問題はない。

【0022】

本発明の第2のりん酸塩化成処理方法における表面調整工程では、促進成分として、正りん酸、ポリりん酸または有機ホスホン酸化合物の1種以上を含有せしめる。正りん酸はオルソりん酸であり、ポリりん酸としてはピロりん酸、トリりん酸、トリメタりん酸、テトラメタりん酸、ヘキサメタりん酸もしくはそのナトリウム塩及びアンモニウム塩を使用することができる。また、有機ホスホン酸化合物としてはアミノトリメチレンホスホン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1、1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸もしくはそのナトリウム塩等を使用することができる。更に、前記正りん酸、ポリりん酸または有機ホスホン酸化合物の1種類を使用しても何種類かを組み合わせ使用しても何ら差し支えない。

20

【0023】

本発明の第3のりん酸塩化成処理方法における表面調整工程では、促進成分として酢酸ビニルの重合体またはその誘導体もしくは酢酸ビニルと共重合可能な単量体と酢酸ビニルとの共重合体からなる水溶性高分子化合物の1種以上を含有せしめる。本発明における酢酸ビニルの重合体またはその誘導体としては、酢酸ビニル重合体のケン化物であるポリビニルアルコール、更にポリビニルアルコールをアクリロニトリルによるシアノエチル化して得られるシアノエチル化ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールをホルマリンによるアセタール化して得られるホルマール化ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールを尿素によるウレタン化して得られるウレタン化ポリビニルアルコール、及びポリビニルアルコールにカルボキシル基、スルホン基、アミド基を導入した水溶性高分子化合物を使用することが出来る。また、本発明における酢酸ビニルと共重合可能な単量体としてはアクリル酸、クロトン酸、無水マレイン酸等を使用することが出来る。

30

【0024】

前記酢酸ビニルの重合体またはその誘導体もしくは酢酸ビニルと共重合可能な単量体と酢酸ビニルとの共重合体は水溶性でさえあれば本発明における効果を十分に発揮することが出来る。従ってその重合度及び官能基の導入率に効果が左右されることはなく、また前記単量体もしくは共重合体の1種類を使用しても何種類かを組み合わせ使用しても何ら差し支えない。

40

【0025】

本発明の第4のりん酸塩化成処理方法における表面調整工程では、促進成分として下記化学式1に示される単量体もしくは、不飽和カルボン酸単量体の中から選ばれる少なくとも1種以上と前記単量体と共重合可能な単量体50重量%以下とを重合して得られる重合体もしくは共重合体を含有せしめる。

【0026】

【化3】

50

$H_2C=C(R^1)-COOR^2$ 化学式 1

(式中 R^1 は H または CH_3 、 R^2 は H、C が 1 ~ 5 のアルキル基または C が 1 ~ 5 のヒドロキシアルキル基)

【0027】

化学式 1 に示される単量体としてはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヒドロキシメチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシブチル、アクリル酸ヒドロキシペンチル、メタクリル酸ヒドロキシメチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸ヒドロキシペンチル等を使用することができる。

10

【0028】

また、不飽和カルボン酸単量体としてはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等を使用することができる。前記単量体と共重合可能な単量体としては酢酸ビニル、スチレン、塩化ビニル、ビニルスルホン酸等を使用することができる。また前記単量体のうち 1 種類の単量体を重合して得られた重合体を使用しても、前記単量体の何種類かを組み合わせることで重合して得られた共重合体を使用しても何ら差し支えない。

【0029】

更に本発明のりん酸塩処理方法で用いる表面調整液にはアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩またはそれらの混合物を含有することができる。アルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩としてはオルソりん酸塩、メタりん酸塩、オルソケイ酸塩、メタケイ酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、ホウ酸塩、および有機酸塩の群から選ばれる少なくとも 1 種の塩の形であれば特に限定されるものではない。また、前記アルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩を 2 種以上組み合わせることで使用しても何ら問題は無い。その濃度としては特に限定は無いが、 $0.5 \sim 20 \text{ g/L}$ である事が好ましい。

20

【0030】

次に本発明のりん酸塩化成処理工程について詳細に説明する。

本発明で用いられるりん酸塩化成処理液は、基本的にニッケルイオンを含まず、亜鉛イオン、りん酸イオン、及び化成促進剤を含有する酸性水溶液である。このりん酸塩化成処理液における亜鉛イオン濃度は $0.5 \sim 5.0 \text{ g/L}$ であることが好ましい。亜鉛イオンが 0.5 g/L 未満であると、十分な量の被膜を形成することができないことがあり、形成させるりん酸塩結晶の被覆率が低下するので、塗装後の耐食性が不十分になることがある。またそれが 5.0 g/L を越えた場合、被膜結晶が粗大化し、特に塗装後の密着性が低下することがある。

30

【0031】

りん酸塩化成処理液中のりん酸イオン濃度は $5.0 \sim 30 \text{ g/L}$ であることが好ましい。それが 5.0 g/L 未満であると、正常な化成被膜の形成が困難になることがあり、またそれが 30.0 g/L を越えると、その効果が飽和し経済的に不利になることがある。りん酸イオンは、りん酸またはその水溶液をりん酸塩化成処理液に添加するか、あるいはナトリウム、マグネシウムまたは亜鉛等のりん酸塩をりん酸塩化成処理液中に溶解することにより供給することができる。

40

【0032】

化成処理液中には化成促進剤と称される酸化剤を含有せしめる。本発明中りん酸塩化成処理工程で使用される化成促進剤は、その酸化作用により、エッチング時に生ずるカソード部において水素イオンと被処理金属表面から供給される電子から水を生ずることができる物質、即ち、エッチング時の水素発生を抑えるような作用(減極作用)を示すものであれば、特に限定されるものではない。

【0033】

更に、本発明においては、りん酸塩化成処理液には、マグネシウムイオン、コバルトイオン、マンガンイオン、カルシウムイオン、タングステン酸イオン及びストロンチウムイオンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上の金属イオンまたは金属酸化物イオンを 0

50

． 1 g / L ~ 3 . 0 g / L 含有せしめることができる。これらの成分は、りん酸塩皮膜に取り込まれるか或いはりん酸塩とは別の形態で析出することにより、塗装後耐食性或いは塗装後密着性において更なる性能向上を付与するためにりん酸塩化成処理液中に含有する。これら金属イオンまたは金属酸化物イオンの濃度が 0 . 1 g / L よりも小さい場合、塗装性能に対する向上効果は期待できず無意味である。また、これら金属イオンまたは金属酸化物イオンの濃度が 3 . 0 g / L よりも大きい場合、塗装性能に対する向上効果が飽和し経済的に不利であるばかりか、りん酸塩処理の主成分たるりん酸亜鉛の析出を妨害することがある。

【 0 0 3 4 】

また、前記金属イオン源には、各金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、りん酸塩等を用いることが出来る。前記金属酸化物イオン源には、ナトリウム塩、カリウム塩等を用いることが出来る。

10

【 0 0 3 5 】

尚、前記金属イオンまたは金属酸化物イオンは、 1 種類を含有しても何種類かを組み合わせて含有しても何ら差し支えない。

【 0 0 3 6 】

りん酸塩化成処理液中には、被処理金属表面を均一にエッチングさせるためにエッチング剤を添加していてもよい。エッチング剤としてはフッ化物イオン、あるいは珪フッ化物イオン等の錯フッ化物イオンを用いることができる。これらのフッ素化合物としては、例えばフッ化水素酸、珪フッ化水素酸あるいはそれぞれの金属塩（ナトリウム塩、カリウム塩）を用いることができる。

20

【 0 0 3 7 】

りん酸塩化成処理は、浸漬法、スプレー法あるいはこれらの組み合わせにより行うことができる。処理時間は 1 ~ 5 分程度でよく、これによって実用上充分な化成被膜を形成することができる。また、りん酸塩化成処理液の温度は 3 0 ~ 6 0 であることが好ましい。

【 0 0 3 8 】

尚、りん酸塩化成処理後は、水洗し、最終水洗に脱イオン水を用いるのが好ましい。

【 0 0 3 9 】

本技術を塗装下地用として使用する場合、被膜重量 1 . 5 ~ 5 g / m² の薄膜で緻密なりん酸塩化成被膜の形成が必要である。しかしながら、従来のチタンコロイド系の表面調整処理後、ニッケル成分を含まないりん酸塩化成処理を行うと、薄膜で緻密なりん酸塩化成皮膜を得ることは難しく、本発明における表面調整工程が、薄膜で緻密なりん酸塩化成皮膜を得るための必須条件となる。

30

【 0 0 4 0 】

【実施例】

次に実際の処理について実施例と比較例を示し、本発明の効果を具体的に説明する。なお、実施例は、本発明の用途例を挙げたにすぎず、本発明の用途、および対応素材を何ら制限するものではない。

【 0 0 4 1 】

1 . 試験材料

電気亜鉛めっき鋼板 [E G] (板厚 : 0 . 8 mm、めっき付着量 : 2 0 g / m²)、合金化溶融亜鉛めっき鋼板 [G A] (板厚 : 0 . 8 mm、めっき付着量 : 4 5 g / m²)、冷延鋼板 [C R S] (板厚 : 0 . 8 mm、S P C C - S D)、下記の実施例および比較例の処理を行った。

40

【 0 0 4 2 】

実施例および比較例に共通の処理工程を以下に示す。

(1) 脱脂 [ファインクリーナー L 4 4 6 0 (登録商標 : 日本パーカライズング (株) 社製アルカリ脱脂剤)] A 剤 2 0 g / L、B 剤 1 2 g / L、4 3 、 1 2 0 秒、浸漬

(2) 水洗 [水道水]

常温、 3 0 秒、スプレー

50

(3) 表面調整

条件は後記実施例および比較例中に記載した。尚、チタンコロイド系の表面調整処理を行ったものについては、プレパレンZN（日本ハルカライシニング（株）製）を使用した。

(4) リン酸塩化成処理

条件は後記実施例および比較例中に記載
但し、処理時間は全て120秒に設定した

(5) 水洗 [水道水]

常温、30秒、スプレー

(6) 脱イオン水 [脱イオン水 (電気伝導度: 0.2 μS/cm以下)]

常温、20秒、スプレー

(7) 水切り乾燥 90 熱風、120秒

【0043】

実施例及び比較例により処理した試験材料の塗装性能試験方法について説明する。

【0044】

被膜外観評価については、およびxの2グレードで評価した。

：均一な被膜

x：スケムラの著しい被膜

【0045】

耐水二次密着試験条件および評価方法について説明する。温度を40に保持し、エアーパーリングを施してある温水浴に3コート板を240時間浸漬させた。温水浴から引き上げた後、2時間放置し、2mm碁盤目カットを施しテープ剥離により剥離状況の評価した。

(評価方法)

剥離状況を xの3グレードで評価した。

：全く剥離しなかったもの

：碁盤目カットエッジ部に若干の剥離が認められるもの

x：剥離が著しいもの

【0046】

温塩水浸漬試験条件および評価方法について説明する。温度を55に保持し、エアーパーリングを施してある5wt%の塩水浴に、アクリルカッターにてクロスカットを入れた電着単膜板を240時間浸漬させた。塩水浴から引き上げ、1時間放置した後、クロスカット部をテープ剥離し、カット部からの剥離幅にて評価した。

(評価方法)

剥離状況を xの3グレードで評価した。

CRS ◎：両側最大剥離幅4mm未満

○：両側最大剥離幅4mm以上 6mm未満

×：両側最大剥離幅6mm以上

Znめっき ◎：片側最大剥離幅3mm未満

○：片側最大剥離幅3mm以上 5mm未満

×：片側最大剥離幅5mm以上

【0047】

塩水噴霧試験条件および評価方法について説明する。温度を35に保持し、5wt%塩水を用いた塩水噴霧試験機を用いて、アクリルカッターにてクロスカットを入れた電着単膜板を試験した。(JIS Z 2371に準ずる)規定時間後取り出し、水洗後クロスカット部の腐食状況の評価した。

(評価方法)

10

20

30

40

50

腐食状況を x の 3 グレードで評価した。

C R S (塩水噴霧試験時間 : 9 6 0 時間)

: 両側最大錆幅 4 m m 未満

: 両側最大錆幅 4 m m 以上 5 m m 未満

x : 両側最大錆幅 5 m m 以上

Z n めっき (塩水噴霧試験時間 : 4 8 0 時間)

: 片側最大錆幅 4 m m 未満

: 片側最大錆幅 4 m m 以上 5 m m 未満

x : 両側最大錆幅 5 m m 以上

【 0 0 4 8 】

10

【 実施例 1 ~ 2 5 】

実施例 1 ~ 2 5 の表面調整方法びりん酸塩処理方法を表 1 , 2 , 7 , 1 2 , 1 7 に示す。

【 0 0 4 9 】

【 比較例 1 ~ 4 0 】

比較例 1 ~ 4 0 の表面調整方法びりん酸塩処理方法を表 3 , 4 , 8 , 9 , 1 3 , 1 4 , 1 8 , 1 9 に示す。

【 0 0 5 0 】

各実施例および比較例により処理した試験材料の化成外観および塗装性能試験結果を表 5 , 6 , 1 0 , 1 1 , 1 5 , 1 6 , 2 0 , 2 1 に示す。

【 0 0 5 1 】

20

【 表 1 】

実施例 1 ~ 5

| | | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 |
|---------------------------------|-------------------------------|--|--|--|--|--|
| PL-ZN 濃度(g/L) | | — | — | — | — | — |
| りん酸塩粒子 | 成分名 | Zn ₂ Fe(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | Zn ₂ Fe(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | Zn ₂ Fe(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | Zn ₂ Fe(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | Zn ₂ Fe(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O |
| | 粒径(μm) | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | 濃度(g/L) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 基本構成糖 | | グルコース | グルコース | グルコース | グルコース | フルクトース |
| 単糖類、多糖類 及びその誘導体 | 置換基 | CH ₂ COOH NO ₂ | CH ₂ COOH NO ₂ | CH ₂ COOH | — | — |
| | 置換度 | 1.8 ≧ | 1.8 ≧ | 0.7 | — | — |
| | 重合度 | 3000 ≧ | 3000 ≧ | 100 ≧ | 1 | 0 |
| | 濃度(ppm) | 5 | 1000 | 10 | 2000 | 2000 |
| アルカリ塩 | 成分名 | — | — | NaNO ₂ | MgSO ₄ ·7H ₂ O | — |
| | 濃度(g/L) | — | — | 0.5 | — | — |
| 界面活性剤 | 成分名 | — | — | — | — | — |
| | 濃度(g/L) | — | — | — | — | — |
| 表面調整浴温度(°C) | | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| 表面調整処理時間(sec.) | | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| りん酸塩粒子処理工程 標準値表 | PO ₄ ³⁻ | 10 | 15 | 20 | 18 | 16 |
| | Zn ²⁺ | 0.8 | 1.3 | 2.2 | 1.5 | 1.4 |
| | Mg ²⁺ | 2.0 | — | — | — | 2.5 |
| | Co ²⁺ | — | 1.0 | — | — | — |
| | Mn ²⁺ | 0.5 | — | 1.0 | — | — |
| | Ca ²⁺ | — | — | — | 1.5 | — |
| | Sr ²⁺ | — | — | — | — | 0.9 |
| | WO ₄ ²⁻ | — | — | — | — | — |
| | NO ₃ ⁻ | 8.3 | 7.6 | 0.3 | — | 7.3 |
| | F ⁻ | 0.1 | — | 0.1 | — | 0.1 |
| NO ₂ ⁻ | 0.01 | — | 0.01 | — | 0.01 | |
| NH ₄ OH ⁺ | — | 1.5 | — | — | — | |
| 化成処理温度(°C) | | 40 | 45 | 50 | 35 | 43 |
| 化成処理時間(sec.) | | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 |

【 0 0 5 2 】

【 表 2 】

実施例 6 ~ 1 0

| 実施例 6 | | 実施例 7 | | 実施例 8 | | 実施例 9 | | 実施例 10 | |
|-----------------------|------------------------|------------------------------|------|---------------------------------|-----|------------------------------|-----|-----------------------------------|--|
| りん酸塩粒子 | PL-ZN 濃度(g/L) | — | | — | | — | | — | |
| | 成分名 | $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ | | $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ | | $Zn_2Ca(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ | | $Zn_2Ca(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ | |
| | 粒径(μm) | 0.5 | | 1.2 | | 0.4 | | 0.4 | |
| 単糖類、多糖類 及びその誘導体 | 濃度(g/L) | 1 | | 1 | | 10 | | 5 | |
| | 基本構成糖 | グルコース キシロース ガラクトース | | グルコース | | グルコース | | フルクトース | |
| | 置換基 | — | | CH_2COOH CH_3 | | CH_2COOH | | — | |
| | 置換度 | 0 | | 1.9 | | 1.0 | | 0 | |
| | 重合度 | $500 \geq$ | | $1000 \geq$ | | $2000 \geq$ | | $500 \geq$ | |
| アルカリ塩 | 濃度(ppm) | 100 | | 1 | | 10 | | 5 | |
| | 成分名 | — | | $Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$ | | Na_2CO_3 | | $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ | |
| | 濃度(g/L) | — | | 5 | | 1 | | 10 | |
| 界面活性剤 | 成分名 | — | | — | | — | | ホリオキシエチレン/ニールフェノール エーテル(EO:11) | |
| | 濃度(g/L) | — | | — | | — | | 2.0 | |
| りん酸塩活性化処理工程 | 表面調整浴温度($^{\circ}C$) | 20 | | 20 | | 20 | | 40 | |
| | 表面調整処理時間(sec.) | 30 | | 30 | | 30 | | 120 | |
| りん酸塩活性化処理工程 | 成分名 | PO_4^{3-} | 11 | 15 | 22 | 18 | 16 | | |
| | | Zn^{2+} | 0.9 | 1.3 | 2.0 | 1.5 | 1.4 | | |
| | | Mg^{2+} | 2.0 | — | — | — | 2.5 | | |
| | | Co^{2+} | — | — | — | — | — | | |
| | | Mn^{2+} | 0.6 | — | 1.0 | — | — | | |
| | | Ca^{2+} | — | — | — | 1.0 | — | | |
| | | Sr^{2+} | — | — | — | — | — | | |
| | | WO_4^{2-} | — | — | — | — | — | | |
| | | NO_3^- | 8.9 | 7.6 | 0.3 | — | 7.3 | | |
| | | F $^-$ | 0.1 | — | 0.1 | — | 0.1 | | |
| NO_2^- | 0.01 | — | 0.01 | — | — | | | | |
| NH_4OH^+ | — | 1.5 | — | — | 3.0 | | | | |
| 化成処理温度($^{\circ}C$) | 38 | 43 | 49 | 55 | 59 | | | | |
| 化成処理時間(sec.) | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | | | | |

【 0 0 5 3 】
【 表 3 】
比較例 1 ~ 5

| | | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 | 比較例 5 | |
|-------------|--------------------|--|--|--|--|--|--------|
| りん酸塩粒子 | PL-ZN 濃度 (g/L) | — | — | — | — | — | |
| | 成分名 | Zn ₂ Fe(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | Zn ₂ Fe(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | Zn ₂ Fe(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | |
| | 粒径 (μm) | 0.5 | 0.6 | 1.2 | 0.5 | 0.5 | |
| | 濃度 (g/L) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| | 単糖類、多糖類 及びその誘導体 | 基本構成糖 | グルコース キシロース ガラクトース | グルコース | グルコース | グルコース | フルクトース |
| | | 置換基 | — | CH ₂ COOH | CH ₂ COOH CH ₃ | — | — |
| | | 置換度 | 0 | 2 ≤ | 1.9 | — | 0 |
| | | 重合度 | 500 ≥ | 200 ≥ | 1000 ≥ | 1 | 100 ≥ |
| | | 濃度 (ppm) | 100 | 100 | 1 | 2000 | 2000 |
| | アルカリ塩 | 成分名 | — | — | Na ₂ O·SiO ₂ ·5H ₂ O | MgSO ₄ ·7H ₂ O | — |
| 濃度 (g/L) | | — | — | 5 | — | — | |
| 成分名 | | — | — | — | — | — | |
| 界面活性剤 | 濃度 (g/L) | — | — | — | — | — | |
| | 表面調整浴温度 (°C) | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | |
| りん酸塩活性化処理工程 | 表面調整処理時間 (sec.) | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | |
| | 陽イオン | PO ₄ ³⁻ | 11 | 15 | 1.0 | 18 | 16 |
| | | Zn ²⁺ | 0.1 | 7.0 | 2.0 | 1.5 | 1.4 |
| | | Mg ²⁺ | 2.0 | — | — | — | 2.5 |
| | | Co ²⁺ | — | — | — | — | — |
| | | Mn ²⁺ | 0.6 | — | 1.0 | 1.0 | — |
| | | Ca ²⁺ | — | — | — | — | — |
| | | Sr ²⁺ | — | — | — | — | — |
| | | WO ₄ ²⁻ | — | — | — | 3.0 | 0.9 |
| | | NO ₃ ⁻ | 8.9 | 7.6 | 0.3 | — | — |
| | | F ⁻ | 0.1 | — | 9.0 | 8.0 | 7.3 |
| | 陰イオン | NO ₂ ⁻ | 0.01 | — | 0.1 | — | 0.1 |
| | | NH ₄ OH ⁺ | — | 1.5 | 0.01 | — | — |
| | | 化成処理温度 (°C) | 38 | 43 | 49 | 3.0 | 3.5 |
| | | 化成処理時間 (sec.) | 120 | 120 | 120 | 55 | 20 |
| | | | | | 120 | 120 | |

【 0 0 5 4 】

【 表 4 】

比較例 6 ~ 1 0

10

20

30

40

| 比較例 6 | | 比較例 7 | 比較例 8 | 比較例 9 | 比較例 10 | |
|--------------------|----------------|-------------------------------|--|--|--|-----|
| PL-ZN 濃度(g/L) | | 1 | — | — | — | |
| りん酸塩粒子 | 成分名 | — | Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | Zn ₃ Ca(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | Zn ₃ Fe(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | |
| | 粒径(μm) | — | 0.6 | 6.5 | 0.4 | |
| | 濃度(g/L) | — | 1 | 1 | 10 | |
| 基本構成糖 | | — | グルコース | グルコース | グルコース | |
| 単糖類、多糖類 及ひその誘導体 | 置換基 | — | CH ₂ COOH CH ₃ | CH ₂ COOH | CH ₂ COOH | |
| | 置換度 | — | 1.9 | 1.0 | 1.0 | |
| | 重合度 | — | 1000 ≥ | 2000 ≥ | 100 ≥ | |
| | 濃度(ppm) | — | 1 | 5000 | 10 | |
| アルカリ塩 | 成分名 | — | Na ₂ O·SiO ₂ ·5H ₂ O | Na ₂ CO ₃ | NaNO ₂ | |
| 界面活性剤 | 濃度(g/L) | — | 5 | 1 | 0.5 | |
| | 成分名 | — | — | — | — | |
| 表面調整処理工程 | 濃度(g/L) | — | — | — | — | |
| | 表面調整処理温度(°C) | 20 | 20 | 20 | 20 | |
| りん酸塩活性化処理工程 | 表面調整処理時間(sec.) | 30 | 30 | 30 | 30 | |
| | 成分名 | PO ₄ ³⁻ | 11 | 15 | 22 | 18 |
| | | Zn ²⁺ | 0.9 | 1.3 | 2.0 | 1.5 |
| | | Mg ²⁺ | 2.0 | — | — | — |
| | | Co ³⁺ | — | — | — | — |
| | | Mn ²⁺ | 0.6 | — | — | — |
| | | Ca ²⁺ | — | — | 1.0 | — |
| | | Sr ²⁺ | — | — | — | — |
| | | WO ₄ ²⁻ | — | — | — | — |
| | | NO ₃ ⁻ | 8.9 | 7.6 | 0.3 | — |
| | | F ⁻ | 0.1 | — | 9.0 | 8.0 |
| | | NO ₂ ⁻ | 0.01 | — | 0.1 | — |
| | | NH ₄ OH* | — | 1.5 | 0.01 | — |
| | | 化成処理温度(°C) | 40 | 45 | 50 | 39 |
| 化成処理時間(sec.) | 120 | 120 | 120 | 120 | | |

10

20

30

40

【 0 0 5 5 】

【 表 5 】

実施例 1 ~ 10 の化成被膜外観及び塗装性能試験結果

| | 試験材料 | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 | 実施例 7 | 実施例 8 | 実施例 9 | 実施例 10 |
|---------|-----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 被膜外観 | CRS EG GA | ○ ○ ○ |
| 耐水二次密着性 | CRS EG GA | ◎ ◎ ◎ |
| 耐塩水性 | CRS EG GA | ◎ ◎ ◎ |
| 耐塩水噴霧性 | CRS EG GA | ○ ◎ ◎ | ◎ ○ ○ | ◎ ◎ ◎ | ○ ○ ○ | ○ ◎ ◎ | ○ ◎ ◎ | ○ ○ ○ | ○ ○ ○ | ◎ ◎ ◎ | ◎ ◎ ◎ |

10

20

30

40

【 0 0 5 6 】

【 表 6 】

比較例 1 ~ 1 0 の化成被膜外観及び塗装性能試験結果

| | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 | 比較例 5 | 比較例 6 | 比較例 7 | 比較例 8 | 比較例 9 | 比較例 10 |
|---------|-----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 被膜外觀 | CRS EG GA | ○ ○ ○ | × × × | × × × | × × × | ○ ○ ○ | × × × | × × × | × × × | × ○ ○ |
| 耐水二次密着性 | CRS EG GA | ○ × × | ◎ × × | ◎ × × | ◎ × × | ○ × × | ◎ × × | ◎ × × | ◎ × × | ○ × × |
| 耐塩水性 | CRS EG GA | ◎ ○ ○ | × × × | × × × | × × × | ◎ ○ ○ | × × × | × × × | × × × | × ○ ○ |
| 耐塩水噴霧性 | CRS EG GA | × × × | × △ × | × × × | × × × | × △ × | × × × | × × × | × × × | × × × |

10

20

30

40

【 0 0 5 7 】

【 表 7 】

実施例 1 1 ~ 1 5

| | | 実施例 11 | 実施例 12 | 実施例 13 | 実施例 14 | 実施例 15 |
|---------------------------------|-------------------------------|--|--|--|--|--|
| PL-ZN 濃度 (g/L) | 成分名 | Zn ₂ Fe(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | Zn ₂ Ca(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | Zn ₂ Fe(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O |
| | 粒径 (μm) | 0.5 | 0.5 | 1.7 | 0.6 | 0.5 |
| | 濃度 (g/L) | 5 | 1 | 1 | 5 | 10 |
| | 成分 | トリポリリン酸 | ヘキサメタリン酸 | — | — | — |
| | 濃度 (ppm) | 1 | 100 | — | — | — |
| | 成分 | — | — | 7-ヒドロキシエチレンビスホスホン酸 | 1-ヒドロキシエチレン-1,1-ジホスホン酸 | エチレンジアミンジプロパミドリン酸 |
| | 濃度 (ppm) | — | — | 500 | 50 | 1000 |
| | 成分名 | MgSO ₄ ·7H ₂ O | Na ₂ O·SiO ₂ ·5H ₂ O | — | Na ₂ CO ₃ | Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O |
| | 濃度 (g/L) | 0.5 | 1 | — | 5 | 10 |
| | 成分名 | — | — | — | — | ホリホキシエチレン/ニルフェノール エーテル (EO:11) |
| 濃度 (g/L) | — | — | — | — | 2.0 | |
| 表面調整処理温度 (°C) | 20 | 20 | 20 | 20 | 40 | |
| 表面調整処理時間 (sec.) | 30 | 30 | 30 | 30 | 120 | |
| りん酸塩イオン類 | PO ₄ ³⁻ | 10 | 15 | 20 | 18 | 16 |
| | Zn ²⁺ | 0.8 | 1.3 | 2.2 | 1.5 | 1.4 |
| | Mg ²⁺ | 2.0 | — | — | — | 2.5 |
| | Co ²⁺ | — | 1.0 | — | — | — |
| | Mn ²⁺ | 0.5 | — | 1.0 | — | — |
| | Ca ²⁺ | — | — | — | 1.5 | — |
| | Sr ²⁺ | — | — | — | — | 0.9 |
| | WO ₄ ²⁻ | — | — | — | — | — |
| | NO ₃ ⁻ | 8.3 | 7.6 | 9.0 | 8.0 | 7.3 |
| | F ⁻ | 0.1 | — | 0.1 | — | 0.1 |
| NO ₂ ⁻ | 0.01 | — | 0.01 | — | 0.01 | |
| NH ₃ OH ⁺ | — | 1.5 | — | 3.0 | — | |
| 化成処理温度 (°C) | 40 | 45 | 50 | 39 | 43 | |
| 化成処理時間 (sec.) | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | |

【 0 0 5 8 】

【 表 8 】

比較例 1 1 ~ 1 5

10

20

30

40

| 比較例 16 | | 比較例 17 | 比較例 18 | 比較例 19 | 比較例 20 | |
|---------------------------------|------------|--|--|--|--|-----|
| PL-ZN 濃度 (g/L) | | 1 | | | | |
| りん酸塩粒子 | 成分名 | | | | | |
| | 粒径 (μm) | Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | Zn ₂ Ca(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | Zn ₂ Fe(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | |
| りん化合物 | 濃度 (g/L) | 0.5 | 6.5 | 0.6 | 0.00001 | |
| | 成分 | 1 | 1 | 5 | 10 | |
| 有機ホスホン酸化合物 | 濃度 (ppm) | | | ヘキサメタリン酸 | | |
| | 成分 | | アミノメチレンホスホン酸 | | エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸 | |
| アルカリ塩 | 濃度 (ppm) | | 500 | | 1000 | |
| | 成分名 | MgSO ₄ ·7H ₂ O | | Na ₂ CO ₃ | Na ₂ O·SiO ₂ ·5H ₂ O | |
| 界面活性剤 | 濃度 (g/L) | 0.5 | | 5 | 1 | |
| | 成分名 | | | | ホリオキシエチレン/ニルフェノールエーテル (EO:11) | |
| 表面調整浴温度 (°C) | | 20 | 20 | 20 | 20 | |
| 表面調整処理時間 (sec.) | | 30 | 30 | 30 | 30 | |
| りん酸塩活性化処理工程 | 成分濃度 (g/L) | PO ₄ ³⁻ | 11 | 15 | 22 | 18 |
| | | Zn ²⁺ | 0.9 | 1.3 | 2.0 | 1.5 |
| | | Mg ²⁺ | 2.0 | - | - | - |
| | | Co ²⁺ | - | - | - | - |
| | | Mn ²⁺ | 0.6 | - | 1.0 | - |
| | | Ca ²⁺ | - | - | - | 1.0 |
| | | Sr ²⁺ | - | - | - | - |
| | | WO ₄ ²⁻ | - | - | 0.3 | - |
| | | NO ₃ ⁻ | 8.9 | 7.6 | 9.0 | 8.0 |
| | | F ⁻ | 0.1 | - | 0.1 | - |
| NO ₂ ⁻ | 0.01 | - | 0.01 | - | | |
| NH ₃ OH ⁺ | - | 1.5 | - | 3.0 | | |
| 化成処理温度 (°C) | | 40 | 50 | 39 | 43 | |
| 化成処理時間 (sec.) | | 120 | 120 | 120 | 120 | |

10

20

30

40

【 0 0 6 0 】

【 表 1 0 】

実施例 1 1 ~ 1 5 の化成被膜外観及び塗装性能試験結果

| | 試験材料 | 実施例 11 | 実施例 12 | 実施例 13 | 実施例 14 | 実施例 15 |
|---------|-----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 被膜外観 | CRS EG GA | ○ ○ ○ | ○ ○ ○ | ○ ○ ○ | ○ ○ ○ | ○ ○ ○ |
| 耐水二次密着性 | CRS EG GA | ◎ ◎ ◎ | ◎ ◎ ◎ | ◎ ○ ○ | ◎ ◎ ◎ | ◎ ◎ ◎ |
| 耐塩水性 | CRS EG GA | ◎ ◎ ◎ | ◎ ◎ ◎ | ◎ ◎ ◎ | ◎ ◎ ◎ | ◎ ◎ ◎ |
| 耐塩水噴霧性 | CRS EG GA | ○ ◎ ◎ | ◎ ○ ○ | ◎ ◎ ◎ | ○ ○ ○ | ○ ◎ ◎ |

10

20

30

【 0 0 6 1 】

【 表 1 1 】

比較例 1 1 ~ 2 0 の化成被膜外観及び塗装性能試験結果

| | 比較例 11 | 比較例 12 | 比較例 13 | 比較例 14 | 比較例 15 | 比較例 16 | 比較例 17 | 比較例 18 | 比較例 19 | 比較例 20 |
|---------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 試驗材料 | CRS EG GA |
| 被膜外觀 | × × × ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ × × | × × × ◎ × × | × × × ◎ × × | × × × ◎ × × | ○ ○ ○ ○ × × | × × × ◎ × × | × × × ◎ × × | × × × ◎ × × | × × × ○ × × |
| 耐水二次密着性 | ◎ × × × × × | ○ × × ◎ ○ ○ | ◎ × × × × × | ◎ × × × × × | ◎ × × × × × | ○ × × ◎ ○ ○ | ◎ × × × × × | ◎ × × × × × | ◎ × × × × × | ○ × × × × × |
| 耐温塩水性 | × × × × × × | ◎ ○ ○ × △ × | × × × × × × | × × × × × × | × × × × × × | ◎ ○ ○ × △ × | × × × × × × | × × × × × × | × × × × × × | × ○ ○ × × × |
| 耐塩水噴霧性 | × × × × × × | × △ × × × × | × × × × × × | × × × × × × | × × × × × × | × △ × × × × | × × × × × × |

10

20

30

40

【 0 0 6 2 】

【 表 1 2 】

実施例 1 6 ~ 2 0

| PL-ZN 濃度 (g/L) | | 実施例 16 | 実施例 17 | 実施例 18 | 実施例 19 | 実施例 20 | |
|---------------------------------|------------------------------|--|--|--|--|--|-----|
| りん酸塩粒子 | 成分名 | Zn ₂ Fe(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | Zn ₂ Ca(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | Zn ₂ Fe(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | |
| | 粒径 (μm) | 0.5 | 1.5 | 0.5 | 1.6 | 0.3 | |
| 酢酸ビニルの重合体またはその誘導体 | 濃度 (g/L) | 5 | 8 | 1 | 5 | 10 | |
| | 名称 | ホリビニールアルコール | カルボキシル基変性ホリビニールアルコール | スルホン酸変性ホリビニールアルコール | — | — | |
| | 単量体名称 | — | — | — | マレイン酸 | クロトン酸 | |
| | 単量体重量% | — | — | — | 80 | 70 | |
| アルカリ塩 | 合計 | 1 | 500 | 2000 | 1000 | 10 | |
| | 成分名 | MgSO ₄ ·7H ₂ O | Na ₂ O·SiO ₂ ·5H ₂ O | — | Na ₂ CO ₃ | Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O | |
| 界面活性剤 | 濃度 (g/L) | 0.5 | 1 | — | 5 | 10 | |
| | 成分名 | — | — | — | — | ホリオキシエチレン/ニルフェノールエーテル (EO:11) | |
| りん酸塩活性化処理工程 | 濃度 (g/L) | — | — | — | — | 2.0 | |
| | 表面調整浴温度 (°C) | 20 | 20 | 20 | 20 | 40 | |
| りん酸塩活性化処理工程 | 表面調整処理時間 (sec.) | 30 | 30 | 30 | 30 | 120 | |
| | 陽イオン | PO ₄ ³⁻ | 10 | 15 | 20 | 18 | 16 |
| | | Zn ²⁺ | 0.8 | 1.3 | 2.2 | 1.5 | 1.4 |
| | | Mg ²⁺ | 2.0 | — | — | — | 2.5 |
| | | Co ²⁺ | — | 1.0 | — | — | — |
| | | Mn ²⁺ | 0.5 | — | 1.0 | — | — |
| | | Ca ²⁺ | — | — | — | 1.5 | — |
| | | Sr ²⁺ | — | — | — | — | — |
| | | WO ₄ ²⁻ | — | — | — | — | 0.9 |
| | | NO ₃ ⁻ | 8.3 | 7.6 | 9.0 | 8.0 | 7.3 |
| | | F ⁻ | 0.1 | — | 0.1 | — | 0.1 |
| | NO ₂ ⁻ | 0.01 | — | 0.01 | — | 0.01 | |
| NH ₄ OH ⁺ | — | 1.5 | — | 3.0 | — | | |
| 化成処理温度 (°C) | 40 | 45 | 50 | 39 | 43 | | |
| 化成処理時間 (sec.) | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | | |

【 0 0 6 3 】

【 表 1 3 】

比較例 2 1 ~ 2 5

| 比較例 21 | | 比較例 22 | 比較例 23 | 比較例 24 | 比較例 25 |
|---------------------------------|-------------------------------|--|--|--|--|
| 表面調整処理工程 | PL-ZN 濃度 (g/L) | — | — | — | — |
| | りん酸塩粒子 | Zn ₂ Fe(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | Zn ₃ Ca(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O |
| | 粒径 (μm) | 0.5 | 0.5 | 1.6 | 0.5 |
| | 濃度 (g/L) | 5 | 1 | 5 | 1 |
| | 名称 | ポリビニルアルコール | カルボキシル基変性 ポリビニルアルコール | スルホン酸変性 ポリビニルアルコール | — |
| | 単量体名称 | — | — | — | クロトン酸 |
| | 単量体重量% | — | — | — | 80 |
| | 濃度 (ppm) | 1 | 500 | 2000 | 1000 |
| | 成分名 | MgSO ₄ ·7H ₂ O | Na ₂ O·SiO ₂ ·5H ₂ O | — | Na ₂ CO ₃ |
| | 濃度 (g/L) | 0.5 | 1 | — | 5 |
| りん酸塩活性化処理工程 | 成分名 | — | — | — | — |
| | 濃度 (g/L) | — | — | — | — |
| | 表面調整処理温度 (°C) | 20 | 20 | 20 | 20 |
| | 表面調整処理時間 (sec.) | 30 | 30 | 30 | 30 |
| | PO ₄ ³⁻ | 11 | 15 | 1.0 | 18 |
| | Zn ²⁺ | 0.1 | 7.0 | 2.0 | 1.5 |
| | Mg ²⁺ | 2.0 | — | — | — |
| | Co ²⁺ | — | — | — | — |
| | Mn ²⁺ | 0.6 | — | 1.0 | — |
| | Ca ²⁺ | — | — | — | — |
| Sr ²⁺ | — | — | — | — | |
| WO ₄ ²⁻ | — | — | — | — | |
| NO ₃ ⁻ | 8.9 | 7.6 | 0.3 | 8.0 | |
| F ⁻ | 0.1 | — | 0.1 | — | |
| NO ₂ ⁻ | 0.01 | — | 0.01 | — | |
| NH ₄ OH ⁺ | — | 1.5 | — | 3.0 | |
| 化成処理温度 (°C) | 40 | 45 | 50 | 39 | |
| 化成処理時間 (sec.) | 120 | 120 | 120 | 120 | |

【 0 0 6 4 】
【 表 1 4 】
比較例 2 6 ~ 3 0

| 比較例 26 | | 比較例 27 | 比較例 28 | 比較例 29 | 比較例 30 | |
|---------------------------------|---------------|-------------------------------|--|--|--|-----|
| PL-ZN 濃度(g/L) | | 1 | — | — | — | |
| りん酸塩粒子 | 成分名 | — | — | — | — | |
| | 粒径(μm) | — | Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | Zn ₃ Fe(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | |
| 酢酸ビニルの重合体またはその誘導体 | 濃度(g/L) | — | 1.7 | 6.5 | 1.6 | |
| | 名称 | — | 7 | 1 | 5 | |
| 酢酸ビニルと共重合可能な単量体と酢酸ビニルの共重合体 | 名称 | — | — | スルホン酸変性ポリビニルアルコール | — | |
| | 単量体名称 | — | — | — | マレイン酸 | |
| 合計 | 単量体重量% | — | — | — | クロトン酸 | |
| | 濃度(ppm) | 1 | — | 2000 | 80 | |
| アルカリ塩 | 成分名 | — | — | — | 3000 | |
| | 濃度(g/L) | — | Na ₂ O·SiO ₂ ·5H ₂ O | — | Na ₂ CO ₃ | |
| 界面活性剤 | 成分名 | — | 1 | — | 5 | |
| | 濃度(g/L) | — | — | — | 10 | |
| 表面調整浴温度(°C) | | 20 | — | — | — | |
| 表面調整処理時間(sec.) | | 30 | 20 | 20 | 20 | |
| 化成被膜 | (7) 成分濃度(g/L) | PO ₄ ³⁻ | 15 | 20 | 18 | 16 |
| | | Zn ²⁺ | 1.3 | 2.2 | 1.5 | 1.4 |
| | | Mg ²⁺ | — | — | — | 2.5 |
| | | Co ²⁺ | 1.0 | — | — | — |
| | | Mn ²⁺ | — | 1.0 | — | — |
| | | Ca ²⁺ | — | — | 1.5 | — |
| | | Si ²⁺ | — | — | — | — |
| | | WO ₄ ²⁻ | — | — | — | 0.9 |
| | | NO ₃ ⁻ | 7.6 | 0.3 | — | 7.3 |
| | | F ⁻ | — | 9.0 | 8.0 | 0.1 |
| NO ₂ ⁻ | — | 0.1 | — | — | | |
| NH ₄ OH ⁺ | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | | |
| 化成処理温度(°C) | 40 | 45 | 50 | 39 | 43 | |
| 化成処理時間(sec.) | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | |

【 0 0 6 5 】

【 表 1 5 】

実施例 16 ~ 20 の化成被膜外観及び塗装性能試験結果

| | 試験材料 | 実施例 16 | 実施例 17 | 実施例 18 | 実施例 19 | 実施例 20 |
|---------|-----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 被膜外観 | CRS EG GA | ○ ○ ○ | ○ ○ ○ | ○ ○ ○ | ○ ○ ○ | ○ ○ ○ |
| 耐水二次密着性 | CRS EG GA | ◎ ◎ ◎ | ◎ ◎ ◎ | ◎ ◎ ◎ | ◎ ◎ ◎ | ◎ ◎ ◎ |
| 耐塩水性 | CRS EG GA | ◎ ◎ ◎ | ◎ ◎ ◎ | ◎ ◎ ◎ | ◎ ◎ ◎ | ◎ ◎ ◎ |
| 耐塩水噴霧性 | CRS EG GA | ○ ◎ ◎ | ◎ ○ ○ | ◎ ◎ ◎ | ○ ○ ○ | ○ ◎ ◎ |

10

20

30

【 0 0 6 6 】

【 表 1 6 】

比較例 2 1 ~ 3 0 の化成被膜外観及び塗装性能試験結果

| | 比較例 21 | 比較例 22 | 比較例 23 | 比較例 24 | 比較例 25 | 比較例 26 | 比較例 27 | 比較例 28 | 比較例 29 | 比較例 30 |
|---------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 試驗材料 | CRS EG GA |
| 被膜外觀 | x x x ○ ○ ○ | x x x ○ ○ ○ | x x x ◎ x x | x x x ◎ x x | x x x ◎ x x | ○ ○ ○ ○ x x | x x x ◎ x x | x x x ◎ x x | x x x ◎ x x | x ○ ○ ○ x x |
| 耐水二次密着性 | ◎ x x x x x | ○ x x x x x | ◎ x x x x x | ◎ x x x x x | ◎ x x x x x | ○ x x ◎ ○ ○ | ◎ x x x x x | ◎ x x x x x | ◎ x x x x x | ○ x x x ○ ○ |
| 耐塩水性 | x x x x x x | ◎ ○ ○ x x x | x x x x x x | x x x x x x | x x x x x x | ◎ ○ ○ x △ x | x x x x x x | x x x x x x | x x x x x x | x ○ ○ x x x |
| 耐塩水噴霧性 | x x x x x x | x △ x x x x | x x x x x x | x x x x x x | x x x x x x | x △ x x x x | x x x x x x |

10

20

30

40

【 0 0 6 7 】

【 表 1 7 】

実施例 2 1 ~ 2 5

| PL-ZN 濃度(g/L) | | 実施例 21 | 実施例 22 | 実施例 23 | 実施例 24 | 実施例 25 |
|----------------|---------------------------------|--|--|--|--|--|
| りん酸塩粒子 | 成分名 | Zn ₂ Fe(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | Zn ₃ Ca(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | Zn ₃ Fe(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O |
| | 粒径(μm) | 0.5 | 0.5 | 1.7 | 0.6 | 0.5 |
| 化学式Iに示される単量体 | 濃度(g/L) | 5 | 1 | 1 | 5 | 10 |
| | R ¹ | H | — | — | CH ₃ | — |
| α,β不飽和カルボン酸単量体 | R ² | C ₂ H ₄ OH | — | — | C ₃ H ₇ OH | — |
| | 重量% | 100 | — | — | 20 | — |
| 共重合可能な単量体 | 成分 | — | マリン酸 | 7-フルル酸 | マリン酸 | タリル酸 |
| | 重量% | — | 80 | 100 | 80 | 50 |
| 共重合体 | 成分 | — | 酢酸ビニル | — | — | スチレンスルホン酸 |
| | 重量% | — | 20 | — | — | 50 |
| アルカリ塩 | 濃度(ppm) | 1 | 500 | 2000 | 1500 | 5 |
| | 成分名 | MgSO ₄ ·7H ₂ O | Na ₂ O·SiO ₂ ·5H ₂ O | — | KOH | Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O |
| 界面活性剤 | 濃度(g/L) | 0.5 | 1 | — | 5 | 10 |
| | 成分名 | — | — | — | — | ホリオキシエチレン/ニソノフェノールエーテル(EO:11) |
| りん酸塩活性化処理工程 | 濃度(g/L) | — | — | — | — | 2.0 |
| | 表面調整浴温度(°C) | 20 | 20 | 20 | 20 | 40 |
| 砂成分濃度 | 表面調整処理時間(sec.) | 30 | 30 | 30 | 30 | 120 |
| | PO ₄ ³⁻ | 10 | 15 | 20 | 18 | 16 |
| 砂成分濃度 | Zn ²⁺ | 0.8 | 1.3 | 2.2 | 1.5 | 1.4 |
| | Mg ²⁺ | 2.0 | — | — | — | 2.5 |
| 砂成分濃度 | Co ³⁺ | — | 1.0 | — | — | — |
| | Mn ²⁺ | — | — | 1.0 | — | — |
| 砂成分濃度 | Ca ²⁺ | — | — | — | 1.5 | — |
| | Sr ²⁺ | — | — | — | — | 0.9 |
| 砂成分濃度 | WO ₄ ²⁻ | — | — | 0.3 | — | — |
| | NO ₃ ⁻ | 8.3 | 7.6 | 9.0 | 8.0 | 7.3 |
| 砂成分濃度 | F ⁻ | 0.1 | — | 0.1 | — | 0.1 |
| | NO ₂ ⁻ | 0.01 | — | 0.01 | — | 0.01 |
| 化成処理温度(°C) | NH ₄ OH ⁺ | — | 1.5 | — | 3.0 | — |
| | 化成処理時間(sec.) | 40 | 45 | 50 | 39 | 43 |
| 化成処理時間(sec.) | 化成処理時間(sec.) | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 |

【 0 0 6 8 】

【 表 1 8 】

比較例 3 1 ~ 3 5

10

20

30

40

| PL-ZN 濃度(g/L) | | 比較例 31 | 比較例 32 | 比較例 33 | 比較例 34 | 比較例 35 | |
|----------------|---------------------------------|--|--|--|--|--|-----|
| りん酸塩粒子 | 成分名 | Zn ₂ Fe(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | Zn ₂ Ca(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | Zn ₂ Fe(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | |
| | 粒径(μm) | 0.5 | 0.5 | 1.7 | 0.6 | 0.5 | |
| 化学式1に示される単量体 | 濃度(g/L) | 5 | 1 | 1 | 5 | 10 | |
| | R ¹ | H | — | — | CH ₃ | — | |
| α,β不飽和カルボン酸単量体 | R ² | C ₂ H ₄ OH | — | — | C ₃ H ₇ OH | — | |
| | 重量% | 100 | — | — | 20 | — | |
| 共重合可能な単量体 | 成分 | — | マレイン酸 | 7アクリル酸 | マレイン酸 | マタクリル酸 | |
| | 重量% | — | 80 | 100 | 80 | 50 | |
| 共重合体 | 成分 | — | 酢酸ビニル | — | — | スチレンスルホン酸 | |
| | 重量% | — | 20 | — | — | 50 | |
| アルカリ塩 | 濃度(ppm) | 1 | 500 | 2000 | 1500 | 5 | |
| | 成分名 | MgSO ₄ ·7H ₂ O | Na ₂ O·SiO ₂ ·5H ₂ O | — | Na ₂ CO ₃ | Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O | |
| 界面活性剤 | 濃度(g/L) | 0.5 | 1 | — | 5 | 10 | |
| | 成分名 | — | — | — | — | ポリオキソエチレンノニルフェノールエーテル(EO:11) | |
| 表面調整浴温度(°C) | 濃度(g/L) | — | — | — | — | 2.0 | |
| | 表面調整処理時間(sec.) | 20 | 20 | 20 | 20 | 40 | |
| りん酸塩活性化処理液 | 成分名 | 30 | 30 | 30 | 30 | 120 | |
| | | PO ₄ ³⁻ | 11 | 15 | 1.0 | 18 | 16 |
| | | Zn ²⁺ | 0.1 | 7.0 | 2.0 | 1.5 | 1.4 |
| | | Mg ²⁺ | 2.0 | — | — | — | 2.5 |
| | | Co ³⁺ | — | — | — | — | — |
| | | Mn ²⁺ | 0.6 | — | 1.0 | 1.0 | — |
| | | Ca ²⁺ | — | — | — | — | — |
| | | Si ⁴⁺ | — | — | — | 3.0 | 0.9 |
| | | WO ₄ ²⁻ | — | — | 0.3 | — | — |
| | | NO ₃ ⁻ | 8.9 | 7.6 | 9.0 | 8.0 | 7.3 |
| 化成処理温度(°C) | F ⁻ | 0.1 | — | 0.1 | — | 0.1 | |
| | NO ₂ ⁻ | 0.01 | — | 0.01 | — | — | |
| 化成処理時間(sec.) | NH ₃ OH ⁺ | — | 1.5 | — | 3.0 | 3.5 | |
| | 化成処理温度(°C) | 40 | 45 | 50 | 39 | 20 | |
| 化成処理時間(sec.) | 化成処理時間(sec.) | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | |

【 0 0 6 9 】
 【 表 1 9 】
 比較例 3 6 ~ 4 0

10
20
30
40

| 比較例 36 | | 比較例 37 | 比較例 38 | 比較例 39 | 比較例 40 | | |
|------------------------------|----------------|--|--|--|--|-----|-----|
| PL-ZN 濃度 (g/L) | 1 | | | | | | |
| りん酸塩粒子 | 成分名 | Zn ₂ Ca(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | Zn ₂ Ca(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | Zn ₂ Fe(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | | |
| | 粒径 (μm) | 0.8 | 6.8 | 0.6 | 0.5 | | |
| 化学式Iに示される単量体 | 濃度 (g/L) | 10 | 1 | 5 | 0.0001 | | |
| | R ¹ | H | | CH ₃ | | | |
| α, β 不飽和カルボン酸単量体 | R ² | C ₂ H ₄ OH | | C ₃ H ₇ OH | | | |
| | 重量% | 100 | | 20 | | | |
| 共重合可能な単量体 | 成分 | | 7グリル酸 | マレイン酸 | メタクリル酸 | | |
| | 重量% | | 100 | 80 | 50 | | |
| 共重合体 | 成分 | | | | スチレンスルホン酸 | | |
| | 重量% | | | | 50 | | |
| アルカリ塩 | 濃度 (ppm) | 1 | 2000 | 3000 | 5 | | |
| | 成分名 | MgSO ₄ ·7H ₂ O | | Na ₂ CO ₃ | Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O | | |
| 界面活性剤 | 濃度 (g/L) | 0.5 | | 5 | 10 | | |
| | 成分名 | | | | ポリオキシエチレン/エチレン/エーテル (EO:11) | | |
| 表面調整浴温度 (°C) | 濃度 (g/L) | | | | 2.0 | | |
| | 濃度 (g/L) | | | | 40 | | |
| 表面調整処理時間 (sec.) | 濃度 (g/L) | 20 | 20 | 20 | 20 | | |
| | 濃度 (g/L) | 30 | 30 | 30 | 120 | | |
| りん酸塩活性化処理工程 | 成分濃度 (g/L) | PO ₄ ³⁻ | 15 | 20 | 18 | 16 | |
| | | Zn ²⁺ | 0.8 | 1.3 | 2.2 | 1.5 | 1.4 |
| | | Mg ²⁺ | 2.0 | | | | 2.5 |
| | | Co ²⁺ | | 1.0 | | | |
| | | Mn ²⁺ | 0.5 | | 1.0 | | |
| | | Ca ²⁺ | | | | 1.5 | |
| | | Sr ²⁺ | | | | | 0.9 |
| | | WO ₄ ²⁻ | | | 0.3 | | |
| | | NO ₃ ⁻ | 8.3 | 7.6 | 9.0 | 8.0 | 7.3 |
| | | F ⁻ | 0.1 | | 0.1 | | 0.1 |
| NO ₂ ⁻ | 0.01 | | 0.01 | | 0.01 | | |
| 化成処理温度 (°C) | 濃度 (g/L) | | 1.5 | | 3.0 | | |
| | 濃度 (g/L) | 40 | 45 | 50 | 39 | 43 | |
| 化成処理時間 (sec.) | 濃度 (g/L) | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | |
| | 濃度 (g/L) | | | | | | |

10

20

30

40

【0070】

【表20】

実施例 21 ~ 25 の化成被膜外観及び塗装性能試験結果

| | 試験材料 | 実施例 21 | 実施例 22 | 実施例 23 | 実施例 24 | 実施例 25 |
|---------|-----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 被膜外観 | CRS EG GA | ○ ○ ○ | ○ ○ ○ | ○ ○ ○ | ○ ○ ○ | ○ ○ ○ |
| 耐水二次密着性 | CRS EG GA | ◎ ◎ ◎ | ◎ ◎ ◎ | ◎ ◎ ◎ | ◎ ◎ ◎ | ◎ ◎ ◎ |
| 耐塩水性 | CRS EG GA | ◎ ◎ ◎ | ◎ ◎ ◎ | ◎ ◎ ◎ | ◎ ◎ ◎ | ◎ ◎ ◎ |
| 耐塩水噴霧性 | CRS EG GA | ○ ◎ ◎ | ◎ ○ ○ | ◎ ◎ ◎ | ○ ○ ○ | ○ ◎ ◎ |

10

20

30

【 0 0 7 1 】

【 表 2 1 】

比較例 3 1 ~ 4 0 の化成被膜外観及び塗装性能試験結果

| | 試験材料 | 比較例 31 | 比較例 32 | 比較例 33 | 比較例 34 | 比較例 35 | 比較例 36 | 比較例 37 | 比較例 38 | 比較例 39 | 比較例 40 |
|---------|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 被膜外観 | CRS EG GA | x x x | o o o | x x x | x x x | x x x | o o o | x x x | x x x | x x x | x o o |
| 耐水二次密着性 | CRS EG GA | ◎ x x | o x x | ◎ x x | ◎ x x | ◎ x x | o x x | ◎ x x | ◎ x x | ◎ x x | o x x |
| 耐湿塩水性 | CRS EG GA | x x x | ◎ o o | x x x | x x x | x x x | ◎ o o | x x x | x x x | x x x | x o o |
| 耐塩水噴霧性 | CRS EG GA | x x x | x △ x | x x x | x x x | x x x | x △ x | x x x | x x x | x x x | x x x |

10

20

30

40

【 0 0 7 2 】

【 発 明 の 効 果 】

以上記載したとおり、本発明の金属材料のりん酸塩処理方法は、ニッケルを含まず環境保全の点で優れており、且つ、鉄鋼、亜鉛めっき等いろいろな金属材料表面に十分に均なりん酸塩被膜が得られ、塗装密着性、塗装後耐食性に優れている点で非常に有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 中山 隆臣

東京都中央区日本橋1 - 15 - 1 日本パーカライジング株式会社内

審査官 鈴木 正紀

(56)参考文献 特開平06 - 220647 (JP, A)

特開平10 - 245685 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C23C 22/10

C23C 22/12

C23C 22/78

B05D 3/10