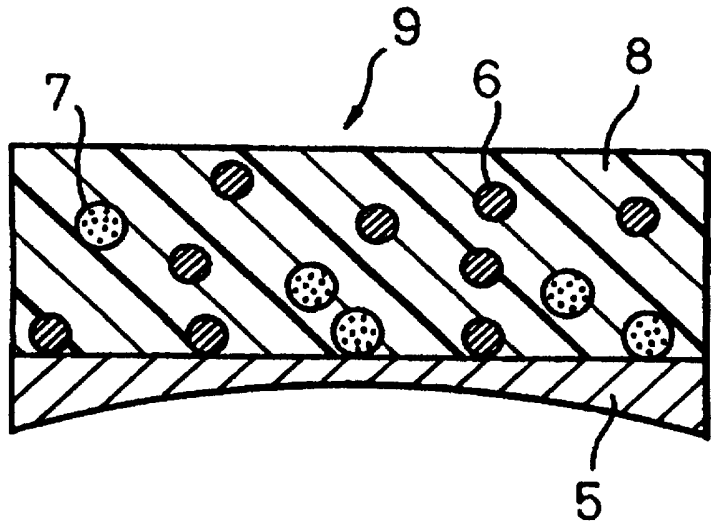




<p>(51) 国際特許分類6  <b>B05D 7/14</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) 国際公開番号  <b>WO97/22423</b></p> <p>(43) 国際公開日                  1997年6月26日(26.06.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号                  PCT/JP96/03676</p> <p>(22) 国際出願日                  1996年12月17日(17.12.96)</p> <p>(30) 優先権データ                  特願平7/327759 1995年12月18日(18.12.95) JP                  特願平8/277837 1996年10月21日(21.10.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)                  新日本製鐵株式会社                  (NIPPON STEEL CORPORATION)[JP/JP]                  〒100-71 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者；および                  (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ)                  田所健一郎(TADOKORO, Kenichiro)[JP/JP]                  莊司浩雅(SHOJI, Hiromasa)[JP/JP]                  佐近 正(SAKON, Tadashi)[JP/JP]                  実原幾雄(JITSUHARA, Ikuo)[JP/JP]                  山崎 真(YAMASAKI, Makoto)[JP/JP]                  〒211 神奈川県川崎市中原区井田3丁目35番1号                  新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Kanagawa, (JP)</p>	<p>(74) 代理人                  弁理士 石田 敬, 外(ISHIDA, Takashi et al.)                  〒105 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル                  青和特許法律事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AU, CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類                  国際調査報告書</p>	

(54)Title: **METALLIC SHEET HAVING RUST-PREVENTIVE ORGANIC COATING THEREON, PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF AND TREATING FLUID THEREFOR**

(54)発明の名称 防錆性有機皮膜を有する金属板及びその製造方法並びにそれに用いる処理液



(57) Abstract  
 Metallic sheets having a rust-preventive organic coating thereon, characterized in that the organic coating is made of a mixture prepared by dispersing colloids or micelles of an organic corrosion inhibitor difficultly soluble in water in a matrix resin; a process for the production of the sheets; and a treating fluid useful for the process.

(57) 要約

防錆性有機皮膜を有する金属板であって、有機皮膜層として難水溶性有機腐食抑制剤のコロイド又はミセルをマトリックス樹脂と混合分散させたことを特徴とする防錆性有機皮膜を有する金属板及びその製造方法並びにそれに用いる処理液。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BB	バルバドス	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BE	ベルギー	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MK	マケドニア	TD	チャド
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	UA	ウクライナ	TG	トーゴ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	TJ	タジキスタン
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	IS	アイスランド	MR	モーリタニア	TR	トルコ
CC	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	JP	日本	MX	メキシコ	TU	トルクメニスタン
CH	スイス	KE	ケニア	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NL	オランダ	US	米国
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド	VN	ベトナム
CZ	チェッコ共和国	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド	YU	ユーゴスラビア
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	RO	ルーマニア		

## 明 細 書

防錆性有機皮膜を有する金属板及びその製造方法並びにそれに用いる処理液

### 技術分野

本発明は、耐食性、塗料密着性に優れ、且つ6価クロムを全く使用しない防錆性有機皮膜を有する金属板及びその製造方法並びにそれに用いる処理液に関する。

### 従来技術

従来、自動車、家電製品、建材用途に用いられる冷延鋼板、Znめっき鋼板及びZn系合金めっき鋼板、アルミめっき鋼板等の耐食性を改善するために、クロメート処理してクロメート皮膜を形成することが一般に行われている。このクロメート処理としては、電解型クロメートや塗布型クロメートがある。電解型クロメートとしては、例えばクロム酸を主成分とし、他に硫酸、燐酸、硼酸及びハロゲン等各種陰イオンを添加した浴を用いて、鋼板を陰極電解処理することにより行われて来た。又、塗布型クロメートとしてはクロメート処理鋼板からのクロムの溶出の問題があり、予め6価クロムの一部を3価に還元したクロム酸や6価クロムと3価クロム比を特定化したクロム酸に無機コロイドや無機アニオンを含む液で処理したもの等が知られている。また、有機重合体と複合させてクロムの閉塞を行う方法や、クロメート皮膜の上に更に有機重合体を被覆する方法が考えられている。

クロメート皮膜の内、電解によって形成されたクロメート皮膜は6価クロムの溶出は少ないものの耐食性は十分とは言えず、又、加

工時に皮膜が損傷を受けやすく、従って加工後の耐食性にも多少の問題があった。又、塗布型によって形成されたクロメート皮膜は処理後そのままの状態で使用する時には皮膜からの6価クロムの一部溶出は避けられない。このクロメート皮膜の溶解を軽減すべく樹脂型クロメートの開発が行われている。しかし、強力な酸化作用を有するクロム酸による樹脂の劣化が避けられず、操業上、又、皮膜の信頼性上、必ずしも充分とは言えない。特開平5-230666号公報のように、樹脂の構造を種々調整し改善を図ったものや、発明者等による特願平7-149200号のように6価クロムの皮膜中での存在形態を調整し腐食環境応答性を付与した操業性、皮膜長期安定性の大幅改善を図ったもの等改善技術は見受けられるものの、6価クロムの溶出を完全に抑えるという観点からは充分と言うことが出来ない。

このように6価クロムの溶出を完全に抑えるためには、6価クロムを全く使用せず従来の6価クロムを含有するクロメート皮膜と同等の機能を有する防錆性皮膜の開発が必要となる。

これまで、腐食環境下に置かれる金属の腐食を抑えるため腐食抑制剤（インヒビター）の開発が行われて来た。これは、主に腐食溶液中に微量添加し、金属表面への吸着、不働態化皮膜形成による金属表面の活性化低減、イオン化溶出抑制を図るものであり、数多くの材料が知られている。無機化合物では6価クロムの塩、シリカ、磷酸塩、バナジン酸塩等が著名であり、有機化合物ではベンゾエート、アゼレート等のカルボン酸塩、金属イオンとの錯体を形成し易い-S-, -N-を含有する化合物が著名である。しかし、これらの化合物は腐食液中に微量添加し効果を発揮するもので、金属表面に皮膜を形成させ、その長期信頼性が明確となっている物は、クロメート処理、ボンデ処理に代表される磷酸塩処理のみであり、特に有機化合物に関してはその単独皮膜としての信頼性は希薄である。

例えば特開平4-318071号公報や特開平5-214273号公報のように、分子中に窒素原子を有する有機腐食抑制剤を水系塗料中に0.01～10重量%（固形分換算）含有することを特徴とする塗料組成物と皮膜が提案されている。これらに提案されている有機腐食抑制剤は、該特許中に水溶性のものと難水溶性のものが混在して例示してあるが、明確な区別はされていない。有機腐食抑制剤が水溶性の場合、腐食環境下における水分進入時に皮膜外に溶出し十分な耐食性が得られない。また、難水溶性のものは、一般的に水系塗料中への分散が極めて困難であり、単に混合したとしても、塗料中あるいは形成された皮膜中で凝集を引き起こし、塗料あるいは皮膜の均一性を損なうため、塗料の安定性や腐食抑制効果が十分ではない。これらのような問題が存在するにもかかわらず、対策手段は施されておらず、結果として得られる耐食性能は、十分ではない。

また、特開平7-97534号公報においては、アルギン類、アルキノール類、アミン類もしくはその塩、チオ化合物、複素環化合物、ポリカルボニル酸化合物もしくはその塩、芳香族カルボン酸化合物もしくはその塩、およびリグニンスルホン酸もしくはその塩の中の1種以上を0.05～25重量%含有する塗料が提案されているが、金属板への適用に際しては、前処理としてクロメート皮膜あるいはりん酸亜鉛皮膜の防錆性皮膜の形成が必須であり、有機腐食抑制剤を含有する単独有機皮膜としての耐食性は期待できない。

上述したように、有機腐食抑制剤を含有する単独皮膜では、有機化合物腐食抑制剤が水溶性の場合、腐食環境下における水分進入時に皮膜外に溶出し十分な耐食性が得られず、また、難水溶性の場合、塗料中または皮膜中で凝集を引き起こすなど、分散方法あるいは分散形態に問題があり、有機腐食抑制剤が効率的に作用する場を皮膜中につくり得なかったため十分な耐食性が得られなかったと推定

される。さらには、有機腐食抑制剤の作用が金属イオンとの錯体形成能による腐食抑制、つまり溶出金属イオンとの錯体形成をした後に界面への沈着という金属イオン化抑制を主体とするアノード防食能であり、錯体形成に必要な錯体形成性官能基の解離するpH領域が主に中性域に偏在するため、アノード部の低いpH域及び防食初期のpH上昇環境では効果が希薄であったと推定される。又、その防食能とは別に、金属表面への皮膜形成能は概して無機系に比し劣り、且つ、界面での環境変化に大きく依存するため安定した密着性を維持し難いという問題も有る。必然的に防食能と密着性がある程度両立し得る有機化合物の選定を余儀なくされ、防食能の更なる低下が不可避となり、その利用は金属種が限定され、また、塗料中への添加剤としての利用に殆どは限定されている。

#### 発明の開示

現行クロメート処理に変わる汎用化成処理皮膜を6価クロムを全く含有しない系で設計すべく、上記有機腐食抑制剤あるいは皮膜の問題を解消するため、発明者らは鋭意研究を重ねた結果、耐食性に有効な有機腐食抑制剤を微細コロイド又はミセルとして供給すると共に、樹脂により皮膜形成能を与えることによって課題を解決できることを見出した。これによって、有機腐食抑制剤の腐食誘発・進行環境（水分進入、pH変化等）下での溶解、機能発現により腐食部選択修復機能を持たせることが可能となった。さらには、カソード防食能を非クロム系無機コロイドや導電性高分子コロイドにより与え防食機能を増強する事ができ、各材料が効率よく機能を発揮する樹脂系化成処理皮膜を得ることが可能となった。

本発明の要旨は下記にある。

(1) マトリックス樹脂中に難水溶性有機腐食抑制剤 (corrosio

n inhibitor ) のコロイド又はミセルを分散して有する防錆性有機皮膜を有する金属板であることを特徴とする防錆性有機皮膜を有する金属板。

(2) 前記コロイド又はミセルが平均粒径  $1 \mu\text{m}$  未満である前記(1)記載の防錆性有機皮膜を有する金属板。

(3) 前記コロイド又はミセルが平均粒径  $0.3 \mu\text{m}$  以下である前記(1)又は(2)記載の防錆性有機皮膜を有する金属板。

(4) 前記難水溶性有機腐食抑制剤が、チオグリコール酸エステル、メルカプトカルボン酸類、2, 5-ジメチルピロールのN置換誘導体、8-ヒドロキシキノリンの誘導体、トリアジンチオールの誘導体、没食子酸のエステル誘導体及び導電性高分子の内の1種又は2種以上の混合物よりなる前記(1)～(3)記載の防錆性有機皮膜を有する金属板。

(5) 前記マトリックス樹脂が、水との親和性が高いビニル系カルボン酸、ビニル系アミン、ビニル系アルコールおよびビニル系燐酸塩の中から選ばれた1種又は2種以上の混合物と、水との親和性が低く水和しないビニル系化合物およびオレフィンの中から選ばれた1種又は2種以上の混合物とから成る有機重合体にて構成される非水溶性共重合体樹脂である前記(1)～(4)記載の防錆性有機皮膜を有する金属板。

(6) 前記マトリックス樹脂が、水和しないビニル系モノマーおよびオレフィンの中から選ばれた1種又は2種以上の混合物の有機重合体をコア相とし水との親和性の高いモノマーの有機重合体をシェル相とした非水溶性コア・シェル型エマルジョン樹脂から得られるものである前記(1)～(4)記載の防錆性有機皮膜を有する金属板。

(7) 前記マトリックス樹脂が、水溶性ビニル系樹脂をブロック

イソシアネート、又はアミン、又はカルボン酸を用い硬化させ非水溶性とした樹脂である前記（１）～（４）記載の防錆性有機皮膜を有する金属板。

（８）前記防錆性有機皮膜が前記マトリックス樹脂中に添加物として  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{K}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{LaPO}_4$ 、 $\text{La}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{CePO}_4$ 、 $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$ 、 $\text{CaSiO}_3$ 、 $\text{ZrSiO}_3$ 、 $\text{AlPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrPO}_4$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の無機コロイド及びこれら無機物の複合化合物コロイドの内の１種又は２種以上の混合物を含む前記（１）～（７）記載の防錆性有機皮膜を有する金属板。

（９）前記防錆性有機皮膜が前記マトリックス樹脂中に不働態化皮膜形成助剤として、オルソリン酸、ポリリン酸、メタリン酸の中から選ばれる１種又は２種以上の混合物を含有する前記（１）～（８）記載の防錆性有機皮膜を有する金属板。

（１０）前記防錆性有機皮膜が前記マトリックス樹脂中に不働態化皮膜形成助剤として、オルソリン酸、ポリリン酸、メタリン酸の中から選ばれる１種又は２種以上の混合物と、セリウム塩、ランタン塩の中から選ばれる１種又は２種以上の混合物を含有する前記（１）～（８）記載の防錆性有機皮膜を有する金属板。

（１１）水性媒体中に、皮膜形成性樹脂を溶解又は分散して含み、かつ難水溶性有機腐食抑制剤のコロイド又はミセルを分散して含むことを特徴とする防錆性有機皮膜を形成するための処理液。

（１２）前記コロイド又はミセルが平均粒径  $1 \mu\text{m}$  未満である前記（１１）記載の防錆性有機皮膜を形成するための処理液。

（１３）前記コロイド又はミセルが平均粒径  $0.3 \mu\text{m}$  以下である前記（１１）又は（１２）記載の防錆性有機皮膜を形成するための処理液。



(14) 前記難水溶性有機腐食抑制剤が、チオグリコール酸エステル、メルカプトカルボン酸類、2, 5-ジメチルピロールのN置換誘導体、8-ヒドロキシキノリンの誘導体、トリアジンチオールの誘導体、没食子酸のエステル誘導体及び導電性高分子の内の1種又は2種以上の混合物よりなる前記(10)～(13)記載の防錆性有機皮膜を形成するための処理液。

(15) 前記皮膜形成性樹脂が、水との親和性が高いビニル系カルボン酸、ビニル系アミン、ビニル系アルコールおよびビニル系磷酸塩の中から選ばれた1種又は2種以上の混合物と、水との親和性が低く水和しないビニル系化合物およびオレフィンの中から選ばれた1種又は2種以上の混合物とから成る有機重合体にて構成される非水溶性共重合体樹脂である前記(11)～(14)記載の防錆性有機皮膜を形成するための処理液。

(16) 前記皮膜形成性樹脂が、水和しないビニル系モノマー、オレフィンの中から選ばれた1種又は2種以上の混合物の有機重合体をコア相とし水との親和性の高いモノマーの有機重合体をシェル相とした非水溶性コア・シェル型エマルジョン樹脂である前記(11)～(14)記載の防錆性有機皮膜を形成するための処理液。

(17) 前記皮膜形成性樹脂が、水溶性ビニル系樹脂をブロックイソシアネート、又はアミン、又はカルボン酸を用い硬化させ非水溶性とした樹脂である前記(11)～(14)記載の防錆性有機皮膜を形成するための処理液。

(18) 添加物として  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{LaPO}_4$ ,  $\text{La}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{CePO}_4$ ,  $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$ ,  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{ZrSiO}_3$ ,  $\text{AlPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrPO}_4$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ の無機コロイド及びこれら無機物の複合化合物コロイドの内の1種又は2種以上の混合物を含む前記(11)～(17)記載

の防錆性有機皮膜を形成するための処理液。

(19) 不働態化皮膜形成助剤として、オルソリン酸、ポリリン酸およびメタリン酸の中から選ばれる1種又は2種以上の混合物を含有する前記(11)～(18)記載の防錆性有機皮膜を形成するための処理液。

(20) 不働態化皮膜形成助剤として、オルソリン酸、ポリリン酸およびメタリン酸の中から選ばれる1種又は2種以上の混合物と、セリウム塩、ランタン塩の中から選ばれる1種又は2種以上の混合物を含有する前記(11)～(18)記載の防錆性有機皮膜を形成するための処理液。

(21) 水性媒体中に皮膜形成性樹脂を溶解又は分散して含みかつ難水溶性有機腐食抑制剤のコロイド又はミセルを分散して含む処理液を、金属板の表面に塗布し、乾燥させ、硬化させて、金属板表面に防錆性有機皮膜を形成することを特徴とする防錆性有機皮膜を有する金属板の製造方法。

(22) 前記コロイド又はミセルが平均粒径 $1\mu\text{m}$ 未満である前記(21)に記載の防錆性有機皮膜を有する金属板の製造方法。

(23) 前記コロイド又はミセルが平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ 以下である前記(21)又は(22)に記載の防錆性有機皮膜を有する金属板の製造方法。

(24) 前記難水溶性有機腐食抑制剤が、チオグリコール酸エステル、メルカプトカルボン酸類、2,5-ジメチルピロールのN置換誘導体、8-ヒドロキシキノリンの誘導体、トリアジンチオールの誘導体、没食子酸のエステル誘導体及び導電性高分子の内の1種又は2種以上の混合物よりなる前記(21)～(23)記載の防錆性有機皮膜を有する金属板の製造方法。

(25) 前記皮膜形成性樹脂が、水との親和性が高いビニル系カル

ボン酸、ビニル系アミン、ビニル系アルコールおよびビニル系磷酸塩の中から選ばれた1種又は2種以上の混合物と、水との親和性が低く水和しないビニル系化合物およびオレフィンのの中から選ばれた1種又は2種以上の混合物とから成る有機重合体にて構成される非水溶性共重合体樹脂である前記(21)～(24)記載の防錆性有機皮膜を有する金属板の製造方法。

(26) 前記皮膜形成性樹脂が、水和しないビニル系モノマーおよびオレフィンの中から選ばれた1種又は2種以上の混合物の有機重合体をコア相とし水との親和性の高いモノマーの有機重合体をシェル相とした非水溶性コア・シェル型エマルジョン樹脂である前記(21)～(24)記載の防錆性有機皮膜を有する金属板の製造方法。

(27) 前記皮膜形成性樹脂が、水溶性ビニル系樹脂をブロックイソシアネート、又はアミン、又はカルボン酸を用い硬化させ非水溶性とした樹脂である前記(21)～(24)記載の防錆性有機皮膜を有する金属板の製造方法。

(28) 添加物として  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{LaPO}_4$ ,  $\text{La}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{CePO}_4$ ,  $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$ ,  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{ZrSiO}_3$ ,  $\text{AlPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrPO}_4$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ の無機コロイド及びこれら無機物の複合化合物コロイドの内の1種又は2種以上の混合物を含む前記(21)～(27)記載の防錆性有機皮膜を有する金属板の製造方法。

(29) 不働態化皮膜形成助剤として、オルソリン酸、ポリリン酸およびメタリン酸の中から選ばれる1種又は2種以上の混合物を含有する前記(21)～(28)記載の防錆性有機皮膜を有する金属板の製造方法。

(30) 不働態化皮膜形成助剤として、オルソリン酸、ポリリン酸およびメタリン酸の中から選ばれる1種又は2種以上の混合物と、

セリウム塩、ランタン塩の中から選ばれる1種又は2種以上の混合物を含有する前記(21)～(28)記載の防錆性有機皮膜を有する金属板の製造方法。

(31) 難水溶性有機腐食抑制剤を溶媒に溶解し、非溶媒中に析出させて微細コロイド又はミセルとして分散させ、それに不働態化皮膜形成助剤、無機コロイドとを混合し、必要に応じて分散剤を配合し分散性を向上させ、マトリックス樹脂を添加して前記処理液を形成する前記(21)～(30)記載の防錆性有機皮膜を有する金属板の製造方法。

#### 図面の簡単な説明

図1は共重合樹脂及びテレケリック樹脂の高分子鎖構造の模式図

、

図2は共重合樹脂及びテレケリック樹脂の水中での高分子鎖の凝集による高分子鎖塊集体(分散単位)の模式図、

図3はコア・シェル型エマルジョン樹脂の粒子構造の模式図、

図4は化成処理皮膜の断面概念図である。

#### 発明の好ましい実施形態

以下、本発明について図面に従って詳細に説明する。

難水溶性有機腐食抑制剤を溶媒(プロトン性極性溶媒等)に溶解し非溶媒である水中に投じ析出、微細コロイド又はミセル化することにより、樹脂との強相互作用を抑制すると共に、皮膜形成後腐食環境下における水分進入時に一部溶解し防錆作用を発現する徐放性防錆薬剤としての機能を付与する。又、防食抑制機能を向上させるべくカソード防食能を有する無機コロイド、更には、皮膜形成性、金属表面との密着性に優れた樹脂との配合とからなる。

図4は化成処理皮膜の断面概念図である。図4に示す様に金属板5の表面に化成処理皮膜層9が形成され、その化成処理皮膜層9中には難水溶性有機腐食抑制剤のコロイド又はミセル6と無機コロイド7がマトリックス樹脂8に分散した状態を形成する。

コロイド又はミセル状に分散された粒子の寸法は一般的に1 $\mu$ m以下と言われている。本発明で重要なことは、有機腐食抑制剤をコロイド又はミセルとして分散させた樹脂系化成処理液を用いることにより、処理液の粒子の寸法が実質的にそのまま樹脂系化成処理皮膜中の有機腐食抑制剤の分散粒子の粒径となり、有機腐食抑制剤が樹脂皮膜中へ微細分散し、効率的に防食機能を発現することである。すなわち、樹脂系化成処理液あるいは樹脂系皮膜中に分散している有機腐食抑制剤のコロイド又はミセルの粒子（一次粒子のほか、一次粒子が凝集した二次粒子も存在するが、分散状態で存在するすべての粒子）の平均粒径は1 $\mu$ m未満、好ましくは0.7 $\mu$ m以下、より好ましくは0.3 $\mu$ m以下、特に0.15 $\mu$ m以下である。

有機腐食抑制剤のコロイド又はミセルの粒子径は、皮膜厚さに対して十分小さいことが望ましい。粒径が、例え1 $\mu$ m以下でも樹脂皮膜が薄すぎて樹脂マトリックス中に粒子が取り込まれないと皮膜欠陥が多くなり、耐食性が損なわれる。目安として皮膜厚さの半分以下の粒径であることが望ましい。

本発明に係るマトリックス樹脂は、水に高い親和性を有し且つ金属材料表面に対し吸着、水素結合等の密着する分子骨格を有し、残部は水に親和性が無い分子骨格から構成される非水溶性共重合体樹脂及びテレケリック樹脂、ないしはそのような両分子骨格で構成されるコア・シェル型エマルジョン樹脂、又は、水溶性樹脂であって塗料中に架橋剤を含み皮膜形成処理時に該架橋剤により硬化し非水溶性化する硬化性樹脂とより構成されることが好ましい。非水溶性

樹脂の構造について図 1、図 2 及び図 3 に示す。図 1 は共重合樹脂及びテレケリック樹脂の高分子鎖構造の模式図、図 2 は、その水中での高分子鎖の凝集による高分子鎖塊集体（分散単位）を示す模式図、図 3 はコア・シェル型エマルジョン樹脂の粒子構造の模式図である。この様な水を分散媒とする樹脂は、非水溶性樹脂の場合、水媒体中で水との水和性の高い分子骨格部（図中 2, 4）が最表層を形成して水との親和性の無い分子骨格部（図中 1, 3）を覆い樹脂粒子相互の分散性を良くすると共に添加コロイド粒子の安定分散性を確保する。又、水溶性樹脂の場合は、水ピヒクル中で分子鎖が完全に水和した状態で安定に分散しておりコロイド粒子との分散性も良好である。

この様な構造を持つマトリックス樹脂とした理由は、コロイド粒子の安定分散性を確保し、皮膜状態でも安定した特性を有する骨格であり、ガスバリアー性、耐イオン透過性、塗料密着性、耐指紋性、金属表面との密着性及び加工性等を有し、又、水との親和性を有する分子骨格部が腐食環境下での水分進入時に吸水し腐食抑制剤コロイドの溶解、機能発現場として作用するためである。

従って、この様な樹脂構造とすることが望ましく、その樹脂組成としては、非水溶性共重合体樹脂の場合、ビニル系、オレフィン系化合物をモノマーとする共重合樹脂で、これらは溶液、バルク重合、界面重合、懸濁重合及びエマルジョン重合の各種重合方法によって製造される。主要骨格は非水和性ビニル系、オレフィン系モノマーの重合物で、両末端部に水、金属表面との親和性の高いビニル系カルボン酸、ビニル系アミン、ビニル系スルホン酸、ビニル系アルコール、ビニルフェノール、ビニル系磷酸塩等の有機重合体にて構成される共重合樹脂、又は、非水和性骨格部の重合過程に於いて連鎖移動剤を用い両末端に水、金属表面との親和性基を導入したテレ

ケリック樹脂、又は、非水和性ビニル系、オレフィン系モノマーの重合物をコア相とし、水、金属表面との親和性の高いモノマーの重合物をシェル相としたエマルジョン樹脂等である。

尚、これらの共重合樹脂およびコア・シェル型エマルジョン樹脂の場合、水、金属表面との親和性の高い骨格部と非水和性骨格部との重量比は金属表面との密着性を確保するためには高い方が望ましいが、高すぎると吸水率が上昇し水膨潤による皮膜剥離が起こり好ましくなく、又、低すぎると塗料密着性を損なうため好ましくない。従って、この重量比は  $3/100 \sim 3/2$  好ましくは  $1/20 \sim 1/1$  に調整するのが望ましい。又、これらの樹脂に限定されることなく、他の水分散系塗料に用いられる樹脂を用いても差し支えない。

又、水溶性樹脂の場合、水溶性ビニル系モノマーの重合体又は水溶性ビニル系モノマーの重合体から構成される水溶性樹脂又は水溶性ビニル系モノマーと非水溶性ビニル系モノマーとの共重合体から構成される水溶性ビニル系樹脂であり、且つ、その骨格中に架橋性官能基（不飽和結合、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-NH_2$  等）を含み硬化剤により高分子分子鎖間架橋が起こり非水溶性となる樹脂を用いる。その水溶性ビニル系モノマーとしては極性基含有モノマーが使用できる。

この極性基とは  $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-OH$ 等のプロトン供与性群、又は、それらの塩、エステル及び $-NH_2$ 、 $-NHR$ 、 $-NRR'$ （ $R$ 、 $R'$ はアルキル基又はアリル基である）等のプロトン受容性群、更には、イオン結合を有する4級アンモニウム塩基、又はプロトン供与・受容性基が混在する両性極性基を意味し、これら極性基が単独、又は複数種導入されたビニル系化合物がモノマーとして利用出来る。又、非水溶性ビニル系モノマーとしては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、（メ

タ) アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸アリルエステル等の中から選ばれた1種又は2種以上が使用出来る。

尚、この非水溶性ビニル重合体骨格の導入は重合物トータルの水溶性を調整し硬化時の架橋度を調整するために行われるもので、特に量を制約されるものでは無いが、重合物トータルとしての水への溶解度は25℃常圧下において5重量%以上、好ましくは10重量%以上となる様導入量を調整するのが望ましい。重合物はこれらモノマーの1種又はそれ以上を使用し製造できる。更に、非水溶性重合物に上記官能基を導入し水溶性化しても差し支えない。又、架橋剤としては汎用のアミン、カルボン酸、ブロックイソシアネート等が使用可能であり高分子分子鎖間をウレタン結合、酸アミド結合、エステル結合等を形成して架橋し非水溶性化する。

上記したマトリックス樹脂に難水溶性有機腐食抑制剤を水分散微細コロイド又はミセルとして供給する。この有機腐食抑制剤は金属表面への吸着性を有し、金属イオンの溶出時に錯体を形成し捕捉するためイオン化の更なる進行を抑制する作用を有する。尚、該腐食抑制剤は難水溶性の化合物が好ましい。これは、水分の進入をトリガーとして一部溶解し腐食抑制作用を発現することが期待されるため、腐食環境応答性を付与することができるためである。又、水溶性であると皮膜への水分進入時に容易に皮膜から流出し機能を発揮せず、もしくは、有機腐食抑制剤の良溶媒となる有機物を分散媒とする塗料系では皮膜形成時に腐食抑制剤の樹脂皮膜中への強固な固定が起こり腐食抑制作用が低下するため好ましくない。その難水溶性有機腐食抑制剤としては金属錯体結合形成に必要な官能基(=O, -NH<sub>2</sub>, =NH, =N-, =S, -OH等)を分子構造中に2個以上有する化合物、及び、金属表面との共有結合形成可能な官能基(-OH, =NH, -SH, -COH, -COOH等)を有する化合物が使用できる



。

これらの具体的な例としては、チオグリコール酸エステル、メルカプトカルボン酸類、2, 5-ジメチルピロールのN置換誘導体、8-ヒドロキシキノリンの誘導体、トリアジンチオールの誘導体、没食子酸のエステル誘導体等である。これらとは防食機構が異なる有機材料として導電性高分子がある。これは、分子全体に $\pi$ 電子共役結合が広がった繰返し単位の単一な高分子であり、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等が知られている。これに各種電解質をドーパントとして加えることにより電子伝導性を付与出来、又、ポリアニリンにおいては分子骨格中に電離性官能基（スルホン基等）を付与することにより水への溶解性向上、導電性向上を図ったグレードも開発、市販されている。水への溶解性は低く微細コロイドとして水中への分散が可能である。

この導電性高分子の防食作用については詳細は不明であるが、電子伝導性を有するが故に界面での腐食電流整流化作用、酸素還元抑制作用を発現しカソード防食剤として機能するものと推定される。各種導電性高分子が利用可能であるが、その水への溶解度は、腐食環境下における水分進入時に溶解し防食作用を有するためにはある程度以上必要であるが高すぎると皮膜からの流出が起これ機能か低下するため、常圧、25℃に於いて 0.1重量部以上10重量部以下、好ましくは 0.1重量部以上 5重量部以下に調整するのが望ましい。

尚、これら難水溶性有機腐食抑制剤のコロイド又はミセルを1種又は2種以上混合して使用するが、その合計の混合量はマトリックス樹脂に対して、マトリックス樹脂：難水溶性有機腐食抑制剤（重量比）で 100：1～1：2、好ましくは 100：1～2：1となる量の有機腐食抑制剤の添加量がマトリックス樹脂：難水溶性有機腐食抑制剤の重量比で 1：2以上となると樹脂皮膜の特性を著しく損ね

、又 100 : 1 以下となると防食作用が著しく低下するため上記範囲が望ましい。

このうちのチオグリコール酸エステルとしては、チオグリコール酸 *n*-ブチル、チオグリコール酸オクチル等のチオグリコール酸脂肪族エステル、チオグリコール酸フェニル、チオグリコール酸ナフチル等のチオグリコール酸芳香族エステル等が挙げられる。

メルカプトカルボン酸類は、分子中にメルカプト基とカルボキシル基をそれぞれ 1 個以上含む有機化合物であり、 $\alpha$ -メルカプトラウリル酸、 $\alpha$ -メルカプトカプロン酸等の  $\alpha$ -脂肪族カルボン酸及びその金属塩、メルカプトニコチン酸、2-メルカプト-1-酢酸トリアゾール等の複素環化合物メルカプトカルボン酸及びその金属塩等が挙げられる。

2, 5-ジメチルピロールの *N*-置換体としては、*N*-ブチル-2, 5-ジメチルピロール、*N*-フェニル-2, 5-ジメチルピロール等の *N*-置換体及び、それらの誘導体としての *N*-フェニル-3-ホルミル-2, 5-ジメチルピロール、*N*-フェニル-3, 4-ジホルミル-2, 5-ジメチルピロール等が挙げられる。8-ヒドロキシキノリンの誘導体としては、8-ヒドロキシキノリン及びそのカルボキシル化、スルホン化誘導体並びにその金属塩等が挙げられる。

トリアジンチオールの誘導体としては、6-(*N*, *N'*-ジブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール、6-(*N*, *N'*-オクチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール等の 3 級アミン置換トリアジンチオール等が挙げられる。

没食子酸のエステル誘導体としては、没食子酸オクチル、没食子酸ステアリル、没食子酸フェニル等の脂肪族エステル、芳香族エス

テル等が挙げられる。

導電性高分子としては、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン及びそのカルボキシル基誘導体、スルホン基誘導体並びにその金属塩等が挙げられる。

上記有機系腐食抑制剤の防食作用を補完しカソード防食能を増強すべく非クロム系無機コロイドを添加する。これらの具体的な例としては、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{K}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{LaPO}_4$ 、 $\text{La}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{CePO}_4$ 、 $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$ 、 $\text{CaSiO}_3$ 、 $\text{ZrSiO}_3$ 、 $\text{AlPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrPO}_4$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、及び、これら無機化合物の複合化合物（La/Ceの複合酸化物、La/Ceの複合磷酸塩等）のコロイドが挙げられ、これらの内の1種又は2種以上を混合して用いることができる。この無機コロイドの添加量は、マトリックス樹脂：無機コロイド重量配合比1：2以上となると樹脂皮膜の特性を著しく損ね、又50：1以下となると防食作用を発揮しないため、マトリックス樹脂：無機コロイド（重量比）で50：1～1：2、好ましくは20：1～2：1とするのが望ましい。

また、不働態化皮膜形成助剤として、オルソリン酸、ポリリン酸、メタリン酸の中から選ばれる1種又は2種以上の混合物と、必要に応じてセリウム塩、ランタン塩の中から選ばれる1種又は2種以上の混合物を添加することができる。3価のセリウム塩としては、酢酸セリウム、硝酸セリウム、塩化セリウム、炭酸セリウム、シュウ酸セリウム、硫酸セリウム等をあげることができる。また、4価のセリウム塩としては、硫酸セリウム、硫酸セリウムアンモニウム、硝酸セリウムアンモニウム、硝酸二アンモニウムセリウム、水酸化セリウム等をあげることができる。ランタン塩としては、炭酸ランタン、塩化ランタン、硝酸ランタン、シュウ酸ランタン、硫酸ランタン、酢酸ランタン等をあげることができる。

セリウム塩、ランタン塩、あるいはこれらの混合物とリン酸塩類の混合比は、(CeとLaの換算モル数) / (Pの換算モル数) の比にして、2 / 1 ~ 1 / 100 の間に調整して添加することが好ましい。前記リン酸類単独で添加しても塗布時に不働態化皮膜を形成させることは可能であるが、前記混合比でリン酸類とセリウム塩あるいはランタン塩を共存させることによって、リン酸の不働態化皮膜形成能を長期的に維持することができる。リン酸が2 / 1 より少なくなると、皮膜形成時の不働態化皮膜形成能が損なわれ、セリウムあるいはランタンが1 / 100 より少なくなると、リン酸の不働態化皮膜形成能を長期的に維持することができなくなる。

この添加量は、マトリックス樹脂：不働態化皮膜形成助剤重量配合比で1：1以上となると皮膜の吸水性が増大し着色、密着性低下等の問題が起こり、又30：1以下となると不働態化皮膜を形成するに至らず効果が無いため、マトリックス樹脂：不働態化皮膜形成助剤（重量比）で30：1 ~ 1：1、好ましくは、20：1 ~ 2：1とするのが望ましい。又、マトリックス樹脂の処理液中濃度は50 g / l未満であると皮膜形成能が低下し防錆性皮膜としての安定性に欠けるため好ましくなく、50 g / l以上、好ましくは、100 g / l以上に調整するのが望ましい。

この発明の対象となる金属板は特に限定されないが、例えば熔融亜鉛めっき鋼板、熔融亜鉛-鉄合金めっき鋼板、熔融亜鉛-アルミニウム-マグネシウム合金めっき鋼板、熔融アルミニウム-シリコン合金めっき鋼板、熔融鉛-スズ合金めっき鋼板などの熔融めっき鋼板や、電気亜鉛めっき鋼板、電気亜鉛-ニッケル合金めっき鋼板、電気亜鉛-鉄合金めっき鋼板、電気亜鉛-クロム合金めっき鋼板などの電気めっき鋼板などの表面処理鋼板、冷延鋼板や亜鉛、アルミニウムなどの金属板などに適用できる。

## 実施例

### マトリックス樹脂

#### (1) 共重合体樹脂

ポリ(メタクリル酸、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル) - ポリ(スチレン、メタクリル酸メチル、メタクリル酸 n-ブチル、アクリル酸 n-ブチル) - ポリ(メタクリル酸、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル) 共重合樹脂をリビングアニオン重合にて調製した。溶媒にはテトラヒドロフラン (THF)、触媒には s-BuLi を用い、モノマー仕込み比 (重量比) で、

メチルメタクリル酸 : アクリル酸 2-ヒドロキシエチル : メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル = 3 : 4 : 3 …… 第一段の重合 (樹脂末端部)

スチレン : メタクリル酸メチル : メタクリル酸 n-ブチル : アクリル酸 n-ブチル = 5 : 5 : 10 : 60 …… リビング重合 (樹脂主要部)

メタクリル酸メチル : アクリル酸 2-ヒドロキシエチル : メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル = 3 : 4 : 3 …… カップリング重合 (樹脂末端部)

とし、反応を逐次的に行った。尚、反応温度 : 40~60°C、モノマー仕込み量 / 溶媒比 : 2 / 100 とした。反応終了後、反応溶液を石油エーテル、メタノールに注ぎ得られた共重合体樹脂を精製し、更に水中に分散させるべく、共重合体樹脂を極性溶媒に溶解後水中に投入、強攪拌により微細粒子化し脱溶媒処理後共重合体樹脂固形分濃度を調整した。

#### (2) テレケリック樹脂

ポリ(スチレン、メタクリル酸メチル、メタクリル酸 n-ブチル

、アクリル酸 n-ブチル) のアニオン重合反応過程で連鎖移動剤としてメルカプトプロピオン酸、メルカプトエタノール等を使用し、アクリルモノマー共重合体の末端にアルコール性水酸基、カルボキシル基を導入した。スチレン 5 重量部、メタクリル酸メチル 5 重量部、メタクリル酸 n-ブチル 15 重量部、アクリル酸 n-ブチル 75 重量部をモノマーとして溶媒 THF 500 重量部中に仕込み、重合開始剤として 4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸) を 1.5 重量部加え、80℃下で重合した。精製、水中への分散は共重合体樹脂と同様の手法で行った。

### (3) コア・シェル型エマルジョン樹脂

スチレン(5重量部) - メタクリル酸メチル(5重量部) - メタクリル酸 n-ブチル(10重量部) - アクリル酸 n-ブチル(60重量部) - メタクリル酸(6重量部) - アクリル酸 2-ヒドロキシエチル(8重量部) - メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル(6重量部) のコア・シェル型樹脂を乳化重合により調製した。上記( )内に記述した仕込み比で全モノマー 40 重量部を脱イオン水 60 重量部に投入し、乳化剤としてドデシルベンゼン硫酸ナトリウムを 0.2 重量部、触媒として過硫酸アンモニウムを 0.2 重量部加え、70℃で強攪拌下エマルジョン樹脂を調整した。他に、水系ソープフリーエマルジョン樹脂等を皮膜目的物性に合せ適宜調製した。又、市販の水系エマルジョン樹脂も適宜購入使用した。

### (4) 水溶性樹脂とその硬化体

アクリル酸 2-ヒドロキシエチル 15 重量部を脱イオン水 85 重量部に投入し、触媒として過硫酸アンモニウムを 0.3 重量部加え、40℃下で水溶性樹脂を調製した。他に、アクリル酸 2-ヒドロキシエチルとアクリル酸との共重合体等を同様の手法にて調製した。又、共重合体樹脂調製の実施例中に記載した方法で、アクリル酸 2-ヒド

ロキシエチルとアクリル酸 *n*-ブチルとの共重合体等水溶性モノマーと非水溶性モノマーとの共重合体を有機溶媒中で適宜調製し精製後水に溶解して使用した。硬化剤としてアジピン酸、テレフタル酸等のジカルボン酸、エチレンジアミン等のジアミン、ポリオキシエチレンジイソシアネート等のイソシアネートを架橋剤として用いた。

#### (5) SBR ラテックス

市販のカルボキシル基含有スチレンブタジエンゴムラテックス（日本合成ゴム製）を使用した。

#### 難水溶性有機腐食抑制剤のコロイド又はミセル調製法

(A) チオグリコール酸ブチル、チオグリコール酸オクチル、チオグリコール酸ステアリル、 $\alpha$ -メルカプトラウリル酸、 $\alpha$ -メルカプトカプロン酸、8-ヒドロキシキノリン、6-(N, N'-ジブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール、没食子酸ラウリルを各々個別に2~40重量部アルコール（エタノール、イソプロピルアルコール等）100重量部に加え完全溶解後、脱イオン水に滴下しこれら有機腐食抑制剤のコロイド又はミセルを調製した。

(B) 上記腐食抑制剤のコロイド調製工程において腐食抑制剤のアルコール溶液をシリカゲル溶液（日産化学製、固形分20重量%、pH2）又は酸化セリウムゾル溶液（Johnson Matthey 製、0.1M/1硝酸溶液、固形分50g/1、ノニオン系界面活性剤にて分散）中に滴下し、これら無機コロイド分散水溶液中に有機腐食抑制剤のコロイド又はミセルを生成させた。

(C) N-フェニル-3-ホルミル-2, 5-ジメチルピロールを2, 5-ヘキサジオンとアニリンとのKnorr-Paal縮合反応を用いて合成し該化合物の酸性水溶液への可溶性を活用し、pH1の硫酸

水溶液中に20重量%溶解後水酸化ナトリウム水溶液を滴下しpH4～7の領域でコロイドを生成させた。

(D) N-フェニル-3-ホルミル-2,5-ジメチルピロールの水分散コロイド調製過程で、酸性水溶液として(B)に記載のシリカゲル溶液(日産化学製, 固形分20重量%、pH2)又は酸化セリウムゾル溶液(Johnson Matthey 製、0.1M/1硝酸溶液、固形分50g/1、ノニオン系界面活性剤にて分散)を用い、これら溶液中に該N-フェニル-3-ホルミル-2,5-ジメチルピロールを20重量%溶解後水酸化ナトリウム水溶液を滴下しpH4～7の領域でコロイドを生成させた。

(E) 導電性高分子として硫酸バリウムをドーパントとする1重量%ポリアニリン水溶液を購入し(日本カーリット製)蒸発法により15倍濃縮し導電性高分子の水分散コロイドを調製した。

#### 処理液調製法

上記した難水溶性有機腐食抑制剤の水分散コロイド又はミセル、マトリックス樹脂、非クロム系無機コロイド、及び不働態化皮膜形成助剤として塩化セリウム( $\text{CeCl}_3$ )、硝酸ランタン( $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ )、磷酸を配合して建浴した。難水溶性有機腐食抑制剤をトータルで40g/1、無機コロイドをトータルで40g/1、樹脂を100g/1、磷酸を20g/1と一定とした。又、比較のため水溶性有機腐食抑制剤として没食子酸を含む液も調製した。これら処理液の組成を表1及び表2に示す。

#### 皮膜形成法

上記した処理浴を鋼板上に塗布、乾燥、硬化し皮膜形成を行った。用いた鋼板はGI(溶融亜鉛めっき鋼板、めっき付着量: 90g/m<sup>2</sup>)、EG(電気亜鉛めっき鋼板、めっき付着量20:g/m<sup>2</sup>)、SZ(溶融亜鉛-アルミニウム合金めっき鋼板、めっき付着量: 90g/m<sup>2</sup>)



、Zn/Al=95.2/4.8)、AL(熔融アルミニウム-シリコン合金めっき鋼板、めっき付着量:  $120 \text{ g/m}^2$ 、Al/Si=90/10)、CR(冷延鋼板)を用いた。尚、クロメート処理鋼板との比較を行うべく、クロメート処理液として、澱粉による部分還元クロム酸を $\text{CrO}_3$ 換算で $30 \text{ g/l}$ 、 $\text{SiO}_2$ を $40 \text{ g/l}$ 、オルソ燐酸を $20 \text{ g/l}$ 含有する処理液を建浴し、同様に鋼板上に塗布、乾燥、硬化し皮膜形成を行った。

尚、塗布はバーコーターを用い乾燥後皮膜厚 $1 \mu\text{m}$ 狙いで塗布し、板温 $200^\circ\text{C}$ で30秒間乾燥、硬化した。

表 1

処理液	マトリックス樹脂 (100g/l)	腐食抑制剤 (40g/l)	無機コロイド (40g/l)	不働態化 皮膜形成 助剤	備考
1	共重合樹脂	・TGB : 30g/l ・ML : 10g/l	・SiO <sub>2</sub> : 38g/l ・CeO <sub>2</sub> : 2g/l	オルソリン酸 20g/l	実 施 例
2	テレケリック樹脂 (末端-OH基)	・8-HQ : 35g/l ・PA : 5g/l	・SiO <sub>2</sub> : 40g/l	オルソリン酸 20g/l	
3	コア・シェル型 エマルジョン樹脂	・PFP : 40g/l	・SiO <sub>2</sub> : 38g/l ・CeO <sub>2</sub> : 2g/l	オルソリン酸 20g/l	
4	架橋性樹脂 ・アクリル酸2-ヒドロキシ エチル (90重量部) ・イソシアネート (10重量部)	・PFP : 35g/l ・PA : 5g/l	・SiO <sub>2</sub> : 40g/l	オルソリン酸 20g/l	
5	共重合樹脂	・TGB : 30g/l ・TDT : 10g/l	・SiO <sub>2</sub> : 38g/l ・CeO <sub>2</sub> : 2g/l	オルソリン酸 20g/l	
6	テレケリック樹脂 (末端-COOH基)	・TGS : 30g/l ・MC : 10g/l	・SiO <sub>2</sub> : 38g/l ・CeO <sub>2</sub> : 2g/l	オルソリン酸 20g/l	
7	コア・シェル型 エマルジョン樹脂	・GL : 40g/l	・SiO <sub>2</sub> : 38g/l ・CeO <sub>2</sub> : 2g/l	オルソリン酸 20g/l	
8	架橋性樹脂 ・アクリル酸2-ヒドロキシ エチル (80重量部) ・アクリル酸 (10重量部) ・イソシアネート (10重量部)	・PFP : 35g/l ・PA : 5g/l	・SiO <sub>2</sub> : 38g/l ・CeO <sub>2</sub> : 2g/l	オルソリン酸 20g/l	
9	コア・シェル型 エマルジョン樹脂	没食子酸 : 40g/l (水溶性)	・SiO <sub>2</sub> : 40g/l	オルソリン酸 20g/l	比 較 例
10	—	還元クロム酸 (CrO <sub>3</sub> 換算 30g/l)	・SiO <sub>2</sub> : 40g/l	オルソリン酸 20g/l	

TGB : チオグリコール酸ブチル, TGO : チオグリコール酸オクチル  
 TGS : チオグリコール酸ステアрил, ML : α-メルカプトラウリル酸  
 MC : α-メルカプトカブロン酸, 8-HQ : 8-ヒドロキシキノリン  
 TDT : 6-(N, N'-ジブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール  
 GL : 没食子酸ラウリル, PFP : N-フェニル-3-ホルミル-2, 5-ジメチルピロール  
 PA : ポリアニン

表 2

処理液	マトリックス樹脂 (100g/l)	腐食抑制剤 (40g/l)	無機コロイド (40g/l)	不働態化皮膜形成助剤		備考
				金属塩	リン酸	
11	共重合樹脂	・TGB :30g/l ・ML :10g/l	・SiO <sub>2</sub> :40g/l	・CeCl <sub>3</sub> :5g/l ・La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> :5g/l	ポリリン酸 20g/l	実 施 例
12	テレケリック樹脂 (末端-OH基)	・8-HQ:35g/l ・PA : 5g/l	・SiO <sub>2</sub> :40g/l	・LaCl <sub>3</sub> :10g/l	オルソリン酸 20g/l	
13	コア・シェル型 エマルジョン樹脂	・PFP :40g/l	・SiO <sub>2</sub> :40g/l	・Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> :10g/l	オルソリン酸 20g/l	
14	架橋性樹脂 ・アクリル酸2-ヒドロキシ エチル (90重量部) ・イソシアネート (10重量部)	・PFP :35g/l ・PA : 5g/l	・SiO <sub>2</sub> :40g/l	・CeCl <sub>3</sub> :5g/l ・La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> :5g/l	ポリリン酸 20g/l	
15	SBR ラテックス	・ML :40g/l	・SiO <sub>2</sub> :40g/l	・Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> :5g/l ・LaCl <sub>3</sub> :5g/l	オルソリン酸 20g/l	

## 皮膜の性能評価法

(イ) 平板耐食性をサンプルに5%, 35°Cの塩水を噴霧した後の錆発生面積率で評価した。尚、噴霧期間はGI, EG, SZが10日、ALが15日で何れも白錆発生率、CRが5日で赤錆発生率を測定した。

評点： ◎：錆発生無し

○：錆発生率 5%未満

△：錆発生率 5%超、20%未満

×：錆発生率 20%超

(ロ) 塗料密着性をサンプル上にメラミン-アルキド塗料を20μm塗布、乾燥し沸騰水に30分浸漬後の碁盤目試験(1mm角碁盤を10×10カットしテープ剥離)の塗膜剥離面積率で評価した。

評点： ◎：剥離無し

○：剥離率 5%未満

△：剥離率 5%超、20%未満

×：剥離率 20%超

(ハ) 耐指紋性をサンプル上にワセリンを塗布し、塗布前後での色差 ( $\Delta E$ ) で評価した。色差が小さい程耐指紋性に優れる。

評点： ◎： $\Delta E < 0.5$

○： $0.5 < \Delta E < 1.0$

△： $1.0 < \Delta E < 3.0$

×： $3.0 < \Delta E$

(ニ) 鋼板上の皮膜をマイクロトームで切削し、リン酸タンゲステン、オスミウム酸、ルテニウム酸等を用いて染色し、皮膜断面構造をTEMで観察し、有機腐食抑制剤の平均粒子径を求めた。

これら性能評価試験の結果を表3に示す。なお、処理液1~10と同じ組成でコロイド化又はミセル化しないで有機腐食抑制剤を加え、強制的にハンディミキサーで有機腐食抑制剤を混合した処理液を用いて、EGに塗布、乾燥、硬化したものの皮膜断面をTEMで観察したところ、有機腐食抑制剤の平均粒子径は何れも $1\mu\text{m}$ を大きく越えており、同様の評価試験を行ったが、何れも本発明の性能以下であった。特に耐食性は、10日間の塩水噴霧によって白錆発生率が20%超となった。

表3より明らかなように、本発明による難水溶性有機腐食抑制剤をコロイド又はミセルとして分散した樹脂皮膜はクロメート皮膜と同等の耐食性、塗料密着性を示し、耐指紋性に優れている。従って、6価クロムを全く含まない化成処理皮膜として環境適合性に優れた効果を発揮するものである。

表 3

処理液	鋼板	有機腐食抑制剤の平均粒子径	平板耐食性	塗料密着性	耐指紋性	備考
1	EG GI	0.43 $\mu$ m	◎ ○	◎ ◎	◎ ◎	実 施 例
2	EG, SZ, AL GI	0.17 $\mu$ m	◎ ◎	◎ ○	◎ ◎	
3	EG, SZ GI, AL	0.22 $\mu$ m	◎ ◎	◎ ○	◎ ◎	
4	EG GI	0.28 $\mu$ m	◎ ◎	◎ ○	◎ ◎	
5	EG GI	0.52 $\mu$ m	◎ ○	○ ◎	◎ ◎	
6	EG, AL SZ, GI	0.75 $\mu$ m	○ ◎	○ ◎	◎ ◎	
7	EG, GI CR	0.82 $\mu$ m	○ ◎	○ ◎	◎ ◎	
8	AL CR	0.11 $\mu$ m	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	
9	EG, GI CR	—	△ △	△ △	○ ○	比 較 例
10	EG GI	—	○ ○	△ △	△ △	
11	EG, SZ, AL GI	0.20 $\mu$ m	◎ ○	◎ ◎	◎ ◎	実 施 例
12	EG, SZ, AL GI	0.17 $\mu$ m	◎ ◎	◎ ○	◎ ◎	
13	EG, SZ, AL, GI CR	0.13 $\mu$ m	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	
14	EG, GI CR	0.46 $\mu$ m	○ ◎	◎ ◎	◎ ◎	
15	SZ, AL, GI EG	0.44 $\mu$ m	◎ ○	◎ ◎	◎ ◎	

以上述べたように、本発明による難水溶性有機腐食抑制剤をコロイド又はミセル形態にて供給し、更に皮膜形成性に優れた樹脂、カソード防食能を有する無機コロイド、及び不働態化皮膜形成助剤と混合分散してなる樹脂皮膜は、有機腐食抑制剤コロイド又はミセルが腐食環境における水分の進入を契機として一部溶解し防錆作用を発現する徐放性薬剤機能を有し、腐食部の選択的修復効果を発揮することが出来るため、6価クロムを含有する皮膜と同等以上の性能を示し、環境適合性とも併せ極めて優れた効果を奏するものである。

#### 産業上の利用可能性

本発明の防錆性有機皮膜を有する金属板は、自動車、家電製品、建材用途に用いられる冷延鋼板、Znめっき鋼板などとして利用可能である。

## 請 求 の 範 囲

1. マトリックス樹脂中に難水溶性有機腐食抑制剤 (corrosion inhibitor) のコロイド又はミセルを分散して有する防錆性有機皮膜を有する金属板であることを特徴とする防錆性有機皮膜を有する金属板。

2. 前記コロイド又はミセルが平均粒径  $1 \mu\text{m}$  未満である請求の範囲第1項記載の防錆性有機皮膜を有する金属板。

3. 前記コロイド又はミセルが平均粒径  $0.3 \mu\text{m}$  以下である請求の範囲第1項記載の防錆性有機皮膜を有する金属板。

4. 前記難水溶性有機腐食抑制剤が、チオグリコール酸エステル、メルカプトカルボン酸類、2, 5-ジメチルピロールのN置換誘導体、8-ヒドロキシキノリンの誘導体、トリアジンチオールの誘導体、没食子酸のエステル誘導体及び導電性高分子の内の1種又は2種以上の混合物よりなる請求の範囲第1項記載の防錆性有機皮膜を有する金属板。

5. 前記マトリックス樹脂が、水との親和性が高いビニル系カルボン酸、ビニル系アミン、ビニル系アルコールおよびビニル系磷酸塩の中から選ばれた1種又は2種以上の混合物と、水との親和性が低く水和しないビニル系化合物およびオレフィンの中から選ばれた1種又は2種以上の混合物とから成る有機重合体にて構成される非水溶性共重合体樹脂である請求の範囲第1項記載の防錆性有機皮膜を有する金属板。

6. 前記マトリックス樹脂が、水和しないビニル系モノマーおよびオレフィンの中から選ばれた1種又は2種以上の混合物の有機重合体をコア相とし水との親和性の高いモノマーの有機重合体をシェル相とした非水溶性コア・シェル型エマルジョン樹脂から得られる

ものである請求の範囲第1項記載の防錆性有機皮膜を有する金属板。

7. 前記マトリックス樹脂が、水溶性ビニル系樹脂をブロックイソシアネート、又はアミン、又はカルボン酸を用い硬化させ非水溶性とした樹脂である請求の範囲第1項記載の防錆性有機皮膜を有する金属板。

8. 前記防錆性有機皮膜が前記マトリックス樹脂中に添加物として  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{LaPO}_4$ ,  $\text{La}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{CePO}_4$ ,  $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$ ,  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{ZrSiO}_3$ ,  $\text{AlPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrPO}_4$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ の無機コロイド及びこれら無機物の複合化合物コロイドの内の1種又は2種以上の混合物を含む請求の範囲第1項記載の防錆性有機皮膜を有する金属板。

9. 前記防錆性有機皮膜が前記マトリックス樹脂中に不働態化皮膜形成助剤として、オルソリン酸、ポリリン酸およびメタリン酸の中から選ばれる1種又は2種以上の混合物を含有する請求の範囲第1項記載の防錆性有機皮膜を有する金属板。

10. 前記防錆性有機皮膜が前記マトリックス樹脂中に不働態化皮膜形成助剤として、オルソリン酸、ポリリン酸およびメタリン酸の中から選ばれる1種又は2種以上の混合物と、セリウム塩およびランタン塩の中から選ばれる1種又は2種以上の混合物を含有する請求の範囲第1項記載の防錆性有機皮膜を有する金属板。

11. 水性媒体中に、皮膜形成性樹脂を溶解又は分散して含み、かつ難水溶性有機腐食抑制剤のコロイド又はミセルを分散して含むことを特徴とする防錆性有機皮膜を形成するための処理液。

12. 前記コロイド又はミセルが平均粒径  $1 \mu\text{m}$  未満である請求の範囲第11項記載の防錆性有機皮膜を形成するための処理液。



13. 前記コロイド又はミセルが平均粒径  $0.3 \mu\text{m}$  以下である請求の範囲第11項記載の防錆性有機皮膜を形成するための処理液。

14. 前記難水溶性有機腐食抑制剤が、チオグリコール酸エステル、メルカプトカルボン酸類、2, 5-ジメチルピロールのN置換誘導体、8-ヒドロキシキノリンの誘導体、トリアジンチオールの誘導体、没食子酸のエステル誘導体及び導電性高分子の内の1種又は2種以上の混合物よりなる請求の範囲第11項記載の防錆性有機皮膜を形成するための処理液。

15. 前記皮膜形成性樹脂が、水との親和性が高いビニル系カルボン酸、ビニル系アミン、ビニル系アルコールおよびビニル系燐酸塩の中から選ばれた1種又は2種以上の混合物と、水との親和性が低く水和しないビニル系化合物およびオレフィンの中から選ばれた1種又は2種以上の混合物とから成る有機重合体にて構成される非水溶性共重合体樹脂である請求の範囲第11項記載の防錆性有機皮膜を形成するための処理液。

16. 前記皮膜形成性樹脂が、水和しないビニル系モノマーおよびオレフィンの中から選ばれた1種又は2種以上の混合物の有機重合体をコア相とし水との親和性の高いモノマーの有機重合体をシェル相とした非水溶性コア・シェル型エマルジョン樹脂である請求の範囲第11項記載の防錆性有機皮膜を形成するための処理液。

17. 前記皮膜形成性樹脂が、水溶性ビニル系樹脂をブロックイソシアネート、又はアミン、又はカルボン酸を用い硬化させ非水溶性とした樹脂である請求の範囲第11項記載の防錆性有機皮膜を形成するための処理液。

18. 添加物として  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{LaPO}_4$ ,  $\text{La}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{CePO}_4$ ,  $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$ ,  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{ZrSiO}_3$ ,  $\text{AlPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrPO}_4$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , C

eO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の無機コロイド及びこれら無機物の複合化合物コロイドの内の1種又は2種以上の混合物を含む請求の範囲第11項記載の防錆性有機皮膜を形成するための処理液。

19. 不働態化皮膜形成助剤として、オルソリン酸、ポリリン酸およびメタリン酸の中から選ばれる1種又は2種以上の混合物を含有する請求の範囲第11項記載の防錆性有機皮膜を形成するための処理液。

20. 不働態化皮膜形成助剤として、オルソリン酸、ポリリン酸およびメタリン酸の中から選ばれる1種又は2種以上の混合物と、セリウム塩およびランタン塩の中から選ばれる1種又は2種以上の混合物を含有する請求の範囲第11項記載の防錆性有機皮膜を形成するための処理液。

21. 水性媒体中に皮膜形成性樹脂を溶解又は分散して含みかつ難水溶性有機腐食抑制剤のコロイド又はミセルを分散して含む処理液を、金属板の表面に塗布し、乾燥させ、硬化させて、金属板表面に防錆性有機皮膜を形成することを特徴とする防錆性有機皮膜を有する金属板の製造方法。

22. 前記コロイド又はミセルが平均粒径1 μm未満である請求の範囲第21項に記載の防錆性有機皮膜を有する金属板の製造方法。

23. 前記コロイド又はミセルが平均粒径0.3 μm以下である請求の範囲第21項に記載の防錆性有機皮膜を有する金属板の製造方法。

24. 前記難水溶性有機腐食抑制剤が、チオグリコール酸エステル、メルカプトカルボン酸類、2, 5-ジメチルピロールのN置換誘導体、8-ヒドロキシキノリンの誘導体、トリアジンチオール誘導体、没食子酸のエステル誘導体及び導電性高分子の内の1種又は2種以上の混合物よりなる請求の範囲第21項記載の防錆性有機皮膜を有する金属板の製造方法。

25. 前記皮膜形成性樹脂が、水との親和性が高いビニル系カルボン酸、ビニル系アミン、ビニル系アルコールおよびビニル系燐酸塩の中から選ばれた1種又は2種以上の混合物と、水との親和性が低く水和しないビニル系化合物およびオレフィンの中から選ばれた1種又は2種以上の混合物とから成る有機重合体にて構成される非水溶性共重合体樹脂である請求の範囲第21項記載の防錆性有機皮膜を有する金属板の製造方法。

26. 前記皮膜形成性樹脂が、水和しないビニル系モノマーおよびオレフィンの中から選ばれた1種又は2種以上の混合物の有機重合体をコア相とし水との親和性の高いモノマーの有機重合体をシェル相とした非水溶性コア・シェル型エマルジョン樹脂である請求の範囲第21項記載の防錆性有機皮膜を有する金属板の製造方法。

27. 前記皮膜形成性樹脂が、水溶性ビニル系樹脂をブロックイソシアネート、又はアミン、又はカルボン酸を用い硬化させ非水溶性とした樹脂である請求の範囲第21項記載の防錆性有機皮膜を有する金属板の製造方法。

28. 添加物として  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{LaPO}_4$ ,  $\text{La}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{CePO}_4$ ,  $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$ ,  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{ZrSiO}_3$ ,  $\text{AlPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrPO}_4$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の無機コロイド及びこれら無機物の複合化合物コロイドの内の1種又は2種以上の混合物を含む請求の範囲第21項記載の防錆性有機皮膜を有する金属板の製造方法。

29. 不働態化皮膜形成助剤として、オルソリン酸、ポリリン酸およびメタリン酸の中から選ばれる1種又は2種以上の混合物を含有する請求の範囲第21項記載の防錆性有機皮膜を有する金属板の製造方法。

30. 不働態化皮膜形成助剤として、オルソリン酸、ポリリン酸お

よびメタリン酸の中から選ばれる1種又は2種以上の混合物と、セリウム塩およびランタン塩の中から選ばれる1種又は2種以上の混合物を含有する請求の範囲第21項記載の防錆性有機皮膜を有する金属板の製造方法。

31. 難水溶性有機腐食抑制剤を溶媒に溶解し、非溶媒中に析出させて微細コロイド又はミセルとして分散させ、それに不働態化皮膜形成助剤、無機コロイドとを混合し、必要に応じて分散剤を配合し分散性を向上させ、マトリックス樹脂を添加して前記処理液を形成する請求の範囲第21項記載の防錆性有機皮膜を有する金属板の製造方法。

Fig.1

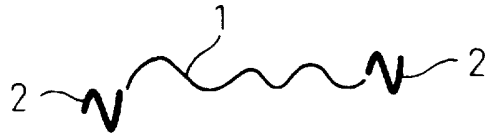


Fig.2

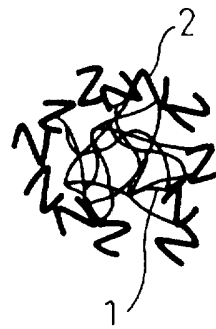


Fig.3

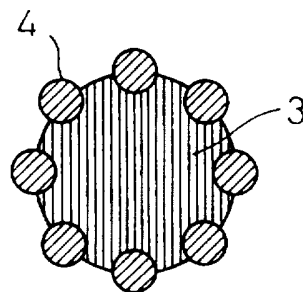
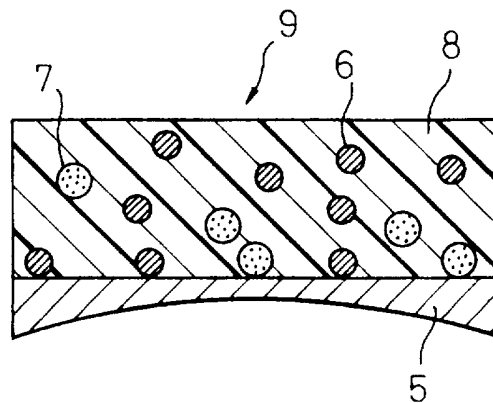


Fig.4



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/03676

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> B05D7/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> B05D7/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1996

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1996

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-286101, A (Pechiney Recherche), November 2, 1993 (02. 11. 93) (Family: none)	1 - 31
A	JP, 7-207200, A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd., Toto Kasei K.K.), August 8, 1995 (08. 08. 95) (Family: none)	1 - 31

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

March 13, 1997 (13. 03. 97)

Date of mailing of the international search report

March 25, 1997 (25. 03. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. CL <sup>6</sup> B05D 7/14		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. CL <sup>6</sup> B05D 7/14		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-1996年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 5-286101, A (ベシネ・ルシエルシュ) 2. 11月. 1993 (02. 11. 93)、(ファミリーなし)	1-31
A	J P, 7-207200, A (新日鐵化学株式会社、東都化成株式会社) 8. 8月. 1995 (08. 08. 95)、(ファミリーなし)	1-31
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 13. 03. 97	国際調査報告の発送日 <b>25.03.97</b>	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 鴨野 研一 電話番号 03-3581-1101 内線 3431	4 F 7148 印