

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3860697号
(P3860697)

(45) 発行日 平成18年12月20日(2006.12.20)

(24) 登録日 平成18年9月29日(2006.9.29)

(51) Int. Cl. F I
C 2 3 C 26/00 (2006.01) C 2 3 C 26/00 A
C 0 9 D 9/00 (2006.01) C 0 9 D 9/00

請求項の数 7 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願平11-371035	(73) 特許権者	000229597
(22) 出願日	平成11年12月27日(1999.12.27)		日本パーカライジング株式会社
(65) 公開番号	特開2001-181860(P2001-181860A)	(74) 代理人	100091856
(43) 公開日	平成13年7月3日(2001.7.3)		弁理士 坂口 昇造
審査請求日	平成16年11月12日(2004.11.12)	(72) 発明者	迫 良輔
			東京都中央区日本橋一丁目15番1号 日 本パーカライジング株式会社内
		(72) 発明者	上野 圭一
			東京都中央区日本橋一丁目15番1号 日 本パーカライジング株式会社内
		(72) 発明者	本田 匠
			東京都中央区日本橋一丁目15番1号 日 本パーカライジング株式会社内

最終頁に続く

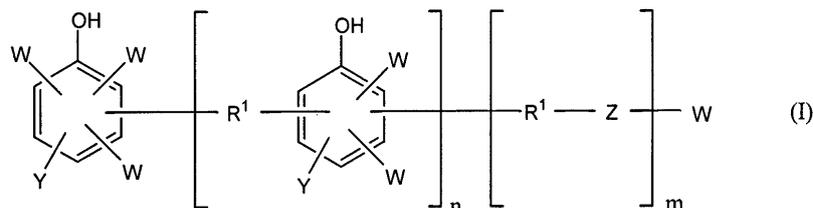
(54) 【発明の名称】 金属表面処理剤、金属材料の表面処理方法及び表面処理金属材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(I)で表される樹脂化合物(a)と、少なくとも1種のバナジウム化合物(b)と、ジルコニウム、チタニウム、モリブデン、タングステン、マンガン及びセリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を含む金属化合物(c)とを含有し、バナジウム化合物(b)に占める酸化数3価又は4価のバナジウム化合物の割合が、 $(V^{3+} + V^{4+}) / V$ (式中、 V^{3+} 、 V^{4+} 、 V はそれぞれバナジウム化合物(b)中の酸化数3価のバナジウム質量、酸化数4価のバナジウム質量、全バナジウム質量を表す)として、 $0.1 \sim 1.0$ であることを特徴とする金属表面処理剤：

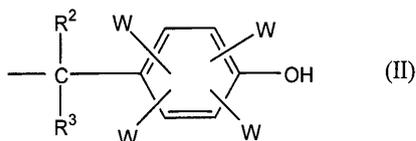
【化1】



{ 式中、各 R¹ は互いに独立に -CH₂-、-CH₂-NH-CH₂- または -CH=N-CH₂- を表し、

Y は水素原子又は一般式(II)

【化2】



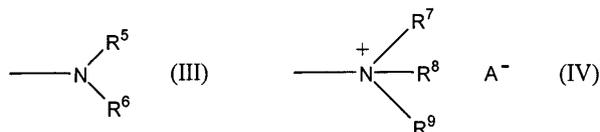
(式中、 R^2 、 R^3 は互いに独立に水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す)を表し

、
Zはホルムアルデヒドと付加縮合し得る芳香族化合物からその芳香環を構成する炭素原子に結合した水素原子が失われてできた、1～4個の基 $-CH_2X$ (式中Xは後述のWの定義中のXと同義である)を有していてもよい、nで括られた構造中の芳香環基とは異なる2価の基であるか、又はメラミン、グアミンもしくは尿素の2つのアミノ基から水素原子が1つずつ失われてできた2価の基であり、

各Wは互いに独立に水素原子又は基Pであって、該Pは $-CH_2X$ 、 $-CH_2NHCH_2X$ 又は $-CH=NCH_2X$

[式中、XはOH、 OR^4 (R^4 は炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のヒドロキシアルキル基を表す)、ハロゲン原子、又は一般式(III)もしくは(IV)]

【化3】



(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は互いに独立に水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数1～10のヒドロキシアルキル基を表し、 A^- は水酸イオン又は酸イオンを表す)で表される基を表す]を表し、

基Pの置換割合は基Pの数/(ベンゼン環の数及び基Zの数の合計) = 0.2～4.0であり、

nは0もしくは1～29の整数を表し、mは0もしくは1～10の整数を表す。}

【請求項2】

さらに、重量平均分子量1,000～1,000,000の有機高分子(d)を溶液又は分散状態で含有する請求項1記載の金属表面処理剤。

【請求項3】

さらに、水酸基、カルボニル基、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基、1～3級アミノ基及びアミド基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する水溶性有機化合物(e)を含有する請求項1又は2記載の金属表面処理剤。

【請求項4】

さらに、フッ化物及び錯フッ化物から選ばれる少なくとも1種のフッ素化合物(f)を含有する請求項1～3のいずれか1項に記載の金属表面処理剤。

【請求項5】

樹脂化合物(a)(固形分)とバナジウム化合物(b)中のバナジウムと金属化合物(c)中の金属と存在する場合の有機高分子(d)(固形分)と存在する場合の水溶性有機化合物(e)の合計を100質量%とした場合、樹脂化合物(a)の含有量が、固形分として、3～99質量%であり、バナジウム化合物(b)の含有量がバナジウムとして0.05～30質量%であり、金属化合物(c)の含有量が金属として0.05～30質量%であり、存在する場合の有機高分子(d)の含有量が、固形分として、5～95質量%であり、存在する場合の水溶性有機化合物(e)の含有量がバナジウム化合物(b)のバナジウムに対して5～400質量%であり、存在する場合のフッ素化合物(f)の含有量が金属表面処理剤中に0.05～30g/Lである請求項1～4のいずれか1項に記載の金属表面処理剤。

10

20

30

40

50

【請求項6】

金属材料表面を、請求項1～5のいずれか1項に記載の金属表面処理剤で処理した後、前記材料の温度が50～250になるように加熱乾燥することを特徴とする金属材料の表面処理方法。

【請求項7】

請求項6記載の表面処理方法を用いて形成された皮膜を有する表面処理金属材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属を素材としたシートコイル、成形品の表面に優れた耐食性、耐アルカリ性及び耐指紋性を付与でき、かつクロムを含まない皮膜を形成させるために用いる金属表面処理剤、金属表面処理方法、表面処理された金属材料に関する。

さらに詳しくは、本発明は、亜鉛系メッキ鋼板、鋼板、アルミニウム系金属材料を素材とする自動車ボディー、自動車部品、建材、家電用部品等の成形加工品、鋳造品、シートコイル等に優れた耐食性、耐アルカリ性、耐指紋性を付与させる、クロムを含まない皮膜を形成させるために用いる表面処理剤、表面処理方法、表面処理された金属材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

亜鉛系メッキ鋼板、鋼板等の金属材料は、大気中の酸素、水分、水分中に含まれるイオン等によって酸化され腐食する。これらの腐食を防止する方法として、従来より、クロム酸クロメート等のクロムを含有する処理液に金属材料表面を接触させてクロメート皮膜を析出させる、或いは塗布して乾燥させる等して金属表面にクロメート皮膜を形成させる方法がある。しかしながら、これらの無機系のクロメート皮膜単独では、比較的マイルドな環境下では、短期的な防錆性が発揮されるものの、長期に亘っての或いはより厳しい環境での耐食性は不十分である。また、クロメート単独処理を施したシートコイルを切り出して成形加工すると、形成された皮膜が硬質で脆く潤滑性に乏しいため、皮膜が脱落し外観を損ねるだけでなく、十分な加工ができず、素材に亀裂が生じ割れてしまうという不具合が生じる。また、さらに、作業時に作業者の指紋が付着し、脱脂洗浄してもその痕跡が残るため、外観を損ねる不具合もある。そこで一般には、高耐食性、耐指紋性、耐傷付き性、潤滑性、塗装密着性等のすべての性能を満足するためには、金属材料表面にクロメート皮膜を形成し、形成されたクロメート皮膜上に、さらに樹脂皮膜を設ける2層処理が行われている。また、クロメート皮膜は性能的に不十分であるほか、その処理液中に有害な6価クロムを有しているため廃水処理に手間やコストが掛かるほか、形成された皮膜中にも6価クロムを含有されているので環境面、安全面から敬遠される傾向にある。

【0003】

1層処理ですべての性能を満足させようとする試みとしては、クロメートと樹脂皮膜とを一度に形成させる樹脂クロメートが検討され、特公平4-2672号公報には、アルミニウム-亜鉛めっき鋼板の表面に、特定の水分散系又は水溶性樹脂と特定量の6価クロムを配合した樹脂組成物を塗布する処理方法、特公平7-6070号公報には、無機化合物の6価クロムイオン又は6価クロムイオンと3価クロムイオン、及び特定の乳化重合条件で重合したアクリルエマルジョンを含有する金属表面処理組成物が開示されている。しかしながら、前述したように、皮膜中に含有される6価クロムは微量ではあるが、徐々に解け出す性質を持っており、環境面、安全面に問題を有している。

【0004】

クロムを有さないノンクロメート処理液を用いる方法としては、特開平7-278410号公報に、特定構造のフェノール樹脂系重合体と酸性化合物とを含有する金属材料表面処理用重合体組成物及び表面処理方法、特開平8-73775号公報に、互いに異種でかつ互いに反応し得る特定構造の反応性官能基を有する2種以上のシランカップリング剤を含有する耐指紋性に優れた金属表面処理剤及び処理方法、特開平9-241576号公報に、特定構造のシランカップリング剤と特定構造のフェノール樹脂系重合体とを含有する

10

20

30

40

50

金属表面処理剤及び処理方法、特開平10-1789号公報に、少なくとも1個の窒素原子を有するエポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂等の有機高分子と特定の多価アニオンとを含有する金属表面処理剤、処理方法及び処理金属材料、特開平10-60233号公報に、(1)特定構造のビスフェノールAエポキシ樹脂を含有する防錆剤、(2)フェノール系樹脂とそれ以外のポリエステル等の特定の樹脂とを特定比で含有する防錆剤、(1)と(2)とを用いる処理方法及び処理金属材料が開示されている。

【0005】

しかしながら、クロムを用いない金属表面処理においては、処理液が6価クロムを含有しない利点がある反面、耐食性が不十分で、特にキズ部、加工部の耐食性は、クロメート皮膜に比べ著しく劣っており、また、耐指紋性、耐傷付き性及び潤滑性も不十分であるという欠点を有している。

10

したがって、現状では、金属材料表面に優れた耐食性、耐アルカリ性及び耐指紋性を同時に付与し得る皮膜を形成するようなノンクロメート系の金属表面処理剤は得られていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は前記従来技術の抱える問題を解決するために成されたものであって、金属材料に優れた耐食性、耐アルカリ性及び耐指紋性を付与するために用いる、クロムを含有しない金属表面処理剤、金属表面処理方法及び表面処理金属材料を提供することを目的とする。

【0007】

20

【課題を解決するための手段】

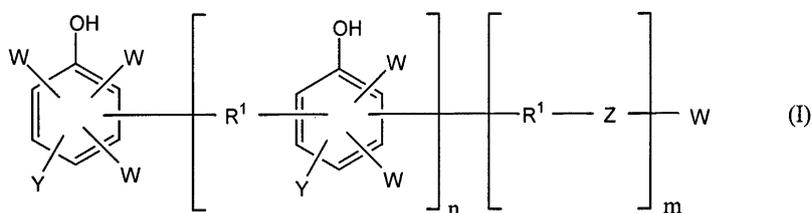
本発明者は、前記課題を解決する手段について、鋭意検討した結果、特定の構造を有する樹脂化合物と、バナジウム化合物と、特定の金属化合物とを必須成分とする表面処理剤を用いて金属材料表面を処理することにより、優れた耐食性、耐アルカリ性及び耐指紋性を有する皮膜が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明の金属表面処理剤は、下記一般式(I)であらわされる構造を有する樹脂化合物(a)と、少なくとも1種のバナジウム化合物(b)と、ジルコニウム、チタニウム、モリブデン、タングステン、マンガン及びセリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を含む金属化合物(c)とを含有することを特徴とする。

【0008】

30

【化4】



【0009】

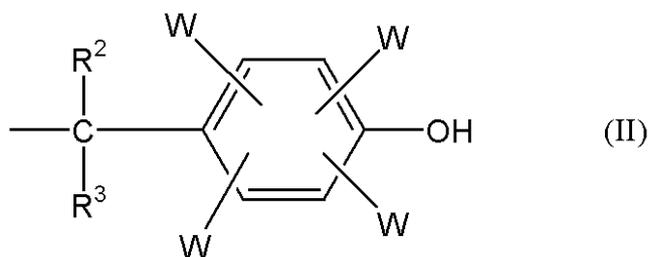
{式中、Xは後述のWの定義中のXと同義であり、
各R¹は互いに独立に -CH₂-、-CH₂-NH-CH₂-または-CH=N-CH₂-を表し、

40

Yは水素原子又は一般式(II)

【0010】

【化5】



【0011】

(式中、 R^2 、 R^3 は互いに独立に水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す)を表し

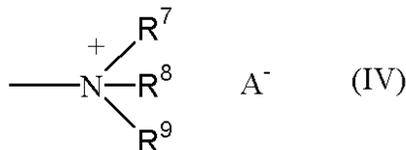
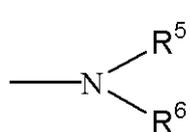
Zはホルムアルデヒドと付加縮合し得る芳香族化合物からその芳香環を構成する炭素原子に結合した水素原子が失われてできた、1～4個の基- CH_2X (式中Xは後述のWの定義中のXと同義である)を有していてもよい、nで括られた構造中の芳香環基とは異なる2価の基であるか、又はメラミン、グアナミンもしくは尿素の2つのアミノ基から水素原子が1つずつ失われてできた2価の基であり、

各Wは互いに独立に水素原子又は基Pであって、該Pは- CH_2X 、- CH_2NHCH_2X 又は- $CH=NCH_2X$

[式中、XはOH、 OR^4 (R^4 は炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のヒドロキシアルキル基を表す)、ハロゲン原子、又は一般式(III)もしくは(IV)

【0012】

【化6】



【0013】

(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は互いに独立に水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数1～10のヒドロキシアルキル基を表し、 A^- は水酸イオン又は酸イオンを表す)で表される基を表す]を表し、

基Pの置換割合は基Pの数/(ベンゼン環の数及び基Zの数の合計)=0.2～4.0であり、

nは0もしくは1～29の整数を表し、mは0もしくは1～10の整数を表す。}

【0014】

本発明の金属表面処理剤におけるバナジウム化合物(b)はその少なくとも一部がバナジウムの酸化数が3価又は4価のバナジウム化合物であることが、本発明の処理剤から形成される皮膜の高耐食性維持、耐アルカリ性の点から、好ましい。

また、本発明の金属表面処理剤が、さらなる成分として、重量平均分子量1,000～1,000,000の有機高分子(d)を溶液又は分散状態で含有することが、耐食性、耐指紋性、加工性をさらに高める点から、好ましい。

【0015】

また、本発明の金属表面処理剤が、さらなる成分として、水酸基、カルボニル基、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基、1～3級アミノ基及びアミド基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する水溶性有機化合物(e)を含有することが、5価のバナジウム化合物を用いる場合にはこれを4価又は3価に還元し、及び/又は本発明の処理液中のバナジウム化合物の安定性を向上させ、さらに均一な皮膜を形成しやすくするために、好ましい。

さらに、本発明の金属表面処理剤が、さらなる成分として、フッ化物及び錯フッ化物から選ばれる少なくとも1種のフッ素化合物(f)を含有することが、金属表面のエッチング金属表面反応促進皮膜の密着性増大から、好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 6 】

本発明は、また、金属材料表面を、前記金属表面処理剤で処理した後、前記材料の温度が 50 ~ 250 になるように加熱乾燥することを特徴とする金属材料の表面処理方法に関する。

本発明は、また、前記表面処理方法を用いて形成された皮膜を有する表面処理金属材料に関する。

【 0 0 1 7 】

【 発明の実施の形態 】

本発明の金属表面処理剤中に含有させる樹脂化合物 (a) に関し、一般式 (I) の Y の定義中、 R^2 、 R^3 が表す炭素数 1 ~ 3 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基及びイソプロピル基が挙げられる。

一般式 (I) において、Z は、既述のごとく、ホルムアルデヒドと付加縮合し得る芳香族化合物からその芳香環を構成する炭素原子に結合した水素原子が失われてできた、1 ~ 4 個の基 - CH_2X (式中 X は後述の W の定義中の X と同義である) を有していてもよい、n で括られた構造中の芳香環基とは異なる 2 価の基であるか、又はメラミン、グアナミンもしくは尿素の 2 つのアミノ基から水素原子が 1 つずつ失われてできた 2 価の基であるが、上記のホルムアルデヒドと付加重合し得る芳香族化合物としては、特に限定はないが、例えば、フェノールスルホン酸、アルキレングリコールフェノールエーテル (アルキレン基としては、炭素数入れる)、 α -ナフトール、ナフタレンスルホン酸、トルエン、キシレン、アニリン、アセトアニリド、チオフェノール、チオフェン、フルフラール、フルフリルアルコール等の芳香族化合物が挙げられる。

【 0 0 1 8 】

一般式 (I) の W の定義中の X の定義において、 R^4 が表す、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、イソペンチル基等が、炭素数 1 ~ 5 のヒドロキシアルキル基としては、ヒドロキシメチル基、2 - ヒドロキシエチル基、1 - ヒドロキシエチル基、3 - ヒドロキシプロピル基、4 - ヒドロキシブチル基、5 - ヒドロキシペンチル基等が挙げられる。

一般式 (I) の W の定義中の X の定義において、ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子及びフッ素原子が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

一般式 (I) の W の定義中の X の定義において、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 が表す、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が、炭素数 1 ~ 10 のヒドロキシアルキル基としては、ヒドロキシメチル基、2 - ヒドロキシエチル基、1 - ヒドロキシエチル基、3 - ヒドロキシプロピル基、4 - ヒドロキシブチル基、5 - ヒドロキシペンチル基、6 - ヒドロキシヘキシル基、7 - ヒドロキシヘプチル基、8 - ヒドロキシオクチル基、9 - ヒドロキシノニル基、10 - ヒドロキシデシル基等が挙げられる。

一般式 (I) の W の定義中の X の定義において、 A^- が表す酸イオンとしては、ハロゲンイオン (塩素イオン、臭素イオン、フッ素イオン等)、硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン等の無機酸イオン、酢酸イオン、ギ酸イオンなどの有機酸イオンが挙げられる。

【 0 0 2 0 】

一般式 (I) で表される樹脂化合物は、n 及び m で括られた繰返し単位に関し、ブロック的な構造でも、交互に結合した構造でも、ランダムに結合した構造でも良い。

【 0 0 2 1 】

一般式 (I) において Y 中の R^2 、 R^3 のアルキル基の炭素数が 3 を超えると疎水性が高くなり過ぎる。また、W 中の基 P の樹脂化合物 (a) における存在割合が基 P の数 / (ベンゼン環の数及び基 Z の数の合計) = 0 . 2 ~ 4 . 0 の範囲を外れると、十分な耐食性、耐アルカリ性を得ることができなくなる。また、基 X の定義中の R^4 のアルキル基又はヒドロキシアルキル基の炭素数が 5 を超えると処理剤の安定性が低下する。また、同様に、一

10

20

30

40

50

一般式(III)、(IV)で $R^5 \sim R^9$ のアルキル基又はヒドロキシル基の炭素数が10を超えると処理剤の安定性が低下する。また、 n が29を超えると、粘度が高くなり過ぎ、処理剤中での樹脂化合物(a)の安定性が低下する。

【0022】

一般式(I)で表される樹脂化合物(a)は、それ自体既知化合物であるか、当業者が容易に製造し得る化合物である。すなわち、置換基Pを有するか有さないフェノールもしくはビスフェノール系化合物又はこれにさらに基Zを与える、ホルムアルデヒドと付加縮合し得る化合物を加えたものとホルムアルデヒド又はこれにさらにアンモニアを加えたものとを付加縮合し、必要に応じW基を目的とするものに変換することにより得ることができる。

10

【0023】

なお、樹脂化合物(a)の本金属表面処理剤中での溶解性又は分散性を高めるため、酸成分、例えばリン酸、塩酸、硫酸、硝酸、ギ酸、酢酸など、又はアルカリ成分、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、1~3級アミンなどを添加することが可能である。

【0024】

本発明の金属表面処理剤中に含有させるバナジウム化合物(b)は、バナジウムの酸化数が5価、4価又は3価のバナジウム化合物、例えば五酸化バナジウム V_2O_5 、メタバナジン酸 HVO_3 、メタバナジン酸アンモニウム、メタバナジン酸ナトリウム、オキシ三塩化バナジウム $VOCl_3$ 等の酸化数5価のバナジウム化合物、三酸化バナジウム V_2O_3 、二酸化バナジウム VO_2 、オキシ硫酸バナジウム VO_2SO_4 、バナジウムオキシアセチルアセテート $VO(OC(=CH_2)CH_2COCH_3)_2$ 、バナジウムアセチルアセテート $V(OC(=CH_2)CH_2COCH_3)_3$ 、三塩化バナジウム VCl_3 、リンバナドモリブデン酸 $H_{15-x}[PV_{12-x}Mo_xO_{40}] \cdot nH_2O$ ($6 < x < 12$, $n < 30$)等の酸化数3価又は4価のバナジウム化合物等から選ばれる少なくとも1種である。

20

【0025】

本処理剤がバナジウム化合物(b)として酸化数3価又は4価のバナジウム化合物を含有していることが、形成される皮膜の高耐食性維持、耐アルカリ性の点から、好ましい。すなわち、バナジウム化合物(b)に占める酸化数3価又は4価のバナジウム化合物の割合が、 $(V^{3+} + V^{4+}) / V$ (式中、 V^{3+} 、 V^{4+} 、 V はそれぞれバナジウム化合物(b)中の酸化数3価のバナジウム質量、酸化数4価のバナジウム質量、全バナジウム質量を表す)として、好ましくは0.1~1.0、さらに好ましくは0.2~1.0、最も好ましくは0.4~1.0である。

30

【0026】

本処理剤中に3価もしくは4価のバナジウム化合物を含有させる方法としては、前記したような3価もしくは4価のバナジウム化合物を用いる他、5価のバナジウム化合物を予め還元剤を用いて3価又は4価に還元したものをを用いることができる。用いる還元剤は無機系、有機系いずれでも良いが、有機系が好ましく、水溶性有機化合物(e)を用いることが特に好ましい。

【0027】

本発明の金属表面処理剤中に、必要に応じ、含有させる水溶性有機化合物(e)は、水酸基、カルボニル基、カルボキシル基、リン酸基($-OPO_3H_2$)、ホスホン酸基($-PO_3H_2$)、1~3級アミノ基及びアミド基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する水溶性有機化合物である。かかる水溶性有機化合物(e)としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール等のアルコール類；ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、フルフラール等のアルデヒド化合物；アセチルアセトン、アセト酢酸エチル、ジピパロイルメタン、3-メチルペンタンジオン等のカルボニル化合物；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酒石酸、アスコルビン酸、グルコン酸、クエン酸、リンゴ酸等の有機酸；トリエチルアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ピリジン、イミダゾール、ピロール、モルホリン、ピペラジン等のアミン化合物；ホルムアミド、ア

40

50

セトアミド、プロピオンアミド、N-メチルプロピオンアミド等の酸アミド化合物；グリシン、アラニン、ピロリン、グルタミン酸等のアミノ酸類；グルコース、マンノース、ガラクトース等の単糖類；麦芽糖、ショ糖、デンプン、セルロース等の天然多糖類；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）、フィチン酸等の有機リン酸；没食子酸、タンニン酸、フミン酸、リグニンスルホン酸、ポリフェノール等の天然高分子；ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレンジアミン、水溶性ナイロン等の合成高分子；EDTA等のアミノカルボン酸などが挙げられる。

【0028】

これらの水溶性有機化合物（e）は、バナジウム化合物を還元する作用を有するだけでなく、処理液中のバナジウム化合物の安定性を著しく向上させ、本発明の処理剤の優れた耐食性付与効果を長時間維持することができる。また、均一な皮膜形成にも効果があるため、耐食性のレベルも向上できる。

水溶性有機化合物（e）は前記官能基を有していれば効果を発揮するが、前記官能基から選ばれる少なくとも1種の官能基数を1分子当たり2個以上有するものがより好ましい。水溶性有機化合物（e）の本処理剤への適用方法については、処理剤と単純に混合して用いることもできるが、予めバナジウム化合物と混合して加熱（例えば、40～100で5～120分）するなどして十分に還元反応、安定化反応を進行させた混合物を適用するのがより好ましい。

【0029】

本発明の金属表面処理剤中に含有させる、ジルコニウム、チタニウム、モリブデン、タングステン、マンガン及びセレンからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を含む金属化合物（c）は、前記金属の酸化物、水酸化物、錯化合物、無機酸もしくは有機酸との塩等であり、前記樹脂化合物（a）と相溶性の良いものであることが好ましい。かかる金属化合物（c）として、例えば、硝酸ジルコニル $ZrO(NO_3)_2$ 、硫酸ジルコニル、炭酸ジルコニルアンモニウム $(NH_4)_2[Zr(CO_3)_2(OH)_2]$ 、硫酸チタニル $TiOSO_4$ 、ジイソプロポキシチタニウムビスアセチルアセトン $(C_5H_7O_2)_2Ti[OCH(CH_3)_2]_2$ 、乳酸とチタニウムアルコキシドとの反応物、チタンラクテート $(OH)_2Ti(C_3H_5O_3)_2$ 、モリブデン酸 H_2MoO_4 、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸ナトリウム、モリブドリン酸化合物（例えば、モリブドリン酸アンモニウム $(NH_4)_3[PO_4Mo_{12}O_{36}] \cdot 3H_2O$ 、モリブドリン酸ナトリウム $Na_3[PO_4 \cdot 12MoO_3] \cdot nH_2O$ 等）、メタタングステン酸 $H_6[H_2W_{12}O_{40}]$ 、メタタングステン酸アンモニウム $(NH_4)_6[H_2W_{12}O_{40}]$ 、メタタングステン酸ナトリウム、パラタングステン酸 $H_{10}[W_{12}O_{46}H_{10}]$ 、パラタングステン酸アンモニウム、パラタングステン酸ナトリウム、過マンガン酸 $HMnO_4$ 、過マンガン酸カリウム、過マンガン酸ナトリウム、リン酸二水素マンガン $Mn(H_2PO_4)_2$ 、硝酸マンガン $Mn(NO_3)_2$ 、硫酸マンガン（II）、（III）もしくは（IV）、フッ化マンガン（II）もしくは（III）、炭酸マンガン、酢酸マンガン（II）もしくは（III）、酢酸セリウム $Ce(CH_3CO_2)_3$ 、硝酸セリウム（III）もしくは（IV）、塩化セリウム等が挙げられる。モリブデン（VI）化合物、タングステン（VI）化合物、マンガン（VI）化合物については、アルコール類、有機酸類等の還元剤を用いて還元したのもも使用可能である。

【0030】

本発明の金属表面処理剤中に、必要に応じ、溶液又は分散状態で含有させる有機高分子（d）は重量平均分子量1,000～1000,000のものであることが好ましい。より好ましい分子量は2,000～500,000である。前記分子量が1,000未満では皮膜形成性が不十分で、1000,000を超えると処理剤の安定性を低下させる原因となる。かかる有機高分子（d）は処理剤中に混合可能なもので、水に溶解し得るもの、又はそれ自体あるいは乳化剤の存在下、エマルジョン、ディスパーション等の分散形態をなすもので、処理剤中で安定で均一に存在し、水希釈可能な形態を取り得るものであ

10

20

30

40

50

れば、特に制限なく使用できる。上記で乳化剤としては、特に限定されないが、例えばアルキル硫酸塩等のアニオン性界面活性剤、アルキル4級アンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤、アルキルフェニルエーテル等のノニオン性界面活性剤、水溶性高分子などを使用することができる。

【0031】

かかる有機高分子(d)の例として、溶液又は分散状態で含有させ得る合成高分子、例えば、(メタ)アクリル酸アルキル(炭素数1~8)エステル(メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、オクチルアクリレート等)、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル(炭素数1~4)エステル(2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等)、(メタ)アクリル酸等のアクリルモノマーの単独もしくは共重合体、かかるアクリルモノマー(30重量%以上)とスチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル等の付加重合性不飽和モノマーとの共重合体などのアクリル系樹脂；

10

オレフィン(炭素数1~8)(エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン等)の単独もしくは共重合体、かかるオレフィン(50重量%以上)と(メタ)アクリル酸等との共重合体などのポリオレフィン系樹脂；

【0032】

アルキレン(炭素数1~6)グリコール(エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール等)、ポリエーテルポリオール(ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のポリエチレングリコール、ポリエチレン/プロピレングリコールなど)、ポリエステルポリオール(上記のようなアルキレングリコールもしくはポリエーテルポリオール、ビスフェノールA、水添ビスフェノールA、トリメチロールプロパン、グリセリン等のポリオールとコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバチン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸等の多塩基酸との重縮合によって得られる末端に水酸基を有するポリエステルポリオール)、ポリカーボネートポリオールなどのポリオールと芳香族、脂環式もしくは脂肪族ポリイソシアネート(トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキシルレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等)との重縮合物であるウレタン樹脂；

20

30

【0033】

ビスフェノール類、特にビスフェノールAとエピクロルヒドリンとを反応させて得られる、ビスフェノール型エポキシ樹脂を初めとして、フェノールノボラック樹脂のフェノール性水酸基をグリシジルエーテル化したノボラック型エポキシ樹脂、芳香族カルボン酸のグリシジルエステル、エチレン性不飽和化合物の二重結合を過酸でエポキシ化した過酸エポキシ型エポキシ樹脂などのエポキシ樹脂；

エチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどのポリオール成分とテレフタル酸、無水トリメリット酸等の多塩基酸との縮合物であるポリエステル樹脂；

などが挙げられる。

40

【0034】

これらの有機高分子(d)において、可溶化剤、乳化分散剤としての界面活性剤を使用しないソープフリー、或いはその使用量を極力抑えたものがより好ましく、アクリル系樹脂については、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、カルボキシル基等のアニオン性親水基、第1~第3級アミノ基、第4アンモニウム基等のカチオン性親水基、水酸基、ポリオキシエチレン鎖、アミド基等のノニオン性親水基から選ばれる少なくとも1種の親水基を有しているモノマーを共重合させて水溶化、或いは自己乳化したもの、又は不飽和結合を有する反応性界面活性剤を重合時に付加させて自己乳化させたものであることがより好ましい。

ポリオレフィン系樹脂については、前記親水基を有するモノマーを共重合成分として用い

50

る、ウレタン樹脂においては、ポリオール成分の1つに前記親水基の内、重合時に反応しない親水基を有するものを用いる、エポキシ樹脂においては、グリシジルエーテルの一部又は全部を変性して前記親水基を導入する、ポリエステル樹脂においては、用いる多塩基酸の一部に前記親水基を有する多塩基酸を用いる方法によって、水溶性、自己乳化性の樹脂を得ることができる。

【0035】

本発明表面処理剤に適用するフッ化水素酸、金属フッ化物及び錯フッ化物からなる群から選ばれる少なくとも1種のフッ素化合物(f)は、素材金属のエッチング剤で水溶液中で遊離したフッ素イオン、フッ化物イオンを与える化合物で、フッ化水素酸、ホウフッ化水素酸、ケイフッ化水素酸、ジルコニウムフッ化水素酸、チタンフッ化水素酸、フッ化錫、フッ化第一鉄、フッ化第二鉄等を用いることができる。

10

【0036】

本発明の処理剤における各構成成分の量を、樹脂化合物(a)(固形分)とバナジウム化合物(b)中のバナジウムと金属化合物(c)中の金属と有機高分子(d)(固形分)と水溶性有機化合物(e)の合計を100質量%とした場合について以下に記す。樹脂化合物(a)は、固形分として、3~99質量%が好ましく、5~95質量%がより好ましい。バナジウム化合物(b)はバナジウムとして0.05~30質量%が好ましく、0.1~20質量%がより好ましい。金属化合物(c)は金属として0.05~30質量%が好ましく、0.1~20質量%がより好ましい。有機高分子(d)は、固形分として、5~95質量%が好ましく、10~90質量%がより好ましい。樹脂化合物(a)、バナジウム化合物(b)、金属化合物(c)及び有機高分子(d)については、高耐食性を維持するために、それぞれ上記の好ましい範囲を選ぶことが望まれる。水溶性有機化合物(e)は、バナジウム化合物(b)の処理液中での安定性維持のため、バナジウム化合物(b)のバナジウムに対して5~400質量%が好ましく、10~300質量%がより好ましい。フッ素化合物(f)は処理剤中に0.05~30g/Lが好ましく、0.1~20g/Lがより好ましい。0.05g/L未満では素材との反応が不十分で、30g/Lを超えるとエッチング過剰で密着性を阻害する傾向がある。

20

【0037】

本発明の処理剤において、皮膜の耐食性向上、抗張力等の皮膜物性を調整するために水分散性のシリカゾル、及び/又はアルミナゾル、ジルコニアゾル等の金属ゾルを加えることが有効であり、この場合、添加する量は、前記と同じ基準について、すなわち樹脂化合物(a)(固形分)とバナジウム化合物(b)中のバナジウムと金属化合物(c)中の金属と有機高分子(d)(固形分)と水溶性有機化合物(e)の合計を100質量%とした場合について、固形分として5~40質量%が好ましく、10~30質量%がより好ましい。

30

さらに、本発明の処理剤において、皮膜の潤滑性、加工性を上げるためにポリオレフィン系ワックス、エステル系ワックス、炭化水素系ワックス等の水系ワックスから選ばれる少なくとも1種を含有させることが有効であり、この場合、添加する量は、前記と同じ基準について、固形分として0.5~30質量%が好ましく、1~20質量%がより好ましい。

40

また、本発明の表面処理剤中に、有機高分子化合物(d)を架橋し得る有機架橋剤、無機架橋剤を添加することができる。有機架橋剤としては、エポキシ系、メラミン系、アルデヒド系、イソシアネート系が用いられる。無機架橋剤としては、本発明で特定した金属化合物以外の鉄、コバルト、ニッケル、ニオブ、タンタル、亜鉛等の金属の化合物が挙げられる。

【0038】

本発明の表面処理剤で用いる溶媒は水を主体とするが皮膜の乾燥性改善など必要に応じてアルコール、ケトン、セロソルブ系の水溶性有機溶剤の併用を妨げるものではない。この他に、界面活性剤、消泡剤、レベリング剤、防菌防ばい剤、着色剤など本発明の趣旨や皮膜性能を損なわない範囲で添加し得る。

50

【 0 0 3 9 】

次に本発明の表面処理方法について述べる。

処理方法については、処理剤液を金属素材の表面に塗布した後、50～250 で加熱乾燥できれば構わず、塗布方法、乾燥方法などについては特定しない。通常は素材表面に処理剤をロール転写させて塗り付けるロールコート法、或いはシャワーリンガー等によって流し掛けた後ロールで絞る、またはエアナイフで液切りをする方法、処理液中に素材を浸漬する方法、素材に処理剤をスプレーする方法が用いられる。処理液の温度は、特に限定するものではないが、本処理剤の溶媒は水が主体であるため、処理温度は0～60 が好ましく、5～40 がより好ましい。

【 0 0 4 0 】

また、処理工程についても特定はしないが、通常は、本処理を行う前に素材に付着した油分、汚れを取り除くためにアルカリ脱脂剤、又は酸性脱脂剤で洗浄するか、湯洗、溶剤洗浄等を行う。その後、必要に応じて酸、アルカリなどによる表面調整を行う。素材表面の洗浄においては、洗浄剤が素材表面になるべく残留しないように洗浄後に水洗することが好ましい。素材金属表面の洗浄を行った後、本発明の処理剤を直接適用できるが、リン酸塩系の化成処理を施した後、適用することも可能である。

【 0 0 4 1 】

乾燥工程は、有機高分子(d)の硬化を促進する必要がなく付着水の除去だけ行う場合は、必ずしも熱を必要とせず風乾、もしくはエアブロー等の物理的除去でも構わないが、有機高分子(d)の硬化促進、もしくは軟化による被覆効果を高めるためには加熱乾燥する必要がある。その場合の温度は、50～250 が好ましく、60～220 がより好ましい。

【 0 0 4 2 】

形成される皮膜の付着量は全皮膜質量で30～5,000 mg/m²が好ましく、50～3,000 mg/m²がより好ましい。30 mg/m²未満では十分な耐食性、上塗りとの密着性が得られず、5,000 mg/m²を超えると皮膜にクラックなどが生じ皮膜自体の密着性が低下する。

【 0 0 4 3 】

【作用】

本発明の表面処理剤は、素材金属に塗布され乾燥される工程において、素材金属表面と反応し密着性の良好な皮膜を形成すると共に樹脂成分が造膜し、優れた耐食性、塗装密着性を素材に付与するものと考えられる。

樹脂化合物(a)とバナジウム化合物(b)と金属化合物(c)は、処理剤塗布時、又は加熱乾燥工程において、緻密な3次元構造を形成して造膜すると共に、金属表面と反応して固着する。樹脂化合物(a)で特定した置換基-CH₂Xは、いずれも、カチオノイド(-CH₂⁺)として作用するもので、樹脂骨格中の電子密度の高い部位(芳香環)と親電子置換的に架橋反応するが、これらカチオノイド基は、金属表面の電子密度の高い部位とも反応し、樹脂は析出し表面に固着する。特定したバナジウム化合物(b)及び特定した金属化合物(c)はいずれも遷移金属化合物で空軌道を有しており、1種のカチオノイドと考えられ、同様に金属表面に固着する性質を持っている。

【 0 0 4 4 】

このようにして形成された皮膜が優れた耐食性を有するのは、形成された皮膜の金属表面バリアー性によることその他、次のことが考えられる。すなわち、本発明で特定した樹脂化合物(a)は共鳴安定化構造を有する化合物であり、バナジウム化合物(b)と特定した金属化合物(c)は、前述したように、遷移金属化合物である。樹脂化合物(a)とバナジウム化合物(b)と特定金属化合物(c)とで形成される皮膜は、金属表面と反応し固着することによって、素材金属の外殻軌道と重なる程度に十分近い距離であるため、軌道を利用して腐食によって生ずる電子を非局在化する作用を持ち、このことによって、表面電位が均一に保たれ、優れた耐食性(平面部のみならず、切断端面、キズ部)を付与すると考えられる。従来のクロメート皮膜の防食機構は、溶解性のある6価のクロムが溶け

10

20

30

40

50

出し、金属表面露出部に再析出する自己補修作用が一般的に言われているが、本発明者らは、クロメート皮膜の防食機構はクロムの高いカチオノイド性（金属表面への高い固着反応性）と優れた（腐食電子の）非局在化作用に起因する、本発明の処理剤と同様の防食機構であると考えており、本発明はこれらの考えに基づいて成されたものである。

【0045】

有機高分子（d）は金属界面に形成された前記皮膜上に形成され（すなわち、2層構造を持つ）、バリアー性を高めることによる耐食性向上効果がある他、耐指紋性、加工性等を高める効果がある。フッ素化合物（f）は、金属素材をエッチングすることによって、樹脂化合物（a）とバナジウム化合物（b）と特定の金属化合物（c）の金属表面との反応を促進し、より密着性の高い皮膜を形成させる効果がある。水溶性有機化合物（e）は、酸化数5価のバナジウムを酸化数4価もしくは3価に還元し、これら還元体をキレート安定化する作用があり、長期に亘って処理剤を安定に保ち、加熱乾燥後の皮膜の耐水性、耐アルカリ性を向上する作用があると考えられる。

10

【0046】

【実施例】

次に実施例及び比較例によって本発明を説明するが、本実施例は単なる一例に過ぎず、本発明を限定するものではない。実施例、比較例において作製した処理板試料についての評価方法は次の通りである。

1. 素材

A：電気亜鉛メッキ鋼板（板厚：0.8mm）

B：溶融亜鉛メッキ鋼板（板厚：0.8mm）

C：55%アルミ亜鉛メッキ鋼板（板厚：0.5mm）

20

2. 処理液

（1）処理液成分

実施例に用いた、一般式（I）で表される樹脂化合物（a）は表1に示す通りである。

【0047】

【表1】

表 1

	R ₁	W	Y	Z	n	m
a 1	①	① ②(2.0)	①	---	1	0
a 2	①	① ②(2.0) ③(0.5)	①	---	2	0
a 3	① ②	① ②(0.2) ⑦(1.0)	①	---	10	0
a 4	①	① ②(0.2) ④(0.2) ⑤(0.4)	① ②(0.5)	---	5	0
a 5	①	① ⑤(0.5)	②(1.0)	---	15	0
a 6	① ②	① ③(0.4) ⑦(1.0)	①	---	10	0
a 7	①	① ⑥(0.6)	① ②(0.2)	---	20	0
a 8	① ②	① ②(0.1) ⑧(2.0)	①	①	5	1
a 9	①	① ⑥(0.8)	① ②(0.3)	②	8	5

10

20

30

括弧内は、Wについては基Pの数／（ベンゼン環の数、及び基Zの数の合計）を、Yについては、ベンゼン環1個に対するYの置換数を示す。

【 0 0 4 8 】

表 1 において各基について 1 2 等は以下の意味を表す。

R¹: ①-CH₂- ②-CH₂-NH-CH₂-

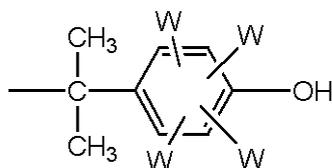
W: ①H ②-CH₂OH
 ③-CH₂OCH₃ ④-CH₂Br
 ⑤-CH₂N(CH₃)(CH₂CH₂OH)
 ⑥-CH₂N(CH₂CH₂OH)₂
 ⑦-CH₂NH₂ ⑧-CH₂N⁺(CH₃)₃·OH⁻

10

Y: ①H
 ②

【0049】

【化7】



20

【0050】

Z基のもととなる芳香族化合物:

- 1 アニリン 2 フルフリルアルコール

【0051】

使用したバナジウム化合物 (b) を以下に記す。

- b 1 : 五酸化バナジウム
 b 2 : メタバナジン酸アンモニウム
 b 3 : 三酸化バナジウム
 b 4 : バナジウムオキシアセチルアセトネート

30

使用した金属化合物 (c) を以下に記す。

- c 1 : 炭酸ジルコニウムアンモニウム
 c 2 : ジルコンフッ酸
 c 3 : パラモリブデン酸アンモニウム
 c 4 : メタタングステン酸アンモニウム
 c 5 : チタンラウレート
 c 6 : 炭酸マンガン

【0052】

使用した有機高分子 (d) を以下に記す。

- d 1 : アクリルエマルジョン (昭和高分子 (株) 製、ポリゾール AP 6 5 3 0)
 d 2 : アクリルエマルジョン (昭和高分子 (株) 製、ポリゾール AM - 2 3 8 6)
 d 3 : カチオン変性エポキシ樹脂 (旭電化工業 (株) 製、アデカレジエン EM - 4 4 0)
 d 4 : 水系ポリウレタン (第一工業製薬 (株) 製、スーパーフレックス 1 5 0)
 d 5 : 水系ポリウレタン (旭電化工業 (株) 製、アデカボンタイター HUX - 6 7 0)

40

【0053】

使用した還元剤 (e) を以下に記す。

- e 1 : L - アスコルビン酸
 e 2 : D - グルコース
 e 3 : グリオキザール

50

e 4 : アミノトリ (メチレンホスホン酸)

使用したフッ素化合物 (f) を以下に記す。

f 1 : H F

f 2 : H₂ZrF₆

f 3 : H₂TiF₆

f 4 : H₂SiF₆

処理剤の pH を調整するために使用した、その他の成分 (g) を以下に記す。

g 1 : アンモニア

g 2 : リン酸

【 0 0 5 4 】

(2) 処理液の調製

バナジウム化合物 (b) と有機化合物 (e) を混合した水溶液又は水分散液を 2 0 ~ 9 0 で 2 0 ~ 1 2 0 分攪拌した後、室温に冷却後、攪拌下に、フッ素化合物 (f) 水溶液及び金属化合物 (c) 水溶液を加え、樹脂化合物 (a) を加え、最後に有機高分子 (d) の水希釈液を添加した。

【 0 0 5 5 】

3 . 処理方法

(1) 脱脂

日本パーカライジング (株) 製アルカリ脱脂剤パルクリーン 3 6 4 S (2 0 g / L 建浴、6 0 、 1 0 秒スプレー、スプレー圧 0 . 5 k g / c m²) で素材を脱脂した後、スプレー水洗を 1 0 秒行った。

(2) 塗布及び乾燥

I : 濃度 1 6 質量 % に調整した処理液を乾燥膜厚が 1 μ になるようにパーコート塗布し、8 0 (P M T) で乾燥した。

II : 濃度 1 6 質量 % に調整した処理液を乾燥膜厚が 1 μ になるようにパーコート塗布し、1 5 0 (P M T) で乾燥した。

【 0 0 5 6 】

4 . 評価方法

(1) 耐食性

実施例、比較例において作製した処理板試料について、無加工 (平面部) 、 N T カッターで素地到達までクロスカットしたもの (クロスカット部) 、エリクセン 7 m m 押し出し加工したもの (加工部) について、耐食性試験を行った。評価方法は次の通りである。

(平面部) 塩水噴霧試験法 J I S - Z - 2 3 7 1 に基づき塩水噴霧 7 2 時間後の白錆発生面積を求め評価した。

評価基準 : 白錆発生面積 1 0 % 未満、 1 0 % 以上 ~ 3 0 % 未満、 3 0 % 以上 ~ 6 0 % 未満、 × 6 0 % 以上

(クロスカット部) 塩水噴霧試験法 J I S - Z - 2 3 7 1 に基づき塩水噴霧 7 2 時間後の白錆発生状況を肉眼で評価した。

評価基準 : 白錆発生状況 ほとんど錆なし、 僅かに錆あり、 錆発生が認められる、 × 錆発生が著しい

(加工部) 塩水噴霧試験法 J I S - Z - 2 3 7 1 に基づき塩水噴霧 7 2 時間後の白錆発生状況を肉眼で評価した。

評価基準 : 白錆発生状況 ほとんど錆なし、 僅かに錆あり、 錆発生が認められる、 × 錆発生が著しい

【 0 0 5 7 】

(2) 耐アルカリ性

処理板試料に、日本パーカライジング (株) 製アルカリ脱脂剤パルクリーン 3 6 4 S を 2 0 g / L に建浴し 6 5 に調整した脱脂剤水溶液を 2 分間スプレーし、水洗した後、 8 0 で乾燥した。この板について、上記 (1) に記載した条件、評価法で耐食性を評価した。

。

10

20

30

40

50

(3) 耐指紋性

処理板表面に指を押し付け、指紋の痕跡状態を肉眼で観察し評価した。

評価基準： 痕跡が全くない、 極僅かに痕跡がある、 痕跡がある、 × 明確に痕跡が残る

(4) 処理剤安定性

実施例、比較例に供した処理剤を30 で3週間、密閉容器に保管し、その後の液の状態を観察した。

評価基準： 全く変化無し、 増粘又は僅かな分離物があるが再分散可能、 分離物があり再分散しにくい、 × ゲル化

【0058】

実施例1～16及び比較例1～5の処理液内容及び処理方法を表2に試験評価結果を表3に示した。

表3から明らかのように、本発明の表面処理剤を用いて形成された皮膜からなる実施例1～16は処理液安定性、耐指紋性が良好で、有害なクロムを含んでいないため安全性が高く、平面部、クロスカット部、加工部のいずれもクロメート処理よりも優れた耐食性を有していることが判る。

他方、本発明の処理剤の必須成分である樹脂化合物(a)を含まない比較例1、バナジウム化合物(b)を含まなかった比較例2、金属化合物(c)を含まなかった比較例3は耐食性が劣り、また、本発明で特定した構造を持たない樹脂化合物を樹脂化合物(a)の代わりに用いた比較例4も耐食性が劣っていた。また、クロメート(ジクロム3360H)処理した比較例5は、耐指紋性とアルカリ脱脂後の加工部の耐食性が特に劣っていた。

【0059】

【表2】

10

20

表 2

実施例 及び 比較例	素材	処理液成分 (重量%) *							処理 方法
		(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)**	(g)**	
実施例 1	A	a1(50)	b1(3)	c1(6)	d1(40)	e1(1)	f1(1)	---	I
実施例 2	B	a1(20)	b2(4)	c3(4)	d4(70)	e2(2)	f2(2)	---	II
実施例 3	A	a2(45)	b2(3) b3(1)	c4(3) c5(3)	d1(42)	e4(3)	f4(2)	g1(5)	I
実施例 4	B	a2(10)	b3(2) b4(2)	c1(3) c6(2)	d4(76)	e4(5)	f1(3)	---	II
実施例 5	A	a1(83)	b1(5)	C1(10)	---	e1(2)	f1(1)	---	I
実施例 6	A	a3(40)	b2(4)	c2(4)	d2(52)	---	f3(2)	---	II
実施例 7	A	a3(38)	b2(4)	c2(4)	d2(50)	e1(4)	f3(2)	---	I
実施例 8	C	a4(20)	b1(2) b4(3)	c3(5)	d5(70)	---	f1(1)	---	II
実施例 9	A	a5(70)	b2(5)	c4(5)	d3(20)	e3(1)	f2(2)	g2(25)	I
実施例 10	A	a5(70)	b2(5)	c4(5)	d3(20)	e3(1)	---	g2(35)	I
実施例 11	B	a6(20)	b2(10)	c5(10)	d5(55)	e4(5)	f4(1)	---	II
実施例 12	C	a7(60)	b3(2) b4(3)	c5(5) c6(5)	d3(20)	---	f4(1)	g2(5)	I
実施例 13	C	a8(30)	b1(6)	c2(4)	d2(54)	e2(6)	f2(2)	g2(5)	II
実施例 14	C	a9(10)	b2(10)	c5(4)	d5(70)	e4(6)	f4(5)	---	II
実施例 15	A	a5(20)	b4(0.5)	c2(1)	d5(78.5)	---	---	g2(10)	I
実施例 16	B	a5(10)	b4(1)	c2(2)	d5(86)	e1(1)	---	g2(5)	I
比較例 1	A	実施例 1 において(a)成分を用いなかった							I
比較例 2	B	実施例 2 において(b)成分を用いなかった							II
比較例 3	A	実施例 3 において(c)成分を用いなかった							I
比較例 4	B	実施例 2 の(a)の代わりにフェノールを用いた							II
比較例 5	A	クロメート(ジソクロムA3360H;Cr20mg/m ²)							***

*成分(a)+(b)のナトリウム+(c)の金属+(d)+(e)の総和を100%としたときの値

**処理剤 1 L 中の重量 (g/L)

***日本パーカライジング (株) 製、塗布型クロメートジソクロム 3360H を Cr 付着量で 20mg/m² になるようにロールコートし、80℃ (PMT) で加熱乾燥した。

表 2 において、成分(b)と成分(e)を併用している実施例は、何れも予め(b)と(e)を混合し、(b)の金属分として 5% となるように純水で希釈し、80~100℃で約 2 時間加熱攪拌した後、冷却したものをを用いた。

【 0 0 6 0 】

【 表 3 】

10

20

30

40

表 3

No	評価		耐食性				耐指紋 紋性	処理剤 安定性	クロム 有害性
	アルカリ 脱脂		クロスカット部		加工部				
	無	有	無	有	無	有			
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	○	○	○	○	○	○	◎	◎	○
実施例 11	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例 12	○	○	○	○	○	○	◎	○-△	○
実施例 13	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例 14	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例 15	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
実施例 16	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
比較例 1	△	×	×	×	×	×	◎	◎	○
比較例 2	△	△	△	×	△	×	◎	◎	○
比較例 3	○	×	○	×	○	×	◎	◎	○
比較例 4	△	×	×	×	×	×	◎	◎	○
比較例 5	◎	△	◎	△	△	×	×	◎	×

【 0 0 6 1 】

【 発明の 効果 】

本発明の処理剤は有害なクロム化合物を含まないノンクロメートタイプであり、本表面処理剤から形成される皮膜は、平面部のみならず、キズ部、加工部においても、従来のクロメート皮膜と同等以上の耐食性を有しており、かつ、耐アルカリ性、耐指紋性も優れ、本発明の表面処理剤、表面処理方法及び表面処理金属材料は産業上の利用価値が極めて高いものである。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

審査官 市枝 信之

- (56)参考文献 特開平11-310897(JP,A)
特開平11-310757(JP,A)
特開平06-009902(JP,A)
特開平08-252525(JP,A)
特開平10-001789(JP,A)
特開平07-278410(JP,A)
特開平02-000608(JP,A)
特開平09-031404(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 24/00 ~ 30/00

C23C 22/00 ~ 22/86

C23F 11/00 ~ 11/18

C09D 1/00 ~ 10/00

B29D 9/00

C23F 14/00 ~ 17/00

C09D101/00 ~ 201/10

B32B 1/00 ~ 35/00