

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5489961号  
(P5489961)

(45) 発行日 平成26年5月14日(2014.5.14)

(24) 登録日 平成26年3月7日(2014.3.7)

(51) Int.Cl. F 1  
C 2 3 C 22/42 (2006.01) C 2 3 C 22/42

請求項の数 9 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2010-265069 (P2010-265069)	(73) 特許権者	000001409
(22) 出願日	平成22年11月29日(2010.11.29)		関西ペイント株式会社
(65) 公開番号	特開2011-137221 (P2011-137221A)		兵庫県尼崎市神崎町33番1号
(43) 公開日	平成23年7月14日(2011.7.14)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	平成25年5月22日(2013.5.22)		弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	特願2009-276929 (P2009-276929)	(74) 代理人	100077517
(32) 優先日	平成21年12月4日(2009.12.4)		弁理士 石田 敬
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100086276
			弁理士 吉田 維夫
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100102990
			弁理士 小林 良博
		(74) 代理人	100093665
			弁理士 蛭谷 厚志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属表面処理用組成物、及び表面処理皮膜を有する金属基材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

次の成分(A)～成分(C)、

(A) ペルオキシバナジン酸水溶液、

(B) 有機リン酸化合物、並びに

(C) アミノシラン(c1)及び多シリル官能シラン(c2)の縮合生成物、

を含有することを特徴とする金属表面処理用組成物。

【請求項2】

成分(B)が、水酸基含有有機基を有する有機ホスホン酸である、請求項1に記載の金属表面処理用組成物。

【請求項3】

成分(B)が、1-ヒドロキシメタン-1,1-ジホスホン酸及び/又は1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸である、請求項1又は2に記載の金属表面処理組成物。

【請求項4】

成分(B)の含有率が、成分(A)中のバナジウムの量100質量部に対して、1～400質量部の範囲内である、請求項1～3のいずれか一項に記載の金属表面処理用組成物。

【請求項5】

多シリル官能シラン(c2)が、次の一般式(I)：



(式中、  
 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、独立して、水素原子又は炭素数1～30の1価の有機基を示し、  
 $Y$ は、2価の有機基又はイミノ基を示し、  
 $X^1$ 及び $X^2$ は、独立して、加水分解性基を示し、  
 $a$ 及び $b$ は、独立して、0、1、又は2であるが、 $0 \leq a + b \leq 2$ であり、そして  
 $c$ 及び $d$ は、独立して、0、1、又は2であるが、 $0 \leq c + d \leq 2$ である。) )  
 で示される、請求項1～4のいずれか1項に記載の金属表面処理用組成物。

【請求項6】

成分(C)が、アミノシラン(c1)及び多シリル官能シラン(c2)を、50/50～99/1のモル比で縮合させることにより生成された、請求項1～5のいずれか一項に記載の金属表面処理用組成物。

10

【請求項7】

成分(C)の含有率が、成分(A)中のバナジウム量の100質量部に対して、1～400質量部の範囲内である、請求項1～6のいずれか一項に記載の金属表面処理用組成物。

【請求項8】

請求項1～7のいずれか一項に記載の金属表面処理用組成物で、金属基材を被覆し、次いで乾燥することにより形成された、表面処理皮膜を有する金属基材。

【請求項9】

前記表面処理皮膜の坪量が、 $0.001 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の範囲内にある、請求項8に記載の表面処理皮膜を有する金属基材。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属表面処理用組成物、及び表面処理皮膜を有する金属基材に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、金属表面の耐食性を向上させるために、表面処理として、クロム酸塩処理及びリン酸塩処理が一般に行われている。しかしながら、近年、クロムの毒性が社会問題になっている。クロム酸塩を使用する表面処理方法は、処理工程でのクロム酸塩ヒュームの飛散の問題、排水処理設備に多大な費用を要すること、さらには化成処理皮膜からクロム酸の溶出による問題等がある。また6価クロム化合物は、IARC(International Agency for Research on Cancer Review)を初めとして多くの公的機関が人体に対する発癌性物質に指定しており、極めて有害な物質である。

30

【0003】

また、金属表面の耐食性を向上させるために、リン酸塩処理、例えば、リン酸亜鉛系、リン酸鉄系の表面処理が行われている。リン酸塩系表面処理では、リン酸塩による処理の後、耐食性を付与する目的でクロム酸によるリンス処理が行われるのが一般的である。そのため、クロム処理の問題とともに、リン酸塩処理剤中の反応促進剤、金属イオン等の排水処理、被処理金属からの金属イオンの溶出によるスラッジ処理等の問題がある。

40

【0004】

クロム酸塩処理やリン酸塩処理以外の表面処理方法として、ジルコニウム系及びチタン系の表面処理剤がよく知られており(特許文献1～5等参照)、主にアルミニウム系の素材において実用化されている。しかしながら、これらの処理剤は、処理剤の安定性が不十分であり、また亜鉛鋼板等の金属基材に関して、従来のクロム酸塩処理に比較して耐食性が劣るという問題があった。

【0005】

ジルコニウム系及びチタン系の表面処理剤以外に、バナジウム系表面処理剤が検討され

50

ており、例えば、特許文献6には、バナジウム酸塩及び/又は無機酸のバナジウム塩と、還元力を有する有機酸とを含有する金属表面処理用電解化成処理液が開示されている。特許文献6に記載の発明では、陰極化成処理を行うことにより、亜鉛素材においても耐食性に優れた皮膜を形成できる。しかしながら、電解化成処理という処理方法に限界があり、単に素材を処理液に浸漬又は塗布するだけの処理と比較してコストもかかるため、用途が限定される問題がある。

【0006】

バナジウムは耐食性に優れることから、メタバナジン酸アンモニウム等のバナジン酸塩の状態、防錆剤としても用いられている。しかしながら、バナジウム化合物は、水中での安定性に劣るものであるため、特定の水性有機樹脂と混合し、上記水性有機樹脂とともに水中に分散させて添加する必要がある。しかし、このような方法では、バナジウム濃度を高くすることができず、金属表面の耐食性は、それほど向上しない。

10

【0007】

また、バナジウム化合物を過酸化水素と反応させることにより生成するペルオキシバナジン酸を、表面処理剤に添加することが検討されている。例えば、特許文献7には、ペルオキシ金属酸素酸塩を含む表面処理剤が開示されており、上記金属としてバナジウムが例示されている。しかしながら、ペルオキシバナジン酸は、前述のバナジン酸塩よりも水中での安定性は優れるが、表面処理剤としての能力は充分ではなかった。

【0008】

本出願人は、特許文献8において、耐食性に優れる表面処理皮膜を形成できるだけでなく、貯蔵安定性にも優れる処理剤として、ペルオキシバナジン酸及び有機ホスホン酸を含有する金属表面処理用組成物を提案した。

20

しかし、上記組成物は、貯蔵安定性に優れ、耐食性に優れる表面処理皮膜を形成できるものの、後の塗装工程によって形成される塗膜との付着性が、塗料種によっては、不十分な場合があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特公昭48-24618号

【特許文献2】特開昭54-24232号

【特許文献3】特開昭54-160527号

【特許文献4】特開平9-20984号

【特許文献5】特開平9-143752号

【特許文献6】特開平9-95796号

【特許文献7】特開昭54-147141号

【特許文献8】特開2009-174050号

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、貯蔵性に優れ、そして耐食性に優れ且つ後の塗装工程によって形成される塗膜との付着性にも優れた表面処理皮膜を形成できる金属表面処理用組成物、並びに表面処理皮膜を有する金属基材を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、次の成分(A)～成分(C)、(A)ペルオキシバナジン酸水溶液、(B)有機リン酸化合物、並びに(C)アミノシラン(c1)及び多シリル官能シラン(c2)の縮合生成物を含有することを特徴とする金属表面処理用組成物により、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】

50

具体的には、本発明は以下の態様に関する。

[ 態様 1 ]

次の成分 ( A ) ~ 成分 ( C )、

( A ) ペルオキシバナジン酸水溶液、

( B ) 有機リン酸化合物、並びに

( C ) アミノシラン ( c 1 ) 及び多シリル官能シラン ( c 2 ) の縮合生成物、

を含有することを特徴とする金属表面処理用組成物。

【 0 0 1 3 】

[ 態様 2 ]

成分 ( B ) が、水酸基含有有機基を有する有機ホスホン酸である、態様 1 に記載の金属表面処理用組成物。 10

[ 態様 3 ]

成分 ( B ) が、1 - ヒドロキシメタン - 1 , 1 - ジホスホン酸及び / 又は 1 - ヒドロキシエタン - 1 , 1 - ジホスホン酸である、態様 1 又は 2 に記載の金属表面処理組成物。

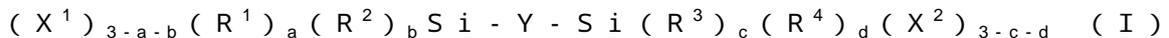
【 0 0 1 4 】

[ 態様 4 ]

成分 ( B ) の含有率が、成分 ( A ) 中のバナジウム の量 1 0 0 質量部に対して、1 ~ 4 0 0 質量部の範囲内である、態様 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の金属表面処理用組成物。

[ 態様 5 ]

多シリル官能シラン ( c 2 ) が、次の一般式 ( I ) :



( 式中、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は、独立して、水素原子又は炭素数 1 ~ 3 0 の 1 価の有機基を示し、

$Y$  は、2 価の有機基又はイミノ基を示し、

$X^1$  及び  $X^2$  は、独立して、加水分解性基を示し、

$a$  及び  $b$  は、独立して、0、1、又は 2 であるが、 $0 \leq a + b \leq 2$  であり、そして

$c$  及び  $d$  は、独立して、0、1、又は 2 であるが、 $0 \leq c + d \leq 2$  である。) )

で示される、態様 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の金属表面処理用組成物。 20

【 0 0 1 5 】

[ 態様 6 ]

成分 ( C ) が、アミノシラン ( c 1 ) 及び多シリル官能シラン ( c 2 ) を、5 0 / 5 0 ~ 9 9 / 1 のモル比で縮合させることにより生成された、態様 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の金属表面処理用組成物。 30

[ 態様 7 ]

成分 ( C ) の含有率が、成分 ( A ) 中のバナジウム の量 1 0 0 質量部に対して、1 ~ 4 0 0 質量部の範囲内である、態様 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の金属表面処理用組成物。

【 0 0 1 6 】

[ 態様 8 ]

態様 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の金属表面処理用組成物で、金属基材を被覆し、次いで乾燥することにより形成された、表面処理皮膜を有する金属基材。 40

[ 態様 9 ]

上記表面処理皮膜の坪量が、 $0.001 \sim 10 \text{ g} / \text{m}^2$  の範囲内にある、態様 8 に記載の表面処理皮膜を有する金属基材。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 7 】

本発明の金属表面処理用組成物は、貯蔵性に優れ、そして耐食性に優れ且つ後の塗装工程によって形成される各種塗料による塗膜との付着性にも優れた表面処理皮膜を形成できる。

【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 1 8 】

## &lt; 金属表面処理用組成物 &gt;

本発明の金属表面処理用組成物において、ペルオキシバナジン酸水溶液（以下、単に、「成分（A）」と称する場合がある）は、例えば、バナジウム化合物を過酸化水素水と反応させることにより容易に製造することができる。

## 【 0 0 1 9 】

上記バナジウム化合物としては、例えば、三酸化バナジウム、五酸化バナジウム等の酸化バナジウム；オキシ二塩化バナジウム、オキシ三塩化バナジウム等のオキシハロゲン化バナジウム；三塩化バナジウム等のハロゲン化バナジウム；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、オルトバナジン酸ナトリウム、硫酸バナジル、ピロバナジン酸ナトリウム等を挙げることができ、製造の容易さ等の観点から、五酸化バナジウム及びメタバナジン酸アンモニウムが好ましい。

10

## 【 0 0 2 0 】

上記バナジウム化合物を、過酸化水素水と混合する比率は、バナジウム化合物 1 0 0 質量部に対して、過酸化水素が約 1 0 ~ 約 5 0 0 0 質量部となるような比率であることが好ましい。

また、成分（A）は、通常、過酸化水素水中に上記バナジウム化合物を添加し、約 2 0 ~ 約 1 0 0 で約 1 5 ~ 約 1 2 0 分間、保持又は加熱することにより生成する。

## 【 0 0 2 1 】

本発明の金属表面処理用組成物中のバナジウムの濃度は、特に限定されるものではなく、実施形態によって変化するが、例えば、約 0 . 0 1 ~ 約 1 0 0 g / L であることが好ましく、そして約 0 . 1 ~ 約 3 0 g / L であることがより好ましい。バナジウムの濃度が約 0 . 0 1 g / L 未満であると、形成する表面処理皮膜の耐食性が不十分である傾向があり、約 1 0 0 g / L を超えると、金属表面処理用組成物の貯蔵安定性が劣る傾向がある。

20

なお、本明細書において、「バナジウムの濃度」又は「バナジウムの量」は、成分（A）中の、バナジウム原子の濃度又は量を意味し、例えば、成分（A）を調製した場合には、原料として用いられたバナジウム化合物の量から算出することができる。

## 【 0 0 2 2 】

本発明の金属表面処理用組成物において、成分（B）としての、有機リン酸化合物は、本発明の金属表面処理用組成物の貯蔵安定性を向上させ、そして形成する表面処理皮膜の耐食性を向上させる成分であり、例えば、水酸基含有有機基を含有する有機ホスホン酸、例えば、1 - ヒドロキシメタン - 1 , 1 - ジホスホン酸、1 - ヒドロキシエタン - 1 , 1 - ジホスホン酸、1 - ヒドロキシプロパン - 1 , 1 - ジホスホン酸、ニトリロ（アミノ）トリメチレンホスホン酸、ニトリロ（アミノ）トリエチレンホスホン酸、ニトリロ（アミノ）トリプロピレンホスホン酸、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミンテトラエチレンホスホン酸、エチレンジアミンテトラプロピレンホスホン酸、N , N - ビス（2 - ホスホエチル）ヒドロキシアミン、N , N - ビス（2 - ホスホメチル）ヒドロキシアミン、2 - ヒドロキシエチルホスホン酸ジメチルエーテルの加水分解物、カルボキシル基含有有機基を有するホスホン酸、例えば、2 - ヒドロキシホスホノ酢酸、2 - ホスホノブタン - 1 , 2 , 4 - トリカルボン酸、及びこれらの塩等が挙げられる。

30

40

## 【 0 0 2 3 】

本発明の貯蔵安定性、及び形成される表面処理皮膜の耐食性向上の観点から、成分（B）として、水酸基含有有機基を含有する有機ホスホン酸が好ましく、1 - ヒドロキシエタン - 1 , 1 - ジホスホン酸、1 - ヒドロキシメタン - 1 , 1 - ジホスホン酸がより好ましい。

成分（A）は水中での安定性に劣るため、成分（B）は、ペルオキシバナジン酸を製造した直後に添加されるのが好ましい。

## 【 0 0 2 4 】

成分（B）の含有率は、貯蔵安定性の観点から、成分（A）中のバナジウムの量 1 0 0 質量部に対して、約 1 ~ 約 4 0 0 質量部であることが好ましく、約 5 ~ 約 3 0 0 質量部で

50

あることがより好ましく、そして約10～約200質量部であることがさらに好ましい。

【0025】

本発明の金属表面処理用組成物において、アミノシラン(c1)及び多シリル官能シラン(c2)の縮合生成物(C)(以下、「成分(C)」と称する場合がある)は、後の塗装工程によって形成される塗膜との付着性向上、また形成される表面処理皮膜の耐食性向上のために含まれる成分であり、通常、アミノシラン(c1)及び多シリル官能シラン(c2)を、水、アルコール、酸性水溶液中等で加水分解及び縮合させることによって得られる。加水分解に酸を用いる場合には、例えば、塩酸、酢酸、硫酸、リン酸、スルホン酸等が使用できる。

【0026】

アミノシラン(c1)としては、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。

【0027】

多シリル官能シラン(c2)は、次の一般式(I)：



(式中、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、独立して、水素原子又は炭素数1～30の1価の有機基を示し、

Yは、2価の有機基又はイミノ基を示し、

X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は、独立して、加水分解性基を示し、

a及びbは、独立して、0、1、又は2であるが、0 ≤ a + b ≤ 2であり、そして

c及びdは、独立して、0、1、又は2であるが、0 ≤ c + d ≤ 2である。) )

で示される構造を有することが好適である。

【0028】

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>における、1価の有機基としては、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基等の炭化水素基；炭化水素骨格に、水酸基、エポキシ基、アミノ基等の官能基が結合した基等が挙げられ、特に、メチル基、エチル基等の低級アルキル基が好ましい。

Yにおける2価の有機基としては、好ましくは炭素数2～30の、そしてより好ましくは炭素数2～12の、アルキレン基、アルキレンオキシ基、及びアルキレンチオ基、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。

【0029】

X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>における加水分解性基としては、炭素数1～4のアルコキシ基が挙げられ、特に、メトキシ基、エトキシ基が好ましい。またa + b及びc + dは、いずれも0又は1であることが好ましい。

【0030】

多シリル官能シラン(c2)の具体例としては、例えば、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリメトキシシリル)エタン、1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1,2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、ビス(トリエトキシシリル)ヘキサン、ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、1,9-ビス(トリエトキシシリル)ノナン、1,9-ビス(トリメトキシシリル)ノナン、1,8-ビス(トリエトキシシリル)オクタン、ビス(トリメトキシシリル)アミン、ビス(トリエトキシシリル)アミン、ビス(トリエトキシシリルメチル)アミン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)アミン等が挙げられ、取扱上の安全性、形成される表面処理皮膜の耐食性向上、及び後の塗装工程によって形成される塗膜との付着性向上の観点から、1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタンが好適である。

【0031】

10

20

30

40

50

成分(C)は、アミノシラン(c1)及び多シリル官能シラン(c2)を、約50/50～約99/1、好ましくは約70/30～約99/1、さらに好ましくは約80/20～約95/5の範囲のモル比で縮合させることにより生成させることが、製造時のゲル化防止、形成される表面処理皮膜の耐食性向上、及び経済性の観点から好適である。

【0032】

成分(C)の生成において、アミノシラン(c1)及び多シリル官能シラン(c2)に加えて、アミノシラン(c1)及び多シリル官能シラン(c2)以外のオルガノシラン(c3)を、所望により添加し、アミノシラン(c1)と、多シリル官能シラン(c2)と、オルガノシラン(c3)との縮合生成物から成る成分(C)を生成することができる。

【0033】

オルガノシラン(c3)としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0034】

オルガノシラン(c3)は、成分(C)の析出を制御するために、成分(C)の溶媒溶解性を低下させない範囲内で添加することができ、アミノシラン(c1)及び多シリル官能シラン(c2)の合計モル量に対して、通常、約100モル%以下、好ましくは約50モル%以下である。

【0035】

本発明の金属表面処理用組成物において、成分(C)の含有率は、後の塗装工程によって形成される塗膜の付着性向上、及び形成される表面処理皮膜の耐食性向上の観点から、成分(A)中のバナジウム量100質量部に対して、約1～約400質量部であることが好ましく、そして約5～約200質量部の範囲内であることがより好ましい。

【0036】

本発明の金属表面処理用組成物は、形成される表面処理皮膜の耐食性向上、後の塗装工程によって形成される塗膜との付着性向上等の観点から、水溶性又は水分散性有機樹脂を、所望により含有することができる。上記水溶性又は水分散性有機樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリルアミン樹脂、ポリビニルアミン樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル樹脂等が挙げられる。また、本発明の金属表面処理用組成物は、水溶性又は水分散性有機樹脂として、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、尿素樹脂、(ブロック)ポリイソシアネート、フェノール樹脂等を含むことができる。

【0037】

本発明の金属表面処理用組成物が、上記水溶性又は水分散性有機樹脂を含む場合には、その量は、後の塗装工程によって形成される塗膜との付着性向上等の観点から、成分(A)100質量部に対して、約1～約20,000質量部であることが好ましく、約5～約10,000質量部であることがより好ましく、約20～約5,000質量部であることがさらに好ましく、そして約500～約2,500質量部であることが特に好ましい。

【0038】

本発明の金属表面処理用組成物は、ペルオキシバナジン酸以外のバナジン酸化合物、フッ化ジルコニウム化合物、炭酸ジルコニウム化合物、フッ化チタン化合物等の金属化合物を、所望により含有することができる。

上記バナジン酸化合物としては、例えば、メタバナジン酸リチウム、メタバナジン酸カリウム、メタバナジン酸ナトリウム、メタバナジン酸アンモニウム、無水バナジン酸等を

10

20

30

40

50

挙げることができ、形成する表面処理皮膜の耐食性等の観点からメタバナジン酸アンモニウムが好ましい。

【0039】

上記フッ化ジルコニウム化合物としては、例えば、ジルコニウムフッ化水素酸、ジルコニウムフッ化水素酸等の塩、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム、アンモニウム塩等を挙げることができ、形成する表面処理皮膜の耐食性等の観点から、ジルコニウムフッ化アンモニウム及びジルコニウムフッ化水素酸が好ましい。

【0040】

上記炭酸ジルコニウム化合物としては、例えば、炭酸ジルコニウムのナトリウム、カリウム、リチウム、アンモニウム塩等を挙げることができ、形成する表面処理皮膜の耐食性等の観点から、炭酸ジルコニウムアンモニウムが好ましい。

10

上記フッ化チタン化合物としては、例えば、チタンフッ化水素酸のナトリウム、カリウム、リチウム、アンモニウム塩等を挙げることができ、形成する表面処理皮膜の耐食性等の観点から、チタンフッ化アンモニウムが好ましい。

【0041】

本発明の金属表面処理用組成物は、形成する表面処理皮膜の耐食性等の観点から、上記金属化合物を、化合物(A)中のバナジウムの量100質量部に対して、好ましくは約2,000質量部以下、より好ましくは約1~約2,000質量部、さらに好ましくは約10~約1,500質量部、特に好ましくは約20~約800質量部、そして最も好ましくは約50~約300質量部の範囲で、所望により含むことができる。

20

【0042】

本発明の金属表面処理用組成物は、有機微粒子及び/又は無機微粒子を、所望により含むことができる。本発明の金属表面処理用組成物が上記微粒子を含むことにより、塗膜の透明性が下がり、薄膜において発生しやすいニジムラ(干渉色)を抑えることができるので、外観を重視する用途に好適となる。

上記微粒子の粒径は、約3~約1000nm、特に約3~約500nmの範囲内の平均粒径を有することが、粒子の沈降安定性、及び形成する表面処理皮膜の耐食性の観点から適している。

なお、本明細書において、「平均粒径」は、粒径分布(質量)の累積値が50%を示す粒径により定義されるメディアン径(D50)を意味する。

30

【0043】

上記有機微粒子としては、例えば、アクリル、ポリウレタン、ナイロン、ポリエチレングリコール等の微粒子が挙げられる。また、上記無機微粒子としては、例えば、シリカ、二酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等の微粒子を挙げることができ、コスト等の観点から、シリカ、二酸化チタン、硫酸バリウム等が好ましい。

【0044】

本発明の金属表面処理用組成物は、形成する表面処理皮膜の耐食性等の観点から、上記有機微粒子及び/又は無機微粒子を、固形分換算で、好ましくは約30質量%以下、より好ましくは約1~約30質量%、そしてさらに好ましくは約1~約20質量%の範囲で含むことができる。

40

さらに、本発明の金属表面処理用組成物は、無機リン酸化合物、フッ化水素酸等のエッチング剤、本発明の成分以外の重金属化合物、増粘剤、界面活性剤、潤滑性付与剤(ポリエチレンワックス、フッ素系ワックス、カルナバワックス等)、防錆剤、着色顔料、体質顔料、防錆顔料、染料等を、所望により含むことができる。

【0045】

上記無機リン酸化合物としては、例えば、オルトリン酸、メタリン酸、亜リン酸、メタ亜リン酸、次リン酸、次亜リン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸、テトラリン酸、ヘキサリン酸、トリメタリン酸、ピロ亜リン酸、及びリン酸誘導体、及びアルカリ化合物との塩、並びにそれらの組み合わせ等が挙げられる。上記アルカリ化合物としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム等を含有する有機又は無機アルカリ化合物

50

が挙げられる。無機リン酸化合物としては、水溶性を有するものであることが好ましい。

【0046】

上記重金属化合物としては、例えば、Co、Fe、Ni、In等の金属の塩；モリブデン酸、タングステン酸及びこれらの塩等が挙げられる。

上記防錆剤としては、例えば、タンニン酸等の多価フェノール化合物；チオール類、チオカルボニル類等のイオウ原子含有化合物；トリアゾール類等の窒素原子含有化合物；チアゾール類、チアジアゾール類、チウラム類等のイオウ原子と窒素原子含有化合物；カルシウムイオン交換シリカ等のカルシウム原子含有化合物；ホウ酸、メタホウ酸等を挙げることができる。

【0047】

また、本発明の金属表面処理用組成物は、希釈するために、親水性溶剤、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール系溶剤、プロピレングリコール系溶剤等を含むことができる。

【0048】

本発明の金属表面処理用組成物の製造方法は、特に限定されるものではなく、例えば、本発明の金属表面処理用組成物は、成分(A)～成分(C)、並びに所望によるその他の成分を混合し、濃度が約0.1～約50質量%（好ましくは約0.5～約40質量%）となるように調整することにより製造されうる。

なお、本明細書において、金属表面処理用組成物の濃度は、バナジウムの量と、成分(B)の固形分の量と、成分(C)の固形分との合計量の、金属表面処理用組成物の全体量に対する比率を意味する。

【0049】

本発明の、表面処理皮膜を有する金属基材は、金属表面処理用組成物から得られる表面処理皮膜を有する。具体的には、上記表面処理皮膜を有する金属基材は、金属基材を、本発明の金属表面処理用組成物で被覆し、金属表面処理用組成物で被覆された金属基材を乾燥することにより形成される。

【0050】

上記金属基材としては、金属であれば特に制限されず、例えば、鉄、銅、アルミニウム、スズ、亜鉛、及びそれらの合金、及び上記金属及び合金によりめっきされた鋼材、並びに上記金属及び合金により蒸着された製品等が挙げられ、形成する表面処理皮膜の耐食性の向上効果が顕著であるため、亜鉛又は亜鉛合金によりめっきされた鋼材、特に亜鉛めっき鋼板又は亜鉛合金めっき鋼板が好ましい。

本明細書において、鋼材は、鉄及び鉄含有合金の塊、成型物、板状材料、棒状材料等を含み、そして鋼板は、鉄及び鉄含有合金の板状材料を意味する。

【0051】

本発明の表面処理用組成物は、上記金属基材上に、既知の処理方法、例えば、浸漬塗装、スプレー塗装、ロール塗装等によりコーティングされうる。

本発明の金属表面処理用組成物で被覆された金属基材は、通常、金属基材の最高温度が、約60～約250となる条件で、約2秒～約30秒間乾燥することにより、表面処理皮膜を有する金属基材を形成することができる。

【0052】

上記表面処理皮膜は、薄過ぎると、耐食性、耐水性等の性能が低下する一方で、厚過ぎると、割れる、加工性が低下する等の問題が生ずるため、約0.001～約10g/m<sup>2</sup>の範囲の坪量を有することが好ましく、そして約0.05～約3g/m<sup>2</sup>の範囲の坪量を有することがより好ましい。

【0053】

本発明の、表面処理皮膜を有する金属基材は、建材用、家電用、自動車用、缶用、プレコート鋼板用等、従来表面処理板を使用している用途に、特に制限なく使用でき、下塗り塗料、上塗り塗料等が、所望により塗装される。上記下塗り塗料、上塗り塗料等の塗装方法は、用途、被塗物の形状等によって選定することができ、例えば、スプレー塗装、ハケ

10

20

30

40

50

塗装、電着塗装、ロール塗装、カーテンフロー塗装等が挙げられる。塗装の代わりに、表面処理皮膜を有する金属基材にフィルムをラミネートすることもできる。

【0054】

上記表面処理皮膜を有する金属基材には、従来公知の塗料を塗装することにより、塗膜層を形成することができ、又は接着剤層を間に挟んで有機樹脂被覆層を形成することができる。上記従来公知の塗料としては、特に制限されず、例えば、有機溶剤希釈型塗料、水性塗料、粉体塗料等が挙げられる。

【実施例】

【0055】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。なお、「部」及び「%」はそれぞれ「質量部」及び「質量%」を示す。

【0056】

[成分(A)の調製]

[調製例1]

脱イオン水100質量部を容器に入れ、上記容器に30%過酸化水素水30質量部を加え、よく攪拌し、液温25℃に調整した。次いで、上記容器に、メタバナジン酸アンモニウム15質量部を添加して、30分間攪拌することにより、成分(A-1)を得た。成分(A-1)中のバナジウムの濃度は、添加されたメタバナジン酸アンモニウムの量から換算すると、約4.5質量%であった。

【0057】

[成分(C)の製造]

[製造例1]

還流冷却器、温度計、窒素導入管、及び攪拌機を取り付けた1Lの丸底フラスコに、イソプロパノール200gと、脱イオン水200gとを仕込み、攪拌を開始した。気相に窒素を吹き込み、攪拌しながら、3-アミノプロピルトリメトキシシラン90gと、ビス(トリエトキシシリル)エタン10gとを一度に投入した。常温で1時間攪拌し、60℃で6時間反応させ、留分を除去した後、イソプロパノール及び水をプロピレングリコールモノメチルエーテルに置換しながら、沸点が120℃になるまで昇温した。60℃まで冷却した後、減圧蒸留にて濃縮し、成分(C)としての縮合生成物(C<sub>1</sub>)の溶液120gを得た。縮合生成物(C<sub>1</sub>)の溶液の固形分は、40%であり、無色透明の粘調な液体であった。なお、上記固形分は、縮合生成物(C<sub>1</sub>)の溶液を、130℃で1時間加熱することにより求められた値である。

【0058】

[製造例2~12]

原料の組成を表1に示す通りとした以外は製造例1と同様にして、成分(C)としての縮合生成物(C<sub>2</sub>)~(C<sub>8</sub>)の溶液、及びシラン縮合生成物(C'<sub>1</sub>)~(C'<sub>4</sub>)の溶液を得た。

【0059】

10

20

30

【表 1】

製造例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
成分 (C) 又はシラン縮合生成物		C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>
アミノシラン (c1)	3-アミノプロピルトリエトキシシラン	90	75	-	-	-	35	-	-	100	45	-	-
	3-アミノプロピルトリメトキシシラン	-	-	80	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン	-	-	-	80	-	-	90	80	-	-	95	80
	N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン	-	-	-	-	95	-	-	-	-	-	-	-
多シラン 官能シラン (c2)	N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン	-	-	-	-	-	40	-	-	-	55	-	-
	ビス(トリエトキシシリル)エタン	10	-	20	-	5	-	7	-	-	-	-	-
オルガノシラン (c3)	ビス(トリメトキシシリルプロピル)アミン	-	25	-	20	-	25	-	10	-	-	-	-
	メチルトリメトキシシラン	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	5	-
	2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	20
	イソプロパノール	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
	脱イオン水	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200

\*数字は、添加量を示す。

【0060】

[実施例 1 ~ 8、及び比較例 1 ~ 4]

[金属表面処理用組成物の調製]

表 2 に示す配合に従って、金属表面処理用組成物を調製した。各金属表面処理用組成物は、脱イオン水により、濃度が 5% になるように調製した。なお、表 2 において、成分 (B) は、固形分 60% の 1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸である。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 1 】

【 表 2 】

表 2

	実施例								比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
成分 (A-1) <sup>1)</sup>	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
成分 (B) <sup>2)</sup>	100	200	50	10	200	100	50	100	100	100	100	100
C <sub>1</sub>	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C <sub>2</sub>	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C <sub>3</sub>	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C <sub>4</sub>	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-
C <sub>5</sub>	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-
C <sub>6</sub>	-	-	-	-	-	200	-	-	-	-	-	-
C <sub>7</sub>	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-
C <sub>8</sub>	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-
C' <sub>1</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-
C' <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-
C' <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	200	-
C' <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100

<sup>1)</sup>バナジウムの量を示す。

<sup>2)</sup>固形分の量を示す。

10

20

30

40

【 0 0 6 2 】

[ 表面処理 ]

金属基材として、市販の電気亜鉛めっき鋼板（EG鋼板、日本テストパネル社製、70 mm × 150 mm × 0.8 mm、片面のめっき坪量 20 g / m<sup>2</sup>）（以下、「EG鋼板」と称する場合がある）、及び5000系アルミニウム（日本テストパネル社製、70 mm × 150 mm × 0.8 mm）（以下、「5000AL」と称する場合がある）を、下記に示す工程で表面処理した。

50

## 【 0 0 6 3 】

( 1 ) 上記金属基材を、40 に調整した市販の脱脂液に2分間浸漬することにより脱脂し、次いで、水道水で30秒間、水洗処理する。

( 2 ) 水洗後の金属基材に、実施例1～8及び比較例1～4の金属表面処理用組成物を塗布し、金属基材の最高温度が150 になるようにして20秒間乾燥し、坪量が0.5 g / m<sup>2</sup>の表面処理皮膜を有する金属基材を形成する。

## 【 0 0 6 4 】

## [ 試験板 ( 1 ) の作成 ]

実施例1～8及び比較例1～4の金属表面処理用組成物から形成された表面処理皮膜を有する金属基材上に、「マジクロン#1000」(関西ペイント社製、アクリル/メラミン樹脂系有機溶剤希釈型塗料)を、乾燥膜厚が30 μmとなるようにエアスプレー塗装し、160 で30分間乾燥して、試験板を作成した。得られた試験板を下記評価法に従って評価した。結果を表3に示す。

10

## 【 0 0 6 5 】

## [ 試験板 ( 2 ) の作成 ]

実施例1～8及び比較例1～4の金属表面処理用組成物から形成された表面処理皮膜を有する金属基材上に、「アミラック#1000」(関西ペイント社製、アルキド/メラミン樹脂系有機溶剤希釈型塗料)を、乾燥膜厚が30 μmとなるようにエアスプレー塗装し、130 で30分間乾燥して、試験板を作成し、下記評価法に従って評価した。結果を表3に併せて示す。

20

## 【 0 0 6 6 】

## [ 試験板 ( 3 ) の作成 ]

実施例1～8及び比較例1～4の金属表面処理用組成物から形成された表面処理皮膜を有する金属基材上に、「ASIME」(関西ペイント社製、ポリエステル/メラミン樹脂系有機溶剤希釈型塗料)を、乾燥膜厚が30 μmとなるようにエアスプレー塗装し、140 で30分間乾燥して、試験板を作成し、下記評価法に従って評価した。結果を表3に併せて示す。

## 【 0 0 6 7 】

## [ 比較例 5 ]

市販の、リン酸亜鉛系の金属表面処理用組成物で表面処理された鋼板(基材:SPCC-S D、日本テストパネル社製)を用いた以外は、実施例1と同様にして、試験板(1)～(3)を作成し、下記評価法に従って評価した。結果を表3に併せて示す。

30

## 【 0 0 6 8 】

## [ 比較例 6 ]

市販の、クロメート系の金属表面処理用組成物で表面処理されたアルミニウム板(基材:5000系アルミニウム、日本テストパネル社製)を用いた以外は、実施例1と同様にして、試験板(1)～(3)を作成し、下記評価法に従って評価した。結果を表3に併せて示す。

## 【 0 0 6 9 】

## [ 評価法 ]

( \* 1 ) 耐食性 1 : 実施例1～8及び比較例1～4の金属表面処理用組成物から形成された表面処理皮膜を有する金属基材、並びに比較例5のリン酸亜鉛系の金属表面処理用組成物で表面処理された鋼板、及び比較例6のクロメート系の金属表面処理用組成物で表面処理されたアルミニウム板に、120時間の塩水噴霧腐食試験(SST:JIS Z-2371に準ずる。塩水温度35 )を実施し、錆の発生具合を、以下の基準に従って目視評価した。

40

## 【 0 0 7 0 】

: 面積の5%未満に錆が発生した

: 面積の5%以上、20%未満の範囲に錆が発生した

: 面積の20%以上、30%未満の範囲に錆が発生した

50

×：面積の30%以上に錆が発生した

【0071】

(\*2) 耐食性2：実施例1～8及び比較例1～6で作成された試験版(1)～(3)に、カッターナイフで、金属基材に達するように、X字型の傷を付け、240時間の塩水噴霧腐食試験(SST：JIS Z-2371に準ずる。塩水温度35)を実施し、次いで、傷部分に、セロハンテープを密着させ、セロハンテープを急激に剥離した際の傷部分の塗膜の剥離状態を観察し、下記基準で評価した。

【0072】

：塗膜が剥離しない

：塗膜の剥離幅が3mm未満である

：塗膜の剥離幅が、3mm以上、5mm未満である

×：塗膜の剥離幅が5mm以上である

【0073】

(\*3) 付着性：実施例1～8及び比較例1～6で作成された試験版(1)～(3)を、温水(40)に240時間浸漬した。引き上げ後、直ちにJIS K-5400 8.5.2(1990)碁盤目テープ法に準じて、試験板の塗膜表面に、カッターナイフで、金属基材に到達するように、直行する縦横11本ずつの並行な直線を1mm間隔で引いて、1mm×1mmのマス目を100個作成した。上記マス目にセロハンテープを密着させ、次いで、セロハンテープを急激に剥離し、マス目の剥がれ程度を観察し、下記基準で評価した。

【0074】

：マス目が剥離しなかった

：マス目の剥離が5個以下であった

：マス目の剥離が6～10個であった

×：マス目の剥離が11個以上であった

【0075】

10

20

【表 3】

表 3

	金属基材	塗料	実施例								比較例					
			1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6
耐食性 1	E G 鋼 鋳	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	X	-	
	5000 A L	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	-	○	
耐食性 2	E G 鋼 鋳	マジクロン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	
	5000 A L	# 1 0 0 0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	E G 鋼 鋳	アミラック	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	-	
耐食性 3	5000 A L	# 1 0 0 0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	E G 鋼 鋳	A S I M E	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○	-	
	5000 A L	A S I M E	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
付着性	E G 鋼 鋳	マジクロン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	X	○	
	5000 A L	# 1 0 0 0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	-	○	
	E G 鋼 鋳	アミラック	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	X	○	
付着性	5000 A L	# 1 0 0 0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	-	○	
	E G 鋼 鋳	A S I M E	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	X	○	
	5000 A L	A S I M E	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	-	○	

10

20

30

40

---

フロントページの続き

(74)代理人 100139022

弁理士 小野田 浩之

(72)発明者 芦田 康成

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

(72)発明者 永井 彰典

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

(72)発明者 山本 真人

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

審査官 川村 健一

(56)参考文献 特開2009-174050(JP,A)

特表2002-536540(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 22/00 - 22/86