

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4470874号
(P4470874)

(45) 発行日 平成22年6月2日 (2010.6.2)

(24) 登録日 平成22年3月12日 (2010.3.12)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 3 C 22/42 (2006.01)

C 2 3 C 22/42

C 2 3 C 22/36 (2006.01)

C 2 3 C 22/36

B 3 2 B 15/08 (2006.01)

B 3 2 B 15/08

G

B 3 2 B 15/095 (2006.01)

B 3 2 B 15/08

T

請求項の数 1 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2005-347114 (P2005-347114)
 (22) 出願日 平成17年11月30日 (2005.11.30)
 (65) 公開番号 特開2007-154220 (P2007-154220A)
 (43) 公開日 平成19年6月21日 (2007.6.21)
 審査請求日 平成18年10月4日 (2006.10.4)

(73) 特許権者 000001258
 J F E スチール株式会社
 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号
 (74) 代理人 100083253
 弁理士 苅米地 正敏
 (72) 発明者 岡井 和久
 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J
 F E スチール株式会社内
 (72) 発明者 野村 修二
 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J
 F E スチール株式会社内
 (72) 発明者 濱田 悦男
 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J
 F E スチール株式会社内

最終頁に続く

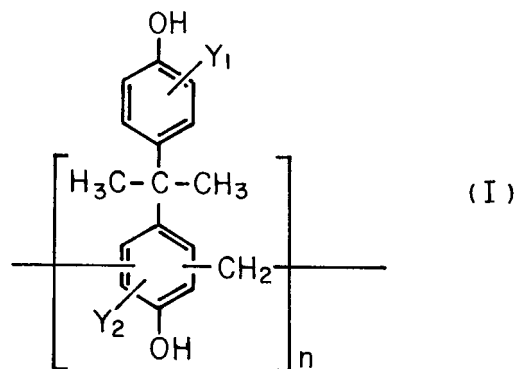
(54) 【発明の名称】 表面処理亜鉛系めっき鋼板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

亜鉛系めっき鋼板の表面に、下記一般式 (I) で表される樹脂化合物 (A) と、第 4 アンモニウム塩基を有するカチオン性ウレタン樹脂 (B) と、バナジウム化合物 (C) と、ジルコニウム化合物 (D) と、リン酸又はノ及びリン酸塩 (E) と、フッ酸、酢酸、硝酸、硫酸及びこれらの塩の中から選ばれる少なくとも 1 種の酸化合物 (F) とを含有し、且つ樹脂化合物 (A) とカチオン性ウレタン樹脂 (B) の固形分換算での配合比 [A : B] が 7 : 3 ~ 4 : 6 であり、樹脂化合物 (A) とカチオン性ウレタン樹脂 (B) の固形分の合計量に対して、バナジウム化合物 (C) を 2 ~ 20 質量%、ジルコニウム化合物 (D) を 2 ~ 20 質量%、リン酸又はノ及びリン酸塩 (E) を 5 ~ 30 質量%、酸化合物 (F) を 0.1 ~ 5 質量% 含有する表面処理剤を塗布し、乾燥することにより形成された皮膜厚が 0.01 ~ 3 μm の表面処理皮膜を有することを特徴とする表面処理亜鉛系めっき鋼板。

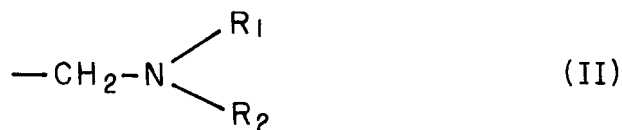
【化 1】



10

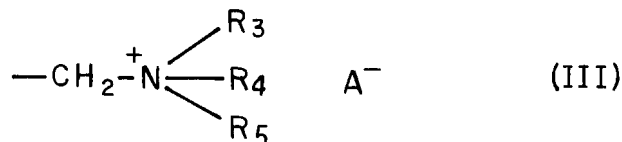
式中、ベンゼン環に結合している Y_1 及び Y_2 は、それぞれ互いに独立に水素、又は下記一般式 (II)、又は (III) により表される Z 基であり、1 ベンゼン環当たりの Z 基の置換数の平均値は 0.2 ~ 1.0 である。n は 2 ~ 50 の整数を表す。

【化 2】



20

【化 3】



式 (II) 及び (III) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 は、それぞれ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。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、自動車、家電、建材用途に最適な表面処理鋼板であって、表面処理皮膜中に六価クロムを全く含まない環境適応型の表面処理亜鉛系めっき鋼板に関するものである。

【背景技術】

【0002】

家電製品用鋼板、建材用鋼板、自動車用鋼板には、従来から主に亜鉛系めっき鋼板が使用されており、白錆や赤錆の発生を抑制するためにめっき鋼板の表面にクロム酸、重クロム酸又はその塩類を主要成分とした処理液によるクロメート処理が施されている。このクロメート処理は耐食性に優れており、且つ、安価で操業等の管理面においても煩雑でないために、経済的な処理方法として幅広く利用されている。しかし、クロメート処理は公害規制物質である六価クロムを使用するものであるため、近年、処理自体について使用を規制する動きが広まりつつある。

40

【0003】

このような背景から、亜鉛系めっき鋼板の白錆の発生を防止するために六価クロムを全く使用しない、クロメートフリー処理技術が数多く提案されており、例えば、特許文献 1 ~ 4 のような技術を挙げることができる。

50

【特許文献1】特許第3405260号公報

【特許文献2】特開2001-181860号公報

【特許文献3】特開2003-13252号公報

【特許文献4】特開2003-105562号公報 これらの従来技術では、防錆を目的とした金属化合物や、腐食因子となる酸素、水、塩類の浸透を遅延できるような緻密な皮膜を形成できる樹脂を選定している。

【0004】

表面処理を施した亜鉛系めっき鋼板を、さきに述べたような各種用途に使用する場合、成型加工時に使用する潤滑油や付着したごみを除去するためにアルカリ性の洗浄剤を用いた洗浄が行われる。特に、最近では生産効率を高めるために短時間で脱脂する必要から、強アルカリ脱脂液を用いる傾向が強くなりつつある。また、成型加工後に付着したごみを除去するために、或いは、成型加工品に油性又は水性マジックで記入したマーキング等を拭き取るために、アルコール類、ケトン類などの有機溶媒が用いられることがある。また、一般需要者に渡った家電製品等については、ある程度使用すると油污れやゴミの付着により外観が悪くなるため、有機溶剤を含有する洗浄液や界面活性剤を含有するアルカリ性洗浄液で汚れやゴミを拭き取ることがある。

10

【0005】

以上のような事情から、めっき鋼板の表面処理皮膜には、アルカリ液や有機溶剤等に対する耐久性（耐アルカリ性、耐溶剤性）が求められ、この耐久性が乏しいと表面処理皮膜が溶解や剥離により毀損されることがある。このように表面処理皮膜が毀損されると、長期に渡り使用する場合に耐食性の低下を招くため、品質上の問題を生じる。また、有機溶剤に皮膜成分が溶出すると皮膜が白化するためにムラとなり、不均一な外観となるため意匠性も悪化する。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、特許文献1～4をはじめとする従来のクロメートフリー処理技術では、耐食性、耐アルカリ性、耐溶剤性の全てを兼ね備え、且つ長期に亘る高度の耐食性を維持できる表面処理亜鉛系めっき鋼板を得ることはできない。このため耐食性、耐アルカリ性、耐溶剤性の全てにおいて優れた性能を有するクロメートフリー表面処理亜鉛系めっき鋼板の開発が強く望まれている。

30

したがって本発明の目的は、このような従来技術の課題を解決し、皮膜中に六価クロムを含まず、しかも優れた耐食性、耐アルカリ性、耐溶剤性が得られる表面処理亜鉛系めっき鋼板を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するために本発明者らが鋭意検討を行った結果、亜鉛系めっき鋼板の表面に、特定の化学構造を有する樹脂化合物と、特定のカチオン性官能基を有するウレタン樹脂と、バナジウム化合物と、ジルコニウム化合物と、リン酸又はリン酸塩と、特定の酸化合物を所定の割合で含有する表面処理剤によって表面処理皮膜を形成することにより、耐食性、耐アルカリ性、耐溶剤性がともに優れた表面処理亜鉛系めっき鋼板が得られることを見出した。

40

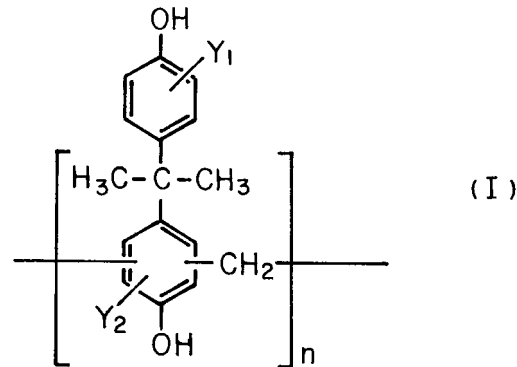
【0008】

本発明は、このような知見に基づきなされたもので、その要旨は、亜鉛系めっき鋼板の表面に、下記一般式（I）で表される樹脂化合物（A）と、第4アンモニウム塩基を有するカチオン性ウレタン樹脂（B）と、バナジウム化合物（C）と、ジルコニウム化合物（D）と、リン酸又はノ及びリン酸塩（E）と、フッ酸、酢酸、硝酸、硫酸及びこれらの塩の中から選ばれる少なくとも1種の酸化合物（F）とを含有し、且つ樹脂化合物（A）とカチオン性ウレタン樹脂（B）の固形分換算での配合比[A:B]が7:3～4:6であり、樹脂化合物（A）とカチオン性ウレタン樹脂（B）の固形分の合計量に対して、バナ

50

ジウム化合物 (C) を 2 ~ 20 質量%、ジルコニウム化合物 (D) を 2 ~ 20 質量%、リン酸又はノ及びリン酸塩 (E) を 5 ~ 30 質量%、酸化合物 (F) を 0.1 ~ 5 質量% 含有する表面処理剤を塗布し、乾燥することにより形成された皮膜厚が 0.01 ~ 3 μm の表面処理皮膜を有することを特徴とする表面処理亜鉛系めっき鋼板である。

【化 4】

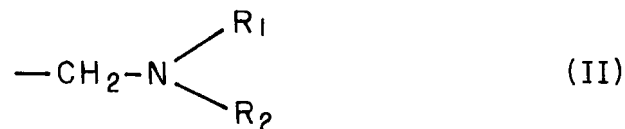


10

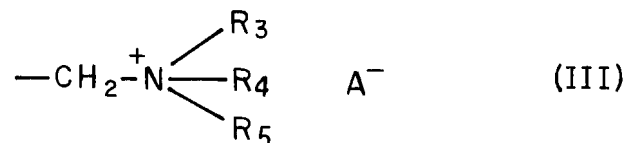
式中、ベンゼン環に結合している Y_1 及び Y_2 は、それぞれ互いに独立に水素、又は下記一般式 (II)、又は (III) により表される Z 基であり、1 ベンゼン環当たりの Z 基の置換数の平均値は 0.2 ~ 1.0 である。n は 2 ~ 50 の整数を表す。

20

【化 5】



【化 6】



30

式 (II) 及び (III) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 は、それぞれ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。

【発明の効果】

【0009】

本発明の表面処理亜鉛系めっき鋼板は、皮膜中に六価クロムを含まないにも拘わらず非常に優れた耐食性を示し、しかも耐アルカリ性、耐溶剤性にも優れている。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明で用いる亜鉛系めっき鋼板のめっき方法としては、電解法（水溶液中での電解又は非水溶媒中での電解）、溶融法、気相法のうちのいずれの方法でもよいが、コストや設備等を含めた生産性を考慮した場合、溶融めっき（溶融めっき鋼板）、電気めっき（電気めっき鋼板）、蒸着めっき（蒸着めっき鋼板）のいずれかが好適である。

溶融めっき鋼板としては、溶融亜鉛めっき鋼板、合金化溶融亜鉛めっき鋼板、Zn-Al 合金系めっき鋼板（例えば、Zn-5%Al 合金めっき鋼板、Zn-6%Al-3%Mg 合金めっき鋼板、Zn-11%Al-3%Mg 合金めっき鋼板等）等が挙げられる。また、これらのめっき鋼板の耐食性等を向上させることを目的として、めっき皮膜中にさら

50

に Co、Mg 等の微量元素の 1 種以上を添加したものでよい。

【0011】

また、電気めっき鋼板としては、亜鉛めっき鋼板、Zn-Ni 合金めっき鋼板等が挙げられる。また、これらのめっき鋼板のめっき皮膜中に微量の Ni、Co、Pb、Sn、Fe 等の 1 種以上が含まれるものでよい。

さらに、高温高湿雰囲気下でのめっきの黒変を防止することを目的に、めっき皮膜中に Ni、Co、Fe の 1 種以上を 1 ~ 2000 ppm 程度析出させたり、或いはめっき表面に Ni、Co、Fe の 1 種以上を含むアルカリ若しくは酸性水溶液による表面調整処理を施し、これらの元素を析出させるようにしてもよい。

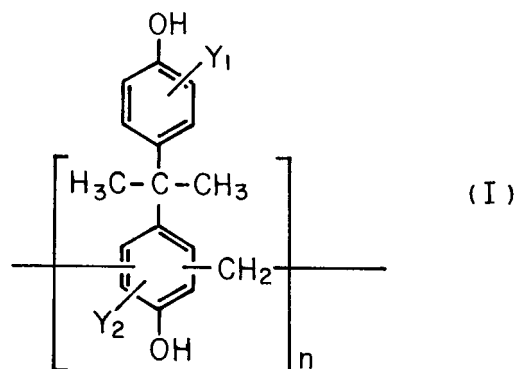
【0012】

本発明の表面処理亜鉛系めっき鋼板は、上記亜鉛系めっき鋼板の表面に、特定の樹脂化合物 (A) と、第 4 アンモニウム塩基を有するカチオン性ウレタン樹脂 (B) と、バナジウム化合物 (C) と、ジルコニウム化合物 (D) と、リン酸又はノ及びリン酸塩 (E) と、フッ酸、酢酸、硝酸、硫酸及びこれらの塩の中から選ばれる少なくとも 1 種の酸化合物 (F) とを含有する表面処理剤 (表面処理組成物) を塗布し、乾燥することにより表面処理皮膜を形成したものである。この表面処理皮膜は六価クロムを含まない。

【0013】

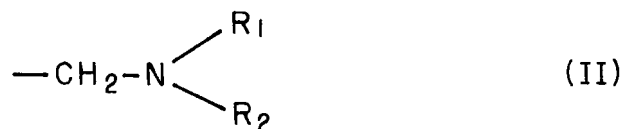
上記表面処理剤 (表面処理組成物) に含まれる樹脂化合物 (A) は耐食性を付与するために配合するもので、その化学構造は下記一般式 (I) により表される。

【化 7】

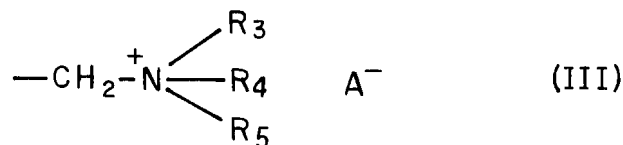


式中、ベンゼン環に結合している Y_1 及び Y_2 は、それぞれ互いに独立に水素、又は下記一般式 (II)、又は (III) により表される Z 基であり、1 ベンゼン環当たりの Z 基の置換数の平均値は 0.2 ~ 1.0 である。n は 2 ~ 50 の整数を表す。

【化 8】



【化 9】



式 (II) 及び (III) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 は、それぞれ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。

【0014】

ここで、上記一般式 (I) において、Z 基の置換数の平均値とは、全 Z 基導入数を全ベンゼン環数 (即ち $2n$) で除した数値のことである。この平均値が 0.2 未満では表面処理剤の保存安定性が不十分となり、一方、1.0 を超えると表面処理皮膜の耐水性が低下し、これに伴って白錆抑制効果も低下する。また、 n は平均重合度であり、この n が 2 未満では皮膜のバリア効果が小さくなり、耐食性、耐アルカリ性が不十分となる。一方、 n が 50 を超えると水溶性の低下、増粘などによって処理剤中での安定性が低下し、表面処理剤の保存安定性が不十分となる。

【0015】

上記一般式 (II) および (III) において、アルキル基又はヒドロキシアルキル基の炭素数が 10 を超えると樹脂化合物 (A) を十分に水溶化することができず、処理剤中で不安定となり適用できなくなる。また、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、ヒドロキシイソブチル等を挙げることができる。また、 A^- の酸イオンの具体例としては、硫酸イオン、硝酸イオン、酢酸イオン、フッ素イオン、リン酸イオン等を挙げることができる。

一般式 (I) で表される樹脂化合物 (A) は、ビスフェノール - ホルマリン縮合物であり、その合成方法に特に制限はないが、例えば、アルカリ触媒存在下、ビスフェノール A にホルマリンとアミンを作用させることにより得ることができる。

【0016】

表面処理剤 (表面処理組成物) に含まれるカチオン性ウレタン樹脂 (B) は、カチオン性官能基として第 4 アンモニウム塩基を有するものであればよく、構成されるモノマー成分であるポリオール、イソシアネート成分及び重合方法に特別な制限はない。カチオン性官能基としては、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、トリメチルアミノ基、トリエチルアミノ基等が挙げられるが、第 4 アンモニウム塩基であれば本発明の性能を損なわない限り制限はない。第 4 アンモニウム塩基にするために対イオンが必要となるが、この対イオンとしては、硫酸イオン、硝酸イオン、酢酸イオン、フッ素イオン、リン酸イオン等を挙げることができる。

【0017】

第 4 アンモニウム塩基を有するカチオン性ウレタン樹脂 (B) は造膜性が高く、形成される皮膜を緻密化してバリア性を高めることが可能となる。そのため水、塩類等のような腐食因子の浸透を遅延させることが可能となり、耐食性が向上する。また、アルカリ液に溶解しにくい皮膜とすることができ、アルカリ液に対する耐久性も高められる。

【0018】

樹脂化合物 (A) とカチオン性ウレタン樹脂 (B) の固形分換算での配合比 [A : B] は 7 : 3 ~ 4 : 6、好ましくは 6 : 4 ~ 5 : 5 とする。この配合比 [A : B] において、樹脂化合物 (A) が 7 を超えると耐アルカリ性が低下し、一方、樹脂化合物 (A) が 4 未満では耐溶剤性が低下する。樹脂化合物 (A) はアルカリ液に対する耐久性が低く、特に皮膜形成時の到達温度が低いと適正に造膜しないために、一旦形成された皮膜の一部が水で流失してしまう。このため、アルカリ液に接した後の耐食性の低下を招いてしまう。これに対して、上記カチオン性ウレタン樹脂 (B) を配合することより造膜性が向上するとともに、樹脂化合物 (A) のみの場合に生じるような皮膜流失を抑制することができるので初期錆発生を遅延させることが可能となり、さらに耐溶剤性、耐アルカリ性を保持できる。適正な造膜がなされれば、樹脂化合物 (A) はベンゼン環を有しているために皮膜の疎水性を高めることができ、白錆発生を遅延することに対して効果的に作用するためである。一方、樹脂化合物 (A) はアルコール類、ケトン類など極性有機溶媒に対して溶解しにくい性質があるため、耐溶剤性という観点からは最適量を添加する必要がある。すなわち、上記配合比の範囲が最適であり、耐食性、耐アルカリ性及び耐溶剤性のバランスが保たれた最大限の性能を発揮することができる。

【 0 0 1 9 】

表面処理剤（表面処理組成物）に含まれるバナジウム化合物（C）は、亜鉛系めっき鋼板の白錆発生を抑制する効果があり、長期に亘って高耐食性を維持できる。バナジウム化合物（C）としては、五酸化バナジウム、メタバナジン酸、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、三酸化バナジウム、二酸化バナジウム、硫酸バナジウム、バナジウムオキシアセチルアセトネート、バナジウムアセチルアセトネート、三塩化バナジウム等が挙げられ、これらの中から選ばれる1種以上を用いることができる。

バナジウム化合物（C）の配合量は、樹脂化合物（A）とカチオン性ウレタン樹脂（B）の固形分の合計量に対して2～20質量%、好ましくは5～15質量%とする。バナジウム化合物（C）の配合量が2質量%未満では耐食性が低下し、一方、20質量%を超えると表面処理剤の保管安定性が低下する。

10

【 0 0 2 0 】

表面処理剤（表面処理組成物）に含まれるジルコニウム化合物（D）は、亜鉛系めっき鋼板の白錆発生を抑制し、長期に亘って高耐食性を維持できる効果がある。

ジルコニウム化合物（D）はジルコニウムの供給源となるものであればよく、対となるアニオンに特別な制限はない。具体例としては、酢酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、リン酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウム、ジルコンフッ化水素酸等が挙げられ、これらの中から選ばれる1種以上を用いることができる。

20

【 0 0 2 1 】

ジルコニウム化合物（D）の配合量は、樹脂化合物（A）とカチオン性ウレタン樹脂（B）の固形分の合計量に対して2～20質量%、好ましくは5～15質量%とする。ジルコニウム化合物（D）の配合量が2%未満では耐食性、耐アルカリ性及び耐溶剤性がいずれも低下し、一方、20質量%を超えると表面処理剤の保管安定性が低下する。

【 0 0 2 2 】

表面処理剤（表面処理組成物）に含まれるリン酸又はノ及びリン酸塩（E）は、亜鉛系めっき鋼板表面で亜鉛系めっきと反応し、形成した皮膜が白錆発生を抑制する効果がある。リン酸・リン酸塩（E）としては、リン酸、ピロリン酸、トリメタリン酸、テトラメタリン酸、ヘキサメタリン酸、ポリリン酸、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸三アンモニウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸三ナトリウム等が挙げられ、これらの中から選ばれる1種以上を用いることができる。

30

【 0 0 2 3 】

リン酸又はノ及びリン酸塩（E）の配合量は、樹脂化合物（A）とカチオン性ウレタン樹脂（B）の固形分の合計量に対して5～30質量%、好ましくは10～25質量%とする。リン酸又はノ及びリン酸塩（E）の配合量が5質量%未満では耐食性が低下し、一方、30質量%を超えると皮膜が脆弱になって水に流失し易くなり、耐食性、耐アルカリ性及び耐溶剤性がいずれも低下する。

表面処理剤（表面処理組成物）に含まれる酸化合物（F）としては、フッ酸、硝酸、硫酸等の無機酸、酢酸、蔞酸、クエン酸、こはく酸、りんご酸等の有機酸、これらの無機酸、有機酸の塩等が挙げられ、これらの1種以上を用いることができる。

40

【 0 0 2 4 】

上記酸化合物（F）はエッチング性を有し、亜鉛系めっき鋼板表面で亜鉛系めっきとの反応性を促進する。これにより、形成する皮膜とめっきとの界面を強固にすることで密着性を高め、めっき表面を不活性化する効果がある。このためエッチング性（効果）の観点から、フッ酸、酢酸、硝酸、硫酸及びこれらの塩の中から選ばれる少なくとも1種を用いることが特に好ましい。また、これらの塩としては、アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

酸化合物（F）の配合量は、樹脂化合物（A）とカチオン性ウレタン樹脂（B）の固形分の合計量に対して0.1～5質量%、好ましくは0.5～3質量%とする。酸化合物（

50

F)の配合量が0.1質量%未満では耐食性、耐アルカリ性及び耐溶剤性がいずれも低下し、一方、5質量%を超えると皮膜が脆弱になって水に流失し易くなり、耐食性及び耐アルカリ性が低下する。

【0025】

以上のような成分(A)~(F)が添加された表面処理剤(表面処理組成物)により形成された皮膜は、酸化合物(F)によって活性化されためっき金属表面に、リン酸又はノ及びリン酸塩(E)が反応してめっき金属と強固な密着性を有する皮膜を形成するが、これに、(1)酸化合物(F)やリン酸又はノ及びリン酸塩(E)だけでは皮膜形成が不十分な部分をバナジウム化合物(C)やジルコニウム化合物(D)による難溶性皮膜が覆う、(2)特定の樹脂化合物(A)と第4アンモニウム塩基を有するカチオン性ウレタン樹脂(B)が造膜性及び疎水性の高い皮膜で腐食因子の進入を抑制する、という作用が複合化することによって極めて高い耐食性が得られる。

10

【0026】

表面処理剤(表面処理組成物)には、以上述べた成分以外に無機充填剤やワックスなどの潤滑剤等を添加することもできる。また、レベリング性を調整するために、界面活性剤や溶剤を含有させてもよい。

以上のような表面処理剤(表面処理組成物)を塗布・乾燥させることにより形成される表面処理皮膜の皮膜厚(乾燥膜厚)は0.01~3 μ m、好ましくは0.1~2 μ mとする。皮膜厚が0.01 μ m未満では耐食性、耐アルカリ性及び耐溶剤性がいずれも不十分であり、一方、3 μ mを超えると性能が飽和し、経済的な観点から好ましくない。

20

【0027】

以上述べた表面処理亜鉛系めっき鋼板に対して、その表面処理皮膜の上層に、さらに第2層皮膜として、耐指紋性や強加工性等を付与することが可能な有機樹脂皮膜を形成することができる。表面処理皮膜の上層に第2層皮膜として有機樹脂皮膜を形成する場合、加工性の観点から有機樹脂皮膜の皮膜厚を0.01 μ m以上5 μ m未満にするとともに、第1層皮膜である上記表面処理皮膜の皮膜厚を0.01 μ m以上3 μ m未満とし、且つ両皮膜の合計皮膜厚が5 μ mを超えないようにすることが好ましい。また、より好ましくは、表面処理皮膜の皮膜厚を0.01~2 μ m、有機樹脂皮膜の皮膜厚を0.01~3 μ mの皮膜厚とし、且つ両皮膜の合計皮膜厚が5 μ mを超えないようにする。

【0028】

30

上記有機樹脂皮膜の皮膜形成樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、ポリヒドロキシポリエーテル樹脂、アクリル系共重合樹脂、エチレン-アクリル酸共重合体樹脂、アルキッド樹脂、ポリブタジエン樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミン樹脂、ポリフェニレン樹脂の1種又は2種以上の樹脂の混合物若しくは付加重合体等などが挙げられる。また、有機樹脂皮膜には、有機樹脂以外に各種の防錆添加剤、潤滑剤、着色顔料などを添加することができる。

【0029】

次に、本発明の表面処理亜鉛系めっき鋼板の製造方法について説明する。

本発明の表面処理亜鉛系めっき鋼板は、上述した各成分を含有する表面処理剤(表面処理組成物)を、上述した皮膜厚となるように亜鉛系めっき鋼板表面に塗布し、加熱乾燥することにより製造される。なお、亜鉛系めっき鋼板の表面は、上記処理剤を塗布する前に必要に応じてアルカリ脱脂処理し、さらに密着性、耐食性を向上させるために表面調整処理等の前処理を施すことができる。

40

【0030】

表面処理剤をめっき鋼板表面に塗布する方法としては、所謂塗布法、浸漬法、スプレー法のいずれでもよい。塗布法としては、ロールコーター(3ロール方式、2ロール方式等)、スクイズコーター、ダイコーター等のいずれの手段を用いてもよい。また、スクイズコーター等による塗布処理、或いは浸漬処理、スプレー処理の後に、エアナイフ法やロール絞り法により塗布量の調整、外観の均一化、膜厚の均一化を行うことも可能である。

【0031】

50

塗布後の加熱乾燥を行うための手段としては、ドライヤー、熱風炉、高周波誘導加熱炉、赤外線炉等を用いることができる。加熱処理は、到達板温で40～250、好ましくは50～200、より好ましくは60～150の範囲で行うことが適当である。加熱温度が250を超えると皮膜が黄変して皮膜の色調が変化してしまうために意匠性の点から好ましくない。さらに、皮膜に欠陥が生じて耐食性が低下する場合がある。

【0032】

また、表面処理皮膜の上層に第2層皮膜として有機樹脂皮膜を形成する場合には、第2層皮膜用の処理組成物を上述した皮膜厚となるように上記表面処理皮膜面に塗布し、乾燥させる。処理組成物の塗布や加熱乾燥は、上述した表面処理の形成に用いた方法に準じて行えばよい。

【実施例】

【0033】

表1～表6に示す樹脂化合物(表1)、カチオン性有機樹脂(表2)、バナジウム化合物(表3)、ジルコニウム化合物(表4)、リン酸・リン酸塩(表5)、酸化合物(表6)を攪拌下で脱イオン水のなかに適宜添加していき、これら成分の固形分換算の合計量が15質量%になるようにして、表面処理皮膜形成用の表面処理剤を得た。

素材めっき鋼板としては、表7に示す亜鉛系めっき鋼板を用いた。このめっき鋼板表面を清浄にするために、アルカリ脱脂液を用いてスプレー圧力0.5kg/cm²の条件下で15秒間処理した後に、水道水で水洗し、冷風乾燥した。アルカリ脱脂液としては、「CL-N364S」(日本パーカラライジング(株)製)を水道水で2%濃度に調整したものを使用した。

【0034】

このように表面洗浄した亜鉛系めっき鋼板の表面に、上記表面処理剤を塗布し、所定の到達板温になるように加熱乾燥することで、本発明例及び比較例の表面処理亜鉛系めっき鋼板を得た。なお、表面処理剤は、脱イオン水で濃度を更に希釈し、或いはロールコーターでウェット量を変動させることで、所定の乾燥膜厚になるようにめっき鋼板面に塗布した。

得られた表面処理亜鉛系めっき鋼板について、皮膜外観、耐食性、耐アルカリ性及び耐溶剤性を評価する以下のような試験を行った。

【0035】

(1) 皮膜外観

皮膜外観の均一性を目視で評価した。評価基準は以下の通りである。

- : ムラが全く無い均一な外観
- - : 僅かにムラが生じているが、殆ど識別できない程度の外観
- : ムラが若干目立つ外観
- × : ムラが目立つ外観

【0036】

(2) 耐食性

(2-1) 塩水噴霧試験SST

塩水噴霧試験SST(JIS-Z-2371)を施し、240時間経過後の白錆面積率で評価した。評価基準は以下の通りである。

- : 白錆面積率5%未満
- - : 白錆面積率5%以上、10%未満
- : 白錆面積率10%以上、25%未満
- × : 白錆面積率25%以上

(2-2) 複合サイクル試験CCT

下記条件で複合サイクル試験CCTを施し、6サイクル後の白錆発生面積率で評価した。評価基準は、塩水噴霧試験と同様とした。

複合サイクル試験条件; [塩水噴霧→乾燥→湿潤]を1サイクルとした。各工程は下記条件で行った。

10

20

30

40

50

塩水噴霧：35 ± 1 ， 5 ± 0.5 % NaCl ， 2 時間

乾燥：60 ± 1 ， 20 - 30 % RH ， 4 時間

湿潤：50 ± 1 ， > 95 % RH ， 2 時間

【0037】

(3) 耐アルカリ性

「CL-N364S」(日本パーカライジング(株)製)を水道水で2%濃度に調整したアルカリ脱脂液を用いて、65 ，スプレー圧力0.5 kg/cm²の条件下で6分間処理した。引き続き水道水で水洗し、冷風乾燥した。その後、塩水噴霧試験SST(JIS-Z-2371)を施し、168時間経過後の白錆面積率で評価した。評価基準は以下の通りである。

- ：白錆面積率5%未満
- - ：白錆面積率5%以上、10%未満
：白錆面積率10%以上、25%未満
- × ：白錆面積率25%以上

【0038】

(4) 耐溶剤性

(4-1) 外観変化

有機溶剤を含浸させた「キムワイブワイパーS200」((株)クレシア製)を表面処理亜鉛系めっき鋼板表面に当て、1 kg程度の荷重で20往復させた。有機溶剤としては、エタノール、メチルエチルケトン(MEK)、ヘキサン、ベンゼンを使用した。その後、自然乾燥したときの皮膜外観を目視で判定した。評価基準は以下のとおりである。

- ：外観変化が全く無い均一な外観
- - ：僅かに外観変化が生じているが、変化が殆ど識別できない程度の外観
：外観変化が起き、不均一な外観
- × ：明らかな外観変化が起き、且つ部分的にめっき面 - 皮膜界面で剥離が生じている外観

【0039】

(4-2) 耐食性

上記(4-1)の有機溶剤を作用させた際の外観変化を評価した後、さらに、塩水噴霧試験(JIS-Z-2371)を施し、168時間経過後の白錆面積率で評価した。評価基準は以下の通りである。

- ：白錆面積率5%未満
- - ：白錆面積率5%以上、10%未満
：白錆面積率10%以上、25%未満
- × ：白錆面積率25%以上

【0040】

本発明例及び比較例の表面処理亜鉛系めっき鋼板の構成(表面処理剤組成、皮膜厚等)を表8～表10に、上記各試験の評価結果を表11～表13に示す。これによれば、本発明例であるNo. 1～3, 8～11, 14～17, 20～24, 27～29, 32～37, 39～44は、いずれも皮膜外観、耐食性、耐アルカリ性、耐溶剤性の全ての性能に優れていることが判る。これに対して、表面処理剤組成が本発明条件を満足しない比較例であるNo. 4～7, 12, 13, 18, 19, 25, 26, 30, 31は、耐食性、耐アルカリ性、耐溶剤性のうちの1つ以上が劣っている。また、皮膜厚が小さいNo. 38の比較例は耐アルカリ性、耐食性及び耐溶剤性がいずれも劣っている。また、カチオン性ウレタン樹脂(B)の代わりにカチオン性アクリル樹脂又はカチオン性エポキシ樹脂を用いたNo. 45, 46の比較例は耐食性、耐アルカリ性、耐溶剤性のいずれもが劣っている。

【0041】

10

20

30

40

【表 1】

表1

No.	Z 基 *1				Z基の置換数の 平均値	n
	Y ₁		Y ₂			
	R ₁	R ₂	R ₁	R ₂		
1	水素	水素	メチル	エチル	0.4	5
2	エチル	メチル	水素	プロピル	0.7	3
3	エチル	プロピル	水素	エチル	0.4	8

10

*1 Z基としては一般式(Ⅱ)で表される基を用いた。

【 0 0 4 2 】

【表 2】

表2

No.	樹 脂 種	製 品 名	本発明条件
1	カチオン性ウレタン樹脂	アデカボンタイターHUX-670(旭電化工業(株)製)	満足する
2	カチオン性ウレタン樹脂	スーパーフレックス600(第一工業製薬(株)製)	満足する
3	カチオン性アクリル樹脂	カネビノールKD21(日本エヌエスシー(株)製)	満足しない
4	カチオン性エポキシ樹脂	アデカレジエPEC-0436(旭電化工業(株)製)	満足しない

20

【 0 0 4 3 】

【表 3】

表3

No.	種 類
1	バナジウムアセチルアセトナート
2	メタバナジン酸ナトリウム
3	硫酸バナジウム
4	リン酸バナジウム

30

【 0 0 4 4 】

【表 4】

表4

No.	種 類
1	ジルコンフッ化水素酸
2	酢酸ジルコニウム
3	硝酸ジルコニウム
4	リン酸ジルコニウム

40

【 0 0 4 5 】

【表 5】

表5

No.	種 類
1	リン酸
2	リン酸三アンモニウム
3	ピロリン酸
4	ポリリン酸

10

【 0 0 4 6 】

【表 6】

表6

No.	種 類
1	フッ酸
2	酢酸
3	硝酸
4	硫酸

20

【 0 0 4 7 】

【表 7】

表7

No.	種 類	めっき付着量(g/m ²)
1	熔融亜鉛めっき鋼板	60
2	電気亜鉛めっき鋼板	20
3	5mass%Al-Zn熔融亜鉛めっき鋼板	90
4	6mass%Al-3mass%Mg含有熔融亜鉛めっき鋼板	120

30

【 0 0 4 8 】

【表 8】

表8

区分	No.	めっき 鋼板 *7	表面処理剤組成 *8												膜厚 (μ m)	焼付 温度 ($^{\circ}$ C)
			樹脂 化合物(A)		ウレタン 樹脂(B)等		バナジウム 化合物(C)		ジルコニウム 化合物(D)		リン酸・ リン酸塩(E)		酸化合物(F)			
			種類 *1	配合量	種類 *2	配合量	種類 *3	配合量	種類 *4	配合量	種類 *5	配合量	種類 *6	配合量		
発明例	1	1	40	1	60	1	7	1	7	1	20	1	2	1.0	100	
発明例	2	1	50	1	50	1	7	1	7	1	20	1	2	1.0	100	
発明例	3	1	70	2	30	1	7	1	7	1	20	1	2	1.0	100	
比較例	4	1	90	1	10	1	7	1	7	1	7	1	2	1.0	100	
比較例	5	1	30	1	70	1	7	1	7	1	7	1	2	1.0	100	
比較例	6	1	0	1	100	1	7	1	7	1	20	1	2	1.0	100	
比較例	7	1	100	—	0	1	7	1	7	1	20	1	2	1.0	100	
発明例	8	1	50	1	50	2	2	1	7	1	20	1	2	1.0	100	
発明例	9	1	50	1	50	3	7	1	7	1	20	1	2	1.0	100	
発明例	10	1	50	1	50	4	12	1	7	1	20	1	2	1.0	100	
発明例	11	1	50	1	50	1	20	1	7	1	20	1	2	1.0	100	
比較例	12	1	50	1	50	1	0.5	1	7	1	7	1	2	1.0	100	
比較例	13	1	50	1	50	—	0	1	7	1	20	1	2	1.0	100	
発明例	14	1	50	1	50	1	7	2	2	1	20	1	2	1.0	100	
発明例	15	1	50	1	50	1	7	3	7	1	20	1	2	1.0	100	
発明例	16	1	50	1	50	1	7	4	12	1	20	1	2	1.0	100	

【表 9】

表9

区分	No.	めっき 鋼板 *7	表面処理剤組成 *8												膜厚 (μm)	焼付 温度 (℃)
			樹脂 化合物(A)		ウレタン 樹脂(B)等		バナジウム 化合物(C)		ジルコニウム 化合物(D)		リン酸・ リン酸塩(E)		酸化化合物(F)			
			種類 *1	配合量	種類 *2	配合量	種類 *3	配合量	種類 *4	配合量	種類 *5	配合量	種類 *6	配合量		
発明例	17	1	1	50	1	50	1	7	1	20	1	20	1	2	1.0	100
比較例	18	1	1	50	1	50	1	7	1	0.5	1	7	1	2	1.0	100
比較例	19	1	2	50	1	50	1	7	-	0	1	20	1	2	1.0	100
発明例	20	1	1	50	1	50	1	7	1	7	2	5	1	2	1.0	100
発明例	21	1	1	50	1	50	1	7	1	7	3	10	1	2	1.0	100
発明例	22	1	1	50	1	50	1	7	1	7	4	20	1	2	1.0	100
発明例	23	1	1	50	1	50	1	7	1	7	1	20	1	2	1.0	100
発明例	24	1	1	50	1	50	1	7	1	7	1	30	1	2	1.0	100
比較例	25	1	1	50	1	50	1	7	1	7	1	40	1	2	1.0	100
比較例	26	1	2	50	1	50	1	7	1	7	-	0	1	2	1.0	100
発明例	27	1	1	50	1	50	1	7	1	7	1	20	2	0.1	1.0	100
発明例	28	1	1	50	1	50	1	7	1	7	1	20	3	1	1.0	100
発明例	29	1	1	50	1	50	1	7	1	7	1	20	4	5	1.0	100
比較例	30	1	1	50	1	50	1	7	1	7	1	20	1	0.02	1.0	100
比較例	31	1	1	50	1	50	1	7	1	7	1	20	-	0	1.0	100

【表 10】

表10

区分	No.	めっき 鋼板 *7	表面処理剤組成 *8												膜厚 (μm)	焼付 温度 (℃)
			樹脂 化合物(A)		ウレタン 樹脂(B)等		バナジウム 化合物(C)		ジルコニウム 化合物(D)		リン酸・ リン酸塩(E)		酸化合物(F)			
			種類 *1	配合量	種類 *2	配合量	種類 *3	配合量	種類 *4	配合量	種類 *5	配合量	種類 *6	配合量		
発明例	32	2	1	50	1	50	1	7	1	7	1	20	1	2	1.0	100
発明例	33	3	1	50	1	50	1	7	1	7	1	20	1	2	1.0	100
発明例	34	4	1	50	1	50	1	7	1	7	1	20	1	2	1.0	100
発明例	35	1	1	50	1	50	1	7	1	7	1	20	1	2	0.01	100
発明例	36	1	1	50	1	50	1	7	1	7	1	20	1	2	0.1	100
発明例	37	1	1	50	1	50	1	7	1	7	1	20	1	2	2.0	100
比較例	38	1	1	50	1	50	1	7	1	7	1	20	1	2	0.005	100
発明例	39	1	1	50	1	50	1	7	1	7	1	20	1	2	1.0	25
発明例	40	1	1	50	1	50	1	7	1	7	1	20	1	2	1.0	40
発明例	41	1	1	50	1	50	1	7	1	7	1	20	1	2	1.0	80
発明例	42	1	1	50	1	50	1	7	1	7	1	20	1	2	1.0	180
発明例	43	1	1	50	1	50	1	7	1	7	1	20	1	2	1.0	250
発明例	44	1	1	50	1	50	1	7	1	7	1	20	1	2	1.0	300
比較例	45	1	1	50	3	50	1	7	1	7	1	20	1	2	1.0	100
比較例	46	1	1	50	4	50	1	7	1	7	1	20	1	2	1.0	100

なお、表 8 ～表 10 において、* 1 ～ * 8 は以下の内容を示している。

* 1 表 1 に示す樹脂化合物 No .

* 2 表 2 に示すカチオン性有機樹脂 No .

* 3 表 3 に示すバナジウム化合物 No .

* 4 表 4 に示すジルコニウム化合物 No .

* 5 表 5 に示すリン酸・リン酸塩 No .

* 6 表 6 に示す酸化合物 No .

* 7 表 7 に示すめっき鋼板 No .

* 8 配合量は質量部（但し、「樹脂化合物（A）」及び「ウレタン樹脂（B）等」については固形分の質量部）

【 0 0 5 2 】

【表 1 1】

表 11

区分	No.	皮膜 外観	耐食性		耐アルカリ性	耐溶剤性								
			SST	CCT		外観			耐食性					
						イタノール	MEK	ヘキサン	ベンゼン	イタノール	MEK	ヘキサン	ベンゼン	
発明例	1	○	○	○ー	○	○	○	○	○	○ー	○	○	○	○
発明例	2	○	◎	○	◎	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
発明例	3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例	4	○	○ー	△	×	○	○	○	○	○ー	○ー	○ー	○ー	○ー
比較例	5	○	△	×	△	×	△	○	○	△	△	△	△	△
比較例	6	○	×	×	×	×	×	○	○	×	×	×	×	×
比較例	7	○	×	×	×	○	○	○ー	△	×	×	×	×	×
発明例	8	○	○	○ー	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
発明例	9	○	◎	◎	◎	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
発明例	10	○	◎	◎	◎	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
発明例	11	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例	12	○	○ー	×	○ー	○	○	○	○	○ー	○ー	○ー	○ー	○ー
比較例	13	○	△	×	×	○	○	○	○	△	△	△	△	△
発明例	14	○	○	○	○ー	○	○	○	○	○	○	○	○	○
発明例	15	○	◎	◎	◎	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
発明例	16	○	◎	◎	◎	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎

【表 1 2】

表12

区分	No.	皮膜 外観	耐食性		耐アルカリ性	耐溶剤性							
			SST	CCT		外観			耐食性				
						エタノール	MEK	ヘキサン	ベンゼン	エタノール	MEK	ヘキサン	ベンゼン
発明例	17	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例	18	○	○	△	△	△	△	○	○	△	△	○	○
比較例	19	△	△	×	×	△	△	○	○	×	×	×	×
発明例	20	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
発明例	21	○	◎	◎	◎	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎
発明例	22	○	◎	◎	◎	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎
発明例	23	○	◎	◎	◎	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎
発明例	24	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例	25	○	△	△	△	○	○	○	○	△	△	△	△
比較例	26	△	×	×	×	△	△	△	△	×	×	×	×
発明例	27	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
発明例	28	○	◎	◎	◎	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎
発明例	29	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例	30	○	△	△	△	△	△	○	○	×	△	△	△
比較例	31	△	×	×	×	△	△	○	○	×	×	×	×

【表 1 3】

表13

区分	No.	皮膜 外観	耐食性		耐アルカリ性	耐溶剤性							
			耐食性			外観				耐食性			
			SST	CCT		イタノール	MEK	ハキシサン	ベンゼン	イタノール	MEK	ハキシサン	ベンゼン
発明例	32	○	◎	○	◎	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
発明例	33	○	◎	◎	◎	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
発明例	34	○	◎	◎	◎	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
発明例	35	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
発明例	36	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	◎	◎
発明例	37	○	◎	○	◎	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
比較例	38	○	○	△	△	○	○	○	△	△	△	△	△
発明例	39	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
発明例	40	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
発明例	41	○	◎	○	◎	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
発明例	42	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
発明例	43	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
発明例	44	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例	45	○	△	×	×	×	△	△	△	×	×	△	△
比較例	46	○	△	△	△	○	△	○	△	△	△	△	×

10

20

30

40

フロントページの続き

審査官 祢屋 健太郎

(56)参考文献 特開2001-181860(JP,A)
特開2003-013252(JP,A)
特開平05-043777(JP,A)
特開昭63-189445(JP,A)
特開2003-105562(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23C 22/00 - 22/86
B32B 15/08
B32B 15/095
C23C 22/36