

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3903900号

(P3903900)

(45) 発行日 平成19年4月11日(2007.4.11)

(24) 登録日 平成19年1月19日(2007.1.19)

(51) Int. Cl.	F I
C 2 3 C 28/00 (2006.01)	C 2 3 C 28/00 C
B 3 2 B 15/08 (2006.01)	B 3 2 B 15/08 G
C 2 3 C 22/83 (2006.01)	C 2 3 C 22/83

請求項の数 6 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2002-306343 (P2002-306343)	(73) 特許権者	000001258
(22) 出願日	平成14年10月21日(2002.10.21)		J F E スチール株式会社
(65) 公開番号	特開2004-143475 (P2004-143475A)		東京都千代田区内幸町二丁目2番3号
(43) 公開日	平成16年5月20日(2004.5.20)	(74) 代理人	100083253
審査請求日	平成17年9月9日(2005.9.9)		弁理士 苫米地 正敏
		(72) 発明者	山地 隆文
			東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
			本鋼管株式会社内
		(72) 発明者	三好 達也
			東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
			本鋼管株式会社内
		(72) 発明者	稲垣 淳一
			東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
			本鋼管株式会社内

最終頁に続く

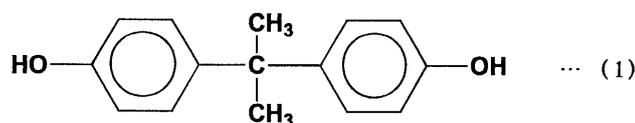
(54) 【発明の名称】 耐食性、塗料密着性及び加工性に優れた非クロム系リン酸亜鉛処理鋼板

(57) 【特許請求の範囲】

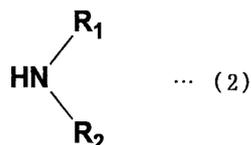
【請求項1】

亜鉛含有めっき鋼板の表面に、付着量($Zn_3(PO_4)_2$ 換算量)が $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ のリン酸亜鉛処理皮膜を有し、その上層に、銅化合物(A)と、チタン化合物及びジルコニウム化合物の中から選ばれる少なくとも1種の金属化合物(B)と、下記(1)式の化学構造を有するビスフェノールAと下記(2)式の化学構造を有するアミン類とホルムアルデヒドとの重縮合樹脂化合物であって、数平均分子量が $400 \sim 10000$ 、1ベンゼン環当たりのアミノ基の置換数の平均値が $0.2 \sim 1.0$ である重縮合樹脂化合物(C)と、水とを含む液状組成物を塗布し、乾燥させて得られたシーリング処理皮膜を有することを特徴とする、耐食性、塗料密着性及び加工性に優れた非クロム系リン酸亜鉛処理鋼板。

【化1】



【化 2】



但し、式中、R 1、及び R 2 は、それぞれ互いに独立に水素原子、炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 1 0 のヒドロキシルアルキル基を表す。

【請求項 2】

液状組成物に含まれる重縮合樹脂化合物 (C) の固形分の含有量が、銅化合物 (A) と金属化合物 (B) の合計含有量の 1 0 ~ 3 0 0 mass% であることを特徴とする、請求項 1 に記載の耐食性、塗料密着性及び加工性に優れた非クロム系リン酸亜鉛処理鋼板。 10

【請求項 3】

液状組成物に含まれる銅化合物 (A) が 2 価の銅化合物であり、且つその陰イオン成分が硝酸、硫酸、炭酸、ピロリン酸の中から選ばれる少なくとも 1 種の無機酸であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の耐食性、塗料密着性及び加工性に優れた非クロム系リン酸亜鉛処理鋼板。

【請求項 4】

液状組成物に含まれる銅化合物 (A) の銅イオンの含有量が、金属化合物 (B) の含有量の 1 0 ~ 2 0 0 mass% であることを特徴とする、請求項 1、2 又は 3 に記載の耐食性、塗料密着性及び加工性に優れた非クロム系リン酸亜鉛処理鋼板。 20

【請求項 5】

液状組成物に含まれる金属化合物 (B) がジルコニウム化合物であることを特徴とする、請求項 1、2、3 又は 4 に記載の耐食性、塗料密着性及び加工性に優れた非クロム系リン酸亜鉛処理鋼板。

【請求項 6】

シーリング処理皮膜中のチタン又は / 及びジルコニウムの合計付着量が 1 ~ 1 0 0 m g / m² であることを特徴とする、請求項 1、2、3、4 又は 5 に記載の耐食性、塗料密着性及び加工性に優れた非クロム系リン酸亜鉛処理鋼板。

【発明の詳細な説明】 30

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、家電製品、配電盤、電話交換機パネル、自動車部品、建材などの素材として好適な非クロム系リン酸亜鉛処理鋼板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

リン酸亜鉛処理鋼板は、一時防錆性を確保する目的と塗装下地として使用された場合においても十分な耐食性を確保する目的から、リン酸亜鉛処理した後にクロメートシーリングすることが一般的であるが、このクロメートシーリング処理は環境規制物質である 6 価クロムを用いることから、6 価クロムを用いない非クロム系シーリング処理技術の開発が望まれている。 40

【0003】

リン酸亜鉛処理した後にクロムフリーの処理を施した表面処理鋼板としては、亜鉛系めっき鋼板表面にリン酸亜鉛処理皮膜を有し、その上層に有機樹脂とチオカルボニル基含有化合物又はバナジン酸化合物を含む皮膜を有する非クロム系処理亜鉛系めっき鋼板 (特許文献 1)、亜鉛系めっき鋼板などの表面に、Ni を 1 ~ 2 0 m g / m² 析出させ、その上に付着量が 0 . 2 ~ 3 g / m² のリン酸亜鉛処理皮膜を形成し、さらにその上に非クロム系防錆顔料を 1 0 ~ 6 0 mass% 含む下塗り塗膜、上塗り塗膜を順次形成した非クロム系塗装金属板 (特許文献 2) などが知られている。

【0004】 50

【特許文献 1】

特開 2000 - 248367 号公報

【特許文献 2】

特開 2001 - 081578 号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、これら従来の表面処理鋼板は、耐食性が不十分であったり、製造コストが高いなどの難点がある。

したがって本発明の目的は、シーリング処理皮膜中に 6 価クロムを含むことなく、従来のクロメートシーリング処理材に匹敵する優れた耐食性や塗料密着性を有するとともに、優れた加工性を有し、しかも安価に製造することができる非クロム系リン酸亜鉛処理鋼板を提供することにある。

10

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、クロメートシーリング処理材が施されたリン酸亜鉛処理鋼板と同等の性能を、クロムを全く含有しない液状組成物によるシーリング処理により達成するために、液状組成物の組成について鋭意検討を行った。その結果、銅化合物と特定の金属化合物を含む水系の液状組成物でシーリング処理を行うことにより、上記性能に加えてクロメートシーリング処理材に匹敵する優れた性能（耐食性及び塗料密着性）が得られること、また、この液状組成物にさらに特定の樹脂化合物を添加することにより、上記性能に加えて優れた加工性が得られることを見出した。

20

【0007】

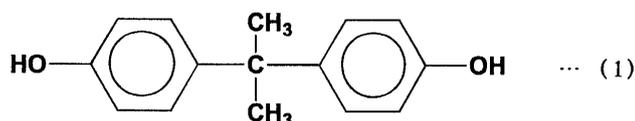
本発明は、このような知見に基づきなされたもので、その特徴は以下のとおりである。

【0008】

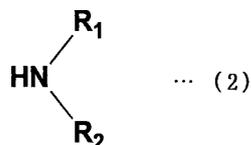
[1] 亜鉛含有めっき鋼板の表面に、付着量 ($Zn_3(PO_4)_2$ 換算量) が $0.1 \sim 5 g/m^2$ のリン酸亜鉛処理皮膜を有し、その上層に、銅化合物 (A) と、チタン化合物及びジルコニウム化合物の中から選ばれる少なくとも 1 種の金属化合物 (B) と、下記 (1) 式の化学構造を有するビスフェノール A と下記 (2) 式の化学構造を有するアミン類とホルムアルデヒドとの重縮合樹脂化合物であって、数平均分子量が $400 \sim 10000$ 、1 ベンゼン環当たりのアミノ基の置換数の平均値が $0.2 \sim 1.0$ である重縮合樹脂化合物 (C) と、水とを含む液状組成物を塗布し、乾燥させて得られたシーリング処理皮膜を有することを特徴とする、耐食性、塗料密着性及び加工性に優れた非クロム系リン酸亜鉛処理鋼板。

30

【化 3】



【化 4】



40

但し、式中、R1、及び R2 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す。

【0009】

[2] 上記 [1] の非クロム系リン酸亜鉛処理鋼板において、液状組成物に含まれる重縮合樹脂化合物 (C) の固形分の含有量が、銅化合物 (A) と金属化合物 (B) の合計含有

50

量の10～300 mass%であることを特徴とする、耐食性、塗料密着性及び加工性に優れた非クロム系リン酸亜鉛処理鋼板。

[3] 上記[1]又は[2]の非クロム系リン酸亜鉛処理鋼板において、液状組成物に含まれる銅化合物(A)が2価の銅化合物であり、且つその陰イオン成分が硝酸、硫酸、炭酸、ピロリン酸の中から選ばれる少なくとも1種の無機酸であることを特徴とする、耐食性、塗料密着性及び加工性に優れた非クロム系リン酸亜鉛処理鋼板。

[4] 上記[1]～[3]のいずれかの非クロム系リン酸亜鉛処理鋼板において、液状組成物に含まれる銅化合物(A)の銅イオンの含有量が、金属化合物(B)の含有量の10～200 mass%であることを特徴とする、耐食性、塗料密着性及び加工性に優れた非クロム系リン酸亜鉛処理鋼板。

10

【0010】

[5] 上記[1]～[4]のいずれかの非クロム系リン酸亜鉛処理鋼板において、液状組成物に含まれる金属化合物(B)がジルコニウム化合物であることを特徴とする、耐食性、塗料密着性及び加工性に優れた非クロム系リン酸亜鉛処理鋼板。

[6] 上記[1]～[5]のいずれかの非クロム系リン酸亜鉛処理鋼板において、シーリング処理皮膜中のチタン又はノ及びジルコニウムの合計付着量が1～100 mg/m²であることを特徴とする、耐食性、塗料密着性及び加工性に優れた非クロム系リン酸亜鉛処理鋼板。

【0011】

【発明の実施の形態】

20

本発明のリン酸亜鉛処理鋼板は、亜鉛含有めっき鋼板を素材鋼板とし、そのめっき皮膜表面に、下層側からリン酸亜鉛処理皮膜と特定の組成物によるシーリング処理皮膜を順次形成したものである。

本発明のリン酸亜鉛処理鋼板の下地鋼板となる亜鉛含有めっき鋼板に特別な制限はなく、純亜鉛めっき鋼板、亜鉛合金めっき鋼板のいずれでもよい。例えば、亜鉛めっき鋼板、Zn-Niめっき鋼板、Zn-Feめっき鋼板、(電気めっき、合金化溶解亜鉛めっき)、Zn-Crめっき鋼板、Zn-Mnめっき鋼板、Zn-Coめっき鋼板、Zn-Co-Cr合金めっき鋼板、Zn-Cr-Niめっき鋼板、Zn-Cr-Feめっき鋼板、Zn-A1めっき鋼板(例えば、Zn-5%A1合金めっき鋼板、Zn-55%A1合金めっき鋼板)、さらにはこれらのめっきに金属酸化物、ポリマーなどを分散した亜鉛系複合めっき鋼板(例えば、Zn-SiO₂分散めっき鋼板)などを用いることができる。また、上記のようなめっきのうち、同種または異種のを2層以上めっきした複層めっき鋼板を用いることもできる。また、めっき鋼板としては鋼板面に予めNiなどの薄目付けのめっきを施し、その上に上記のような各種めっきを施したものであってもよい。めっき方法についても、電解法、溶融法、気相法のうち、実施可能ないずれの方法も採用することができる。さらに、めっきの黒変を防止する目的で、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又は酸性水溶液により表面調整処理を施し、それらの元素を析出させるようにしてもよい。また、めっき付着量についても特に制限はない。

30

【0012】

40

リン酸亜鉛処理皮膜の付着量(Zn₃(PO₄)₂換算量)は0.1～5 g/m²とする。この付着量が0.1 g/m²未満では、リン酸亜鉛処理皮膜が本来有する防錆性、塗装密着性が発現しない。一方、付着量が5 g/m²を超えると、リン酸亜鉛処理皮膜がめっき表面を完全に覆いつくしてしまうため、この皮膜が加工時に割れて加工後の性能が低下するので好ましくない。また、上記の観点から、リン酸亜鉛処理皮膜のより好ましい付着量は0.5～2 g/m²である。

リン酸亜鉛処理皮膜を形成するための処理方法などに特別な制限はなく、通常の結晶性リン酸亜鉛皮膜を形成するための公知の処理方法でよい。

【0013】

リン酸亜鉛処理皮膜の上層に形成するシーリング処理皮膜は6価クロムを含まない皮膜で

50

あり、この皮膜は6価クロムを含まない特定の水系液状組成物を塗布し、乾燥することにより形成する。通常、液状組成物を塗布した後は水洗することなく乾燥を行うが、水洗した後に乾燥を行ってもよい。

リン酸亜鉛処理皮膜上にシーリング処理皮膜を形成するための液状組成物は、銅化合物(A)と、チタン化合物及びジルコニウム化合物の中から選ばれる少なくとも1種の金属化合物(B)と、水とを含む組成物であり、水に上記各化合物(A)、(B)などを添加することにより調製できる。

【0014】

上記銅化合物(A)の種類に特別な制限はないが、例えば、硫酸銅、硝酸銅、炭酸銅などの酸素酸塩やピロリン酸銅などの有機酸塩などが挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。また、これらの中でも乾燥時に対イオンが残存する銅化合物は、その対イオン自体が塗装密着性に悪影響を及ぼすことがあるためあまり好ましくなく、したがって、この観点からは硝酸銅、炭酸銅などのような対イオンが昇華する銅化合物を用いることが好ましい。本発明において、銅化合物(A)を含む組成物で皮膜を形成することにより優れた耐食性や塗料密着性が得られるのは、銅化合物が有していると推定される有機高分子のドナー原子を含む官能基に配位してキレート形成する作用などによるものであると考えられる。

10

【0015】

上記金属化合物(B)のうち、チタン化合物としては、例えば、硫酸チタン、酸化チタン、シュウ酸カリウムチタン、フッ化カリウムチタン、フッ化チタン水素酸、四塩化チタンなどの無機塩や有機チタネートなどが挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。また、ジルコニウム化合物としては、例えば、酸化ジルコニウム、硝酸酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、珪酸ジルコニウム、硝酸酸化ジルコニウム、フッ化カリウムジルコニウム、フッ化ジルコニウム水素酸、炭酸ジルコニウムアンモニウムや有機ジルコネートなどが挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。また、酸化チタンや酸化ジルコニウムなどは、高分子化したコロイド状のものであってもよい。

20

【0016】

本発明において、銅化合物(A)とともに上記特定の金属化合物(B)を含む組成物で皮膜を形成することにより優れた耐食性や塗膜密着性が得られるのは、特定の金属化合物(B)が亜鉛含有めっき上で強固に成膜することにより耐食性が高められるとともに、この特定の金属化合物(B)に銅化合物(A)をめっき表面に固定化させる働きがあることによるものと考えられる。

30

また、金属化合物(B)としては、成膜性の観点からジルコニウム化合物が特に好ましい。

【0017】

液状組成物に含まれる銅化合物(A)の銅イオンの含有量は、金属化合物(B)の含有量の10~200mass%とすることが好ましい。銅化合物(A)の銅イオンの含有量が金属化合物(B)の含有量の10mass%未満では、銅と塗膜との相互作用が十分に得られなくなり、一方、200mass%を超えると、下地表面を銅が被覆する割合が増加して自然電位の低い下地表面の面積が減少することになるため、アノード電流が下地金属に集中して局部電池形成による腐食が進行しやすくなる。金属化合物(B)の含有量に対する銅化合物(A)の銅イオンのより好ましい含有量は10~100mass%である。

40

【0018】

シーリング処理皮膜中でのジルコニウム又は/及びチタンの合計付着量は1~100mg/m²とすることが好ましい。皮膜中でのジルコニウム又は/及びチタンの合計付着量が1mg/m²未満では、下地表面をそれらの金属が被覆する割合が少ないため、十分に優れた耐食性が得られなくなる。一方、合計付着量が100mg/m²を超えると固く脆い皮膜が形成され、加工性が低下するので好ましくない。ジルコニウム又は/及びチタンのより好ましい付着量は1~50mg/m²である。

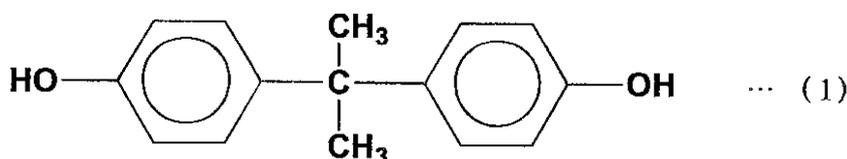
50

【0019】

本発明では、上記液状組成物中に、さらに下記の重縮合樹脂化合物(C)を配合することにより、特に優れた加工性が得られる。

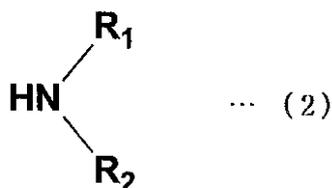
この重縮合樹脂化合物(C)は、下記(1)式の化学構造を有するビスフェノールAと、下記(2)式の化学構造を有するアミン類と、ホルムアルデヒドとの重縮合樹脂化合物であり、数平均分子量が400~10000、1ベンゼン環当たりのアミノ基の置換数の平均値が0.2~1.0である重縮合樹脂化合物である。

【化5】



10

【化6】



20

但し、式中、R1、及びR2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す。

【0020】

本発明において、このような特定の重縮合樹脂化合物(C)を含む組成物で皮膜を形成することにより優れた加工性が得られるのは、鋼板が加工された際に重縮合樹脂化合物(C)が伸びや歪みに追従して伸縮するためであると考えられる。

30

ここで、重縮合樹脂化合物(C)の1ベンゼン環当たりのアミノ基の置換数の平均値が0.2未満であると、得られる重合体の基体表面への密着性が不十分となるため、十分な塗料密着性が得られない。また、その平均値が1.0を超えると、得られる重合体の親水性が大きくなり、耐食性が不十分となる。

上記(2)式中のR1、R2は、それぞれ互いに独立に水素原子、炭素数が1~10のアルキル基又は炭素数が1~10のヒドロキシアルキル基を表すが、これらの炭素数が11以上になると液状組成物の成膜性が低下するため、耐食性、塗料密着性、加工性などが不十分になる。

40

【0021】

液状組成物中での重縮合樹脂化合物(C)の固形分の含有量は、銅化合物(A)と金属化合物(B)の合計含有量の10~300mass%とすることが好ましい。重縮合樹脂化合物(C)の固形分の含有量が、銅化合物(A)と金属化合物(B)の合計含有量の10mass%未満では、リン酸亜鉛処理鋼板が深絞りしごき加工などのような高加工を受けた場合、皮膜が高加工に対して十分に追従できず、塗料密着性の向上効果が十分でなくなるので好ましくない。一方、重縮合樹脂化合物(C)の固形分の含有量が、銅化合物(A)と金属化合物(B)の合計含有量の300mass%を超えると、塗料密着性に効果がある銅化合物(A)が重縮合樹脂化合物(C)に封印されてしまい、上塗り樹脂に対するキレート効果が発現しなくなるため塗料密着性が低下し、また、同じく金属化合物(B)も封印される

50

ことになるため耐食性も低下する。銅化合物(A)と金属化合物(B)の合計含有量に対する重縮合樹脂化合物(C)の固形分のより好ましい含有量は10～100mass%である。

【0022】

液状組成物には、以上述べた成分以外に各種添加剤を添加することができ、例えば、濡れ性向上剤として、エタノール、2-プロパノール、セロソルブなどの水溶性溶剤や市販の界面活性剤を添加してもよいし、また、液状組成物のpHを調整する目的でアンモニアや硝酸、フッ酸などの無機酸を添加してもよい。

液状組成物を塗布する方法としては、ロールコータ-法、スプレー法、浸漬法などの任意の方法を使用することができる。

液状組成物を塗布した後の乾燥温度は50～200とすることが好ましい。乾燥温度が50未満では皮膜の乾燥が不十分であるため水分が残留し、塗料密着性が不十分となる。一方、200を超えるとシーリング処理皮膜にクラックが生じるため塗料密着性が劣り、且つ製造上のコスト面で不利となる。このような観点から、より好ましい乾燥温度は60～120である。

【0023】

【実施例】

[実施例1]

試験材を以下の条件で作製した。

(1)供試材(素材めっき鋼板)

以下に示す市販の亜鉛系めっき鋼板を使用した。なお、各供試材のサイズは200mm×300mmとした。

・電気亜鉛めっき鋼板(EG)

板厚0.8mm,めっき目付量=20/20(g/m²)

・熔融亜鉛めっき鋼板(GI)

板厚0.8mm,めっき目付量=60/60(g/m²)

【0024】

(2)リン酸亜鉛処理

上記供試材を表面調整剤で表面調整した後、リン酸亜鉛処理を行った。上記表面調整では、通常使用されるチタンコロイド系表面調整剤「プレパレンZ」(商品名、日本パーカラ

(3)シーリング処理

上記リン酸亜鉛処理を施した供試材に表1に示す液状組成物をロールコーターで塗布し、水洗することなく乾燥させ、シーリング処理皮膜を形成させた。

【0025】

このようにして得られた試験材について、以下に示す試験方法で耐食性、塗料密着性及び擦り傷部耐食性を評価した。

(a)耐食性

試験材から70mm×150mmのサンプルを切り出し、裏面及び端面部をテープシールした後、JIS-Z-2371による塩水噴霧試験を72時間行い、白錆発生状況を観察し、下記基準により評価した。

○：白錆の発生なし

△：白錆発生面積が全面積の5%未満

□：白錆発生面積が全面積の5%以上、20%未満

×：白錆発生面積が全面積の20%以上

【0026】

(b)塗料密着性

試験材にメラミンアルキッド系塗料（商品名「グリミン」、新東塗料社製）を乾燥膜厚が25 μmになるように塗布し、120 で30分間焼き付けた後、80 の温水中に2時間浸漬し、その後、4時間放置した。この試験片の塗膜面に1mm間隔の碁盤目を100個刻み、この部分に粘着テープを貼着した後剥離させ、剥離しなかった碁盤目の塗膜の個数に基づき、下記基準で評価した。

：塗膜の剥離なし（塗膜残個数100%）

：塗膜残存個数90%以上

：塗膜残存個数50%以上、90%未満

×：塗膜残存個数50%未満

【0027】

10

(c)擦り傷部耐食性

試験材にメラミンアルキッド系塗料（商品名「グリミン」、新東塗料社製）を乾燥膜厚が25 μmになるように塗布し、120 で30分間焼き付けた後、塗膜面に対角線状にカッターナイフでカットを入れ、JIS-Z-2371による塩水噴霧試験を120時間行った。この試験片のカット部に粘着テープを貼着した後剥離させ、カット部からの片側最大剥離幅を測定した。評価基準は以下の通りである。

：剥離幅2mm未満

：剥離幅2mm以上、4mm未満

：剥離幅4mm以上、8mm未満

×：剥離幅8mm以上

【0028】

20

表2に各試験材の皮膜構成とシーリング処理条件を、表3に上記試験結果を示す。これによれば、参考例1～8は平面部耐食性、擦り傷部耐食性及び塗料密着性が何れも良好であり、比較例4のクロメートシーリング処理材とほぼ同等の性能が得られている。これに対し、比較例1～3では、平面部耐食性、擦り傷部耐食性及び塗料密着性のすべてを満足するものは得られていない。

【0029】

【表1】

表 1

No.	銅化合物(A)	金属化合物(B)	(B)に対する(A)中の銅イオンの割合
1	炭酸銅	チタンフッ化アンモニウム	120mass%
2	炭酸銅	ジルコニウムフッ化アンモニウム	40mass%
3	硝酸銅	フッ化ジルコニウム水素酸	70mass%
4	硝酸銅	炭酸ジルコニウムアンモニウム	40mass%
5	硫酸銅	フッ化ジルコニウムアンモニウム	20mass%
6	炭酸銅	—	—
7	—	ジルコニウムフッ化アンモニウム	—

【 0 0 3 0 】

【 表 2 】

表 2

No.	めっき鋼板	リン酸亜鉛付着量 (g/m ²)	シーリング処理条件		シーリング処理皮膜中のジル コニウム又はチタンの付着量 (mg/m ²)
			液状組成物 *1	乾燥温度 (°C)	
参考例 1	GI	1.0	1	60	10
参考例 2	GI	0.4	2	100	20
参考例 3	GI	1.0	3	80	40
参考例 4	GI	1.0	4	100	20
参考例 5	GI	0.5	5	100	5
参考例 6	EG	1.5	1	100	10
参考例 7	EG	0.4	4	60	20
参考例 8	GI	1.2	5	80	5
比較例 1	GI	1.0	—	—	—
比較例 2	GI	1.0	6	80	—
比較例 3	EG	1.5	7	80	10
比較例 4	GI	0.5	クロメートシーリング *2		—

*1 表 1 の液状組成物の No.

*2 「パーレン 6 2」(日本パーカーライジング社製, 商品名)による処理, C r 付着量: 4 mg/m²

【 0 0 3 1 】

【 表 3 】

表 3

No.	めっき鋼板	耐食性	塗料密着性	擦り傷部耐食性
参考例 1	GI	○	◎	◎
参考例 2	GI	○	◎	◎
参考例 3	GI	○	◎	◎
参考例 4	GI	◎	◎	◎
参考例 5	GI	◎	◎	◎
参考例 6	EG	○	◎	◎
参考例 7	EG	◎	◎	◎
参考例 8	GI	◎	◎	◎
比較例 1	GI	×	○	△
比較例 2	GI	×	○	△
比較例 3	EG	△	△	○
比較例 4	GI	◎	◎	◎

【 0 0 3 2 】

[実施例 2]

10

20

30

40

50

使用した供試材、表面調整及びリン酸亜鉛処理条件は実施例1と同様とした。液状組成物に配合する表4に記載の重縮合性樹脂化合物を、下記の製造法によって合成した。

・重縮合性樹脂化合物C-1

攪拌装置、還流冷却機及び温度計を取り付けた1000mlの三口セパラブルフラスコにビスフェノールAを1モル(228g)、触媒としてp-トルエンスルホン酸0.3gを仕込み、内部温度を100℃まで上げ、37%ホルムアルデヒド水溶液0.85モル(69g)を1時間かけて添加し、100℃で2時間還流反応を行った。一旦、反応容器を水冷放置し、上層に分離する水層の濁りがなくなつてから、デカンテーションして水層を除去し、さらに170~175℃になるまで加熱攪拌して、未反応分、水分を除去した(Step1)。

10

次いで、100℃以下まで温度を下げ、ブチルセロソルブ234gを添加して重縮合物を完全に溶解させた後、純水234gを加え系内の温度が50℃まで下がったところで、N-メチルアミノエタノール1モル(75g)を添加し、これに37%ホルムアルデヒド水溶液1モル(81.1g)を50℃で約1時間かけて滴下した。さらに80℃まで温度を上げ約3時間攪拌しながら反応を続け(Step2)、重縮合性樹脂化合物C-1を得た。

【0033】

・重縮合性樹脂化合物C-2

上記Step1で用いるホルムアルデヒドが0.7モル(56.8g)、上記Step2で用いるホルムアルデヒドが1.4モル(113.5g)、用いるアミン化合物がN-メチルアミノプロパノール1.4モル(124.6g)であること以外は、上記C-1の製造法と同様の条件で重縮合性樹脂化合物C-2を製造した。

20

・重縮合性樹脂化合物C-3

上記Step1で用いるホルムアルデヒドが1モル(81.1g)、同じくStep1での還流反応時間が4時間、上記Step2で用いるアミン化合物がジエタノールアミンであること以外は、上記C-1の製造法と同様の条件で重縮合性樹脂化合物C-3を製造した。

【0034】

以上のようにして得られた重縮合性樹脂化合物を用いて表5に示す液状組成物を調整した。

リン酸亜鉛処理を施した供試材に、表5に記載の液状組成物をロールコーターで塗布し、水洗することなく乾燥させ、シーリング処理皮膜を形成させた。

30

このようにして得られた試験材について、実施例1と同様の試験方法で耐食性、塗料密着性及び擦り傷部耐食性を評価するとともに、下記の試験方法で加工性を評価した。

【0035】

(d)加工性

試験材にメラミンアルキッド系塗料(商品名「グリミン」、新東塗料社製)を乾燥膜厚が25μmになるように塗布し、120℃で30分間焼き付けた後、塗膜面に1mm間隔の碁盤目を100個刻んだ。この試験片に対してエリクセン試験機を用いて5mm張り出し加工を施した後、前記碁盤目を刻んだ部分に粘着テープを貼着した後剥離させ、剥離しなかった碁盤目の塗膜の個数に基づき、下記基準で評価した。

○：塗膜の剥離なし(塗膜残個数100%)

40

○：塗膜残存個数90%以上

○：塗膜残存個数50%以上、90%未満

×：塗膜残存個数50%未満

【0036】

表6に各試験材の皮膜構成とシーリング処理条件を、表7に上記試験結果を示す。これによれば発明例1~8は平面部耐食性、擦り傷部耐食性、塗料密着性及び加工性が何れも良好であり、比較例4のクロメートシーリング処理材とほぼ同等の性能が得られている。これに対し、本発明条件外の表面処理剤を用いた比較例1~3では、平面部耐食性、擦り傷部耐食性、塗料密着性及び加工性のすべてを満足するものは得られていない。

【0037】

50

【表4】

表4

符号	アミン類	アミノ基の置換数の 平均値	数平均 分子量
C-1	N-メチルアミノエタノール	0.4	1100
C-2	N-メチルアミノプロパノール	0.7	600
C-3	ジエタノールアミン	0.4	2000

【0038】

【表5】

表 5

No.	銅化合物(A)	金属化合物(B)	(B)に対する(A)中の銅イオンの割合	樹脂化合物(C) *1	(A)+(B)に対する(C)の割合
1	炭酸銅	チタンフッ化アンモニウム	120mass%	C-1	20mass%
2	炭酸銅	ジルコンフッ化アンモニウム	40mass%	C-2	50mass%
3	硝酸銅	フッ化ジルコニウム水素酸	70mass%	C-2	200mass%
4	硝酸銅	炭酸ジルコニウムアンモニウム	40mass%	C-1	100mass%
5	硫酸銅	フッ化ジルコニウムアンモニウム	20mass%	C-3	50mass%
6	炭酸銅	-	-	C-1	0mass%
7	-	ジルコンフッ化アンモニウム	-	C-2	200mass%

* 表 4 の重縮合性樹脂化合物の符号

【 0 0 3 9 】

【 表 6 】

表 6

No.	めっき鋼板	リン酸亜鉛付着量 (g/m ²)	シーリング処理条件		シーリング処理皮膜中のジル コニウム又はチタンの付着量 (mg/m ²)
			液状組成物 *1	乾燥温度 (°C)	
発明例 1	GI	1.0	1	60	10
発明例 2	GI	0.4	2	100	20
発明例 3	GI	1.0	3	80	40
発明例 4	GI	1.0	4	100	20
発明例 5	GI	0.5	5	100	5
発明例 6	EG	1.5	1	100	10
発明例 7	EG	0.4	4	60	20
発明例 8	GI	1.2	5	80	5
比較例 1	GI	1.0	—	—	—
比較例 2	GI	1.0	6	80	—
比較例 3	EG	1.5	7	80	10
比較例 4	GI	0.5	クロメートシートシーリング	*2	—

*1 表 5 の液状組成物の No.

*2 「パーレン 6 2」(日本パーカラーライジング社製, 商品名)による処理, Cr 付着量: 4 mg/m²

【 0 0 4 0 】

【 表 7 】

表 7

No.	めっき鋼板	耐食性	塗料密着性	擦り傷部耐食性	加工性
発明例 1	GI	○	◎	◎	◎
発明例 2	GI	○	◎	◎	◎
発明例 3	GI	○	◎	◎	◎
発明例 4	GI	◎	◎	◎	◎
発明例 5	GI	◎	◎	◎	◎
発明例 6	EG	○	◎	◎	◎
発明例 7	EG	◎	◎	◎	◎
発明例 8	GI	◎	◎	◎	◎
比較例 1	GI	×	○	△	×
比較例 2	GI	×	○	△	△
比較例 3	EG	△	△	○	△
比較例 4	GI	◎	◎	◎	◎
参考例	GI	○	◎	◎	○

※実施例 1 の「発明例 3」

【 0 0 4 1 】

【 発明の効果 】

以上述べたように、本発明のリン酸亜鉛処理鋼板は、クロメートシーリング処理材に匹敵する優れた耐食性と塗料密着性を有するとともに、特に優れた加工性を有する。

フロントページの続き

- (72)発明者 山下 正明
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内
- (72)発明者 中村 充
神奈川県厚木市下依知1261-1-103
- (72)発明者 三浦 敦
神奈川県平塚市四之宮2-19-30

審査官 市枝 信之

- (56)参考文献 特表平11-502569(JP,A)
特開2001-009365(JP,A)
特表2003-515668(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 24/00 ~ 30/00

C23C 4/00 ~ 6/00

C23C 22/00 ~ 22/86

B29D 9/00

B05D 1/00 ~ 7/26

C09D 1/00 ~ 10/00

B32B 1/00 ~ 35/00

C09D101/00 ~ 201/10