(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7034090号
(P7034090)

(45)発行日　令和4年3月11日(2022.3.11)

(24)登録日　令和4年3月3日(2022.3.3)

(51)国際特許分類

		FI		
C23F 15/00 (2006.01)		C23F	15/00	
C23C 28/00 (2006.01)		C23C	28/00	C

請求項の数　22　（全14頁）

(21)出願番号　特願2018-556915(P2018-556915)
(86)(22)出願日　平成29年4月28日(2017.4.28)
(65)公表番号　特表2019-515134(P2019-515134A)
(43)公表日　令和1年6月6日(2019.6.6)
(86)国際出願番号　PCT/EP2017/060229
(87)国際公開番号　WO2017/186931
(87)国際公開日　平成29年11月2日(2017.11.2)
審査請求日　令和2年4月27日(2020.4.27)
(31)優先権主張番号　102016207431.8
(32)優先日　平成28年4月29日(2016.4.29)
(33)優先権主張国・地域又は機関
ドイツ(DE)
前置審査

(73)特許権者　517284496
ケメタル ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング
ドイツ、６０４８７ フランクフルト アム マイン、トラケーナー シュトラーセ ３
(74)代理人　100100354
弁理士　江藤 聡明
(72)発明者　モール，アンナ フェレナ
ドイツ、６０４８７ フランクフルト アム マイン、トラケーナー シュトラーセ ３
(72)発明者　ドレゲ，ミヒャエル
ドイツ、６０４８７ フランクフルト アム マイン、トラケーナー シュトラーセ
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　材料の腐食除去が低減される金属表面の防食処理のための方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
金属表面の防食処理のための方法であって、前記表面を、以下の水性組成物：
ｉ）アルカリ性又は酸性洗浄剤組成物と、
ｉｉ）第一のすすぎ組成物、または、ｉｉｉ）前記ｉｉ）の代わりに選択される、第一のすすぎ組成物およびそれに続く第二のすすぎ組成物と、
ｉｖ）酸性転化組成物、または、ｖ）前記ｉｖ）の代わりに選択される、酸性転化組成物およびそれに続く第三のすすぎ組成物と、
ｖｉ）（メタ）アクリレート系、及び／又はエポキシド系カソード電着コーティングを含む組成物と、に連続して接触させ、
前記アルカリ性又は酸性洗浄剤組成物、第一のすすぎ組成物、前記ｉｉｉ）が選択された場合における第二のすすぎ組成物、および前記ｖ）が選択された場合における第三のすすぎ組成物の少なくとも１種が、少なくとも１種の式Ｉ
$R^1O-(CH_2)_x-Z-(CH_2)_y-OR^2$　（Ｉ）
の化合物を含み、
R^1及びR^2は、それぞれ互いに独立してＨ又はＨＯ－（CH_2）$_w$－基（ｗ≧２である）であり、ｘ及びｙは、それぞれ互いに独立して１～４であり、且つＺは、Ｓ原子又はＣ－Ｃ三重結合であり、前記金属表面が裸鋼及び／又は亜鉛めっき鋼である、方法。
【請求項２】
前記洗浄剤組成物ｉ）が、少なくとも１種の式Ｉの化合物を含む請求項１に記載の方法。

【請求項３】
前記少なくとも１種の式Ｉの化合物の濃度が、６～６２５ｍｇ／ｌの範囲（２－ブチン－１，４－ジオールとして計算した）である請求項２に記載の方法。
【請求項４】
前記少なくとも１種の式Ｉの化合物の濃度が、３１～３１３ｍｇ／ｌの範囲（２－ブチン－１，４－ジオールとして計算した）である請求項３に記載の方法。
【請求項５】
前記第一のすすぎ組成物、前記第二のすすぎ組成物及び／又は前記第三のすすぎ組成物が、少なくとも１種の式Ｉの化合物を含む請求項１～４のいずれか１項に記載の方法。
【請求項６】
前記少なくとも１種の式Ｉの化合物の濃度が、１～１００ｍｇ／ｌの範囲（２－ブチン－１，４－ジオールとして計算した）である請求項５に記載の方法。
【請求項７】
前記少なくとも１種の式Ｉの化合物の濃度が、６～６０ｍｇ／ｌの範囲（２－ブチン－１，４－ジオールとして計算した）である請求項６に記載の方法。
【請求項８】
前記洗浄剤組成物ｉ）が、アルカリ性である請求項１～７のいずれか１項に記載の方法。
【請求項９】
前記洗浄剤組成物ｉ）が、９．５以上のｐＨを有する請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
前記第一のすすぎ組成物が、６～９の範囲のｐＨを有し、前記第二のすすぎ組成物が、７～９の範囲のｐＨを有し、前記第三のすすぎ組成物が、４～９の範囲のｐＨを有する請求項１～９のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１１】
前記転化組成物が、チタン、ジルコニウム及び／又はハフニウム化合物を含む不動態化組成物である請求項１～１０のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１２】
前記不動態化組成物が、マンガンを含まないか、又は１０ｍｇ／ｌ未満のマンガンを含む請求項１１に記載の方法。
【請求項１３】
前記不動態化組成物が、銅イオン及び／又は銅イオンを遊離する化合物を含み、且つ／又は亜鉛イオン及び／又は亜鉛イオンを遊離する化合物を含む請求項１１又は１２に記載の方法。
【請求項１４】
前記不動態化組成物が、オルガノアルコキシシラン、並びに／又はその加水分解生成物及び／若しくは縮合生成物を含む請求項１１～１３のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１５】
前記少なくとも１種の式Ｉの化合物が、R^1及びR^2が、両方ともＨである式Ｉの化合物と、R^1及びR^2が、それぞれ互いに独立してＨＯ－（CH_2）$_w$－基（ｗ≧２である）である式Ｉの化合物との混合物である請求項１～１４のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１６】
前記R^1及びR^2が、両方ともＨである式Ｉの化合物と、前記R^1及びR^2が、それぞれ互いに独立して、ＨＯ－（CH_2）$_w$－基（ｗ≧２である）である式Ｉの化合物との質量％における混合比が、０．５：１～２：１の範囲（２－ブチン－１，４－ジオール及び２－ブチン－１，４－ジオールビス（２－ヒドロキシエチル）エーテルとして計算した）である請求項１５に記載の方法。
【請求項１７】
前記R^1及びR^2が、両方ともＨである式Ｉの化合物と、前記R^1及びR^2が、それぞれ互いに独立して、ＨＯ－（CH_2）$_w$－基（ｗ≧２である）である式Ｉの化合物との質量％における混合比が、０．７５：１～１．７５：１の範囲（２－ブチン－１，４－ジオー

ル及び２－ブチン－１，４－ジオールビス（２－ヒドロキシエチル）エーテルとして計算した）である請求項１６に記載の方法。
【請求項１８】
前記Ｒ^{1}及びＲ^{2}が、両方ともＨである式Ｉの化合物と、前記Ｒ^{1}及びＲ^{2}が、それぞれ互いに独立して、ＨＯ－（ＣＨ$_{2}$）$_{w}$－基（ｗ≧２である）である式Ｉの化合物との質量％における混合比が、１：１～１．５：１の範囲（２－ブチン－１，４－ジオール及び２－ブチン－１，４－ジオールビス（２－ヒドロキシエチル）エーテルとして計算した）である請求項１７に記載の方法。
【請求項１９】
前記少なくとも１種の式Ｉの化合物において、Ｒ^{1}及びＲ^{2}が、両方ともＨ又はＨＯ－（ＣＨ$_{2}$）$_{2}$－基であり、前記ｘ及びｙの合計が、２～５であり、Ｚが、Ｃ－Ｃ三重結合である請求項１～１８のいずれか１項に記載の方法。
【請求項２０】
前記少なくとも１種の式Ｉの化合物が、２－ブチン－１，４－ジオール及び／又は２－ブチン－１，４－ジオールビス（２－ヒドロキシエチル）エーテルである請求項１９に記載の方法。
【請求項２１】
前記少なくとも１種の式Ｉの化合物が、２－ブチン－１，４－ジオールと、２－ブチン－１，４－ジオールビス（２－ヒドロキシエチル）エーテルとの混合物である請求項２０に記載の方法。
【請求項２２】
前記金属表面が、裸鋼及び／又は亜鉛めっき鋼に加えて、アルミニウム又はアルミニウム合金をさらに含む請求項１～２１のいずれか１項に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、金属表面の防食処理（anticorrosion treatment）のための方法、さらに、金属表面の防食処理における材料の腐食除去（corrosive removal）を低減するための水性組成物に関連する。
【背景技術】
【０００２】
金属片（metal strip）及び金属部品の防食処理においては、例えば、車両構造において使用されるように、明らかに酸性又はアルカリ性範囲のｐＨである水性洗浄（cleaning）及び転化（conversion）溶液が使用される。
【０００３】
洗浄において、前記酸性又はアルカリ性のｐＨは、第一に、前記金属表面から酸化物膜及び汚染物を除去する働きをする。続く酸性転化処理において、前記金属表面自体への前記酸化的プロトン攻撃により、転化コーティングを形成するために必要な金属カチオンが前記金属表面から溶解される（アノード金属溶解（anodic metal dissolution）として知られる）。
【０００４】
言い換えれば、前記金属表面からの材料の腐食除去が生じる。そのような材料の腐食除去は、前記転化処理においてだけでなく、早ければ洗浄中にも、すなわち、前記金属表面自体が、酸化物膜及び汚染物質の除去後に攻撃される場合にも起こり得る。
【０００５】
その結果、材料の過度の腐食除去により前記金属表面が不均一な形態を獲得し、それは沈着コーティング（deposit coating）、特に転化コーティングに移行され、これらもまた、ある程度の不均一性を有するという問題がある。次にこれは、続くコーティング、特にカソード電着コーティング（cathodic electrophoretic coating）の接着力、及びそれと関連する腐食防止の低下を引き起こす。

【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
したがって、本発明の目的は、先行技術の不利な点を回避し、材料の腐食除去が低減される金属表面の防食処理のための方法、さらに金属表面の防食処理における材料の腐食除去を低減するための組成物を提供することである。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
この目的は、請求項１に記載の方法、請求項２０に記載の組成物、請求項２１に記載の濃縮物、及び請求項２２に記載の使用方法によって達成される。有利な実施形態が、いずれの場合にも従属請求項に記載される。
【０００８】
本発明の金属表面の防食処理のための方法においては、前記表面を、以下の水性組成物：
ｉ）アルカリ性又は酸性洗浄剤組成物（cleaner composition）、
ｉｉ）第一のすすぎ組成物（rinsing composition）、
ｉｉｉ）任意に第二のすすぎ組成物、
ｉｖ）酸性転化組成物（acidic conversion composition）、
ｖ）任意に第三のすすぎ組成物、及び
ｖｉ）（メタ）アクリレート系、及び／又はエポキシド系ＣＥＣを含む組成物、
と連続して接触させ、
前記組成物ｉ）～ｖ）の少なくとも１種が、少なくとも１種の式Ｉ
$R^1O-(CH_2)_x-Z-(CH_2)_y-OR^2$　（Ｉ）
の化合物を含み、
R^1及びR^2は、それぞれ互いに独立して、Ｈ又はＨＯ－（CH_2）$_w$－基（ｗ≧２である）であり、ｘ及びｙは、それぞれ互いに独立して、１～４であり、且つＺは、Ｓ原子又はＣ－Ｃ三重結合である。
【図面の簡単な説明】
【０００９】
【図１】裸鋼（ＣＲＳ）上の溶液ＡについてのＴＡＦＥＬ提示の評価である。
【発明を実施するための形態】
【００１０】
本発明の目的のため、「水性組成物」は、溶媒／分散媒として、主に、すなわち５０質量％を超える程度の水を含む組成物である。前記水性組成物は、好ましくは溶液であり、さらに好ましくは溶媒として水のみを含む溶液である。
【００１１】
前記金属表面が、前記水性組成物ｉ）～ｖｉ）と連続して接触させられるという事実は、このシーケンス（sequence）の前及び／又は後に、それが１種以上のさらなる組成物と接触させられることを排除しない。また、前記金属表面が、前記種々の組成物ｉ）～ｖｉ）との接触の間に１種以上のさらなる組成物と、さらに接触させられることも排除されない。
【００１２】
前記少なくとも１種の式Ｉの化合物は、金属表面上のファンデルワールス力によって吸着され、単分子で均一の高密度に充填された層が、前記表面上に形成される結果として、物理的腐食抑制剤（corrosion inhibitor）の機能を果たす。前記金属表面は、前記層によって、プロトン又は水酸化物イオンによる攻撃に対して物理的に遮蔽され、したがって、前記表面からの材料の腐食除去が、防止されるか、又は少なくとも低減される。
【００１３】
第一の好ましい実施形態において、前記洗浄剤組成物ｉ）が、少なくとも１種の式Ｉの化合物を含む。
【００１４】

この場合、前記洗浄剤組成物ｉ）中の前記少なくとも１種の式Ｉの化合物の濃度は、好ましくは６～６２５ｍｇ／ｌの範囲、特に好ましくは３１～３１３ｍｇ／ｌの範囲（２－ブチン－１，４－ジオールとして計算した）である。

【００１５】

第二の好ましい実施形態において、前記第一のすすぎ組成物ｉｉ）、前記第二のすすぎ組成物ｉｉｉ）及び／又は前記第三のすすぎ組成物ｖ）が、少なくとも１種の式Ｉの化合物を含む。

【００１６】

前記すすぎ組成物の１種以上における前記少なくとも１種の式Ｉの化合物の使用は、鋼（steel）及び／又は亜鉛めっき鋼（galvanized steel）上の錆び膜（rust film）の形成を低減するという利点を有する。

【００１７】

ここで、前記第一のすすぎ組成物ｉｉ）中の、前記第二のすすぎ組成物ｉｉｉ）中の及び前記第三のすすぎ組成物ｖ）中の前記少なくとも１種の式Ｉの化合物の濃度は、好ましくは１～１００ｍｇ／ｌの範囲、特に好ましくは６～６０ｍｇ／ｌの範囲（２－ブチン－１，４－ジオールとして計算した）である。

【００１８】

第三の好ましい実施形態において、前記転化組成物ｉｖ）が、少なくとも１種の式Ｉの化合物を含む。

【００１９】

ここで、前記転化組成物ｉｖ）中の前記少なくとも１種の式Ｉの化合物の濃度は、１～１００ｍｇ／ｌの範囲、好ましくは３～１００ｍｇ／ｌの範囲、特に好ましくは３０～１００ｍｇ／ｌの範囲（２－ブチン－１，４－ジオールとして計算した）である。

【００２０】

前記金属表面は、任意に、前記第一のすすぎ組成物ｉｉ）又は任意に前記第二のすすぎ組成物ｉｉｉ）との接触、及び前記転化組成物ｉｖ）との接触の間に、さらに水性酸洗い組成物（aqueous pickling composition）ｖｉｉ）と、続いて第四のすすぎ組成物（ｖｉｉｉ）と接触させられる。しかしながら、前記洗浄剤組成物ｉ）と接触する前に、前記金属表面を水性酸洗い組成物ｖｉｉ）と、続いて第四のすすぎ組成物（ｖｉｉｉ）と接触させることも同様に可能である。

【００２１】

前記酸洗い組成物ｖｉｉ）は、好ましくは、ホスホン酸塩、縮合リン酸塩及びクエン酸塩からなる群から選択される少なくとも１種の化合物、及び／又は硫酸、塩酸、フッ化水素酸及び硝酸からなる群から選択される少なくとも１種の鉱酸を含み、それは、特に好ましくは、硫酸、塩酸、フッ化水素酸及び硝酸からなる群から選択される少なくとも１種の鉱酸を含み、非常に特に好ましくは硫酸を含む。

【００２２】

さらなる実施形態において、前記酸洗い組成物ｖｉｉ）は、少なくとも１種の式Ｉの化合物を含む。

【００２３】

この場合、前記酸洗い組成物（ｖｉｉ）中の前記少なくとも１種の式Ｉの化合物の濃度は、３１～６２０ｍｇ／ｌの範囲、好ましくは３１～３１０ｍｇ／ｌの範囲（２－ブチン－１，４－ジオールとして計算した）である。

【００２４】

前記酸洗い組成物中の前記少なくとも１種の式Ｉの化合物の使用は、材料の腐食除去を特に効果的に低減するという利点を有する。

【００２５】

前記洗浄剤組成物ｉ）は、好ましくはアルカリ性であり、さらに好ましくは９．５以上のｐＨを有する。

【００２６】

前記第一のすすぎ組成物ｉｉ）、前記第二のすすぎ組成物ｉｉｉ）及び前記第三のすすぎ組成物ｖ）は、好ましくは２～１０の範囲、さらに好ましくは３～１０の範囲のｐＨを有する。

【００２７】

前記第一のすすぎ組成物は、好ましくは弱酸性、弱アルカリ性又は中性である。それは、特に好ましくは６～９の範囲のｐＨを有する。

【００２８】

前記第二のすすぎ組成物は、好ましくは弱アルカリ性又は中性である、それは、特に好ましくは７～９の範囲のｐＨを有する。

【００２９】

第三のすすぎ組成物は、好ましくは４～９の範囲のｐＨを有し、それは、特に好ましくは弱酸性、弱アルカリ性又は中性である。それは、非常に特に好ましくは６～８の範囲のｐＨを有する。

【００３０】

前記転化組成物ｉｖ）は、好ましくは、チタン、ジルコニウム及び／又はハフニウム化合物を含む不動態化組成物（passivating composition）である。

【００３１】

前記不動態化組成物ｉｖ）は、好ましくは実質的にマンガンを含まない。ここで、「実質的にマンガンを含まない」とは、前記不動態化組成物が、１０ｍｇ／ｌ未満のマンガンを含むことを意味する。

【００３２】

前記チタン、ジルコニウム及び／又はハフニウム化合物は、好ましくは対応するヘキサフルオロ錯体であり、非常に特に好ましくはヘキサフルオロジルコン酸塩（hexafluorozirconate）である。

【００３３】

前記不動態化組成物ｉｖ）は、好ましくは銅イオン及び／又は銅イオンを遊離する化合物を含み、且つ／又は亜鉛イオン及び／又は亜鉛イオンを遊離する化合物を含む。

【００３４】

また、前記不動態化組成物ｉｖ）は、好ましくはオルガノアルコキシシラン、並びに／又はその加水分解生成物及び／若しくは縮合生成物を含む。

【００３５】

前記オルガノアルコキシシランは、好ましくは少なくとも１種のアミノ基を有する。それは、特に好ましくは、アミノプロピルシラノールに、及び／又は２－アミノエチル－３－アミノプロピルシラノールに加水分解され得る、この種のオルガノアルコキシシランであり、且つ／又はビス（トリメトキシシリルプロピル）アミンである。

【００３６】

前記不動態化組成物はまた、ポリマー及び／又はコポリマーも含み得る。

【００３７】

好ましい実施形態において、前記少なくとも１種の式Ｉの化合物は、R^1及びR^2が、両方ともＨである式Ｉの化合物と、R^1及びR^2が、それぞれ互いに独立してＨＯ－（CH_2）$_w$－基（ｗ≧２である）である式Ｉの化合物との混合物である。

【００３８】

ここで、前記R^1及びR^2が、両方ともＨである式Ｉの化合物と、前記R^1及びR^2が、それぞれ互いに独立して、ＨＯ－（CH_2）$_w$－基（ｗ≧２である）である式Ｉの化合物との質量％における混合比は、０．５：１～２：１の範囲、好ましくは０．７５：１～１．７５：１の範囲、特に好ましくは１：１～１．５：１の範囲（２－ブチン－１，４－ジオール及び２－ブチン－１，４－ジオールビス（２－ヒドロキシエチル）エーテルとして計算した）である。

【００３９】

前記少なくとも１種の式Ｉの化合物において、R^1及びR^2は、好ましくは両方ともＨ、又

はＨＯ－（ＣＨ$_2$）$_2$－基であり、ｘ及びｙの合計は、２～５であり、Ｚは、Ｃ－Ｃ三重結合である。

【００４０】

前記少なくとも１種の式Ｉの化合物は、２－ブチン－１，４－ジオール及び／又は２－ブチン－１，４－ジオールビス（２－ヒドロキシエチル）エーテルであることがさらに好ましい。

【００４１】

前記少なくとも１種の式Ｉの化合物は、特に好ましくは２－ブチン－１，４－ジオール及び２－ブチン－１，４－ジオールビス（２－ヒドロキシエチル）エーテルの混合物であり、前記質量％における混合比は、０．５：１～２：１の範囲、好ましくは０．７５：１～１．７５：１の範囲、特に好ましくは１：１～１．５：１の範囲である。

【００４２】

本発明の方法によって処理される金属表面は、好ましくは金属片又は金属部品、例えば、車両の車体の表面である。

【００４３】

前記金属表面は、裸鋼、電解亜鉛めっき鋼（electrolytically galvanized steel）、及び／又は溶融亜鉛めっき鋼（hot galvanized steel）、アルミニウム及び／又はアルミニウム合金を含み得る。

【００４４】

好ましい実施形態において、前記金属表面は、裸鋼及び／又は亜鉛めっき鋼に加えて、アルミニウム又はアルミニウム合金をさらに含む（マルチメタル性能（multimetal capability）として知られている）。

【００４５】

アクリレート系、及び／又はエポキシド系ＣＥＣ（カソード電着コーティング）の場合、本発明の方法は、前記コーティングの改善された接着性、及び改善された腐食保護（corrosion protection）の点で、有利であることが見出されている。

【００４６】

その後、任意に上塗り（topcoat）が、カソード電着コーティングされた金属表面にさらに塗布される。

【００４７】

本発明はさらに、金属表面の防食処理における材料の腐食除去を低減するための水性組成物であって、前記組成物が上記の少なくとも１種の式Ｉの化合物を含む水性組成物を提供する。

【００４８】

さらに、本発明は、適切な溶媒及び／又は分散媒、好ましくは水による希釈、並びに任意にｐＨの調整によって　本発明の水性組成物が得られる濃縮物を提供する。

【００４９】

前記希釈係数は、好ましくは１：１０～１：１００００の範囲、特に好ましくは１：５０～１：２００の範囲である。

【００５０】

最後に、本発明はまた、本発明の方法によって処理されている前記金属表面の使用方法も提供する。

【実施例】

【００５１】

本発明は、以下の比限定的な実施例によって説明される。

【００５２】

ｉ）腐食電流密度（current density）の測定：

［測定原理：］

裸鋼及び亜鉛めっき鋼上の材料の腐食除去の低減を評価するため、ＤＣ法を用い、具体的には、電流密度電位（current density-potential）を測定した。

【００５３】
ここで、前記系は、外部電位（external potential）の印加によって平衡状態から押し出される。
【００５４】
前記腐食プロセスを考慮すると、前記アノード反応及びカソード反応が進行する結果として、アノードサブ電流（anodic subcurrent）及びカソードサブ電流（cathodic subcurrent）が得られる。前記金属表面で、負の電流は還元プロセスのために得られ、正の電流は酸化反応のために得られる。
【００５５】
前記カソード底流はカソード反応を表す。４以上のｐＨで、前記酸素の還元が支配的である。前記アノード底流は、前記アノード反応又は前記金属の酸化に相当する。サブ電流密度－電位曲線（subcurrent density-potential curve）は：
【数１】

$$\text{カソードサブ電流}\ :\ i = -i_0 * \exp\left(\frac{-(1-\alpha)nF}{RT} * \left(E - E_{\frac{1}{2}}\right)\right)$$

$$\text{アノードサブ電流}\ :\ i = i_0 * \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} * \left(E - E_{\frac{1}{2}}\right)\right)$$

から算出され得る。
【００５６】
電気的中性基準のため、アノードサブ電流及びカソードサブ電流は、特定の電位で等しい大きさである。この点が残留電位である。前記カソードサブ電流及びアノードサブ電流のための上記の式から、腐食電位E_{corr}、及び腐食電流密度I_{corr}を測定することが最終的に可能であり、それらから、試料の腐食挙動に関して結論を出すことが可能である。E_{corr}は、前記残留電位を表す。I_{corr}は、前記残留電位で等しい大きさである前記カソードサブ電流及びアノードサブ電流に相当する。
【００５７】
各サブ電流は、Ｔａｆｅｌ直線としてプロットされる。ここで、前記電流の対数が、前記電位に対してプロットされ、直線を形成する。前記腐食電位E_{corr}、及び前記腐食電流密度I_{corr}は、前記サブ電流の対数の交点から読み取られ得る。前記評価は、前記曲線の直線部分で実施される。
【００５８】
前記腐食電流密度I_{corr}が小さいほど、錆びの発生の傾向が小さくなり、加工対象物（workpiece）に対する腐食攻撃が抑制され、その結果として、低減が大きくなる。
【００５９】
［実験手順（experimental setup）：］
ＴＡＦＥＬ提示（TAFEL presentation）（図１を参照）として、前記電流密度－電位曲線を用いて、種々の水性溶液Ａ～Ｅを比較した。
【００６０】
Ａ：高腐食性、アルカリ性マルチメタル洗浄剤
Ｂ：３．３５ｇ／ｌのホウ酸塩（B_2O_3として計算した）を含む、高腐食性、アルカリ性マルチメタル洗浄剤
Ｃ：６２．５ｍｇ／ｌのブト－２－イン－１，４－ジオール（but-2-yne-1,4-diol）、及び５０ｍｇ／ｌの２－ブチン－１，４－ジオールビス（２－ヒドロキシエチル）エーテルを含む、高腐食性、アルカリ性マルチメタル洗浄剤
Ｄ：脱イオン水
Ｅ：６２．５ｍｇ／ｌのブト－２－イン－１，４－ジオール、及び５０ｍｇ／ｌの２－ブチン－１，４－ジオールビス（２－ヒドロキシエチル）エーテルを含む、脱イオン水

【００６１】
前記腐食電位は、経時的に変化する。本発明との関連で、保護される前記金属は、長時間にわたって、電解質に恒久的に曝される。したがって、常に前記測定は、即時（I_{corr}即時）、及び１時間後（I_{corr}１時間後）に実施した。
【００６２】
全ての測定は、裸鋼上、及び溶融亜鉛めっき鋼上の両方で実施した。例として、ＴＡＦＥＬ提示の評価を、裸鋼（ＣＲＳ）上の溶液Ａについて、図１に示す。このような方法で測定された値を表１に示す。
【００６３】
【表１】

溶液	基板	I_{corr} 即時	I_{corr} １時間後	ΔI_{corr}
A	鋼	101 μAμA	90 μA	11 μA
A	亜鉛めっき鋼	110μA	102 μAμA	8 μA
B	亜鉛めっき鋼	108 μAμA	102 μA	6 μA
C	鋼	95μA	75 μA	20 μA
C	亜鉛めっき鋼	105μA	102μA	3 μA
D	亜鉛めっき鋼	2 μAμA	11μA	9 μA
E	亜鉛めっき鋼	5 μA	3 μA	2 μA

【００６４】
［評価：］
溶液Ａ～Ｃについての測定値、次いで溶液Ｄ及びＥについての測定を比較した。防食特性に関して、絶対腐食電流密度I_{corr}だけでなく、特に、即時の測定と１時間後の測定との間の差（ΔI_{corr}）が重要であった。
【００６５】
特に亜鉛めっき材料の場合、先行技術（溶液Ａ及びＢ）と比較して、絶対腐食電流密度I_{corr}及び１時間の期間にわたる差ΔI_{corr}の両方が、本発明に従う溶液Ｃの場合に、より低いことが分かる。
【００６６】
このことは、前記プロセス中及びプラントの稼動停止（downtime）中の両方で、使用されたブト－２－イン－１，４－ジオール及び２－ブチン－１，４－ジオールビス（２－ヒドロキシエチル）エーテルの混合物の防食特性を実証する。さらに、前記混合物は、強アルカリ性ｐＨ範囲（溶液Ａ～Ｃを参照）だけでなく、ｐＨ中性及び塩中性溶媒中（溶液Ｄ及びＥを参照）でも効果を有する。後者の場合、有意により低い差Δが、注目に値する。
【００６７】
ｉｉ）材料の腐食除去の測定：
［測定原理：］
材料の腐食除去は、金属の質量損失が、抑制剤の添加によって低減されるパーセンテージを示す。定義した試験プレートを、対応する試験溶液中に浸漬する。表面上の質量損失を、前後に重量測定法で測定する。
【００６８】
［実験手順：］
初めに、前記試験プレートを石油スピリット（petroleum spirit）で洗浄した。洗浄後の残留炭素含有量は、１０ｍｇ／m^2未満であった。溶融亜鉛めっき鋼で作られ、各洗浄された１０５×１９０mm試験プレートの質量を分析天秤で測定した。質量の測定の直後に、前記試験プレートを、それぞれ適切な試験溶液を含む３リットルガラスビーカー中に吊り下げた。前記溶液を４０mmの磁気撹拌子を用いて撹拌した。前記ガラスビーカーの底部での撹拌速度は、４００ｒｐｍであった。

【００６９】
３分後、各試験プレートを、いずれの場合にも、前記溶液から取り出し、蒸留水ですすぎ、圧縮空気を用いて乾燥した。続いて、各試験プレートの質量を再び前記分析天秤で測定した。
【００７０】
上記（「腐食電流密度の測定」、「実験手順」で）の通り先行技術の前記水性溶液Ａ、Ｂ、及び本発明に従う前記溶液Ｃを、腐食抑制剤を含む場合、及び含まない場合で並行して試験した。
【００７１】
［評価：］
各試験プレートについて、測定した前記２点の質量間の差を計算する。抑制されていない溶液中（Ｍｎ；溶液Ａ）、及び抑制されている溶液中（Ｍｉ；溶液Ｂ又はＣ）の溶融亜鉛めっき試験プレートの前記質量損失（材料の腐食除去）から、以下の式：
【数２】

$$\text{抑制指数} = \frac{Mn - Mi}{Mn} x\,100$$

に従う計算によって、腐食抑制剤の抑制効果を計算することが可能である。
【００７２】
前記結果を表２に要約する。
【００７３】
【表２】

溶液	基板	質量損失	材料の腐食除去	抑制指数
A	亜鉛めっき鋼	0.0075 g	0.1875 g/m²	---
B	亜鉛めっき鋼	0.0046 g	0.1150 g/m²	38.67%
C	亜鉛めっき鋼	0.0028 g	0.0700 g/m²	62.67%

【００７４】
前記抑制指数は、前記加工対象物に対する攻撃が、前記抑制剤（複数可）によって低減され得るパーセンテージを示す。抑制されていない前記溶液Ａと比較して、この抑制指数が高いほど、前記前処理プロセスにおける防食特性が大きい。
【００７５】
先行技術に従う前記アルカリ性洗浄剤Ｂ、及び本発明に従う前記アルカリ性洗浄剤Ｃについて、前記抑制指数を比較すると、使用されたブト－２－イン－１，４－ジオール及び２－ブチン－１，４－ジオールビス（２－ヒドロキシエチル）エーテルの混合物は、有意により高い抑制指数を有することが明確に分かる。
【００７６】
ｉｉｉ）結論：
実証された有意により低い腐食電流密度、及び測定された有意により高い抑制指数の両方が、防食特性、及びさらにｐＨ中性及びアルカリ性溶媒中での式Ｉの化合物、ここではブト－２－イン－１，４－ジオール及び２－ブチン－１，４－ジオールビス（２－ヒドロキシエチル）エーテルの混合物による材料の損失における低減を確認する。
【００７７】
前記材料の損失における低減は、前記プロセスにおいて亜鉛めっきをほとんど除去せず、その結果として、前処理プラントの対応する洗浄剤ゾーンにおける会合したリン酸亜鉛スラッジを減少させるために必要である。

【００７８】
さらに、より高い抑制指数、及び１時間後の前記腐食電流密度における低い差は、特に、過酷な条件及びプラントの稼動停止の期間中のより良好な防食特性と相関する。錆び膜の形成が防止される。このような方法で、式Ｉの化合物は、プラントの稼動停止後であっても、関連する加工対象物を保護転化層で処理し続けることを可能にする。
ｉｖ）コーティングの接着性及び腐食保護の測定：
裸鋼（ＣＲＳ）で作られた試験プレートを、いずれの場合にも、高腐食性、アルカリ性マルチメタル洗浄剤で、４５℃で１８０秒間、主水（mains water）（第一のすすぎ組成物）で３０秒間、及び脱イオン水（第二のすすぎ組成物）で２０秒間、連続して噴霧した。続いて、それらを転化組成物（表３を参照）で、３０℃（転化組成物Ａ’；下記参照）、又は４０℃（転化組成物Ｂ’及びＣ’；下記参照）で１２０秒間、その後、脱イオン水（第三のすすぎ組成物）で２０秒間噴霧した。最後に、前記試験プレートを、圧縮空気を用いて乾燥し、アクリレート系ＣＥＣでコーティングし、格子カッティング試験（lattice cutting test）、石衝撃試験（stone impact test）及びＮＳＳ試験を行なった。
【００７９】
異なる転化組成物Ａ’～Ｃ’を使用した。これにより３種のプロセスの変形例（variant）が得られる。これらを、以下の表３に詳細に示す。
【００８０】
【表３】

変形例	転化組成物
1	A’
2	B’
3	C’

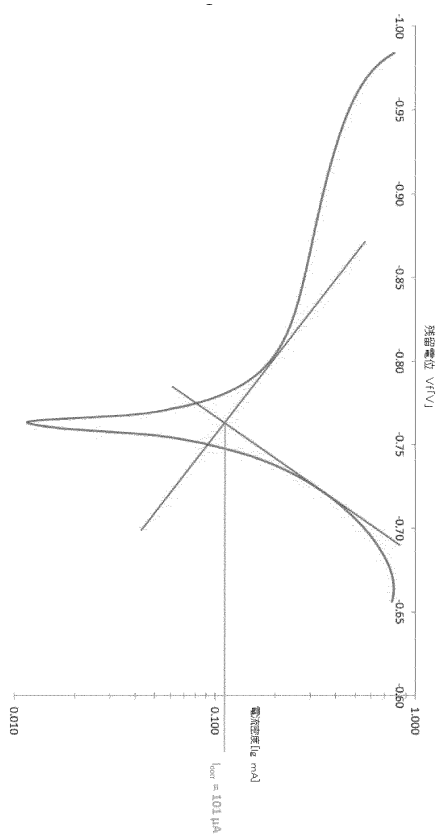
【００８１】
前記転化組成物Ａ’は、ｐＨ５．２で０．２ｇ／ｌのジルコニウム、それぞれ０．１ｇ／ｌの亜鉛及びマンガン、０．３ｇ／ｌの総フッ化物、並びに３０ｍｇの遊離フッ化物を含む酸性水溶液である。
【００８２】
一方、前記転化組成物Ｂ’は、ｐＨ４．９で０．１ｇ／ｌのジルコニウム、０．４ｇ／ｌの亜鉛、０．１ｇ／ｌの総フッ化物、２ｍｇ／ｌの銅、及び３０ｍｇの遊離フッ化物を含み、３．１ｍｇ／ｌのブト－２－イン－１，４－ジオール、及び２．５ｍｇ／ｌの２－ブチン－１，４－ジオールビス（２－ヒドロキシエチル）エーテルをさらに含む酸性水溶液である。
【００８３】
最後に前記転化組成物Ｃ’は、ｐＨ４．９で０．１ｇ／ｌのジルコニウム、０．４ｇ／ｌの亜鉛、０．１ｇ／ｌの総フッ化物、５ｍｇ／ｌの銅、及び３０ｍｇの遊離フッ化物を含み、３１ｍｇ／ｌのブト－２－イン－１，４－ジオール、及び２５ｍｇ／ｌの２－ブチン－１，４－ジオールビス（２－ヒドロキシエチル）エーテルをさらに含む酸性水溶液である。
【００８４】
いずれの場合にも、０及び４０時間後に、格子カット試験（lattice cut test）を、ＢＭＷ ＡＡ－０２６４（試験）及びＤＩＮ ＥＮ ＩＳＯ２４０９（方法）に従って実施し、並びにＢＭＷ ＡＡ－０２６４、ＢＭＷ ＡＡ－０７９（試験）及びＤＩＮ ＥＮ ＩＳＯ２０５６７－１（方法）に従って、石衝撃試験を実施した（コーティングの接着性を測定するため）。さらに、中性条件（neutral condition）下でＮＳＳ試験を、５０４時間後及び１００８時間後に、ＤＩＮ ＥＮ ＩＳＯ９２２７ＮＳＳ（試験）及びｄ－ＤＩＮ ＥＮ ＩＳＯ４６２８－８（方法）に従って実施した（腐食保護を測定するため）。
【００８５】
このような方法で測定した値を以下の表４に示す。

【００８６】
【表４】

変形例	格子カット		石衝撃	NSS	
	0 h	40 h		504 h	1008 h
1	1	1	5	6.0	11.5
2	0	0	1	0.9	1.6
3	0	0	1	0.8	1.4

【００８７】
本発明に従うプロセス変形例２及び３の優れた結果が明確に分かる。ここで、ブト－２－イン－１，４－ジオール及び２－ブチン－１，４－ジオールビス（２－ヒドロキシエチル）エーテルの混合物の前記転化組成物への添加は、プロセス変形例１との比較から分かるように、特に石衝撃試験、さらにはＮＳＳ試験（５０４及び１００８時間後の）について、極めて優れた改善につながる。
【００８８】
前記混合物の濃度を増加することによって生じる、前記ＮＳＳ試験（５０４及び１００８時間後の）におけるさらなる改善が、同様に観察され得る。このことは、前記プロセス変形例３と前記プロセス変形例２との比較から分かる。

【図面】
【図１】



フロントページの続き

３
(72)発明者　シャッツ，ダニエル
ドイツ、６０４８７ フランクフルト アム マイン、トラケーナー シュトラーセ ３
(72)発明者　リットマイアー，マルク
ドイツ、６０４８７ フランクフルト アム マイン、トラケーナー シュトラーセ ３

審査官　國方 康伸
(56)参考文献　特表２００６－５２０４０２（ＪＰ，Ａ）
(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ２３Ｆ　１１／００－１１／１８
Ｃ２３Ｆ　１４／００－１７／００