

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3973323号
(P3973323)

(45) 発行日 平成19年9月12日(2007.9.12)

(24) 登録日 平成19年6月22日(2007.6.22)

(51) Int.Cl.

C23C 22/07 (2006.01)

F I

C23C 22/07

請求項の数 5 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平11-209012	(73) 特許権者	000230054
(22) 出願日	平成11年7月23日(1999.7.23)		日本ペイント株式会社
(65) 公開番号	特開2001-73162(P2001-73162A)		大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
(43) 公開日	平成13年3月21日(2001.3.21)	(74) 代理人	100062144
審査請求日	平成18年2月28日(2006.2.28)		弁理士 青山 稔
(31) 優先権主張番号	特願平10-228911	(72) 発明者	島倉 俊明
(32) 優先日	平成10年8月13日(1998.8.13)		大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		本ペイント株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平11-194514	(72) 発明者	和田 裕
(32) 優先日	平成11年7月8日(1999.7.8)		大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		本ペイント株式会社内
		(72) 発明者	福岡 貴之
			大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日
			本ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫黄含有化合物とリン含有化合物によるノンクロム処理剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

硫化物イオン、トリアジンチオール化合物、チオカルボニル基含有化合物、チオ硫酸イオン、過硫酸イオンからなる群から選ばれる1種以上の硫黄含有化合物0.1～50g/l、および

リン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、縮合リン酸イオン類、フィチン酸イオンおよびホスホン酸イオンから選ばれる1種以上のリン含有イオン0.1～50g/l、

とだけを実質的に含有する水溶液でありpH4～10の亜鉛被覆鋼用塗装下地処理剤。

【請求項2】

硫化物イオン、トリアジンチオール化合物、チオカルボニル基含有化合物、チオ硫酸イオン、過硫酸イオンからなる群から選ばれる1種以上の硫黄含有化合物0.1～50g/l、

リン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、縮合リン酸イオン類、フィチン酸イオンおよびホスホン酸イオンから選ばれる1種以上のリン含有イオン0.1～50g/l、および

水分散性シリカ1.0～500g/l

とだけを実質的に含有する水溶液でありpH4～10の亜鉛被覆鋼用塗装下地処理剤。

【請求項3】

硫化物イオン、トリアジンチオール化合物、チオカルボニル基含有化合物、チオ硫酸イ

10

20

オン、過硫酸イオンからなる群から選ばれる１種以上の硫黄含有化合物 0.1 ~ 50 g / l、

リン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、縮合リン酸イオン類、フィチン酸イオンおよびホスホン酸イオンから選ばれる１種以上のリン含有イオン 0.1 ~ 50 g / l、

水分散性シリカ 1.0 ~ 500 g / l、および

シランカップリング剤および／または界面活性剤、

とだけを実質的に含有する水溶液であり pH 4 ~ 10 の亜鉛被覆鋼用塗装下地処理剤。

【請求項 4】

亜鉛被覆鋼を請求項 1 ~ 3 いずれかに記載の亜鉛被覆鋼用塗装下地処理剤で処理する防錆処理方法。 10

【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 いずれかに記載の亜鉛被覆鋼用塗装下地処理剤で処理されている亜鉛被覆鋼。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、亜鉛系メッキ鋼板の塗装下地処理、特に塗装後にプレスや折り曲げ等の高度の加工が要求されるような建材用、家電用の亜鉛系メッキ鋼板のノンクロム塗装下地処理剤、塗装下地処理方法および塗装下地処理された金属材に関する。 20

【0002】

【従来の技術】

上記のような塗装下地処理用途に使用される下地処理剤として、通常反応型クロメート処理剤や塗布型クロメート処理剤が用いられている。例えば、特開昭 62 - 202084 号公報には、クロメート処理液を塗布後、有機高分子樹脂水溶液を塗布するという処理方法が開示されている。しかし、近年の環境規制の動向からすると、クロメートの有する毒性や発癌性のために使用が制限される可能性がある。そこで、金属表面をクロムを含まないで処理する方法として、特公昭 59 - 31593 号公報が開示されている。この方法は基本的にはリン酸皮膜を形成させる方法であり、塗装後に厳しい折り曲げ加工を要するような用途に対しては、塗膜密着性は全く不十分である。また、特開平 5 - 195244 号公報には、フッ素イオンと重金属とを含有するため、完全な無公害処理剤とは言えないのみならず、排水処理に負荷がかかるため、理想的なノンクロム処理剤のイメージからはほど遠い。 30

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、塗装後の折り曲げ加工等の高度な加工が可能な優れた塗膜密着性が得られる塗装下地処理に関し、塗装下地剤、塗装下地処理方法および塗装下地処理金属材を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 40

本発明は、硫化物イオン、トリアジンチオール化合物、チオカルボニル基含有化合物、チオ硫酸イオン、過硫酸イオンからなる群から選ばれる１種以上の硫黄含有化合物を 0.1 ~ 50 g / l と、リン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、縮合リン酸イオン類、フィチン酸イオンおよびホスホン酸イオンから選ばれる１種以上のリン含有化合物イオンを 0.1 ~ 50 g / l 含んだ水溶液からなる塗装下地処理剤に関する。

また、本発明は、亜鉛被覆鋼または無被覆鋼を上記の塗装下地処理剤で処理する防錆処理方法に関する。

加えて、本発明は、上記の塗装下地処理剤で処理されている処理金属材に関する。

【0005】

硫化物イオン、トリアジンチオール化合物、チオカルボニル基含有化合物、チオ硫酸イオ 50

ン、過硫酸イオンからなる群から選ばれる１種以上の硫黄含有化合物と、リン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、縮合リン酸イオン類、フィチン酸イオンおよびホスホン酸イオンから選ばれる１種以上のリン含有イオンとを上記の濃度範囲で含んだ水溶液中で、亜鉛メッキ鋼板を処理した後、電気化学的試験法である直流分極試験を行うと、アノード電流密度およびカソード電流密度が両者ともに、未処理の亜鉛メッキ鋼板よりも顕著に低下しており、通常のクロメート処理皮膜と同等以上の耐食性を示すことを見いだした。即ち、これは亜鉛メッキ表面に硫黄含有化合物とリン含有化合物からなる耐食性良好な皮膜が形成されていることを示している。

更に、これらの皮膜の上に塗装をし、折り曲げ加工密着試験、コインスクラッチ試験、さらに塗装後の塩水噴霧試験（ＳＳＴ）を実施したところ、いずれもクロメート処理と同等以上の優れた性能を示した。

10

【０００６】

本発明において、硫黄含有化合物およびリン含有イオンの作用は必ずしも明らかではないが、次のように考えられる。

硫化物イオンは亜鉛表面と反応して硫化亜鉛を形成する。硫化亜鉛は天然に閃亜鉛鉱として存在するように亜鉛の化合物の中でも最も安定なもののひとつである。したがって、亜鉛メッキ表面に硫化亜鉛の皮膜が形成されることで耐食性、塗装密着性が向上すると考えられる。このとき、リン含有イオンが存在することで、耐食性と塗装密着性は更に相乗的に向上するが、その理由は明らかではない。

その他の硫黄含有化合物についても硫黄原子が亜鉛表面に吸着しやすいため硫黄含有化合物の吸着層が形成されて耐食性と塗装密着性が向上する。このとき、リン含有イオンが存在することで耐食性と塗装密着性は更に相乗的に向上する。硫黄含有化合物、リン含有イオンともに単独では亜鉛メッキのカソード電流のみを低下させるに過ぎないが、両者が同時に存在するとアノードおよびカソードの両者の電流低下させる。これが耐食性と塗装密着性向上に寄与していると考えられる。

20

【０００７】

【発明の実施の形態】

本発明で有用な硫黄含有化合物としては、硫化物イオン、トリアジンチオール化合物、チオカルボニル基含有化合物、チオ硫酸イオン、過硫酸イオンが好ましい。

【０００８】

硫化物イオンは、水溶液中で硫化物イオンを放出することのできる化合物を添加することによって塗装下地処理剤中に形成することができる。このような化合物としては、硫化ナトリウム、硫化アンモニウム、硫化マンガン、硫化モリブデン、硫化鉄、硫化バリウム等、水溶液中で硫化物イオンを放出する硫化物でありさえすればよい。

30

【０００９】

トリアジンチオール化合物としては、２，４，６-トリメルカプト-S-トリアジン、２-ジブチルアミノ-４，６-ジメルカプト-S-トリアジン、２，４，６-トリメルカプト-S-トリアジン-モノNa塩、２，４，６-トリメルカプト-S-トリアジン-３Na塩、２-アニリノ-４，６-ジメルカプト-S-トリアジン、２-アニリノ-４，６-ジメルカプト-S-トリアジン-モノNa塩等を例示することができる。

40

【００１０】

チオカルボニル基含有化合物としては、チオ尿素、ジメチルチオ尿素、１，３-ジエチルチオ尿素、ジブロピルチオ尿素、ジブチルチオ尿素、１，３-ジフェニル-２-チオ尿素、２，２-ジトリルチオ尿素、チオアセトアミド、ソディウムジメチルジチオカーバメート、テトラメチルチウラムモノサルファイド、テトラブチルチウラムジサルファイド、N-エチル-N-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ペンタメチレンジチオカルバミン酸ピペリジン塩、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、イソブロピルキサントゲ酸亜鉛、エチレンジチオ尿素、ジメチルキサントゲンジスルファイド、ジチオオキサミド等のチオカルボニル基を少なくとも一つ含有する化合物でありさえすればよい。

50

【0011】

チオ硫酸イオンは、水溶液中でチオ硫酸イオンを放出することのできる化合物を添加することによって塗装下地処理剤中に形成することができる。このような化合物としては、チオ硫酸アンモニウム、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム等水溶液中でチオ硫酸イオンを放出する化合物でありさえすればよい。

【0012】

過硫酸イオンは、水溶液中で過硫酸イオンを放出することのできる化合物を添加することによって塗装下地処理剤中に形成することができる。このような化合物としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等水溶液中で過硫酸イオンを放出する化合物でありさえすればよい。

10

【0013】

本発明では上記硫黄含有化合物は本発明の塗装下地処理剤中に1種以上が含まれる。これらのうちトリアジンチオール類、チオカルボニル基含有化合物が安定性の点から好ましい。

【0014】

本発明で有用なリン含有イオンとしては、リン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、縮合リン酸イオン類、フィチン酸イオンおよびホスホン酸イオンが好ましい。リン酸イオンを本発明の塗装下地処理剤中で放出することのできる化合物としては、リン酸；リン酸3アンモニウム、リン酸水素2アンモニウム、リン酸2水素アンモニウム等のリン酸のアンモニウム塩類；リン酸3ナトリウム、リン酸水素2ナトリウム、リン酸2水素ナトリウム、リン酸3カリウム等のリン酸のアルカリ金属塩類；リン酸亜鉛、リン酸カリウム、リン酸マグネシウム等のリン酸のアルカリ土類金属塩類；リン酸鉄、リン酸マンガン、リンモルブデン酸等、水溶液中でリン酸イオンを放出する化合物でありさえすればよい。

20

【0015】

亜リン酸塩イオンを放出することのできる化合物としては、亜リン酸、亜リン酸アンモニウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸カリウム等、水溶液中で亜リン酸イオンを放出することのできる化合物でありさえすればよい。

【0016】

次亜リン酸塩イオンを放出することのできる化合物としては、次亜リン酸、次亜リン酸アンモニウム、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム等、水溶液中で亜リン酸イオンを放出することのできる化合物でありさえすればよい。

30

【0017】

縮合リン酸イオン類としては、ポリリン酸イオン、ピケリン酸イオン、メタリン酸イオン、ウルトラリン酸イオンが好ましく、これらの縮合リン酸イオンを水溶液中で放出することのできる化合物としては、ポリリン酸、ピケリン酸、メタリン酸、ウルトラリン酸等の縮合リン酸類またはこれらのアンモニウム塩類、アルカリ金属塩類、アルカリ土類金属塩等を例示することができる。

【0018】

フィチン酸イオンを放出することができる化合物としては、フィチン酸、フィチン酸のアンモニウム塩、アルカリ金属塩等を例示することができる。

40

【0019】

ホスホン酸イオンを放出することができる化合物としては、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）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）等のホスホン酸またはそのアンモニウム塩類、アルカリ金属塩等が例示できる。

【0020】

特に好ましくはリン含有イオンはリン酸イオン、縮合リン酸イオン、フィチン酸イオン、ホスホン酸イオンである。

これらのリン含有イオンは本発明の塗装下地処理剤中に1種以上含有して使用することが

50

できる。

【0021】

硫黄含有化合物およびリン含イオンは、塗装下地処理剤中にそれぞれ0.1～50g/lの量で含有される。いずれの含有量が0.1g/lより低くても耐食性や塗装密着性が低下する。またいずれの含有量が50g/lより高くても性能が飽和して不経済となる。

【0022】

本発明の塗装下地処理剤には、上記のイオン含有化合物およびリン含有イオンとともに、必要に応じて防錆添加剤が添加されていてもよい。防錆添加剤としては、水分散性シリカ等が挙げられる。

水分散性シリカを添加することにより、乾燥性、塗膜密着性、耐食性を改良することができる。水分散性シリカとしては、ナトリウム等の不純物が少なく、弱アルカリ系のものであれば、特に限定されない。例えば、コロイダルシリカとして「スノーテックスN」、「スノーテックスUP」、「スノーテックスPS」（いずれも日産化学工業社製）、「アデライトAT-20N」（旭電化工業社製）等の市販のシリカゲル、又は市販のヒュームドシリカとして日本アエロジル社製のアエロジル粉末シリカ粒子等を用いることができる。その中でも、特に塗膜密着性のうちコインスクラッチ性（擦過抵抗）を高める効果のある水分散性シリカとして、球状コロイダルシリカが結合してできた巨大シリカ塊であって「パールスライクコロイダルシリカ」の名称で市販されている粒径の大きい塊（10～50nm）を持った「スノーテックスPS」（日産化学工業社製）や「アエロジル」として市販されているヒュームドシリカ等が挙げられる。

上記水分散性シリカの含有量は、塗装下地処理剤1リットル中に、1.0～500gであることが好ましくは、特に好ましくは5～250gである。水分散性シリカの含有量が1.0g未満の場合には性能が改善されず、一方500g/lを超えると性能が飽和して不経済となる。

【0023】

また、本発明に係る塗装下地処理剤には、更に他の成分、例えばシランカップリング剤や界面活性剤が配合されていてもよい。シランカップリングを配合することにより、本下地処理剤とこの上に塗装される塗膜との密着性をより良くすることができる。

上記シランカップリング剤としては、例えば - アミノプロピルトリメトキシシラン、
- アミノプロピルトリエトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
- メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、N-〔2-（ビニルベンジルアミノ）エチル〕-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0024】

本発明の塗装下地処理剤は、上記の成分を水中に配合し、常套の方法で混合攪拌して調製することができる。こうして得られた処理剤は、被処理物が亜鉛であるため、酸性度やアルカリ度が強すぎてもいけない。そのため好ましくはpHを2～12、より好ましくは4～10に調整する。

【0025】

本発明の塗装下地処理剤は、特に亜鉛系メッキ鋼板用の塗装下地処理剤として用いられる。

この塗装下地処理剤を亜鉛系メッキ鋼板に際しては、これを被塗物に塗布し、塗布後に被塗物を熱風で加熱し乾燥させる方法であってもよく、予め被塗物を加熱し、その後この塗装下地処理剤を熱時塗布し、余熱を利用して乾燥させる方法であってもよい。

【0026】

上記加熱の温度は、上記いずれの方法であっても、常温～250℃である。常温未満であると乾燥に時間がかかり不経済となる。一方250℃を超えると、硫黄含有化合物の分解を招く恐れがある。好ましくは50～180℃である。塗布後に被塗物を熱風で加熱し、乾燥させる場合の乾燥時間は、1.0秒～10分が好ましい。

【0027】

上記下地処理において、本発明の塗装下地処理剤の塗装膜厚は、乾燥膜厚重量が5mg/l

10

20

30

40

50

m^2 以上であることが好ましい。 $5 \text{ mg} / \text{m}^2$ 未満であると、防錆力が不足する。一方乾燥膜厚が厚すぎると、塗装下地処理としては不経済であり、塗装にも不都合であるので、より好ましくは $10 \sim 1000 \text{ mg} / \text{m}^2$ である。更に好ましくは $10 \sim 500 \text{ mg} / \text{m}^2$ である。

【0028】

上記下地処理において、本発明の塗装下地処理剤の塗布方法は、特に限定されず、一般に使用されるロールコート、エアースプレー、エアレススプレー、バーコーター、流し塗り、浸漬等いずれの方法でもよく、処理剤が被処理物と接触すればよい。

【0029】

【実施例】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。

実施例 1

純水に硫化ナトリウムを $2.5 \text{ g} / \text{l}$ および $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を $2.5 \text{ g} / \text{l}$ 溶解し、これを NaOH で $\text{pH} 10.5$ に調整して塗装下地処理剤を得た。

一方、市販の電気亜鉛メッキ鋼板（品番「EG-MO」；日本テストパネル社製； $300 \times 210 \times 0.8 \text{ mm}$ ）をアルカリクリーナー（商品名「サーフクリーナー155」；日本ペイント社製）により、65 で2分間脱脂し、次いで水洗、純水洗して80 で乾燥した。この亜鉛メッキ鋼板にバーコーター#5を用いて、上記で調製した処理剤を乾燥重量 $100 \text{ mg} / \text{m}^2$ となるように塗布し、120 で2分間乾燥した。得られた塗装下地処理亜鉛メッキ鋼板にプライマー（商品名「フレキコート600プライマー」；日本ペイント社製）をウェット塗布量で $7 \text{ g} / \text{m}^2$ となるように塗布し、金属表面温度215 で乾燥した。次いでこの上から更に上塗り塗装として、「フレキコート5030」（商品名；日本ペイント社製；ポリエステル系塗料）をウェット塗布量で $29 \text{ g} / \text{m}^2$ となるように塗布し、金属表面温度230 で乾燥して、塗装亜鉛メッキ鋼板を得た。

【0030】

実施例 2～12

硫黄含有化合物の種類とその添加量、リン含有化合物の種類とその添加量および pH を表1に記載したように変更した以外は実施例1と同様にして下地処理亜鉛メッキ鋼板を作製し、最終的に塗装亜鉛メッキ鋼板を得た。

【0031】

比較例 1

実施例1と同じ溶融亜鉛メッキ鋼板を実施例1と同じように洗浄した後、樹脂含有タイプの塗布型クロメート処理剤をバーコーター#3を用いて、クロム付着量が $40 \text{ mg} / \text{m}^2$ となるように塗布し、80 で1分間乾燥して、下地処理亜鉛メッキ鋼板を得た。これに実施例1と同様にプライマーおよび上塗り塗装を施して塗装亜鉛メッキ鋼板を得た。

【0032】

比較例 2、3

硫黄含有化合物の種類とその添加量、リン含有化合物の種類とその添加量および pH を表1に記載したように変更した以外は実施例1と同様にして下地処理亜鉛メッキ鋼板を作製し、最終的に塗装亜鉛メッキ鋼板を得た。

【0033】

実施例1～12および比較例1～3で得られた塗装亜鉛メッキ鋼板の塗装密着性および塩水噴霧試験を、下記の方法を用いて行った。試験結果を表1に記載した。

【0034】

【表1】

10

20

30

40

	硫黄含有化合物		リン含有化合物		pH	塗装密着性塗装後		塗装後 S S T
	化合物種	添加量	化合物種	添加量		折曲げ試験	コインスクラッチ	
1	硫化ナトリウム	2.5	(NH ₄) ₂ HP0 ₄	2.5	10.5	5	5	5
2	硫化マンガン	0.15	H ₃ P0 ₄	0.15	2.5	4	4	4
3	チオ尿素	50	(NH ₄) ₃ P0 ₄	50	8.5	5	5	5
4	1,3-ジエチル-2-チオ尿素	10	Na ₂ HP0 ₄	5.0	8.5	5	5	5
5	トリブチルチオ尿素	5.0	フリン酸Na	5.0	8.0	5	5	5
6	ジブチルチオ尿素	5.0	H ₃ P0 ₄	2.5	3.5	5	5	5
7	2,4,6-トリメカプト-S-トリアジン	1.0	Na ₃ P0 ₄	1.0	11.5	5	5	5
8	2,4,6-トリメカプト-S-トリアジンNa	2.5	H ₃ P0 ₄	1.0	5.0	5	5	5
9	2,4,6-トリメカプト-S-トリアジン3Na	5.0	HEDP ¹⁾	2.5	3.5	4	5	5
10	2-アミノ-4,6-ジメカプト-S-トリアジン	5.0	HEDP3Na	2.5	8.5	4	4	5
11	チオ硫酸アモニウム	5.0	(NH ₄) ₂ HP0 ₄	5.0	8.5	5	5	5
12	過硫酸アモニウム	5.0	(NH ₄) ₂ HP0 ₄	5.0	8.5	5	5	5
比較例	1	塗布型クロメート処理(クロム付着量40mg/m ²)				3	3	4
比較例	2	硫化ナトリウム	0.05	(NH ₄) ₂ HP0 ₄	0.05	8.5	2	2
比較例	3	チオ硫酸アモニウム	0.05	Na ₂ HP0 ₄	0.01	8.5	1	2

1) 1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸

※添加量の単位はg/l

【0035】

試験方法および評価基準

1) 折り曲げによる塗装密着性試験

塗装した亜鉛メッキ鋼板を5×3cmの寸法に切り出し、エアー式万力で折り曲げた後、折り曲げ部分をテープ剥離し、剥離面の状態を評価した。

(評価基準)

5点：剥離なし、クラックなし、

4点：剥離なし、クラックあり、

- 3点：ごくわずかに剥離あり、
- 2点：わずかに剥離あり、
- 1点：剥離あり。

【0036】

2) コインスクラッチによる塗装密着性試験

塗装した亜鉛メッキ鋼板の塗装面に10円玉を使用してスクラッチテスターで加圧力1 kg / cm²でスクラッチを入れ、剥離の程度を評価した。

〔評価基準〕

- 5点：プライマーの露出10%未満、
- 4点：プライマーの露出10～70%、素地の露出なし、
- 3点：プライマーの露出が70%超、または素地の露出が30%未満、
- 2点：素地の露出が30～70%、
- 1点：素地の露出が70%超。

10

【0037】

3) 塩水噴霧試験 (SST)

塗装した亜鉛メッキ鋼板にカッターでクロスカットを入れ、塩水噴霧試験に1500時間かけた後、クロスカット部のふくれ幅を評価した。

- 5点：ふくれ幅0 mm、
- 4点：ふくれ幅1 mm以下、
- 3点：ふくれ幅3 mm以下、
- 2点：ふくれ幅5 mm以下、
- 1点：ふくれ幅5 mm超。

20

【0038】

実施例 13～15

表2に記載するように更に水分散性シリカを添加した以外は実施例7と同様にして下地処理剤を調製し、塗装亜鉛メッキ鋼板を得た。

【0039】

実施例7、13～15および比較例1～3で得られた塗装亜鉛メッキ鋼板の塗装密着性および塩水噴霧試験を、下記1')および2')の方法を用いて行った。試験結果を表2に記載した。

30

【0040】

1') 折り曲げによる塗装密着性試験

塗装した亜鉛メッキ鋼板を5 cm × 3 cmの寸法に切り出し、エアー式万力で折り曲げた後、折り曲げ部分をテープ剥離し、剥離面の状態を評価した。

OTT：折り曲げを、折り曲げられた2枚の間に何も存在しない状態で行った。

1TT：折り曲げを、折り曲げられた2枚の間に同種の鋼板が1枚存在する状態で行った。

2TT：折り曲げを、折り曲げられた2枚の間に同種の鋼板が2枚存在する状態で行った。

〔評価基準〕

40

- 5点：剥離なし、クラックなし、
- 4点：剥離なし、クラックあり、
- 3点：ごくわずかに剥離あり、
- 2点：わずかに剥離あり、
- 1点：剥離あり。

【0041】

2') コインスクラッチによる塗装密着性試験

塗装した亜鉛メッキ鋼板の塗装面に10円玉を使用してスクラッチテスターで加圧力2 kg / cm²でスクラッチを入れ、剥離の程度を評価した。

〔評価基準〕

50

- 5点：プライマーの露出10%未満、
- 4点：プライマーの露出10～70%、素地の露出なし、
- 3点：プライマーの露出が70%超、または素地の露出が30%未満、
- 2点：素地の露出が30～70%、
- 1点：素地の露出が70%超。

【0042】

【表2】

	硫黄含有化合物		リン含有化合物		水分散性シリカ		折曲密着性			コイン スクラッチ
	化合物種	添加量	化合物種	添加量	化合物種	添加量	OTT	1TT	2TT	
実施例	7	2,4,6-トリメチルカブ ト-S-トリアジン	Na_3PO_4	1.0	—	—	4	4.5	5	3
	13	〃	Na_3PO_4	1.0	スノ-テックス-N	50	4	4.5	5	5
	14	〃	Na_3PO_4	1.0	スノ-テックス-PS	50	4	4.5	5	5
	15	〃	Na_3PO_4	1.0	7HDP M200	50	4	4.5	5	5
比較例	1	塗布型クロメート処理(クロム付着量40mg/m ²)					3	4	5	2
	2	硫化ナトリウ ム	0.05	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	0.05	—	2	3	3	2
	3	チオ硫酸アン モニウム	0.05	Na_2HPO_4	0.01	—	1	2	3	2

※添加量の単位はg/l

【0043】

【発明の効果】

本発明の塗装下地処理剤は特に亜鉛メッキ鋼板用の処理剤として優れた性能を有し、これで処理した後塗装した亜鉛メッキ鋼板は折り曲げ等の高度の加工を加えても塗膜の密着および耐久性は良好である。

フロントページの続き

審査官 馳平 憲一

- (56)参考文献 特開平10 - 195345 (JP, A)
国際公開第99 / 042639 (WO, A1)
特開昭59 - 043883 (JP, A)
特開平08 - 176842 (JP, A)
特開平11 - 061429 (JP, A)

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