

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4145016号
(P4145016)

(45) 発行日 平成20年9月3日(2008.9.3)

(24) 登録日 平成20年6月27日(2008.6.27)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 3 C 28/00 (2006.01)

C 2 3 C 28/00 C

B 0 5 D 7/14 (2006.01)

B 0 5 D 7/14 A

C 2 3 C 22/53 (2006.01)

C 2 3 C 22/53

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-24559 (P2001-24559)
 (22) 出願日 平成13年1月31日(2001.1.31)
 (65) 公開番号 特開2002-226981 (P2002-226981A)
 (43) 公開日 平成14年8月14日(2002.8.14)
 審査請求日 平成18年8月22日(2006.8.22)

(73) 特許権者 000229597
 日本パーカライジング株式会社
 東京都中央区日本橋1丁目15番1号
 (74) 代理人 100089406
 弁理士 田中 宏
 (74) 代理人 100096563
 弁理士 樋口 榮四郎
 (74) 代理人 100110168
 弁理士 宮本 晴視
 (72) 発明者 木下 康弘
 東京都中央区日本橋1-15-1 日本パ
 ーカライジング株式会社内
 (72) 発明者 熊谷 学
 東京都中央区日本橋1-15-1 日本パ
 ーカライジング株式会社内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 亜鉛系メッキ鋼板用防錆処理剤および亜鉛系メッキ鋼板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

次の成分(A)、成分(B)および成分(C)：

(A) オキシ有機酸を含むクロム水溶液であり、且つ該クロム水溶液中のクロムがすべて3価クロムであるクロム水溶液

(B) 硝酸金属塩

(C) 水分散性シリカ

からなり、〔成分(A) + 成分(B)〕中の全固形分100重量%に対する成分(A)中のクロムの重量割合が、金属クロム換算で1～30重量%であることを特徴とする亜鉛系メッキ鋼板用防錆処理剤。

【請求項2】

成分(B)の硝酸塩金属中の金属が、アルカリ土類金属、Co、Ni、Fe、ZrおよびTiからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1記載の亜鉛系メッキ鋼板用防錆処理剤。

【請求項3】

〔成分(A) + 成分(B)〕中の全固形分100重量%に対する成分(C)の固形分割合が5～50重量%である請求項1又は2記載の亜鉛系メッキ鋼板用防錆処理剤。

【請求項4】

請求項1～3のいずれか1項に記載の亜鉛系メッキ鋼板用防錆処理剤を亜鉛系メッキ鋼板の表面の少なくとも片面に塗布乾燥させ、乾燥皮膜重量で0.01～3g/m²の皮膜を

形成させてなる亜鉛系メッキ鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有害物質である6価クロムを全く含まず、耐食性、耐指紋性、耐黒変性に優れた亜鉛系メッキ鋼板用防錆処理剤並びにこの処理剤を用いて防錆処理を行った亜鉛系メッキ鋼板に関するものである。

【0002】

【従来技術】

従来から、家庭電化製品用鋼板および建築材料用鋼板には亜鉛系メッキ鋼板の表面に耐食性向上を目的にクロメート処理が施されているが、このクロメート処理は環境および人体に有害な6価クロムを含有している。このことから、近年では、6価クロムを含まない化成処理、更にはクロム自体を含まない化成処理へのニーズが強くなってきている。

【0003】

この種の化成処理に関する従来技術としては、特開2000-054157号公報、特開平10-081976号公報に記載されている方法がある。

特開2000-054157号公報には、リンとモリブデン等の金属と3価クロムイオンを含有し、かつ6価クロム、フッ化物を含まない化成表面処理剤に関する方法が開示されている。この方法では、従来の化成処理であるクロメート処理の一時防錆レベル(Cr付着量 10 mg/m^2 で塩水噴霧72時間で白錆発生面積率10%未満)の性能を得るためには皮膜量として 1 g/m^2 以上必要であり、また耐食性のレベルも十分とはいいがたく、塩水噴霧120時間で白錆発生面積率3%未満のレベルにすることは難しい。

【0004】

特開平10-081976号公報には、6価クロムの還元率を6価クロム/全クロムの比率で0.1以下にしたクロメート処理液に関する方法が開示されている。この方法では、僅かではあるが6価クロムを含有しており、耐食性のレベルも一時防錆レベルより劣る。

この様に、6価クロムを全く含まず、耐食性、導電性および耐指紋性とも優れた皮膜を有する表面処理金属板は得られていないのが現状である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来技術が抱える問題点を解決するためのものであり、亜鉛系メッキ鋼板の耐食性はもちろんのこと、耐黒変性、耐指紋性に優れる皮膜を形成させるのに用いる6価クロムを全く含まない処理剤、およびそれを用いて防錆処理した亜鉛系メッキ鋼板を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記従来技術が抱える課題を解決するための手段について鋭意検討を重ねた結果、オキシ有機酸を含むクロム水溶液と、硝酸金属塩と、水分散性シリカとからなる亜鉛系メッキ鋼板用防錆処理剤を用いることにより、前記課題を解決できることを見出した。

【0007】

即ち、本発明は、次の成分(A)、成分(B)および成分(C)：

(A) オキシ有機酸を含むクロム水溶液であり、且つ該クロム水溶液中のクロムがすべて3価クロムであるクロム水溶液

(B) 硝酸金属塩

(C) 水分散性シリカ

からなり、〔成分(A) + 成分(B)〕中の全固形分100重量%に対する成分(A)中のクロムの重量割合が、金属クロム換算で1～30重量%であることを特徴とする亜鉛系メッキ鋼板用防錆処理剤である。本発明において、成分(B)の硝酸塩金属中の金属は、

10

20

30

40

50

アルカリ土類金属、C o、N i、F e、Z rおよびT iからなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。また、成分(C)の固形分割合は、〔成分(A)+成分(B)〕中の全固形分100重量%に対し5~50重量%であることが好ましい。

【0008】

更に、本発明は、上記の亜鉛系メッキ鋼板用防錆処理剤を亜鉛系メッキ鋼板の表面の少なくとも片面に塗布乾燥させ、乾燥皮膜重量で0.01~3g/m²の皮膜を形成させてなる亜鉛系メッキ鋼板である。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下に本発明について詳細に説明する。

10

本発明の亜鉛系メッキ鋼板用防錆処理剤の成分(A)は、オキシ有機酸を含むクロム水溶液を含有し、かつ該クロム水溶液中のクロムのすべてが3価クロムであるものである。この(A)成分は、例えば、6価のクロムの水溶液に、オキシ有機酸を、6価のクロムの全てを3価のクロムに還元するに必要な量よりも過剰に加える方法、又は重リン酸クロム、フッ化クロム、硝酸クロムから選ばれる少なくとも1種とオキシ有機酸を混合する方法などで調製することが出来る。

【0010】

オキシ有機酸は、例えばグリコール酸、乳酸、ヒドロアクリル酸、α-オキシ酪酸、グリセリン酸、タルトロン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、没食子酸などで、少なくともオキシ有機酸の一種以上を含ませる。オキシ有機酸は、成分(A)中に存在するクロムが、全て3価のクロムに還元されている状態を維持するに必要な量よりも過剰に加える。

20

【0011】

〔成分(A)+成分(B)〕中の全固形分100重量%に対する成分(A)中のクロムの重量割合は、金属クロム換算で好ましくは1~30重量%、より好ましくは2~25%、さらにより好ましくは3~20%である。前記処理剤の全固形分100重量%に対する成分(A)中のクロムの重量割合が金属クロム換算で1重量%未満あるいは30重量%を超える場合は、耐食性のレベルが劣るため好ましくない。

【0012】

本発明で使用される成分(B)の硝酸金属塩としては特に限定はしないが、Mg、Ca、Sr、Baのようなアルカリ土類金属、Co、Ni、Fe、ZrおよびTiからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属塩を用いるのが好ましい。成分(B)の本発明水系金属表面処理剤中への配合は、水溶液にして配合するのが好ましい。その配合量は、特に限定はないが、好ましくは〔成分(A)+成分(B)〕中の全固形分100重量%に対して10~90重量%、より好ましくは20~70重量%である。硝酸金属塩を配合することによって、耐食性、耐黒変性を改善できる。なお、硝酸金属塩以外の金属塩としては、硫酸金属塩、金属ハロゲン化物等が挙げられるが、硫酸根、ハロゲン化物は一般的に金属の腐食を進行させることが知られていることから、これらの金属塩を用いるのは好ましくない。また、上記以外の金属塩としてはリン酸金属塩が挙げられる。この金属塩は防食効果を持っていることが一般的に知られており、更なる防食性向上を求める際に使用される場合があり、本発明の防錆処理剤においてもリン酸金属塩を添加することができる。

30

40

【0013】

本発明の亜鉛系メッキ鋼板用防錆処理剤には、(C)水分散性シリカを含有させる。この成分(C)を含有させることにより、更に優れた耐食性を得ることができる。水分散性シリカとしては、コロイダルシリカ、気相シリカがある。コロイダルシリカとしては、特に限定するものではないが、スノーテックスC、スノーテックスO、スノーテックスN、スノーテックスS、スノーテックスUP、スノーテックスPS-M、スノーテックスPS-L、スノーテックス20、スノーテックス30、スノーテックス40(いずれも日産化学工業製)などが挙げられる。気相シリカとしては、特に限定するものではないが、アエロジル50、アエロジル130、アエロジル200、アエロジル300、アエロジル380、アエロジルTT600、アエロジルMOX80、アエロジルMOX170(いずれも

50

日本アエロジル製)などが挙げられる。

【0014】

上記の成分(C)の配合量は、固形分として、〔成分(A) + 成分(B)〕中の全固形分100重量%に対して、好ましくは5～50重量%、より好ましくは10～45%、更により好ましくは15～40重量%である。5重量%未満の場合は耐食性向上効果が乏しく、50重量%を超える場合は耐食性向上効果が飽和するため経済的でない。

【0015】

また、本発明の亜鉛系メッキ鋼板用防錆処理剤には、酸成分もしくはアルカリ成分を加えることができる。酸成分としては、特に限定するものではないが、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸などが挙げられる。アルカリ成分としては、特に限定するものではないが、アンモニア水、アミンなどが挙げられる。これらの成分を添加した後のpHに関しては特に限定するものではない。

【0016】

本発明の亜鉛系メッキ鋼板は、本発明の亜鉛系メッキ鋼板用防錆処理剤を亜鉛系メッキ鋼板の表面の少なくとも片面に塗布乾燥させ、乾燥皮膜重量で0.01～3 g/m²の皮膜を形成させることによって得られたものである。乾燥皮膜重量が0.01 g/m²未満の場合は、耐食性が不十分であるため好ましくない。一方、皮膜重量が3 g/m²を超える場合は、耐食性の向上効果が飽和するため経済的でない。

【0017】

本発明で使用する亜鉛系メッキ鋼板は、例えば、電気亜鉛メッキ鋼板、熔融亜鉛メッキ鋼板、合金化熔融亜鉛メッキ鋼板、5%アルミニウム含有熔融亜鉛メッキ鋼板、55%アルミニウム含有熔融亜鉛メッキ鋼板などが挙げられる。これらの亜鉛系メッキ鋼板の表面をアルカリ脱脂、酸洗などで清浄にした後に本発明の水系金属表面処理剤を塗布乾燥させるのが好ましい。

【0018】

本発明の亜鉛系メッキ鋼板用防錆処理剤の塗布方法としては特に限定するものではないが、ロールコーター法、浸漬法、静電塗布法などを用いることができる。塗布後の乾燥は、到達板温度で50～200 で乾燥させるのが好ましい。

【0019】

また、本発明の亜鉛系メッキ鋼板用防錆処理剤を用いた表面処理金属板の上に更なる耐食性向上、傷付き防止などを目的に樹脂皮膜を塗布することができる。その際の樹脂皮膜としては特に限定するものではないが、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂などを主成分とする表面処理剤を塗布するのが好ましく、その際の樹脂皮膜重量は乾燥重量で0.5～10 g/m²の範囲にあるのが好ましい。

【0020】

【実施例】

以下に本発明を実施例および比較例を用いて具体的に説明する。尚、これらの実施例は本発明の説明のために記載するものであり、本発明を何ら限定するものではない。

【0021】

(試験板の作製)

(1) 供試材

下記に示した市販の素材を供試材として使用した。

・電気亜鉛メッキ鋼板(EG)

板厚0.8 mm、メッキ目付量20/20 (g/m²)

・熔融亜鉛メッキ鋼板(GI)

板厚0.8 mm、メッキ目付量60/60 (g/m²)

・5%アルミニウム含有亜鉛メッキ鋼板(GF)

板厚0.8 mm、メッキ目付量90/90 (g/m²)

【0022】

(2) 脱脂処理

上記の各供試材をシリケート系アルカリ脱脂剤のファインクリーナー 4 3 3 6（登録商標：日本パーカライジング（株）製）で脱脂処理（濃度 20 g / L、温度 60℃、20 秒間スプレー）した後、水道水で洗浄した。

【 0 0 2 3 】

（ 3 ）本発明の亜鉛系メッキ鋼板用防錆処理剤の調整

室温にて、表 1 のオキシ有機酸を含むクロム水溶液（固形分濃度 10 重量％）、表 2 の硝酸金属塩水溶液、表 3 の水分散性シリカをこの順に蒸留水に投入し、プロペラ攪拌機を用いて攪拌しながら混合し水系金属表面処理剤を調整した。その亜鉛系メッキ鋼板用防錆処理剤（固形分濃度 10 重量％）を表 4、表 5 に示す。

【 0 0 2 4 】

10

【表 1】

No.	オキシ有機酸 *1	Cr3+／全Cr	固形分濃度	Cr濃度*2	備 考
A 1	酒石酸／蟻酸	100%	20%	20%	
A 2	乳酸／ショ糖	100%	20%	15%	
A 3	乳酸	100%	25%	10%	
A 4	酒石酸／蟻酸／乳酸	100%	15%	25%	
A 5	なし	100%	10%	15%	オキシ有機酸なし
A 6	乳酸／蟻酸	30%	10%	50%	6 価 C r 有

* 1：有機物の混合割合は重量で同量

20

* 2：固形分重量に対する金属クロム換算濃度

【 0 0 2 5 】

【表 2】

No.	化合物	固形分濃度
B 1	硝酸コバルト水溶液	10%
B 2	硝酸カルシウム水溶液	10%
B 3	硝酸亜鉛水溶液	10%

30

【 0 0 2 6 】

【表 3】

No.	化合物	固形分濃度
C 1	スノーテックス O	20%
C 2	アエロジル 200 の水分散液	10%

【 0 0 2 7 】

40

【表 4】

種類	亜鉛系メッキ鋼板用防錆処理剤の固形分濃度*3			クロム 重量割合*4	水分散 シリカ*5
	成分(A)	成分(B)	成分(C)		
1	A 1 (70)	B 1 (30)	なし	14.0%	なし
2	A 2 (70)	B 1 (30)	なし	10.5%	なし
3	A 3 (60)	B 1 (40)	なし	6.0%	なし
4	A 4 (80)	B 1 (20)	なし	20.0%	なし
5	A 2 (50)	B 2 (50)	なし	7.5%	なし
6	A 3 (60)	B 3 (40)	なし	6.0%	なし
7	A 1 (60)	B 1 (20)	C 1 (20)	15.0%	25.0%
8	A 1 (80)	B 1 (10)	C 2 (10)	17.8%	11.1%
9	A 4 (93)	B 1 (2)	C 1 (5)	24.5%	5.3%
10	A 1 (50)	B 1 (20)	C 1 (30)	14.3%	42.8%
11	A 4 (15)	B 1 (25)	C 1 (60)	3.8%	150.0%
12	A 1 (60)	B 1 (10)	C 1 (30)	17.1%	42.8%

* 3 : ()内の数値は亜鉛系メッキ鋼板用防錆処理剤の全固形分100重量%に対する固形分重量%を示す

* 4 : 成分(A) + (B)の固形分重量に対する成分(A)中のクロムの重量割合(金属クロム換算)

* 5 : 成分(A) + (B)の固形分重量に対する成分(C)の固形分割合

【 0 0 2 8 】

【表 5】

種類	処理剤の固形分濃度*6		クロム 重量割合*4	水分散 シリカ*5	理由
	成分(A)	成分(B)			
13	A 5 (70)	B 1 (30)	10.5%	なし	オキシ有機酸無
14	A 6 (70)	B 1 (30)	35.0%	なし	6価クロム有
15	A 3 (100)	なし	10.0%	なし	硝酸金属塩無

* 6 : ()内の数値は処理剤の全固形分100重量%に対する固形分重量%を示す。

【 0 0 2 9 】

(4) 亜鉛系メッキ鋼板用防錆処理剤の塗布処理

上記にて調製した各亜鉛系メッキ鋼板用防錆処理剤をバーコーターにて上記各試験板上に塗布し、240 の雰囲気温度で乾燥した。尚、皮膜量(g/m^2)の調整は水系金属表面処理剤の固形分濃度を適宜調整することにより行った。

【 0 0 3 0 】

(平面部耐食性試験)

J I S - Z - 2 3 7 1 による塩水噴霧試験をE G材およびG I材の場合は120時間、G F材の場合は168時間実施し、白錆発生状況を観察し、下記基準により評価を行った。

。

< 評価基準 >

：白錆発生面積率が全面積の3%未満

○：白錆発生面積率が全面積の3%以上10%未満

：白錆発生面積率が全面積の10%以上30%未満

×：白錆発生面積率が全面積の30%以上

【 0 0 3 1 】

(耐指紋性試験)

試験板の色調(L 値、 a 値、 b 値) を色差計(日本電色(株) 製 Z E - 2 0 0 0) にて測定した後に、ワセリンを塗布し、拭き取り後の色調を色差計で測定し、その色調の差(E) をもとに下記基準により評価を行った。

$$E = ((L_2 - L_1)^2 + (a_2 - a_1)^2 + (b_2 - b_1)^2)^{0.5}$$

ここで、 L_1 、 a_1 、 b_1 はワセリン塗布前、 L_2 、 a_2 、 b_2 はワセリン塗布後の値を示す。

< 評価基準 >

- : E が 2 未満
- : E が 2 以上 3 未満
- : E が 3 以上 5 未満
- × : E が 5 以上

10

【 0 0 3 2 】

(耐黒変性試験)

試験板を温度 6 0 、湿度 9 0 % の雰囲気 に 2 4 時間放置し、試験前後の L 値を測定する。その L 値の差(L) をもとに下記基準より評価を行った。

< 評価基準 >

- : L が 1 未満
- : L が 1 以上 3 未満
- : L が 3 以上 5 未満
- × : L が 5 以上

20

【 0 0 3 3 】

試験結果を表 6、表 7 に示す。本発明の亜鉛系メッキ鋼板用防錆処理剤を用いた実施例である表 6 の No. 7 ~ 1 2 では、耐食性、耐指紋性、耐黒変性は何れも良好であった。一方、本発明の範囲外である処理剤を用いた表 6 の No. 1 ~ 6 , 1 3 ~ 1 9 および表 7 の No. 1、3 では、耐食性、耐指紋性、耐黒変性の何れかが劣っていた。また、表 7 の No. 2 は人体および環境に有害な 6 価クロムを含むため本発明の趣旨とは異なる。

【 0 0 3 4 】

【表 6】

No.	素材	水系金属表面処理剤		到達板 温度 ℃	皮膜性能		
		種類	皮膜量*2 g/m ²		耐食性	耐指紋性	耐黒変性
1	E G	1	0.5	80	◎	○	◎
2	G I	2	0.5	80	◎	○	◎
3	G F	3	0.5	80	◎	○	◎
4	E G	4	0.5	80	◎	○	◎
5	G I	5	0.5	80	◎	○	◎
6	G F	6	0.5	80	◎	○	◎
7	E G	7	0.5	80	◎	◎	◎
8	G I	8	0.5	80	◎	◎	◎
9	G F	9	0.5	80	◎	◎	◎
10	E G	10	0.5	80	◎	◎	◎
11	G I	11	0.5	80	◎	◎	◎
12	G F	12	0.5	80	◎	◎	◎
13	E G	1	0.02	80	○	○	○
14	G I	1	0.1	80	○	○	○
15	G F	1	1.0	80	◎	○	◎
16	E G	1	3.0	80	◎	○	◎
17	G I	1	0.5	60	◎	○	◎
18	G F	1	0.5	100	◎	○	◎
19	G I	1	0.5	150	◎	○	◎

10

20

【 0 0 3 5 】

【表 7】

30

No.	素材	水系金属表面処理剤		到達板 温度 ℃	皮膜性能		
		種類	皮膜量*2 g/m ²		耐食性	耐指紋性	耐黒変性
1	E G	13	0.5	80	△	×	×
2	G I	14	0.5	80	◎	○	○
3	G F	15	0.5	80	×	○	×

【 0 0 3 6 】

40

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の亜鉛メッキ系鋼板用防錆処理剤を亜鉛メッキ系鋼板の表面に塗布乾燥して形成された皮膜は、耐食性、耐指紋性および耐黒変性とも優れており、かつ、人体および環境に有害な 6 価クロムを含まないことから、産業上の利用価値は非常に大きいことがわかる。

フロントページの続き

(72)発明者 小崎 匠

東京都中央区日本橋 1 - 1 5 - 1 日本パーカライジング株式会社内

審査官 市枝 信之

(56)参考文献 特開平 1 1 - 1 5 2 5 8 8 (J P , A)

特開平 1 0 - 0 8 1 9 7 6 (J P , A)

特開昭 6 1 - 1 1 9 6 7 7 (J P , A)

特開平 0 6 - 2 1 2 4 4 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C23C 24/00 ~ 30/00

C23C 22/00 ~ 22/86

B29D 9/00

B32B 1/00 ~ 35/00

B05D 1/00 ~ 7/26