

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第4区分

【発行日】平成26年8月7日(2014.8.7)

【公開番号】特開2013-60624(P2013-60624A)

【公開日】平成25年4月4日(2013.4.4)

【年通号数】公開・登録公報2013-016

【出願番号】特願2011-199465(P2011-199465)

【国際特許分類】

C 2 3 C 22/08 (2006.01)

C 2 3 C 22/34 (2006.01)

B 3 2 B 15/08 (2006.01)

B 3 2 B 15/082 (2006.01)

【F I】

C 2 3 C 22/08

C 2 3 C 22/34

B 3 2 B 15/08 G

B 3 2 B 15/08 1 0 2 B

【手続補正書】

【提出日】平成26年6月25日(2014.6.25)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

A1を0.05～60質量%含むA1含有Zn系合金めっき鋼板と、

前記A1含有Zn系合金めっき鋼板の表面に形成された、膜厚0.5～10μmの化成処理皮膜と、を有する化成処理Zn系めっき鋼板であって、

前記化成処理皮膜は、カルボキシル基、スルホン酸基およびこれらの塩からなる群から選ばれる親水性官能基0.05～5質量%とF原子7～20質量%とを含有するフッ素含有樹脂と、前記フッ素含有樹脂に対して金属換算で0.1～5質量%の4A族金属化合物と、平均粒子径0.1～10μmの樹脂粒子とを含有し、

前記フッ素含有樹脂が有するカルボキシル基とスルホン酸基との比率は、カルボキシル基/スルホン酸基のモル比で5～60の範囲内であり、

前記化成処理皮膜の表面における前記樹脂粒子の面積占有率は、0.1面積%以上である、

化成処理Zn系めっき鋼板。

【請求項2】

前記樹脂粒子は、ポリエチレン樹脂粒子の表面にフッ素樹脂微粒子が結合されているポリエチレン-フッ素樹脂粒子である、請求項1に記載の化成処理Zn系めっき鋼板。

【請求項3】

前記化成処理皮膜は、さらにポリエチレン樹脂を含有し、

前記ポリエチレン-フッ素樹脂粒子は、前記化成処理皮膜の表面の一部において、前記化成処理皮膜の表面から突出しており、

前記ポリエチレン樹脂は、前記化成処理皮膜の表面の残部の全部または一部を被覆している、

請求項2に記載の化成処理Zn系めっき鋼板。

【請求項 4】

前記化成処理皮膜は、さらにリン酸塩を含有し、

前記フッ素含有樹脂に対する前記リン酸塩の量は、P換算で0.05～3質量%の範囲内である、

請求項1に記載の化成処理Zn系めっき鋼板。

【請求項 5】

前記化成処理皮膜は、さらにシランカップリング剤を含有し、

前記フッ素含有樹脂に対する前記シランカップリング剤の量は、0.5～5質量%の範囲内である、

請求項1に記載の化成処理Zn系めっき鋼板。

【請求項 6】

前記4A族金属は、Ti、Zr、Hfおよびこれらの組み合わせからなる群から選ばれる、請求項1に記載の化成処理Zn系めっき鋼板。

【請求項 7】

前記A1含有Zn系合金めっき鋼板と、前記化成処理皮膜との間に形成された、

Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、MoおよびWからなる群から選ばれるバルブメタルの酸化物または水酸化物、ならびにTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta、MoおよびWからなる群から選ばれるバルブメタルのフッ化物を含有する下地化成処理皮膜をさらに有する、請求項1に記載の化成処理Zn系めっき鋼板。

【請求項 8】

A1を0.05～60質量%含むA1含有Zn系合金めっき鋼板を準備するステップと、

前記A1含有Zn系合金めっき鋼板の表面に化成処理液を塗布し、乾燥させて、膜厚が0.5～10μmの化成処理皮膜を形成するステップとを含み、

前記化成処理液は、カルボキシル基、スルホン酸基およびこれらの塩からなる群から選ばれる親水性官能基0.05～5質量%とF原子7～20質量%とを含有し、数平均分子量が1000～200万の範囲内であるフッ素含有樹脂と、4A族金属の酸素酸塩、フッ化物、水酸化物、有機酸塩、炭酸塩または過酸化塩のいずれかと、平均粒子径が0.1～10μmの樹脂粒子とを含有し、

前記フッ素含有樹脂が有するカルボキシル基とスルホン酸基との比率は、カルボキシル基/スルホン酸基のモル比で5～60の範囲内であり、

前記フッ素含有樹脂に対する、前記4A族金属の酸素酸塩、フッ化物、水酸化物、有機酸塩、炭酸塩または過酸化塩の量は、金属換算で0.1～5質量%の範囲内であり、

前記化成処理液中の固形分に対する、前記樹脂粒子の量は、0.5～20質量%の範囲内である、

化成処理Zn系めっき鋼板の製造方法。

【請求項 9】

前記樹脂粒子は、ポリエチレン樹脂粒子の表面にフッ素樹脂微粒子が結合されているポリエチレン-フッ素樹脂粒子である、請求項8に記載の化成処理Zn系めっき鋼板の製造方法。

【請求項 10】

前記化成処理液は、さらにポリエチレン樹脂粒子を含有する、請求項9に記載の化成処理Zn系めっき鋼板の製造方法。

【請求項 11】

前記化成処理液は、さらにリン酸塩を含有し、

前記フッ素含有樹脂に対する前記リン酸塩の量は、P換算で0.05～3質量%の範囲内である、

請求項8に記載の化成処理Zn系めっき鋼板の製造方法。

【請求項 12】

前記化成処理液は、さらにシランカップリング剤を含有し、

前記フッ素含有樹脂に対する前記シランカップリング剤の量は、0.5～5質量%の範囲内である。

請求項8に記載の化成処理Zn系めっき鋼板の製造方法。

【請求項13】

前記4A族金属は、Ti、Zr、Hfおよびこれらの組み合わせからなる群から選ばれる、請求項8に記載の化成処理Zn系めっき鋼板の製造方法。

【請求項14】

前記化成処理皮膜を形成するステップの前に、

前記A1含有Zn系合金めっき鋼板の表面に下地化成処理液を塗布し、乾燥させて、下地化成処理皮膜を形成するステップをさらに含み、

前記下地化成処理液は、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、MoおよびWからなる群から選ばれるバルブメタルの塩とフッ化物イオンとを含有する、請求項8に記載の化成処理Zn系めっき鋼板の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0136

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0136】

(6)評価結果

各化成処理Zn系めっき鋼板(実施例1～5、参考例6、実施例7～12、参考例13、実施例14～19、参考例20、実施例21、比較例1～18)についての、化成処理原板の種類、使用した処理液の種類、ならびに耐候性試験、耐黒変性試験、平坦部耐食性試験および潤滑性試験の評価結果を表4および表5に示す。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0137

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0137】

【表4】

めつき 鋼板	処理液 (表1参照)	No. (表1参照)	耐候性				耐黒変性			平坦部耐食性			潤滑性
			0cyc	500cyc	1000cyc	0cyc	500cyc	1000cyc	0cyc	500cyc	1000cyc	0cyc	
A	実施例 1	1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	実施例 2	2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○
	実施例 3	3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○
	実施例 4	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	実施例 5	5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	参考例 6	6	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○
B	実施例 7	7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	実施例 8	1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	実施例 9	2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	実施例 10	3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	実施例 11	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	実施例 12	5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
C	参考例 13	6	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○
	実施例 14	7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	実施例 15	1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	実施例 16	2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	実施例 17	3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	実施例 18	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	実施例 19	5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	参考例 20	6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	実施例 21	7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 3 9

【補正方法】変更

【補正の内容】**【0139】**

耐候性は、促進耐候性試験後の化成処理皮膜の塗膜残存率により評価した。ウレタン樹脂を含む化成処理皮膜を形成した比較例6、比較例12および比較例18の化成処理Zn系めっき鋼板では、500サイクル（屋外暴露5年相当）で化成処理皮膜が消失してしまった。また、過剰に大きいポリエチレン・フッ素樹脂粒子を含む化成処理皮膜を形成した比較例4、比較例10および比較例16の化成処理Zn系めっき鋼板でも、ポリエチレン・フッ素樹脂粒子が化成処理皮膜から脱落してしまったため、耐候性が劣っていた。一方、所定量の親水性官能基を有するフッ素含有樹脂および4A族金属化合物を含む化成処理皮膜を形成した実施例1～5、参考例6、実施例7～12、参考例13、実施例14～19、参考例20、実施例21の化成処理Zn系めっき鋼板では、1000サイクル（屋外暴露10年相当）繰り返した後でも化成処理皮膜の膜厚はほとんど変化しなかった。

【手続補正5】**【補正対象書類名】明細書****【補正対象項目名】0140****【補正方法】変更****【補正の内容】****【0140】**

耐黒変性は、促進耐候性試験前後の明度差（ L^* 値）により評価した。ウレタン樹脂を含む化成処理皮膜を形成した比較例6、比較例12および比較例18の化成処理Zn系めっき鋼板では、サイクル数の増加に伴いめっき層の黒変が進行して、明度が低下してしまった。一方、所定量の親水性官能基を有するフッ素含有樹脂および4A族金属化合物を含む化成処理皮膜を形成した実施例1～5、参考例6、実施例7～12、参考例13、実施例14～19、参考例20、実施例21の化成処理Zn系めっき鋼板では、1000サイクル（屋外暴露10年相当）繰り返した後でも明度はほとんど低下しなかった。

【手続補正6】**【補正対象書類名】明細書****【補正対象項目名】0141****【補正方法】変更****【補正の内容】****【0141】**

耐食性は、塩水噴霧試験後の白錆発生面積率により評価した。ウレタン樹脂を含む化成処理皮膜を形成した比較例6、比較例12および比較例18の化成処理Zn系めっき鋼板では、促進耐候性試験前は耐食性が良好であったものの、皮膜の消失に伴い耐食性が著しく低下してしまった。また、過剰量または過少量の親水性官能基を有するフッ素含有樹脂を含む化成処理皮膜を形成した比較例1、比較例2、比較例7、比較例8、比較例13および比較例14の化成処理Zn系めっき鋼板、ならびに4A族金属化合物を含まない化成処理皮膜を形成した比較例3、比較例5、比較例9、比較例11、比較例15および比較例17の化成処理Zn系めっき鋼板では、促進耐候性試験前から耐食性が劣っていた。一方、所定量の親水性官能基を有するフッ素含有樹脂および4A族金属化合物を含む化成処理皮膜を形成した実施例1～5、参考例6、実施例7～12、参考例13、実施例14～19、参考例20、実施例21の化成処理Zn系めっき鋼板では、1000サイクル（屋外暴露10年相当）繰り返した後でも耐食性が良好であった。

【手続補正7】**【補正対象書類名】明細書****【補正対象項目名】0142****【補正方法】変更****【補正の内容】****【0142】**

潤滑性は、荷重を加えてられている試験片を引き抜く際に要する引き抜き力により評価

した。比較例 1、比較例 7 および比較例 13 の化成処理 Zn 系めっき鋼板は、化成処理皮膜中のポリエチレン - フッ素樹脂粒子の量が少ないと潤滑性が劣っていた。同様に、ポリエチレン - フッ素樹脂粒子を含まない比較例 5、比較例 11 および比較例 17 の化成処理 Zn 系めっき鋼板も、潤滑性が劣っていた。また、比較例 6、比較例 12 および比較例 18 の化成処理 Zn 系めっき鋼板は、ポリエチレン - フッ素樹脂粒子の平均粒子径が小さく、化成処理皮膜中に埋没してしまったため、潤滑性が劣っていた。一方、平均粒子径が所定の範囲内のポリエチレン - フッ素樹脂粒子を所定量含む化成処理皮膜を形成した実施例 1 ~ 5、参考例 6、実施例 7 ~ 12、参考例 13、実施例 14 ~ 19、参考例 20、実施例 21 の化成処理 Zn 系めっき鋼板では、潤滑性が良好であった。