

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2012年12月6日(06.12.2012)



(10) 国際公開番号  
WO 2012/165084 A1

- (51) 国際特許分類:  
C23C 22/07 (2006.01) C09D 183/06 (2006.01)  
B05D 7/14 (2006.01) C09D 183/08 (2006.01)  
B32B 15/08 (2006.01) C23C 22/36 (2006.01)  
C09D 5/08 (2006.01) C23C 22/42 (2006.01)  
C09D 7/12 (2006.01) C23C 22/44 (2006.01)  
C09D 163/00 (2006.01) C23C 22/60 (2006.01)  
C09D 183/02 (2006.01) C23C 22/68 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/060881
- (22) 国際出願日: 2012年4月23日(23.04.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2011-118593 2011年5月27日(27.05.2011) JP  
特願 2011-130269 2011年6月10日(10.06.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 関西ペイント株式会社(KANSAI PAINT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6618555 兵庫県尼崎市神崎町3番1号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 宇留嶋 秀人(URUSHIMA, Hideto) [JP/JP]; 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP). 木村 友哉(KIMURA, Tomoya) [JP/JP]; 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP). 永井 彰典(NAGAI, Akinori) [JP/JP]; 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP). 大久保 崇(OKUBO, Takashi) [JP/JP]; 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペ

ント株式会社内 Kanagawa (JP). 中野 多佳士(NAKANO, Takashi) [JP/JP]; 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人小田島特許事務所 (Patent Profession Corporation Odajima Patent Office); 〒1070052 東京都港区赤坂一丁目9番15号 日本自転車会館 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: AQUEOUS SURFACE TREATMENT AGENT FOR METAL

(54) 発明の名称: 水性金属表面処理剤

(57) Abstract: Provided is an aqueous surface treatment agent for metals that contains a predetermined quantity of: a binder component comprising a mixture, or hydrolytic condensate of said mixture, of 30-70 parts by mass of a tetraalkoxysilane or a low condensate thereof, 70-30 parts by mass of a silica coupling agent containing an epoxy group or an amino group, and 0-40 parts by mass of a mono/di/trialkoxysilane or a low condensate thereof; a phosphate compound; a vanadium compound; and a zirconium compound or a titanium compound. The surface treatment agent for metals forms a chromate-free surface treatment film exhibiting superior coating properties and storage stability, as well as corrosion resistance, adhesion and electrical conductivity.

(57) 要約: テトラアルコキシシラン又はその低縮合物 30~70質量部と、エポキシ基又はアミノ基を含有するシランカップリング剤 70~30質量部と、モノー、ジーもしくはトリーアルコキシシラン又はその低縮合体 0~40質量部との混合物又はその加水分解縮合物からなるバインダ成分、リン酸化合物、バナジウム化合物、及びジルコニウム化合物又はチタニウム化合物を所定量で含有する水性金属表面処理剤を提供する。該金属表面処理剤は、塗装性及び貯蔵安定性に優れ、かつ耐食性、密着性及び導電性に優れた、クロメートフリーの表面処理剤皮膜を形成する。



WO 2012/165084 A1

## 明 細 書

**発明の名称 : 水性金属表面処理剤**

### 技術分野

[0001] 本発明は、塗装性及び貯蔵安定性に優れ、かつ耐食性、密着性及び導電性に優れた、皮膜中に6価クロム等の公害規制物質を含まない、すなわちクロメートフリーの表面処理剤皮膜を形成し得る水性金属表面処理剤、該表面処理剤を用いる金属材の表面処理方法、ならびに該表面処理剤による皮膜が形成されてなる表面処理金属材に関する。

### 背景技術

[0002] 金属材料表面への密着性に優れ、金属材料表面に耐食性等を付与する技術として、一般に、金属材料表面に、クロム酸、重クロム酸又はそれらの塩を主成分として含有する処理液によりクロメート処理を施す方法、リン酸塩処理を施す方法、特定の無機成分による処理を施す方法、シランカップリング剤による処理を施す方法、有機樹脂皮膜処理を施す方法等が知られており、既に実用に供されている。

[0003] 特定の無機成分による処理を施す方法として、例えば、特開2002-30460号公報には、バナジウム化合物と、ジルコニウム、チタニウム、モリブデン、タングステン、マンガン及びセリウムから選ばれる少なくとも1種の金属を含む金属化合物とを含有する金属表面処理剤による処理を施す方法が開示されている。

[0004] シランカップリング剤を用いる処理として、例えば、特開平11-43647号公報には、有機官能シラン及びポリシロキサンを含有する表面処理剤を用いて、基材に対する密着性が改善されたシロキサンフィルムを形成せしめる方法が開示されている。

[0005] 有機樹脂皮膜処理を施す方法として、例えば、特開2003-105562号公報には、特定の樹脂化合物と、第1、2もしくは3級アミノ基及び第4級アンモニウム塩基から選ばれる少なくとも1種のカチオン性官能基を有

するカチオン性ウレタン樹脂と、特定の反応性官能基を有する少なくとも1種のシランカップリング剤と、特定の酸化合物とを含有し、且つ上記カチオン性ウレタン樹脂及びシランカップリング剤の含有量が所定の範囲内である表面処理剤を用いて処理された、耐食性に優れ、耐指紋性、耐黒変性及び塗装密着性に優れたノンクロム系表面処理鋼板が開示されている。

[0006] また、特開2010-255105号公報には、水溶性ジルコニウム化合物と、エポキシ基を有する化合物と、キレート剤と、バナジン酸化合物と、Ti等の金属を含有する金属化合物を含有し、水溶性ジルコニウム化合物のZr換算重量/テトラアルコキシシランの質量比が1.0~6.0である表面処理剤から形成された表面処理剤皮膜を有する亜鉛めっき鋼板が、耐食性、電磁波シールド性に優れることが開示されている。

[0007] しかしながら、これら従来の金属表面処理剤は、塗装性及び貯蔵安定性に優れていること、耐食性、密着性及び導電性に優れた皮膜を形成すること、クロメートフリーであることの全ての要件を同時に満たすものではなく、実用化に至って依然として問題を抱えている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0008] 特許文献1：特開2002-30460号公報

特許文献2：特開平11-43647号公報

特許文献3：特開2003-105562号公報

特許文献4：特開2010-255105号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の目的は、上記の如き従来技術が有する課題を克服して、塗装性及び貯蔵安定性に優れ、かつ耐食性、密着性及び導電性に優れた、皮膜中に6価クロム等の公害規制物質を含まないクロメートフリーの表面処理剤皮膜を形成し得る水性金属表面処理剤を提供することである。

[0010] 本発明の目的は、また、上記表面処理剤を用いる亜鉛系めっき鋼板等の金属材料の表面処理方法、及び上記表面処理剤による皮膜が形成されてなる表面処理金属材料を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意検討を行った結果、今回、テトラアルコキシシラン（低縮合物）及びエポキシ基含有シランカップリング剤から調製されるバイнда成分、ならびにリン酸化合物、バナジン酸化合物、及びジルコニウム化合物又はチタニウム化合物を特定量含有する水性表面処理剤によって、上記の課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] かくして、本発明は、

(a) テトラアルコキシシラン及びテトラアルコキシシランの低縮合物の少なくとも1種 30～70質量部と、

(b) エポキシ基含有シランカップリング剤及びアミノ基含有シランカップリング剤から選ばれる少なくとも1種のシランカップリング剤 30～70質量部と、

(c) モノー、ジーもしくはトリーアルコキシシランの少なくとも1種及び／又はモノー、ジーもしくはトリーアルコキシシランの少なくとも1種の低縮合体 0～40質量部

の混合物（I）又は混合物（I）を加水分解縮合反応させることにより得られる加水分解縮合物（II）からなるバイнда成分（A）、

(d) リン酸化合物、

(e) バナジウム化合物、及び

(f) ジルコニウム化合物又は（f'）チタニウム化合物

を含有する水性金属表面処理剤であって、

上記（a）、（b）及び（c）成分の合計100質量部あたり、

リン酸化合物（d）を2～60質量部、及び

バナジウム化合物（e）を1～50質量部含有し、且つ

ジルコニウム化合物（f）を、該（f）成分のZr換算質量と上記（a）成分との質量比（f）／（a）が0.02以上で且つ1.0未満となる量で含有するか、又はチタニウム化合物（f'）を、上記（a）、（b）及び（c）成分の合計100質量部あたり、0.1～100質量部含有することを特徴とする水性金属表面処理剤を提供するものである。

[0013] また、本発明は、金属材の表面上に、上記の水性金属表面処理剤を、乾燥皮膜質量で0.05～1.5g/m<sup>2</sup>の範囲内となるように塗装し、乾燥させることを特徴とする金属材の表面処理方法を提供するものである。

[0014] さらに、本発明は、金属材の表面上に、上記の水性金属表面処理剤による皮膜が、乾燥皮膜質量で0.05～1.5g/m<sup>2</sup>の範囲内の量で付着してなる表面処理金属材を提供するものである。

### 発明の効果

[0015] 本発明の水性金属表面処理剤は、6価クロム等の公害規制物質を含まないクロメートフリーの表面処理剤であって、塗装性及び貯蔵安定性に優れている。また、本発明の金属表面処理剤から形成される皮膜は、耐食性、密着性及び導電性のすべてを同時に満足するものであって、該表面処理剤皮膜が形成されてなる亜鉛系めっき鋼板等の金属材は、導電性に優れ、表面処理剤皮膜が薄い場合であっても耐食性に優れているため、薄い表面処理剤皮膜を有する導電性に優れた表面処理金属材を得ることができる。

### 発明を実施するための形態

#### [0016] 水性金属表面処理剤

本発明の水性金属表面処理剤は、バインダ成分（A）、リン酸化合物（d）、バナジウム化合物（e）、及びジルコニウム化合物（f）又はチタニウム化合物（f'）が、水性媒体中に安定に溶解ないしは分散されてなるものである。本発明において、「水性媒体」は、水の含有率が少なくとも80質量％である、20℃において均一な液状をなす水と有機溶剤との混合物、又は水を包含する。「水性媒体」を構成し得る有機溶剤種は、水溶性又は水分散性を有する水混和性溶剤であれば特に限定されるものではなく、例えば、

メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*t*-ブチルアルコール、プロピレングリコール等のアルコール類；エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；アセトン等のケトン類等の水溶性有機溶剤を好適に用いることができる。

[0017] バインダ成分 (A)

本発明の水性金属表面処理剤におけるバインダ成分 (A) は、テトラアルコキシシラン及びテトラアルコキシシランの低縮合物のうちの少なくとも1種 (a) と、エポキシ基含有シランカップリング剤及びアミノ基含有シランカップリング剤から選ばれる少なくとも1種のシランカップリング剤 (b) と、さらに場合により、(c) モノー、ジーもしくはトリーアルコキシシランのうちの少なくとも1種及び／又はモノー、ジーもしくはトリーアルコキシシランのうちの少なくとも1種の低縮合体との混合物 (I) 又は混合物 (I) を加水分解縮合反応させることにより得られる加水分解縮合物 (II) からなるものである。

[0018] (a) 成分

バインダ成分 (A) の1成分としての (a) 成分におけるテトラアルコキシシランは、1分子中に、1個の珪素原子と該珪素原子に直接結合する4個のアルコキシ基とを有するものであり、該アルコキシ基としては、特に限定されないが、通常、炭素数が1～4のアルコキシ基が好ましく、特に炭素数1～3、さらに特に炭素数1もしくは2のアルコキシ基が好ましい。かかるアルコキシシランの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。なかでも、金属材、特に、亜鉛系めっき鋼板の耐食性がより優れるという観点から、テトラエトキシシラン及びテトラメトキシシランが好ましい。

[0019] (a) 成分として使用することができるテトラアルコキシシランの低縮合物

は、上記で例示した如きテトラアルコキシシランの低縮合物を包含し、1種のテトラアルコキシシラン単独の低縮合物であってもよく、又は少なくとも2種のテトラアルコキシシラン相互の低縮合物であってもよい。テトラアルコキシシランの低縮合物は、一般に10以下、特に2~8、さらに特に2~6の範囲内の重合度を有することが好適である。

[0020] (b) 成分

バインダ成分(A)の1成分として用いられるシランカップリング剤(b)は、エポキシ基含有シランカップリング剤及びアミノ基含有シランカップリング剤から選ばれる少なくとも1種のシランカップリング剤である。

[0021] 上記エポキシ基含有シランカップリング剤は、1分子中に、少なくとも1個、好ましくは1個のみのエポキシ基と1~3個のアルコキシ基(通常、炭素数が1~4、特に炭素数1~3、さらに特に炭素数1もしくは2のアルコキシ基)とを含有するシラン化合物を包含し、具体的には、例えば、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0022] 上記アミノ基含有シランカップリング剤は、1分子中に、少なくとも1個、好ましくは1もしくは2個のアミノ基と1~3個のアルコキシ基(通常、炭素数が1~4、特に炭素数1~3、さらに特に炭素数1もしくは2のアルコキシ基)とを含有するシラン化合物を包含し、具体的には、例えば、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0023] (c) 成分

バインダ成分(A)において、(c)成分は、必要に応じて用いられる任意成分であり、モノー、ジマーもしくはトリーアルコキシシランの少なくとも

1種及び／又はモノー、ジーもしくはトリーアルコキシシランの少なくとも1種の低縮合体を包含し、該アルコキシ基としては、特に限定されないが、通常、炭素数が1～4のアルコキシ基が好ましく、特に炭素数1～3、さらに特に炭素数1もしくは2のアルコキシ基が好ましい。

[0024] 上記モノアルコキシシランとしては、例えば、メトキシトリメチルシラン、メトキシトリエチルシラン、メトキシメチルジエチルシラン、エトキシトリメチルシラン、エトキシトリエチルシラン、プロポキシトリメチルシラン、プロポキシトリプロピルシラン、ブトキシトリブチルシラン等のアルコキシトリアルキルシラン；エトキシトリフェニルシラン等のアルコキシトリフェニルシラン等が挙げられる。

[0025] 上記ジアルコキシシランとしては、例えば、ジメトキシジメチルシラン、ジメトキシジエチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、ジエトキシジエチルシラン、ジエトキシジフェニルシラン、ジプロポキシジメチルシラン、ジプロポキシジエチルシラン、ジプロポキシジプロピルシラン、ジブトキシジメチルシラン、ジブトキシジエチルシラン、ジブトキシジブチルシラン等のジアルコキシジアルキルシラン；ジメトキシジフェニルシラン、ジプロポキシジフェニルシラン、ジブトキシジフェニルシラン等のジアルコキシジフェニルシラン等が挙げられる。

[0026] 上記トリアルコキシシランとしては、例えば、トリメトキシメチルシラン、トリメトキシエチルシラン、トリメトキシプロピルシラン、トリメトキシブチルシラン、トリエトキシメチルシラン、トリエトキシエチルシラン、トリエトキシブチルシラン、トリプロポキシメチルシラン、トリプロポキシプロピルシラン等のトリアルコキシアルキルシラン；トリメトキシフェニルシラン、トリエトキシフェニルシラン、トリプロポキシフェニルシラン、トリブトキシフェニルシラン等のトリアルコキシフェニルシラン等が挙げられる。

[0027] (c) 成分として用いることができるモノー、ジーもしくはトリーアルコキシシランの少なくとも1種の低縮合体は、1種のモノー、ジーもしくはト

リーアルコキシシラン単独の低縮合体であってもよく、又は少なくとも2種のモノー、ジマーもしくはトリーアルコキシシラン相互の低縮合体であってもよい。上記低縮合体は、一般に10以下、特に2~8、さらに特に2~6の範囲内の重合度を有することが好適である。

[0028] バインダ成分(A)を構成する各成分の配合比率は、得られる皮膜の耐食性、密着性等の観点から、(a)、(b)及び(c)成分の合計100質量部あたり、下記の範囲内であることが好適である。

(a)成分：30~70質量部、特に35~65質量部、さらに特に40~60質量部、

(b)成分：30~70質量部、特に35~65質量部、さらに特に40~60質量部、

(c)成分：0~40質量部、特に0~30質量部、さらに特に0~20質量部。

[0029] 本発明の水溶性金属表面処理剤におけるバインダ成分(A)は、上記(a)成分と(b)成分との混合物又は上記(a)成分と(b)成分と(c)成分との混合物である混合物(1)、あるいは好ましくは、混合物(1)を加水分解縮合反応することにより得られる加水分解縮合物(11)であることができる。該加水分解縮合物(11)は、通常200~20000、好ましくは300~10000の範囲内の重量平均分子量を有することが好適である。重量平均分子量の測定は、GPC(ゲルパーミュエーションクロマトグラフ)測定により行うことができ、又は<sup>29</sup>Si NMR(核磁気共鳴スペクトル)測定により縮合によるシロキサン結合の数を確認することにより行うことができる。

[0030] 上記混合物(1)の加水分解縮合反応は、それ自体既知の方法に従い、例えば、水及び酸触媒の存在下で行うことができる。該酸触媒としては、アルコキシシランの加水分解反応の触媒として通常用いられる酸であれば、その種類に特に制限はなく、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の無機酸；蟻酸、酢酸、乳酸、酒石酸等の有機酸が挙げられ、なかでも無機酸、特に、塩

酸を好適に使用することができる。また、上記加水分解縮合反応の際には、適宜、有機溶媒、特に、上記混合物（I）を溶解する水混和性有機溶剤（例えば、アルコール系溶剤、グリコールエーテル系溶剤等）を使用することができ、なかでも、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等アルコール系溶剤が好適である。上記加水分解反応は、通常、pH7以下、好ましくはpH1.5~6.0にて、20℃~100℃程度の温度で30分~20時間程度攪拌することにより行うことができ、それにより、加水分解反応とともに、縮合反応も進行する。この反応により得られる加水分解縮合物（I1）の組成は、使用する水の量、触媒の種類及び量、反応温度及び反応時間等によって適宜調整することができる。

[0031] リン酸化合物（d）

本発明の金属表面処理剤における（d）成分であるリン酸化合物は、金属表面処理剤の貯蔵安定性の向上に貢献するものであり、バイнда成分（A）中のアルコキシシリル基が反応して高分子量化するのを抑制するように作用するものと推測される。

[0032] リン酸化合物（d）の種類は、特に限定されるものではなく、有機リン酸化合物、無機リン酸化合物のいずれであってもよい。有機リン酸化合物としては、具体的には、例えば、1-ヒドロキシメタン-1，1-ジホスホン酸、1-ヒドロキシエタン-1，1-ジホスホン酸、1-ヒドロキシプロパン-1，1-ジホスホン酸等のヒドロキシル基含有有機亜リン酸；2-ヒドロキシホスホノ酢酸、2-ホスホノブタン-1，2，4-トリカルボン酸等のカルボキシル基含有有機亜リン酸、及びこれらの塩等が好適なものとして挙げられる。無機リン酸化合物としては、具体的には、例えば、オルトリン酸、メタリン酸、亜リン酸、メタ亜リン酸、次リン酸、次亜リン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸、テトラリン酸、ヘキサリン酸、トリメタリン酸、ピロ亜リン酸、及びリン酸誘導体；これらのリン酸化合物のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩等が挙げられる。

[0033] 上記リン酸化合物のうち、バイнда成分（A）中のアルコキシシリル基の

反応を抑制し、金属表面処理剤の貯蔵安定性を向上させる効果が大いことから、中でも、1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸が特に好適である。

[0034] バナジウム化合物 (e)

本発明の金属表面処理剤における (e) 成分であるバナジウム化合物は、金属表面処理組成物の皮膜が形成される亜鉛系めっき鋼板等の金属材の腐食に対するインヒビター効果を発揮する成分として役立つ。

[0035] バナジウム化合物 (e) としては、例えば、メタバナジン酸リチウム、メタバナジン酸カリウム、メタバナジン酸ナトリウム、メタバナジン酸アンモニウム、無水バナジン酸、五酸化バナジウム、三酸化バナジウム、二酸化バナジウム、オキシ硫酸バナジウム、硫酸バナジウム、オキシ三塩化バナジウム、三塩化バナジウム、バナジウムオキシアセチルアセトネート、バナジウムアセチルアセトネート、リンバナドモリブデン酸等を挙げることができ、これらはそれぞれ単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。

[0036] バナジウム化合物 (e) としては、皮膜の耐水付着性、皮膜をアルカリ脱脂した後における金属材の耐食性等の観点から、中でも、メタバナジン酸アンモニウムが特に好ましい。

[0037] ジルコニウム化合物 (f)

本発明の金属表面処理組成物における (f) 成分であるジルコニウム化合物は、金属表面処理剤の皮膜が形成された亜鉛系めっき系鋼板等の金属材の導電性を実用上低下させることなく、金属材の耐食性、形成される皮膜の密着性、皮膜をアルカリ脱脂した後における該金属材の耐食性等の諸性能を向上させるのに寄与する。

[0038] ジルコニウム化合物 (f) の種類は、特に制限されるものではないが、水溶性であることが好ましく、具体的には、例えば、硝酸ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、酢酸ジルコニル、硫酸ジルコニル、炭酸ジルコニウム、炭酸ジルコニルアンモニウム、炭酸ジルコニルカリウム、炭酸ジルコニルナトリウム、炭酸ジルコニルリチウム、ジルコニウムフッ化水素酸 ( $H_2Zr$

F<sub>6</sub>) ; ジルコニウムフッ化水素酸 (H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>) のナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩及びアンモニウム塩 [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>] 等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0039] ジルコニウム化合物 (f) としては、表面処理された亜鉛めっき系鋼板等の金属材料の耐食性、導電性及び皮膜をアルカリ脱脂した後における該金属材料の耐食性がより優れるという観点から、中でも、炭酸ジルコニルアンモニウム [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrO(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 及び炭酸ジルコニルナトリウム [Na<sub>2</sub>ZrO(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] が好ましい。

[0040] チタニウム化合物 (f')

本発明の金属表面処理組成物における (f') 成分であるチタニウム化合物は、金属表面処理組成物の皮膜が形成された亜鉛系めっき系鋼板等の金属材料の導電性を実用上低下させることなく、金属材料の耐食性、形成される皮膜の密着性、皮膜をアルカリ脱脂した後における該金属材料の耐食性等の諸性能を向上させるのに寄与する。

[0041] チタニウム化合物 (f') の種類は、特に制限されるものではないが、水溶性であることが好ましく、具体的には、例えば、硫酸チタニル、硝酸チタニル、硝酸チタン、塩化チタニル、塩化チタン、チタニアゾル、酸化チタン、シュウ酸チタン酸カリウム、チタンフッ化水素酸 (H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>)、チタンフッ化アンモニウム [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>]、チタンラクテート、チタンテトライソプロポキシド、チタンアセチルアセトネート、ジイソプロピルチタニウムビスアセチルアセトン、メタチタン酸、メタチタン酸塩、オルソチタン酸、オルソチタン酸塩等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0042] チタニウム化合物 (f') としては、表面処理された亜鉛めっき系鋼板等の金属材料の耐食性、導電性および皮膜をアルカリ脱脂した後における該金属材料の耐食性がより優れるという観点から、中でも、チタンフッ化水素酸 (H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>) 及びチタンフッ化アンモニウム [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>] が好ましい。

[0043] 本発明の水溶性金属表面処理剤における前記 (d) 及び (e) 成分の配合量は、バインダ (A) を構成する (a)、(b) 及び (c) 成分の合計 100 質量部あたり、下記の範囲内とすることができる。

リン酸化合物 (d) : 2~60 質量部、好ましくは 5~45 質量部、さらに好ましくは 10~35 質量部、

バナジウム化合物 (e) : 1~50 質量部、好ましくは 2~30 質量部、さらに好ましくは 5~20 質量部。

[0044] 上記 (d) 及び (e) 成分の配合量が上記範囲内にあることが、得られる処理剤皮膜の耐食性、特にアルカリ脱脂処理後の耐食性、導電性、ならびに表面処理剤の塗装性及び貯蔵安定性の面から好適である。

[0045] また、本発明の水溶性金属表面処理剤は、ジルコニウム化合物 (f) 又はチタニウム化合物 (f') を含有する。

[0046] 本発明の水溶性金属表面処理剤において、(f) 成分を配合する場合、その配合量は、ジルコニウム化合物 (f) の Zr 換算質量とバインダ成分 (A) の一部を構成する (a) 成分との質量比 (f) / (a) が 0.02 以上で且つ 1.0 未満、好ましくは 0.04~0.70、さらに好ましくは 0.10~0.50 の範囲内となる量とすることができる。質量比 (f) / (a) が 0.02 未満となると、得られる処理剤皮膜の耐食性、特にアルカリ脱脂処理後の耐食性が劣り、一方、質量比 (f) / (a) が 1.0 以上となると、表面処理剤の塗装性及び貯蔵安定性が低下し、得られる処理剤皮膜の導電性が低下する傾向がある。

[0047] さらに、本発明の水溶性金属表面処理剤において、前記 (f') 成分を配合する場合、その配合量は、バインダ (A) を構成する (a)、(b) 及び (c) 成分の合計 100 質量部あたり、0.1~100 質量部、好ましくは 2~40 質量部、さらに好ましくは 5~30 質量部とすることができる。上記 (f') 成分の配合量が、上記範囲内にあることが、得られる処理剤皮膜の耐食性、特にアルカリ脱脂処理後の耐食性、導電性、ならびに表面処理剤の塗装性及び貯蔵安定性の面から好適である。

[0048] その他の添加成分

本発明の水溶性金属表面処理剤は、上記バインダ成分（A）、リン酸化合物（d）、バナジウム化合物（e）、ジルコニウム化合物（f）又はチタニウム化合物（f'）及び水性媒体のほかに、レベリング剤、消泡剤、界面活性剤、着色剤、防菌防カビ剤；エチレンジアミン、トリエチレンペンタミン、グアニジン、ピリミジン等のアミン化合物であるエッチング抑制剤；酢酸、乳酸、アンモニウム塩、アミン類等のpH調整剤；ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、酸化ポリプロピレンワックス、カルナウバワックス、パラフィンワックス、モンタンワックス、テトラフルオロエチレンワックス等のワックス；二硫化炭素、二硫化モリブデン、グラファイト等の潤滑剤；酒石酸、リンゴ酸等のヒドロキシカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、クエン酸、アジピン酸等のジカルボン酸、及びグリシン等のアミノカルボン酸、EDTA、DTPA等のキレート剤；Al、Zn等の金属を含む金属化合物；水溶性又は水分散性を有する水性有機樹脂等を適宜含有することができる、中でも、水性有機樹脂及び／又はワックスが好適である。

[0049] 上記キレート剤は、バナジウム化合物（e）やジルコニウム化合物（f）やチタニウム化合物（f'）を表面処理剤中に安定に溶解させる働きを有するものと考えられる。

[0050] 本発明の水溶性金属表面処理剤中に適宜配合することができる金属化合物において、Alを含む金属化合物としては、例えば、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、塩化アルミニウム等が挙げられ、また、Znを含む金属化合物としては、例えば、炭酸亜鉛、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、塩化亜鉛、リン酸亜鉛、亜鉛酸ナトリウム、亜鉛酸カリウム等が挙げられる。

[0051] 本発明の水溶性金属表面処理剤中に適宜配合することができる水性有機樹脂は、本発明の水溶性金属表面処理剤中に安定に溶解又は分散することのできる有機樹脂を包含し、具体的には、単独で又は塩基性化合物で中和して水溶化や水分散化できる官能基（例えば、水酸基、ポリオキシアルキレン基、カル

ボキシル基等の酸基等)を含有するノニオン性又はアニオン性の有機樹脂；ノニオン系界面活性剤(乳化剤)で乳化された有機樹脂エマルジョン等を挙げることができる。上記水性有機樹脂の樹脂種としては、例えば、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、オレフィン-カルボン酸系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリオキシアルキレン鎖を有する樹脂、ポリビニルアルコール、ポリグリセリン、セルロース系樹脂(例えば、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース)等が挙げられる。これらの水性有機樹脂はそれぞれ単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。金属表面処理剤の貯蔵安定性と表面処理剤皮膜性能とのバランスの面から、これらの中でも特に、アクリル系樹脂エマルジョン又はウレタン系樹脂エマルジョンが好ましい。本発明の水性金属表面処理剤に水性有機樹脂を配合することによって、基材への濡れ性や耐食性を向上させることができる場合がある。配合する場合の水性有機樹脂の配合量は、得られる表面処理剤皮膜の導電性、耐食性等の観点から、表面処理剤の全固形分に基いて、通常20質量%以下、好ましくは0.5~10質量%の範囲内であることが好適である。

[0052] 本発明の水性金属表面処理剤は、一般に2~11、特に7~10、さらに特に8.0~9.5の範囲内のpHを有することが好適である。処理液のpHが2未満であると表面処理剤の貯蔵安定性が低下しやすく、また、素材である金属材の溶解が著しくなり、亜鉛系めっき鋼板等の金属材表面に形成される表面処理剤皮膜の耐食性及び金属材表面への密着性が低下しやすくなる。他方、pHが11を超える場合には、亜鉛系めっき鋼板等の金属材のエッチングが著しくなり、亜鉛系めっき鋼板等の金属材の耐食性及び導電性が低下する。本発明において、pHの調整は水性金属表面処理剤にアルカリ又は酸を添加することにより行うことができ、用いられるアルカリとしては、例えば、アンモニア、アミン、アミンの誘導体およびアミノポリカルボン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を挙げることができ、酸としては、例えば、蟻酸、酢酸、乳酸、酒石酸等の有機酸；塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等

の無機酸；前記リン酸化合物（d）として例示した化合物等を挙げることができる。

[0053] 本発明の水性金属表面処理剤の固形分濃度は、特に限定されるものではなく、用途等に応じて変えることができるが、金属表面処理剤の粘性、塗装して得られる表面処理剤皮膜の付着量、流展性、塗装性等の観点から、通常3～35質量%、特に4～30質量%、さらに特に5～25質量%の範囲内であることが好適である。

[0054] また、本発明の水性金属表面処理剤の塗布量は、金属材表面に付着した乾燥表面処理剤皮膜質量で、通常0.05～1.5g/m<sup>2</sup>の範囲内であることが好適である。

#### [0055] 金属材の表面処理方法

本発明の水性金属表面処理剤は、耐食性の付与等が望まれる金属材の表面上に塗装し、乾燥させることにより、金属材の表面に水性金属表面処理剤による表面処理剤皮膜を形成せしめることができる。

[0056] 本発明の水性金属表面処理剤を適用することができる金属材としては、特に制限されるものではなく、例えば、鉄、鉄基合金、アルミニウム、アルミニウム基合金、銅、銅基合金、金属材上にめっきしためっき金属材等を挙げることができる。中でも、亜鉛系めっき鋼板が金属材として最も好適に適用できる。亜鉛系めっき鋼板としては、例えば、亜鉛めっき鋼板；亜鉛-ニッケルめっき鋼板、亜鉛-鉄めっき鋼板、亜鉛-クロムめっき鋼板、亜鉛-アルミニウムめっき鋼板、亜鉛-チタンめっき鋼板、亜鉛-マグネシウムめっき鋼板、亜鉛-マンガンめっき鋼板、亜鉛-アルミニウム-マグネシウムめっき鋼板、亜鉛-アルミニウム-マグネシウム-シリコンめっき鋼板等の亜鉛合金めっき鋼板；さらにはこれらのめっき層に少量の異種金属元素又は不純物としてコバルト、モリブデン、タングステン、ニッケル、チタン、クロム、アルミニウム、マンガン、鉄、マグネシウム、鉛、ビスマス、アンチモン、錫、銅、カドミウム、ヒ素等を含有したものの、シリカ、アルミナ、チタニア等の無機物を分散させたものを挙げることができる。さらには、以上のめ

つきを2種以上組み合わせた複層めつきを施したものも使用することができる。めつき方法は、特に制限されるものではなく、それ自体既知のめつき方法、例えば、電気めつき法、熔融めつき法、蒸着めつき法、分散めつき法、真空めつき法等のいずれの方法を使用してもよい。

[0057] 金属材の表面上への本発明の水性金属表面処理剤の塗装は、それ自体既知の塗装法、例えば、浸漬塗装、スプレー塗装、ロール塗装等の方法により行うことができる。上記金属材の表面は、金属表面処理剤を塗布する前に、必要に応じて、金属材表面上の油分や汚れの除去を目的として、湯洗、溶剤洗浄、アルカリ脱脂洗浄等の前処理を施すことができる。

[0058] 表面処理剤皮膜の乾燥は、素材到達温度が通常約50～約250℃、特に約80～約200℃の範囲内で、約2秒～約30秒間乾燥させることにより行うことができる。

[0059] 金属材表面上への表面処理剤皮膜の付着量は、表面処理剤皮膜を形成した金属材表面の皮膜の耐食性、密着性、導電性等の観点から、乾燥皮膜質量で、一般に0.05～1.5g/m<sup>2</sup>、特に0.1～1.0g/m<sup>2</sup>、さらに特に0.2～0.7g/m<sup>2</sup>の範囲内であることが好適である。

#### [0060] 表面処理金属材

上記金属材の表面処理方法によって、本発明に従う表面処理金属材を得ることができる。

本発明に従い金属材の表面に付着せしめられた表面処理剤皮膜は、耐食性、密着性及び導電性に優れ、皮膜外観も良好であることができる。

[0061] その理由は以下のように推測されるが、本発明はこの推測に何ら拘束されるものではない。本発明に用いる水性金属表面処理剤を用いて形成される皮膜は、バインダ成分が、有機ケイ素化合物を主体とするものであり、該有機ケイ素化合物が乾燥等により濃縮されたときに、該有機ケイ素化合物のアルコキシシリル基が加水分解されたシラノール基等と互いに反応して連続皮膜を形成すること；シラノール基がジルコニウム化合物又はチタニウム化合物と架橋反応し、また、前記有機ケイ素化合物の1成分であるシランカップリ

ング剤がエポキシ基又はアミノ基を有しており、該エポキシ基がシラノール基やジルコニウム化合物又はチタニウム化合物と架橋反応し、又は該アミノ基がジルコニウム化合物又はチタニウム化合物や基材金属表面やエポキシ基と反応すること；さらに、加水分解して生成するシラノール基が金属表面と結合を形成すること、等が考えられ、これらの相互作用により、顕著なバリアー効果が生じるものと推定される。また、緻密な表面処理剤皮膜を形成せしめることができ、皮膜の薄膜化が可能となり、導電性が良好な表面処理金属材を得ることができる。

[0062] また、バナジウム化合物は、皮膜中に均一に分散して存在し、金属腐食に対するインヒビター効果を発現する。すなわち、バナジウム化合物は、腐食環境下で一部がイオン化し、不動態化することにより、亜鉛等の金属の腐食を抑制するものと推測される。また、リン酸化合物は、表面処理剤中で、テトラアルコキシシランやその低縮合物が高分子化することを抑制し、そしてバナジウム化合物等を安定に溶解する効果を有するものと推測される。

[0063] すなわち、本発明の表面処理金属材は、テトラアルコキシシラン（低縮合物）及び特定のシランカップリング剤を含有するバインダ成分、バナジウム化合物、及びジルコニウム化合物又はチタニウム化合物等の腐食インヒビター、ならびにリン酸化合物を含有するものであり、その結果、これら構成成分の相互作用により、形成される皮膜が薄膜であっても高い耐食性を有することができ、優れた導通性を維持することが可能になるものと考えられる。

[0064] 本発明の水性金属表面処理剤を用いることによって、耐食性、密着性及び導電性の諸性能を有し、特に耐食性を低下させることなく、導電性に優れた亜鉛系めっき鋼板等の表面処理金属材を提供することができる。本発明の水性金属表面処理剤により皮膜が付着せしめられた亜鉛系めっき鋼板等の表面処理金属材は、種々の用途に適用することができ、例えば、建築、電気、自動車等の各種分野で使用される金属材として好適に用いることができる。

[0065] 以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例により限定されるものではない。なお、以下、

「部」及び「%」は特に断りのない限り、「質量部」及び「質量%」を示すものとする。

[0066] 製造例1～20：バインダ成分（A）の製造

脱イオン水中で、成分（a）、成分（b）及び成分（c）を下記表1に示す配合組成で混合し、酸触媒の存在下で加水分解反応を行い、溶媒を除く有効成分が20%の均一なバインダA1～A20の水性液を得た。なお、製造例18～20（A18～A20）は比較用である。下記表1には、得られたバインダ成分の重量平均分子量も併せて示す。重量平均分子量は、ポリスチレンを基準として下記GPC測定法により求めた。また、下記<sup>29</sup>Si NMRにより各原材料の減少と加水分解縮合物の生成を確認した。

[0067] GPC測定法：ゲルパーミエーションクロマトグラフ装置として、「HLC-8120GPC」（商品名、東ソー社製）を使用し、カラムとして、「TSKgel G4000HXL」、「TSKgel G3000HXL」、「TSKgel G2500HXL」及び「TSKgel G2000HXL」（商品名、いずれも東ソー社製）の計4本を使用し、検出器として、示差屈折率計を使用し、移動相：テトラヒドロフラン、測定温度：40℃、流速：1 mL/minの条件下で測定して保持時間（保持容量）を求める。得られる保持時間（保持容量）を、同一条件で測定した分子量既知の標準ポリスチレンの保持時間（保持容量）と対比し、ポリスチレンの分子量に換算して重量平均分子量を求める。

[0068] <sup>29</sup>Si NMR測定方法：FT-NMR EX-400（商品名、JEOL社製）を使用し、溶媒に重水、内部標準物質にテトラメチルシランを用いて測定する。シランカップリング剤については、-55～-35 ppm付近のシグナルにより、そしてテトラアルコキシシランについては、-100～-80 ppm付近のシグナルにより、それぞれ、原材料由来のアルコキシ基の減少と加水分解縮合物の生成を確認した。

[0069]

[表1]

表1

	バインダ 名称	成分(a)		成分(b)		成分(c)		加水分解 反応有無	重量平均 分子量
		種類	量(部)	種類	量(部)	種類	量(部)		
製造例1	A1	a1	50	b1	50	—	—	有	490
製造例2	A2	a2	50	b2	50	—	—	有	480
製造例3	A3	a3	50	b3	50	—	—	有	400
製造例4	A4	a4	50	b1	50	—	—	有	450
製造例5	A5	a1	40	b1	60	—	—	有	450
製造例6	A6	a1	60	b1	40	—	—	有	500
製造例7	A7	a2	33	b1	67	—	—	有	320
製造例8	A8	a2	67	b2	33	—	—	有	440
製造例9	A9	a1	45	b2	45	c1	10	有	450
製造例10	A10	a2	40	b3	40	c2	20	有	500
製造例11	A11	a3	50	b1	40	c3	10	有	450
製造例12	A12	a4	40	b2	50	c4	10	有	460
製造例13	A13	a1	35	b2	40	c1	25	有	480
製造例14	A14	a2	35	b3	35	c2	30	有	520
製造例15	A15	a1	50	b4	50	—	—	有	600
製造例16	A16	a2	50	b5	50	—	—	有	720
製造例17	A17	a1	50	b1/b4	25/25	—	—	有	630
製造例18	A18	a1	28	b1	72	—	—	有	280
製造例19	A19	a1	72	b1	28	—	—	有	620
製造例20	A20	a1	29	b1	29	c1	42	有	490

[0070] 表1における成分(a)、成分(b)及び成分(c)の種類の欄の各記号は下記の意味を表す。

成分(a)

a1 : テトラエトキシシラン

a2 : テトラメトキシシラン

a3 : テトラエトキシシラン低縮合物 (平均縮合度2)

a4 : テトラエトキシシラン低縮合物 (平均縮合度5)

成分(b)

b1 :  $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

b2 :  $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン

b3 :  $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン

b4 : 3-アミノプロピルトリエトキシシラン

b5 : N-(アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン

成分(c)

- c 1 : トリエトキシエチルシラン
- c 2 : トリメトキシプロピルシラン
- c 3 : ジメトキシジエチルシラン
- c 4 : トリメトキシプロピルシラン低縮合物（平均縮合度 2）。

[0071] 実施例 1～44 及び比較例 1～12 : 水性金属表面処理剤の製造

脱イオン水中で、バインダならびに (d)、(e) 及び (f) 成分及びその他の添加成分を下記表 2 に示す組成にて混合し、pH 調整して金属表面処理剤 1 kg を得た。表 2 中の各成分の量は、金属表面処理剤 1 kg を得るために配合した、バインダならびに下記 (d)、(e) 及び (f) 成分の各成分及びその他の添加成分の量 (g) を示す。製造例 1～20 で得たバインダ A1～A20 は、有効成分含量が 20% であり、有効成分量にて表示する。バインダ以外の上記成分については、固形分量にて表示する。(f) 成分の配合量については、(f) 成分の Zr 換算質量と、バインダの一部を構成する (a) 成分との質量比 (f) / (a) も表示する。なお、金属表面処理剤の pH 調整は、酢酸又は N,N-ジメチルアミノエタノールを使用して行った。また、各金属表面処理剤の貯蔵安定性の試験結果も表 2 に示す。貯蔵安定性の評価は、下記の方法に従って行った。

[0072] 貯蔵安定性：各表面処理剤を 40℃ の恒温槽に 30 日間保管した後、表面処理剤の外観を目視により観察し、次の基準で評価する。

- ◎ : 変化なし
- : わずかな沈殿が見られる
- △ : かなりの沈殿が見られる、又はかなりの粘度上昇がみられる
- × : 大量の沈殿が見られる、又はゲル化している。

[0073]

[表2]

表2

例No.	バインダ		(d)成分		(e)成分		(f)成分			その他		表面処理液 pH	貯蔵 安定性
	種類	量(g)	種類	量(g)	種類	量(g)	種類	量(g)	(f)/(a) 質量比	種類	量(g)		
実施例1	A1	100	d1	20	e1	15	f1	42.7	0.30			8.5	◎
実施例2	A2	100	d1	20	e1	15	f1	42.7	0.30			8.5	◎
実施例3	A3	100	d1	20	e1	15	f1	42.7	0.30	h1	15	8.5	◎
実施例4	A4	100	d1	20	e1	15	f1	42.7	0.30	j	0.5	8.5	◎
実施例5	A5	100	d1	10	e1	15	f1	34.2	0.30			8.5	◎
実施例6	A6	25	d1	8.8	e1	3.8	f1	12.8	0.30			8.5	○
実施例7	A7	100	d1	20	e1	5	f1	28.2	0.30	k	10	8.5	◎
実施例8	A8	100	d1	20	e1	25	f1	57.2	0.30			8.5	◎
実施例9	A9	100	d1	20	e1	15	f1	38.4	0.30			8.5	◎
実施例10	A10	50	d1	10	e1	7.5	f1	17.1	0.30			8.5	◎
実施例11	A11	100	d1	20	e1	15	f1	42.7	0.30	h2	8	8.5	◎
実施例12	A12	100	d1	20	e1	15	f1	11.4	0.10	j	0.5	8.5	◎
実施例13	A13	100	d1	20	e1	15	f1	49.8	0.50			8.0	◎
実施例14	A14	100	d1	20	e1	15	f1	29.9	0.30			10.0	◎
実施例15	A15	100	d1	20	e1	15	f1	42.7	0.30			8.5	◎
実施例16	A16	100	d1	20	e1	15	f1	42.7	0.30			8.5	◎
実施例17	A17	100	d1	20	e1	15	f1	42.7	0.30			8.5	◎
実施例18	A21	100	d1	20	e1	15	f1	42.7	0.30	k	10	8.5	◎
実施例19	A22	100	d1	10	e1	15	f1	42.7	0.30			8.5	◎
実施例20	A23	100	d1	35	e1	15	f1	42.7	0.30			8.5	◎
実施例21	A24	100	d1	20	e1	5	f1	42.7	0.30			8.5	◎
実施例22	A25	100	d1	20	e1	25	f1	34.2	0.30			8.5	◎
実施例23	A26	100	d1	20	e1	15	f1	51.2	0.30			8.0	◎
実施例24	A27	100	d3	10	e1	15	f1	28.2	0.30			8.5	◎
実施例25	A28	100	d1	35	e1	15	f1	57.2	0.30			8.5	◎
実施例26	A29	100	d1	20	e1	15	f1	38.4	0.30			10.0	◎
実施例27	A30	100	d1	20	e1	5	f1	34.2	0.30			8.5	◎
実施例28	A31	50	d1	10	e1	12.5	f1	21.4	0.30			8.5	◎
実施例29	A32	100	d1	20	e1	15	f2	12.0	0.10	h1	15	8.5	◎
実施例30	A33	100	d1	20	e1	15	f2	52.5	0.50	j	0.5	8.5	◎
実施例31	A34	100	d1	20	e1	15	f2	31.5	0.30	k	10	8.5	◎
実施例32	A35	100	d1	20	e1	15	f1	42.7	0.30			8.5	◎
実施例33	A36	100	d1	20	e1	15	f1	42.7	0.30			8.5	◎
実施例34	A37	100	d1	20	e1	15	f1	42.7	0.30			8.5	◎
実施例35	A1	100	d2	20	e2	15	f1	42.7	0.30			8.5	◎
実施例36	A1	130	d1	26	e1	19.5	f2	58.5	0.30			8.5	◎
実施例37	A21	100	d1	20	e2	15	f2	45.0	0.30			8.5	◎
実施例38	A21	100	d2	20	e1	15	f1	42.7	0.30			8.5	◎
実施例39	A8	100	d1	20	e1	15	f1	7.6	0.04			8.5	◎
実施例40	A7	100	d1	20	e1	15	f1	65.7	0.70			8.5	◎
実施例41	A9	100	d1	10	e1	15	f1	38.4	0.30			8.5	◎
実施例42	A29	100	d1	35	e1	15	f1	38.4	0.30			8.5	◎
実施例43	A1	100	d1	20	e1	15	f1	42.7	0.30	h1/j/k	15/05/10	8.5	◎
実施例44	A9	100	d1	20	e1	15	f1	38.4	0.30	h2/j/k	8/05/10	8.5	◎

[0074]

[表3]

表2(続き)

例No.	バインダ		(d)成分		(e)成分		(f)成分			その他		表面処理液 pH	貯蔵 安定性
	種類	量(g)	種類	量(g)	種類	量(g)	種類	量(g)	(f)/(a) 質量比	種類	量(g)		
比較例1	A1	100	d1	1.8	e1	15	f1	42.7	0.30			8.5	×
比較例2	A21	100	d1	65	e1	15	f1	42.7	0.30			8.5	△
比較例3	A9	100	d1	20	e1	0.8	f1	38.4	0.30			8.5	◎
比較例4	A29	100	d1	20	e1	55	f2	40.5	0.30			8.5	×
比較例5	A8	100	d1	20	e1	15	f2	3.0	0.015			8.5	◎
比較例6	A7	100	d1	20	e1	15	f1	103.3	1.10			8.5	×
比較例7	A18	100	d1	20	e1	15	f1	25.6	0.30			8.5	◎
比較例8	A19	100	d1	20	e1	15	f1	59.8	0.30			8.5	×
比較例9	A20	100	d1	20	e1	15	f1	25.6	0.30			8.5	○
比較例10	A38	100	d1	20	e1	15	f1	25.6	0.30			8.5	◎
比較例11	A39	100	d1	20	e1	15	f1	59.8	0.30			8.5	×
比較例12	A40	100	d1	20	e1	15	f1	25.6	0.30			8.5	○

[0075] 上記表2に記載のバインダA21～A40の組成(成分(a)、(b)及び(c)の合計100質量部あたりの配合割合)は下記表3に示すとおりである。

[0076] [表4]

表3

バインダ 名称	成分(a)		成分(b)		成分(c)		加水分解 反応有無
	種類	量(部)	種類	量(部)	種類	量(部)	
A21	a1	50	b1	50	—	—	無
A22	a2	50	b2	50	—	—	無
A23	a3	50	b3	50	—	—	無
A24	a4	50	b1	50	—	—	無
A25	a1	40	b1	60	—	—	無
A26	a1	60	b1	40	—	—	無
A27	a2	33	b1	67	—	—	無
A28	a2	67	b2	33	—	—	無
A29	a1	45	b2	45	c1	10	無
A30	a2	40	b3	40	c2	20	無
A31	a3	50	b1	40	c3	10	無
A32	a4	40	b2	50	c4	10	無
A33	a1	35	b2	40	c1	25	無
A34	a2	35	b3	35	c2	30	無
A35	a1	50	b4	50	—	—	無
A36	a2	50	b5	50	—	—	無
A37	a1	50	b1/b4	25/25	—	—	無
A38	a1	28	b1	72	—	—	無
A39	a1	72	b1	28	—	—	無
A40	a1	29	b1	29	c1	42	無

[0077] また、前記表2における(d)成分、(e)成分及び(f)成分の種類

欄の各記号ならびにその他の添加成分の種類欄の各記号は下記の意味を有する。

(d) 成分

- d 1 : 1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸、
- d 2 : 1-ヒドロキシメタン-1, 1-ジホスホン酸、
- d 3 : オルトリン酸、

(e) 成分

- e 1 : メタバナジン酸アンモニウム  $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ 、
- e 2 : メタバナジン酸ナトリウム  $[\text{NaVO}_3]$ 、

(f) 成分

- f 1 : 炭酸ジルコニルアンモニウム  $[(\text{NH}_4)_2\text{ZrO}(\text{CO}_3)_2]$ 、
- f 2 : 炭酸ジルコニルナトリウム  $[\text{Na}_2\text{ZrO}(\text{CO}_3)_2]$ 、

その他の添加成分

- h 1 : チタン弗化アンモニウム  $[(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6]$
- h 2 : 硝酸アルミニウム・九水塩  $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})]$
- j : ポリエチレンワックス (三井化学 (株) 製、商品名「ケミパールW-700」)、
- k : アクリル樹脂エマルジョン (ヘンケルジャパン (株) 製、商品名「ヨドゾールAD123」)。

[0078] 実施例 45

板厚 0.8 mm 及び目付量 20/20 (g/m<sup>2</sup>) の電気亜鉛めっき鋼板 (以下、「EG」と略称することがある) に、アルカリ脱脂剤 (日本シービーケミカル社製、商品名「ケミクリーナー561B」) を溶解した濃度 2% の水溶液を、60℃の温度条件で2分間スプレー処理することにより脱脂し、水洗し、乾燥した後、この鋼板の表面に、上記実施例1で得た金属表面処理剤をロールコートにて塗装し、素材到達温度が100℃になるようにして20秒間焼付けて表面処理剤皮膜の付着量が0.4 g/m<sup>2</sup>の表面処理板を得た。

[0079] 実施例 4 6 ~ 9 8 及び比較例 1 3 ~ 2 4

上記実施例 4 5 において、下記表 4 に示す仕様に従い、脱脂された各鋼板上に各金属表面処理剤を塗装し、焼付けする以外は実施例 4 5 と同様の操作を行い、各表面処理板を得た。

[0080] 表 4 において、金属基材の種類のカラムに記載の各略号は下記の意味を有する。なお、めっき目付量は表面と裏面のそれぞれの目付量を表示する。

E G : 板厚 0. 8 mm 及びめっき目付量 2 0 / 2 0 ( g / m<sup>2</sup> ) の電気亜鉛めっき鋼板

G I : 板厚 0. 8 mm 及びめっき目付量 6 0 / 6 0 ( g / m<sup>2</sup> ) の熔融亜鉛めっき鋼板

G A : 板厚 0. 8 mm 及びめっき目付量 4 0 / 4 0 ( g / m<sup>2</sup> ) の鉄-亜鉛合金化熔融亜鉛めっき鋼板

G L : 板厚 0. 8 mm 及びめっき目付量 6 0 / 6 0 ( g / m<sup>2</sup> ) のアルミニウム-亜鉛合金メッキ鋼板、合金中アルミニウムを約 5 5 % 含有。

[0081] 得られた各表面処理板について、下記試験方法に従い性能試験を行った。その試験結果も後記表 4 に示す。

[0082] [試験方法]

塗装性（塗膜外観）：各表面処理板を目視により観察し、下記の基準により評価する。

a : ムラが全く認められず、全面が均一な色相である

b : 虹色状のムラがわずかに認められるが、実用上問題の無い程度である

c : 虹色状のムラがかなり認められ、実用上問題がある。

[0083] 耐食性試験（初期耐食性及び脱脂後耐食性）：

初期耐食性は、得られた各表面処理板について、下記の塩水噴霧試験により評価する。

[0084] 脱脂後耐食性は、得られた各表面処理板に、アルカリ脱脂剤（日本パーカライジング社製、商品名「パルクリーンCL-N364S」）を溶解した濃度 2 % の水溶液を、6 0 ° C の温度で 2 分間スプレー処理することにより脱脂

し、水洗し、乾燥した後の表面処理板について、下記の塩水噴霧試験により評価する。

[0085] (塩水噴霧試験) 各表面処理板の端面部及び裏面部をシールし、JIS Z 2371による塩水噴霧試験(SST)により、試験時間120時間及び240時間での錆の発生程度を目視により観察し、下記の基準により評価する。

- a : 錆発生が認められない
- b : 錆発生が全面積の5%未満
- c : 錆発生が全面積の5%以上でかつ10%未満
- d : 錆発生が全面積の10%以上でかつ50%未満
- e : 錆発生が全面積の50%以上。

[0086] 密着性試験：各表面処理板の表面処理剤皮膜面に、カッターナイフにて素地に達するように、10mm四方に1mm×1mmの正方形が100個となるよう基盤目の切込みを入れた。この基盤目部が外側に押出されるように、エリクセン試験(7mm押し出し)を行った後、押出された加工部にセロハン粘着テープを密着させ、瞬時に剥離して、表面処理剤皮膜の剥離の程度を次の基準で評価する。

- ◎ : 表面処理剤皮膜の剥離が認められない
- × : 表面処理剤皮膜の剥離が認められる。

[0087] 導電性試験：導電性測定装置(三菱化学アナリテック(株)製、ロレスタGP、ASP端子)を用いて、表面処理板の任意の10箇所の表面抵抗値を測定し、 $10^{-4}\Omega$ 以下を示す回数で評価する。

- a : 10回すべて
- b : 6~9回
- c : 1~5回
- d : 0回。

[0088]

[表5]

表4

例No.	表面处理剂 (実施例No.)	金属 基材	表面处理皮膜 付着量(g/m <sup>2</sup> )	塗膜 外観	初期耐食性		脱脂後耐食性		密着性 ゴハン目-エッセ	導電性
					120H	240H	120H	240H		
実施例45	実施例1	EG	0.4	a	a	a	a	b	◎	a
実施例46	実施例2	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
実施例47	実施例3	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
実施例48	実施例4	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
実施例49	実施例5	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
実施例50	実施例6	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
実施例51	実施例7	EG	0.4	a	a	a	a	b	◎	a
実施例52	実施例8	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
実施例53	実施例9	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
実施例54	実施例10	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
実施例55	実施例11	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
実施例56	実施例12	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
実施例57	実施例13	EG	0.4	a	a	a	a	b	◎	a
実施例58	実施例14	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
実施例59	実施例15	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
実施例60	実施例16	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
実施例61	実施例17	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
実施例62	実施例18	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
実施例63	実施例19	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
実施例64	実施例20	EG	0.4	a	a	a	a	b	◎	a
実施例65	実施例21	EG	0.4	a	a	a	a	b	◎	a
実施例66	実施例22	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
実施例67	実施例23	EG	0.4	a	a	a	a	b	◎	a
実施例68	実施例24	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
実施例69	実施例25	EG	0.4	a	a	a	a	b	◎	a
実施例70	実施例26	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
実施例71	実施例27	EG	0.4	a	a	a	a	b	◎	a
実施例72	実施例28	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
実施例73	実施例29	EG	0.4	a	a	a	a	b	◎	a
実施例74	実施例30	EG	0.4	a	a	a	a	b	◎	a
実施例75	実施例31	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
実施例76	実施例32	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
実施例77	実施例33	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
実施例78	実施例34	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
実施例79	実施例35	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
実施例80	実施例36	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
実施例81	実施例37	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
実施例82	実施例38	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
実施例83	実施例39	EG	0.4	a	a	a	a	b	◎	a
実施例84	実施例40	EG	0.4	a	a	a	a	b	◎	a
実施例85	実施例41	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
実施例86	実施例42	EG	0.4	a	a	a	a	b	◎	a
実施例87	実施例43	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
実施例88	実施例44	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a

[0089]

[表6]

表4 (続き)

例No.	表面処理剤 (比較例No.)	金属 基材	表面処理皮膜 付着量(g/m <sup>2</sup> )	塗膜 外観	初期耐食性		脱脂後耐食性		密着性 ポパツ目-エリクセン	導電性
					120H	240H	120H	240H		
実施例89	実施例4	EG	0.1	a	a	b	a	b	◎	a
実施例90	実施例4	EG	0.2	a	a	a	a	b	◎	a
実施例91	実施例4	EG	0.7	a	a	a	a	a	◎	a
実施例92	実施例4	EG	1.0	a	a	a	a	a	◎	a
実施例93	実施例4	GI	0.4	a	a	a	a	a	◎	b
実施例94	実施例18	GI	0.4	a	a	a	a	a	◎	b
実施例95	実施例4	GA	0.4	a	a	b	a	b	◎	b
実施例96	実施例18	GA	0.4	a	a	b	a	b	◎	b
実施例97	実施例4	GL	0.4	a	a	a	a	b	◎	b
実施例98	実施例18	GL	0.4	a	a	a	a	b	◎	b
比較例13	比較例1	EG	0.4	a	c	d	d	e	◎	a
比較例14	比較例2	EG	0.4	b	c	d	d	e	×	b
比較例15	比較例3	EG	0.4	b	c	d	a	b	◎	b
比較例16	比較例4	EG	0.4	c	a	a	d	e	△	c
比較例17	比較例5	EG	0.4	a	d	e	e	e	◎	a
比較例18	比較例6	EG	0.4	b	a	a	d	e	×	e
比較例19	比較例7	EG	0.4	a	a	a	b	c	◎	c
比較例20	比較例8	EG	0.4	b	a	a	a	b	○	c
比較例21	比較例9	EG	0.4	a	c	e	d	d	○	b
比較例22	比較例10	EG	0.4	a	a	a	b	c	◎	c
比較例23	比較例11	EG	0.4	b	a	a	a	b	○	c
比較例24	比較例12	EG	0.4	a	c	e	d	d	○	b

[0090] 上記の試験結果から明らかなように、本発明の水性金属表面処理剤は、塗装性及び貯蔵安定性に優れ、本発明の水性金属表面処理剤から形成される処理剤皮膜は、塗膜外観、耐食性、密着性及び導電性のすべてを満足するものである。

[0091] 実施例99～142及び比較例25～36：水性金属表面処理剤の製造

脱イオン水中で、バイндаならびに(d)、(e)及び(f')成分及びその他の添加成分を下記表5に示す組成にて混合し、pH調整して金属表面処理剤1kgを得た。表5中の各成分の量は、金属表面処理剤1kgを得るために配合した、バイндаならびに下記(d)、(e)及び(f')成分の各成分及びその他の添加成分の量(g)を示す。製造例1～20で得たバイндаA1～A20は、有効成分含量が20%であり、有効成分量にて表示する。バイнда以外の上記成分については、固形分量にて表示する。なお、金属表面処理剤のpH調整は、酢酸又はN,N-ジメチルアミノエタノールを使用して行った。また、各金属表面処理剤の貯蔵安定性の試験結果も表5に

示す。貯蔵安定性の評価は、前記表2におけると同じ方法に従って行った。

[0092] [表7]

表5

例No.	バインダ		(d)成分		(e)成分		(f')成分		その他		表面処理液 pH	貯蔵 安定性
	種類	量(g)	種類	量(g)	種類	量(g)	種類	量(g)	種類	量(g)		
実施例99	A1	100	d1	20	e1	15	f'1	20.4			8.5	◎
実施例100	A2	100	d1	20	e1	15	f'1	20.4			8.5	◎
実施例101	A3	100	d1	20	e1	15	f'1	20.4	h	8	8.5	◎
実施例102	A4	100	d1	20	e1	15	f'1	20.4	j	0.5	8.5	◎
実施例103	A5	100	d1	10	e1	15	f'1	26			8.5	◎
実施例104	A6	25	d1	8.8	e1	3.8	f'1	6			8.5	○
実施例105	A7	100	d1	20	e1	5	f'1	17	k	10	8.5	◎
実施例106	A8	100	d1	20	e1	25	f'1	57			8.5	◎
実施例107	A9	100	d1	20	e1	15	f'1	34			8.5	◎
実施例108	A10	50	d1	10	e1	7.5	f'1	17.1			8.5	◎
実施例109	A11	100	d1	20	e1	15	f'1	20.4	h	8	8.5	◎
実施例110	A12	100	d1	20	e1	15	f'1	10.5	j	0.5	8.5	◎
実施例111	A13	100	d1	20	e1	15	f'1	21			8.0	◎
実施例112	A14	100	d1	20	e1	15	f'1	29			10.0	◎
実施例113	A15	100	d1	20	e1	15	f'1	20.4			8.5	◎
実施例114	A16	100	d1	20	e1	15	f'1	20.4			8.5	◎
実施例115	A17	100	d1	20	e1	15	f'1	20.4			8.5	◎
実施例116	A21	100	d1	20	e1	15	f'1	20.4	k	10	8.5	◎
実施例117	A22	100	d1	10	e1	15	f'1	20.4			8.5	◎
実施例118	A23	100	d1	35	e1	15	f'1	20.4			8.5	◎
実施例119	A24	100	d1	20	e1	5	f'1	20.4			8.5	◎
実施例120	A25	100	d1	20	e1	25	f'1	26			8.5	○
実施例121	A26	100	d1	20	e1	15	f'1	50.8			8.0	◎
実施例122	A27	100	d3	10	e1	15	f'1	17			8.5	◎
実施例123	A28	100	d1	35	e1	15	f'1	57			8.5	◎
実施例124	A29	100	d1	20	e1	15	f'1	34			10.0	◎
実施例125	A30	100	d1	20	e1	5	f'1	26			8.5	◎
実施例126	A31	50	d1	10	e1	12.5	f'1	10			8.5	◎
実施例127	A32	100	d1	20	e1	15	f'2	10.2	h	8	8.5	◎
実施例128	A33	100	d1	20	e1	15	f'2	20.4	j	0.5	8.5	◎
実施例129	A34	100	d1	20	e1	15	f'2	20.4	k	10	8.5	◎
実施例130	A35	100	d1	20	e1	15	f'1	20.4			8.5	◎
実施例131	A36	100	d1	20	e1	15	f'1	20.4			8.5	◎
実施例132	A37	100	d1	20	e1	15	f'1	20.4			8.5	◎

[0093]

[表8]

表5(続き)

例No.	バインダ		(d)成分		(e)成分		(f')成分		その他		表面処理液 pH	貯蔵 安定性
	種類	量(g)	種類	量(g)	種類	量(g)	種類	量(g)	種類	量(g)		
実施例133	A1	100	d2	20	e2	15	f'1	20.4			8.5	◎
実施例134	A1	130	d1	26	e1	19.5	f'2	58.3			8.5	◎
実施例135	A21	100	d1	20	e2	15	f'2	45.0			8.5	◎
実施例136	A21	100	d2	20	e1	15	f'1	20.4			8.5	◎
実施例137	A8	100	d1	20	e1	15	f'1	1.8			8.5	◎
実施例138	A7	100	d1	20	e1	15	f'1	65.7			8.5	◎
実施例139	A9	100	d1	10	e1	15	f'1	34			8.5	◎
実施例140	A29	100	d1	35	e1	15	f'1	34			8.5	◎
実施例141	A1	100	d1	20	e1	15	f'1	20.4	h2/j/k	8/0.5/ 10	8.5	◎
実施例142	A9	100	d1	20	e1	15	f'1	20.4	h2/j/k	8/0.5/ 10	8.5	◎
比較例25	A1	100	d1	1.8	e1	15	f'1	20.4			8.5	×
比較例26	A21	100	d1	65	e1	15	f'1	20.4			8.5	◎
比較例27	A9	100	d1	20	e1	0.8	f'1	20.4			8.5	◎
比較例28	A29	100	d1	20	e1	55	f'2	20.4			8.5	×
比較例29	A8	100	d1	20	e1	15	f'2	0.05			8.5	◎
比較例30	A7	100	d1	20	e1	15	f'1	103.3			8.5	×
比較例31	A18	100	d1	20	e1	15	f'1	20.4			8.5	◎
比較例32	A19	100	d1	20	e1	15	f'1	20.4			8.5	×
比較例33	A20	100	d1	20	e1	15	f'1	20.4			8.5	○
比較例34	A38	100	d1	20	e1	15	f'1	20.4			8.5	◎
比較例35	A39	100	d1	20	e1	15	f'1	20.4			8.5	×
比較例36	A40	100	d1	20	e1	15	f'1	20.4			8.5	○

[0094] 上記表5に記載のバインダA21～A40の組成(成分(a)、(b)及び(c)の合計100質量部あたりの配合割合)は前記表3に示すとおりである。

また、上記表5における(d)成分及び(e)成分ならびにその他の添加成分の種類欄の各記号は前記表2におけると同じ意味を有し、そして(f')成分の種類欄の各記号は下記の意味を表す。

(f')成分

f'1 : チタン弗化アンモニウム [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>]、

f'2 : 弗化チタン酸 [H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>]。

[0095] 実施例143

板厚0.8mm及び目付量20/20(g/m<sup>2</sup>)の電気亜鉛めっき鋼板(EG)に、アルカリ脱脂剤(日本シービーケミカル社製、商品名「ケミクリ

「ナー５６１Ｂ」）を溶解した濃度２％の水溶液を、６０℃の温度条件で２分間スプレー処理することにより脱脂し、水洗し、乾燥した後、この鋼板の表面に、上記実施例９９で得た金属表面処理剤をロールコートにて塗装し、素材到達温度が１００℃になるようにして２０秒間焼付けて表面処理剤皮膜の付着量が０．４ｇ／ｍ<sup>２</sup>の表面処理板を得た。

[0096] 実施例１４４～１９６及び比較例３７～４８

上記実施例１４３において、下記表６に示す仕様に従い、脱脂された各鋼板上に各金属表面処理剤を塗装し、焼付けする以外は実施例１４３と同様の操作を行い、各表面処理板を得た。

[0097] 表６において、金属基材の種類欄に記載の各略号は前記表４におけると同じ意味を有する。

得られた各表面処理板について、前記表４におけると同じ試験方法に基づき性能試験を行った。その試験結果を下記表６に示す。

[0098]

[表9]

表6

例No.	表面处理剂 (实施例No.)	金属 基材	表面处理皮膜 付着量(g/m <sup>2</sup> )	塗膜 外觀	初期耐食性		脱脂後耐食性		密着性 コケツ目-エリヤツ	導電性
					120H	240H	120H	240H		
实施例143	实施例99	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
实施例144	实施例100	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
实施例145	实施例101	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
实施例146	实施例102	EG	0.4	a	a	b	a	b	◎	a
实施例147	实施例103	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
实施例148	实施例104	EG	0.4	a	a	b	a	a	◎	a
实施例149	实施例105	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
实施例150	实施例106	EG	0.4	a	a	b	a	b	◎	a
实施例151	实施例107	EG	0.4	a	a	b	a	b	◎	a
实施例152	实施例108	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
实施例153	实施例109	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
实施例154	实施例110	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
实施例155	实施例111	EG	0.4	a	a	a	a	b	◎	a
实施例156	实施例112	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
实施例157	实施例113	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
实施例158	实施例114	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
实施例159	实施例115	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
实施例160	实施例116	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
实施例161	实施例117	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
实施例162	实施例118	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
实施例163	实施例119	EG	0.4	a	a	a	a	b	◎	a
实施例164	实施例120	EG	0.4	a	a	a	a	b	◎	a
实施例165	实施例121	EG	0.4	a	a	b	a	b	◎	b
实施例166	实施例122	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
实施例167	实施例123	EG	0.4	a	a	b	a	b	◎	a
实施例168	实施例124	EG	0.4	a	a	a	a	b	◎	b
实施例169	实施例125	EG	0.4	a	a	a	a	b	◎	a
实施例170	实施例126	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
实施例171	实施例127	EG	0.4	a	a	a	a	b	◎	a
实施例172	实施例128	EG	0.4	a	a	b	a	b	◎	a
实施例173	实施例129	EG	0.4	a	a	a	a	b	◎	a
实施例174	实施例130	EG	0.4	a	a	a	a	b	◎	a
实施例175	实施例131	EG	0.4	a	a	a	a	b	◎	a
实施例176	实施例132	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
实施例177	实施例133	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
实施例178	实施例134	EG	0.4	a	a	b	a	b	◎	b
实施例179	实施例135	EG	0.4	a	a	b	a	b	◎	b
实施例180	实施例136	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
实施例181	实施例137	EG	0.4	a	a	b	a	b	◎	a
实施例182	实施例138	EG	0.4	a	a	b	a	b	◎	b
实施例183	实施例139	EG	0.4	a	a	a	a	b	◎	a
实施例184	实施例140	EG	0.4	a	a	a	a	b	◎	a
实施例185	实施例141	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a
实施例186	实施例142	EG	0.4	a	a	a	a	a	◎	a

[0099]

[表10]

表6 (続き)

例No.	表面処理剤 (比較例No.)	金属 基材	表面処理皮膜 付着量(g/m <sup>2</sup> )	塗膜 外観	初期耐食性		脱脂後耐食性		密着性 コウゾロ目-エリクセン	導電性
					120H	240H	120H	240H		
実施例187	実施例102	EG	0.1	a	a	b	a	b	◎	a
実施例188	実施例102	EG	0.2	a	a	b	a	b	◎	a
実施例189	実施例102	EG	0.7	a	a	a	a	a	◎	a
実施例190	実施例102	EG	1.0	a	a	a	a	a	◎	b
実施例191	実施例102	GI	0.4	a	a	a	a	a	◎	b
実施例192	実施例116	GI	0.4	a	a	a	a	a	◎	b
実施例193	実施例102	GA	0.4	a	a	b	a	b	◎	b
実施例194	実施例116	GA	0.4	a	a	b	a	b	◎	b
実施例195	実施例102	GL	0.4	a	a	a	a	b	◎	b
実施例196	実施例116	GL	0.4	a	a	a	a	b	◎	b
比較例37	比較例25	EG	0.4	a	d	e	d	e	◎	a
比較例38	比較例26	EG	0.4	b	c	d	d	e	×	b
比較例39	比較例27	EG	0.4	b	c	d	a	c	◎	b
比較例40	比較例28	EG	0.4	c	a	a	d	e	△	c
比較例41	比較例29	EG	0.4	a	e	e	e	e	◎	a
比較例42	比較例30	EG	0.4	b	a	a	d	e	×	e
比較例43	比較例31	EG	0.4	a	a	c	b	c	◎	c
比較例44	比較例32	EG	0.4	b	a	c	a	b	○	c
比較例45	比較例33	EG	0.4	a	c	e	d	d	○	b
比較例46	比較例34	EG	0.4	a	a	c	b	c	◎	c
比較例47	比較例35	EG	0.4	b	a	c	a	b	○	c
比較例48	比較例36	EG	0.4	a	c	e	d	d	○	b

[0100] 上記の試験結果から明らかなように、本発明の水性金属表面処理剤は、塗装性及び貯蔵安定性に優れ、本発明の水性金属表面処理剤から形成される処理剤皮膜は、塗膜外観、耐食性、密着性及び導電性のすべてを満足するものである。

## 請求の範囲

[請求項1]

(a) テトラアルコキシシラン及びテトラアルコキシシランの低縮合物の少なくとも1種 30～70質量部と、

(b) エポキシ基含有シランカップリング剤及びアミノ基含有シランカップリング剤から選ばれる少なくとも1種のシランカップリング剤 30～70質量部と、

(c) モノー、ジーもしくはトリーアルコキシシランの少なくとも1種及び／又はモノー、ジーもしくはトリーアルコキシシランの少なくとも1種の低縮合体 0～40質量部

の混合物 (I) 又は混合物 (I) を加水分解縮合反応させることにより得られる加水分解縮合物 (II) からなるバインダ成分 (A)、

(d) リン酸化合物、

(e) バナジウム化合物、及び

(f) ジルコニウム化合物又は (f') チタニウム化合物

を含有する水性金属表面処理剤であって、

上記 (a)、(b) 及び (c) 成分の合計100質量部あたり、

リン酸化合物 (d) を2～60質量部、及び

バナジウム化合物 (e) を1～50質量部含有し、且つ

ジルコニウム化合物 (f) を、該 (f) 成分のZr換算質量と上記

(a) 成分との質量比 (f) / (a) が0.02以上で且つ1.0未満となる量で含有するか、又はチタニウム化合物 (f') を、上記 (a)、(b) 及び (c) 成分の合計100質量部あたり、0.1～100質量部含有する

ことを特徴とする水性金属表面処理剤。

[請求項2]

バインダ成分 (A) が、(a)、(b) 及び (c) 成分の合計100質量部あたり、(a) 成分 40～60質量部と、(b) 成分 40～60質量部と、(c) 成分 0～20質量部の混合物又は該混合物を加水分解縮合反応させることにより得られる加水分解縮合物から

なる請求項1に記載の水性金属表面処理剤。

- [請求項3] バインダ成分(A)が加水分解縮合物(11)である請求項1又は2に記載の水性金属表面処理剤。
- [請求項4] リン酸化合物(d)が1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸である請求項1~3のいずれか1項に記載の水性金属表面処理剤。
- [請求項5] バナジウム化合物(e)がメタバナジン酸アンモニウムである請求項1~4のいずれか1項に記載の水性金属表面処理剤。
- [請求項6] ジルコニウム化合物(f)が炭酸ジルコニルアンモニウム〔 $(\text{NH}_4)_2\text{ZrO}(\text{CO}_3)_2$ 〕又は炭酸ジルコニルナトリウム〔 $\text{Na}_2\text{ZrO}(\text{CO}_3)_2$ 〕である請求項1~5のいずれか1項に記載の水性金属表面処理剤。
- [請求項7] チタニウム化合物(f')がチタンフッ化水素酸( $\text{H}_2\text{TiF}_6$ )又はチタンフッ化アンモニウム〔 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 〕である請求項1~6のいずれか1項に記載の水性金属表面処理剤。
- [請求項8] (a)、(b)及び(c)成分の合計100質量部あたり、リン酸化合物(d)を10~35質量部及びバナジウム化合物(e)を5~20質量部含有する請求項1~7のいずれか1項に記載の水性金属表面処理剤。
- [請求項9] ジルコニウム化合物(f)を、該(f)成分のZr換算質量と上記(a)成分との質量比(f)/(a)が0.10~0.50の範囲内となる量で含有する請求項1~8のいずれか1項に記載の水性金属表面処理剤。
- [請求項10] チタニウム化合物(f')を、上記(a)、(b)及び(c)成分の合計100質量部あたり、5~30質量部含有する請求項1~9のいずれか1項に記載の水性金属表面処理剤。
- [請求項11] 水性有機樹脂及び/又はワックスをさらに含有する請求項1~10のいずれか1項に記載の水性金属表面処理剤。
- [請求項12] 2~11の範囲内のpHを有する請求項1~11のいずれか1項に

記載の水性金属表面処理剤。

[請求項13] 金属材の表面上に、請求項1～12のいずれか1項に記載の水性金属表面処理剤を乾燥皮膜質量で0.05～1.5g/m<sup>2</sup>となるように塗装し、乾燥させることを特徴とする金属材の表面処理方法。

[請求項14] 金属材が亜鉛系めっき鋼板である請求項13に記載の表面処理方法。

[請求項15] 金属材の表面上に、請求項1～12のいずれか1項に記載の水性金属表面処理剤による皮膜が乾燥皮膜質量で0.05～1.5g/m<sup>2</sup>の量で付着せしめられた表面処理金属材。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060881

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C22/07, B05D7/14, B32B15/08, C09D5/08, C09D7/12, C09D163/00,  
C09D183/02, C09D183/06, C09D183/08, C23C22/36, C23C22/42, C23C22/44,  
C23C22/60, C23C22/68

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-177314 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 12 July 2007 (12.07.2007), claims; paragraphs [0010], [0052], [0061], [0084] to [0102] (Family: none)	1-15
X	WO 2011/052701 A1 (JFE Steel Corp.), 05 May 2011 (05.05.2011), claims; paragraphs [0001] to [0008], [0016], [0031], [0039], [0045], [0050], [0056], [0142] to [0189] & TW 201122156 A	1-15

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
17 July, 2012 (17.07.12)Date of mailing of the international search report  
31 July, 2012 (31.07.12)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2012/060881

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

*C23C22/07(2006.01)i, B05D7/14(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i,  
C09D5/08(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D163/00(2006.01)i,  
C09D183/02(2006.01)i, C09D183/06(2006.01)i, C09D183/08(2006.01)i,  
C23C22/36(2006.01)i, C23C22/42(2006.01)i, C23C22/44(2006.01)i,  
C23C22/60(2006.01)i, C23C22/68(2006.01)i*

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. 特別ページ参照										
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C23C22/07, B05D7/14, B32B15/08, C09D5/08, C09D7/12, C09D163/00, C09D183/02, C09D183/06, C09D183/08, C23C22/36, C23C22/42, C23C22/44, C23C22/60, C23C22/68										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2012年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2012年	日本国実用新案登録公報	1996-2012年	日本国登録実用新案公報	1994-2012年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2012年									
日本国実用新案登録公報	1996-2012年									
日本国登録実用新案公報	1994-2012年									
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X	JP 2007-177314 A (日本ペイント株式会社) 2007.07.12, 【特許請求の範囲】, 【0010】, 【0052】, 【0061】, 【0084】 - 【0102】 (ファミリーなし)	1-15								
X	WO 2011/052701 A1 (JFEスチール株式会社) 2011.05.05, 請求の範囲, [0001] - [0008], [0016], [0031], [0039], [0045], [0050], [0056], [0142] - [0189] & TW 201122156 A	1-15								
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。										
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 17.07.2012	国際調査報告の発送日 31.07.2012									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 柰屋 健太郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	4E 3635								

## 発明の属する分野の分類

C23C22/07(2006.01)i, B05D7/14(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, C09D5/08(2006.01)i,  
C09D7/12(2006.01)i, C09D163/00(2006.01)i, C09D183/02(2006.01)i,  
C09D183/06(2006.01)i, C09D183/08(2006.01)i, C23C22/36(2006.01)i,  
C23C22/42(2006.01)i, C23C22/44(2006.01)i, C23C22/60(2006.01)i, C23C22/68(2006.01)i