

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-298837

(P2005-298837A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005. 10. 27)

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C 2 3 C 22/40

C 2 3 C 22/40

4 F 1 0 0

B 3 2 B 15/08

B 3 2 B 15/08

T

4 J 0 0 2

C 0 8 K 3/10

C 0 8 K 3/10

4 J 0 3 8

C 0 8 K 3/36

C 0 8 K 3/36

4 K 0 2 6

C 0 8 K 5/5425

C 0 8 K 5/5425

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-112074 (P2004-112074)

(22) 出願日 平成16年4月6日(2004. 4. 6)

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72) 発明者 諸星 好一

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

(72) 発明者 中野 多佳士

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

(72) 発明者 田中 正一

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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属表面処理組成物及びそれを使用した金属板

(57) 【要約】

【課題】 有害なクロムを含有せず、しかも1層の被膜で耐食性と潤滑性に優れた表面処理金属板を形成することのできる金属表面処理組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 水溶性又は水分散性ポリウレタン樹脂の固形分100重量部に対して、(B) シリカ粒子 10～40重量部、(C) シランカップリング剤 0.3～25重量部、(D) バナジン酸化合物 0.3～30重量部、(E) 金属弗化水素酸及び金属弗化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の弗化合物 1～20重量部、及び(F) 潤滑機能付与剤 0.5～30重量部を含有してなることを特徴とする金属表面処理組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (A) 水溶性又は水分散性ポリウレタン樹脂の固形分 100 重量部に対して、
(B) シリカ粒子 10 ~ 40 重量部、
(C) シランカップリング剤 0.3 ~ 25 重量部、
(D) バナジン酸化合物 0.3 ~ 30 重量部、
(E) 金属弗化水素酸及び金属弗化水素酸塩から選ばれる少なくとも 1 種の弗化化合物
1 ~ 20 重量部、及び
(F) 潤滑機能付与剤 0.5 ~ 30 重量部

を含有してなることを特徴とする金属表面処理組成物。

10

【請求項 2】

水溶性又は水分散性ポリウレタン樹脂 (A) が、カルボキシル基を含有するポリウレタン樹脂のカルボキシル基の一部又は全部が塩基性化合物で中和し、水中に分散してなるものである請求項 1 に記載の金属表面処理組成物。

【請求項 3】

シリカ粒子 (B) の平均粒子径が 1 ~ 100 nm の範囲内である請求項 1 又は 2 に記載の金属表面処理組成物。

【請求項 4】

バナジン酸化合物 (D) が、メタバナジン酸アンモニウム、酸化バナジウム、メタバナジン酸ナトリウム及びメタバナジン酸カリウムなる群から選ばれる少なくとも 1 種のバナジウム化合物である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の金属表面処理組成物。

20

【請求項 5】

潤滑機能付与剤 (F) が 100 以上の軟化点を有するポリオレフィン系ワックス及び / 又はフッ素系樹脂粉末からなる請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の金属表面処理組成物。

【請求項 6】

鋼板に、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の金属表面処理組成物を乾燥皮膜重量で 0.3 ~ 6.0 g / m² 塗布し、皮膜形成してなる潤滑性の優れた金属板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、従来のクロム処理工程が無くても、加工性、耐食性、潤滑性、上塗塗装性等に優れた被膜を得ることのできる金属表面処理組成物に関するものであり、該表面処理組成物を用いて得られる、特に家電、自動車等の分野に有用な表面処理金属板に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、プレス油塗布が省略できる潤滑性に優れた鋼板が開発され自動車、家電、建材などの分野で用いられている。これらの潤滑鋼板は、耐食性に優れていることが必要であり、通常クロメート処理された鋼板の上に潤滑性を付与した被膜が形成されている（例えば、特許文献 1 等参照。）。

40

【0003】

しかしながら近年クロムの毒性が社会問題になっている。クロム酸塩を使用する表面処理方法は、処理工程でのクロム酸塩ヒュームの飛散の問題、排水処理設備に多大な費用を要すること、さらには化成処理皮膜からクロム酸の溶出による問題などがある。また 6 価クロム化合物は、IARC (International Agency for Research on Cancer Review) を初めとして多くの公的機関が人体に対する発癌性物質に指定しており、極めて有害な物質である。

【0004】

また、クロメート処理を行った後に、さらに潤滑被膜を形成するための処理剤を塗布するのではコストがかかり過ぎるという指摘もあり、有害なクロムを含有せず、しかも耐食

50

性と潤滑性を兼ね備えた１層の被膜よりなる表面処理鋼板の要求が強くなってきた。

【０００５】

このような要求に対応するため、水溶性樹脂及び／又は水分散性樹脂、潤滑機能付与剤、シリカ粒子及びバナジウム化合物を含有してなる潤滑皮膜を形成可能な組成物を開発し、開示した（特許文献２参照。）。

【０００６】

しかしながら、上記の系では、厳しい性能を求められる部位へ適応するには耐食性などの点で困難であった。

【０００７】

【特許文献１】特開平９－９９５１７号公報

10

【０００８】

【特許文献２】特開２００３－１８３５８７号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

本発明の目的は、有害なクロムを含有せず、しかも１層の被膜で耐食性と潤滑性に優れた表面処理金属板を形成することのできる金属表面処理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】

【００１０】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、水溶性又は水分散性の有機樹脂としてポリウレタン樹脂を用い、これにシリカ粒子、シランカップリング剤、バナジン酸化合物、特定の弗化合物及び潤滑機能付与剤を組み合わせることで潤滑性を有し、且つクロメート処理に匹敵する耐食性を有する被膜を形成することのできる金属表面処理組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

【００１１】

かくして本発明は、（Ａ）水溶性又は水分散性ポリウレタン樹脂の固形分１００重量部に対して、

（Ｂ）シリカ粒子 １０～４０重量部、

（Ｃ）シランカップリング剤 ０．３～２５重量部、

（Ｄ）バナジン酸化合物 ０．３～３０重量部、

30

（Ｅ）金属弗化水素酸及び金属弗化水素酸塩から選ばれる少なくとも１種の弗化合物 １～２０重量部、及び

（Ｆ）潤滑機能付与剤 ０．５～３０重量部

を含有してなることを特徴とする金属表面処理組成物に関する。

【００１２】

また、本発明は、鋼板に、上記金属表面処理組成物を塗布し、皮膜形成してなる潤滑性に優れた金属板に関する。

【発明の効果】

【００１３】

本発明の金属表面処理組成物は、それより得られる被膜の連続層を形成する有機樹脂としてウレタン樹脂を用いることにより被膜の柔軟性を確保するとともに、ウレタン樹脂とシリカ粒子及びシランカップリング剤を組み合わせることによる素材金属との強固な密着性を得ることができ、また、これにバナジン酸化合物と特定の弗化合物を組み合わせることで耐食性を大幅に向上させることができ、さらにこれに潤滑機能付与剤を組み合わせることで、潤滑性に優れ且つクロメート処理に匹敵する耐食性が得られたものであり、特に家電、自動車等の分野に有用なものである。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【００１４】

本発明の金属表面処理組成物は、水溶性又は水分散性ポリウレタン樹脂（Ａ）、シリカ粒子（Ｂ）、シランカップリング剤（Ｃ）、バナジン酸化合物（Ｄ）、金属弗化水素酸及

50

び金属弗化水素酸塩から選ばれる少なくとも１種の弗化化合物（Ｅ）、及び潤滑機能付与剤（Ｆ）を含有してなるものである。

【００１５】

水溶性又は水分散性ポリウレタン樹脂（Ａ）

本発明の金属表面処理組成物の（Ａ）成分である水溶性又は水分散性ポリウレタン樹脂は、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール等のポリオールとジイソシアネートからなるポリウレタンを必要に応じて、ジオール、ジアミン等のような２個以上の活性水素をもつ低分子量化合物である鎖伸長剤の存在下で鎖伸長し、水中に安定に分散もしくは溶解させたものであり、公知のものを広く使用することができる。

【００１６】

ポリウレタン樹脂を水中に安定に分散もしくは溶解させる方法としては、例えば下記の方法が利用できる。

（１）ポリウレタンポリマーの側鎖または末端に、水酸基、アミノ基、カルボキシル基等のイオン性基を導入することにより親水性を付与し自己乳化により水中に分散または溶解する方法；

（２）反応の完結したポリマーまたは末端イソシアネート基を、オキシム、アルコール、フェノール、メルカプタン、アミン、重亜硫酸ソーダ等のブロック剤でブロックしたポリマーを、乳化剤と機械的せん断力を用いて強制的に水中に分散する方法；

（３）末端イソシアネート基を持つウレタンプレポリマーを、水、乳化剤及び伸長剤と混合し、機械的せん断力を用いて分散化と高分子化を同時に行う方法；

（４）ポリウレタン主原料のポリオールとしてポリエチレングリコールのような水溶性ポリオールを使用し、水に可溶なポリウレタンとして水中に分散または溶解する方法。

【００１７】

上記ポリウレタン樹脂の市販品としては、例えばハイドランＨＷ－３３０、同ＨＷ－３４０、同ＨＷ－３５０（いずれも大日本インキ化学工業社製）、スーパーフレックス１００、同１１０、同１５０、同Ｆ－８４３８Ｄ、同４２０（いずれも第一工業製薬社製）、アデカボンタイダーＨＵＸ－２３２、同２６０、同３２０、同３５０（いずれも旭電化社製）などを挙げることができる。

【００１８】

水溶性又は水分散性のポリウレタン樹脂（Ａ）には、必要に応じてその他の水溶性又は水分散性の有機樹脂、例えば、水溶性又は水分散性のアクリル樹脂、エチレンと重合性不飽和カルボン酸との共重合体、およびこの重合体を用いた乳化重合樹脂、エポキシ樹脂、エポキシエステル樹脂、フェノール樹脂などを併用して用いることもできる。

【００１９】

ポリウレタン樹脂以外のその他の水溶性又は水分散性の有機樹脂を併用する場合には、該その他の水溶性又は水分散性の有機樹脂は、水溶性又は水分散性のポリウレタン樹脂（Ａ）の固形分１００重量部に対し固形分で１００重量部以下、特に５～５０重量部程度が、被膜の加工性などの点から好ましい。

【００２０】

シリカ粒子（Ｂ）

本発明の金属表面処理組成物における（Ｂ）成分であるシリカ粒子は、密着性、耐食性の向上に寄与するものであり、平均粒径が１～１００ｎｍ、特に２～３０ｎｍ、さらに特に３～１０ｎｍのシリカ粒子が好ましく、気相法シリカ、粉碎シリカ、水分散性コロイダルシリカなど、いずれのシリカ粒子であってもよい。水分散性コロイダルシリカの市販品としては、例えば、スノ－ッテクスＮ、スノ－ッテクスＣ、スノ－ッテクスＯ（いずれも日産化学社製）等が挙げられ、その他のシリカ粒子の市販品としては、例えば、ＡＥＲＯＳＩＬ２００Ｖ、同Ｒ－８１１（日本アエロジル社製）等が挙げられる。また、平均粒径が１～１００ｎｍのシリカ粒子に、粒径が１００ｎｍを超える、特に２００ｎｍを超える大粒径のシリカ粒子を併用してもよい。

【００２１】

シリカ粒子 (B) の添加量は、水溶性又は水分散性ポリウレタン樹脂 (A) の固形分 100 重量部に対し 10 ~ 40 重量部、好ましくは 15 ~ 35 重量部の範囲内が防錆効果、造膜性、貯蔵性などの点から適している。

【 0022 】

シランカップリング剤 (C)

本発明の金属表面処理組成物における (C) 成分であるシランカップリング剤は、鋼板と被膜との密着性を向上させるために配合されるものであり、例えば γ - (2 - アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - β (アミノエチル) γ - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - β (アミノエチル) γ - アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノ基含有シランカップリング剤；
 γ - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランなどのグリシジル基含有シランカップリング剤； γ - メルカプトプロピルトリメトキシシランなどのメルカプト基含有シランカップリング剤などが挙げられる。

10

【 0023 】

シランカップリング剤 (C) の添加量は、水溶性又は水分散性ポリウレタン樹脂 (A) の固形分 100 重量部に対し 0.3 ~ 25 重量部、好ましくは 1 ~ 10 重量部の範囲内が防錆効果などの点から適している。

【 0024 】

バナジン酸化合物 (D)

ポリウレタン樹脂 (A) の系にバナジン酸化合物を配合することにより、バナジン酸イオンが金属表面を不動態化し、被塗物の溶出を抑え、耐食性を向上させることができる。

20

【 0025 】

上記バナジン酸化合物としては、例えば、バナジン酸アンモニウム、バナジン酸ナトリウム、バナジン酸カリウム、無水バナジン酸などが挙げられるが、特にバナジン酸アンモニウムを使用することが、耐食性の点から好ましい。

【 0026 】

水溶性又は水分散性ポリウレタン樹脂 (A) の固形分 100 重量部に対し、バナジン酸化合物 (D) の配合量は 0.3 ~ 30 重量部、好ましくは 1 ~ 20 重量部の範囲内が耐食性の点で適している。

【 0027 】

化合物 (E)

本発明の金属表面処理組成物における (E) 成分である化合物は、金属弗化水素酸及び金属弗化水素酸塩から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である。

30

【 0028 】

上記、金属弗化水素酸の好ましいものとしては、例えば、ジルコニウム弗化水素酸、チタン弗化水素酸などを挙げることができる。金属弗化水素酸の塩を形成するものとしては、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム、アンモニウム等が挙げられるが、中でもカリウム、ナトリウム及びアンモニウムが好ましく、具体例として、ジルコニウム弗化カリウム、ジルコニウム弗化アンモニウム、チタン弗化カリウムなどが挙げられる。

【 0029 】

水溶性又は水分散性ポリウレタン樹脂 (A) の固形分 100 重量部に対し、化合物 (E) の配合量は 1 ~ 20 重量部、特に 3 ~ 15 重量部の範囲内が好ましい。

40

【 0030 】

潤滑機能付与剤 (F)

本発明組成物における (F) 成分である潤滑機能付与剤は、得られる皮膜に潤滑性を付与するものであれば良い。具体的には例えば、フッ素樹脂微粉末 (例えば、四フッ化エチレン樹脂、四フッ化エチレン - 六フッ化プロピレン共重合樹脂、四フッ化エチレン - パーフロロアルキルビニルエーテル共重合樹脂、四フッ化エチレン - エチレン共重合樹脂、三フッ化塩化エチレン樹脂、フッ化ビニリデン樹脂等の微粉末)、ポリオレフィンワックス (例えば、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等)、1 つの粒子中にポリオ

50

レフィンとフッ素樹脂とが混在して含まれる潤滑剤、グラファイト、窒化ホウ素、フッ化カーボンなどが挙げられる。

【0031】

潤滑機能付与剤(F)の平均粒径としては0.3~5.0 μ m、さらには0.5~3.0 μ mの範囲が好ましい。ワックスの平均粒径が小さくなると潤滑性向上効果が減少していく傾向にあり、また、平均粒径が大きくなり過ぎるとワックスの膜からの突出部分が多くなり、連続加工ではワックスが剥がれ、金型に付着しやすくなるという問題が生じる。

【0032】

また、発熱を伴う連続高速加工においては、摩擦熱によって表面温度が上昇するため低融点の潤滑機能付与剤では液状になり、潤滑性皮膜に固定されず金型に付着、堆積して金属表面を傷つけるため好ましくない。発熱を伴う高速加工においては軟化点100以上、好ましくは130~150のポリオレフィンワックスの使用が適しており、高温においてもワックスが皮膜に均一に固定され亜鉛めっき鋼板の表面を傷つけることなく有効に潤滑機能を発揮することができる。潤滑機能付与剤(F)は、塗装作業性、潤滑性などの点から2種類以上のワックスを混合して用いることができ、例えば、前記ポリオレフィン系ワックスとフッ素樹脂粉末とを併用したものなどが好ましいものとして挙げられる。

【0033】

潤滑機能付与剤(F)の添加量は水溶性又は水分散性ポリウレタン樹脂(A)の固形分100重量部に対し、0.5~30重量部、好ましくは1~20重量部の範囲内にあることが適している。添加量が少ないと潤滑性の向上効果が小さく、また、多過ぎると皮膜の光沢値、透明性が低下するとともに表面の平滑性が失われ、皮膜の伸び率及び付着力が急激に低下し、皮膜が剥離しやすくなり、潤滑性機能を十分発揮することができなくてプレス加工性が低下するだけでなく、この上に上塗塗料を塗装した際に、上塗塗膜の付着性が低下する。

【0034】

本発明の金属表面処理組成物には、さらに必要に応じて、例えば、上記した成分以外に、増粘剤、ハジキ防止剤、消泡剤、界面活性剤、酸化剤、防菌剤、防錆剤(タンニン酸、フィチン酸、ベンゾトリアゾールなど)、着色顔料、体質顔料、防錆顔料、導電性顔料などを含有することができる。

【0035】

また、本発明の金属表面処理組成物には、必要に応じて、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール系、プロピレングリコール系等の親水性溶剤を添加してもよい。

【0036】

潤滑性の優れた金属板の製造

本発明の金属表面処理組成物は、従来のクロメート処理工程を省くことができ、無処理の冷延鋼板やアルミニウム板、又は無処理の亜鉛系めっき鋼板、アルミニウムめっき鋼板などのめっき鋼板に直接塗布、乾燥させることで耐食性及び潤滑性に優れた金属板を得ることができる。なお、本発明組成物をクロメート処理された鋼板に塗装しても性能的には何ら問題無く、より耐食性に優れた金属板を得ることができるため必要に応じて使用することができる。

【0037】

上記亜鉛系めっき鋼板としては、電気亜鉛めっき鋼板、溶融亜鉛めっき鋼板、ニッケル-亜鉛合金めっき鋼板、亜鉛-アルミニウム合金めっき鋼板などが挙げられる。亜鉛-アルミニウムめっき鋼板としては、亜鉛ベースの場合、5%Al-Zn系、8%Al-Zn系、15%Al-Zn系などが、またアルミニウムベースとしては、55%Al-Zn系、75%Al-Zn系などが知られているが、本発明の組成物はこれらのものだけでなく、めっき層がアルミと亜鉛を主成分とする複合めっき鋼板に適用可能である。例えばAl-Zn合金中にMg、Mn、Si、Ti、Ni、Co、Pb、Sn、Crおよびレアメタル(La、Ce、Y、Nb等)などを添加されたものでも適用可能である。

10

20

30

40

50

【0038】

本発明組成物は前記鋼板に塗布して使用されるが、その塗布量は乾燥皮膜重量で $0.3 \sim 6.0 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $0.5 \sim 4.0 \text{ g/m}^2$ 程度が望ましい。皮膜が薄くなると耐食性、耐黒変色性及び潤滑性が低下し、また厚くなると耐食性は向上するがプレス加工性が低下し、また、コストが高くなる。

【0039】

また、本発明組成物を塗布した鋼板に溶接適正を付与したい場合には乾燥皮膜重量を 1.5 g/m^2 以下、特に $0.05 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ 程度にすることが望ましい。塗布量が多いとスポット溶接の際にチリを発生しやすくなり、溶接強度も不十分となるため、連続打点適正が低下する。

10

【0040】

本発明組成物を鋼板に塗布して皮膜形成させるにあたり、本組成物の粘度を水などの希釈剤により塗布量に応じて $5 \sim 30$ センチポイズ程度に適宜調整後、ロールコーター塗装、スプレー塗装、デッピング塗装等の一般に公知の方法により所定の皮膜重量となるよう塗装した後、雰囲気温度が $150 \sim 250$ で $10 \sim 40$ 秒間乾燥させる。この時の鋼板の最高到達温度(PMT)は $90 \sim 160$ の範囲内であることが好ましい。このようにして皮膜組成物を塗装、乾燥することにより、耐食性、プレス加工性等に優れた鋼板が製造される。

【実施例】

【0041】

20

以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。なお、以下、「部」及び「%」はいずれも重量基準によるものとする。

【0042】

金属表面処理組成物の製造

実施例1～31及び比較例1～11

下記表1に示す配合に従って各金属表面処理組成物を製造した。なお、表1の配合は固形分重量で示した。また、各金属表面処理組成物は脱イオン水により固形分20%に調整した。

【0043】

【表 1】

表1

	実 施 例																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
金属表面処理組成物No	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S18	S19
アデカホントイター-HUX320(注1)	100		50	70	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
スーパーフレックス150(注2)		100																	
アクアブリット4635(注3)			50																
ケミパールS-100(注4)				30															
アデライトAT-20S(注5)	15	15	15																
スノーテックスC(注6)				20															
アデライトAT-2045(注7)					30		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
AEROSIL 200V(注8)						35													
KBM-603(注9)	2	2	2	2	2	2		0.5	10	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
KBM-803(注10)							2												
メタバナジン酸アンモニウム	2	2	2	2	2	2	2	2	2				0.5	20	2	2	2	2	2
メタバナジン酸リチウム										2									
酸化バナジウム											2								
メタバナジン酸カリウム												2							
ジルコニウム弗化アンモニウム	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5					5
ジルコニウム弗化ナトリウム															5				
チタニウム弗化水素酸																5			
ジルコニウム弗化リチウム																	5		
チタニウム弗化ナトリウム																		5	20
ケミパールW-700(注11)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
SLIP AID SL-92(注12)																			
PTFE(注13)																			

10

20

【 0 0 4 4 】

【表 2】

表1(つづき)

	実施例									比 較 例										
	20	21	22	23	24	25	26	27	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
金属表面処理組成物No	S20	S21	S22	S23	S24	S25	S26	S27	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	
アデカボンタイターHUX320(注1)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
スーパーフレックス150(注2)																				
アクアブリッド4635(注3)																				
ケミパールS-100(注4)																				
アデライトAT-20S(注5)																				
スノーテックスC(注6)																				
アデライトAT-2045(注7)	30	30	30	30	30	30	30	30	4	60	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
AEROSIL 200V(注8)																				
KBM-603(注9)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		40	2	2	2	2	2	2		
KBM-803(注10)																				
メタバナジン酸アンモニウム	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		40	2	2	2	2		
メタバナジン酸リチウム																				
酸化バナジウム																				
メタバナジン酸カリウム																				
ジルコニウム弗化アンモニウム	3	15	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5			5	5		
ジルコニウム弗化ナトリウム																				
チタニウム弗化水素酸																				
ジルコニウム弗化リチウム																				
チタニウム弗化ナトリウム																30				
ケミパールW-700(注11)	15	15	1	15	20			15	15	15	15	15	15	15	15	15		50	15	
SLIP AID SL-92(注12)						15														
PTFE(注13)							15	10												

10

20

【0045】

上記表1における(注1)～(注13)の原料はそれぞれ下記の内容のものである。

(注1) アデカボンタイダーHUX320：商品名、旭電化工業社製、芳香族ポリエステル系ポリウレタンエマルジョン、固形分30%。 30

(注2) スーパーフレックス150：商品名、旭電化工業社製、ポリウレタンエマルジョン、固形分30%。

(注3) アクアブリッド4635：商品名、ダイセル化学工業社製、アニオン系アクリルエマルジョン、Tg60、固形分35%。

(注4) ケミパールS-100：商品名、三井化学社製、エチレンアクリル共重合樹脂分散液、pH12、固形分27%。

(注5) アデライトAT-20S：商品名、旭電化工業社製、コロイダルシリカ、平均粒子径7～10nm、SiO₂含有量20%。

(注6) スノーテックスC：商品名、日産化学社製、コロイダルシリカ、平均粒子径10～20nm、SiO₂含有量20%。 40

(注7) アデライトAT-2045：商品名、旭電化工業社製、コロイダルシリカ、平均粒子径5nm以下、SiO₂含有量20%。

(注8) AEROSIL 200V：商品名、日本アエロジル社製、ヒュームドシリカ、平均粒子径12nm。

(注9) KBM-603：商品名、信越化学工業社製、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン。

(注10) KBM-803：商品名、信越化学工業社製、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン。

(注11) ケミパールW-700：商品名、三井化学社製、高密度タイプポリエチレンワ 50

ックス、分子量 4,000、軟化点 132、平均粒子径 1.1 μm 。

(注 12) SLIP AID SL-92: 商品名、サンノブコ社製、ポリエチレンワックス、軟化点 92、平均粒子径 2 μm 。

(注 13) PTFE: ポリ 4 フッ化エチレン樹脂粉末、平均粒子径 2 ~ 5 μm 。

【0046】

試験用塗板の作成及び塗膜性能評価

実施例 28 ~ 58 及び比較例 12 ~ 22

上記で得られた実施例 1 ~ 27 及び比較例 1 ~ 11 の各金属表面処理組成物を各種素材にバーコーターを用いて乾燥皮膜重量が 1.2 g/m^2 となるように塗装し、雰囲気温度 240 で 10 秒間 (鋼板の最高到達温度 [PMT] は 110) 乾燥させて各試験用塗板を作成した。各金属表面処理組成物及び塗装素材の組み合わせについては後記表 2 に従って行った。 10

【0047】

得られた各試験用塗板について各種性能試験を行った。得られた結果を後記表 2 に示す。

【0048】

なお、表 2 における素材記号及び試験方法について以下に示す。

【0049】

素材記号と内容

A: 溶融亜鉛めっき鋼板; 板厚 0.6 mm、めっき付着量 100 g/m^2 20

B: 亜鉛 - アルミニウム合金めっき鋼板; 亜鉛 / アルミニウム = 95 / 5 (重量比)、商品名スーパージंक、板厚 0.5 mm、めっき付着量 140 g/m^2

C: 亜鉛 - アルミニウム合金めっき鋼板; 亜鉛 / アルミニウム = 45 / 55 (重量比)、商品名ガルバリウム、板厚 0.5 mm、めっき付着量 90 g/m^2

D: 電気亜鉛めっき鋼板; 商品名ジンコート、板厚 0.6 mm、めっき付着量 20 g/m^2

E: Ni - Zn めっき鋼板; 亜鉛 / ニッケル = 88 / 12 (重量比)、板厚 0.6 mm
めっき付着量 20 g/m^2

試験板の作成は表 2 に示すように、クロム処理の有るものと無いものについて行ったが、クロム処理有りの試験板についてはコスマー 150 (関西ペイント社製、塗布型クロメート) を金属クロム換算で 5 mg/m^2 塗布したものを使用し、クロム処理無しの試験板については素材を脱脂したものをそのまま使用した。 30

【0050】

試験方法

皮膜外観: 各試験板について、皮膜外観を目視で下記の基準で評価した。

: 皮膜は透明。

○: 皮膜はやや白く濁っている。

: 皮膜はかなり白濁するか、かなり着色している。

×: きれいな連続した膜にならない。

【0051】

深絞り加工性: 各試験板について、エリクセン社製の金属薄板深絞り試験器 142 型を使用し、深絞り加工試験を下記の条件で行なった。

・試験温度 20 および 80

・シートホルダー圧 1500 Kg

・ポンチ径 50 mm

・プランク径 110 mm

・絞り比 2 : 2

・加工速度 10 mm / sec

加工された試験板について、目視で下記の基準により評価した。

: ダイスに付着物がなく、被加工物の表面にすり傷が認められない。 40

10

20

30

40

50

- ：ダイスに微量の付着物があり、被加工物の表面に微少のすり傷が認められる。
- ：ダイスにやや多くの付着物があり、被加工物の表面に多くのすり傷が認められる。
- ×：ダイスに多量の付着物があり、被加工物の表面に全面のすり傷が認められる。

【 0 0 5 2 】

耐食性：塩水噴霧試験を J I S Z - 2 3 7 1 に従い実施した。試験時間は加工前の平板については 3 6 0 時間、上記深絞り加工性試験で得られた試料については 2 4 0 時間で行い、白錆又は黒錆の発生程度より下記の基準で評価した。

- ：全く錆の発生が認められない。
- ：5 % 未満の面積に錆の発生が認められる。
- ：5 % 以上、2 0 % 未満の面積に錆の発生が認められる。
- ×：2 0 % 以上の面積に錆の発生が認められる。

10

【 0 0 5 3 】

耐沸騰水性：試験片を沸騰水に 1 時間浸漬した後、色差計「S M カラーコンピューター M O D E L S M - 5」（スガ試験機社製）を用いて試験前後の塗板の色差（ ΔE ）を測定し、下記の基準で評価した。

- ： ΔE が 2 未満。
- ： ΔE が 2 以上、5 未満。
- ： ΔE が 5 以上、1 0 未満。
- ×： ΔE が 1 0 以上。

【 0 0 5 4 】

耐高温高湿性：試験片を温度 8 0 で湿度 9 5 % の環境下に 4 8 時間放置した後、色差計「S M カラーコンピューター M O D E L S M - 5」（スガ試験機社製）を用いて試験前後の塗板の色差（ ΔE ）を測定し、下記の基準で評価した。

- ： ΔE が 2 未満。
- ： ΔE が 2 以上、5 未満。
- ： ΔE が 5 以上、1 0 未満。
- ×： ΔE が 1 0 以上。

20

【 0 0 5 5 】

耐アルカリ性：5 % 水酸化ナトリウム水溶液に試験板を 2 分間浸漬した後に水洗して乾燥し、色差計「S M カラーコンピューター M O D E L S M - 5」（スガ試験機社製）を用いて試験前後の塗板の色差（ ΔE ）を測定し、下記の基準で評価した。

- ： ΔE が 2 未満。
- ： ΔE が 2 以上、5 未満。
- ： ΔE が 5 以上、1 0 未満。
- ×： ΔE が 1 0 以上。

30

【 0 0 5 6 】

上塗り密着性：試験片の上に熱硬化性アルキッド系塗料であるアミラック # 1 0 0 0 および熱硬化性アクリル系塗料であるマジクロン # 1 0 0 0（いずれも関西ペイント社製、色はホワイト）を膜厚が 2 5 μ m となるようにしてそれぞれ塗装し、アミラック # 1 0 0 0 については 1 3 0 で 2 0 分間焼付、また、マジクロン # 1 0 0 0 については 1 5 0 で 2 0 分間焼付して 2 種類の塗板を作成した後、各々の塗板について、素地に達するように鋭利な刃物で塗膜に大きさ 1 m m $\times$ 1 m m のゴパン目を 1 0 0 個作り、その表面に粘着セロハンテープを貼着し、それを急激に剥離した後の塗膜の剥離面積を求め、下記基準で評価した。

40

- ：塗膜の剥離なし。
- ：塗膜がわずかに剥離するが、剥離面積は 1 % 未満。
- ：塗膜が剥離するが、剥離面積は 1 % 以上で 5 % 未満。
- ×：塗膜の剥離面積が 5 % 以上。

【 0 0 5 7 】

【表 3】

表2

			実 施 例																				
			28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
金属表面処理組成物No			S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S18	S19	S20	S21
亜鉛めっき鋼板の種類			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
クロム処理の有無			無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
乾燥皮膜重量 (g／㎡)			1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
試	皮膜外観		◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	深絞り	20℃	◎	◎	○	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	加工性	80℃	◎	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
験	耐食性		◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		深絞り加工品	◎	◎	◎	○	◎	○	◎	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	◎
結	耐沸騰水性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
	耐高温高湿性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
果	耐アルカリ性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	上塗り	アミラック#1000	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	密着性	マジクロン#1000	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

10

【 0 0 5 8 】

【表 4】

表2(つづき)

		比 較 例																				
		49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
金属表面処理組成物No		S22	S23	S24	S25	S26	S27	S23	S23	S23	S23	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11
亜鉛めっき鋼板の種類		A	A	A	A	A	A	B	C	D	E	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
クロム処理の有無		無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	有
乾燥皮膜重量(g/m ²)		1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
試	皮膜外観	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	×	◎	△	◎	◎	◎	○	◎
	深絞り 20℃	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	○	○	◎	△	◎	◎	×	◎	◎
験	加工性 80℃	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	○	○	◎	△	◎	◎	×	◎	◎
	耐食性 平板	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	○	△	◎	○	◎	◎	◎	◎
結	深絞り加工品	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	△	△	△	△	×	△	△	△	×	◎	◎
	耐沸騰水性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	◎	◎	◎	△	△	◎	◎	◎
果	耐高温高湿性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	△	△	◎	◎	◎	△	△	◎	◎	◎
	耐アルカリ性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	○	◎	○	◎	△	◎	◎	○	◎
上塗り	アミラック#1000	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎
	密着性 マシクロン#1000	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 75/04	C 0 8 L 75/04	
C 0 9 D 5/00	C 0 9 D 5/00	D
C 0 9 D 5/02	C 0 9 D 5/02	
C 0 9 D 7/12	C 0 9 D 7/12	
C 0 9 D 175/04	C 0 9 D 175/04	
C 2 3 C 22/34	C 2 3 C 22/34	

F ターム(参考) 4F100 AA17A AA20A AB03B AB10 AB16 AB17 AH05A AH06A AH08A AJ11A
 AK03A AK07A AK17A AK18 AK24A AK42 AK51A AK71 AL01 AL05A
 BA02 CA30A DE01A EH46 EH462 EJ69 EJ692 EJ86 EJ862 GB32
 GB48 JA04A JB02 JB09A JK14 JK15 JM01A YY00A
 4J002 BB032 BB122 BD152 CK021 DD038 DE179 DE198 DJ016 EX017 FD157
 FD202 GH02 HA06
 4J038 CB022 CB082 CD112 CD122 DG111 DG131 GA03 GA06 GA09 HA036
 HA106 HA216 HA246 HA256 HA446 HA476 JC34 JC35 JC36 KA08
 KA20 MA08 MA09 MA10 MA14 NA03 NA10 PC02
 4K026 AA02 AA12 AA13 AA22 BB04 BB08 CA27 CA28 CA30 CA37
 CA39 DA02 DA11