

(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10月11日(11.10.2012)



(10) 国際公開番号  
WO 2012/137680 A1

- (51) 国際特許分類:  
C23C 22/12 (2006.01) C23C 22/20 (2006.01)  
C23C 22/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/058561
- (22) 国際出願日: 2012年3月30日(30.03.2012)
- (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 2011-081758 2011年4月1日(01.04.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について):  
ディップソール株式会社 (DIPSOL CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目7番12号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井上 学 (INOUE Manabu) [JP/JP]; 〒1240025 東京都葛飾区西新小岩3-8-10 ディップソール株式会社 テクニカルセンター内 Tokyo (JP). 小池 卓 (KOIKE Takashi) [JP/JP]; 〒1240025 東京都葛飾区西新小岩3-8-10 ディップソール株式会社 テクニカルセンター内 Tokyo (JP). 榎尾 竜太 (KASHIO Ryuta) [JP/JP]; 〒1240025 東京都葛飾区西新小岩3-8-10 ディップソール株式会社 テクニカルセンター内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 辻居 幸一, 外 (TSUJII Koichi et al.); 〒1008355 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 新東京ビル 中村合同特許法律事務所 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: FINISHING AGENT FOR TRIVALENT CHROMIUM CHEMICAL CONVERSION COATING FILM, AND METHOD FOR FINISHING BLACK TRIVALENT CHROMIUM CHEMICAL CONVERSION COATING FILM

(54) 発明の名称: 3価クロム化成皮膜用仕上げ剤及び黒色3価クロム化成皮膜の仕上げ方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a water-soluble finishing agent for a trivalent chromium chemical conversion coating film, which has low insulation, no problems with tightening properties, outstanding gloss and high corrosion resistance, and can obtain a trivalent chromium chemical conversion coating film, especially a black trivalent chromium chemical conversion coating film, having few scratches and flaws. The finishing agent for a trivalent chromium chemical conversion coating film is characterized by containing a trivalent chromium source, a phosphate ion source, a zinc ion source, a chelating agent which can form a complex with trivalent chromium, and a non-ionic water-soluble polymer compound selected from a group comprising poly(vinyl alcohol) and derivatives thereof, poly(vinyl pyrrolidone) and derivatives thereof, poly(alkylene glycol)s and derivatives thereof, and cellulose ethers and derivatives thereof.

(57) 要約: 本発明は、絶縁性が低く、締め付け性に問題のない、優れた光沢と高耐食性を有し、かつキズとシミが少ない3価クロム化成皮膜、特に、黒色3価クロム化成皮膜を得ることができる3価クロム化成皮膜用水溶性仕上げ剤を提供することを目的とする。本発明は、3価クロム源、リン酸イオン源、亜鉛イオン源、3価クロムと錯体を形成することができるキレート剤、並びにポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルピロリドン及びその誘導体、ポリアルキレングリコール及びその誘導体並びにセルロースエーテル及びその誘導体からなる群より選択される非イオン性の水溶性高分子化合物を含有することを特徴とする3価クロム化成皮膜用仕上げ剤を提供する。



WO 2012/137680 A1

## 明 細 書

発明の名称：

### 3価クロム化成皮膜用仕上げ剤及び黒色3価クロム化成皮膜の仕上げ方法 技術分野

[0001] 本発明は、3価クロム化成皮膜用仕上げ剤、特に擦れキズ、シミが少なく、光沢及び耐食性に優れた6価クロムフリー耐食性皮膜形成用の仕上げ剤、これを用いる仕上げ方法及び6価クロムフリー耐食性皮膜を有する金属物品に関するものである。

### 背景技術

[0002] 近年、金属表面の防食方法として、亜鉛や亜鉛合金めっきを行なう方法が比較的多く使用されているが、めっき単独では耐食性が十分ではなく、めっき後クロム酸処理、いわゆるクロメート処理が広範囲に採用されている。ここで行われているクロム酸処理によるクロメート皮膜の形成には、6価クロムが主要成分として用いられている。しかしながら、近年、6価クロムが人体や環境に悪い影響を与えることが指摘され、6価クロムの使用を規制する動きが活発になってきている。特に、産業界において、6価クロメートの代替技術が強く求められている。

このような状況下において、6価クロムフリーであって、3価クロム化成皮膜を形成する方法が提案されている（例えば、米国特許第5,415,702号、特開2003-166074号及び特開2003-166075号）。この方法により形成した3価クロム化成皮膜は、耐食性に優れているものの、従来の黒色の6価クロメートに比べ、やや光沢が不足した外観であった。そこで、より優れた光沢を得るためには、樹脂皮膜や珪酸塩被膜などを3価クロム化成皮膜表面に再度厚くオーバーコーティングする必要があった。しかしながら、これらのオーバーコーティングを施した場合は、絶縁性や締め付け性に問題が生じる場合がある。また、3価クロム源、リン酸イオン源、亜鉛イオン源、及び3価クロムと錯体を形成することができるキレート剤

を含有した3価クロム化成皮膜用仕上げ剤（例えば、特開2005-23372号）で処理した場合は、絶縁性や締め付け性に問題は生じないが、この皮膜は例えば仕上げ処理における乾燥工程などにおいて、品物同士の接触により多数の擦れキズや、液溜まりなどに起因する緑シミや白シミなどのシミが発生する問題が生じる場合がある。また、仕上げ剤にカビが発生する問題が生じる場合もある。

### 発明の概要

[0003] 本発明は、絶縁性が低く、締め付け性に問題のない、優れた光沢と高耐食性を有し、かつキズとシミが少ない3価クロム化成皮膜、特に、黒色3価クロム化成皮膜を得ることができる3価クロム化成皮膜用水溶性仕上げ剤を提供することを目的とする。

本発明は、又、上記3価クロム化成皮膜を得るための仕上げ方法を提供することを目的とする。

本発明は、又、6価クロムフリーの耐食性皮膜を有する金属物品を提供することを目的とする。

[0004] 本発明は、3価クロム化成皮膜を有する基体に対して、3価クロム源、リン酸イオン源、亜鉛イオン源、3価クロムと錯体を形成することができるキレート剤、並びにポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルピロリドン及びその誘導体、ポリアルキレングリコール及びその誘導体並びにセルロースエーテル及びその誘導体からなる群より選択される非イオン性の水溶性高分子化合物、及び／又は尿素、チオ尿素、2酸化チオ尿素並びにそれらの誘導体から選ばれるシミ防止剤を含有する仕上げ剤水溶液を付着させると、3価クロム化成皮膜上に仕上げ層が形成され、これにより上記課題を解決できるとの知見に基づいてなされたのである。

すなわち、本発明は、3価クロム源、リン酸イオン源、亜鉛イオン源、3価クロムと錯体を形成することができるキレート剤、並びにポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルピロリドン及びその誘導体、ポリアルキレングリコール及びその誘導体並びにセルロースエーテル及びその誘導体か

らなる群より選択される非イオン性の水溶性高分子化合物を含有することを特徴とする3価クロム化成皮膜用仕上げ剤を提供する。

本発明は、又、3価クロム源、リン酸イオン源、亜鉛イオン源、3価クロムと錯体を形成することができるキレート剤、並びに尿素、チオ尿素、2酸化チオ尿素並びにそれらの誘導体から選ばれるシミ防止剤を含有することを特徴とする3価クロム化成皮膜用仕上げ剤を提供する。

本発明は、又、3価クロム源、リン酸イオン源、亜鉛イオン源、3価クロムと錯体を形成することができるキレート剤、並びに前記非イオン性の水溶性高分子化合物、及び前記しみ防止剤を含有することを特徴とする3価クロム化成皮膜用仕上げ剤を提供する。

本発明は、又、3価クロム錯体、リン酸イオン、亜鉛イオン、非イオン性の水溶性高分子及び／又はシミ防止剤、並びに水を含有し、水溶液の形態にあり、非イオン性の水溶性高分子化合物がポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルピロリドン及びその誘導体、ポリアルキレングリコール及びその誘導体並びにセルロースエーテル及びその誘導体からなる群より選択され、シミ防止剤が尿素、チオ尿素、2酸化チオ尿素及びそれらの誘導体から選ばれる、3価クロム化成皮膜用仕上げ剤を提供する。

本発明は、又、黒色3価クロム化成皮膜を有する基体に対して、その黒色3価クロム化成皮膜に、水溶液の形態にある前記3価クロム化成皮膜用仕上げ剤を付着させ、次で乾燥することを特徴とする黒色3価クロム化成皮膜の仕上げ方法を提供する。

本発明は、又、金属基体、その上に設けられた黒色3価クロム化成皮膜及びその上に設けられた仕上げ層を有する6価クロムフリーの耐食性皮膜を有する金属物品であって、仕上げ層が3価クロム、亜鉛及びリン元素を含有し、3価クロム、亜鉛及びリン元素の合計を100重量部としたときに、3価クロムが10～40重量部、亜鉛が20～75重量部、リンが3～40重量部であることを特徴とする金属物品を提供する。

[0005] 3価クロム化成皮膜の耐食性と光沢のある外観を得るためには、3価クロ

ム化成皮膜のバリアー皮膜を、緻密かつ厚くする必要がある。しかしながら、3価クロム化成皮膜の場合は、化成処理反応だけで6価クロメートに匹敵するような厚みのバリアー皮膜を形成させることは困難である。

ところが、本発明によれば、亜鉛、亜鉛合金めっき上に擦れキズ、シミ、特に液溜まりに起因する緑シミの少ない低絶縁性で、かつ締め付け性を損なうことなく光沢、耐食性の優れた6価クロムフリー耐食性皮膜、特に黒色の3価クロム化成皮膜を形成することができるため、今後、電子機器などの種々の分野で幅広く利用されることが期待できる。

### 発明を実施するための形態

[0006] 本発明の3価クロム皮膜用仕上げ剤で用いる3価クロム源としては、塩化クロム、硫酸クロム、硝酸クロム、リン酸クロム、酢酸クロム等の3価クロム塩等が挙げられる。また、クロム酸や重クロム酸塩等の6価クロムを、還元剤にて3価に還元して3価クロムとしてもよい。これらの3価クロム源は、1種あるいは2種以上を組合せて使用することができる。その濃度は、クロム濃度に換算して0.1 g/L~20 g/Lが好ましく、より好ましくは0.3 g/L~10 g/Lである。

本発明の3価クロム皮膜用仕上げ剤で用いるリン酸イオン源としては、リン酸、亜リン酸等のリンの酸素酸、及びそれらの塩、特にアルカリ塩等が挙げられる。これらのリン酸イオン源は、1種あるいは2種以上を組合せて使用することができる。その濃度は、0.3~70 g/Lであるのが好ましく、より好ましくは、1~40 g/Lである。

本発明では、3価クロム源及びリン酸イオン源として、リン酸クロムを用いることができる。ここで、リン酸クロムとしては、 $\text{Cr}(\text{H}_n\text{PO}_4)_{(3/3-n)}$ の構造式(式中、 $n$ は1~2)を有するものを用いると高温高湿下での耐久性が得られるので好ましく、特に $n$ が1のものが最も好ましい。

[0007] 本発明の3価クロム皮膜用仕上げ剤で用いる亜鉛イオン源としては、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、硝酸亜鉛、塩化亜鉛、硫酸亜鉛及び各種有機カルボン酸の亜鉛塩等が挙げられるが、酸化亜鉛、炭酸亜鉛が好ましい。これらの亜鉛イ

オン源は、1種あるいは2種以上を組合せて使用することができる。その濃度は、亜鉛濃度に換算して0.1 g/L～30 g/Lが好ましく、より好ましくは0.5 g/L～20 g/Lである。

本発明の3価クロム皮膜用仕上げ剤で用いる3価クロムと錯体を形成することができるキレート剤としては、モノカルボン酸、ジカルボン酸やトリカルボン酸等の多価カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、アミノカルボン酸（例えば、グリシン）又はそれらの塩が挙げられる。これらのうち、シュウ酸、マロン酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸が好ましい。これらのキレート剤は、1種あるいは2種以上を組合せて使用することができる。その濃度は水溶液中に0.5～100 g/L含有させるのが好ましく、より好ましくは1～50 g/Lである。

3価クロムに対するキレート剤のモル比は、耐食性、仕上り外観（処理外観）に影響するため、0.2～2であるのが好ましい。さらに好ましくは、0.5～1である。亜鉛に対するキレート剤のモル比は、0.5以上が好ましく、より好ましくは0.7～1である。

[0008] 本発明の3価クロム皮膜用仕上げ剤で用いる非イオン性の水溶性高分子化合物はポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルピロリドン及びその誘導体、ポリアルキレングリコール及びその誘導体並びにセルロースエーテル及びその誘導体からなる群より選択される。

ポリビニルアルコール及びそれらの誘導体としては、ポリビニルアルコール、スルホン酸変性ポリビニルアルコール等が挙げられる。例えば、日本合成化学のPVA NL05、GM-13、ゴーセランL3266等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

ポリビニルピロリドン及びその誘導体としては、ポリビニルピロリドン、酢酸ビニル・ビニルピロリドン共重合体などが挙げられる。例えば、日本触媒のK-30、K-30W、K-90等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

ポリアルキレングリコール及びその誘導体としては、ポリエチレングリコ

ール、ポリプロピレングリコール、及びそれらのエーテル誘導体等が挙げられる。例えば、日油（株）のPEG-200、PEG-1000及びPEG-4000、日油（株）のユニオールD-700及びD-2000、並びに日油（株）のユニオールTG-1000等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

[0009] セルロースエーテル及びその誘導体としては、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシメチルプロピルセルロース等が挙げられる。例えば、信越化学のメトローズSM・SH・SHタイプ等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

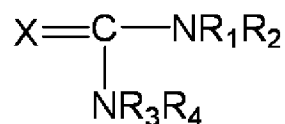
これらの非イオン性の水溶性高分子化合物は、1種あるいは2種以上を組合せて使用することができる。非イオン性の水溶性高分子化合物の濃度は、0.01g/L~50g/Lが好ましく、より好ましくは0.1g/L~100g/Lである。ただし、50g/Lを越えても性能上問題はないが、それ以上の効果も期待できない。

これらの非イオン性の水溶性高分子化合物の添加は、特に擦れキズの防止に寄与し、従って3価クロム化成被膜の外観の向上に加えて耐食性も向上する。本発明の3価クロム化成皮膜用仕上げ剤により、低絶縁性で、かつ締め付け性を損なうことなく擦れキズのない光沢、耐食性の優れた6価クロムフリー耐食性化成皮膜、特に黒色の3価クロム化成皮膜を形成することができる。

[0010] 本発明の3価クロム皮膜用仕上げ剤で用いるシミ防止剤は尿素、チオ尿素、2酸化チオ尿素及びそれらの誘導体からなる群より選択される。

尿素、チオ尿素、2酸化チオ尿素及びそれらの誘導体としては、例えば下記一般式で表される化合物などが挙げられる。

[化1]



(式中、XはO、S又はSO<sub>2</sub>Hであり、R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>はそれぞれ独立して水素原子、鎖状炭化水素基、環状炭化水素基、アラルキル基又はアリアル基である。

)

R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>の鎖状炭化水素基としては、好ましくは炭素原子数1~8の鎖状炭化水素基であり、より好ましくは炭素原子数1~8のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、直鎖状ないし分岐鎖状のプロピル基、ブチル基、ヘキシル基などが挙げられる。

環状炭化水素基としては、好ましくは炭素原子数3~8の環状炭化水素基であり、より好ましくは炭素原子数5~6の環状炭化水素基であり、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

アラルキル基としては、好ましくはベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。これらのフェニル基にはアルキル基等が置換していてもよい。

アリアル基としては、好ましくはフェニル基、トルイル基、低級アルコキシフェニル基等が挙げられる。

R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>は、より好ましくはそれぞれ独立して水素原子又は炭素原子数1~3のアルキル基である。

[0011] しみ防止剤の具体例としては、例えば尿素、N-メチル尿素、N-エチル尿素、N-ブチル尿素、N, N'-ジメチル尿素、フェニル尿素、ベンジル尿素、エトキシフェニル尿素、チオ尿素、N-メチルチオ尿素、N-エチルチオ尿素、N, N'-ジメチルチオ尿素、フェニルチオ尿素、ベンジルチオ尿素、エトキシフェニルチオ尿素、2酸化チオ尿素、N-メチルチオ尿素ジオキシド、N-エチルチオ尿素ジオキシドなどが挙げられる。

これらのシミ防止剤は、1種あるいは2種以上を組合せて使用することができる。シミ防止剤の濃度は、0.01g/L~30g/Lが好ましく、より好ましくは0.1g/L~15g/Lである。

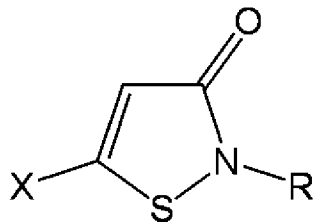
これらのシミ防止剤の添加は、特にシミの防止、とりわけに液溜まりに起因する緑シミの防止に寄与し、加えて耐食性も向上する。本発明の3価クロム化成皮膜用仕上げ剤により、低絶縁性で、かつ締め付け性を損なうことな

くシミのない光沢、耐食性の優れた6価クロムフリー耐食性化成皮膜、特に黒色の3価クロム化成皮膜を形成することができる。

さらに、本発明においては、前記非イオン性の水溶性高分子化合物に加えて前記シミ防止剤を併用添加することにより、低絶縁性で、かつ締め付け性を損なうことなく擦れキズ及びシミのない光沢、耐食性の優れた6価クロムフリー耐食性化成皮膜、特に黒色の3価クロム化成皮膜を形成することができる。非イオン性の水溶性高分子化合物に加えてしみ防止剤を併用添加する場合、各々の添加濃度は前記添加濃度の範囲であって、また合計濃度としては、0.01g/L~50g/Lが好ましく、より好ましくは0.1g/L~15g/Lである。

[0012] 本発明の3価クロム皮膜用仕上げ剤は、好ましくはさらにカビ抑制成分を含有する。上記仕上げ剤にカビ抑制成分を含有することにより、細菌が抑制され、カビが発生せずに長期間使用できる。カビ抑制成分としては、好ましくはイソチアゾリン系化合物である。イソチアゾリン系化合物として、好ましくは下記一般式で表わされるイソチアゾリン系化合物である。

[化2]



(式中、Rは炭素原子数1~8のアルキル基を表し、Xは水素原子、Cl原子又はBr原子を表す。)

これらのカビ抑制成分は、1種あるいは2種以上を組合せて使用することができる。カビ抑制成分の濃度は、0.01g/L~50g/Lが好ましく、より好ましくは0.1g/L~5g/Lである。ただし、50g/Lを越えても性能上問題はないが、経済上好ましくない。

[0013] 本発明の3価クロム皮膜用仕上げ剤は、さらに水を含有し、水溶液の形態にあるのがよい。この際、水溶液のpHは、2.5~8にするのが好ましい。

より好ましくは、3～7であり、最も好ましくは4～6である。この範囲にpHを調整するために、水酸化アルカリ、アンモニア水又はアミン類などのアルカリ剤を用いるのが好ましい。

本発明の3価クロム皮膜用仕上げ剤は、さらに、得られる皮膜の耐食性を高めるためには、アルミニウム、珪素、モリブデン、マンガン及びコバルトからなる群から選ばれる金属イオンを添加するのがよい。これらの金属イオンは、1種あるいは2種以上を組合せて使用することができる。その濃度は、0.1g/L～30g/Lが好ましく、より好ましくは0.5g/L～5g/Lである。

[0014] また、下記の界面活性剤や水溶性樹脂を本発明の3価クロム皮膜用仕上げ剤に添加すると、仕上げた皮膜の外観の均一性とさらに光沢性を高めることができるので好ましい。

添加する界面活性剤としては、エーテル系非イオン界面活性剤、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。その濃度は、0.01g/L～100g/Lが好ましく、より好ましくは1g/L～50g/Lである。

添加する水溶性樹脂としては、水溶性アクリル樹脂、水溶性ウレタン樹脂、水溶性メラミン樹脂、エマルジョン型ワックス等があげられる。その濃度は、0.01g/L～100g/Lが好ましく、より好ましくは1g/L～50g/Lである。尚、水溶性樹脂を添加する場合は、仕上げ剤組成物のpHを7～8にするのが好ましい。

また、本発明の3価クロム皮膜用仕上げ剤の液切れを促進し、乾燥シミを防止するために、シリコーンを添加することもできる。その濃度は、1～1000ppmが好ましく、より好ましくは10～100ppmである。

[0015] 本発明の3価クロム皮膜用仕上げ剤は、好ましくはハロゲンイオン、硫酸イオン及びスルホン酸イオンを含有しない。これにより、高温高湿度で発生する白色生成物が抑制される。

[0016] 本発明で用いる基体としては、鉄、ニッケル、銅などの各種金属、及びこ

これらの合金、あるいは亜鉛置換処理を施したアルミニウムなどの金属や合金の板状物、直方体、円柱、円筒、球状物など種々の形状のものが挙げられる。これらのうち、亜鉛や亜鉛合金製のものや、表面に亜鉛や亜鉛合金めっき皮膜を形成させたものが好ましい。ここで、亜鉛や亜鉛合金めっき皮膜は、常法により容易に形成することができる。

例えば、硫酸浴、アンモン浴、カリ浴などの酸性浴、アルカリノーシアン浴、アルカリシアン浴等のアルカリ浴のいずれかを用いて亜鉛めっき皮膜を形成するのがよい。ここでは、特に、アルカリノーシアンめっき浴（Dipso製 NZ-98浴、NZ-87浴など）を用いるが好ましい。

また、亜鉛合金めっきとしては、亜鉛-鉄合金めっき、亜鉛-ニッケル合金めっき、亜鉛-コバルト合金めっき等が挙げられる。亜鉛や亜鉛合金めっきの厚みは任意とすることができるが、 $1\mu\text{m}$ 以上であるのが好ましく、より好ましくは $5\sim 25\mu\text{m}$ である。

[0017] 本発明で対象とする3価クロム化成皮膜（好ましくは黒色3価クロム化成皮膜）を有する基体は、上記基体、特に亜鉛や亜鉛系合金めっき層を有する基体を、水洗した後、3価クロム化成処理を行い、3価クロム化成皮膜を形成させることにより得ることができる。

3価クロム化成皮膜は、米国特許第5,415,702号明細書、特開2003-166074号公報や特開2003-166075号公報などに記載の種々の3価クロム化成処理液を用いて行うことができるが、国際公開第2003/076686号に記載の黒色3価クロム化成処理液、つまり、硝酸イオンと3価クロムのモル比（ $\text{NO}_3^-/\text{Cr}^{3+}$ ）が0.5未満であり、3価クロムがキレート剤との水溶性錯体の形態で存在し、コバルトイオン及び/又はニッケルイオンを含み、コバルトイオン及び/又はニッケルイオンがキレート剤と難溶性の金属塩を形成して沈殿することなしに該処理溶液中に安定に存在し、亜鉛及び亜鉛合金めっきを該処理溶液に接触させたときに、亜鉛と反応して、亜鉛とクロムと、コバルト及び/又はニッケルと、キレート剤とを含む黒色3価クロム化成処理溶液を用いるのが好ましい。

[0018] 例えば、亜鉛や亜鉛系合金めっき層を有する基体を3価クロム化成処理溶液に、例えば10～80℃、より好ましくは40～60℃の液温で5～600秒間浸漬して3価クロム化成処理するのが好ましく、より好ましくは30～120秒間浸漬する。

このようにして、3価クロム化成皮膜を、0.1～0.3 μm程度の厚みで亜鉛や亜鉛系合金めっき層上に設けるのがよい。

本発明では、3価クロム化成皮膜、特に黒色3価クロム化成皮膜を有する基体を、水洗した後又は水洗することなしに、その3価クロム化成皮膜に、水溶液の形態にある本発明の仕上げ剤組成物に接触させ（好ましくは、仕上げ剤組成物に浸漬し）、仕上げ剤組成物を付着させ、次いで乾燥、好ましくは水洗なしに脱水乾燥して、3価クロム化成皮膜上に仕上げ層を形成させることができる。

[0019] 接触温度（好ましくは、浸漬温度）は、10～80℃が好ましく、より好ましくは45～55℃である。

接触時間（好ましくは、浸漬時間）は、3～30秒が好ましく、より好ましくは3～5秒である。

乾燥温度は、50℃～200℃が好ましく、より好ましくは80℃～120℃である。

乾燥時間は、5分～60分が好ましく、より好ましくは10分～20分である。

この仕上げ処理により、3価クロム化成皮膜上に、3価クロム、亜鉛及びリン元素を含有し、例えば3価クロム、亜鉛及びリン元素の合計を100重量部としたときに、3価クロムが10～40重量部、亜鉛が20～75重量部、リンが3～40重量部である仕上げ層を設けることができる。3価クロム/亜鉛/リンの最適の重量比は、(20～25) / (60～50) / (20～25) である。ここで、仕上げ層中の3価クロム、亜鉛及びリン元素の合計が30～75重量%であるのが好ましい。

尚、仕上げ層の厚みは、任意とすることができるが、0.05～0.3 μm

程度であるのが好ましい。

[0020] また、潤滑性付与などの目的によっては、本発明の3価クロム化成皮膜上にさらにオーバーコート処理を施すこともできる。オーバーコートは、珪酸塩、リン酸塩等の無機皮膜は勿論の事、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、メタクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリアセタール、フッ素樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂等の有機皮膜や、シリコンオイル、ワックス、防錆油なども有効である。

本発明では、金属基体、その上に設けられた3価クロム化成皮膜、及びその上に設けられた上記仕上げ層を有する6価クロムフリーの耐食性皮膜を有する金属物品を提供する。

この金属物品は、ねじやボルトなどの金属部材や自動車用部品などの金属製品として好適に用いることができる。

次に本発明を実施例により詳細に説明する。

## 実施例

[0021] (実施例1)

D i p s o l 製 N Z - 8 7 浴を使用し、M8のボルトにジンケート亜鉛めっきを厚さ8 $\mu$ m施したものを、黒色3価クロム化成処理剤ディップソール(株)製 Z T B - 4 4 7 S 1 2 3 C 3タイプ (Z T B - 4 4 7 S 1 : 5 0 m L / L、Z T B - 4 4 7 S 2 : 2 0 m L / L 及び Z T B - 4 4 7 S 3 : 7 m L / L) で処理 (30 $^{\circ}$ Cで40秒間) 後、表1に示す仕上げ剤に50 $^{\circ}$ Cで5秒間浸漬し、遠心脱水した後、120 $^{\circ}$ Cで乾燥した。

[0022]

[表1]

表 1

| No.                                | 1   | 2   | 3    | 4    | 5                | 6                | 7                                    | 8                                    | 9                | 10         |
|------------------------------------|-----|-----|------|------|------------------|------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------|------------|
| Cr <sup>3+</sup> (g/L)             | 5   | 5   | 10   | 5    | 5                | 5                | 5                                    | 10                                   | 5                | 5          |
| Zn <sup>2+</sup> (g/L)             | 10  | 10  | 20   | 10   | 5                | 10               | 10                                   | 20                                   | 10               | 10         |
| PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (g/L) | 15  | 15  | 30   | 30   | 15               | 15               | 12                                   | 30                                   | 15               | 15         |
| シュウ酸<br>(g/L)                      |     |     |      |      | 15               |                  |                                      |                                      | 24               |            |
| マロン酸<br>(g/L)                      |     |     |      |      | 15               |                  |                                      | 24                                   |                  |            |
| クエン酸<br>(g/L)                      | 25  | 25  | 50   | 25   |                  | 25               | 25                                   |                                      |                  | 25         |
| PVA NL05<br>(g/L)                  | 0.5 |     |      |      | 0.5              | 0.5              |                                      |                                      |                  |            |
| PVA GM14<br>(g/L)                  |     |     |      | 0.5  |                  |                  |                                      | 0.5                                  | 0.5              | 0.5        |
| ゴーゼラン<br>L3266 (g/L)               |     |     | 0.5  |      |                  |                  | 0.5                                  |                                      |                  |            |
| 尿素 (g/L)                           |     |     | 5    |      | 5                |                  |                                      | 5                                    |                  |            |
| チオ尿素<br>(g/L)                      |     | 5   |      |      |                  |                  | 5                                    |                                      |                  | 5          |
| 二酸化チオ<br>尿素 (g/L)                  |     |     |      | 5    |                  | 5                |                                      |                                      | 5                |            |
| イソチアゾ<br>リン (g/L)                  |     |     | 0.25 | 0.25 | 0.25             | 0.25             | 0.25                                 | 0.25                                 | 0.25             |            |
| 追加金属<br>イオン                        |     |     |      |      | Co <sup>2+</sup> | Co <sup>2+</sup> | Co <sup>2+</sup><br>Si <sup>4+</sup> | Co <sup>2+</sup><br>Al <sup>3+</sup> | Co <sup>2+</sup> |            |
| その他の<br>添加剤                        |     |     |      |      | 界面活性<br>剤        |                  |                                      |                                      | シリコー<br>ン        | アクリル<br>樹脂 |
| 処理液のpH                             | 3.0 | 5.0 | 4.0  | 5.0  | 4.0              | 4.0              | 5.0                                  | 4.0                                  | 4.0              | 7.5        |

表中、Cr<sup>3+</sup>はリン酸クロムを使用した。Zn<sup>2+</sup>は酸化亜鉛を使用した。イソチアゾリンはChemicea社製ZONEN-Cを使用した。Si<sup>4+</sup>はコロイダルシリカを使用した。Co<sup>2+</sup>は炭酸コバルト（No. 5、6、7及び8）又は硝酸コバルト（No. 9）を使用した。Al<sup>3+</sup>はリン酸アルミニウムを使用した。追加金属イオンの濃度は1g/Lとした。pHは苛性ソーダ（No. 1、3、5、6、7及び10）又はアンモニア水（No. 2、4、8及び9）で調整した。界面活性剤は、エーテル系非イオン界面活性剤「セドランFF200」（三洋化成株式会社製）を20g/L、シリコーンは、東

レ・ダウコーニング（株）製L-720を10ppm、アクリル樹脂は、日本触媒社製アクアリックLシリーズDLを30g/L使用した。残部は水である。

[0023]（実施例2）

M8のボルトに鉄合金めっき（Fe：0.5重量%）を厚さ8 $\mu$ m施したものを、黒色3価クロム化成処理剤（ディップソール（株）製ZTB-447A（200mL/L）及びZTB-447K（8mL/L））で処理（50 $^{\circ}$ Cで60秒間）後、表2に示す仕上げ剤に50 $^{\circ}$ Cで5秒間浸漬し、遠心脱水した後、120 $^{\circ}$ Cで乾燥した。

[0024]

[表2]

表 2

| No.                                | 1   | 2    | 3    | 4                |
|------------------------------------|-----|------|------|------------------|
| Cr <sup>3+</sup> (g/L)             | 5   | 10   | 5    | 5                |
| Zn <sup>2+</sup> (g/L)             | 10  | 20   | 10   | 5                |
| PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (g/L) | 15  | 30   | 30   | 15               |
| シュウ酸<br>(g/L)                      |     |      |      | 15               |
| マロン酸<br>(g/L)                      |     |      |      | 15               |
| クエン酸<br>(g/L)                      | 25  | 50   | 25   |                  |
| PVA NL05<br>(g/L)                  | 0.5 |      | 0.5  | 0.5              |
| PVA GM14<br>(g/L)                  |     |      |      |                  |
| ゴーゼラン<br>L3266 (g/L)               |     | 0.5  |      |                  |
| 尿素 (g/L)                           | 5   |      | 5    |                  |
| チオ尿素<br>(g/L)                      |     | 5    |      | 5                |
| 二酸化チオ<br>尿素 (g/L)                  |     |      |      |                  |
| イソチアゾ<br>リン (g/L)                  |     | 0.25 | 0.25 | 0.25             |
| 追加金属<br>イオン                        |     |      |      | Co <sup>2+</sup> |
| その他の<br>添加剤                        |     |      |      | 界面活性剤            |
| 処理液のpH                             | 4.0 | 4.0  | 4.0  | 4.0              |

表中、Cr<sup>3+</sup>はリン酸クロムを使用した。Zn<sup>2+</sup>は酸化亜鉛を使用した。イソチアゾリンはChemicea社製ZONEN-Cを使用した。Co<sup>2+</sup>は硝酸コバルトを使用した。追加金属イオンの濃度は1g/Lとした。pHは苛性ソーダ(No. 1、2及び4)又はアンモニア水(No. 3)で調整した。界面活性剤は、エーテル系非イオン界面活性剤「セドランFF200」(三洋化成株式会社製)を20g/L使用した。残部は水である。

## [0025] (実施例3)

M8のボルトに亜鉛ニッケル合金めっき(Ni:15重量%)を厚さ8μ

m施したものを、黒色3価クロム化成処理剤ディップソール（株）製 I Z B - 2 5 6（I Z B - 2 5 6 A Y : 1 5 0 m L / L 及び I Z B - 2 5 6 B Y : 5 0 m L / L）で処理（25℃で45秒間）後、表3に示す仕上げ剤に50℃で5秒間浸漬し、遠心脱水した後、120℃で乾燥した。

[0026] [表3]

表3

| No.                                | 1   | 2    | 3    | 4                |
|------------------------------------|-----|------|------|------------------|
| Cr <sup>3+</sup> (g/L)             | 5   | 10   | 5    | 5                |
| Zn <sup>2+</sup> (g/L)             | 10  | 20   | 10   | 5                |
| PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (g/L) | 15  | 30   | 30   | 15               |
| シュウ酸<br>(g/L)                      |     |      |      | 15               |
| マロン酸<br>(g/L)                      |     |      |      | 15               |
| クエン酸<br>(g/L)                      | 25  | 50   | 25   |                  |
| PVA NL05<br>(g/L)                  | 0.5 |      | 0.5  | 0.5              |
| PVA GM14<br>(g/L)                  |     |      |      |                  |
| ゴーゼラン<br>L3266 (g/L)               |     | 0.5  |      |                  |
| 尿素 (g/L)                           | 5   |      | 5    |                  |
| チオ尿素<br>(g/L)                      |     | 5    |      | 5                |
| 二酸化チオ<br>尿素 (g/L)                  |     |      |      |                  |
| イソチアゾ<br>リン (g/L)                  |     | 0.25 | 0.25 | 0.25             |
| 追加金属<br>イオン                        |     |      |      | Co <sup>2+</sup> |
| その他の<br>添加剤                        |     |      |      | 界面活性剤            |
| 処理液のpH                             | 4.0 | 4.0  | 4.0  | 5.0              |

表中、Cr<sup>3+</sup>はリン酸クロムを使用した。Zn<sup>2+</sup>は酸化亜鉛を使用した。イソチアゾリンはChemicea社製ZONEN-Cを使用した。Co<sup>2+</sup>は硝酸コバルトを使用した。追加金属イオンの濃度は1g/Lとした。pHは苛性ソーダ（No. 1、2及び4）又はアンモニア水（No. 3）で調整し

た。界面活性剤は、エーテル系非イオン界面活性剤「セドランFF200」(三洋化成株式会社製)を20g/L使用した。残部は水である。

[0027] (比較例1)

比較例としてM8のボルトに、実施例1と同様に亜鉛めっきを厚さ8 $\mu$ m施したものに、黒色6価クロメート処理(25 $^{\circ}$ Cで60秒間)を行った。

黒色6価クロメートはディップソール(株)製ZB-535A(200ml/L)及びZB-クロ50B(10ml/L)を使用した。

[0028] (比較例2)

比較例としてM8のボルトに8 $\mu$ m亜鉛めっきを施したものに、黒色3価クロメート処理を行った後、実施例1のNo.1~No.4の仕上げ剤からポリビニルアルコール、シミ防止剤及びカビ防止成分を抜いた表4記載の仕上げ剤で仕上げ処理を行った。黒色3価クロム化成処理はディップソール(株)製ZTB-447A(200ml/l)及びZTB-447K(8ml/l)を使用した(処理条件は、50 $^{\circ}$ Cで60秒間)。

[0029]

[表4]

表 4

| No.                                | 1   | 2   | 3   | 4                |
|------------------------------------|-----|-----|-----|------------------|
| Cr <sup>3+</sup> (g/L)             | 5   | 10  | 5   | 5                |
| Zn <sup>2+</sup> (g/L)             | 10  | 20  | 10  | 5                |
| PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (g/L) | 15  | 30  | 30  | 15               |
| シュウ酸<br>(g/L)                      |     |     |     | 15               |
| マロン酸<br>(g/L)                      |     |     |     | 15               |
| クエン酸<br>(g/L)                      | 25  | 50  | 25  |                  |
| PVA NL05<br>(g/L)                  |     |     |     |                  |
| PVA GM14<br>(g/L)                  |     |     |     |                  |
| ゴーゼラン<br>L3266 (g/L)               |     |     |     |                  |
| 尿素 (g/L)                           |     |     |     |                  |
| チオ尿素<br>(g/L)                      |     |     |     |                  |
| 二酸化チオ<br>尿素 (g/L)                  |     |     |     |                  |
| イソチアゾ<br>リン (g/L)                  |     |     |     |                  |
| 追加金属<br>イオン                        |     |     |     | Co <sup>2+</sup> |
| その他の<br>添加剤                        |     |     |     | 界面活性剤            |
| 処理液のpH                             | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 5.0              |

表中、Cr<sup>3+</sup>はリン酸クロムを使用した。Zn<sup>2+</sup>は酸化亜鉛を使用した。Co<sup>2+</sup>は炭酸コバルトを使用した。金属イオン濃度は1g/Lとした。pHは苛性ソーダ（No. 1、2及び4）又はアンモニア水（No. 3）で調整した。界面活性剤は、エーテル系非イオン界面活性剤「セドランFF200」（三洋化成株式会社製）を20g/L使用した。残部は水である。

[0030] 実施例1～3並びに比較例1及び2で得られた化成処理皮膜の処理外観、塩水噴霧試験の結果及び室温放置1ヶ月の仕上げ剤のカビ発生状況をまとめて表5に示す。

表5に示されるように、ポリビニルアルコールを含んだ実施例1のN o 1及び3～10の皮膜は、ポリビニルアルコールを含まない比較例2のN o. 1、3及び4の皮膜と比較し、キズの少ない光沢外観が得られ、耐食性も良好であった。実施例2及び3のN o 1～4も、キズ及び溜まりシミの少ない光沢外観が得られ、耐食性はさらに優れていた。

室温放置1ヶ月の仕上げ剤のカビ発生状況は、カビ防止成分を含まない比較例2のN o. 1～N o. 4は、全てカビが発生したが、カビ防止成分を含有した実施例1のN o 3～10、実施例2及び3のN o 2～4では全く発生は認められなかった。

[0031]

[表5]

表 5

| No.     | 耐食性<br>塩水噴霧試験<br>(白錆発生時間)<br>(Hrs) | 室温放置1ヶ月<br>カビ発生状況 | 処理外観           |
|---------|------------------------------------|-------------------|----------------|
| 実施例1-1  | 168                                | 発生有り              | 擦れキズなし、シミ有り光沢黒 |
| 実施例1-2  | 144                                | 発生有り              | 擦れキズあり、シミなし光沢黒 |
| 実施例1-3  | 168                                | 発生無し              | 擦れキズなし、シミなし光沢黒 |
| 実施例1-4  | 168                                | 発生無し              | 擦れキズなし、シミなし光沢黒 |
| 実施例1-5  | 168                                | 発生無し              | 擦れキズなし、シミなし光沢黒 |
| 実施例1-6  | 168                                | 発生無し              | 擦れキズなし、シミなし光沢黒 |
| 実施例1-7  | 168                                | 発生無し              | 擦れキズなし、シミなし光沢黒 |
| 実施例1-8  | 168                                | 発生無し              | 擦れキズなし、シミなし光沢黒 |
| 実施例1-9  | 168                                | 発生無し              | 擦れキズなし、シミなし光沢黒 |
| 実施例1-10 | 168                                | 発生有り              | 擦れキズなし、シミなし光沢黒 |
| 実施例2-1  | 192                                | 発生有り              | 擦れキズなし、シミなし光沢黒 |
| 実施例2-2  | 192                                | 発生無し              | 擦れキズなし、シミなし光沢黒 |
| 実施例2-3  | 192                                | 発生無し              | 擦れキズなし、シミなし光沢黒 |
| 実施例2-4  | 192                                | 発生無し              | 擦れキズなし、シミなし光沢黒 |
| 実施例3-1  | 240                                | 発生有り              | 擦れキズなし、シミなし光沢黒 |
| 実施例3-2  | 240                                | 発生無し              | 擦れキズなし、シミなし光沢黒 |
| 実施例3-3  | 240                                | 発生無し              | 擦れキズなし、シミなし光沢黒 |
| 実施例3-4  | 240                                | 発生無し              | 擦れキズなし、シミなし光沢黒 |
| 比較例1    | 96                                 | 発生無し              | 擦れキズなし、光沢黒     |
| 比較例2-1  | 120                                | 発生有り              | 擦れキズ有り、シミ有り光沢黒 |
| 比較例2-2  | 120                                | 発生有り              | 擦れキズ有り、シミ有り光沢黒 |
| 比較例2-3  | 120                                | 発生有り              | 擦れキズ有り、シミ有り光沢黒 |
| 比較例2-4  | 120                                | 発生有り              | 擦れキズ有り、シミ有り光沢黒 |

## [0032] (耐蝕性試験方法)

J I S Z 2 3 7 1 に従う塩水噴霧試験を行い、白錆発生までの時間で評価した。

## (かび発生試験・評価方法)

仕上げ剤を室温で1か月自然放置し、カビの発生を目視で<発性あり、なし>と判定した。

## (処理外観評価方法)

(擦れキズ試験・評価方法)

実施例1～3並びに比較例1及び2と同様に処理したM10×60mmフランジボルト70本を1m上空から3回落下させ、擦りキズを目視で<擦りキズあり、なし>と判定した。

(シミ試験・評価方法)

頭部に凹みのあるボルトに3価黒色化成処理まで施した後、頭部に仕上げ液を滴下し、液溜まりをつくり、そのまま80℃で10分間乾燥し、シミの発生を目視で<シミあり、なし>と判定した。

(光沢試験・評価方法)

処理品の外観色と光沢を目視で、例えば光沢のある黒色を光沢黒と判定した。

## 請求の範囲

- [請求項1] 3価クロム源、リン酸イオン源、亜鉛イオン源、3価クロムと錯体を形成することができるキレート剤、並びにポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルピロリドン及びその誘導体、ポリアルキレングリコール及びその誘導体並びにセルロースエーテル及びその誘導体からなる群より選択される非イオン性の水溶性高分子化合物を含有することを特徴とする3価クロム化成皮膜用仕上げ剤。
- [請求項2] ポリビニルアルコール及びその誘導体がポリビニルアルコール又はスルホン酸変性ポリビニルアルコールである、請求項1記載の3価クロム化成皮膜用仕上げ剤。
- [請求項3] 3価クロム源、リン酸イオン源、亜鉛イオン源、3価クロムと錯体を形成することができるキレート剤、並びに尿素、チオ尿素、2酸化チオ尿素並びにそれらの誘導体から選ばれるシミ防止剤を含有することを特徴とする3価クロム化成皮膜用仕上げ剤。
- [請求項4] さらに、尿素、チオ尿素、2酸化チオ尿素及びそれらの誘導体から選ばれるシミ防止剤を含有する請求項1又は2記載の3価クロム化成皮膜用仕上げ剤。
- [請求項5] さらに、カビ抑制成分を含有する請求項1～4のいずれか1項記載の3価クロム化成皮膜用仕上げ剤。
- [請求項6] リン酸イオン源がリンの酸素酸又はその塩である、請求項1～5のいずれか1項記載の仕上げ剤組成物。
- [請求項7] 3価クロム源とリン酸イオン源がリン酸クロムである、請求項1～6のいずれか1項記載の3価クロム化成皮膜用仕上げ剤。
- [請求項8] キレート剤がモノカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、アミノカルボン酸及びそれらの塩からなる群より選択される、請求項1～7のいずれか1項記載の3価クロム化成皮膜用仕上げ剤。
- [請求項9] キレート剤がシュウ酸、マロン酸、クエン酸、酒石酸及びリンゴ酸

からなる群より選択される、請求項 8 記載の 3 価クロム化成皮膜用仕上げ剤。

[請求項10] カビ抑制成分がイソチアゾリン系化合物である、請求項 5～9 のいずれか 1 項記載の 3 価クロム化成皮膜用仕上げ剤。

[請求項11] 3 価クロム錯体、リン酸イオン、亜鉛イオン、非イオン性の水溶性高分子及び／又はシミ防止剤、並びに水を含み、水溶液の形態にあり、非イオン性の水溶性高分子化合物がポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルピロリドン及びその誘導体、ポリアルキレングリコール及びその誘導体並びにセルロースエーテル及びその誘導体からなる群より選択され、シミ防止剤が尿素、チオ尿素、2 酸化チオ尿素及びそれらの誘導体から選ばれる、3 価クロム化成皮膜用仕上げ剤。

[請求項12] pH が 2.5～8 の範囲にある請求項 11 記載の 3 価クロム化成皮膜用仕上げ剤。

[請求項13] さらに、アルミニウム、珪素、モリブデン、マンガン及びコバルトからなる群から選択される金属イオンを含有する請求項 1～12 のいずれか 1 項記載の 3 価クロム化成皮膜用仕上げ剤。

[請求項14] さらに、界面活性剤を含有する請求項 1～13 のいずれか 1 項記載の 3 価クロム化成皮膜用仕上げ剤。

[請求項15] ハロゲンイオン、硫酸イオン及びスルホン酸イオンを含有しない、請求項 1～14 のいずれか 1 項記載の 3 価クロム化成皮膜用仕上げ剤。

[請求項16] 黒色 3 価クロム化成皮膜を有する基体に対して、その黒色 3 価クロム化成皮膜に、水溶液の形態にある請求項 1～15 のいずれか 1 項記載の 3 価クロム化成皮膜用仕上げ剤を付着させ、次で乾燥することを特徴とする黒色 3 価クロム化成皮膜の仕上げ方法。

[請求項17] 黒色 3 価クロム化成皮膜への仕上げ剤の付着を 10～80℃で行う、請求項 16 記載の方法。

[請求項18] 金属基体、その上に設けられた黒色3価クロム化成皮膜及びその上に設けられた仕上げ層を有する6価クロムフリーの耐食性皮膜を有する金属物品であって、仕上げ層が3価クロム、亜鉛及びリン元素を含有し、3価クロム、亜鉛及びリン元素の合計を100重量部としたときに、3価クロムが10～40重量部、亜鉛が20～75重量部、リンが3～40重量部であることを特徴とする金属物品。

[請求項19] 仕上げ層の厚みが0.05～0.3 $\mu$ mである請求項18記載の金属物品。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058561

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C22/12(2006.01)i, C23C22/18(2006.01)i, C23C22/20(2006.01)i

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)

C23C22/12, C23C22/18, C23C22/20

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<br>Y    | JP 2005-023372 A (Dipsol Chemicals Co., Ltd.),<br>27 January 2005 (27.01.2005),<br>claims; paragraphs [0003], [0009], [0015],<br>[0022]<br>(Family: none)   | <u>3, 6-9, 11-19</u><br><u>1, 2, 4, 5, 10</u> |
| Y         | WO 2009/145183 A1 (Yuken Industry Co., Ltd.),<br>03 December 2009 (03.12.2009),<br>paragraphs [0026], [0027], [0077], [0078],<br>[0080], [0081], [0096] to [0098], [0104],<br>[0127]<br>& US 2011/0159315 A1 & EP 2314735 A1<br>& CN 102046843 A & KR 10-2011-0010744 A | 1-19  |

 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  
25 June, 2012 (25.06.12)Date of mailing of the international search report  
03 July, 2012 (03.07.12)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2012/058561

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y         | JP 2007-268387 A (Kobe Steel, Ltd.),<br>18 October 2007 (18.10.2007),<br>claims 1, 5; paragraph [0032]<br>(Family: none)            | 5-10                  |
| Y         | JP 2004-093784 A (Toppan Forms Co., Ltd.),<br>25 March 2004 (25.03.2004),<br>paragraphs [0028] to [0031]<br>(Family: none)          | 5-10                  |
| Y         | JP 2001-009362 A (Nippon Light Metal Co.,<br>Ltd.),<br>16 January 2001 (16.01.2001),<br>paragraphs [0018], [0034]<br>(Family: none) | 5-10                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2012/058561

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:  
See extra sheet.

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2012/058561

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

A matter common between the invention in claim 1 and the invention in claim 3 is a finishing agent for trivalent-chromium chemical conversion coatings which contains a trivalent-chromium source, a phosphate ion source, a zinc ion source, and a chelating agent capable of forming a complex with trivalent chromium.

However, the above-said common matter is disclosed in JP 2005-023372 A (Dipsol Chemicals Co., Ltd.), 27 January 2005 (27.01.2005) (particularly, claims; paragraphs [0003], [0022]) and cannot be considered to be a technique which makes a contribution over the prior art, and therefore, the common matter is not a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence.

Further, since there is no other common matter which is considered to be a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, any technical relationship within the meaning of PCT Rule 13 cannot be found between the invention of claim 1 and the invention of claim 3.

In examining for claims 5-10, it is also considered as said above in case that claims 5-10 are dependent on claim 3.

With respect to claims 11-17 also, the same applies to the case where "a stain inhibitor" was selected as a choice by selecting the "or".

Consequently, the inventions of the above-said two sets of claims of the present international application (the inventions of claims 1, 2, 4, 18 and 19, the parts of the invention of claims 5-10 which are not dependent on claim 3, and the parts of the inventions of claims 11-17 excluding the afore-said case, the invention of claim 3, the parts of the inventions of claims 5-10 which are dependent on claim 3, and the parts of the inventions of claims 11-17 relevant to the afore-said case) do not comply with the requirement of unity of invention prescribed under PCT Rule 13.1.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C23C22/12(2006.01)i, C23C22/18(2006.01)i, C23C22/20(2006.01)i

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. C23C22/12, C23C22/18, C23C22/20

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  
 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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|--|----------------|
| X               | JP 2005-023372 A (ディップソール株式会社) 2005.01.27,<br>【特許請求の範囲】、【0003】、【0009】、【0015】、  | 3, 6-9, 11-19  |
| Y               | 【0022】 (ファミリーなし)   | 1, 2, 4, 5, 10 |
| Y               | WO 2009/145183 A1 (ユケン工業株式会社) 2009.12.03,<br>[0026], [0027], [0077], [0078], [0080],<br>[0081], [0096] - [0098], [0104], [0127]<br>& US 2011/0159315 A1 & EP 2314735 A1 & CN 102046843 A<br>& KR 10-2011-0010744 A | 1-19           |

C欄の続きにも文献が列挙されている。  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<br>25.06.2012  | 国際調査報告の発送日<br>03.07.2012                                |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁 (ISA/J P)<br>郵便番号100-8915<br>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)<br>柰屋 健太郎<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3425 |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                |
|-----------------------|---|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| Y                     | JP 2007-268387 A (株式会社神戸製鋼所) 2007. 10. 18,<br>【請求項 1】, 【請求項 5】, 【0032】<br>(ファミリーなし) | 5-10           |
| Y                     | JP 2004-093784 A (トッパン・フォームズ株式会社) 2004. 03. 25,<br>【0028】 - 【0031】<br>(ファミリーなし)     | 5-10           |
| Y                     | JP 2001-009362 A (日本軽金属株式会社) 2001. 01. 16,<br>【0018】, 【0034】<br>(ファミリーなし)           | 5-10           |

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求項 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
  
2.  請求項 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
  
3.  請求項 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

特別ページをご参照ください。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

請求項1に係る発明と、請求項3に係る発明との共通の事項は、3価クロム源、リン酸イオン源、亜鉛イオン源、3価クロムと錯体を形成することができるキレート剤を含有する3価クロム化成皮膜用仕上げ剤であることである。

しかしながら、当該共通の事項は、JP 2005-023372 A (ディップソール株式会社)2005.01.27の文献(特に、【特許請求の範囲】，【0003】，【0022】をご参照。)に開示されており、先行技術に対し貢献する技術とはいえ、PCT規則13.2の第2文の意味において、この共通事項は特別な技術的特徴ではない。また、PCT規則13.2の第2文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は存在しないので、請求項1に係る発明と請求項3に係る発明との間にPCT規則13の意味における技術的な関連を見出すことはできない。

請求項5-10について検討しても、請求項5-10が請求項3の従属請求項である場合に同じことがいえる。請求項11-17についても、その選択肢として、「又は」で「シミ防止剤」を選択する場合に同じことがいえる。

よって、本件国際出願の上記2組の請求項に係る発明(請求項1, 2, 4, 18, 19に係る発明、請求項5-10に係る発明のうち請求項3の従属請求項でない場合の発明、及び、請求項11-17に係る発明のうち前記の選択肢でない場合の発明と、請求項3に係る発明、請求項5-10に係る発明のうち請求項3の従属請求項である場合の発明、及び、請求項11-17に係る発明のうち前記の選択肢の場合の発明)は、特許協力条約に基づく規則13.1に規定する発明の単一性の要件を満たすものではない。