

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5555178号
(P5555178)

(45) 発行日 平成26年7月23日(2014.7.23)

(24) 登録日 平成26年6月6日(2014.6.6)

(51) Int.Cl.		F I
C 2 3 C 22/17	(2006.01)	C 2 3 C 22/17
C 2 3 C 22/38	(2006.01)	C 2 3 C 22/38
C 0 9 D 5/08	(2006.01)	C 0 9 D 5/08
C 0 9 D 7/12	(2006.01)	C 0 9 D 7/12
C 0 9 D 143/04	(2006.01)	C 0 9 D 143/04

請求項の数 9 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2010-542765 (P2010-542765)
 (86) (22) 出願日 平成20年12月16日(2008.12.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2008/072840
 (87) 国際公開番号 W02010/070729
 (87) 国際公開日 平成22年6月24日(2010.6.24)
 審査請求日 平成23年5月9日(2011.5.9)

(73) 特許権者 000229597
 日本パーカライジング株式会社
 東京都中央区日本橋1丁目15番1号
 (74) 代理人 100080159
 弁理士 渡辺 望稔
 (74) 代理人 100090217
 弁理士 三和 晴子
 (74) 代理人 100152984
 弁理士 伊東 秀明
 (72) 発明者 佐藤 世一
 東京都中央区日本橋1-15-1 日本パーカライジング株式会社内
 (72) 発明者 内田 淳一
 東京都中央区日本橋1-15-1 日本パーカライジング株式会社内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属材料用表面処理剤、およびそれを用いた金属材料の表面処理方法、表面処理金属材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

1 分子中に - S i R ¹ R ² R ³ (式中、R ¹、R ² および R ³ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、アルコキシ基、または水酸基を表し、R ¹、R ² および R ³ のうち少なくとも 1 つはアルコキシ基を表す。) で表される官能基 (a) を 2 個以上と、水酸基 (官能基 (a) に含まれるものとは別個のもの)、アミノ基、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基、スルホン基、ポリオキシエチレン鎖およびアミド基から選ばれる少なくとも 1 種の親水性官能基 (b) とを含有し、官能基 (b) 1 個あたりの分子量 (平均分子量 / 官能基数) が 3 0 0 ~ 5 0 0 0 の範囲にある化合物 (A) と、

S i、T i、および Z r からなる群から選ばれる 1 つの元素を有する、少なくとも 1 種の金属アルコキシド (B) と、

フッ素含有化合物およびリン酸化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物 (C) と、

カルボン酸基、ホスホン酸基、およびスルホン酸基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の親水性官能基を有する有機化合物 (D) と、

水と、を含有し、

前記金属アルコキシド (B) として、少なくとも 1 種のテトラアルコキシシランが含有される金属材料用表面処理剤。

【請求項2】

前記化合物 (A) 中の S i 量を S i O ₂ に換算したときの質量と、前記金属アルコキシ

10

20

ド(B)中のSi量、Ti量、およびZr量を MO_2 (Mは、Si、Ti、またはZrを表す)に換算したときの合計質量との質量比(B/A)が0.01~5.0であり、

前記化合物(A)中のSi量を SiO_2 に換算したときの質量と化合物(C)の質量との質量比(C/A)が0.01~4.0である請求項1に記載の金属材料用表面処理剤。

【請求項3】

前記金属アルコキシド(B)中のSi量、Ti量、およびZr量を MO_2 (Mは、Si、Ti、またはZrを表す)に換算したときの合計質量と前記化合物(C)の質量との質量比(B/C)が、0.10~30.0である、請求項1または2に記載の金属材料用表面処理剤。

【請求項4】

前記金属アルコキシド(B)中のSi量、Ti量、およびZr量を MO_2 (Mは、Si、Ti、またはZrを表す)に換算したときの合計質量と前記有機化合物(D)の質量との質量比(B/D)が、0.10~5.0である、請求項1~3のいずれかに記載の金属材料用表面処理剤。

【請求項5】

2種の金属アルコキシド(B)を使用する、請求項1~4のいずれかに記載の金属材料用表面処理剤。

【請求項6】

前記フッ素含有化合物が、Ti、Zr、Hf、Si、AlおよびBからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を有する、請求項1~5のいずれかに記載の金属材料用表面処理剤。

【請求項7】

さらに、Ti、Zr、V、W、Ni、Co、Fe、Zn、Mg、Al、Mn、CaおよびLiからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有する金属化合物(E)(ただし、前記フッ素含有化合物は含まれない)を含有し、前記化合物(A)中のSi量を SiO_2 に換算したときの質量と前記金属化合物(E)の質量との質量比(E/A)が0.01~3.0である、請求項1~6のいずれかに記載の金属材料用表面処理剤。

【請求項8】

請求項1~7のいずれかに記載の金属材料用表面処理剤を金属材料表面上に塗布、乾燥させ、皮膜量が $10 \sim 3000 \text{ mg/m}^2$ の皮膜を前記金属材料表面上に形成する、金属材料の表面処理方法。

【請求項9】

請求項8に記載の金属材料の表面処理方法により得られる、皮膜を有する金属材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、鋼、亜鉛系めっき鋼板、アルミニウム板、等の金属材料の表面に優れた耐食性(特に、折り曲げ部耐食性)および上塗り塗装密着性を付与でき、耐酸性や耐アルカリ性などの耐薬品性も併せ持つ皮膜を形成するための金属材料用表面処理剤、およびそれを用いた金属材料の表面処理方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

亜鉛系めっき鋼板に代表される金属材料は、自動車、家電、建材など様々な分野で使用されているが、大気中で腐食して白錆と呼ばれる腐食生成物を形成するという欠点を有している。そこで、従来技術では耐食性を改善する目的で、金属材料の表面にクロム酸水溶液を含む処理液を用いて、6価クロムと3価クロムを含む皮膜層を形成させるクロメート処理と言われる方法が一般的に行われていた。

【0003】

しかしながら、このクロメート処理に用いる水溶液は、人体に有害な6価クロムを有しているため、排水処理において水質汚濁防止法に規定されている特別な処理を施す必要が

10

20

30

40

50

ある。このため、近年、地球的環境保全への意識の高揚に伴い、出来る限り人体に有害な化合物の使用を控えるという動きが強くなってきている。

【 0 0 0 4 】

一方、クロメート処理以外の表面処理方法としては、タンニン酸を含む表面処理剤による処理方法が良く知られている。タンニン酸を含む水溶液を用いて処理すると、タンニン酸と金属材料との反応によって形成される保護皮膜が腐食物質の侵入を防ぐため、耐食性が向上すると考えられる。しかしながら、この皮膜では、近年の製品の高品質化（耐食性、塗装密着性）に対しての対応は難しい。

【 0 0 0 5 】

一方で、主として無機成分を用いる技術としては、特許文献 1 に、耐食性、塗装密着性を改善する方法として、希薄水ガラス溶液もしくはケイ酸ソーダ溶液、またはそれらの混合液に、特定量の有機シランカップリング剤を添加した処理液を鋼材に塗布乾燥する方法が開示されている。

【 0 0 0 6 】

また、主としてシランカップリング剤を使用する技術として、特許文献 2 では、一時的な防食効果を得るため、低濃度の有機官能シランおよび架橋剤を含有する水溶液による金属板の処理方法が開示されている。この方法では、架橋剤が有機官能シランを架橋することによって、稠密なシロキサン・フィルムが形成される。

【 0 0 0 7 】

また、特許文献 3 では、アルコキシシランを 2 個以上有する化合物と、有機酸、りん酸および錯弗化物から選ばれる化合物とを含有する表面処理剤を用いて、金属の表面に耐食性と塗装密着性が優れた皮膜を形成する方法が開示されている。

【 0 0 0 8 】

また、特許文献 4 では、シランカップリング剤 (a - 1) とアルコキシシランオリゴマー (a - 2) とを含むシリカゾルバインダー (a)、リン酸イオン (b)、フッ化物イオン (c)、並びに、V、Ti、Zr、Zn、Mn、Mg、Al、Co、Ni、Mo、W および Ce からなる群より選択される少なくとも 1 種の金属を含む金属化合物 (d) を含有する金属表面処理用組成物が開示されている。さらに、この組成物を用いて、耐食性（特に加工部の耐食性）、耐アルカリ性、耐熱性、耐アブレーション性、密着性（上塗り塗膜との密着性、基材との密着性）に優れた皮膜が得られることが開示されている。

【 0 0 0 9 】

しかしながら、これらの技術は導電性、および耐指紋性などの性能が著しく欠如していること、耐食性、および塗装密着性が製品の品質化に対して、目標性能達成が困難であることなどの問題があった。また、仮に耐食性と塗装密着性が優れた皮膜を形成することが可能でも、溶剤系であることで環境面および安全面に問題を残すこと、水系で安定的に供給することが困難であることなどの問題を抱えており、実用化に至って依然として大きな問題を抱えていた。

【 0 0 1 0 】

一方、特許文献 5 には、1 分子内に、式 - Si R¹ R² R³（式中、R¹、R² および R³ は、アルキル基、アルコキシ基または水酸基を表し、少なくとも 1 つはアルコキシ基を表す）で表される官能基 (a) を 2 個以上と、水酸基（官能基 (a) に含まれ得るものとは別のもの）、アミノ基、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基、スルホン基、ポリオキシエチレン鎖及びアミド基から選ばれる親水性官能基 (b) を 1 個以上含有し、官能基 (b) 1 個当たりの分子量が 300 ~ 10000 である有機ケイ素化合物を配合してなる水系金属表面処理剤、および処理方法が開示されている。さらに、この処理剤を使用することにより、優れた耐食性、密着性はもとより、無機系皮膜が有する耐熱性、溶接性、連続加工性および導電性、有機系皮膜が有する耐指紋性や塗装性等を併せ持つ皮膜を形成し得ることが開示されている。

【 0 0 1 1 】

しかしながら、皮膜中に有機成分によるバリアー層を持ち、めっきに対する薬品の侵入

10

20

30

40

50

を阻止する有機系皮膜と比較して、この技術では耐酸性や耐アルカリ性などの皮膜の耐薬品性が劣っていた。さらに平面部、および加工部耐食性は優れる性能を有するが、折り曲げ部などの極度に皮膜が変形させられる部位の耐食性を欠くという問題を抱えていた。

【0012】

一方、有機樹脂皮膜を用いる技術として、特許文献6では、水性分散樹脂を固形分濃度で5～30質量%、シリカ粒子を0.1～20質量%、および有機チタネート化合物を0.01～20質量%配合し、浴安定性に優れ、亜鉛系被覆鋼または無被覆鋼等の鋼材を被覆するに好適な1液タイプの鋼材用水性被覆剤が開示されている。さらに、この被覆剤を用いることにより、耐食性、耐溶剤性、耐アルカリ性、塗装密着性、皮膜密着性に優れた皮膜が得られることが開示されている。

10

【0013】

また、特許文献7には、特定の樹脂化合物(A)と、第1～3アミノ基および第4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(B)と、特定の反応性官能基を有する1種以上のシランカップリング剤(C)と、特定の酸化合物(E)とを含有し、カチオン性ウレタン樹脂(B)およびシランカップリング剤(C)の含有量が所定の範囲内である表面処理剤を用いて得られる、耐食性に優れ、さらに耐指紋性、耐黒変性および塗装密着性に優れたノンクロム系表面処理鋼板およびその製造方法が開示されている。

【0014】

また、特許文献8には、(A)加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物の低縮合物、水酸化チタンおよび水酸化チタンの低縮合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物を、過酸化水素水と混合して得られるチタン含有水性液の固形分100重量部、(B)有機リン酸化合物1～400重量部、(C)水溶性または水分散性有機樹脂を固形分で10～2,000重量部、(D)バナジン酸化合物1～400重量部、(E)弗化ジルコニウム化合物1～400重量部、および(F)炭酸ジルコニウム化合物1～400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が開示されている。

20

【0015】

しかしながら、これらの技術は有機樹脂で金属材料表面を被覆することで耐食性や耐指紋性を発現するため、導電性やスポット溶接性などの性能に劣るという問題があった。また主成分が有機高分子であるため、高温における熱分解、着色、粘性の増加などが生じるため耐熱用途には使用できないのが現状であった。

30

【0016】

この様に、何れの方法でもクロメート皮膜の代替として使用できるような、耐食性(特に、折り曲げ部の耐食性)、耐薬品性、耐熱性、耐指紋性、導電性などの諸特性を総合的に満足する皮膜は得られていない。

【0017】

【特許文献1】特開昭58-15541号公報

【特許文献2】米国特許第5,292,549号明細書

【特許文献3】特開2001-49453号公報

【特許文献4】特開2007-177314号公報

40

【特許文献5】国際公開第2006-082951号パンフレット

【特許文献6】特開2001-353750号公報

【特許文献7】特開2003-105562号公報

【特許文献8】特開2006-009121号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明は、従来技術の有する上記課題点を解決して、金属材料表面に優れた耐食性、および耐酸性は、もとより、無機系皮膜が通常有する耐熱性、および導電性に優れ、有機系皮膜が通常有する耐指紋性などを併せ持つこれまでにない新規皮膜を形成することができ

50

、液安定性に優れた金属材料用表面処理剤、それを用いた表面処理方法、および表面処理された金属材料を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明者らは、これらの従来技術の抱える問題点を解決すべく鋭意検討を重ねてきた結果、1分子中に - Si R¹ R² R³ (式中、R¹、R²およびR³は、それぞれ独立に、炭素数1~4のアルキル基、アルコキシ基、または水酸基を表し、R¹、R²およびR³のうち少なくとも1つはアルコキシ基を表す。) で表される官能基(a)を2個以上と、水酸基(官能基(a)に含まれるものとは別個のもの)、アミノ基、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基、スルホン基、ポリオキシエチレン鎖およびアミド基から選ばれる少なくとも1種の親水性官能基(b)とを含有し、官能基(b)1個あたりの分子量(平均分子量/官能基数)が300~5000の範囲にある化合物(A)と、Si、Ti、およびZrからなる群から選ばれる1つの元素を有する、少なくとも1種の金属アルコキシド(B)と、フッ素含有化合物およびリン酸化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物(C)と、カルボン酸基、ホスホン酸基、およびスルホン酸基からなる群から選ばれる少なくとも1種の親水性官能基を有する有機化合物(D)と、水とを含有した、極めて安定な金属材料用表面処理剤を用いることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

10

【0020】

即ち、本発明は、以下の(1)~(10)を提供する。

20

(1) 1分子中に - Si R¹ R² R³ (式中、R¹、R²およびR³は、それぞれ独立に、炭素数1~4のアルキル基、アルコキシ基、または水酸基を表し、R¹、R²およびR³のうち少なくとも1つはアルコキシ基を表す。) で表される官能基(a)を2個以上と、水酸基(官能基(a)に含まれるものとは別個のもの)、アミノ基、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基、スルホン基、ポリオキシエチレン鎖およびアミド基から選ばれる少なくとも1種の親水性官能基(b)とを含有し、官能基(b)1個あたりの分子量(平均分子量/官能基数)が300~5000の範囲にある化合物(A)と、

Si、Ti、およびZrからなる群から選ばれる1つの元素を有する、少なくとも1種の金属アルコキシド(B)と、

フッ素含有化合物およびリン酸化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物(C)と、

30

カルボン酸基、ホスホン酸基、およびスルホン酸基からなる群から選ばれる少なくとも1種の親水性官能基を有する有機化合物(D)と、

水と、を含有する金属材料用表面処理剤。

(2) 前記化合物(A)中のSi量をSiO₂に換算したときの質量と、前記金属アルコキシド(B)中のSi量、Ti量、およびZr量をMO₂(Mは、Si、Ti、またはZrを表す)に換算したときの合計質量との質量比(B/A)が0.01~5.0であり、前記化合物(A)中のSi量をSiO₂に換算したときの質量と化合物(C)の質量との質量比(C/A)が0.01~4.0である(1)に記載の金属材料用表面処理剤。

(3) 前記金属アルコキシド(B)中のSi量、Ti量、およびZr量をMO₂(Mは、Si、Ti、またはZrを表す)に換算したときの合計質量と前記化合物(C)の質量との質量比(B/C)が、0.10~30.0である、(1)または(2)に記載の金属材料用表面処理剤。

40

(4) 前記金属アルコキシド(B)中のSi量、Ti量、およびZr量をMO₂(Mは、Si、Ti、またはZrを表す)に換算したときの合計質量と前記有機化合物(D)との質量比(B/D)が、0.10~5.0である、(1)~(3)のいずれかに記載の金属材料用表面処理剤。

(5) 前記金属アルコキシド(B)として、少なくとも1種のテトラアルコキシシランが含有される(1)~(4)のいずれかに記載の金属材料用表面処理剤。

(6) 2種の金属アルコキシド(B)を使用する、(1)~(5)のいずれかに記載の

50

金属材料用表面処理剤。

(7) 前記化合物(C)が、Ti、Zr、Hf、Si、AlおよびBからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を有する、(1)~(6)のいずれかに記載の金属材料用表面処理剤。

(8) さらに、Ti、Zr、V、W、Ni、Co、Fe、Zn、Mg、Al、Mn、CaおよびLiからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有する金属化合物(E) (ただし、前記フッ素含有化合物は含まれない)を含有し、前記化合物(A)中のSi量をSiO₂に換算したときの質量と前記金属化合物(E)の質量との質量比(E/A)が0.01~3.0である、(1)~(7)のいずれかに記載の金属材料用表面処理剤。

(9) (1)~(8)のいずれかに記載の金属材料用表面処理剤を金属材料表面上に塗布、乾燥させ、皮膜量が10~3000mg/m²の皮膜を前記金属材料表面上に形成する、金属材料の表面処理方法。

(10) (9)に記載の金属材料の表面処理方法により得られる、表面処理された金属材料。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、金属材料表面に優れた耐食性、および耐酸性は、もとより、無機系皮膜が通常有する耐熱性、および導電性に優れ、有機系皮膜が通常有する耐指紋性などを併せ持つこれまでにない新規皮膜を形成することができ、液安定性に優れた金属材料用表面処理剤、それをを用いた表面処理方法、および表面処理された金属材料を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

以下に、本発明に係る金属材料用表面処理剤、およびその処理剤を使用した表面処理方法、さらにはその表面処理方法により得られる皮膜を有する金属材料について説明する。

まず、金属材料用表面処理剤について説明する。

【0023】

本発明の金属材料用表面処理剤は、1分子中に-SiR¹R²R³(式中、R¹、R²およびR³は、それぞれ独立に、炭素数1~4のアルキル基、アルコキシ基、または水酸基を表し、R¹、R²およびR³のうち少なくとも1つはアルコキシ基を表す。)で表される官能基(a)を2個以上と、水酸基(官能基(a)に含まれるものとは別個のもの)、アミノ基、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基、スルホン基、ポリオキシエチレン鎖およびアミド基から選ばれる少なくとも1種の親水性官能基(b)とを含有し、官能基(b)1個あたりの分子量(平均分子量/官能基数)が300~5000の範囲にある化合物(A)と、Si、Ti、およびZrからなる群から選ばれる1つの元素を有する、少なくとも1種の金属アルコキシド(B)と、フッ素含有化合物およびリン酸化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物(C)と、ルボン酸基、ホスホン酸基、およびスルホン酸基からなる群から選ばれる少なくとも1種の有機化合物(D)と、水と、を含有する。

以下に、これらの各構成成分についてそれぞれ説明する。

【0024】

<化合物(A)>

本発明の金属材料用表面処理剤には、1分子中に-SiR¹R²R³(式中、R¹、R²およびR³は、それぞれ独立に、炭素数1~4のアルキル基、アルコキシ基、または水酸基を表し、R¹、R²およびR³のうち少なくとも1つはアルコキシ基を表す。)で表される官能基(a)を2個以上と、水酸基(官能基(a)に含まれるものとは別個のもの)、アミノ基、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基、スルホン基、ポリオキシエチレン鎖およびアミド基から選ばれる少なくとも1種の親水性官能基(b)とを含有し、官能基(b)1個あたりの分子量(平均分子量/官能基数)が300~5000の範囲にある化合物(A)が含まれる。化合物(A)が含まれることによって、皮膜の耐食性が付与

10

20

30

40

50

される。化合物(A)は、1種のみであってもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0025】

化合物(A)は、1分子中に $-SiR^1R^2R^3$ (式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立して、炭素数1~4のアルキル基、アルコキシ基、または水酸基を表し、 R^1 、 R^2 および R^3 のうち少なくとも1つはアルコキシ基を表す。)で表される官能基(a)を2個以上有する。なかでも、2~7個が好ましい。なお、一分子中に官能基(a)を1個しか含まない場合は、金属材料表面に対する密着性が低下するため好ましくない。

R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立して、炭素数1~4のアルキル基、アルコキシ基、または水酸基を表す。なかでも、アルコキシ基が好ましい。

なお、 R^1 、 R^2 および R^3 のうち少なくとも1つはアルコキシ基を表し、すべてアルコキシ基であることが好ましい。

炭素数1~4のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基などが挙げられ、好ましくはエチル基である。

アルコキシ基としては、例えば、炭素数1~3のアルコキシ基が好ましく挙げられる。

【0026】

化合物(A)は、1分子内に、水酸基(官能基(a)に含まれるものとは別個のもの)、アミノ基、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基、スルホン基、ポリオキシエチレン鎖およびアミド基から選ばれる少なくとも1種の親水性官能基(b)を1個以上含有する。なかでも、水酸基、およびアミノ基が好ましい。

また、親水性官能基の数は1~4個が好ましい。

【0027】

なお、化合物(A)中の官能基(b)は、官能基(a)を有する化合物と、官能基(b)とを有する化合物とを反応させて合成してもよい。官能基(b)を有する化合物としては、ヒドロキシルアミン、多価アルコール、アミンチオールアミンスルホン酸、ヒドロキシホスホン酸、アミン酸などが挙げられる。

【0028】

化合物(A)は、官能基(b)1個あたりの分子量(平均分子量/官能基数)が300~5000の範囲にあることが好ましく、より好ましくは400~3000の範囲であり、特に好ましくは500~2000の範囲である。官能基(b)1個あたりの分子量が300未満の場合は、化合物の合成が難しく、得られる皮膜の特性も劣る。一方、5000を超える場合は、官能基(b)の特徴である金属材料表面に対する密着性が低下するため好ましくない。

なお、上記分子量の測定方法としては、ゲル・パーミッション・クロマトグラフィー(GPC)やNMRを用いて測定することができる。

また、化合物(A)の骨格としては、特に限定されないが、エステル結合、エーテル結合、酸アミド結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、ビニル結合などの結合を有していることが好ましい。

【0029】

化合物(A)の製造方法は、特に限定されないが、例えば、(1)2つ以上の、活性水素含有官能基を有する化合物とクロロシランとを反応させる方法、(2)ビニル基を有するシランカップリング剤と共重合可能なビニル化合物とを反応(重合)させる方法、(3)特定の反応性官能基を有するシランカップリング剤と、その反応性官能基と反応しえる官能基を有する化合物とを反応させる方法、(4)多官能シランカップリング剤に親水基を修飾する方法などが挙げられる。

なかでも、(2)または(3)が好ましく、(3)が最も好ましい。以下にそれぞれの製造方法について説明する。

【0030】

化合物(A)の好ましい実施形態の一つとして、ビニル基を有するシランカップリング剤と、共重合可能なビニル化合物との反応(重合)により得られる化合物(反応生成物)

10

20

30

40

50

が挙げられる。なお、この方法は上記の(2)の製造方法に該当する。

ビニル基を有するシランカップリング剤としては、ビニル基を有していれば特に限定されないが、例えば、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどが挙げられる。

また、共重合可能なビニル化合物としては、特に限定されないが、例えば、アクリル酸、ブチルアクリレート、メチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどが挙げられる。

【0031】

上述の化合物を使用した反応形式は特に限定されず、例えば、アニオン重合、カチオン重合、ラジカル重合などが挙げられる。なかでも、ラジカル重合が好ましい。なお、選択される反応形式に応じて、公知の重合開始剤などを適宜使用してもよい。

10

また、反応の際には適宜溶媒を使用してもよく、例えば、水、エタノール、イソプロピルアルコールなどが挙げられる。

【0032】

化合物(A)の他の好ましい実施形態の一つとして、反応性官能基(c1)を有するシランカップリング剤と、その反応性官能基(c1)と反応しえる官能基(c2)を有する化合物との反応により得られる化合物(反応生成物)が挙げられる。

反応性官能基(c1)としては、他の官能基と反応して結合を形成する基であれば、特に限定されないが、例えば、水酸基、エポキシ基、1級アミノ基、2級アミノ基、メルカプト基、イソシアネート基、カルボキシル基、およびビニル基からなる群から選択される官能基が好ましい。なかでも、エポキシ基、1級アミノ基、2級アミノ基が好ましい。

20

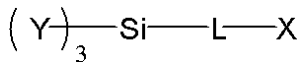
【0033】

反応性官能基(c1)を有するシランカップリング剤の好ましい実施態様の一つとして、一般式(I)で表される化合物が挙げられる。

【0034】

【化1】

一般式(I)



【0035】

一般式(I)中、Xは、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基、ビニル基、およびイソシアネート基からなる群から選択されるいずれかの官能基を表す。Lは、2価の連結基、または単なる結合手を表す。Yは、それぞれ独立に、アルコキシ基を表す。

30

【0036】

一般式(I)中、Xは、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基、ビニル基、およびイソシアネート基からなる群から選択されるいずれかの官能基を表す。なかでも、エポキシ基、アミノ基が好ましい。

【0037】

一般式(I)中、Lは、2価の連結基、または単なる結合手を表す。

Lで表される連結基としては、例えば、アルキレン基(炭素数1~20が好ましい)、 $-O-$ 、 $-S-$ 、アリーレン基、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、またはこれらを組み合わせた基が挙げられる。なかでも、アルキレン基が好ましい。単なる結合手の場合、一般式(I)のXがSi(ケイ素原子)と直接連結することをさす。

40

【0038】

一般式(I)中、Yは、それぞれ独立に、アルコキシ基を表す。なかでも、炭素数1~3のアルコキシ基が好ましい。

【0039】

反応性官能基(c1)を有するシランカップリング剤としては、例えば、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、

50

および 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などのエポキシシラン、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、および 3 - アミノプロピルトリエトキシシランなどのアミノシラン、3 - 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シラン、3 - イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシランなどのイソシアネートシラン、ビニルトリエトキシシラン、p - スチリルトリメトキシシランなどのビニル基含有シランなどが挙げられる。

【 0 0 4 0 】

官能基 (c 2) を有する化合物中における官能基 (c 2) は、上記の反応性官能基 (c 1) と反応可能であれば、特に限定されず、例えば、上記の反応性官能基 (c 1) で列挙された官能基などが好ましく挙げられる。

10

【 0 0 4 1 】

官能基 (c 2) を有する化合物としては、反応性官能基 (c 1) を有するシランカップリング剤が好ましく挙げられる。つまり、化合物 (A) は、反応性官能基 (c 1) を有するシランカップリング剤同士の反応生成物であることが好ましい。

【 0 0 4 2 】

官能基 (c 2) を有する化合物としては、上記の反応性官能基 (c 1) を有するシランカップリング剤で例示したシランカップリング剤や、エチレンジアミン、アミノプロパンチオールなどのアミン化合物、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテルなどのエーテル化合物などが挙げられる。

20

【 0 0 4 3 】

反応性官能基 (c 1) を有するシランカップリング剤と、官能基 (c 2) を有する化合物との反応比は、特に制限されないが、シランカップリング剤 : 化合物 (モル比) = 5 : 1 ~ 0 . 5 : 1 が好ましく、3 : 1 ~ 1 : 1 がより好ましい。

反応条件は、使用される化合物によって適宜最適な条件が選択される。また、反応の際に、溶媒 (例えば、アルコールなど) などを使用してもよい。

【 0 0 4 4 】

本発明の金属材料用表面処理剤中における化合物 (A) の含有量は、特に限定されないが、得られる皮膜の諸特性がより優れる観点から、処理剤中の全固形分に対して、40 ~ 90 質量% が好ましく、60 ~ 80 質量% がより好ましい。なお、全固形分とは、後述する皮膜を構成する固形成分を意味し、溶媒などは含まれない。

30

【 0 0 4 5 】

< 金属アルコキシド (B) >

本発明の金属材料用表面処理剤は、Si、Ti、およびZrからなる群から選ばれる1つの元素を有する、少なくとも1種の金属アルコキシド (B) を有する。金属アルコキシド (B) と化合物 (A) とを処理剤中に含有することにより、官能基間の強固な架橋反応が生じ、緻密な網目構造を有する皮膜形成が可能と推察される。また、金属アルコキシド (B) を含有して形成した化合物 (A) の結合は、無機系皮膜が通常有する耐熱性、溶接性、連続加工性および導電性に優れる上、耐薬品性も有する。

40

【 0 0 4 6 】

金属アルコキシド (B) は、Si、Ti、およびZrからなる群から選ばれる1つの元素を有し、アルコキシ基を有していれば特に制限されず、従来から公知のものを適宜選択して使用できる。上記金属アルコキシドは、金属に直接結合するアルコキシ基が加水分解された水酸基であっても構わない。

なかでも、一般式 $Me(OR)_4$ (式中、R は、それぞれ独立に、アルキル基または水素原子を表し、R のうち少なくとも一つはアルキル基を表す。Me は、Si、Ti、またはZrを表す。) で示される化合物が好ましい。

アルキル基としては炭素数 1 ~ 3 が好ましく、炭素数 1 ~ 2 がより好ましい。

【 0 0 4 7 】

金属アルコキシド (B) としては、例えば、チタンテトライソプロポキシド、チタンテ

50

トラエトキシド、チタンブトキシドダイマー、チタンテトラ-2-エチルヘキソキシド、ジルコニウムエトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラプロポキシド、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラノルマルプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ビニルメトキシシラン、ビニルエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -(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、 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エトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、N-(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、N-(アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルトリメトキシシラン、 γ -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、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルトリメトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、N-(ビニルベンジルアミン)- γ -アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシランが挙げられ、その中でもテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラノルマルプロポキシシランなどがより好ましい。

【0048】

金属アルコキシド(B)の好ましい実施形態としては、テトラアルコキシシランが好ましく挙げられる。

テトラアルコキシシランとしては、例えば、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラノルマルプロポキシシランなどが挙げられる。

上記化合物を使用すると、曲げ部の耐食性や耐酸性の点で好ましい。

【0049】

金属アルコキシド(B)は、2種以上(好ましくは2~4種)を併用することが好ましく、特に2種が好ましい。2種以上を併用することにより、加工部耐食性や曲げ部耐食性の点で好ましい。

2種以上併用する場合の金属アルコキシド(B)の1種として、テトラアルコキシシランを使用することが好ましい。また、2種併用する場合の好ましい組み合わせとしては、テトラアルコキシシランとジルコニウムアルコキシド(例えば、ジルコニウムテトラプロポキシド)との組み合わせが挙げられる。

【0050】

本発明の金属材料用表面処理剤中における金属アルコキシド(B)の合計含有量は、特に限定されないが、得られる皮膜の諸特性がより優れる観点から、処理剤中の全固形分に対して、5~80質量%が好ましく、10~50質量%がより好ましい。

【0051】

<化合物(C)>

本発明の金属材料用表面処理剤には、フッ素含有化合物およびリン酸化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物(C)が含まれる。

フッ素含有化合物としては、フッ化物、錯フッ化物、その他のフッ素を含有する化合物

10

20

30

40

50

であれば特に限定されない。例えば、フッ化水素酸、そのアンモニウム塩、そのアルカリ金属塩；フッ化スズ、フッ化マンガン、フッ化第一鉄、フッ化第二鉄、フッ化アルミニウム、フッ化亜鉛、フッ化バナジウム等の金属フッ化物；酸化フッ素、フッ化アセチル、フッ化ベンゾイル等の酸フッ化物が挙げられる。

また、フッ素含有化合物として、Ti、Zr、Hf、Si、AlおよびBからなる群から選ばれる原子の少なくとも1種の元素を有するものが好適に用いられる。具体的には、例えば、 $(TiF_6)^{2-}$ 、 $(ZrF_6)^{2-}$ 、 $(HfF_6)^{2-}$ 、 $(SiF_6)^{2-}$ 、 $(AlF_6)^{3-}$ 、 $(BF_4OH)^{-}$ などのアニオンに水素原子が1～3原子付加した錯体、これらのアニオンのアンモニウム塩、これらのアニオンの金属塩等が挙げられる。錯弗化物は、フッ素によるエッチング効果の他に、錯弗化物に使用されている金属によるキレート作用を有する

10

ため、皮膜の耐食性が向上する。

なお、フッ素含有化合物は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いられる。

【0052】

リン酸化合物は、亜鉛系めっき表面に極僅かであるがリン酸亜鉛系化成皮膜を形成するため耐食性が向上する。リン酸化合物としては、例えば、リン酸、メタリン酸、ピロリン酸、オルトリン酸、三リン酸、四リン酸、およびこれらのアンモニウム塩、アルミニウム塩、マグネシウム塩、などが使用できる。上記記載以外の酸、例えば、硝酸、硫酸、塩酸のような強酸では、金属材料表面に対するエッチング力が強すぎるため、耐食性が低下する可能性がある。また、これら強酸は、金属材料表面上で不動態化皮膜を形成するため、導電性が低下する場合があります。

20

【0053】

本発明の金属材料用表面処理剤中における化合物(C)の含有量は、特に限定されないが、得られる皮膜の諸特性がより優れる観点から、処理剤中の全固形分に対して、0.1～50質量%が好ましく、0.5～30質量%がより好ましい。

【0054】

<有機化合物(D)>

本発明の金属材料用表面処理剤には、カルボン酸基、ホスホン酸基、およびスルホン酸基からなる群から選ばれる少なくとも1種の親水性官能基を有する有機化合物(D)が含まれる。有機化合物(D)を含有することにより、金属アルコキシド(B)と化合物(A)が形成するシロキサン結合の形成が促進される共に、化合物(A)の $-SiR^1R^2R^3$ で表される官能基(a)の反応性が制御され、化合物(A)が水中において安定化できる。

30

【0055】

有機化合物(D)としては、例えば、ギ酸、酢酸、酪酸、シュウ酸、コハク酸、乳酸、L-アスコルピン酸、酒石酸、クエン酸、DL-リンゴ酸、マロン酸、マレイン酸、フタル酸、ニトリロトリスメチレンホスホン酸、ニトリロトリスプロピレンホスホン酸、ニトリロジエチルメチレンホスホン酸、ニトリロプロピルビスメチレンホスホン酸メタン、メタン-1-ヒドロキシ-1,1-ジホスホン酸、エタン-1-ヒドロキシ-1,1-ジホスホン酸、プロパン-1-ヒドロキシ-1,1-ジホスホン酸、スルホン酸、ベンゼンスルホン酸などが挙げられる。

40

【0056】

本発明の金属材料用表面処理剤中における有機化合物(D)の含有量は、特に限定されないが、得られる皮膜の諸特性がより優れる観点から、処理剤全量に対して、0.1～20質量%が好ましく、0.5～10質量%がより好ましい。

【0057】

<水>

本発明の金属材料用表面処理剤には、溶媒として水が含まれる。

本発明の金属材料用表面処理剤中における水の含有量は、特に限定されないが、処理剤の取り扱いがより容易な観点から、処理剤全量に対して、30～99質量%が好ましく、40～95質量%がより好ましい。

50

【0058】

処理剤中における上記化合物(A)中のSi量(ケイ素成分)をSiO₂に換算したときの質量と、上記金属アルコキシド(B)中のSi量(ケイ素成分)、Ti量(チタン成分)、およびZr量(ジルコニウム成分)をMO₂(Mは、Si、Ti、またはZrを表す)に換算したときの合計質量との質量比(B/A)が、0.01~5.0であることが好ましく、0.5~3.0であることがより好ましい。上記範囲内であれば、耐酸性の点で好ましい。

【0059】

処理剤中における上記化合物(A)中のSi量をSiO₂に換算したときの質量と上記化合物(C)の質量との質量比(C/A)は、0.01~4.0であることが好ましく、0.05~2.0であることがより好ましい。0.01未満であると、酸化膜を取り除く効果が小さく、4.0を超えるとエッチング力が強すぎて、皮膜の耐食性を低下させる場合がある。

10

【0060】

処理剤中における上記金属アルコキシド(B)中のSi量、Ti量、およびZr量をMO₂(Mは、Si、Ti、またはZrを表す)に換算したときの合計質量と上記化合物(C)の質量との質量比(B/C)が、0.1~30であることが好ましく、5~20がより好ましい。上記範囲内であれば、導電性の点で好ましい。

【0061】

処理剤中における上記金属アルコキシド(B)中のSi量、Ti量、およびZr量をMO₂(Mは、Si、Ti、またはZrを表す)に換算したときの合計質量と上記有機化合物(D)の質量との質量比(B/D)が、0.1~5.0であることが好ましく、0.5~3.0がより好ましい。上記範囲内であれば、安定性、導電性の点で好ましい。

20

【0062】

上述した化合物以外に、本発明の金属材料用表面処理剤は、本発明の効果を損なわない範囲で、他の添加剤を含有していてもよい。以下に、それぞれの成分について説明する。

【0063】

<金属化合物(E)>

本発明の金属材料用表面処理剤には、Ti、Zr、V、W、Ni、Co、Fe、Zn、Mg、Al、Mn、CaおよびLiからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有する金属化合物(E)(ただし、フッ素含有化合物は含まれない)が含まれていてもよい。金属化合物(E)を含有することにより、皮膜の耐食性が更に向上する。

30

金属化合物(E)としては、例えば、上記金属の炭酸塩、酸化物、水酸化物、硝酸塩、有機酸塩、有機化合物などが挙げられる。また、金属化合物(E)は、親水性官能基を有する有機化合物(D)にて、水中において安定化されることが望ましい。

【0064】

金属化合物(E)としては、例えば、メタタングステン酸アンモニウム、炭酸ジルコニウムアンモニウム、モリブデン酸アンモニウム、五酸化バナジウム、バナジン酸アンモニウム、バジン酸ナトリウム、バナジルアセチルアセトネート、蔞酸バナジウム、オキシ硫酸バナジウム、チタンアセチルアセトネート、チタンテトラアセチルアセトネート、硝酸チタン、重リン酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、重リン酸マグネシウム、りん酸二水素マンガン、硝酸ニッケル、硝酸コバルト、硝酸マンガン、アセチルアセトン亜鉛、アセチルアセトンニッケル、アセチルアセトンコバルトなどが挙げられる。

40

【0065】

本発明の金属材料用表面処理剤中における金属化合物(E)の含有量は、特に限定されないが、得られる皮膜の諸特性がより優れる観点から、処理剤中の全固形分に対して、1~40質量%が好ましく、5~40質量%がより好ましい。

【0066】

処理剤中における前記化合物(A)中のSi量をSiO₂に換算したときの質量と前記金属化合物(E)の質量との質量比(E/A)は、0.01~3.0であることが好まし

50

く、0.5～2.0であることがより好ましい。0.01以上であると、十分な耐食性向上効果が得られる。3.0以下であると、安定性の点で好ましい。

【0067】

本発明の金属材料用表面処理剤には、さらに、被塗面に均一な皮膜を形成させるための濡れ性向上剤と呼ばれる界面活性剤や、増粘剤、導電性向上剤、意匠性向上のための着色顔料、造膜性向上のための造膜助剤などが含まれていてもよい。

【0068】

本発明の金属材料用表面処理剤には、さらなる耐食性向上のため、有機インヒビターと呼ばれる1分子中にC=O基、C=C基、C—C基、C=N基、C—N基およびN=N基からなる群から選ばれる少なくとも1種の不飽和基、または、N—N基あるいはS元素を有する官能基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する化合物が含まれていてもよい。

これらの官能基を有する化合物としては、特に限定されないが、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類などのC=O基含有化合物、ベンゼンおよびその誘導体、ナフタレンおよびその誘導体、アクリル酸およびメタクリル酸およびその誘導体、アルキルカルボン酸エステル、アルキルアルデヒドなどのC=C基含有化合物、アセチレンアルコールやアセチレン誘導体などのC—C基含有化合物、アジン、トリアジン、オサゾン染料、トリフェニルメタン染料、クニジン、ピリミジン、ピラゾール、イミダゾール、ピリジニウムおよびキノリニウム化合物などのC=N基含有化合物、エチレンシアンヒドリンなどのC—N含有化合物、ヒドラジン化合物およびその誘導体などのN—N基含有化合物、アゾ染料などのN=N基含有化合物、スルホン酸、スルフォネート、スルフォアミド、チオ尿素および環状チオ尿素などのS元素含有化合物、などが挙げられる。

【0069】

本発明の金属材料用表面処理剤には、さらなる耐食性向上のため、水系樹脂（水溶性樹脂、または水分散性もしくはエマルジョン型樹脂を使用）が含まれていてもよい。

樹脂の種類としては、焼付け硬化型であれば、特に限定するものではないが、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、ナイロン系樹脂、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、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などが好ましく挙げられる。

【0070】

本発明の金属材料用表面処理剤は、必要に応じて、水以外の溶媒（例えば、アルコールなど）を含有してもよい。

【0071】

本発明の金属材料用表面処理剤は、必要に応じて、水以外の溶媒（例えば、アルコールなど）を含有してもよい。

【0071】

本発明の金属材料用表面処理剤の調製方法は、特に限定されない。例えば、化合物（A）、金属アルコキシド（B）、化合物（C）、有機化合物（D）、その他添加剤、水とを、混合ミキサーなどのかくはん機を用いて十分に混合することによって製造することができる。

【0072】

<表面処理方法>

本発明の金属材料用表面処理剤を用いた表面処理方法は、特に限定されないが、上述の金属材料用表面処理剤を金属材料表面上に塗布、乾燥させ、皮膜量が10～3000mg/m²の皮膜を金属材料表面上に形成する表面処理方法が好ましい。

以下に、その表面処理方法について説明する。

【0073】

処理剤を塗布の前に、必要に応じて、金属材料表面上の油分や汚れを除去する目的で、金属材料に前処理を施してもよい。金属材料は、防錆目的で防錆油が塗られている場合が多い。また、防錆油で塗油されていない場合でも、作業中に付着した油分や汚れなどがある。前処理を施すことにより、金属材料表面上を清浄して、本発明の処理剤によって金属

10

20

30

40

50

材料表面が均一に濡れやすくなる。なお、油分や汚れなどがなく、本発明の処理剤で材料表面を均一に濡れる場合は、前処理行程は特に必要はない。

なお、前処理の方法としては、特に限定されず、湯洗、溶剤洗浄、アルカリ脱脂洗浄などの方法が挙げられる。

【0074】

適用する金属材料は、特に限定されないが、亜鉛含有金属めっき鋼板、アルミニウム板、ステンレス鋼板が好ましい。これらの金属材料表面には事前にリン酸塩処理、クロメート処理等の前処理が施されていてもよい。

【0075】

金属材料表面に塗布する方法は、特に制限はなく、浸漬法、スプレー法、ロールコート法などの方法を使用することができる。

また、処理（塗布）温度、処理（塗布）時間についても特に制限されないが、一般に処理（塗布）温度は10～40であることが好ましく、処理（塗布）時間は0.1～10秒であることが好ましい。

【0076】

金属材料表面上に塗布され形成された塗膜を乾燥することにより、溶媒、すなわち水またはアルコールが揮発し、所望の皮膜が形成される。乾燥方法としては、特に限定されず、熱風やインダクションヒーター、赤外線、近赤外線などにより加熱して、乾燥すればよい。

乾燥温度は、到達板温として30～300であることが好ましく、40～250であることがより好ましく、60～200であることが特に好ましい。乾燥時間は、到達板温が上記条件を満たしていれば、特に制限されない。

【0077】

金属材料表面上に形成される皮膜の皮膜量は、10～3000mg/m²の範囲であり、100～1000mg/m²がより好ましい。上記範囲内であれば、耐食性と導電性の点で好ましい。

なお、これらの皮膜量は、鋼板などの板状物の場合は、片面あたりの皮膜量をさす。

【0078】

上述の表面処理方法により形成された皮膜上に、乾燥後の膜厚が0.1～3.0μmになるように有機高分子膜を形成して、更に高度な耐食性や耐指紋性、潤滑性を付与することができる。このような有機高分子膜は既に公知のアクリル、ウレタン、エポキシ等樹脂エマルジョンや、これにシリカ、防錆剤、潤滑剤、紫外線吸収剤、顔料等が添加されたものを使用できる。

【0079】

上述の表面処理方法により処理された金属材料は、種々の用途に適用することができる。例えば、家電製品用鋼板、建材用鋼板、自動車用鋼板などが挙げられる。

【0080】

本発明の金属材料用表面処理剤を用いると、金属材料表面に優れた耐食性、密着性、および耐酸性はもとより、無機系皮膜が通常有する耐熱性、溶接性、連続加工性および導電性、有機系皮膜が通常有する耐指紋性や塗装性を併せ持つ新規な皮膜が得られる。

この理由は以下のように推測されるが、本発明はかかる推測に縛られるものではない。本発明の金属材料用表面処理剤を用いて形成される皮膜は、主に化合物(A)と金属アルコキシド(B)によるものである。まず、化合物(A)の1部が乾燥などにより濃縮されたときに金属アルコキシド(B)が触媒となり、連続皮膜を成膜すること、1部が加水分解して生成した-OH基が金属表面とSi-O-M結合(M:被塗物表面の金属元素)を形成することにより、著しいバリアー効果を発揮され、耐食性が向上すると推定される。

【0081】

一方、本発明の金属材料用表面処理剤を用いた皮膜は、主にケイ素を主成分として形成される。その構造については、ケイ素-有機鎖の配列が規則的であり、また有機鎖が比較的短いことから、皮膜中の極めて微小な区域に、規則的かつ緻密にケイ素含有部と有機物

10

20

30

40

50

部、すなわち無機物と有機物が配列していると考えられる。そのため、無機系皮膜が通常有する耐熱性、溶接性、連続加工性および導電性、有機系皮膜が通常有する耐指紋性や塗装性などを併せ持つ新規な皮膜の形成が可能になると推定される。

なお、皮膜中のケイ素含有部においては、ケイ素の約80%がシロキサン結合を形成していることが分析で確認されている。

【実施例】

【0082】

以下に本発明の実施例、例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。試験板の調製、実施例、例および比較例、および金属材料用表面処理剤の塗布の方法について下記に説明する。

【0083】

試験板の調製

(1) 試験素材

下記に示した市販の素材を用いた。

- ・電気亜鉛めっき鋼板 (EG) : 板厚 = 0.8 mm、目付量 = 20 / 20 (g/m²)
- ・5%アルミニウム含有溶融亜鉛めっき鋼板 (GF) : 板厚 = 0.8 mm、目付量 = 90 / 90 (g/m²)
- ・亜鉛ニッケル合金めっき鋼板 (Zn/Ni) : 板厚 = 0.8 mm、目付量 = 20 / 20 (g/m²)
- ・溶融55%亜鉛合金めっき鋼板 (GL) : 板厚 = 0.8 mm、目付量 = 90 / 90 (g/m²)
- ・合金化 (Zn-Fe) 溶融亜鉛めっき鋼板 (GA) : 板厚 = 0.8 mm、目付量 = 60 / 60 (g/m²)
- ・溶融亜鉛めっき鋼板 (GI) : 板厚 = 0.8 mm、目付量 = 60 / 60 (g/m²)
- ・A-1100系アルミニウム板 (AL) : 板厚 = 0.8 mm

なお、目付量はそれぞれの鋼板の主面上への目付量を示している。例えば、電気亜鉛めっき鋼板の場合は、20 / 20 (g/m²)であり、鋼板の両面のそれぞれに20 g/m²のめっきを有することを意味する。

【0084】

(2) 試験板の作製

上記試験素材を、シリケート系アルカリ脱脂剤のファインクリーナー4336 (登録商標: 日本パーカライジング(株)製)を用いて、濃度20 g/L、温度60 の条件で2分間スプレー処理し、純水で30秒間水洗したのちに乾燥したものを試験板とした。この試験板に後述する金属材料用表面処理剤をバーコーターにて塗布し、熱風乾燥炉を用い、到達温度を90 となるように乾燥した。

【0085】

(3) 金属材料用表面処理剤の構成成分

化合物(A)として、以下の化合物A1~A9を用いた。

【0086】

[化合物A1]

トリメトキシクロロシラン2モルと、トリメチロールプロパン1モルとを、エタノール中で反応させ生成物を得た。その後、純水と混合し、固形分が10質量%になるように調整した。

得られた生成物は水酸基を有しており、一分子中の官能基(a)数は2個で、官能基(b)1個当たりの分子量(平均分子量/官能基数)は約530であった。

【0087】

[化合物A2]

ビニルトリメトキシシラン2モルと、スルホエチルアクリレート1モルとを、エタノール中で反応させ生成物を得た。その後、純水と混合し、固形分が10質量%になるように調整した。

10

20

30

40

50

得られた生成物はスルホン酸基を有しており、一分子中の官能基 (a) 数は 2 個で、官能基 (b) 1 個当たりの分子量 (平均分子量 / 官能基数) は約 3 2 0 であった。

【 0 0 8 8 】

〔 化合物 A 3 〕

3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 2 モルと、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン 1 モルとを、エタノール中で反応させ生成物を得た。その後、純水と混合し、固形分が 1 0 質量% になるように調整した。

得られた生成物はアミノ基、水酸基を有しており、一分子中の官能基 (a) 数は 3 個で、官能基 (b) 1 個当たりの分子量 (平均分子量 / 官能基数) は約 7 0 0 であった。

【 0 0 8 9 】

〔 化合物 A 4 〕

N - (アミノエチル) 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン 2 モルと、3 - イソシアネートプロピルトリメトキシシラン 1 モルとを、エタノール中で反応させ生成物を得た。その後、純水と混合し、固形分が 1 0 質量% になるように調整した。

得られた生成物はアミノ基を有しており、一分子中の官能基 (a) 数は 2 個で、官能基 (b) 1 個当たりの分子量 (平均分子量 / 官能基数) は約 8 0 0 であった。

【 0 0 9 0 】

〔 化合物 A 5 〕

3 - メルカプトトリメトキシシラン 4 モルと、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 4 モルとジメチロールプロピオン酸 1 モルをエタノール中で反応させ生成物を得た。その後、純水と混合し、固形分が 1 0 質量% になるように調整した。

得られた生成物は水酸基、カルボキシル基を有しており、一分子中の官能基 (a) 数は 4 個で、官能基 (b) 1 個当たりの分子量 (平均分子量 / 官能基数) は約 1 9 0 0 であった。

【 0 0 9 1 】

〔 化合物 A 6 〕

3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 4 モルと、エチレンジアミン 1 モルとをエタノール中で反応させ生成物を得た。その後、純水と混合し、固形分が 1 0 質量% になるように調整した。

得られた生成物はアミノ基、水酸基を有しており、一分子中の官能基 (a) 数は 4 個で、官能基 (b) 1 個当たりの分子量 (平均分子量 / 官能基数) は約 5 0 0 であった。

【 0 0 9 2 】

〔 化合物 A 7 〕

3 - アミノプロピルトリエトキシシラン 3 モルと、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル 1 モルとを、エタノール中で反応させ生成物を得た。その後、純水と混合し、固形分が 1 0 質量% になるように調整した。

得られた生成物はアミノ基、水酸基を有しており、一分子中の官能基 (a) 数は 3 個で、官能基 (b) 1 個当たりの分子量 (平均分子量 / 官能基数) は 3 0 0 であった。

【 0 0 9 3 】

〔 化合物 A 8 〕

3 - メルカプトトリメトキシシラン 7 モルと、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル 1 モルと、2 - アミノプロパンチオール 1 モルとをエタノール中で反応させ生成物を得た。その後、純水と混合し、固形分が 1 0 質量% になるように調整した。

得られた生成物はアミノ基を有しており、一分子中の官能基 (a) 数は 7 個で、官能基 (b) 1 個当たりの分子量 (平均分子量 / 官能基数) は 1 5 0 0 であった。

【 0 0 9 4 】

〔 化合物 A 9 〕

3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 1 7 5 . 1 質量部と 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン 5 8 . 5 質量部を混合させたシランカップリング剤に、純水と混合し

10

20

30

40

50

、固形分が10質量%になるように調整した。

得られた生成物の一分子中の官能基(a)数は1個で、官能基(a)1個当たりの分子量(平均分子量/官能基数)は約230であり、化合物(A)の範囲外であった。

【0095】

<金属アルコキシド(B)>

B1:チタンテトライソプロポキシド

B2:テトラメトキシシラン

B3:テトラエトキシシラン

B4:テトラノルマルプロポキシシラン

B5:ジルコニウムテトラプロポキシド

10

【0096】

<化合物(C)>

C1:チタンフッ化水素酸

C2:ジルコニウムフッ化水素酸

C3:ケイフッ化水素酸

C4:ハフニウムフッ化水素酸

C5:チタンフッ化アンモニウム

C6:ジルコニウムフッ化アンモニウム

C7:フッ化アンモニウム

C8:リン酸

20

C9:ピロリン酸

C10:りん酸水素二アンモニウム

【0097】

<有機化合物(D)>

D1:酢酸

D2:酒石酸

D3:フタル酸

D4:エタン-1-ヒドロキシ-1,1-ジホスホン酸

D5:スルホン酸

【0098】

30

<金属化合物(E)>

E1:メタタングステン酸アンモニウム

E2:炭酸ジルコニウムアンモニウム

E3:バナジリアセチルアセトネート

E4:チタンアセチルアセトネート

E5:バナジン酸アンモニウム

E6:重リン酸アルミニウム

E7:重リン酸マグネシウム

E8:りん酸二水素マンガン

E9:硝酸ニッケル

40

E10:硝酸アルミニウム

【0099】

上述した化合物(A)、金属アルコキシド(B)、化合物(C)、有機化合物(D)、水、および金属化合物(E)を表1に示す所定量で水中にて配合し、金属材料用表面処理剤を調製した。表1中の成分(A)~(E)の配合量は、処理液1kg中に配合される量(g)を表す。また、各処理剤に含まれる成分(A)~(E)以外の成分は、主に水である。なお、表1中における化合物(A)の配合量は、化合物(A)中のSi量(ケイ素成分)をSiO₂に換算したときの質量を意味する。また、表1中における金属アルコキシド(B)の配合量は、金属アルコキシド(B)中のSi量(ケイ素成分)、Ti量(チタン成分)、およびZr量(ジルコニウム成分)をMO₂(Mは、Si、Ti、またはZrを

50

表す)に換算したときの合計質量を意味する。また、表1中、2種の化合物を併用する場合の比率は、質量比(g)を意味する。

調製された処理剤を、表1に示す試験板の表面に、所定の皮膜量になるようにバーコート塗布し、到達板温が90 になるように乾燥して皮膜を形成した。

【0100】

【 表 1 】

表1(その1)

実施例	素材	付着量 mg/m ²	化合物(A)		金属アルコキシド(B)		化合物(C)		有機化合物(D)		金属化合物(E)		(B)/(A)	(C)/(A)	(B)/(C)	(B)/(D)	(E)/(A)
			種	配合量	種	配合量	種	配合量	種	配合量	種	配合量					
例1	GA	500	A4	29.3	B1	6.2	C4	0.6	D1	22.9	E5	5.7	0.21	0.02	10.54	0.27	0.19
2	GI	500	A3	23.2	B3	14.8	C2	1.4	D1	18.1	E3:E4=1:2	13.6	0.64	0.06	10.54	0.82	0.58
3	AL	500	A5	10.7	B2	32.5	C5	3.1	D1	8.4	E6	29.7	3.04	0.29	10.54	3.89	2.79
4	EG	500	A6	7.0	B3	37.5	C6	3.6	D1	5.5	E3	34.3	5.32	0.51	10.54	6.82	4.87
5	Zn/Ni	500	A8	23.3	B2	14.9	C7	1.0	D2	18.2	E2	13.6	0.64	0.04	14.81	0.82	0.58
例6	GL	500	A1	19.4	B1	12.4	C8	17.6	D1	15.1	E7	11.3	0.64	0.91	0.70	0.82	0.58
7	GA	500	A2	9.1	B2	19.3	C9	34.3	D3	23.6	E8	17.7	2.13	3.79	0.56	0.82	1.95
8	GI	500	A3	8.8	B3	18.8	C10	36.2	D1	22.9	E3	17.2	2.13	4.10	0.52	0.82	1.95
9	AL	500	A4	14.3	B3	3.9	C1:C8=1:5	47.8	D1	11.2	E3	8.4	0.27	3.34	0.08	0.35	0.58
10	EG	500	A5	22.6	B3:B5=5:1	14.5	C1	3.9	D1	17.7	E9	13.2	0.64	0.17	3.70	0.82	0.58
11	EG	500	A5	22.6	B2	14.5	C1	3.9	D1	17.7	E9	13.2	0.64	0.17	3.70	0.82	0.58
12	GF	500	A6	23.3	B3	14.9	C2	1.1	D1	18.2	E10	13.6	0.64	0.05	13.16	0.82	0.58
13	Zn/Ni	500	A7	24.4	B3	15.6	C3	0.7	D5	19.0	E4	2.2	0.64	0.03	23.13	0.82	0.09
14	GL	500	A8	24.4	B2	15.6	C4	0.5	D1	19.1	E3	2.2	0.64	0.02	32.47	0.82	0.09
例15	GA	500	A1	23.2	B1	14.8	C5	1.4	D1	160.0	E3	13.6	0.64	0.06	10.54	0.09	0.58
例16	GI	500	A2	23.2	B5	14.8	C6	1.4	D2	60.0	E1	13.6	0.64	0.06	10.54	0.25	0.58
17	AL	500	A3	23.2	B4	14.8	C7	1.1	D1	10.0	E3	13.6	0.64	0.05	13.16	1.48	0.58
18	EG	500	A4	18.1	B1:B3=1:5	25.4	C8	1.1	D1	8.0	E3	10.6	1.40	0.06	23.18	3.17	0.58
19	GF	500	A5	18.1	B3	25.4	C9	1.1	D1	3.9	E3	10.6	1.40	0.06	23.18	6.49	0.58
20	GL	500	A7	24.0	B4	15.3	C2:C9=1:5	1.5	D1	18.7	E3	6.7	0.64	0.06	5.00	0.82	0.28
21	GA	500	A8	22.3	B2	14.3	C9	1.4	D3	17.4	E3	24.1	0.64	0.06	6.00	0.82	1.08
22	GI	500	A3	17.3	B3	11.0	C2	1.0	D1	13.5	E9	40.7	0.64	0.06	9.00	0.82	2.35
23	AL	500	A3	12.0	B2	16.7	C2	1.6	D1	20.4	E7	52.2	1.39	0.13	12.00	0.82	4.34

【 表 2 】

表1(その2)

実施例	素材	付着量 mg/m ²	化合物(A)		金属アルコキシド(B)		化合物(C)		有機化合物(D)		金属化合物(E)		(B)/(A)	(C)/(A)	(B)/(C)	(B)/(D)	(E)/(A)
			種	配合量	種	配合量	種	配合量	種	配合量	種	配合量					
例24	EG	2000	A3	29.3	B1	6.2	C5	0.6	D2	22.9	E1	5.7	0.21	0.02	10.54	0.27	0.19
25	GF	1000	A2	23.2	B3	14.8	C6	1.4	D4	18.1	E2	13.6	0.64	0.06	10.54	0.82	0.58
26	Zn/Ni	700	A5	10.7	B2	32.5	C7	3.1	D2	8.4	E3	29.7	3.04	0.29	10.54	3.89	2.79
27	GL	300	A8	23.3	B2	14.9	C10	1.0	D4	18.2	E4	13.6	0.64	0.04	14.81	0.82	0.58
例28	GA	500	A1	19.4	B1	12.4	C5	17.6	D2	15.1	E5	11.3	0.64	0.91	0.70	0.82	0.58
29	GI	500	A2	9.1	B2	19.3	C6	34.3	D4	23.6	E1	17.7	2.13	3.79	0.56	0.82	1.95
30	AL	500	A5	22.6	B3:B5=5:1	14.5	C7	3.9	D2	17.7	E2	13.2	0.64	0.17	3.70	0.82	0.58
31	EG	500	A6	23.3	B3	14.9	C10	1.1	D4	18.2	E3	13.6	0.64	0.05	13.16	0.82	0.58
32	GF	500	A7	24.4	B3	15.6	C5	0.7	D2	19.0	E4	2.2	0.64	0.03	23.13	0.82	0.09
例33	Zn/Ni	500	A2	23.2	B5	14.8	C7	1.4	D4	60.0	E5	13.6	0.64	0.06	10.54	0.25	0.58
34	Zn/Ni	500	A2	23.2	B3	14.8	C7	1.4	D4	60.0	E5	13.6	0.64	0.06	10.54	0.25	0.58
35	GL	500	A3	23.2	B1:B3=1:5	14.8	C10	1.1	D2	10.0	E1	13.6	0.64	0.05	13.16	1.48	0.58
36	GA	500	A4	18.1	B2	25.4	C5	1.1	D4	8.0	E2	10.6	1.40	0.06	23.18	3.17	0.58
37	GI	500	A7	24.0	B4	15.3	C6	1.5	D2	18.7	E3	6.7	0.64	0.06	5.00	0.82	0.28
38	AL	500	A8	22.3	B2	14.3	C7	1.4	D4	17.4	E4	24.1	0.64	0.06	6.00	0.82	1.08
39	GI	500	A3	17.3	B3	11.0	C10	1.0	D2	13.5	E5	40.7	0.64	0.06	9.00	0.82	2.35
40	GI	500	A3	19.8	B3	9.6	C5	2.9	D4	5.9	E1:E10=1:2	27.3	0.64	0.19	3.35	0.61	1.82
比較例1	Zn/Ni	500	A1	30.4	-	-	C1	1.8	D1	23.7	E3	17.8	-	0.06	-	-	0.58
比較例2	GL	500	-	-	B3	47.5	C3	4.5	D1	18.1	E3	43.5	-	-	10.54	2.62	-
比較例3	GF	500	A7	23.6	B4	15.0	-	-	D1	18.4	E3	13.8	0.64	-	-	0.82	0.58
比較例4	Zn/Ni	3500	A6	24.7	B3	15.8	C10	1.5	D2	19.3	-	-	0.64	0.06	2.00	0.82	-
比較例5	EG	500	A9	53.3	B3	13.3	C1:C10=2:1	28.5	D1	15.6	E3	10.0	0.25	0.17	0.47	0.85	0.19
比較例6	GF	500	A3	85.9	-	-	C2:C8=1:3	14.1	-	-	-	-	-	0.16	-	-	-

【 0 1 0 2 】

10

20

30

40

50

(5) 評価試験の方法

(5-1) 平面部耐食性

得られた各表面処理試験板に対して、JIS-Z-2371による塩水噴霧試験を120時間行った。次に、白錆発生面積率を目視で測定し評価を行った。ここで白錆発生面積率とは、観察部位の面積(50cm×120cm)に対する白錆発生部位の面積の百分率である。評価基準は以下のとおりである。

<評価基準>

- = 白錆発生が全面積の3%未満
- = 白錆発生が全面積の3%以上10%未満
- = 白錆発生が全面積の10%以上30%未満

× = 白錆発生が全面積の30%以上

【0103】

(5-2) アルカリ脱脂後耐食性

アルカリ脱脂剤CL-N364S(日本パーライジング(株)製)を2質量%の濃度で純水に溶解し、60℃に加熱した。このアルカリ溶液に各サンプルを2分間浸漬し、取り出して水洗して乾燥した。各サンプルについて、JIS-Z-2371による塩水噴霧試験を72時間行い、白錆発生状況を観察した。ここで白錆発生面積率とは、観察部位の面積(50cm×120cm)に対する白錆発生部位の面積の百分率である。評価基準は以下のとおりである。

<評価基準>

- = 白錆発生が全面積の3%未満
- = 白錆発生が全面積の3%以上10%未満
- = 白錆発生が全面積の10%以上30%未満

× = 白錆発生が全面積の30%以上

【0104】

(5-3) 加工部耐食性

得られた各表面処理試験板に対して、エリクセン試験(7mm押し出し)を行った後、JIS-Z-2371による塩水噴霧試験を72時間行った。次に、白錆発生面積率を目視で測定し評価を行った。評価基準は以下のとおりである。

<評価基準>

- = 白錆発生が全面積の10%未満
- = 白錆発生が全面積の10%以上20%未満
- = 白錆発生が全面積の20%以上30%未満

× = 白錆発生が全面積の30%以上

【0105】

(5-4) 曲げ部耐食性

得られた各表面処理試験板に対して、エリクセン試験(2mm折り曲げ部)を行った後、JIS-Z-2371による塩水噴霧試験を72時間行った。次に、白錆発生面積率を目視で測定し評価を行った。評価基準は以下のとおりである。

<評価基準>

- = 白錆発生が全面積の10%未満
- = 白錆発生が全面積の10%以上20%未満
- = 白錆発生が全面積の20%以上30%未満

× = 白錆発生が全面積の30%以上

【0106】

(5-5) 耐酸性

得られた各表面処理試験板を1重量%の硫酸水溶液中に60分間浸漬し、ついで水洗乾燥した。皮膜外観変化および金属表面の変色(腐食)程度から、耐酸性を目視評価した。

<評価基準>

- = 皮膜外観変化および金属表面の変色が見られない

10

20

30

40

50

- = 部分的にわずかな皮膜剥離（溶解も含む）、または金属表面の変色が見られる
- = ほぼ全面に広がる部分的な皮膜剥離（溶解も含む）、または金属表面の顕著な変色が見られる
- x = 皮膜が剥離または溶解することでほとんど残存しておらず、金属表面の変色も顕著である

【 0 1 0 7 】

(5 - 6) 導電性

層間抵抗試験機（東英工業株式会社製、装置名 L R T - 1 A ）により、得られた表面処理試験板の層間抵抗を測定した。

< 評価基準 >

- = 層間抵抗が 1 . 0 未満
- = 層間抵抗が 1 . 0 以上 2 . 0 未満
- = 層間抵抗が 2 . 0 以上 3 . 0 未満
- x = 層間抵抗が 3 . 0 未満

10

【 0 1 0 8 】

(5 - 7) 耐熱性

得られた表面処理試験板をオープンにて 2 0 0 で 2 時間加熱後、平面部耐食性 J I S - Z - 2 3 7 1 による塩水噴霧試験を 4 8 時間行い、白錆発生状況を観察した。ここで白錆発生面積率とは、観察部位の面積（ 6 c m x 6 c m ）に対する白錆発生部位の面積の百分率である。評価基準は以下のとおりである。

20

< 評価基準 >

- = 白錆発生が全面積の 3 % 未満
- = 白錆発生が全面積の 3 % 以上 1 0 % 未満
- = 白錆発生が全面積の 1 0 % 以上 3 0 % 未満
- x = 白錆発生が全面積の 3 0 % 以上

【 0 1 0 9 】

(5 - 8) 耐指紋性

得られた表面処理試験板にワセリンを塗布し、色差計（日本電色工業株式会社製、color meter ZE2000）にて、ワセリン塗布前後の L 値増減（ L ）を測定した。評価基準は以下のとおりである。

30

< 評価基準 >

- = L が 0 . 5 未満
- = L が 0 . 5 以上 1 . 0 未満
- = L が 1 . 0 以上 2 . 0 未満
- x = L が 2 . 0 以上

【 0 1 1 0 】

(5 - 9) 安定性

金属材料用表面処理剤を 4 0 の高温槽にて放置し、ゲル化するまでの経過日数にて、処理剤の安定性を評価した。

< 評価基準 >

40

- = ゲル化無し
- = ゲル化日数が 9 0 日以上 1 2 0 日未満
- = ゲル化日数が 6 0 日以上 9 0 日未満
- x = ゲル化日数が 6 0 日未満

【 0 1 1 1 】

実施例または例 1 ~ 4 0、および比較例 1 ~ 6 に記載の金属材料用表面処理剤を用いて、上記の処理方法にて得られる表面処理試験の（ 5 - 1 ） ~ （ 5 - 9 ）の評価を行った結果を、表 2 に示す。

なお、実用上の観点から、上記評価項目において「 x 」がないことが必要とされる。

【 0 1 1 2 】

50

【表 3】
表2(その1)

実施例	耐食性				耐酸性	導電性	耐熱性	耐指紋性	安定性
	平	加工	アルカリ	曲げ					
例1	○	○	◎	○	○	○	○	○	◎
2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
3	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	○	○
4	○	○	△	△	△	◎	△	◎	○
5	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	○
例6	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	○
7	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○
8	○	◎	◎	△	○	△	○	◎	△
9	◎	○	◎	○	○	△	○	○	○
10	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
11	◎	○	○	○	◎	◎	◎	◎	○
12	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
13	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	○	○
14	○	○	△	○	◎	◎	◎	◎	○
例15	○	△	○	△	△	△	◎	○	◎
例16	◎	○	◎	○	○	○	○	○	◎
17	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
18	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
19	◎	○	△	○	○	◎	○	○	△
20	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
21	◎	○	○	○	◎	◎	○	◎	◎
22	◎	◎	◎	○	○	○	◎	◎	◎
23	◎	◎	◎	◎	○	△	◎	◎	◎

10

20

【 0 1 1 3 】

【表 4】
表2(その2)

実施例	耐食性				耐酸性	導電性	耐熱性	耐指紋性	安定性
	平	加工	アルカリ	曲げ					
例24	○	○	◎	○	○	○	◎	◎	◎
25	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎
26	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	◎	○
27	◎	◎	○	◎	◎	◎	○	○	○
例28	◎	◎	◎	○	◎	○	○	◎	○
29	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○
30	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	○
31	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	○
32	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	○
例33	◎	○	◎	○	◎	○	◎	○	○
34	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
35	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	○
36	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	○
37	◎	○	◎	○	◎	◎	○	◎	○
38	◎	○	○	○	◎	○	○	◎	◎
39	◎	◎	◎	○	○	○	○	◎	◎
40	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例1	○	○	○	△	×	◎	○	○	◎
比較例2	△	△	△	×	○	○	○	○	○
比較例3	○	○	×	○	◎	◎	◎	◎	○
比較例4	◎	○	◎	×	◎	△	◎	◎	○
比較例5	○	○	○	○	×	×	◎	○	◎
比較例6	◎	◎	○	△	×	◎	◎	◎	◎

30

40

【 0 1 1 4 】

表 1 の実施例または例 1 ~ 4 0 は、クロメート皮膜と同等の耐食性を示し、無機系と同等以上の導電性および耐熱性を示し、有機系と同等の耐指紋性を保有し、折り曲げ部耐食性と耐薬品性を備えた、極めて安定な金属材料用表面処理剤であることが分かった。

また、実施例 1 0 および実施例 1 1 との比較から、金属アルコキシドを 2 種併用することによって、耐食性がさらに向上することが分かった。

さらに、例 3 3 および実施例 3 4 との比較から、金属アルコキシドとしてテトラエトキ

50

シシラン（テトラアルコキシシシラン）を用いると、耐食性、導電性など各種特性が向上することが分かった。

一方、比較例においては、いずれかの項目において「×」が含まれており、実用的な観点から問題があった。なお、比較例 4 では、皮膜量が所定範囲外であったため、曲げ部耐食性のみが劣る結果となった。

フロントページの続き

(72)発明者 水野 賢輔

東京都中央区日本橋1 - 15 - 1 日本パーカライジング株式会社内

審査官 祢屋 健太郎

(56)参考文献 国際公開第2006/082951(WO, A1)

特開2001-316845(JP, A)

特開2001-059184(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 22/00 - 22/86