

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年4月3日 (03.04.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/027188 A1

(51) 国際特許分類⁷: C09D 1/02, B05D 7/14, C10M 169/04

京都 中央区 日本橋一丁目 15番1号 日本パーカラ
イジング株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/07380

(74) 代理人: 坂口 昇造 (SAKAGUCHI,Shozo); 〒273-0031
千葉県 船橋市 西船5-23-19 サニーコーポラス
307 Chiba (JP).

(22) 国際出願日: 2002年7月22日 (22.07.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-248288 2001年8月17日 (17.08.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本
パーカライジング株式会社 (NIHON PARKERIZING
CO., LTD.) [JP/JP]; 〒103-0027 東京都 中央区 日本橋
一丁目 15番1号 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特
許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小見山 忍
(KOMIYAMA,Shinobu) [JP/JP]; 〒103-0027 東京都 中
央区 日本橋一丁目 15番1号 日本パーカライジン
グ株式会社内 Tokyo (JP). 對木 雄吾 (TSUIKI,Yugo)
[JP/JP]; 〒103-0027 東京都 中央区 日本橋一丁目
15番1号 日本パーカライジング株式会社内 Tokyo
(JP). 瀬尾 亮弘 (SEO,Akihiro) [JP/JP]; 〒103-0027 東

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: TREATING AGENT FOR FORMING PROTECTIVE COATING AND METALLIC MATERIAL HAVING PROTECTIVE COATING

(54) 発明の名称: 保護皮膜処理剤、保護皮膜を有する金属材料および保護皮膜形成方法

(57) Abstract: A first treating agent for forming a protective coating which comprises water and, compounded therewith, an alkali silicate represented by the formula: $M_2O \cdot nSiO_2$, wherein n represents a number of 2 to 9 and M represents at least one of Na, K, Li and NR_4 where each R independently represents a hydrogen atom or an alkyl group; a second treating agent comprising the first treating agent and a lubricating agent; a metallic material having a protective coating formed by using the treating agent; and a method for forming a protective coating which comprises using the treating agent. The second treating agent can form a coating film having excellent self-lubricating property. The treating agents can form a coating film having excellent anti-galling and rust preventive properties which is comparable or superior to those of a coating film formed through a chemical reaction of a metallic base material, by a simple and easy method wherein the treating agent is applied on the surface of a metallic material and then dried.

[続葉有]



WO 03/027188 A1



(57) 要約:

式 $M_2O \cdot nSiO_2$ (式中、 n は2～9の数を表し、 M は Na 、 K 、 Li および NR_4 (式中、 R は、各 R について独立に、水素原子またはアルキル基を表す)の少なくとも1種を表す)で表されるケイ酸アルカリを水に配合してなる保護皮膜処理剤。この保護皮膜処理剤に潤滑成分を配合することにより、皮膜に優れた自己潤滑性能を付与することができる。本発明の保護皮膜処理剤は、金属材料表面に付着させた後乾燥する簡便な方法によって、化成処理法と同等以上の優れた耐焼付き性、優れた防錆性を有する皮膜を形成させることができる。本発明は、さらに、かかる保護皮膜処理剤を用いて形成される保護皮膜を有する金属材料、およびかかる保護皮膜処理剤を用いる保護皮膜形成方法にも関する。

明 細 書

保護皮膜処理剤、保護皮膜を有する金属材料
および保護皮膜形成方法

5

技術分野

本発明は保護皮膜処理剤、保護皮膜を有する金属材料および保護皮膜形成方法に関する。さらに詳しくは、本発明は冷間塑性加工を必要とする金属材料表面に加工性や耐焼付き性、更には加工熱への耐熱性、防錆性に優れた保護皮膜を形成
10 するための処理剤、保護皮膜を有する金属材料および保護皮膜形成方法に関するものであり、潤滑成分を皮膜表面に塗布するか、皮膜中に含ませることにより加工に必要な潤滑性を付与して用いられる。

背景技術

15 鍛造、伸線、パイプの抽伸加工などに代表される金属材料の冷間塑性加工では、被加工材と工具との焼付きを防止する目的で被加工材表面に保護皮膜層を形成する。この保護皮膜層が担う主な機能は、被加工材表面と工具表面との直接的金属接触の回避であって、金属材料表面と保護皮膜との強固な密着性や、塑性加工時の表面積拡大に対する追従性が特に重要とされる。また、保護皮膜層に潤滑成
20 分を塗布するか含ませることにより、工具表面との摩擦係数を低下させ、皮膜層自体への負荷や加工熱の発生などを緩和することで加工エネルギーの低減化を実現している。

このような保護皮膜層を形成する従来技術としては、古くから様々なものが検討されており、油膜、石けん膜、金属石けん膜、ワックス膜などの主に潤滑成分
25 からなる皮膜を直接形成させる方法や、金属表面にリン酸塩やシュウ酸塩皮膜などの反応性化成皮膜層を形成した上に滑剤成分皮膜を形成させる方法などが主に用いられてきた。前者は、潤滑成分を単独、もしくは必要に応じてバインダー成分と共に、被加工材表面に塗布し乾燥することで得られる皮膜であるため、処理

工程が少なく液管理も簡便である利点を持つ。しかし、これらは被加工材表面との密着性が十分ではなく、特に強加工分野では材料表面の面積拡大に対して保護皮膜層が追従しきれず、極端な薄膜部や膜切れ部が発生することで十分な保護膜機能を保てない場合が多い。

- 5 一方、後者は被加工材表面に対して緻密な反応性化成皮膜層を形成することで材料表面との強固な密着性を有し、強加工時の表面積拡大に対しても十分な追従性を示している。さらには化成皮膜層の表層部との反応によって形成される金属石けん層や、その表面粗度によって最上層の潤滑成分であるナトリウム石けん層の密着性や保持性も確保していることから、加工エネルギーの飛躍的な低減化を
- 10 も実現している。しかし、化成処理皮膜は化学反応によるものであることから、複雑な処理液管理や多くの工程を必要とするほか、廃水処理や設備投資も含めると多大なコストが必要とされる。さらには化成スラッジなどの産業廃棄物も多く発生するために地球環境に対する負荷も大きい。また、化学反応性は対象素材によって大きく異なるため、特に反応性が乏しい難化成材に対しての適用は困難で
- 15 あるなどの欠点もある。

- このような問題点を解決するため、前者の方法による保護膜の性能を化成処理と同等な程度に向上させる努力がなされている。かかる努力の結果として、油系の潤滑剤または水系の潤滑剤を使用する方法が提案されている。油系潤滑剤としては、特公平4-1798号公報に、「塩素化パラフィン、リン酸エステル等の
- 20 極圧剤とイソブチレン・n-ブテン共重合物と動植物油等を配合した潤滑油に金属石けんや固体潤滑剤を配合した冷間加工用潤滑剤」が開示されている。しかし、これらの高性能潤滑剤であっても、化成皮膜処理後反応石けん潤滑処理を行う潤滑法との比較では加工性にやや難があり、また極圧添加剤を使用しているために加工時に臭気が発生することや、加工作業場など職場環境のクリーン化が求め
- 25 られている中で油系汚れの発生原因になるという欠点がある。

また水系潤滑剤の最近の技術としては、合成樹脂と水溶性無機塩を特定の割合で含有した金属材料の塑性加工用潤滑剤組成物（特開2000-63880）が

開示されている。これは、被加工材表面に合成樹脂と水溶性無機塩とが均一に析出した皮膜を形成することによって、工具との直接金属接触を避けるものであり、さらに任意の割合で潤滑成分などを皮膜中に含有させることにより、リン酸塩皮膜上に潤滑成分層を形成した場合と同等以上の性能が得られるものとされている。

しかし、これらの皮膜は単一で耐焼付き性と潤滑性との両機能を担っていると共に、実用上、加工前および加工後の材料表面を腐食から保護するバリア効果をも求められる事が多く、特に加工後材料の残存膜量が極端に少なくなることも原因して、リン酸塩皮膜と潤滑成分層との組み合わせと比較すると、防錆性能は大幅に劣っているのが現状である。

発明の開示

本発明は上記従来技術の抱える問題を解決するためのものである。すなわち、水系でありながら、複雑な処理液管理や多くの工程、廃水処理や産業廃棄物などからの負荷を大幅に減らすことができ、且つ浸漬法またはスプレー法などにより附着させた後、乾燥する簡便な方法で化成処理法と同等以上の優れた耐焼付き性、優れた防錆性を有する皮膜を形成させることができ、さらに潤滑成分をこの保護皮膜上に塗布するか、皮膜中に含ませることにより、得られる皮膜に優れた自己潤滑性能を付与することができる保護皮膜処理剤、および保護皮膜を有する金属材料および保護皮膜形成方法を提供することを目的とする。

本発明者らは上記課題を解決するため鋭意研究を行ってきた結果、特定のケイ酸アルカリを水に配合してなる保護皮膜処理剤を、金属材料に塗布し乾燥する簡便な方法により、化成処理法と同等以上の優れた耐焼付き性、優れた防錆性を有する皮膜を形成できることを見出した。さらに潤滑成分をこの保護皮膜上に塗布するか、皮膜中に含ませることにより、得られる皮膜に優れた自己潤滑性能を付与できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は式 $M_2O \cdot nSiO_2$ (式中、 n は2~9の数を表し、 M は

- Na, K, Liおよび NR_4 (式中、Rは、各Rについて独立に、水素原子またはアルキル基を表す) の少なくとも1種を表す) で表されるケイ酸アルカリを水に配合してなる保護皮膜処理剤に関する。かかる処理剤から得られる皮膜は、油、石けん、金属石けん、ワックスなどからなる従来からの潤滑膜の下地として優れた耐焼付き性および優れた防錆性を示す。また、自己潤滑性を有する保護皮膜とするには、さらに潤滑成分として、油、石けん、金属石けん、ワックスおよびポリテトラフルオロエチレンより選ばれる少なくとも1種の潤滑成分を配合するが、ケイ酸アルカリと潤滑成分との合計質量を基準として、1~90質量%配合する (この場合のケイ酸アルカリの配合量は10~99質量%である)。また、
- 10 本発明は上記保護皮膜処理剤から形成された保護皮膜が形成されていることを特徴とする保護皮膜を有する金属材料に関する。かかる保護皮膜を有する金属材料は金属材料に上記保護皮膜処理剤を塗布し乾燥することによって得られるが、保護皮膜付着質量は0.3~50 g/m²であることが好ましい。本発明は、さらに、金属材料の表面に上記保護皮膜処理剤を塗布することを特徴とする保護皮膜
- 15 形成方法に関する。

発明を実施するための最良の形態

- 本発明の保護皮膜処理剤に使用される前記式で表されるケイ酸アルカリは本発明の処理剤における必須皮膜成分であり、金属表面に強固な連続皮膜を形成することで、被加工材と工具との金属直接接触を避ける機能や、潤滑成分をはじめ他の配合成分を皮膜中に保持する機能などを発現すると同時に、優れた防錆性をも付与するものである。またケイ酸アルカリからなる皮膜の熔融点は冷間塑性加工時の材料到達温度に比べて遙かに高いため、これをベースとした潤滑皮膜層は加工熱の影響を受け難く、上記の機能を安定的に示すことができる。
- 25 前記式で表されるケイ酸アルカリにおいて、Rは、水素原子または炭素数1~4のアルキル基であることが好ましく、水素原子またはメチル基もしくはエチル基であることがより好ましい。

本発明の保護皮膜処理剤で使用するケイ酸アルカリは、通常二酸化ケイ素とアルカリ金属酸化物とからなる水溶液の形態で使用する。これらのケイ酸アルカリが液中で安定に存在しうるのは、水和 M^+ がOHのついたケイ酸イオンの縮合を妨害するためと考えられ、 M_2O 分が多いほど水に溶解し易く水溶液として安定

5 である。しかし、本発明においては、ケイ酸アルカリによるガラス状皮膜を形成するために、 SiO_2/M_2O のモル比として2~9の範囲である必要があり、これが2よりも小さい場合には保護皮膜としての強度が十分に得られず、9よりも大きいと水溶液としての安定性が極端に悪くなるため水性保護皮膜処理剤を製造する上で困難が生じる。なお、上記 SiO_2/M_2O モル比は整数に限らず、2~

10 9の範囲に入る限り小数点以下の数字を含む数値であってもよい。

本発明で使用するケイ酸アルカリとしての具体例としては、 SiO_2/M_2O のモル比が2~4のケイ酸ナトリウムおよびケイ酸カリウム、 SiO_2/M_2O のモル比が3.5~8.5のケイ酸リチウム、 SiO_2/M_2O のモル比が3~9のケイ酸アンモニウムなどが挙げられるが、水溶液の安定性や、造膜性を考慮すると、特にケイ酸ナトリウムおよびケイ酸カリウムが好ましく、さらには SiO_2/M_2O のモル比が2~4であることが好ましい。

15

本発明で使用するケイ酸アルカリは、全体として上記 SiO_2/M_2O モル比が満足される限り、各単独でもしくは2種以上組み合わせて用いることができる。

本発明の水性保護皮膜処理剤は、必要に応じて潤滑成分を含有しても良く、通常、当該処理剤中に含有させるのが好ましい。かかる潤滑成分としては、水性液中で安定でなおかつ皮膜強度を落とさないものが望ましく、そのようなものとして石けん、金属石けん、ワックス、ポリテトラフルオロエチレンおよび油が挙げられる。具体的に石けんとしては、例えば、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム等、金属石けんとしては、例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸亜鉛等、ワックスとしては、例えば、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、カルナウバロウ、ミツロウ、パラフィンワックス等、ポリテトラ

20

25

フルオロエチレンとしては、重合度例えば100万～1,000万程度のポリテトラフルオロエチレンを挙げることができる。また、油としては植物油、鉱物油、合成油等を使用でき、例えば、植物油としてはパーム油、ひまし油、菜種油等を、鉱物油としてはマシン油、タービン油、スピンドル油等、合成油としてはエステル油、シリコーン油等を挙げることができる。これらは水ディスパーションや水エマルジョンの形態で他成分と混合して本組成物中に含有させるのが良い。潤滑成分は本発明の水溶性保護皮膜処理剤中に通常分散または乳化している。

本発明で使用する潤滑成分は、各単独でもしくは2種以上組み合わせる用いることができる。

- 10 本発明の水溶性保護皮膜処理剤に潤滑成分を含ませる場合は、ケイ酸アルカリと潤滑成分との合計質量を基準として、潤滑成分の配合量を1～90質量%（ケイ酸アルカリは10～99質量%）とするのが好ましく、5～85質量%（ケイ酸アルカリは15～95質量%）とするのがより好ましい。配合量が1質量%未満であると皮膜の摩擦が大きくなり自己潤滑皮膜として単独使用する場合には焼付きが発生し易くなり、90質量%を超えると皮膜の密着性や強度が低下する。ただし、本発明の水溶性組成物からなる皮膜を施した上に、油や他の潤滑剤を塗布して用いる場合などにおいては潤滑剤を全く含まなくても、良好な耐焼付き性と耐食性を示す。

- 20 なお、上記したごとく、ケイ酸アルカリは通常水溶液の形態で使用し、潤滑成分は水ディスパーションや水エマルジョンの形態で使用することが好ましいが、上記における両者の配合量はケイ酸アルカリや潤滑成分そのものについての値であって、この場合水は排除して考えている。このことは後述の粘性調整剤の配合量についても同様である。

- 25 本発明の水溶性保護皮膜処理剤は塗布型薬剤として用いられるため、塗工性を向上する目的で粘性調整剤を含有することもできる。粘性調整剤の配合量は、ケイ酸アルカリと潤滑成分との合計質量（潤滑成分を配合しない場合はケイ酸アルカリの質量）を基準として1～30質量%が好ましく、1～10質量%がより好ま

しく、2～5質量%がさらに一層好ましい。30質量%よりも多いと皮膜の強度が著しく低下し、1質量%に満たないと配合効果が得られない。

粘性調整剤には本処理剤の粘度を高めるだけのもの以外に、処理液にチキソ性を付与し均一な皮膜形成を促すものなどが用いられる。具体的には、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸アミド、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール等の有機高分子系増粘剤、微粉シリカ、ベントナイト、カオリン、合成ヘクトライト等の無機系増粘剤などが用いられる。これらの粘性調整剤は、各単独でもしくは2種以上組み合わせて用いることができる。

- 10 さらに加工性能向上のため、本発明の保護皮膜処理剤中に、黒鉛、二硫化モリブデン、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、雲母などの固体潤滑剤や、硫化オレフィン、硫化エステル、サルファイト、チオカーボネート、塩素化脂肪酸、リン酸エステル、亜リン酸エステル、モリブデンジチオカーバメート (MoDTC)、モリブデンジチオホスフェート (MoDTP)、亜鉛ジチオホスフェート (ZnDTP)
- 15) 等の極圧添加剤を含有させることもできる。

本発明の保護皮膜処理剤中の通常水である溶媒もしくは分散媒を除く成分の合計の濃度は特に制限されないが、一般に1～35質量%程度が適当である。

- 本発明の保護皮膜を有する金属材料とは、上述した水性保護皮膜処理剤を、鉄もしくは鋼、銅もしくは銅合金、アルミニウムもしくはアルミニウム合金、チタンもしくはチタン合金などの金属材料表面に塗布乾燥し得られるものであり、本発明の保護皮膜は金属材料を冷間塑性加工（伸線、伸管、鍛造など）する際の加工性や耐焼付き性を大きく向上させるとともに、加工後の材料に優れた防錆性をも付与している。本発明の保護皮膜を有する金属材料の形状については、棒材やブロック材等の素材だけでなく、熱間鍛造後の形状物（ギヤやシャフトなど）の加工も考えられるので、特に限定されない。本発明の水性保護皮膜処理剤を塗布するに先立って、加工する金属材料を脱脂（通常アルカリ脱脂剤を使用することができる）、水洗、酸洗（金属材料の酸化スケールを除去し、皮膜の密着性を高
- 20
- 25

めるために塩酸などを用いて行う)、水洗の順に前処理することによって、表面を清浄にしておくことが本発明の保護皮膜の密着性を高めるために好ましい。酸化スケールが付着していない場合に、酸洗→水洗は省いても構わない。これらの前処理は常法により行えば良い。

- 5 本発明の保護皮膜処理剤は、浸漬、スプレー、流しかけ、静電塗布等の常法により金属材料に塗布する。塗布は金属表面が水性保護皮膜処理剤で十分に覆われれば良く、塗布する時間に特に制限はない。塗布後、水性保護皮膜処理剤は乾燥する必要がある。乾燥は常温放置でも構わないが、通常60～150℃で1～30分行うのが好適である。本発明保護皮膜の塗布乾燥後の皮膜質量は、焼付きを
- 10 防ぎ耐食性を付与する観点から0.3g/m²以上であるのが好ましく、またコスト面から50g/m²以下であることが好ましい。さらに本発明の効果を安定的に示すためには1～30g/m²の皮膜質量であることがより好ましい。

- 金属材料への本発明の保護皮膜処理剤の塗布に際して、該剤が潤滑成分を含有する場合には、優れた耐焼付き性および優れた防錆性に加え、優れた潤滑性を金属材料表面に与えることができる。金属材料への本発明の保護皮膜処理剤の塗布に際して、該剤が潤滑成分を含有しない場合には、優れた耐焼付き性および優れた防錆性を金属材料表面に与えることができ、塗膜の乾燥後、上記した石けん、
- 15 金属石けん、ワックス、ポリテトラフルオロエチレンおよび油から選ばれる少なくとも1種の潤滑成分を乾燥塗膜上に塗布することにより、さらに、優れた潤滑性をも与えることができる。かかる潤滑成分の塗布は、通常、潤滑成分を熔融後、乾燥塗膜上に塗布することにより行うことができる。
- 20

実施例

- 本発明の実施例を比較例と共に挙げることによって、本発明をその効果と共にさらに具体的に説明する。
- 25

<追従性>

特開平5-7969号の発明に準じたスパイク試験加工を行い、加工後試験片

の突起部に残存している皮膜の追従程度を目視評価した。追従性が良いものは冷間塑性加工時の表面積拡大に対して十分な耐焼付き性を有するものと判断した。

試験片 : スパイク試験に供した材料は市販のS 4 5 C球状化焼鈍材で、試験片の形状は直径25mmφで高さが30mmである。

- 5 評価基準 : A : 突起上部まで皮膜が追従している。
B : 突起中部まで皮膜が追従している。
C : 突起下部まで皮膜が追従している。
D : 突起部に皮膜が追従していない。

<防錆性>

- 10 上記、スパイク試験加工を行った試験片の表面に付着した油分をジエチルエーテルにて拭き取った後、試験片を屋内に6ヶ月間暴露し、錆の発生程度を目視評価した。なお評価基準は下記に示す。

○ : 錆発生が全く見られない。

△ : 部分的に錆の発生が見られる。

- 15 × : 錆の発生が全体的に見られる。

<実施例1～7、比較例1～4>

以下の処理工程にて処理を行った。

- ①脱脂 : 市販の脱脂剤 (登録商標 ファインクリーナー4360, 日本パーカラ
イジング(株)製) 濃度20g/L、温度60℃、浸漬10分
- 20 ②水洗 : 水道水、60℃、浸漬30秒
- ③表面処理 : 各処理剤、60℃、浸漬10秒
- ④乾燥 : 80℃、3分

<比較例5>

以下の処理工程にて処理を行った。

- 25 ①脱脂 : 市販の脱脂剤 (登録商標 ファインクリーナー4360, 日本パーカラ
イジング(株)製) 濃度20g/L、温度60℃、浸漬10分
- ②水洗 : 水道水、室温、浸漬30秒

③化成処理：市販のリン酸亜鉛化成処理剤（登録商標 パルボンド181X 日本パーカライジング(株)製）濃度90 g/L、温度80℃、浸漬10分

※目標付着質量=5 g/m²

④水洗：水道水、室温、浸漬30秒

5 ⑤石けん処理：市販の反応石けん潤滑剤（登録商標 パループ235 日本パーカライジング(株)製）濃度70 g/L、80℃、浸漬5分

※付着質量=3 g/m²

⑥乾燥：80℃、3分

10 以上の試験結果を表1に示す。表1から明らかなように、本発明の保護皮膜形成用水性組成物を用いた実施例1～7は簡便な工程により優れた加工追従性を示すことから良好な耐焼付き性機能を有すると推定され、さらに良好な防食性をも有するものであった。一方、SiO₂/M₂Oのモル比が本発明範囲外である比較例1、および皮膜中のケイ酸アルカリの質量比率が本発明範囲外の比較例2は加工追従性が劣り、ケイ酸アルカリ以外の無機塩のみを用いた比較例3および4は
15 防食性が劣った。比較例5のリン酸塩皮膜に反応石けん処理を行ったものは、本発明とほぼ同等の潤滑性能を示すが、廃水処理や液管理が必要で簡便な設備では使用できず、反応に伴う廃棄物を生じるために、環境負荷が大きいため、本発明の意図するものではない。

表 1 実施例 1 ~ 7、比較例 1 ~ 5

	保護皮膜処理剤組成							評価結果		
	ケイ酸アルカリ	SiO ₂ /M ₂ O *1	配合量(%)*2	潤滑成分	配合量(%)*2	その他	配合量(%)*7		付着量(g/m ²)	加工追従性
実施例 1 *3	ケイ酸ナトリウム	2	100	—	0	—	—	1	B	○
実施例 2 *3	ケイ酸ナトリウム	3	95	ステアリン酸Na	5	—	—	1	A	○
実施例 3		3	95	パーム油	5	HEC *5	3	3	B	○
実施例 4		4	74	パラフィンワックス	26	CMC *4	5	40	A	○
実施例 5	ケイ酸カリウム	2	50	ステアリン酸Ba	50	—	—	15	B	○
実施例 6		3	82	ポリエチレンワックス	18	HEC *5	2	20	A	○
実施例 7	ケイ酸リチウム	8	15	PTFE *6	85	HEC *5	2	7	B	○
比較例 1	ケイ酸ナトリウム	1	50	ステアリン酸Ca	50	—	—	10	C	△
比較例 2		3	5	ポリエチレンワックス	95	CMC *4	5	15	C	△
比較例 3 *3	硫酸カリウム	—	95	ステアリン酸Na	5	—	—	2	A	X
比較例 4	ホウ酸ナトリウム	—	71	ポリエチレンワックス	29	HEC *5	2	20	B	X
比較例 5	リン酸亜鉛処理 + 反応性石けん潤滑処理							5+3	A	△

- * 1 モル比を示す。
- * 2 各組成量は皮膜中でのケイ酸アルカリと潤滑成分との質量比を示す。
- * 3 日本パーカライズン(株)製の油系潤滑剤FL-4675を5g/m²付着させ、スパイク試験を行った。
- * 4 カルボキシメチルセルロース(粘性調整剤)
- * 5 合成ヘクトライト、Na⁺ [(Si₈Mg_{5.5}Li_{0.3}O₂₀(OH)₄]^{-0.7} (粘性調整剤)
- * 6 ポリテトラフルオロエチレン
- * 7 皮膜中の「ケイ酸アルカリ+潤滑成分」の質量を100としたときの質量比

以上の説明から明らかなように、本発明の水性保護皮膜処理剤は対象金属表面に付着させたあと、乾燥する簡便な方法によって、金属材料表面に保護皮膜を被覆することができる。この保護皮膜を有する金属材料は実用レベルで、従来のリン酸塩処理鋼材と同等の耐焼付き性と良好な防錆性を有するものである。加えて

5 廃棄物も少なく、作業環境も良好であるので、産業上の利用価値も極めて大きい。

請求の範囲

- 1 式 $M_2O \cdot nSiO_2$ (式中、 n は2～9の数を表し、 M は Na 、 K 、 Li および NR_4 (式中、 R は、各 R について独立に、水素原子またはアルキル
- 5 基を表す) の少なくとも1種を表す) で表されるケイ酸アルカリを水に配合してなる保護皮膜処理剤。
- 2 油、石けん、金属石けん、ワックスおよびポリテトラフルオロエチレンから選ばれる少なくとも1種の潤滑成分を配合してなり、ケイ酸アルカリと潤滑成分との合計質量を基準として、ケイ酸アルカリの配合量が10～99質量%
- 10 であり、潤滑成分の配合量が1～90質量%である、請求項1記載の保護皮膜処理剤。
- 3 粘性調整剤を配合してなり、粘性調整剤の配合量が、ケイ酸アルカリと潤滑成分との合計質量を基準として、1～30質量%である、請求項1または2記載の保護皮膜処理剤。
- 15 4 ケイ酸アルカリが、 SiO_2/M_2O のモル比が2～4のケイ酸ナトリウムおよびケイ酸カリウム、 SiO_2/M_2O のモル比が3.5～8.5のケイ酸リチウムおよび SiO_2/M_2O のモル比が3～9のケイ酸アンモニウムから選ばれる少なくとも1種である請求項1～3のいずれかに記載の保護皮膜処理剤。
- 20 5 油が植物油、鉱物油および合成油から選ばれる少なくとも1種である請求項2～4のいずれかに記載の保護皮膜処理剤。
- 6 石けんがステアリン酸ナトリウムおよびステアリン酸カリウムから選ばれる少なくとも1種である請求項2～5のいずれかに記載の保護皮膜処理剤。
- 7 金属石けんがステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸リチウムおよびステアリン酸亜鉛から選
- 25 ばれる少なくとも1種である請求項2～6のいずれかに記載の保護皮膜処理剤。
- 8 ワックスがポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、カルナウバロウ、ミツロウおよびパラフィンワックスから選ばれる少なくとも1種であ

る請求項 2～7 のいずれかに記載の保護皮膜処理剤。

9 粘性調整剤が、有機高分子系増粘剤および無機系増粘剤から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 3～8 のいずれかに記載の保護皮膜処理剤。

10 1 0 有機高分子系増粘剤が、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸アミド、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルピロリドンおよびポリビニルアルコールから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 9 記載の保護皮膜処理剤。

10 1 1 無機系増粘剤が、微粉シリカ、ベントナイト、カオリンおよび合成ヘクトライトから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 9 記載の保護皮膜処理剤。

1 2 固体潤滑剤および極圧添加剤から選ばれる少なくとも 1 種を配合した請求項 1～11 のいずれかに記載の保護皮膜処理剤。

15 1 3 金属材料表面に請求項 1～12 のいずれかに記載の保護皮膜処理剤から形成された保護皮膜が形成されていることを特徴とする保護皮膜を有する金属材料。

1 4 乾燥後の保護皮膜の付着量が $0.3 \sim 50 \text{ g/m}^2$ である、請求項 13 記載の保護皮膜を有する金属材料。

20 1 5 金属材料が、鉄もしくは鋼、銅もしくは銅合金、アルミニウムもしくはアルミニウム合金、およびチタンもしくはチタン合金から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 13 又は 14 記載の金属材料。

1 6 金属材料の表面に請求項 1 記載の保護皮膜処理剤を塗布することを特徴とする保護皮膜形成方法。

25 1 7 保護皮膜処理剤を塗布後、乾燥し、ついで油、石けん、金属石けん、ワックスおよびポリテトラフルオロエチレンから選ばれる少なくとも 1 種の潤滑成分を塗布する請求項 16 記載の保護皮膜形成方法。

1 8 金属材料の表面に請求項 2～12 のいずれかに記載の保護皮膜処理剤を塗布することを特徴とする保護皮膜形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07380

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09D1/02, B05D7/14, C10M169/04

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)

Int.Cl⁷ C09D1/00-10/00, C09D101/00-201/10, C10M101/00-177/00,
C10N10:00-80:00, B05D7/14, B32B15/08, C23C22/00-24/00

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	1996-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002

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

QUESTEL (WPIL)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-57441 A (Nippon Steel Corp.), 01 March, 1994 (01.03.94), Par. Nos. [0015] to [0018] (Family: none)	1-2, 8, 13, 15-16, 18 2-18
Y		
X	JP 10-130861 A (Kobe Steel, Ltd.), 19 May, 1998 (19.05.98), Claim 1; Par. No. [0014] (Family: none)	1, 2, 4, 8, 13, 15-16, 18 2-18
Y		
Y	JP 1-21785 B2 (Daido Chemical Industry Co., Ltd.), 24 April, 1989 (24.04.89), Page 2, right column, line 25 to page 3, left column, line 33; right column, line 20 to page 4, left column, line 38 (Family: none)	2-18

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 22 October, 2002 (22.10.02)	Date of mailing of the international search report 26 November, 2002 (26.11.02)
------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07380

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-217394 A (Sky Aluminium Co., Ltd.), 18 August, 1998 (18.08.98), (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09D1/02, B05D7/14,
C10M169/04

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. Cl⁷ C09D1/00-10/00, C09D101/00-201/10,
C10M101/00-177/00, C10N10:00-80:00,
B05D7/14, B32B15/08, C23C22/00-24/00

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 1971-2002年
日本国実用新案登録公報 1996-2002年
日本国登録実用新案公報 1994-2002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)

QUESTEL (WPIL)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 6-57441 A (新日本製鐵株式会社)	1-2, 8, 13,
Y	1994. 03. 01, 【0015】 - 【0018】 (ファミリーなし)	15-16, 18 2-18
X	JP 10-130861 A (株式会社神戸製鋼所)	1, 2, 4, 8, 13,
Y	1998. 05. 19, 【請求項1】, 【0014】 (ファミリーなし)	15-16, 18 2-18

C欄の続きにも文献が列举されている。

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

の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

22. 10. 02

国際調査報告の発送日

26.11.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JJP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大畑 通隆

4V 9443

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 1 - 2 1 7 8 5 B 2 (大同化学工業株式会社) 1 9 8 9 . 0 4 . 2 4 , 第 2 頁右欄第 2 5 行 - 第 3 頁左欄第 3 3 行, 第 3 頁右欄第 2 0 行 - 第 4 頁左欄第 3 8 行 (ファミリーなし)	2 - 1 8
A	J P 1 0 - 2 1 7 3 9 4 A (スカイアルミニウム株式会社) 1 9 9 8 . 0 8 . 1 8 , (ファミリーなし)	1 - 1 8