(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2004-10937
(P2004-10937A)
(43)公開日　平成16年1月15日(2004.1.15)

(51)Int.Cl.[7]	FI		テーマコード（参考）
C23C 22/07	C23C 22/07		4D075
B05D 3/10	B05D 3/10	A	4K026
C23C 22/20	C23C 22/20		4K044
C23C 22/22	C23C 22/22		
C23C 22/30	C23C 22/30		

審査請求 未請求　請求項の数 10　ＯＬ　（全 13 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2002-164003(P2002-164003)
(22)出願日　平成14年6月5日(2002.6.5)

（特許庁注：以下のものは登録商標）
テフロン

(71)出願人　000232656
日本表面化学株式会社
東京都新宿区四谷３丁目１３番
(74)代理人　100067817
弁理士　倉内　基弘
(74)代理人　100085774
弁理士　風間　弘志
(72)発明者　渡辺　貴弘
神奈川県茅ヶ崎市萩園１１３６日本表面化学株式会社茅ヶ崎工場内
(72)発明者　堀江　秀和
神奈川県茅ヶ崎市萩園１１３６日本表面化学株式会社茅ヶ崎工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】着色防錆被膜形成処理剤と形成方法

(57)【要約】
【課題】有害な六価クロムを使用せず、従来の反応型クロメートと同様の処理方法で金属表面に種々の色調の不溶性の強固な被膜を生成することを可能にすることを課題とする。
【解決手段】（Ａ）三価のクロムイオン、（Ｂ）Ｍｏ、Ｗ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｍｎ、Ｔｃ、Ｆｅ、Ｒｕ、Ｃｏ、アルカリ土類金属、Ｎｉ、Ｐｄ、Ｐｔ、Ｓｃ、Ｙ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｃｕ、Ａｇ、Ａｕからなる群のうち少なくとも１種以上、（Ｃ）塩素、フッ素、硫酸イオン、硝酸イオンからなる群のうちの１種以上、及び（Ｄ）リンの酸素酸、酸素酸塩、無水物、リン化合物からなる群の１種以上を含有する液体組成物により防錆被膜を形成することを特徴とする金属の着色防錆被膜形成方法で、更にＳｉ、Ａｌ、有機酸からなる群のうち少なくとも１種以上を含んでも良く、更に安定剤、顔料、染料、インク、カーボンからなる群のうち少なくとも１種以上を含んでも良い。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）三価のクロムイオン、（Ｂ）Ｍｏ、Ｗ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｍｎ、Ｔｃ、Ｆｅ、Ｒｕ、Ｃｏ、アルカリ土類金属、Ｎｉ、Ｐｄ、Ｐｔ、Ｓｃ、Ｙ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｃｕ、Ａｇ、Ａｕからなる群のうち少なくとも１種以上、（Ｃ）塩素、フッ素、硫酸イオン、硝酸イオンからなる群のうちの１種以上、及び（Ｄ）リンの酸素酸、酸素酸塩、無水物、リン化合物からなる群の１種以上を含有する液体組成物により防錆被膜を形成することを特徴とする金属の着色防錆被膜形成方法。
【請求項２】
更にＳｉ、Ａｌ、有機酸からなる群のうち少なくとも１種以上を含む前記液体組成物で被膜形成を行うことを特徴とする請求項１記載の金属の着色防錆被膜形成方法。
【請求項３】
更に安定剤、顔料、染料、インク、カーボンからなる群のうち少なくとも１種以上を含む前記液体組成物で被膜形成を行うことを特徴とする請求項１又は２記載の金属の着色防錆被膜形成方法。
【請求項４】
請求項１、２又は３の方法により被膜を形成した後に、更にＳｉ、樹脂、ワックス、インク、顔料、染料、カーボンからなる群のうち少なくとも１種以上を含有する液体組成物にて処理することを特徴とする金属の着色防錆被膜形成方法。
【請求項５】
金属が亜鉛、アルミニウム、マグネシウム、銅、ニッケル、クロム、鉄、錫及びこれらの合金である請求項１、２、３又は４記載の金属の着色防錆被膜形成方法。
【請求項６】
（Ａ）三価のクロムイオン、（Ｂ）Ｍｏ、Ｗ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｍｎ、Ｔｃ、Ｆｅ、Ｒｕ、Ｃｏ、アルカリ土類金属、Ｎｉ、Ｐｄ、Ｐｔ、Ｓｃ、Ｙ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｃｕ、Ａｇ、Ａｕからなる群のうち少なくとも１種以上、（Ｃ）塩素、フッ素、硫酸イオン、硝酸イオンからなる群のうちの１種以上、（Ｄ）リンの酸素酸、酸素酸塩、無水物、リン化合物からなる群の１種以上を含有する金属の着色防錆被膜形成処理剤。
【請求項７】
更にＳｉ、Ａｌ、有機酸からなる群のうち少なくとも１種又は２種を含む請求項６記載の金属の着色防錆被膜形成処理剤。
【請求項８】
更に安定剤、顔料、染料、インク、カーボンからなる群のうち少なくとも１種以上を含むことを特徴とする請求項６又は７記載の金属の着色防錆被膜形成処理剤。
【請求項９】
請求項６、７又は８の被膜形成処理剤と、当該被膜形成処理剤による防錆被膜形成を実施後に更に処理するためのＳｉ、樹脂、ワックス、インク、顔料、染料、カーボンからなる群のうち少なくとも１種以上を含有する第２の被膜形成処理剤との金属の組合せ被膜形成処理剤。
【請求項１０】
金属が亜鉛、アルミニウム、マグネシウム、銅、ニッケル、クロム、鉄、錫及びこれらの合金から選択される請求項６、７、８又は９記載の金属の被膜形成処理剤。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は種々の金属の保護を目的としたものであるが、特に亜鉛又は亜鉛合金並びにこれらのめっきを施した金属材料に関するものであり、特に亜鉛及び亜鉛系合金めっきを施した鉄部品の着色に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】

一般的に鉄系材料・部品の防錆方法として亜鉛あるいは亜鉛系合金めっき（以下亜鉛めっきと称す）は最も広く一般的に利用されている。しかし、亜鉛めっきされた鉄系材料・部品は、そのまま使用すると亜鉛の錆である白錆がすぐに発生してしまうため、通常は更に保護被膜を形成させることが一般的である。亜鉛めっきに通常施される保護被膜としてクロメート被膜処理は一般的であり、クロメート被膜処理は更に電解クロメート処理、塗布型クロメート処理、反応型クロメート処理の３種類に分類される。又、その外観の色調から白色～青色系の光沢クロメート、黄色が主体の有色クロメート、緑色クロメート、オリーブドラップ、黒色クロメートに分類することが出来る。クロメート処理は亜鉛に限らずアルミニウムやカドミニウム、マグネシウム等にも施される。

【０００３】

クロメート被膜は安価で容易に実用的な耐食性を得られるため広く利用されているが、クロメート処理はいずれも有害な六価クロムを使用するため処理液のみならず、処理品から溶出する六価クロムが人体や環境へ悪影響があるとして近年、大きな問題となっている。これは、クロメート被膜が被膜中の六価クロムにより、耐食性を発揮する被膜である以上、如何ともしがたい問題である。

【０００４】

六価クロムの公害上の問題解決のためこれまで種々の発明が出願されており、例えば、特開昭５２－９２８３６、特開昭５０－１９３４、特開昭６１－５８７、特開２０００－２３４１７７、特開昭６１－１１９６７７等がある。これらの発明は六価クロムを使用していない点で注目できるが、その外観色調は銀白色～青色であり、従来の六価クロムを用いたクロメートように多種の色調を得ることが出来ない。

【０００５】

具体的には、特開昭５２－９２８３６はＴｉとリン酸、フイチン酸、タンニン酸又は過酸化水素からなる群より選択される１種又は２種以上からなる水溶液で亜鉛又は亜鉛合金を処理することを特徴としている。処理後の外観はほとんど無色に近く、耐食性も非常に低い。鋼板上の処理であり複雑で高温且つ長時間の処理の上、塗装を焼き付けても塩水噴霧での耐食性は２４０時間程度しかない。特開昭５０－１９３４は鉱酸と三価クロムイオンを生成する化合物とカルボン酸と必要により還元剤からなる亜鉛又は亜鉛合金の無色光沢クロメート組成物について記載されている。記載されているようにこの組成物により得られる被膜は光沢クロメート外観である。塩水噴霧における耐食性は、白錆発生まで４８時間以下という非常に低い性能であり、又、液の安定性に乏しい組成物である。特開昭６１－５８７に三価のクロムイオンとケイ酸塩、フッ化物及び酸を含有する組成物が記載されているが、この組成物によって得られる被膜も又、均一な光沢クロメートのような外観であり、耐食性は白錆発生まで２４時間以下という低い性能である。特開２０００－２３４１７７は三価クロム化合物とチタン化合物、コバルト化合物、タングステン化合物及びケイ素化合物からなる亜鉛又は亜鉛合金用の化成処理液について記載されている。この処理液により比較的耐食性を有する化成被膜が得られることになっているが、工業的に実用化するにはばらつきが大きい、処理条件が比較的高温で長時間、乾燥温度も従来に比べ高温で長時間であることの他に、記載の処理液の安定性が悪く数日で沈殿が生じてしまう問題を抱えている。得られる被膜は、他と同様に光沢クロメートのような外観である。特開昭６１－１１９６７７に三価クロムと鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、マンガン、アルミニウム、ランタン、セリウム、ランタニド、これらの混合物、硝酸を含有する酸性組成物が記載されている。更に有機カルボン酸、ケイ酸塩を含有する組成物が記載されている。この組成物により、亜鉛又は亜鉛合金上に均一な光沢クロメートのような外観を得ることは出来るが、塩水噴霧における耐食性は、十分ではなく白錆発生まで約７２時間であった。又、特に有機酸を用いた組成物は液の安定性に乏しく、処理外観や液のｐＨが数日～数週間で変化する問題を抱えていた。特表２０００－５０９４３４には三価クロムを含む緑色がかった多色の光沢を呈する被膜が記載されている。しかし、得られる被膜は実用上、明らかに緑色であるとして、他の外観と明確な区別をすることは困難であった。具体的には、従来の緑色クロメートは下地の亜鉛めっきの金属光沢が全く見えない被膜（正確

には不明であるが、被膜自体が有る程度の緑色を呈しているように見える被膜、あるいは緑色に濁った被膜）であったのに比べ、出願の被膜は透明で且つ無色で有ると共に緑がかった多色の光沢を呈する被膜である。イメージするならば得られる被膜は亜鉛の表面に付着するシャボン玉の被膜のようなものが考えられ、従来の緑色クロメートとは明らかに異なり寧ろ光沢クロメートに近い色調である。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

以上のように、従来技術は単一外観（光沢クロメートのような弱い干渉色、無彩色系外観）、安定性の不足、耐食性の不足、という問題を抱えていた。特に単一外観であるという問題は、デザイン的な問題の他、類似形状部品の使い分けが出来ない等、工業的に大きな問題である。

【０００７】

本発明の目的は、金属、特に亜鉛又は亜鉛合金表面に保護被膜を形成させるにあたり、有害な六価クロムを使用せず、均一で良好な外観と耐食性を兼ね備えた被膜を安定して生成させることにある。特に、これまで発明されてきた代替え技術では有効な方法が示されてこなかった意匠性、外観の問題を解消する被膜を容易に提供することにある。

【０００８】

【課題を解決するための手段】

従来技術における問題を解決するため、本発明者らが鋭意研究した結果、種々の金属と整理された特定のグループを適当な組み合わせで、適切に配合することにより、これまでに得られなかった種々の色調の被膜を得ること見出した。更にＳｉ、Ａｌ、有機酸を加えたり、着色被膜生成後、ケイ素、樹脂、ワックス、インク、顔料、染料、カーボンからなる群より選ばれた１種以上を含有する液体組成物により保護被膜を形成させることにより、耐食性の向上、摩擦係数の制御や更に深みのある色調を得る等が図れることを見出した。

【０００９】

すなわち本発明は、（Ａ）三価のクロムイオン、（Ｂ）Ｍｏ、Ｗ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｍｎ、Ｔｃ、Ｆｅ、Ｒｕ、Ｃｏ、アルカリ土類金属、Ｎｉ、Ｐｄ、Ｐｔ、Ｓｃ、Ｙ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｃｕ、Ａｇ、Ａｕからなる群のうち少なくとも１種以上、（Ｃ）塩素、フッ素、硫酸イオン、硝酸イオンからなる群のうちの１種以上、及び（Ｄ）リンの酸素酸、酸素酸塩、無水物、リン化合物からなる群の１種以上を含有する液体組成物により防錆被膜を形成することを特徴とする金属の着色防錆被膜形成方法を提供する。

好ましくは上記液体組成物は、更にＳｉ、Ａｌ、有機酸からなる群のうち少なくとも１種以上を含むことができる。

又、好ましくは上記液体組成物は、更に安定剤、顔料、染料、インク、カーボンからなる群のうち少なくとも１種以上を含むことができる。

本発明では更に、上記被膜形成方法により防錆被膜を形成した後、更にＳｉ、樹脂、ワックス、インク、顔料、染料、カーボンからなる群のうち少なくとも１種以上を含有する液体組成物にて処理することができる。

本発明の方法により処理されるべき金属としては亜鉛、アルミニウム、マグネシウム、銅、ニッケル、クロム、鉄、錫及びこれらの金属間あるいはこれらの金属と他の金属との合金がある。

【００１０】

本発明は又、（Ａ）三価のクロムイオン、（Ｂ）Ｍｏ、Ｗ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｍｎ、Ｔｃ、Ｆｅ、Ｒｕ、Ｃｏ、アルカリ土類金属、Ｎｉ、Ｐｄ、Ｐｔ、Ｓｃ、Ｙ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｃｕ、Ａｇ、Ａｕからなる群のうち少なくとも１種以上、（Ｃ）塩素、フッ素、硫酸イオン、硝酸イオンからなる群のうちの１種以上、（Ｄ）リンの酸素酸、酸素酸塩、無水物、リン化合物からなる群の１種以上を含有する金属の着色化成被膜形成処理剤を提供する。

好ましくは上記処理剤は、更にＳｉ、Ａｌ、有機酸からなる群のうち少なくとも１種又は２種を含むことができる。

他の好ましい形態では、上記処理剤は更に安定剤、顔料、染料、インク、カーボンからな

る群のうち少なくとも１種以上を含むことができる。
他の好ましい形態としては、上記のいずれかの被膜形成処理剤は、当該被膜形成処理剤による化成被膜形成を実施後に更に処理するための、Ｓｉ、樹脂、ワックス、インク、顔料、染料、カーボンからなる群のうち少なくとも１種以上を含有する第２の被膜形成処理剤と組合せることが可能である。
本発明は、これらの方法又は処理剤により従来技術の課題を解消することができる。
【００１１】
【発明の実施の形態】
具体的に説明すると、本発明は、０．００１～１５０ｇ／ｌ好ましくは０．１～５０ｇ／ｌの三価のクロムイオンと、０．００１～２００ｇ／ｌ好ましくは０．０１～５０ｇ／ｌのＭｏ、Ｗ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｍｎ、Ｔｃ、Ｒｅ、Ｆｅ、Ｒｕ、Ｏｓ、Ｃｏ、Ｒｈ、Ｉｒ、アルカリ土類金属、Ｎｉ、Ｐｄ、Ｐｔ、Ｓｃ、Ｙ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｃｕ、Ａｇ、Ａｕの１種以上と、０．００１～２００ｇ／ｌ好ましくは０．１～１００ｇ／ｌの塩素、フッ素、硫酸イオン、硝酸イオンの１種以上と、０．０００１～３００ｇ／ｌ好ましくは０．００１～１５０ｇ／ｌのリンの酸素酸、酸素酸塩、無水物、リン化合物からなる群の１種以上と、を含有する液体組成物により防錆被膜を形成する方法である。
好ましくは更に０．００１～３００ｇ／ｌ好ましくは０．０１～１００ｇ／ｌのＳｉ、Ａｌ、有機酸、顔料、染料、インク、カーボンの１種以上を含有することができる。
あるいは更に、Ｓｉ、樹脂、ワックス、顔料、染料、インク、カーボンの１種以上を含有する別個の液体組成物により更に保護被膜を形成してもよい。
いずれの成分ともこれらの範囲より少ないと効果が乏しくなる。反対に過剰であると効果が頭打ちになり、経済的な損失が大きいだけでなく、場合によっては過剰な被膜生成は外観（例えば均一性や艶等）の低下や耐食性の低下を招くため好ましくない。
【００１２】
更に、組み合わせを選定するのであれば、三価クロムとＭｏ、Ｗ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、アルカリ土類金属、Ｎｉ、Ｐｄ、Ｐｔ、Ｖ、Ｃｕ、Ａｇ、Ａｕからなる群と、塩素、硫酸イオン、硝酸イオンからなる群と、リンの酸素酸、酸素酸塩、無水物からなる群の１種以上とからなる組み合わせは比較的均一で良好な外観が得られる。又、三価クロムと、塩素、硫酸イオン、硝酸イオンからなる群と、リンの酸素酸、酸素酸塩からなる群との組み合わせに複数の金属を添加することは種々の性能を向上させるが、特に（Ａ）三価クロム、（Ｂ）Ｍｏ、Ｗ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、アルカリ土類からなる群と、（Ｃ）Ｎｉ、Ｐｄ、Ｐｔ、Ｖ、Ａｇ、Ａｕからなる群と、（Ｄ）塩素、硫酸イオン、硝酸イオンからなる群と、（Ｅ）リンの酸素酸、酸素酸塩からなる群の１種以上からなる組み合わせは更に耐食性が良く、外観に優れた被膜を得ることが出来る。又、これらの組み合わせにＳｉ、Ａｌ、有機酸からなる群を更に組み合わせると一段と高い耐食性を示す傾向にある。
【００１３】
いずれの金属の供給方法に特に指定はなく、塩化物、硫酸塩、硝酸塩等、無機系の塩の他に有機酸塩やオキソ酸、オキソ酸塩等で供給すれば、他の必要成分、例えば酸イオン等も供給できるため都合がよく、特に硫酸化合物や硝酸化合物は耐食性が良い。ＳｉやＡｌはこれら以外に酸化物あるいはコロイド状の酸化物で供給することが出来る。又、この液体組成物中に安定剤を添加することは、耐食性や意匠性の安定のために有効である。安定剤としては、０．１～１００ｇ／ｌ好ましくは０．５～５０ｇ／ｌの界面活性剤、過酸化水素、複素環式化合物、尿素類、脂肪族アミン、酸アミド、アミノカルボン酸、アンモニウム塩、脂肪族スルホン酸、芳香族アルデヒドが有効である。特に、複素環式化合物、尿素類、脂肪族アミン、酸アミド、アミノカルボン酸、アンモニウム塩等の含窒素化合物、含窒素界面活性剤が好ましい。
【００１４】
前述の組成物による処理後に用いる組成物のＳｉ、Ａｌの含有量としては０．０１～５００ｇ／ｌ好ましくは１～３００ｇ／ｌが適当であり、不足の場合は効果が得られなくなり

、過剰の場合は白色の外観不良を生ずることがある。いずれの組成物においてもケイ素化合物としてはケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウム、あるいは粒径１００ｎｍ以下、より好ましくは５０ｎｍ以下のコロイダルシリカが好ましい。アルミニウム化合物としては、硫酸アルミ、塩化アルミ、アルミナゾル、ステアリン酸アルミニウム、ケイ酸アルミニウム等が好ましい。

【００１５】

樹脂としては特に規定はないが、中でもテフロン樹脂やエポキシ樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、アクリルシリカ樹脂、アクリルテフロン樹脂が好ましい。耐食性や外観（艶、液たまり、ムラ）等により適当な濃度を選択する必要があり、１～８００ｇ／ｌ好ましくは１０～５００ｇ／ｌが高い耐食性を得やすい。

有機酸としては琥珀酸、リンゴ酸、マロン酸、シュウ酸、アクリル酸、蟻酸、酢酸、酒石酸、クエン酸、グルタミン酸、アスコルビン酸、イノシン酸、乳酸等のカルボン酸類等が考えられる。含有量としては０．１～５００ｇ／ｌ好ましくは１～２００ｇ／ｌが適当である。不足の場合は効果が得られなくなり、過剰の場合は効果が頭打ちになり経済的損失が増加すると共に外観不良を生ずることがある。

【００１６】

ワックスとしては種々のワックスが有るが、石油系ワックス、ポリウレタン系ワックス、ポリエチレン系ワックス、ポリプロピレン系ワックス、ポリアクリル酸エステルが好ましい。求められる特性（摩擦係数等）により一概には特定できないが、一般的に０．０１～４００ｇ／ｌの範囲であれば、他の特性にほとんど影響せずに使用できる。

【００１７】

又、液体組成物による防錆被膜作製の好ましい処理条件としては、処理時間５～９０秒、処理温度１０～８０℃、ｐＨ１．１～５．５、より好ましくは処理時間１０～６０秒、処理温度２５～４０℃、ｐＨ１．５～４である。Ｓｉや樹脂等を含む保護被膜の好ましい処理条件としては、処理時間１～６０秒、処理温度５～８０℃、ｐＨ２～１４、より好ましくは処理時間１０～４０秒、処理温度１５～６０℃、ｐＨ３～６又は８～１３であり、特に樹脂によっては処理温度１０～３０℃である。処理方法としては浸漬による化成が最も優れる。電解により被膜化成する場合０．０１～２０Ａ／ｄｍ^2、０．０１～５分の条件で被膜生成可能であるが、１Ａ／ｄｍ^{2}以上の電解や２分以上の電解は色が不均一になったり、場合によっては発色しないことがあるので、電解を行う場合は１Ａ／ｄｍ^{2}未満の電解又は２分未満にすることを推奨する。被膜の形成方法としては、これらの条件により処理した後、濯ぎを一回又は数回行うか、全く行わず乾燥する。Ｓｉや樹脂等を含む保護被膜を形成する場合はこれらの処理を行った後、乾燥後或いは乾燥せずにＳｉや樹脂等を含む保護被膜を形成させることが出来る。

【００１８】

これらの組み合わせにより得られた保護被膜は、従来得られなかった均一性のある種々の色調が得られるようになり、意匠性も向上しただけでなく、有色クロメートと同等かそれ以上の耐食性も得ることができる。又、樹脂やワックスを含む組成物で処理することにより摩擦係数を制御する等、新たな機能性も付与できる。

【００１９】

この方法は、４０～８０℃の高温や４５～９０秒の比較的長時間処理を行うことも出来るが、用途によっては従来の反応型クロメートの処理設備をそのまま使用できる経済的メリットもこの方法の特徴でもある。被膜生成する処理条件は従来のクロメート処理を行う条件（液温２０～３５℃、処理時間２０～４０秒、かく拌有り）で処理可能であり、ケイ素や樹脂、ワックスを含む組成物による保護被膜作製のための処理条件も液温２０～５０℃で２０～４０秒間浸漬するだけで良く、一連の処理は非常に容易である。

【００２０】

【作用】

本発明に規定する酸性水溶液を用いることにより、有害な六価クロムを使用せず、従来の反応型クロメートと同一処理設備、処理条件、処理方法で亜鉛表面に種々の色調の不溶性

の強固な被膜を生成することが可能である。これにより処理物からの六価クロム溶出を心配する一般ユーザーのみならず、従来クロム酸の有害性にさらされていたクロメート製造者やクロメート処理業者の健康面での影響や野生動物への影響に関する問題を解決することが可能となる。

本発明は記載された４つに分けられたグループから選択された三価クロム含有組成物により、単に六価クロムの公害問題を解決するだけでなく、更に従来の代替え技術では得難かった種々の色調を得ることが出来、意匠性を向上することが出来る。すなわち従来、特開昭５２－９２８３６、特開昭５０－１９３４、特開昭６１－５８７、特開２０００－２３４１７７、特開昭６１－１１９６７７等の六価クロムを用いない防錆被膜が提案されてきた。しかしこれらの被膜の多くは従来の光沢クロメートのような薄い干渉色を呈する銀色系無彩色に近い外観であり、意匠性に乏しいものであった。又、従来のクロメート被膜で言われる自己修復能力がないか非常に弱いため、被膜が損傷を受けると塩水噴霧試験における耐食性は２４～７２時間程度を示し実用的でなかった。又、ボルト等の処理のように適度の重量のものが大量に落下したり、ぶつかり合って処理され（処理中の共ズレ）、対象が種々雑多なもので、多くの傷が付く実際の生産ラインでは、良好な性能が発揮されなかった。更に、処理液の安定性を欠く組成物の場合もあった。本発明で、これらを解消することが出来たのは、これら従来技術が本発明で示す４つのグループをすべて満たさず、一部を欠いたものであったためと考えられる。本発明の整理された４つのグループ同士の組み合わせにより均一な黄色、濃い干渉色、黒色や褐色等、種々の外観が得られ意匠性を向上したうえ、更に、染料、顔料、樹脂やワックス等含む組成物により、更なる意匠性の向上や摩擦係数を制御することを可能にした。

【００２１】

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明する。試験は試験片を脱脂、酸洗、脱スマット、活性化等の適当な前処理を行った後、亜鉛めっき（Ｚｎ）、亜鉛－鉄合金めっき（Ｚｎ／Ｆｅ）、亜鉛－ニッケル合金めっき（Ｚｎ／Ｎｉ）のいずれかを施した後使用した。めっきの膜厚は、いずれのめっきも８～９μｍとした。表１～５において処理液は全て水溶液であり処理液の成分濃度は水１リットルあたりに含有される成分の量である。評価はＪＩＳ　Ｚ　２３７１に従う塩水噴霧試験を行った。白錆が５％発生した時間を示す。特に記載のないものは１週間の放置後に、液外観、ｐＨ、処理外観に変化を認めなかった。

【００２２】

【表１】

Ｎｏ	めっき	組　成　液	温度(℃)	時間(秒)	外　観	耐食性(h)
1	Ｚｎ	硫酸クロム 15g/l 硫酸銅 0.002g/l 硝酸コバルト 2g/l 67.5%硝酸 1g/l リン酸 10mg/l コロイダルシリカ 28g/l ｐＨ２．１	５０	４５	薄黄色	１４４
2	Ｚｎ	塩化クロム 25g/l 硫酸ニッケル 3g/l 硝酸銀 0.1g/l リン酸 1g/l 硫酸ﾅﾄﾘｳﾑ 1g/l ｐＨ２．０	３０	６０	濃黄色	１４４
3	Ｚｎ	硝酸クロム 30g/l 塩化コバルト 2.5g/l 硫酸銅５水和物 0.01g/l 硝酸マグネシウム 1g/l マロン酸 20g/l シュウ酸 10g/l ﾘﾝ酸３ﾅﾄﾘｳﾑ 1.5g/l ｐＨ２．２	３０	３０	淡黄色	１９２
4	Ｚｎ	硫酸クロム 8g/l 硫酸チタン 1g/l 硝酸銀 0.3g/l 硫酸 1g/l コロイダルシリカ 35g/l リン酸 0.5g/l ｐＨ１．８	５０	２０	黒　色	１２０

【００２３】
【表２】

5	Ｚｎ	硝酸クロム 35g/l 硝酸コバルト 2.5g/l 硫酸銅５水和物 0.001g/l 硝酸銀 0.05g/l リン酸 0.5g/l コロイダルシリカ 25g/l 酒石酸 2g/l ｐＨ１．８	３０	４０	淡黄色	１４４
6	Ｚｎ	塩化クロム 15g/l 硝酸コバルト 2.5g/l 硝酸銀 0.1g/l リン酸 0.5g/l コロイダルシリカ 29g/l クエン酸 15g/l ｲｵﾈｯﾄMO-600 1g/l ｐＨ２．２	３５	３５	褐色	１２０
7	Ｚｎ	硫酸クロム 20g/l 硝酸コバルト 2.5g/l 硝酸銀 0.01g/l ﾊﾞﾅｼﾞﾝ酸ｱﾝﾓﾝ 5g/l リン酸 1g/l コロイダルアルミ 22g/l ﾄﾘｴﾀﾉｰﾙｱﾐﾝ 0.1g/l ｐＨ１．８	３０	３０	淡褐色	１４４
8	Ｚｎ	硝酸クロム 10g/l 硝酸コバルト 3g/l ﾊﾞﾅｼﾞﾝ酸ｱﾝﾓﾝ 5g/l 硝酸銀 0.2g/l 硫酸 2g/l リン酸 0.2g/l コロイダルシリカ 20g/l 尿素 1g/l ｐＨ２．６	５０	３５	黒色	１２０

【００２４】
【表３】

9	Ｚｎ	硝酸ｸﾛﾑ 5g/l ﾓﾘﾌﾞﾃﾞﾝ酸ｱﾝﾓﾝ 3g/l 硝酸コバルト 7g/l リン酸 0.5g/l 硝酸ﾏｸﾞﾈｼｳﾑ 2.5g/l マロン酸 15g/l シュウ酸 10g/l コロイダルシリカ 25g/l ｐＨ２．２	３０	４０	淡褐色	１２０
１０	Ｚｎ	Ｎｏ６の処理後 コロイダルシリカ 22g/l 水酸化ﾅﾄﾘｳﾑ 4g/l	５０	２５	暗褐色	２１６
１１	Ｚｎ	Ｎｏ７の処理後 コロイダルシリカ 10g/l 水酸化ﾅﾄﾘｳﾑ 3g/l ハイシール270 950g/l	２０	２０	淡黄色	２８８
１２	Ｚｎ	Ｎｏ８の処理後 コロイダルシリカ 20g/l 水酸化ﾅﾄﾘｳﾑ 2g/l ｱｸﾘｾｯﾄ260 800g/l カーボンブラック 10g/l	２５	３０	黒色	２１６
１３	Ｚｎ	Ｎｏ９の処理後 コロイダルシリカ 20g/l ハイシール270 950g/l ﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝﾜｯｸｽ 100g/l ｐＨ１．６	２０	２０	淡黄色	３１２

【００２５】
【表４】

比較1	Ｚｎ	H_2TiF_6 3g/l フイチン酸 0.5g/l ｐＨ１．８	４０	３０	無色	＜２４
比較2	Ｚｎ	硝酸ｸﾛﾑ９水和物 45g/l 62.5%硫酸 2g/l 硫酸チタン 1g/l シリカゾル 50g/l ｐＨ２．０	４０	６０	極薄 干渉色 翌日液に 沈殿発生	１４４
比較3	Ｚｎ	塩化クロム 2g/l 硫酸 1g/l 硝酸 6g/l シュウ酸 50g/l ｐＨ１．９	２０	１５	光沢 ｸﾛﾒｰﾄ 外観放置 で ｐＨ 降下処理 外観悪化	７２
比較4	Ｚｎ	塩化クロム 35g/l 硝酸ｺﾊﾞﾙﾄ 2g/l 硫酸 10g/l 硝酸ｿｰﾀﾞ 120g/l マロン酸 38g/l ｐＨ１．６	２０	１５	光沢 ｸﾛﾒｰﾄ 外観放置 で ｐＨ 降下処理 外観悪化	７２
比較5	Ｚｎ	$CrCl_3$ 8g/l $NaSiO_3$ 10g/l NH_4HF_2 5g/l HNO_3 5g/l H_2SO_4 5g/l ｐＨ１．８	２５	１５	光沢 ｸﾛﾒｰﾄ 外観	４８
比較7	Ｚｎ	硝酸クロム 18g/l 75%リン酸 20g/l 67.5%硝酸 15g/l ｐＨ１．８	３０	６０	極薄 干渉色	１２０

【００２６】
【表５】

14	Zn/Fe	Ｎｏ４の処理液	５０	２０	黒色	１２０
15	Zn/Fe	Ｎｏ１２と同じ	No12と同じ	No12と同じ	黒色	２１６
比較8	Zn/Fe	$CrCl_3$ 10g/l $NaSiO_3$ 10g/l NH_4HF_2 6g/l HNO_3 4g/l H_2SO_4 3g/l pH1．８	２５	３５	光沢 ｸﾛﾒｰﾄ 外観	２４
16	Zn/Ni	Ｎｏ５の処理液	５０	６０	淡黄色	１４４
17	Zn/Ni	Ｎｏ１１と同じ	No11と同じ	No11と同じ	淡黄色	２４０
比較9	Zn/Ni	$CrCl_3$ 15g/l $NaSiO_3$ 12g/l NH_4HF_2 3g/l HNO_3 1g/l HCl 1g/l pH1．６	３５	５５	光沢 ｸﾛﾒｰﾄ 外観	２４

【００２７】

【発明の効果】

表１～５から分かるように、本発明の保護被膜は様々な着色を有し、又、耐食性も高い。これに対して比較例の保護被膜は着色性が低くしかも短時間に悪化し、耐食性も低い。

本発明による酸性水溶液を用いることにより、有害な六価クロムを使用せず、従来の反応型クロメートと同様の処理方法で亜鉛表面に種々の色調の不溶性の強固な被膜を生成することが可能である。

本発明は記載された４つに分けられたグループから選択された三価クロム含有組成物により、単に六価クロムの公害問題を解決するだけでなく、更に従来の代替え技術では得難かった種々の色調を得ることが出来、意匠性を向上することが出来る。本発明の４つのグループ同士の組み合わせにより均一な黄色、濃い干渉色、黒色や褐色等、種々の外観が得られ意匠性を向上したうえ、更に、染料、顔料、樹脂やワックス等を含む組成物により、更なる意匠性の向上や摩擦係数を制御することを可能にした。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]		F I		テーマコード（参考）
Ｃ２３Ｃ	22/36	Ｃ２３Ｃ	22/36	
Ｃ２３Ｃ	22/42	Ｃ２３Ｃ	22/42	
Ｃ２３Ｃ	22/44	Ｃ２３Ｃ	22/44	
Ｃ２３Ｃ	28/00	Ｃ２３Ｃ	28/00	Ｃ

Ｆターム(参考) 4D075 BB68X BB73X BB74X CA33 DA06 DB01 DB02 DB05 DB06 DB07
EA05 EA33 EA37 EC01 EC11
4K026 AA01 AA02 AA06 AA07 AA08 AA09 AA10 AA11 BA03 BA04
BA06 BB01 BB03 BB06 BB08 CA13 CA19 CA23 CA26 CA28
CA29 CA31 CA32 CA33 CA34 CA35 CA36 CA38 CA39 DA03
DA13 EB08
4K044 AA02 AA06 BA02 BA04 BA06 BA08 BA10 BA12 BA15 BA17
BA19 BA20 BA21 BB03 BB16 BC02 CA04 CA16