

(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
2016 年 9 月 1 日(01.09.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/136834 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 22/42 (2006.01) *C09D 5/08* (2006.01)
B05D 7/14 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
B32B 15/082 (2006.01) *C09D 133/20* (2006.01)
B32B 15/18 (2006.01) *C23C 28/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/055514
- (22) 国際出願日: 2016 年 2 月 24 日(24.02.2016)
- (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 2015-037428 2015 年 2 月 26 日(26.02.2015) JP
- (71) 出願人: 新日鐵住金株式会社(NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP). 日本パーカライジング株式会社(NIHON PARKERIZING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目 1 5 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 東新 邦彦(TOSHIN, Kunihiko); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 伊藤 大輔(ITO, Daisuke); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 森下 敦司(MORISHITA, Atsushi); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 木下 康弘(KINOSHITA, Yasuhiro); 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目 1 5 番 1 号 日本パーカライジング株式会社内

Tokyo (JP). 遠藤 正彦(ENDO, Masahiko); 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目 1 5 番 1 号 日本パーカライジング株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 伊藤 温(ITO, Atsushi); 〒1040045 東京都中央区築地 4-1-1 東劇ビル 4 階 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロアジア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, 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: METAL-SURFACE TREATMENT AGENT FOR ZINC-COATED STEEL OR ZINC-BASED-ALLOY-COATED STEEL, COATING METHOD, AND COATED STEEL

(54) 発明の名称: 亜鉛めっき鋼材用または亜鉛基合金めっき鋼材用の金属表面処理剤、被覆方法及び被覆鋼材

(57) Abstract: [Problem] The present invention provides a metal-surface treatment agent with which a film having good flat-part corrosion resistance, machined-part corrosion resistance, fingerprint resistance, coating adhesion, washing resistance, scratch resistance, solvent resistance, and heat resistance can be formed on the surface of zinc-coated steel or zinc-based-alloy-coated steel. [Solution] A metal-surface treatment agent for zinc-coated steel or zinc-based-alloy-coated steel comprises: (A) an acrylic resin; (B) a water-glass compound; (C) a zirconium compound; (D) a phosphorus compound; and (E) a vanadium compound. The acrylic resin (A) is a copolymer obtained by an emulsion polymerization reaction among, on the basis of the total mass of raw material monomer: (a) 20 to 70 % by mass of (meth)acrylate; (b) 2 to 10 % by mass of an ethylenically unsaturated monomer having a carboxylic group; (c) 2 to 10 % by mass of an ethylenically unsaturated monomer having a hydroxyl group; (d) 10 to 30 % by mass of styrene; and (e) 10 to 30 % by mass of acrylonitrile.

(57) 要約: 【課題】本発明は、亜鉛めっき鋼材または亜鉛基合金めっき鋼材の表面に、平面部耐食性、加工部耐食性、耐指紋性、塗装密着性、耐洗浄性、耐傷付き性、耐溶剤性及び耐熱性に優れた皮膜を形成することができる金属表面処理剤を提供する。【解決手段】亜鉛めっき鋼材用または亜鉛基合金めっき鋼材用の金属表面処理剤であって、アクリル樹脂 (A) と、水ガラス化合物 (B) と、ジルコニウム化合物 (C) と、リン化合物 (D) と、バナジウム化合物 (E) とを含み、前記アクリル樹脂 (A) が、原料モノマーの全質量を基準として、20~70質量%の(メタ)アクリル酸エステル(a)と、2~10質量%のカルボキシル基を含有するエチレン性不飽和モノマー(b)と、2~10質量%の水酸基を含有するエチレン性不飽和モノマー(c)と、10~30質量%のステレン(d)と、10~30質量%のアクリロニトリル(e)との乳化重合反応により得られる共重合体である金属表面処理剤。

WO 2016/136834 A1

明 細 書

発明の名称：

亜鉛めっき鋼材用または亜鉛基合金めっき鋼材用の金属表面処理剤、被覆方法及び被覆鋼材

技術分野

[0001] 本発明は、亜鉛めっき鋼材用または亜鉛基合金めっき鋼材用の金属表面処理剤、該金属表面処理剤を用いた亜鉛めっき鋼材または亜鉛基合金めっき鋼材の被覆方法、該被覆方法によって製造した被覆鋼材に関する。

背景技術

[0002] 家庭電化製品や建材等には、亜鉛や亜鉛系めっき鋼板が広く用いられている。これらの鋼板は、そのままでは、耐食性や上塗り塗装性が不十分であるために、クロメート処理が施される。しかし、近年、家庭用電化製品用途では6価クロムの使用が規制され、これに変わりクロメートフリー処理が施されるようになってきた。

[0003] このクロメートフリー処理を施した亜鉛めっき鋼板は、使用される用途によっては塗装を行わないでそのまま用いられる場合も少なくない。塗装を行わないで用いる場合には、耐食性のみならず、耐指紋性が求められる。また、プレス加工や折り曲げ加工等の成型加工が施される場合には鋼板と金型との摺動により傷が発生しないように耐傷付き性が求められる。さらに、加工時塗油される防錆油、加工油等を除去する目的で溶剤をしみこませたウエス等によりラビングされる場合には溶剤により皮膜が溶解し、外観が変色してしまわないように耐溶剤性が求められる。用いられる溶剤は複数あり、それぞれの溶剤に対する耐溶剤性が必要となる。塗装して用いる場合にも、片面塗装のみの場合の未塗装側は200～250℃程度の高温で焼付けると黄変して、ひどい場合は褐変することがあるため、耐熱性が求められる。

[0004] このため、各種性能を有する亜鉛めっき鋼板に関する技術がいくつか提案されている。

- [0005] 特許文献1には、(A)特定のポリウレタン樹脂の水性分散体、及び(B)リン酸化合物、バナジウム化合物、ジルコニウム化合物、チタニウム化合物、コバルト化合物、ニッケル化合物、シランカップリング剤及びシリカ粒子から選ばれる少なくとも1種を含有する無公害型の金属表面処理組成物に関する技術が記載されている。この技術によれば、クロム酸塩処理及びリン酸塩処理に匹敵する耐食性を持ちかつ貯蔵安定性、耐指紋性、耐溶剤性、上塗塗膜付着性に優れた皮膜を形成することができる。
- [0006] 特許文献2には、エチレン-アクリル酸共重合樹脂、ジルコニウムまたはバナジウムを含む水溶性金属化合物、コロイダルシリカ、オキシカルボン酸類またはアミン類のキレート形成性有機化合物、及び無機塩またはその水溶性塩の化合物からなる不揮発成分を有し、クロムを含んでいない、pH7～10である金属表面の水系処理薬剤に関する技術が記載されている。この技術によれば、美しい黒色外観と良好な耐食性だけでなく、耐熱性、導電性、耐指紋性を併せ持つ非クロム型黒色化鋼板を製造することができる。しかし、この非クロム型黒色化鋼板は、耐溶剤性には優れるものの、水を使用した場合の耐洗浄性に劣り、洗浄後の耐食性が悪いことがわかっている。
- [0007] 特許文献3には、特定のカチオン性ポリウレタン樹脂、特定のカチオン性フェノール樹脂、シランカップリング剤、マンガン化合物、ジルコニウム化合物、バナジウム化合物と、フィッシャートロプッシュワックスとを含有する水系表面処理液を用いた技術が記載されている。この技術によれば、平面部耐食性、アルカリ脱脂後耐食性、加工部耐食性、耐指紋性、導電性、塗装密着性、加工性、耐熱性、耐酸性、耐水性等の性能バランスに優れた表面処理鋼板を提供することができる。
- [0008] 特許文献4には、特定のアクリル系樹脂、水およびコロイダルシリカを含有する水系表面処理剤に関する技術が記載されている。この技術によれば、平面部耐食性、耐溶剤性、上塗り塗装性および溶接性のみならず、加工部耐食性、耐傷つき性に優れた表面処理金属材を得ることができる。しかし、十分な耐食性を得ようとする、クロメート下地を必要とすることがわかって

いる。

[0009] 特許文献5には、アニオン性アクリル樹脂、特定のケイ酸アルカリ金属塩、塩基性ジルコニウム化合物、バナジウム化合物及び特定の有機リン化合物を水に配合した金属材料用表面処理剤に関する技術が記載されている。この技術によれば、優れた耐食性、耐薬品性、耐熱変色性及び耐候性を有する皮膜が得られる。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2009-127061号
特許文献2：特開2005-194627号
特許文献3：特開2008-194839号
特許文献4：特開2002-322409号
特許文献5：WO2007/069783

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] しかしながら、上述の技術では、クロメート下地を必要としないで、亜鉛めっき鋼材または亜鉛基合金めっき鋼材の表面に、平面部耐食性、加工部耐食性、耐指紋性、塗装密着性、耐洗浄性、耐傷付き性、耐溶剤性及び耐熱性を含めた全ての特性に優れた皮膜を形成することができない。

そこで、本発明は、亜鉛めっき鋼材または亜鉛基合金めっき鋼材の表面に、平面部耐食性、加工部耐食性、耐指紋性、塗装密着性、耐洗浄性、耐傷付き性、耐溶剤性及び耐熱性に優れた皮膜を形成することができる金属表面処理剤、該金属表面処理剤を用いた被覆方法、及び該被覆方法によって製造した被覆鋼材を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記課題を解決するための手段について鋭意検討を重ねた結果、特定のアクリル樹脂（A）と、水ガラス化合物（B）と、ジルコニウ

ム化合物（C）と、リン化合物（D）と、バナジウム化合物（E）とを、特定の配合比にて含む金属表面処理剤を用いることにより、亜鉛めっき鋼材または亜鉛基合金めっき鋼材の表面に、平面部耐食性、加工部耐食性、耐指紋性、塗装密着性、耐洗浄性、耐傷付き性、耐溶剤性及び耐熱性に優れた皮膜を形成することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0013] 即ち、本発明の要旨とするところは、

（１）亜鉛めっき鋼材用または亜鉛基合金めっき鋼材用の金属表面処理剤であって、アクリル樹脂（A）と、水ガラス化合物（B）と、ジルコニウム化合物（C）と、リン化合物（D）と、バナジウム化合物（E）とを含み、前記アクリル樹脂（A）が、原料モノマーの合計質量を基準として、20～70質量%の（メタ）アクリル酸エステル（a）と、2～10質量%のカルボキシル基を含有するエチレン性不飽和モノマー（b）と、2～10質量%の水酸基を含有するエチレン性不飽和モノマー（c）と、10～30質量%のスチレン（d）と、10～30質量%のアクリロニトリル（e）との乳化重合反応により得られる共重合体であり、前記金属表面処理剤の固形分合計質量（W）に対する前記アクリル樹脂（A）の固形分質量比である（A）／（W）が0.40～0.60であり、前記金属表面処理剤の固形分合計質量（W）に対する前記水ガラス化合物（B）の固形分質量比である（B）／（W）が0.05～0.25であり、前記金属表面処理剤の固形分合計質量（W）に対する前記ジルコニウム化合物（C）の固形分質量比である（C）／（W）が0.05～0.2であり、前記金属表面処理剤の固形分合計質量（W）に対する前記リン化合物（D）の固形分質量比である（D）／（W）が0.01～0.10であり、前記金属表面処理剤の固形分合計質量（W）に対する前記バナジウム化合物（E）の固形分質量比である（E）／（W）が0.001～0.03である、ことを特徴とする金属表面処理剤。

[0014] （２）追加成分としてシラン化合物（F）を含み、前記シラン化合物（F）を含む前記金属表面処理剤の固形分合計質量（W）に対する前記シラン化合物（F）の固形分質量比である（F）／（W）が0.25以下である上記

(1) に記載の金属表面処理剤。

[0015] (3) 追加成分としてポリオレフィンワックス (G) を含む上記 (1) または (2) に記載の金属表面処理剤。

[0016] (4) 上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の金属表面処理剤を、亜鉛めっき鋼材または亜鉛基合金めっき鋼材の表面に塗布して皮膜を形成することを特徴とする被覆方法。

[0017] (5) 上記 (4) に記載の被覆方法によって得られる被覆鋼材。

[0018] (6) 皮膜量が $0.5 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ である上記 (5) に記載の被覆鋼材。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、亜鉛めっき鋼材または亜鉛基合金めっき鋼材の表面に、平面部耐食性、加工部耐食性、耐指紋性、塗装密着性、耐洗浄性、耐傷付き性、耐溶剤性及び耐熱性に優れた皮膜を形成することができる金属表面処理剤、該金属表面処理剤を用いた被覆方法、及び該被覆方法によって製造した被覆鋼材を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明を詳細に説明するが、本発明は下記の実施形態に限定されるものではない。

[亜鉛めっき鋼材用または亜鉛基合金めっき鋼材用の金属表面処理剤]

本発明に係る金属表面処理剤は、アクリル樹脂 (A) と、水ガラス化合物 (B) と、ジルコニウム化合物 (C) と、リン化合物 (D) と、バナジウム化合物 (E) とを含む。

[0021] 本発明に用いるアクリル樹脂 (A) の配合量は、金属表面処理剤を構成する各成分における固形分の合計 100 質量% に対して、固形分質量換算で 40 ~ 60 質量% であり、より好ましくは 45 ~ 60 質量% である。アクリル樹脂 (A) の配合量が 40 質量% 未満の場合は、耐食性、密着性等が劣るため好ましくない。また、60 質量% を超える場合は、耐溶剤性、耐熱性、耐洗浄性、耐傷付き性等が劣るため好ましくない。なお、アクリル樹脂として

は、原料モノマーの合計質量を基準として、それぞれ固形分質量換算で、20～70質量%の（メタ）アクリル酸エステル（a）と、2～10質量%のカルボキシル基を含有するエチレン性不飽和モノマー（b）と、2～10質量%の水酸基を含有するエチレン性不飽和モノマー（c）と、10～30質量%のスチレン（d）と、10～30質量%のアクリロニトリル（e）との乳化重合反応により得られる共重合体を用いる必要がある。なお、本願明細書において、「エチレン性不飽和モノマー」とは、エチレン性不飽和基、すなわち、炭素-炭素二重結合を有するモノマーを意味する。また、アクリル樹脂（A）を構成する各モノマー（a）～（e）の乳化重合反応は、例えば、公知の、分子中に重合性の二重結合を有する反応性乳化剤等を用いて行うことができる。

[0022] 本発明に使用される（メタ）アクリル酸エステル（a）としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレートまたはその異性体、n-ブチル（メタ）アクリレートまたはその異性体、n-ペンチル（メタ）アクリレートまたはその異性体、n-ヘキシル（メタ）アクリレートまたはその異性体、n-ヘプチル（メタ）アクリレートまたはその異性体、n-オクチル（メタ）アクリレートまたはその異性体等が挙げられる。尚、本明細書で（メタ）を用いる場合は、メチル基（-CH₃）を有する場合と有しない場合の両方を意味する。

[0023] この様な（メタ）アクリル酸エステル（a）の配合量は、アクリル樹脂（A）を構成する各モノマー（a）～（e）の合計100質量%に対して、20～70質量%、好ましくは30～60質量%である。（メタ）アクリル酸エステル（a）の配合量が20質量%未満の場合は得られる重合体皮膜の柔軟性が欠如するため、成膜時に皮膜にクラックが入り、十分な耐食性を得ることができない。また、耐洗浄性が劣ることがある。一方、配合量が70質量%を超える場合は耐溶剤性が劣るため好ましくない。

[0024] 本発明に使用されるカルボキシル基を含有するエチレン性不飽和モノマー（b）としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マ

レイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸、桂皮酸等が挙げられる。この様なカルボキシル基を含有するエチレン性不飽和モノマー (b) の配合量は、アクリル樹脂 (A) を構成する各モノマー (a) ~ (e) の合計 100 質量% に対して 2 ~ 10 質量% であり、より好ましくは 2.5 ~ 8 質量% である。2 質量% 未満の場合は鋼板に対する皮膜の耐食性、密着性等に劣り、10 質量% を超える場合は耐食性、耐溶剤性、密着性、耐洗浄性が劣るため好ましくない。

[0025] 本発明に使用される水酸基を含有するエチレン性不飽和モノマー (c) としては、例えば、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アリルエーテル、3-ヒドロキシプロピル (メタ) アリルエーテル、4-ヒドロキシブチル (メタ) アリルエーテル、アリルアルコールなどが挙げられる。この様な水酸基を含有するエチレン性不飽和モノマー (c) の配合量は、アクリル樹脂 (A) を構成する各モノマー (a) ~ (e) の合計 100 質量% に対して 2 ~ 10 質量% であり、より好ましくは 2.5 ~ 8 質量% である。2 質量% 未満の場合は耐食性、鋼板に対する密着性等に劣り、10 質量% を超える場合は耐食性、耐溶剤性、密着性、耐洗浄性等が劣るため好ましくない。

[0026] 本発明で使用されるスチレン (d) の配合量はアクリル樹脂 (A) を構成する各モノマー (a) ~ (e) の合計 100 質量% に対して 10 ~ 30 質量% であり、より好ましくは 12 ~ 25 質量% である。10 質量% 未満の場合は耐傷つき性が劣り、30 質量% を超える場合は耐食性、耐溶剤性、密着性等が劣るため好ましくない。

[0027] 本発明で使用されるアクリロニトリル (e) の配合量はアクリル樹脂 (A) を構成する各モノマー (a) ~ (e) の合計 100 質量% に対して 10 ~ 30 質量% であり、より好ましくは 15 ~ 28 質量% である。10 質量% 未

満の場合は耐溶剤性、密着性等に劣り、30質量%を超える場合は200～250℃の高温で黄変するため耐熱性に劣り好ましくない。

[0028] 上記アクリル樹脂（A）である共重合体は、該アクリル樹脂（A）を構成する各モノマー（a）～（e）を所定質量割合で混合し、上記反応性乳化剤を用いた乳化重合反応により製造することができる。このアクリル樹脂（A）の重量平均分子量は、通常、20000～2000000の範囲内であるが、50000～500000であることが好ましい。なお、本明細書における重量平均分子量の値は、共重合体をDMF（N，N－ジメチルホルムアミド）に溶解し、GPC（Gel Permeation Chromatography）により測定し、St換算で重量平均分子量を求めた値を意味する。重量平均分子量が上記の数値範囲内であるアクリル樹脂（A）は、上記乳化重合反応の温度及び時間を適宜調整することにより製造することができる。

[0029] 本発明に用いる水ガラス化合物（B）の配合量は、金属表面処理剤を構成する各成分における固形分の合計100質量%に対して、固形分質量換算で5～25質量%であり、より好ましくは8～20質量%である。水ガラス化合物（B）の配合量が5質量%未満では耐食性に劣るため好ましくない。また、25質量%を超える場合は、耐食性、密着性、耐洗浄性等が劣るため好ましくない。なお、水ガラス化合物（B）としては、例えば、1号ケイ酸ナトリウム（富士化学（株）製）、2号ケイ酸ナトリウム（富士化学（株）製）、3号ケイ酸ナトリウム（富士化学（株）製）、4号ケイ酸ナトリウム（富士化学（株）製）、5号ケイ酸ナトリウム（富士化学（株）製）、1号珪酸カリ（富士化学（株）製）、2号珪酸カリ（富士化学（株）製）、リチウムシリケート35（日産化学工業（株）製）、リチウムシリケート45（日産化学工業（株）製）、リチウムシリケート75（日産化学工業（株）製）などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

[0030] 本発明に用いるジルコニウム化合物（C）の配合量は、金属表面処理剤を構成する各成分における固形分の合計100質量%に対して、固形分質量換算で5～20質量%であり、より好ましくは8～18質量%である。ジルコ

ニウム化合物（C）の配合量が5質量%未満の場合は耐食性、耐洗浄性、耐傷付き性等が劣るため好ましくない。また、20質量%を超える場合は、耐食性、密着性等が劣るため好ましくない。なお、ジルコニウム化合物（C）としては、例えば、炭酸ジルコニウム、テトラキス（アセチルアセトナト）ジルコニウム（IV）、ヘキサフルオロジルコニウム（IV）酸アンモニウム、炭酸ジルコニウムアンモニウムなどを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

[0031] 本発明に用いるリン化合物（D）の配合量は、金属表面処理剤を構成する各成分における固形分の合計100質量%に対して、固形分質量換算で1～10質量%であり、より好ましくは2～8質量%である。リン化合物（D）の配合量が1質量%未満の場合は耐食性、耐洗浄性等が劣るため好ましくない。一方、10質量%を超える場合は、処理剤の安定性が低下するため好ましくない。また、耐食性が劣ることがある。なお、リン化合物（D）としては、例えば、第一リン酸アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸、アミノトリ（メチレンホスホン酸）、エチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラ（メチレンホスホン酸）、ヘキサメチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミン-N, N, N', N', N'-ペンタ（メチレンホスホン酸）、2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

[0032] 本発明に用いるバナジウム化合物（E）の配合量は、金属表面処理剤を構成する各成分における固形分の合計100質量%に対して、固形分質量換算で0.1～3質量%であり、より好ましくは0.2～2質量%である。バナジウム化合物（E）の配合量が0.1質量%未満の場合は耐食性が劣るため好ましくない。また、3質量%を超える場合は、耐熱性が劣るため好ましくない。なお、バナジウム化合物（E）としては、例えば、しゅう酸酸化バナジウム（IV）（n水和物）、メタバナジン（V）酸ナトリウム、バナジウム（IV）ビス（アセチルアセトナト）オキシド、メタバナジン（V）酸アン

モニウム、五酸化バナジウムなどを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

[0033] 本発明において、亜鉛めっき鋼材または亜鉛基合金めっき鋼材の耐食性を向上させるために、シラン化合物（F）を上記金属表面処理剤にさらに添加してもよい。

[0034] 本発明に用いるシラン化合物（F）の配合量は、金属表面処理剤を構成する各成分における固形分の合計100質量%に対して、固形分質量換算で25質量%以下となるように含ませることが好ましく、8～20質量%で含ませることがより好ましい。シラン化合物（F）の配合量が25質量%以下である場合に、より優れた耐食性を得ることができるからである。なお、シラン化合物（F）としては、例えば、ビニルトリス（2-メトキシエトキシシラン）、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-（メタクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン、2-（3、4-エポキシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-グリキシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリキシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリキシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、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、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、ウレイドプロピルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

[0035] また、本発明において、亜鉛めっき鋼材または亜鉛基合金めっき鋼材の耐傷つき性を向上させるために、ポリオレフィンワックス（G）を上記金属表面処理剤（シラン化合物（F）を含んでいてもよい。）にさらに添加してもよい。

- [0036] ポリオレフィンワックス（G）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、パラフィンワックス、フィッシュアトロプッシュワックス、マイクロクリスタリンワックス等のポリオレフィンワックス、あるいはこれらの変性ポリオレフィンワックスを用いることができる。変性ポリオレフィンワックスとしては、例えば、ポリオレフィンワックスに極性基を付与したものを挙げることができる。極性基は、触媒存在下で、ポリオレフィンワックスを酸素、オゾンあるいは硝酸等の酸化剤で酸化処理することによって導入することができる。また、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸モノマーとポリオレフィンワックスとをベンゾール等に溶解させ、重合開始剤（例えば、パーオキサイド、レドックス、重金属触媒等）と共に窒素気流中で加熱することによりグラフト化することができる。なお、ポリオレフィンワックス（G）は、水または水溶液に分散させてから用いてもよい。ポリオレフィンワックス（G）の分散は、乳化剤を用いて行ってもよいし、乳化剤を用いることなく行ってもよい。
- [0037] ポリオレフィンワックス（G）の質量平均粒径は0.1～5.0 μm が好ましく、0.1～3.0 μm のものがさらに好ましい。質量平均粒径が0.1 μm ～5.0 μm の範囲内であれば、分散安定性に優れているからである。
- [0038] ポリオレフィンワックス（G）の配合量は、特に限定されるものではないが、金属表面処理剤を構成する各成分における固形分の合計100質量％に対して、固形分換算で15質量％以下の範囲で配合させることが好ましい。15質量％以下であれば、より優れた塗料密着性、耐溶剤性等を得ることができるからである。
- [0039] また、その他の成分として、被塗面に均一な皮膜を得るための濡れ性向上剤と呼ばれる界面活性剤や増粘剤、溶接性向上のための導電性物質、意匠性向上のための着色顔料や艶消し材料、造膜性向上のための溶剤等を、本発明の効果を損なわない限り添加しても構わない。

[0040] 本発明の亜鉛めっき鋼材及び亜鉛基合金めっき鋼材用の金属表面処理剤は、前記（Ａ）～（Ｅ）、前記（Ａ）～（Ｆ）又は前記（Ａ）～（Ｇ）に加えて、更に、水を含含有してもよい。

[0041] （亜鉛めっき鋼材及び亜鉛基合金めっき鋼材用の金属表面処理剤の製造方法）

本発明の金属表面処理剤は、例えば、前記アクリル樹脂（Ａ）の樹脂粒子が分散した水分散液に、前記水ガラス化合物（Ｂ）、前記ジルコニウム化合物（Ｃ）、前記リン化合物（Ｄ）、及び前記バナジウム化合物（Ｅ）を混合して前記金属表面処理剤を調製し、更に、必要に応じて、前記シラン化合物（Ｆ）、前記ポリオレフィンワックス（Ｇ）、水、その他の成分から選ばれる１種以上を混合することにより製造できる。

[0042] [亜鉛めっき鋼材及び亜鉛基合金めっき鋼材の被覆方法]

本発明の被覆方法は、本発明の金属表面処理剤を、亜鉛めっき鋼材及び亜鉛基合金めっき鋼材の表面に塗布して皮膜を形成する工程を含む。この工程を行うことによって平面部耐食性、加工部耐食性、耐指紋性、塗装密着性、耐洗浄性、耐傷付き性、耐溶剤性及び耐熱性に優れた性能を亜鉛めっき鋼材及び亜鉛基合金めっき鋼材に付与することができる。

[0043] 前記皮膜が、優れた平面部耐食性、加工部耐食性、耐指紋性、塗装密着性、耐洗浄性、耐傷付き性、耐溶剤性及び耐熱性を示す理由は以下のように推定されるが、本発明はかかる推定によって何ら制限されるものではなく、また、かかる推定は本発明の特許性に何ら不利な影響を及ぼすものではない。

[0044] アクリル樹脂（Ａ）と、水ガラス化合物（Ｂ）と、ジルコニウム化合物（Ｃ）により皮膜の骨格が形成される。ジルコニウム化合物（Ｃ）によりバリア的皮膜が形成され则认为られるが、それだけではプレス成形時の応力で皮膜に細かなクラックが形成され、耐食性が得られにくい。そこで、皮膜に特定の樹脂（アクリル樹脂（Ａ））を適量配合することにより、皮膜中でバインダーとして機能するとともに、皮膜が受ける応力を緩和できるようになる。さらに、クラックが発生した場合、腐食環境下においてクラック部に水

ガラス化合物（B）が徐々に溶出され、耐食性の低下を防ぐことができる。

また、一般的なアクリル樹脂は直鎖構造であるため、溶剤により膨潤されやすく、耐溶剤性が低い。しかしながら、上述したアクリル樹脂（A）は、溶解性パラメータの異なる各種モノマーがバランス良く配合されているので、複数の溶剤に対する耐溶剤性に優れている。

また、上述したようにジルコニウム化合物（C）とアクリル樹脂（A）は皮膜の骨格を形成する成分であり、一旦乾燥すると再度水には溶解せずバリア的効果を有すると考えられる。これに対して、バナジウム化合物（E）とリン化合物（D）は、皮膜中に均一に分散し、水に溶けやすい形態で存在し、いわゆる亜鉛腐食時のインヒビター効果を有する。すなわち、バナジウム化合物（E）は不動態化作用により亜鉛の腐食自体を抑制する。また、リン化合物（D）は、亜鉛と接触した際に亜鉛をエッチングして、溶解してきた亜鉛と難溶性の金属塩を形成して、あるいは亜鉛の腐食が起きた時に、亜鉛イオンを皮膜中で捕捉して、それ以上の腐食を抑制するものと考えられる。このように腐食抑制機構の異なるインヒビターを併用することで、優れた耐食性を得ることができる。また、アクリル樹脂（A）を配合すると、バナジウム化合物（E）とリン化合物（D）が水に溶出するのを抑制する効果が発現するため、優れた耐食性を有するものと考えられる。

[0045] 前記金属表面処理剤による皮膜の形成は、例えば、前記金属表面処理剤を亜鉛めっき鋼材または亜鉛基合金めっき鋼材の表面に塗布することによって行うことができる。なお、前記金属表面処理剤を亜鉛めっき鋼材または亜鉛基合金めっき鋼材の表面に塗布する前に、必要に応じて脱脂処理を行ってもよい。塗布の方法は特に限定されず、一般に使用されるロールコート、エアスプレー、エアレススプレー、浸漬等の方法を適宜採用することができる。皮膜の硬化性を高めるために、あらかじめ被塗物を加熱しておくか、塗布後に塗布物を熱乾燥させることが好ましい。加熱あるいは乾燥の温度は、亜鉛めっき鋼材または亜鉛基合金めっき鋼材の最高到達温度（PMT）が20～250℃であることが好ましく、50～220℃であることがより好ましい。

。上記温度が20℃以上において、水分の蒸発速度が速く十分な成膜性が得られ、その結果、耐溶剤性や耐アルカリ性が向上する。一方、250℃以下であると樹脂の熱分解が生じにくくなり耐溶剤性や耐アルカリ性が向上し、また黄変による外観不良を抑制できる。また、本発明の金属表面処理剤は、室温（20℃）付近での低温条件下であっても水分が蒸発して乾固することができ、優れた性能を有する皮膜を形成することができる。なお、塗布後に熱乾燥させる場合の乾燥時間は1秒～5分が好ましい。

[0046] [被覆鋼材]

本発明の被覆鋼材は、本発明の被覆方法により得られる。このようにして得られた、本発明の被覆鋼材は、平面部耐食性、加工部耐食性、耐指紋性、塗装密着性、耐洗浄性、耐傷付き性、耐溶剤性及び耐熱性の全てにおいて優れた性能を有する。

[0047] 本発明では、亜鉛めっき鋼板または亜鉛基合金めっき鋼材の表面に皮膜が形成される。該皮膜の量としては、固形分質量換算で0.5～2.0 g/m²であることが好ましい。これは、皮膜量が0.5 g/m²以上である場合に、より優れた耐傷つき性、加工部耐食性及び耐指紋性を得ることができるからである。また、皮膜量が2.0 g/m²以下である場合に、より優れた導電性を得ることができるからである。

[0048] また、本発明の被覆鋼材は、上記皮膜の上に上塗り塗料を塗布してさらに塗膜を形成したものであってもよい。上塗り塗料としては、例えば、アクリル樹脂、アクリル変性アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、フタル酸樹脂、アミノ樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニル樹脂等を含む塗料などが挙げられる。

[0049] 上塗り塗料の塗膜の膜厚は、被覆鋼材の用途、使用する上塗り塗料の種類等によって適宜決定され、特に制限されない。通常、5～300 μm、より好ましくは10～200 μmである。上塗り塗料の塗膜の形成は、上記金属表面処理剤により形成された皮膜の上に上塗り塗料を塗布し、加熱乾燥して硬化させることにより行うことができる。乾燥温度及び時間は、塗布される

上塗り塗料の種類、塗膜の膜厚等に応じて適宜調整されることになるが、通常、乾燥温度としては、50～250℃が好ましく、乾燥時間としては、5分～1時間が好ましい。上塗り塗料の塗布方法としては、塗料形態に応じて、従来公知の方法により行うことができる。

[0050] 本発明に用いられる亜鉛めっき鋼材または亜鉛基合金めっき鋼材としては、例えば、亜鉛－ニッケルめっき鋼材、亜鉛－鉄めっき鋼材、亜鉛－クロムめっき鋼材、亜鉛－アルミニウムめっき鋼材、亜鉛－チタンめっき鋼材、亜鉛－マグネシウムめっき鋼材、亜鉛－マンガンめっき鋼材、亜鉛－アルミニウム－マグネシウムめっき鋼材、亜鉛－アルミニウム－マグネシウム－シリコンめっき鋼材等の亜鉛系めっき鋼材、さらにはこれらのめっき層に、少量の異種金属元素又は不純物として、コバルト、モリブデン、タングステン、ニッケル、チタン、クロム、アルミニウム、マンガン、鉄、マグネシウム、鉛、ビスマス、アンチモン、錫、銅、カドミウム、ヒ素等が含有されたもの、シリカ、アルミナ、チタニア等の無機物が分散されたものが含まれる。

更には、上記めっき層と、他の種類のめっき層、例えば鉄めっき、鉄－りんめっき、ニッケルめっき、コバルトめっき等のめっき層と、を組み合わせた複層めっきにも適用可能である。めっき層の形成は特に限定されるものではなく、公知の電気めっき法、溶融めっき法、蒸着めっき法、分散めっき法、真空めっき法等のいずれの方法を用いて行うことができる。

実施例

[0051] 以下に本発明の実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって制限されるものではない。

[0052] <亜鉛めっき鋼材または亜鉛基合金めっき鋼材>

実施例および比較例で使用する亜鉛めっき鋼材または亜鉛基合金めっき鋼材を以下に示す。

新日鐵住金株式会社製の、電気亜鉛めっき鋼板「NSジンコート（登録商標）」（以降、「EG」と称する。）、溶融亜鉛めっき鋼板「NSシルバージンク（登録商標）」（以降、「GI」と称する。）、亜鉛－アルミニウム

ーマグネシウム－シリコン合金めっき鋼板「スーパーダイマ（登録商標）」（以降、「SD」と称する。）、及び亜鉛－ニッケル合金めっき鋼板「NSジंकライト（登録商標）」（以降、「ZL」と称する。）、並びに日鉄住金鋼板株式会社製の亜鉛－アルミニウム合金めっき鋼板「ガルバリウム鋼板（登録商標）」（以降、「GL」と称する。）を原板として使用した。

原板の板厚は、0.8 mmのものを使用した。EGは、めっき付着量が片面20 g/m²のものをを用いた。また、GI、SD、GLは、めっき付着量が片面60 g/m²のものをを用いた。ZLは、めっき付着量が片面20 g/m²であり、めっき層中のニッケル量が12質量%のものをを用いた。

[0053] <原板の洗浄>

上記各種鋼板を中アルカリ脱脂剤（ファインクリーナーE6406、日本パーカライジング（株）製）で脱脂処理した。尚、脱脂は、濃度20 g/Lの中アルカリ脱脂剤を、温度60℃で10秒間スプレーすることにより行った。脱脂処理後、水道水を10秒間スプレーし、風乾した。

[0054] 表1にアクリル樹脂の合成に使用した各モノマーを示す。表2-1及び表2-2に実施例および比較例に使用した、アクリル樹脂（A）の各モノマーの配合比率あるいはアクリル樹脂（A）の情報を、表3に使用した水ガラス化合物（B）を、表4に使用したジルコニウム化合物（C）を、表5に使用したリン化合物（D）を、表6に使用したバナジウム化合物（E）を、表7に使用したシラン化合物（F）を、表8に使用したポリオレフィンワックス（G）を、それぞれ示す。なお、表2-1及び表2-2に示すA1～A33の各種アクリル樹脂（A）は、表2-1及び表2-2に示す各モノマーと、反応性乳化剤とを用いて、乳化重合反応を行うことにより製造した。これらの各種アクリル樹脂（A）は、重量平均分子量が約30万（250000以上350000未満）となるように、乳化重合反応の温度及び時間を調整することにより得られた。

[0055] <金属表面処理剤の調製>

表9-1～表9-4に調製した実施例および比較例の金属表面処理剤の組

成を示す。なお、表 9-1～表 9-4 における各成分の量は、金属表面処理剤の固形分合計質量（W）に対する各成分の固形分質量の割合を意味する。金属表面処理剤は、攪拌しながら脱イオン水に各成分を順次添加し、固形分の最終の合計質量が 15% となるように調整した。

[0056] [表1]

表 1. モノマーの略号

モノマー	記号	略号	名称
(a)	a1	BA	n-ブチルアクリレート
	a2	BMA	n-ブチルメタクリレート
	a3	2EHA	2-エチルヘキシルアクリレート
	a4	MMA	メチルメタクリレート
(b)	b1	AA	アクリル酸
	b2	MAA	メタクリル酸
(c)	c1	2HEMA	2-ヒドロキシエチルメタクリレート
	c2	HPMA	メタクリル酸ヒドロキシプロピル
	c3	2HEA	2-ヒドロキシエチルアクリレート
(d)	d1	St	スチレン
(e)	e1	AN	アクリロニトリル

[0057]

[表2-1]

表2-1. アクリル樹脂 (A) を構成するモノマーの種類と比率

No	アクリル樹脂 (A) を構成するモノマーの種類と比率													実施例 ／ 比較例
	(a)			(b)		(c)		(d)		(e)				
	種類	質量%	種類	質量%	合計	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	
A1	a1	25	a2	30	55	b1	5	c1	5	d1	10	e1	25	実施例
A2	a1	30	a2	15	45	b1	2.5	c1	2.5	d1	25	e1	25	実施例
A3	a1	45	—	—	45	b2	2.5	c1	2.5	d1	25	e1	25	実施例
A4	a1	49	—	—	49	b1	3	c1	3	d1	20	e1	25	実施例
A5	a3	25	a2	22	47	b2	3	c2	5	d1	20	e1	25	実施例
A6	a3	25	a2	22	47	b2	4	c3	4	d1	20	e1	25	実施例
A7	a1	45	—	—	45	b1	5	c1	5	d1	20	e1	25	実施例
A8	a1	58	—	—	58	b1	5	c1	5	d1	7	e1	25	比較例
A9	a1	38	a2	35	73	b1	5	c1	2	d1	10	e1	10	比較例
A10	a1	20	a2	31	51	b1	5	c1	5	d1	14	e1	25	実施例
A11	a1	20	a2	20	40	b1	5	c1	5	d1	25	e1	25	実施例
A12	a1	44	—	—	44	b1	1	c1	5	d1	25	e1	25	比較例
A13	a1	45	—	—	45	b1	2	c1	5	d1	23	e1	25	実施例
A14	a1	45	—	—	45	b1	10	c1	5	d1	15	e1	25	実施例
A15	a1	45	—	—	45	b1	15	c1	5	d1	10	e1	25	比較例
A16	a1	37	a2	22	59	b1	5	c1	1	d1	20	e1	15	比較例
A17	a1	36	a2	22	58	b1	5	c1	2	d1	20	e1	15	実施例
A18	a1	28	a2	22	50	b1	5	c1	10	d1	20	e1	15	実施例
A19	a1	23	a2	22	45	b1	5	c1	15	d1	20	e1	15	比較例
A20	a1	30	a2	40	70	b1	5	c1	5	—	0	e1	20	比較例

[表2-2]

表2-2. アクリル樹脂 (A) を構成するモノマーの種類と比率

アクリル樹脂 (A) を構成するモノマーの種類と比率															実施例
No	(a)				(b)		(c)		(d)		(e)		／ 比較例		
	種類	質量%	種類	質量%	合計	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類		質量%	
A21	a1	30	a2	30	60	b1	5	c1	5	d1	10	e1	20	実施例	
A22	a1	30	a2	10	40	b1	5	c1	5	d1	30	e1	20	実施例	
A23	a1	30	a2	5	35	b1	5	c1	5	d1	35	e1	20	比較例	
A24	a1	50	a2	20	70	b1	5	c1	5	d1	20	—	0	比較例	
A25	a1	40	a4	20	60	b1	5	c1	5	d1	20	e1	10	実施例	
A26	a1	40	—	—	40	b1	5	c1	5	d1	20	e1	30	実施例	
A27	a1	35	—	—	35	b1	5	c1	5	d1	20	e1	35	比較例	
A28	a1	40	a4	36	76	b2	2	c1	2	d1	10	e1	10	比較例	
A29	a1	40	a4	40	80	b2	2	c1	2	d1	10	e1	6	比較例	
A30	a1	15	—	—	15	b1	10	c1	10	d1	35	e1	30	比較例	
A31	a1	20	—	—	20	b1	10	c1	10	d1	30	e1	30	実施例	
A32	a1	25	—	—	25	b1	5	c1	10	d1	30	e1	30	実施例	
A33	a1	30	—	—	30	b1	5	c1	5	d1	30	e1	30	実施例	
A34	WO2007/069783 に記載のアクリル樹脂 (A 6)													比較例	
A35	WO2007/069783 に記載のシリル変性アクリル樹脂 (A 1 0)													比較例	

[0059]

[表3]

表 3. 水ガラス化合物 (B)

記号	詳細
B1	富士化学 (株) 製、2 K珪酸カリ
B2	昭和化学 (株) 製、3 号ケイ酸ナトリウム溶液
B3	日産化学工業 (株) 製、リチウムシリケート 4 5

[0060] [表4]

表 4. ジルコニウム化合物 (C)

記号	詳細
C1	三津和化学薬品 (株) 製、炭酸ジルコニウム
C2	三津和化学薬品 (株) 製、テトラキス (アセチルアセトナト) ジルコニウム (I V)
C3	三津和化学薬品 (株) 製、炭酸ジルコニウムアンモニウム

[0061] [表5]

表 5. リン化合物 (D)

記号	詳細
D1	米山化学工業 (株) 製、リン酸水素二アンモニウム
D2	東京化成工業 (株) 製、1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸
D3	米山化学工業 (株) 第一リン酸アンモニウム

[0062] [表6]

表 6. パナジウム化合物 (E)

記号	詳細
E1	和光純薬工業 (株) 製、パナジウム (I V) ビス (アセチルアセトナト) オキシド
E2	和光純薬工業 (株) 製、メタバナジン (V) 酸ナトリウム

[0063] [表7]

表 7. シラン化合物 (F)

記号	詳細
F1	信越化学工業 (株) 製、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
F2	信越化学工業 (株) 製、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン
F3	信越化学工業 (株) 製、ビニルトリメトキシシラン

[0064]

[表8]

表 8. ポリオレフィンワックス (G)

記号	詳細
G1	三井化学 (株) 製、ケミパールW900 (粒径: 0.6 μm)
G2	BASF ジャパン (株) 製、ジョンクリルワックス (粒径: 0.15 μm)

[0065]

[表9-1]

表9-1. 金属表面处理剤の組成比率

No	混合物の組成比率 (%)													実施例 ／ 比較例	
	(A)		(B)		(C)		(D)		(E)		(F)		(G)		
	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	種類		量
W1	A1	57	B1	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	実施例
W2	A2	57	B1	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	実施例
W3	A3	57	B1	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	実施例
W4	A4	57	B1	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	実施例
W5	A5	57	B1	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	実施例
W6	A6	57	B1	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	実施例
W7	A7	57	B1	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	実施例
W8	A8	57	B1	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	比較例
W9	A9	57	B1	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	比較例
W10	A10	57	B1	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	実施例
W11	A11	57	B1	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	実施例
W12	A12	57	B1	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	比較例
W13	A13	57	B1	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	実施例
W14	A14	57	B1	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	実施例
W15	A15	57	B1	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	比較例
W16	A16	57	B1	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	比較例
W17	A17	57	B1	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	実施例
W18	A18	57	B1	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	実施例
W19	A19	57	B1	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	比較例
W20	A20	57	B1	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	比較例

[表9-2]

表9-2. 金属表面処理剤の組成比率

No	混合物の組成比率 (%)												実施例 ／ 比較例		
	(A)		(B)		(C)		(D)		(E)		(F)			(G)	
	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量		種類	量
W21	A21	57	B1	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	実施例
W22	A22	57	B1	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	実施例
W23	A23	57	B1	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	比較例
W24	A24	57	B1	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	比較例
W25	A25	57	B1	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	実施例
W26	A26	57	B1	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	実施例
W27	A27	57	B1	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	比較例
W28	A28	57	B1	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	比較例
W29	A29	57	B1	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	比較例
W30	A30	57	B1	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	比較例
W31	A31	57	B1	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	実施例
W32	A32	57	B1	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	実施例
W33	A33	57	B1	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	実施例
W34	A1	57	B2	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	実施例
W35	A1	57	B3	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	実施例
W36	A4	57	B2	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	実施例
W37	A4	57	B3	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	実施例
W38	A7	57	B2	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	実施例
W39	A7	57	B3	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	実施例
W40	A2	57	B1	20	C2	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	実施例

[表9-3]

表9-3. 金属表面処理剤の組成比率

No	混合物の組成比率 (%)													実施例 ／ 比較例	
	(A)		(B)		(C)		(D)		(E)		(F)		(G)		
	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	種類		量
W41	A2	57	B1	20	C3	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	実施例
W42	A5	57	B1	20	C2	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	実施例
W43	A5	57	B1	20	C3	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	実施例
W44	A3	57	B1	20	C1	16	D2	6	E1	1	—	0	—	0	実施例
W45	A3	57	B1	20	C1	16	D3	6	E1	1	—	0	—	0	実施例
W46	A6	57	B1	20	C1	16	D2	6	E1	1	—	0	—	0	実施例
W47	A6	57	B1	20	C1	16	D3	6	E1	1	—	0	—	0	実施例
W48	A1	57	B1	20	C1	16	D1	6	E2	1	—	0	—	0	実施例
W49	A4	57	B1	20	C1	16	D1	6	E2	1	—	0	—	0	実施例
W50	A7	57	B1	20	C1	16	D1	6	E2	1	—	0	—	0	実施例
W51	A2	50	B1	16	C1	13	D1	5	E1	1	F1	15	—	0	実施例
W52	A2	50	B1	16	C1	13	D1	5	E1	1	F2	15	—	0	実施例
W53	A2	50	B1	16	C1	13	D1	5	E1	1	F3	15	—	0	実施例
W54	A5	50	B1	16	C1	13	D1	5	E1	1	F1	15	—	0	実施例
W55	A5	50	B1	16	C1	13	D1	5	E1	1	F2	15	—	0	実施例
W56	A5	50	B1	16	C1	13	D1	5	E1	1	F3	15	—	0	実施例
W57	A2	50	B1	13	C1	12	D1	3	E1	1	F1	14	G1	7	実施例
W58	A2	50	B1	13	C1	12	D1	3	E1	1	F1	14	G2	7	実施例
W59	A4	50	B1	13	C1	12	D1	3	E1	1	F1	14	G1	7	実施例
W60	A4	50	B1	13	C1	12	D1	3	E1	1	F1	14	G2	7	実施例
W61	A6	40	B1	20	C1	14	D1	5	E1	1	F1	20	—	0	実施例

[表9-4]

表9-4. 金属表面処理剤の組成比率

No	混合物の組成比率 (%)												実施例 ／ 比較例		
	(A)		(B)		(C)		(D)		(E)		(F)			(G)	
	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量		種類	量
W62	A6	60	B1	5	C1	14	D1	5	E1	1	F1	15	—	0	実施例
W63	A6	60	B1	16	C1	13	D1	5	E1	1	F1	5	—	0	実施例
W64	A4	57	B1	20	C1	5	D1	5	E1	1	F1	12	—	0	実施例
W65	A4	53	B1	25	C1	16	D1	5	E1	1	—	0	—	0	実施例
W66	A4	54	B1	20	C1	20	D1	5	E1	1	—	0	—	0	実施例
W67	A4	57	B1	22	C1	18	D1	1	E1	2	—	0	—	0	実施例
W68	A4	53	B1	20	C1	16	D1	10	E1	1	—	0	—	0	実施例
W69	A5	57	B1	21	C1	16.9	D1	5	E1	0.1	—	0	—	0	実施例
W70	A5	56	B1	20	C1	16	D1	5	E1	3	—	0	—	0	実施例
W71	A1	35	B1	25	C1	20	D1	5	E1	1	F1	14	—	0	比較例
W72	A1	25	B1	25	C1	20	D1	5	E1	1	F1	24	—	0	比較例
W73	A1	65	B1	13	C1	10	D1	3	E1	1	F1	8	—	0	比較例
W74	A2	60	B1	3	C1	11	D1	5	E1	1	F1	20	—	0	比較例
W75	A2	40	B1	30	C1	10	D1	5	E1	1	F1	14	—	0	比較例
W76	A3	60	B1	16	C1	3	D1	5	E1	1	F1	15	—	0	比較例
W77	A3	38	B1	16	C1	25	D1	5	E1	1	F1	15	—	0	比較例
W78	A4	55	B1	16	C1	13	D1	0	E1	1	F1	15	—	0	比較例
W79	A4	41	B1	15	C1	13	D1	15	E1	1	F1	15	—	0	比較例
W80	A5	60	B1	15	C1	5	D1	5	E1	0	F1	15	—	0	比較例
W81	A5	55	B1	15	C1	5	D1	5	E1	5	F1	15	—	0	比較例
W82	A34	57	B1	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	比較例
W83	A35	57	B1	20	C1	16	D1	6	E1	1	—	0	—	0	比較例

[0069] <試験板作製方法>

試験板作製方法としては、表9-1～表9-4の組成比率で調製された各金属表面処理剤を、洗浄した原板にバーコーターを用いて塗布し、280℃

で14秒間乾燥した。この時の到達板温度は140℃であった。なお、目標付着量は1.0g/m²とした。尚、試験水準により到達板温度および付着量は適宜変更した。到達板温度および付着量は、乾燥時間および金属表面処理剤の固形分合計質量を適宜変更する事で調整した。

[0070] 上記にて作製した各試験板を適宜切断加工して試験片を作製し、各種評価試験を行った。

(1) 平面部耐食性

JIS Z 2371に記載されている塩水噴霧試験方法に準じて試験を行い、塩水噴霧72時間後の白錆発生率を測定した。その結果を下記評価基準に従い評価した。

<評価基準>

◎：白錆発生面積率が全面積の5%未満

○：白錆発生面積率が全面積の5%以上10%未満

△：白錆発生面積率が全面積の10%以上30%未満

×：白錆発生面積率が全面積の30%以上

[0071] (2) 加工部耐食性

試験片に6mmのエリクセン加工を施し、JIS Z 2371に記載されている塩水噴霧試験方法に準じて試験を行い、塩水噴霧48時間後の加工部における白錆発生率を測定した。その結果を下記評価基準に従い評価した。

<評価基準>

◎：白錆発生面積率が加工部面積の5%未満

○：白錆発生面積率が加工部面積の5%以上10%未満

△：白錆発生面積率が加工部面積の10%以上30%未満

×：白錆発生面積率が加工部面積の30%以上

[0072] (3) 耐溶剤性

試験片の表面に、各種溶剤（エタノール、メチルエチルケトン、キシレン、またはベンジン（JIS K 2201））を染み込ませたガーゼを荷重500gで押し付け、10回往復させて擦った。擦った後の外観を観察し、その結果を

下記評価基準に従い評価した。

<評価基準>

- ◎：擦った部分を目視で判別することが出来ない
- ：極僅かに擦った部分を目視で判別することが出来る
- △：擦った部分を目視で容易に判別することが出来る
- ×：擦った部分に金属表面が露出していることが確認できる

[0073] (4) 耐熱性

試験片を乾燥オーブンで加熱し、加熱前後の色調（ L^* 、 a^* 、 b^* ）を測定し、下記計算式により ΔE^* を算出し、その結果を下記評価基準に従い評価した。尚、加熱は、 250°C で1時間行った。

<計算式>

$$\Delta E^* = \left((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \right)^{0.5}$$

$$\Delta L^* = L^* (\text{脱脂後}) - L^* (\text{脱脂前})$$

$$\Delta a^* = a^* (\text{脱脂後}) - a^* (\text{脱脂前})$$

$$\Delta b^* = b^* (\text{脱脂後}) - b^* (\text{脱脂前})$$

<評価基準>

- ◎： ΔE^* が1未満
- ： ΔE^* が1以上3未満
- △： ΔE^* が3以上5未満
- ×： ΔE^* が5以上

[0074] (5) 塗装密着性

試験片に、メラミンアルキッド樹脂塗料（関西ペイント（株）製、アミラック#1000）を乾燥膜厚が $25\mu\text{m}$ となるように塗布し、炉温 130°C で20分間焼き付けた。次に、1晩放置した後、沸騰水に30分浸漬したものに対し、7mmエリクセン加工を施し、粘着テープ（ニチバン（株）：商品名セロテープ）を試験片のエリクセン加工部に張り付けた。粘着テープを速やかに斜め 45° の方向に引っ張り、エリクセン加工部の外観を目視で観察した。その結果を下記評価基準に従い評価した。

<評価基準>

◎：剥離なし

○：剥離面積率が5%未満

△：剥離面積率が5%以上、50%未満

×：剥離面積率が50%以上

[0075] (6) 耐洗浄性

試験片をアルカリ脱脂剤（登録商標：ファインクリーナーE6406、日本パーカライジング（株）製）で脱脂し、アルカリ脱脂前後の色調（ L^* 、 a^* 、 b^* ）を測定し、下記計算式により ΔE^* を算出し、その結果を下記評価基準に従い評価した。尚、脱脂は、濃度20g/Lのアルカリ脱脂剤を、温度60℃で2分間スプレーすることにより行った。

<計算式>

$$\Delta E^* = \left((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \right)^{0.5}$$

$$\Delta L^* = L^* (\text{脱脂後}) - L^* (\text{脱脂前})$$

$$\Delta a^* = a^* (\text{脱脂後}) - a^* (\text{脱脂前})$$

$$\Delta b^* = b^* (\text{脱脂後}) - b^* (\text{脱脂前})$$

<評価基準>

◎： ΔE^* が1未満○： ΔE^* が1以上3未満△： ΔE^* が3以上5未満×： ΔE^* が5以上

[0076] (7) 耐傷付き性

試験片同士を1cm×1cmの面積に対して1kgの荷重で押し当てて10回往復させて擦る摩擦摺動試験を行い、その結果を下記評価基準に従い評価した。

<評価基準>

◎：摺動跡なし

○：摺動跡はあるが、目立たない

△：摺動跡が確認できる

×：摺動跡が目立つ

[0077] (8) 耐指紋性

試験片に指を0.5 kgの荷重で押し当て付着した指紋を観察し、その結果を下記評価基準に従い評価した。

<評価基準>

◎：指紋が見えない

○：指紋はあるが、目立たない

△：指紋が確認できる

×：指紋が目立つ

[0078] 以上の評価結果を表10-1～表10-6に示す。

[0079]

[表10-1]

表10-1. 評価結果 (実施例)

No	混合物	銅板	皮膜 質量 g/m ²	乾燥 温度 °C	平面 部耐食 性	加工 部耐食 性	耐溶剤性				耐熱 性	塗装 密着 性	耐洗 浄性	耐傷 付き 性	耐指 紋性
							エタノール	メチル エチル ケトン	キシ レン	ベンジン					
1	W1	EG	1.0	140	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎
2	W2	EG	1.0	140	◎	○	◎	○	○	◎	○	◎	◎	○	◎
3	W3	EG	1.0	140	◎	◎	◎	○	○	◎	○	◎	◎	○	◎
4	W4	EG	1.0	140	◎	◎	◎	○	○	◎	○	◎	◎	○	◎
5	W5	EG	1.0	140	◎	◎	◎	○	○	◎	○	◎	◎	○	◎
6	W6	EG	1.0	140	◎	○	◎	○	○	◎	○	◎	◎	○	◎
7	W7	EG	1.0	140	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎
8	W10	EG	1.0	140	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎
9	W11	EG	1.0	140	◎	○	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	○	◎
10	W13	EG	1.0	140	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	○	◎
11	W14	EG	1.0	140	◎	○	○	○	◎	◎	○	◎	○	○	◎
12	W17	EG	1.0	140	◎	○	○	○	○	◎	◎	○	◎	○	◎
13	W18	EG	1.0	140	◎	○	◎	○	○	◎	◎	○	○	○	◎
14	W21	EG	1.0	140	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	○	◎
15	W22	EG	1.0	140	◎	○	◎	◎	○	◎	○	○	◎	○	◎
16	W25	EG	1.0	140	◎	◎	○	○	○	◎	◎	◎	◎	○	◎
17	W26	EG	1.0	140	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎
18	W31	EG	1.0	140	○	○	◎	◎	○	◎	○	○	○	○	◎
19	W32	EG	1.0	140	○	○	◎	◎	○	◎	○	○	○	○	◎
20	W33	EG	1.0	140	◎	○	◎	◎	○	◎	○	○	○	○	◎

[0080] [表10-2]

表10-2. 評価結果 (実施例)

No	混合物	鋼板	皮膜 質量 g/m ²	乾燥 温度 °C	平面 部耐食 性	加工 部耐食 性	耐溶剤性				耐熱 性	塗装 密着 性	耐洗 浄性	耐傷 付き 性	耐指 紋性
							エタノール	メチル エチル ケトン	キシ レン	ベンジン					
21	W34	EG	1.0	140	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎
22	W35	EG	1.0	140	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎
23	W36	EG	1.0	140	◎	◎	◎	○	○	◎	○	◎	◎	○	◎
24	W37	EG	1.0	140	◎	◎	◎	○	○	◎	○	◎	◎	○	◎
25	W38	EG	1.0	140	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎
26	W39	EG	1.0	140	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎
27	W40	EG	1.0	140	◎	○	◎	○	○	◎	○	◎	◎	○	◎
28	W41	EG	1.0	140	◎	◎	◎	○	○	◎	○	◎	◎	○	◎
29	W42	EG	1.0	140	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎
30	W43	EG	1.0	140	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎
31	W44	EG	1.0	140	◎	◎	◎	○	○	◎	○	◎	◎	○	◎
32	W45	EG	1.0	140	◎	◎	◎	○	○	◎	○	◎	◎	○	◎
33	W46	EG	1.0	140	◎	◎	◎	○	○	◎	○	◎	◎	○	◎
34	W47	EG	1.0	140	◎	◎	◎	○	○	◎	○	◎	◎	○	◎
35	W48	EG	1.0	140	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎
36	W49	EG	1.0	140	◎	○	◎	○	○	◎	○	◎	◎	○	◎
37	W50	EG	1.0	140	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎
38	W51	EG	1.0	140	◎	◎	◎	○	○	◎	○	◎	◎	○	◎
39	W52	EG	1.0	140	◎	◎	◎	○	○	◎	○	◎	◎	○	◎
40	W53	EG	1.0	140	◎	◎	◎	○	○	◎	○	◎	◎	○	◎

[0081] [表10-3]

表10-3. 評価結果 (実施例)

No	混合物	鋼板	皮膜 質量 g/m ²	乾燥 温度 °C	平面 部耐食 性	加工 部耐食 性	耐溶剤性				耐熱 性	塗装 密着 性	耐洗 浄性	耐傷 付き 性	耐指 紋性
							エタノール	メチル エチル ケトン	キシ リン	ベンジン					
41	W54	EG	1.0	140	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎
42	W55	EG	1.0	140	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎
43	W56	EG	1.0	140	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎
44	W57	EG	1.0	140	◎	◎	◎	○	○	◎	○	◎	◎	◎	◎
45	W58	EG	1.0	140	◎	◎	◎	○	○	◎	○	◎	◎	◎	◎
46	W59	EG	1.0	140	◎	◎	◎	○	○	◎	○	◎	◎	◎	◎
47	W60	EG	1.0	140	◎	◎	◎	○	○	◎	○	◎	◎	◎	◎
48	W61	EG	1.0	140	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎
49	W62	EG	1.0	140	◎	○	◎	○	○	◎	○	◎	◎	◎	◎
50	W63	EG	1.0	140	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
51	W64	EG	1.0	140	◎	○	◎	○	○	◎	○	◎	○	○	◎
52	W65	EG	1.0	140	◎	◎	◎	○	○	◎	○	◎	◎	○	◎
53	W66	EG	1.0	140	◎	◎	◎	○	○	◎	○	◎	◎	◎	◎
54	W67	EG	1.0	140	◎	○	◎	○	○	◎	○	◎	○	○	◎
55	W68	EG	1.0	140	◎	◎	◎	○	○	◎	○	◎	◎	○	◎
56	W69	EG	1.0	140	◎	○	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	○	◎
57	W70	EG	1.0	140	◎	◎	◎	○	○	◎	○	◎	◎	○	◎
58	W1	EG	0.5	140	○	○	◎	○	○	◎	◎	○	○	○	○
59	W1	EG	2.0	140	◎	◎	◎	○	○	◎	○	◎	◎	◎	◎
60	W1	EG	1.0	100	◎	○	◎	○	○	◎	○	◎	◎	○	◎

[0082] [表10-4]

表 10-4. 評価結果 (実施例)

No	混合物	鋼板	皮膜 質量 g/m ²	乾燥 温度 °C	平面 部耐食 性	加工 部耐食 性	耐溶剤性				耐熱 性	塗装 密着 性	耐洗 浄性	耐傷 付き 性	耐指 紋性
							エタノール	メチル エチル ケトン	キシ レン	ベンジン					
61	W1	EG	1.0	120	◎	○	◎	○	○	◎	○	◎	◎	○	◎
62	W1	EG	1.0	160	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎
63	W1	EG	1.0	180	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎
64	W1	GI	1.0	140	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎
65	W57	GI	1.0	140	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
66	W1	SD	1.0	140	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎
67	W57	SD	1.0	140	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
68	W1	GL	1.0	140	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎
69	W57	GL	1.0	140	◎	○	◎	○	○	◎	○	◎	◎	◎	◎
70	W1	ZL	1.0	140	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎
71	W57	ZL	1.0	140	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎

[0083]

[表10-5]

表10-5. 評価結果 (比較例)

No	混合物	鋼板	皮膜 質量 g/m ²	乾燥 温度 °C	平面 部耐食 性	加工 部耐食 性	耐溶剤性				耐熱 性	塗装 密着 性	耐洗 浄性	耐傷 付き 性	耐指 紋性
							エタール	メチル エチル ケトン	キシ レン	ベンジン					
72	W8	EG	1.0	140	◎	○	◎	○	◎	◎	○	○	○	△	◎
73	W9	EG	1.0	140	○	○	△	△	△	○	◎	○	○	○	◎
74	W12	EG	1.0	140	○	△	○	○	○	◎	○	△	◎	○	◎
75	W15	EG	1.0	140	△	×	△	△	○	◎	○	×	×	○	◎
76	W16	EG	1.0	140	○	×	○	○	○	◎	◎	×	○	○	◎
77	W19	EG	1.0	140	△	×	△	△	○	◎	◎	×	△	○	◎
78	W20	EG	1.0	140	◎	○	○	○	○	◎	○	○	○	△	◎
79	W23	EG	1.0	140	○	×	○	△	△	○	○	×	○	○	◎
80	W24	EG	1.0	140	○	○	×	△	△	○	◎	×	○	○	◎
81	W27	EG	1.0	140	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	◎
82	W28	EG	1.0	140	△	△	△	△	△	○	◎	△	△	×	◎
83	W29	EG	1.0	140	△	△	×	×	△	○	◎	×	△	×	◎
84	W30	EG	1.0	140	○	×	◎	○	○	◎	○	×	△	○	○
85	W71	EG	1.0	140	○	△	◎	○	○	◎	◎	△	○	○	◎
86	W72	EG	1.0	140	○	×	◎	○	○	◎	◎	×	○	○	◎
87	W73	EG	1.0	140	○	○	○	△	△	○	△	◎	△	△	◎
88	W74	EG	1.0	140	◎	×	◎	○	○	◎	○	◎	◎	○	◎
89	W75	EG	1.0	140	○	△	○	○	○	◎	◎	△	×	○	◎
90	W76	EG	1.0	140	△	△	○	○	○	◎	○	○	×	△	◎
91	W77	EG	1.0	140	◎	△	◎	○	○	◎	◎	△	◎	◎	◎
92	W78	EG	1.0	140	◎	△	◎	○	○	◎	○	◎	△	○	◎

[0084] [表10-6]

表10-6. 評価結果 (比較例)

No	混合物	銅板	皮膜 質量 g/m ²	乾燥 温度 °C	平面 部耐食 性	加工 部耐食 性	耐溶剤性				耐熱 性	塗装 密着 性	耐洗 浄性	耐傷 付き 性	耐指 紋性
							エタノール	メチル エチル ケトン	キシ レン	ベンジン					
93	W79	EG	1.0	140	○	△	○	○	○	◎	○	○	○	○	◎
94	W80	EG	1.0	140	○	△	◎	○	○	◎	○	◎	◎	○	◎
95	W81	EG	1.0	140	◎	◎	◎	○	○	◎	×	◎	◎	○	◎
96	W82	EG	1.0	140	◎	×	○	○	△	○	△	×	○	○	○
97	W83	EG	1.0	140	◎	×	○	○	△	○	△	×	○	○	○

[0085] 表10-1～表10-6に示すように、No. 1～71の試験板は何れの評価項目においても◎もしくは○の評価（特に優れた評価もしくは優れた評

価)であり、実用レベルの性能が得られている。一方、No. 72～97の試験板は評価項目の一部において△もしくは×の評価がなされており、実用レベルの性能が得られていなかった。

請求の範囲

[請求項1] 亜鉛めっき鋼材用または亜鉛基合金めっき鋼材用の金属表面処理剤であって、

アクリル樹脂（A）と、水ガラス化合物（B）と、ジルコニウム化合物（C）と、リン化合物（D）と、バナジウム化合物（E）とを含み、前記アクリル樹脂（A）が、原料モノマーの全質量を基準として、20～70質量%の（メタ）アクリル酸エステル（a）と、2～10質量%のカルボキシル基を含有するエチレン性不飽和モノマー（b）と、2～10質量%の水酸基を含有するエチレン性不飽和モノマー（c）と、10～30質量%のスチレン（d）と、10～30質量%のアクリロニトリル（e）との乳化重合反応により得られる共重合体であり、前記金属表面処理剤の固形分合計質量（W）に対する前記アクリル樹脂（A）の固形分質量比である $(A) / (W)$ が0.40～0.60であり、前記金属表面処理剤の固形分合計質量（W）に対する前記水ガラス化合物（B）の固形分質量比である $(B) / (W)$ が0.05～0.25であり、前記金属表面処理剤の固形分合計質量（W）に対する前記ジルコニウム化合物（C）の固形分質量比である $(C) / (W)$ が0.05～0.2であり、前記金属表面処理剤の固形分合計質量（W）に対する前記リン化合物（D）の固形分質量比である $(D) / (W)$ が0.01～0.10であり、前記金属表面処理剤の固形分合計質量（W）に対する前記バナジウム化合物（E）の固形分質量比である $(E) / (W)$ が0.001～0.03である、ことを特徴とする金属表面処理剤。

[請求項2] 追加成分としてシラン化合物（F）を含み、前記シラン化合物（F）を含む前記金属表面処理剤の固形分合計質量（W）に対する前記シラン化合物（F）の固形分質量比である $(F) / (W)$ が0.25以下である請求項1に記載の金属表面処理剤。

[請求項3] 追加成分としてポリオレフィンワックス（G）を含む請求項1 また

は 2 に記載の金属表面処理剤。

[請求項4] 請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の金属表面処理剤を、亜鉛めっき鋼材または亜鉛基合金めっき鋼材の表面に塗布して皮膜を形成することを特徴とする被覆方法。

[請求項5] 請求項 4 に記載の被覆方法によって得られる被覆鋼材。

[請求項6] 皮膜量が $0.5 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ である請求項 5 に記載の被覆鋼材

。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/055514

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C22/42(2006.01)i, B05D7/14(2006.01)i, B32B15/082(2006.01)i, B32B15/18(2006.01)i, C09D5/08(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D133/20(2006.01)i, C23C28/00(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)

C23C22/42, B05D7/14, B32B15/082, B32B15/18, C09D5/08, C09D7/12, C09D133/20, C23C28/00

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
A	WO 2007/069783 A1 (Nihon Parkerizing Co., Ltd.), 21 June 2007 (21.06.2007), claims; page 3, line 23 to page 5, line 20; page 11, line 11 to page 12, line 23; page 19, line 28 to page 20, line 5; page 21, lines 8 to 20; table 5, examples 64, 65 & WO 2007/069783 A1 & CN 101326308 A & KR 10-2008-0050525 A	1-6
A	JP 2002-322409 A (Nippon Steel Corp.), 08 November 2002 (08.11.2002), claims; paragraphs [0008], [0013] to [0036] & WO 2002/066703 A1 & TW 539768 B & CN 1492945 A & KR 10-0626417 B1 & MY 148699 A	1-6

☒ 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 May 2016 (11.05.16)

Date of mailing of the international search report
24 May 2016 (24.05.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/055514

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/004684 A1 (Nihon Parkerizing Co., Ltd.), 08 January 2009 (08.01.2009), claims; paragraph [0033] & KR 10-2010-0007990 A & CN 101688309 A	1-6
A	JP 2009-114500 A (JFE Galvanizing & Coating Co., Ltd.), 28 May 2009 (28.05.2009), claims; paragraphs [0019] to [0021] (Family: none)	1-6
A	JP 2014-055319 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 27 March 2014 (27.03.2014), claims (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C23C22/42(2006.01)i, B05D7/14(2006.01)i, B32B15/082(2006.01)i, B32B15/18(2006.01)i, C09D5/08(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D133/20(2006.01)i, C23C28/00(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. C23C22/42, B05D7/14, B32B15/082, B32B15/18, C09D5/08, C09D7/12, C09D133/20, C23C28/00

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 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 請求項の番号
A	WO 2007/069783 A1 (日本パーカライジング株式会社) 2007.06.21, 特許請求の範囲、第3頁第23行-第5頁第20行、第11頁第1 1行-第12頁第23行、第19頁第28行-第20頁第5頁、第 21頁第8行-同頁第20行、表5の実施例64、65 & WO 2007/069783 A1& CN 101326308 A & KR 10-2008-0050525 A	1-6

☒ 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

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

11.05.2016

国際調査報告の発送日

24.05.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

菅原 愛

4 E

5372

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 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 請求項の番号
A	JP 2002-322409 A (新日本製鐵株式会社) 2002. 11. 08, 【特許請求の範囲】【0008】【0013】－【0036】 & WO 2002/066703 A1 & TW 539768 B & CN 1492945 A & KR 10-0626417 B1 & MY 148699 A	1-6
A	WO 2009/004684 A1 (日本パーカライジング株式会社) 2009. 01. 08, 特許請求の範囲、[0033] & KR 10-2010-0007990 A & CN 101688309 A	1-6
A	JP 2009-114500 A (J F E 鋼板株式会社) 2009. 05. 28, 【特許請求の範囲】【0019】－【0021】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2014-055319 A (関西ペイント株式会社) 2014. 03. 27, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-6