

(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
2011年1月6日(06.01.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/002040 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 22/43 (2006.01) C23C 22/34 (2006.01)
B05D 3/10 (2006.01) C23C 22/36 (2006.01)
C23C 2/06 (2006.01) C23C 22/50 (2006.01)
C23C 2/28 (2006.01) C23C 22/53 (2006.01)
C23C 22/12 (2006.01) C23C 22/56 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/061202
- (22) 国際出願日: 2010年6月30日(30.06.2010)
- (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 2009-157682 2009年7月2日(02.07.2009) 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]; 〒1030027 東京都中央区日本橋1-15-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 児玉 貴裕 (KODAMA Takahiro) [JP/JP]; 〒1030027 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 Tokyo (JP). 永嶋 康彦 (NAGASHIMA Yasuhiko) [JP/JP]; 〒1030027 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 Tokyo (JP). 小林 典昭 (KOBAYASHI Noriaki) [JP/JP]; 〒1030027 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 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外 (WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目12番5号 早川トナカイビル3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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CHROMIUM- AND FLUORINE-FREE CHEMICAL CONVERSION TREATMENT SOLUTION FOR METAL SURFACES, METAL SURFACE TREATMENT METHOD, AND METAL SURFACE COATING METHOD

(54) 発明の名称: クロムおよびフッ素フリー金属表面用化成処理液、金属表面処理方法および金属表面塗装方法

(57) Abstract: Disclosed are: a chemical conversion treatment solution for metal surfaces, which enables the formation of a chemical conversion coating film having excellent corrosion resistance and excellent adhesion properties on the surfaces of metal base materials in spite of a fact that the solution does not contain chromium and fluorine, and is suitable for treatments on industrial scales; and a metal surface treatment method. Specifically disclosed are: a chemical conversion treatment solution for metal surfaces, which comprises at least one compound (A) selected from a water-soluble titanium compound and a water-soluble zirconium compound and an organic compound (B) that has multiple functional groups and can serve as a stabilizing agent, and which has a pH value of 2.0 to 6.5, wherein the content of the compound (A) is 0.1 to 10 mmol/L, and the content of the organic compound (B) is 2.5- to 10-fold larger than the content of the metal in the compound (A) by mole; and a method for treating the surface of a metal base material or a structure body using the chemical conversion treatment solution for metal surfaces.

(57) 要約: 本発明は、クロムおよびフッ素を含有しないにも拘わらず、金属基材表面に優れた耐食性および塗膜密着性を有する化成処理皮膜を形成できる、工業化に適した、金属表面用化成処理液および金属表面処理方法を提供することを課題とする。上記課題は、水溶性チタン化合物および水溶性ジルコニウム化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(A)と、安定化剤として官能基を複数有する有機化合物(B)を、化合物(A)の含有量が0.1 mmol/L~10 mmol/L、有機化合物(B)の含有量が化合物(A)の金属含有量の2.5倍 mol~10倍 molで含有し、pHが2.0~6.5である金属表面用化成処理液およびその金属表面用化成処理液を用いて金属基材または構造体を表面処理する方法によって解決される。

WO 2011/002040 A1

明 細 書

発明の名称：

クロムおよびフッ素フリー金属表面用化成処理液、金属表面処理方法および金属表面塗装方法

技術分野

[0001] 本発明は、金属基材、特に金属基材からなる構造体の表面に優れた耐食性と塗膜密着性を付与するための金属表面用化成処理液、金属表面処理方法、および、金属表面塗装方法に関するものである。本発明の化成処理液は、有害なフッ素および有害な6価クロムを含有しないにも拘わらず、金属構造体表面に耐食性と塗膜密着性に優れる化成処理皮膜を形成可能な環境負荷軽減製品である。

背景技術

[0002] 金属基材の耐食性、塗膜密着性の向上を目的に、古くから金属基材と化成処理液との化学反応により、金属基材表面に化成処理皮膜を形成する化成処理が行われてきた。最も一般的なものとして、先ず、酸性のリン酸塩水溶液をベースとするリン酸塩処理が挙げられる。一般的な鋼材のリン酸塩処理について下記する。

酸性の処理液と鋼材が接すると鋼材表面がエッチング（腐食現象）される。この際、酸が消費され、結果として固液界面のpHが上昇し、不溶性のリン酸塩が鋼材表面に析出する。処理液に亜鉛やマンガンなどを共存させれば、リン酸亜鉛、リン酸マンガンなどの結晶性の塩が析出する。これらのリン酸塩皮膜は、塗装下地処理として好適であり、塗膜密着性の向上や塗膜下腐食を抑制し、耐食性を大幅に向上させるなどの優れた効果を示す。

[0003] リン酸塩処理は実用化されてから既に100年近く経過しており、その間に数々の改良技術が提案されている。しかしながら、鋼材をエッチングするために、副生成物として鉄が溶出する。この鉄は、系内でリン酸鉄に変えられ、沈殿させて定期的に系外へ排出されている。現在、沈殿物（スラッジ）

は産業廃棄物として投棄されるか、タイルなどの原料の一部としてリユースされている。しかし、近年の一層の強い地球環境保全を目的に、産業廃棄物自体の低減が求められ、その解決手段として廃棄物が生じない化成処理液や処理方法の開発が強く望まれている。また、リン酸塩処理は、エッチングを均一に行うために、フッ化物錯体およびフッ化水素酸の併用が避けられないことから、フッ素成分の排水処理が不可欠であった。

- [0004] 次いで、化成処理の代表として、クロメート化成処理が挙げられる。クロメート化成処理の実用化の歴史も深く、現在も航空機材料、建築材料、自動車部品用などの金属材料の表面処理に広く使用されている。このクロメート化成処理液は、6価クロムからなるクロム酸を主成分としており、金属材料表面上に6価クロムを一部含有する化成処理皮膜を形成する。クロメート化成処理により形成された化成処理皮膜は優れた耐食性と塗膜密着性を有するものの、有害な6価クロムおよび有害なフッ素成分を含有する化成処理液であることから、大掛かりな排水処理設備が不可欠である。
- [0005] 近年、リン酸塩処理、クロメート化成処理に変わる金属材料表面の化成処理として、ジルコニウム化合物を含有する化成処理液（以後、ジルコニウム系化成処理液とも記す）による表面処理が、環境負荷を低減する表面処理として注目されている。例えば、下記する方法が特許文献に提案されている。
- [0006] 特許文献1には、ジルコニウム、チタンおよびハフニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種、フッ素、および、水溶性樹脂からなる化成処理剤が提案されている。
- [0007] 特許文献2には、ジルコニウム、チタンおよびハフニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種、フッ素、および、アミノ基含有シランカップリング剤、その加水分解物およびその重合物からなる群より選ばれる少なくとも1種からなる化成処理剤が提案されている。
- [0008] 特許文献3には、ジルコニウム、チタン、およびハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種、フッ素、密着性および耐食性付与剤を含有する化成処理剤が提案されている。

[0009] 前記ジルコニウム系化成処理液によれば、クロムを含まない低環境負荷で、かつ、金属材料表面に対しての耐食性および塗膜密着性を向上させることができる。しかしながら、特許文献1～3の化成処理液には毒物指定されているフッ素が必須成分として含まれている。近年、廃水のフッ素含有量の許容値を一層低く、強化する条例が施行される方向にあるが、これの克服は技術的、設備投資の点から極めて厳しいことから、フッ素を含有しない化成処理液が求められており、喫緊の重要課題となっている。

これらの問題点を考えると、特許文献1～3で提案された技術は環境軽減の点からはまだまだ不十分なものである。

[0010] 特許文献4には、金属材料表面の化成処理皮膜が、複数の金属元素を含み、少なくとも一つの金属元素が複数の価数を有する、クロムフリー金属表面処理組成物が提案されている。金属元素は、Mg、Al、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sr、Nb、Y、Zr、Mo、In、Sn、TaおよびWであり、酸素酸塩、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、ケイ酸塩、酢酸塩およびシュウ酸塩が記載されているが、ハロゲン化物、ハロゲン含有化合物が記載されていない。よって、該表面処理組成物はフッ素フリーとみなすことができる。しかし、該表面処理組成物は安定性に乏しく、金属が十分に析出せず、化成表面皮膜の膜厚が一様でないという欠点がある。

[0011] 特許文献5には、(A) Ti、V、Mn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、PdおよびWから選ばれる少なくとも1種、(B) 有機酸および/または無機酸および/またはこれらの塩から選ばれる少なくとも1種、ならびに(C) 任意成分としてフッ素を含有する液状組成物から得られる金属保護皮膜の濯ぎを行わずに乾燥する保護皮膜形成方法が提案されている。該液状組成物は、有害な六価クロムやフッ素化合物が必須成分ではない。しかしながら、該保護皮膜形成方法では、濯ぎを行わずに乾燥するため、金属保護皮膜が緻密性と均一性を欠き、塗膜密着性が得られないため、塗装下地のための表面処理方法としては不適である。

[0012] 特許文献6には、ジルコニウムイオンおよび/またはチタンイオン、密着

性付与剤と安定化剤を含有する金属表面処理組成物を用いて、複数の曲部を有する金属基材上に、カチオン電着塗装前に、電着付きまわり性に優れた防錆皮膜を形成する金属表面処理方法が提案されている。密着性付与剤は、(A) ケイ素含有化合物、(B) 密着付与金属イオンまたは(C) 密着付与樹脂である。安定化剤は電着塗装時の防錆皮膜中の成分の溶出を抑制するためのものであり、ヒドロキシ酸、アミノ酸、アミノカルボン酸、芳香族酸、ホスホン酸化合物、スルホン酸化合物または多価アニオンである。なお、該表面処理組成物はフッ素が必須成分ではない。したがって、フッ素を含有しない表面処理組成物自体の安定性については着目しておらず、実際、フッ素を含有しない実施例1および実施例7を追実験したところ、記載通りに鉄を安定化できたが、ジルコニウムを安定化することができず、沈殿が生じた。すなわち、ジルコニウムを主成分とする防錆皮膜が形成できなかった。よって、工業化には不向きである。

[0013] 特許文献7には、ジルコニウムイオン、銅イオン、および、その他の金属イオンを含む、pHが1.5~6.5のカチオン電着塗装用金属表面処理液が提案されている。その他の金属イオンは、錫イオン、インジウムイオン、アルミニウムイオン、ニオブイオン、タンタルイオン、イットリウムイオンまたはセリウムイオンである。ジルコニウムイオンの濃度は10~10000ppmであり、ジルコニウムイオンに対する銅イオンの濃度比が質量換算で0.005~1であり、その他の金属イオンの銅イオンに対する濃度比が質量換算で0.1~1000である。フッ素は必須成分ではないが、全実施例においてフッ化物が使用されている。

[0014] 特許文献8には、ジルコニウムイオン、および、錫イオンを含む、pHが1.5~6.5のカチオン電着塗装用金属表面処理液が提案されている。ジルコニウムイオンの濃度は10~10000ppm、ジルコニウムイオンに対する錫イオンの濃度比が質量換算で0.005~1である。フッ素は必須成分ではないが、全実施例においてフッ化物が使用されている。

[0015] ところで、ジルコニウム系化成処理剤にフッ素が含有されていると、ジル

コニウムの水酸化物または酸化物が生成析出された時、一定量のフッ素が皮膜中に取込まれ、塗膜との密着性が低下する問題がある。特許文献9には、化成皮膜中のフッ素濃度が元素比率で10%以下のする方法が提案されている。化成皮膜中のフッ素濃度が元素比率で10%以下にするために、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ケイ素含有化合物および銅を含有させること、あるいは化成皮膜を30℃以上の温度で加熱乾燥させること、あるいは化成皮膜をpH9以上の塩基性水溶液で処理し、化成皮膜中にある可溶性フッ素を除去させることが記載されている。しかし、環境および人体に影響を及ぼすフッ素成分を化成皮膜中から完全に除去することはできない。

先行技術文献

特許文献

- [0016] 特許文献1：特開2004-218074号公報
- 特許文献2：特開2008-184690号公報
- 特許文献3：特開2008-184620号公報
- 特許文献4：特開2001-247977号公報
- 特許文献5：特開2003-171778号公報
- 特許文献6：特開2008-088551号公報
- 特許文献7：特開2008-174832号公報
- 特許文献8：特開2008-291345号公報
- 特許文献9：特開2004-218072号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0017] 本発明は、従来技術の有する前記問題点を解決することが目的であり、環境および人体に影響を及ぼすクロムおよびフッ素を含有しないにも拘わらず、一段と工業化に適した金属表面用化成処理液を提供することが目的である。すなわち、金属基材表面に優れた耐食性および優れた塗膜密着性を有する化成処理皮膜を形成できる金属表面用化成処理液を提供することが目的であ

る。もちろん、クロムおよびフッ素を含有しないことから、特段の排水処理設備を必要とすることなく製造でき、かつ、特段の排水処理設備を必要とせずに、金属構造体の表面処理を実施できる金属表面用化成処理液を提供することが目的である。さらに、鉄や非鉄金属基材の構造体の表面を、該金属表面用化成処理液を用いて表面処理した後、さらに、該構造体の化成処理皮膜の上に塗装する方法を提供することが目的である。

課題を解決するための手段

[0018] 本発明の目的は、下記（１）～（１４）に記載された発明により達成される。

[0019] （１）水溶性チタン化合物および水溶性ジルコニウム化合物から選ばれる少なくとも１種の化合物（Ａ）と、安定化剤として官能基を２～３個有する有機化合物（Ｂ）を含有する、クロムおよびフッ素フリー金属表面用化成処理液において、化合物（Ａ）の含有量が $0.1\text{ mmol/L} \sim 10\text{ mmol/L}$ 、および、有機化合物（Ｂ）の含有量が化合物（Ａ）の金属含有量の $2.5\text{ 倍mol} \sim 10\text{ 倍mol}$ で、処理液の pH が $2.0 \sim 6.5$ であることを特徴とするクロムおよびフッ素フリー金属表面用化成処理液。

[0020] （２）有機化合物（Ｂ）が、水酸基、カルボキシル基、アミノ基およびホスホン酸基から選ばれる少なくとも１種の官能基を１分子中に２～３個有する有機化合物であることを特徴とする前記（１）に記載の金属表面用化成処理液。

[0021] （３）有機化合物（Ｂ）が、カルボキシル基１個と水酸基１個を有する有機化合物；カルボキシル基１個とアミノ基１個を有する有機化合物；カルボキシル基１個とアミノ基２個を有する有機化合物；カルボキシル基２個とアミノ基１個を有する有機化合物；カルボキシル基２個と水酸基１個を有する有機化合物；ホスホン酸基２個と水酸基１個を有する有機化合物および／またはこれらの塩であることを特徴とする前記（２）に記載の金属表面用化成処理液。

[0022] （４）有機化合物（Ｂ）が、カルボキシル基を２個～３個有する有機化合物

；水酸基を2個～3個有するアルコールおよび／またはこれらの塩であることを特徴とする前記（2）に記載の金属表面用化成処理液。

- [0023] （5）カルボキシル基1個と水酸基1個を有する有機化合物がグリコール酸、乳酸、サリチル酸；カルボキシル基1個とアミノ基1個を有する有機化合物がグリシン、アラニン；カルボキシル基1個とアミノ基2個を有する有機化合物がアスパラギン；カルボキシル基2個とアミノ基1個を有する有機化合物がアスパラギン酸、グルタミン酸；カルボキシル基2個と水酸基1個を有する有機化合物リンゴ酸；ホスホン酸基2個と水酸基1個を有する有機化合物が1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸であることを特徴とする前記（3）に記載の金属表面用化成処理液。
- [0024] （6）カルボキシル基を2個～3個有する有機化合物がシュウ酸；水酸基を2個～3個有するアルコールがグリセリンであることを特徴とする前記（4）に記載の金属表面用化成処理液。
- [0025] （7）水溶性チタン化合物（A）が、硫酸チタン、オキシ硫酸チタン、硫酸チタンアンモニウム、硝酸チタン、オキシ硝酸チタンおよび硝酸チタンアンモニウムから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする前記（1）～（6）のいずれかに記載の金属表面用化成処理液。
- [0026] （8）水溶性ジルコニウム化合物（A）が、硫酸ジルコニウム、オキシ硫酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウムアンモニウム、硝酸ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウムアンモニウム、酢酸ジルコニウム、乳酸ジルコニウム、塩化ジルコニウムおよび炭酸ジルコニウムアンモニウムから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする前記（1）～（6）のいずれかに記載の金属表面用化成処理液。
- [0027] （9）さらに、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、銅、錫、鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、インジウム、イットリウム、テルル、セリウムおよびランタンから選ばれる少なくとも1種の金属の金属イオン（C）を含有することを特徴とする前記（1）～（8）のいずれかに記載の金属表面用化成処理液。

- [0028] (10) さらに、シランカップリング剤およびコロイダルシリカから選ばれる少なくとも1種のケイ素化合物(D)を0.02mmol/L~20mmol/L含有することを特徴とする前記(1)~(9)のいずれかに記載の金属表面用化成処理液。
- [0029] (11) さらに、アミノ基を含有する水溶性オリゴマーおよびアミノ基を含有する水溶性ポリマーから選ばれる少なくとも1種のカチオン性水溶性樹脂(E)を0.001mmol/L~1mmol/L含有することを特徴とする前記(1)~(10)のいずれかに記載の金属表面用化成処理液。
- [0030] (12) さらに、ノニオン系界面活性剤を含有することを特徴とする前記(1)~(11)のいずれかに記載の金属表面用化成処理液。
- [0031] (13) 前記(1)~(12)のいずれかに記載の金属表面用化成処理液を用いて、冷延鋼板、アルミニウム板およびアルミニウム合金板、亜鉛板および亜鉛合金板、ならびに、亜鉛めっき鋼板および合金化亜鉛めっき鋼板から選ばれる少なくとも1種の金属板で構成されている構造体の表面に表面処理を行い、化成処理皮膜を形成する工程を含むことを特徴とする金属表面処理方法。
- [0032] (14) 前記(1)~(12)のいずれかに記載の金属表面用化成処理液を用いて、冷延鋼板、アルミニウム板およびアルミニウム合金板、亜鉛板および亜鉛合金板、ならびに、亜鉛めっき鋼板または合金化亜鉛めっき鋼板から選ばれる少なくとも1種の金属板で構成されている構造体の表面に、該金属板を陰極として電解処理し、化成処理皮膜を形成する工程を含むことを特徴とする金属表面処理方法。
- [0033] (15) 金属材料に、(12)に記載の金属表面用化成処理液を接触させ、金属材料の脱脂処理と化成処理を同時に行うことを特徴とする金属表面処理方法。
- [0034] (16) 前記(13)~(15)のいずれかに記載の金属表面処理方法を施した構造体の化成処理皮膜上に、電着塗装、粉体塗装および溶剤塗装から選ばれた少なくとも1種の塗装を行うことを特徴とする金属表面塗装方法。

発明の効果

[0035] 本発明の金属表面用化成処理液は、環境、人体に有害なクロムおよびフッ素を含まないにも拘わらず、金属構造体の表面にチタンおよび／またはジルコニウムの酸化物、水酸化物を含む化成処理皮膜を形成することにより、金属構造体の表面に優れた耐食性、塗膜密着性を付与するものである。化成処理液にクロムおよびフッ素が全く含有されていないため、化成処理液の製造および化成処理液を用いる金属基材、金属構造体の表面処理において、クロムおよびフッ素に対する特別な排水処理を行う必要がない化成処理液および金属表面処理方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0036] 本発明者は、水溶性チタン化合物および／または水溶性ジルコニウム化合物（以下、単にチタン系／ジルコニウム系とも記す）を含有する化成処理液（以下、単に化成処理液とも記す）中のフッ素の作用効果について注目し、フッ素は、化成処理液中のチタン系／ジルコニウム系の安定化と、金属基材表面のエッチングに重要な役目を担う、必要不可欠な成分であることを確認した。特に、フッ素は、化成処理液の酸性領域でチタン系／ジルコニウム系を安定化させ、かつ、金属基材表面のエッチングに伴うpH上昇により容易に解離し、化成処理皮膜の形成に有効に作用することを知見した。

[0037] しかし、化成処理液中のチタン系／ジルコニウム系の一層の安定化を目指して、各種化合物を調査したところ、フッ素を含有する化成処理液中では、特定の化合物（以後、単に有機化合物（B）とも記す）の一定量までの共存は、チタン系／ジルコニウム系の安定化に有効に作用し、チタンおよび／またはジルコニウムの析出を抑制しないが、析出したチタンおよび／またはジルコニウム化成皮膜中に一定量のフッ素が含有される。有機化合物（B）が一定量を超えると、金属基材表面のエッチングに伴う金属基材の界面のpH上昇で、金属基材界面にあるチタン系／ジルコニウム系の該化合物との間の安定性が高まり、金属基材表面にチタンおよび／またはジルコニウムの酸化物または水酸化物として析出できず、沈澱できず、化成処理皮膜が形成されな

いことを見出した。

[0038] ところが、フッ素を含有しない化成処理液においては、有機化合物（B）が多量に存在しても、チタンおよび／またはジルコニウムの酸化物または水酸化物として析出し、化成処理皮膜が形成されるという特異性を見出した。すなわち、クロムフリーおよびフッ素フリーの化成処理液において、有機化合物（B）の含有量を一定範囲に制御すれば、フッ素含有化成処理液と同等の耐食性および塗膜密着性を有する化成処理皮膜を提供できることを見出し、本発明を完成するに至った。

なお、クロムフリーとは金属クロム、クロムイオン、クロム化合物を含有しないことを意味し、フッ素フリーはフッ素原子、フッ素イオン、フッ素含有化合物を含有しないことを意味する。

[0039] 本発明の水溶性チタン化合物および水溶性ジルコニウム化合物（A）は、耐食性能を大きく左右する必須成分であり、硫酸チタン、オキシ硫酸チタン、硫酸チタンアンモニウム、硝酸チタン、オキシ硝酸チタン、硝酸チタンアンモニウム、硫酸ジルコニウム、オキシ硫酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウムアンモニウム、硝酸ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウムアンモニウム、酢酸ジルコニウム、乳酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、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。チタンまたはジルコニウムもしくはこれらの合計含有量は、0.1 mmol/L～10 mmol/Lであることが好ましい。より好ましくは0.5 mmol/L～5 mmol/Lの範囲である。0.1 mmol/L未満では、チタンまたはジルコニウムの金属基材への付着が充分でなく、優れた耐食性能が発現されない。また、10 mmol/Lを超えるとチタンまたはジルコニウムの析出量が多くなり、その後の塗装による塗膜との密着性が低下する場合がある。

[0040] 本発明の有機化合物（B）は、化成処理液中のチタン系／ジルコニウム系を安定化させる作用効果を示す成分であり、水酸基、カルボキシル基、アミノ基またはホスホン酸基からなる官能基を1分子中に2～3個有する化合物である。有機化合物（B）の官能基の数が1個以下では化成処理液中のチタン

および／またはジルコニウムを化成処理液中で十分に安定化することができず、また、4個以上になると化成処理液中での安定化力が強すぎるため、pH上昇による解離が行われず、化成処理皮膜が析出しにくくなる。有機化合物（B）は、モノカルボン酸誘導体、ジカルボン酸誘導体、トリカルボン酸誘導体、モノオール誘導体、ジオール誘導体、トリオール誘導体、アミノ酸誘導体、ホスホン酸誘導体等およびこれらの塩である。好ましいのは異なる官能基を有する化合物である。

[0041] 具体的には、グリコール酸、乳酸、サリチル酸などのカルボキシル基1個と水酸基1個を有する化合物；グリシン、アラニンなどのカルボキシル基1個とアミノ基1個を有する化合物；アスパラギンなどのカルボキシル基1個とアミノ基2個を有する化合物；アスパラギン酸、グルタミン酸などのカルボキシル基1個、水酸基1個とアミノ基2個を有する化合物；リンゴ酸などのカルボキシル基2個と水酸基1個を有する化合物；1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸などのホスホニル基2個と水酸基1個を有する化合物；シュウ酸などのカルボキシル基2個を有する化合物；グリセリンなどの3価アルコールおよびこれらの塩が好ましい。特に好ましいのは、グリコール酸、乳酸、アスパラギン、シュウ酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸などである。

[0042] 有機化合物（B）の含有量は、チタン化合物および／またはジルコニウム化合物の金属チタンおよび／または金属ジルコニウムの含有量の2.5倍モル～10倍モル、好ましくは3倍モル～8倍モルである。2.5倍モル未満では、化成処理液中のチタンおよび／またはジルコニウムを十分に安定化できず、10倍モルを超えると安定化力が強すぎてしまい、pH上昇による解離が行われず、化成処理皮膜が析出しにくくなる。

[0043] 本発明の化成処理液には、金属イオン（C）を添加し、その金属を共析させることで、さらに耐食性能を向上させることができる場合がある。金属イオン（C）としては、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、銅、錫、鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、インジウム、テルルから選ばれ

る少なくとも1種を用いることができる。金属イオン（C）は、2質量ppm以上5000質量ppm以下であることが好ましく、10質量ppm以上2000質量ppm以下であることがよりに好ましい。2質量ppm未満であると、添加した金属イオンが共析できず、期待する効果が得られない。また、5000質量ppmを超えると、化成処理液の液安定性を損なうおそれがあるので好ましくない。

[0044] 本発明の化成処理液には、さらにケイ素化合物（D）を添加し、共析させることでさらに塗膜密着性を向上させることができる場合があるため、塗装した塗膜と化成処理皮膜の密着性が劣る場合に好適である。ケイ素化合物（D）としては、シランカップリング剤やコロイダルシリカを挙げることができる。具体的には、アミノ基を含有したアミノシランカップリング剤やエポキシ基を含有したエポキシシランカップリング剤やコロイダルシリカが好ましい。ケイ素化合物（D）は、数種類を組み合わせることもできる。ケイ素化合物（D）の含有量は0.02mmol/L～20mmol/Lであることが好ましい。含有量が少ないと、塗膜密着性の改善効果が認められなく添加の意味がない。また、その含有量が多いと、化成反応を阻害する場合があります好ましくない。

[0045] 本発明の化成処理液には、さらにカチオン性水溶性樹脂（E）を含有させることもできる。カチオン性水溶性樹脂（E）は、金属基材に同時に析出し付着して塗膜密着性と耐食性を向上させる効果があり、特に、塗装した塗膜と化成処理皮膜との密着性や耐食性が劣る場合などに好適である。カチオン性水溶性樹脂（E）は、アミノ基含有の水溶性オリゴマー、水溶性ポリマーから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。具体的には、ポリビニルアルコール系、ポリビニルフェノール系、フェノールホルマリン縮合物系などが使用できる。その分子量はオリゴマー領域の2000～10000のものと、ポリマー領域である10000～30000のものが使用できる。化成反応を阻害しないために、分子量が低めのオリゴマータイプの方が好ましい。また、その含有量は0.001mmol/L～1mmol/Lである。この範囲は

分子量により異なるため、より具体的には、質量% (ppm) にて記載すれば、20から12000 ppmの範囲が好ましく、より好ましくは40から400 ppmの範囲である。含有量が少ないと塗膜密着性の改善効果が認められなく添加している意味がない。また、その含有量が多いとチタンまたはジルコニウムの析出を阻害し、逆に耐食性が低下する場合もあり、好ましくない。

[0046] 本発明の化成処理液には、さらにノニオン系界面活性剤を少なくとも1種類を含有することができる。ノニオン系界面活性剤としては、従来公知のものを用いることができる。本発明の化成処理液に界面活性剤が含有する場合は、金属材料を予め脱脂処理し、清浄化しておかなくても、良好な皮膜を形成することができる。即ち、界面活性剤を含有する本発明の処理液は、脱脂化成兼用表面処理剤として用いることができる。

[0047] 本発明の化成処理液の調製方法は特に限定されないが、水性溶媒に必須成分(A)、(B)、任意成分(C)～(D)を任意の順序に添加して調製される。好ましい調製は、例えば、水性溶媒に必須成分、次いで任意成分の順序で添加し、常温で攪拌混合し、加温後、pHを調整する方法である。

本発明の化成処理液のpHは極めて重要であり、pHが2.0～6.5の範囲に管理されなければならない。pHが2.0未満であると、金属基材の溶解量が多くなり、スラッジが多くなるため好ましくない。また、pHが6.5を超えると、金属基材表面の酸化皮膜を除去する能力が劣り、耐食性、塗膜密着性を低下させる場合があるため好ましくない。より好ましいpHの範囲は2.5～6.0である。なお、pHの調整は、特に限定されるものではないが、硝酸や硫酸、塩酸、酢酸等の酸、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、アルカリ金属塩、アンモニア水、炭酸水素アンモニウム、アミン類等のアルカリを添加して調整される。

[0048] 本発明の金属表面処理方法は、前記の化成処理液を金属基材または金属構造体に接触させて実施される。接触させる金属基材または金属構造体の表面は清浄でなければならない。油や汚れ、また金属粉(磨耗や成形などにより

生じる)などは除去しなければならない。清浄にする方法は特に限定されるものではないが、工業的に一般的なアルカリ洗浄などを用いることができる。次いで水洗しアルカリ成分などをすすいだ金属基材または金属構造体の表面に本発明の化成処理液を接触させる。なお、上述したように、本発明の処理液に界面活性剤を含有する場合は、金属材料を予め脱脂処理し、清浄化しておかなくても、良好な皮膜を形成させることができる。即ち、この場合には、処理液接触工程において、金属材料の脱脂処理と皮膜化成処理とが同時に行われる。化成反応を行う温度は $30^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ が好ましい範囲である。また、化成反応時間は金属基材または金属構造体の基材の材質、化成処理液の濃度、化成処理温度にもよるが、一般的には、2秒 \sim 600秒の範囲である。自動車ボディに代表される複雑構造体の場合には、袋構造内部の化成処理液の置換も必要なため、一般的に30秒 \sim 120秒間浸漬接触させる。化成処理液の置換が可能であればスプレーなどの化成処理方法によっても差支えない。

- [0049] また、本発明の金属表面処理方法を、金属基材または金属構造体を陰極として、化成処理液中で電解を行う方法で実行することもできる。金属基材または金属構造体を陰極として電解を行うと、陰極界面では水素の還元反応が起り、pHが上昇する。pHの上昇に伴い、陰極界面でのチタン化合物および/またはジルコニウム化合物の安定性が低下し、酸化物または水酸化物として化成処理皮膜が析出する。
- [0050] また、金属表面処理により、金属基材から溶出する金属イオンを化成処理液が含有することは何ら問題とならない。例えば、冷延鋼板を表面処理した場合には、化成処理液中に鉄イオンが徐々に増加するが、前記含有量の範囲に化成処理液が管理されていれば、スラッジなどの問題は発生しない。ただし、積極的にこれら溶出成分を遠心分離装置、各種膜によるフィルタリングなどで系より除去することが好ましい。
- [0051] 本発明の金属表面処理方法により、耐食性能を大きく左右するチタンおよび/またはジルコニウムが合計で $0.02\text{mmol}/\text{m}^2\sim 2\text{mmol}/\text{m}^2$ の範囲で金属基

材または金属構造物に付着していることが好ましい。0.02 mmol/m²未満では、付着量が少なく満足する耐食性能が得られない。また、2 mmol/m²を超えて付着している場合は、耐食性能に特に問題はないが、塗膜密着性が低下する場合があるので好ましくない。より好ましい範囲は0.1 mmol/m²～1.5 mmol/m²である。膜厚に換算すると前記付着量は2 nm～200 nmの範囲であり、より好ましい範囲は20 nm～100 nmである。なお、化成処理皮膜は、基本的には、チタンおよび／またはジルコニウムの酸化物、水酸化物で構成されているものと考えられる。

[0052] 本発明の金属表面処理方法が施される金属基材は、必ずしも限定されるものではないが、実用上使用されている冷延鋼板、熱延酸洗鋼板、アルミニウムおよびアルミニウム合金板、亜鉛および亜鉛合金板、亜鉛めっき鋼板あるいは合金化亜鉛めっき鋼板を挙げることができる。めっき鋼板は必ずしも限定されず、溶融めっき、電気めっき、蒸着めっき等を挙げることができる。

[0053] 本発明の金属表面処理方法により化成処理皮膜が形成された金属基材または金属構造体に、電着塗装、粉体塗装、溶剤塗装などにより、塗料を塗装することができる。塗装は従来公知の塗料や方法を採用することができる。例えば、電着塗装は、アミン付加エポキシ樹脂とブロック化ポリイソシアネート硬化剤とを含有するカチオン電着塗料を用いて、粉体塗装は、ポリエステル系、エポキシ系、エポキシ／ポリエステル系、アクリル系塗料を用いて、溶剤塗装は、エポキシ変性樹脂系、メラミンアルキド樹脂系、アクリル樹脂系等の塗料を用いて行うことができる。

実施例

[0054] 以下、本発明に係る化成処理液および金属表面処理方法に関して実施例および比較例を用いて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

以下に、金属基材および金属基材の前処理方法、金属基材の表面処理方法、塗装方法、および、化成処理皮膜を有する金属基材の評価方法（成分（A）の付着量、塗膜密着性、耐食性、スラッジ発生性）を記載した。そして、

各化成処理液の組成は表 1 にも記載した。金属基材の評価結果は表 2 ~ 4 に記載した。

[0055] <基材>

金属基材は、株式会社パルテック社製の冷延鋼板：70×150×0.8mmのSPCC (JIS G 3141)、合金化溶融亜鉛めっき鋼板：70×150×0.8mmのSGCC F06 M0 (JIS G 3302)、および、アルミニウム合金板：70×150×1.0mmのA5052P (JIS A 4000) の三種を用いた。以下、冷延鋼板をSPC、合金化溶融亜鉛めっき鋼板をGA、アルミニウム合金板をALと略記する。

[0056] <清浄化（前処理）>

それぞれの金属基材は表面に防錆油が付着していたため、脱脂剤として日本パーカライジング社製「ファインクリーナー」E2001 (A剤13g/L、B剤7g/L) を使用し、40℃に加熱し、120秒間スプレー処理して脱脂した。その後30秒間スプレー水洗し、実施例および比較例の化成処理皮膜の形成に供した。

[0057] <表面処理>

表面処理は、実施例・比較例に別段の記載があるものを除き、以下に掲げる表面処理条件のいずれかにより行った。

- (1) 処理温度：45℃、 処理時間：90秒、 処理方法：浸漬
- (2) 処理温度：35℃、 処理時間：120秒、 処理方法：浸漬
- (3) 処理温度：50℃、 処理時間：45秒、 処理方法：浸漬

[0058] <塗装>

(1) 電着塗装方法

電着塗装用塗料（関西ペイント社製、GT-10HT）を用い、180秒間定電圧陰極電解して塗料を化成処理皮膜を有する金属基材表面に析出させた後、水洗し、170℃で20分間加熱焼き付けして塗膜を形成した。電圧の制御により塗膜の膜厚を20μmに調整した。

(2) 粉体塗装方法

粉体塗装用塗料（関西ペイント社製、「エバクラッド」（ポリエステル系

)) を、吐出量：180g/min、コンベアスピード：1.0m/minの条件で吹付け、化成処理皮膜を有する金属基材表面に膜厚60 μ mの塗膜を形成し、180 $^{\circ}$ Cで20分間加熱焼付けした。

(3) 溶剤塗装方法

下塗り塗料（佑光社製、「メタルキング」BT）、上塗り塗料（佑光社製、「ラクミン」260）を用い、化成処理皮膜を有する金属基材表面にスプレー塗装を行い、下塗り塗膜の膜厚は20 μ m、上塗り塗膜の膜厚は25 μ mに調整した。

[0059] <付着量>

化成処理後の各金属基材の化成処理皮膜の付着量は、X線分析装置（株式会社リガク社製、ZSX「Primus II」）による（A）の付着量の定量によった。付着量測定用のサンプルは化成処理後に水洗・脱イオン水洗をし、これを冷風乾燥して得た。

[0060] <塗膜密着性>

塗装した金属基材に基盤目（100個）のカットを入れ、沸騰水に1時間浸漬後、水をワイピングし、セロファンテープを接着後、手で該テープ剥離した。剥離しなかった基盤目の数を測定した。100が最も優れ、0が最も劣ることになる。

[0061] <耐食性>

塗装した金属基材にクロスカットを施し、塩水噴霧試験（JIS Z 2371）を実施し、480時間後のクロスカット部の片側最大膨れ幅を評価した。一般に、冷延鋼板であれば、3mm以下が良好、2mm以下が極めて良好なレベル、合金化亜鉛めっき鋼板では、1.2mm以下が良好なレベル、アルミニウム合金板では0.5mm以下が良好なレベルである。

[0062] <スラッジ発生性>

工業化時の操業性を評価する目的でスラッジ発生試験を実施した。先ず、化成処理液のpHなどの安定度合いや沈殿などの発生を確認するために所定の温度で1時間攪拌し、放置した後の外観を観察した（初期外観と称する）

その後、該化成処理液を用いて、金属基材の10m²分を、所定の処理条件で連続表面処理した。化成処理皮膜の形成および化成処理による液ロス（持ち出し）成分については、適宜、初期の濃度を保つように補給した。そして、表面処理後の化成処理液を40℃にて48時間静置した後の化成処理液の外観を観察し、沈降物（スラッジ）や液の状態（濁りなど）を目視にて観察した。スラッジの発生がないことが好ましい。

[0063]（実施例1）

下記成分（A）～（B）をこの順に下記濃度となるように水に添加し、常温で20分間攪拌した。次いで、45℃に加温し、アンモニア水を用いてpHを4.0に調整し、化成処理液1を調製した。化成処理液1を用いて、表面処理条件1で、清浄化した金属基材の表面処理を行い、化成処理皮膜を形成した。その後、該金属基材の表面を水洗し、脱イオン水洗したが、乾燥することなく、電着塗装を行い、塗膜を形成した。

（A）：硫酸ジルコニウム：0.5mmol/L

（B）：グリセリン：2.7mmol/L

（C）（D）（E）：なし

[0064]（実施例2）

下記成分（A）～（B）をこの順に下記濃度となるように水に添加し、常温で20分間攪拌した。次いで、50℃に加温し、アンモニア水を用いてpHを3.0に調整し、化成処理液2を調製した。化成処理液2を用いて、表面処理条件3で、清浄化した金属基材の表面処理を行い、化成処理皮膜を形成した。その後、該金属基材の表面を水洗し、脱イオン水洗したが、乾燥することなく、電着塗装を行い、塗膜を形成した。

（A）：硫酸チタン：4.2mmol/L

（B）：グリシン：20.9mmol/L

（C）（D）（E）：なし

[0065]（実施例3）

下記成分（A）～（C）をこの順に下記濃度となるように水に添加し、常

温で20分間攪拌した。次いで、35°Cに加熱し、アンモニア水を用いてpHを3.5に調整し、化成処理液3を調製した。化成処理液3を用いて、表面処理条件2で、清浄化した金属基材の表面処理を行い、化成処理皮膜を形成した。その後、該金属基材の表面を水洗し、脱イオン水洗したが、乾燥することなく、電着塗装を行い、塗膜を形成した。

(A) : 硝酸ジルコニウム : 1.1 mmol/L

(B) : グリコール酸 : 4.4 mmol/L

(C) : 硝酸アルミニウム : 5.6 mmol/L

(D) (E) : なし

[0066] (実施例4)

下記成分(A)~(C)をこの順に下記濃度となるように水に添加し、常温で20分間攪拌した。次いで、45°Cに加熱し、アンモニア水を用いてpHを3.0に調整し、化成処理液4を調製した。化成処理液4を用いて、表面処理条件1で、清浄化した金属基材の表面処理を行い、化成処理皮膜を形成した。その後、該金属基材の表面を水洗し、脱イオン水洗したが、乾燥することなく、電着塗装を行い、塗膜を形成した。

(A) : 硝酸チタン : 0.4 mmol/L

(B) : 乳酸 : 1.0 mmol/L

(C) : 硝酸アルミニウム : 5.6 mmol/L

(D) (E) : なし

[0067] (実施例5)

下記成分(A)~(C)および界面活性剤をこの順に下記濃度となるように水に添加し、常温で20分間攪拌した。次いで、35°Cに加熱し、アンモニア水を用いてpHを3.0に調整し、化成処理液5を調製した。化成処理液5を用いて、表面処理条件2で、脱脂処理を施していない塗油されたままの金属基材の表面処理を行い、化成処理皮膜を形成した。その後、該金属基材の表面を水洗し、脱イオン水洗したが、乾燥することなく、電着塗装を行い、塗膜を形成した。

- (A) : 酢酸ジルコニウム : 0.2 mmol/L
- (B) : シュウ酸 : 1.3 mmol/L
- (C) : 硝酸マグネシウム : 20.6 mmol/L
- (D) (E) : なし

(界面活性剤) ポリオキシエチレンアルキルエーテル (エチレンオキサイド平均付加モル数 10 mol) : 1 g/L

[0068] (実施例 6)

下記成分 (A) ~ (D) をこの順に下記濃度となるように水に添加し、常温で 20 分間攪拌した。次いで、45°C に加温し、アンモニア水を用いて pH を 3.0 に調整し、化成処理液 6 を調製した。化成処理液 6 を用いて、表面処理条件 1 で、清浄化した金属基材の表面処理を行い、化成処理皮膜を形成した。その後、該金属基材の表面を水洗し、脱イオン水洗し、100°C で 5 分乾燥した後、電着塗装を行い、塗膜を形成した。

- (A) : 硫酸ジルコニウム : 5.5 mmol/L
- (B) : 1-ヒドロキシシロエチリデン-1,1-ジホスホン酸 (HEDP) : 49.3 mmol/L
- (C) : 硝酸マグネシウム : 20.6 mmol/L
- (D) : コロイダルシリカ (分子量 60) : 16 mmol/L
- (E) : なし

[0069] (実施例 7)

下記成分 (A) ~ (E) をこの順に下記濃度となるように水に添加し、常温で 20 分間攪拌した。次いで、35°C に加温し、アンモニア水を用いて pH を 3.5 に調整し、化成処理液 7 を調製した。化成処理液 7 中で、清浄化した金属基材を陰極とし、カーボン電極を陽極に用いて、5 A/dm² で 5 秒間電解を行い、化成処理皮膜を形成した。その後、該金属基材の表面を水洗し、脱イオン水洗したが、乾燥することなく、電着塗装を行い、塗膜を形成した。

- (A) : オキシ硫酸チタン : 2.1 mmol/L

(B) : アスパラギン酸 : 12.5 mmol/L

(C) : 硝酸亜鉛 : 10.4 mmol/L

(D) : なし

(E) : ポリビニルフェノールアミノ化物 (平均分子量 10000) : 0.01 mmol/L

[0070] (実施例 8)

下記成分 (A) ~ (E) をこの順に下記濃度となるように水に添加し、常温で 20 分間攪拌した。次いで、45°C に加温し、アンモニア水を用いて pH を 4.0 に調整し、化成処理液 8 を調製した。化成処理液 8 を用いて、表面処理条件 1 で、清浄化した金属基材の表面処理を行い、化成処理皮膜を形成した。その後、該金属基材の表面を水洗し、脱イオン水洗し、100°C で 5 分乾燥した後、電着塗装を行い、塗膜を形成した。

(A) : オキシ硫酸ジルコニウム : 1.1 mmol/L

(B) : グリコール酸 : 5.5 mmol/L

(C) : 硝酸亜鉛 : 10.4 mmol/L

(D) : コロイダルシリカ (分子量 60) : 4 mmol/L

(E) : ポリビニルフェノールアミノ化物 (平均分子量 10000) : 0.01 mmol/L

[0071] (実施例 9)

下記成分 (A) ~ (C) をこの順に下記濃度となるように水に添加し、常温で 20 分間攪拌した。次いで、45°C に加温し、アンモニア水を用いて pH を 3.0 に調整し、化成処理液 9 を調製した。化成処理液 9 を用いて、表面処理条件 1 で、清浄化した金属基材の表面処理を行い、化成処理皮膜を形成した。その後、該金属基材の表面を水洗し、脱イオン水洗し、100°C で 5 分乾燥した後、粉体塗装を行い、塗膜を形成した。

(A) : 硫酸チタン : 2.1 mmol/L

(B) : アスパラギン : 10.4 mmol/L

(C) : 硝酸アルミニウム : 5.6 mmol/L

(D) (E) : なし

[0072] (実施例 10)

下記成分 (A) ~ (E) をこの順に下記濃度となるように水に添加し、常温で 20 分間攪拌した。次いで、45°C に加温し、アンモニア水を用いて pH を 4.5 に調整し、化成処理液 10 を調製した。化成処理液 10 を用いて、表面処理条件 1 で、清浄化した金属基材の表面処理を行い、化成処理皮膜を形成した。その後、該金属基材の表面を水洗し、脱イオン水洗し、100°C で 5 分乾燥した後、粉体塗装を行い、塗膜を形成した。

(A) : オキシ硫酸ジルコニウム : 1.1 mmol/L

(B) : シュウ酸 : 5.5 mmol/L

(C) : 硝酸亜鉛 : 10.4 mmol/L

(D) : なし

(E) : ポリビニルフェノールアミノ化物 (平均分子量 10000) : 0.01 mmol/L

[0073] (実施例 11)

下記成分 (A) ~ (D) をこの順に下記濃度となるように水に添加し、常温で 20 分間攪拌した。次いで、45°C に加温し、アンモニア水を用いて pH を 3.5 に調整し、化成処理液 11 を調製した。化成処理液 11 を用いて、表面処理条件 1 で、清浄化した金属基材の表面処理を行い、化成処理皮膜を形成した。その後、該金属基材の表面を水洗し、脱イオン水洗し、100°C で 5 分乾燥した後、溶剤塗装を行い、塗膜を形成した。

(A) : 硝酸チタン : 10 mmol/L

(B) : 乳酸 : 50 mmol/L

(C) : 硝酸マグネシウム : 20.6 mmol/L

(D) : アミノプロピルトリエトキシシラン (分子量 264.5) : 0.4 mmol/L

(E) : なし

[0074] (実施例 12)

下記成分（A）～（C）をこの順に下記濃度となるように水に添加し、常温で20分間攪拌した。次いで、45℃に加熱し、アンモニア水を用いてpHを3.0に調整し、化成処理液12を調製した。化成処理液12を用いて、表面処理条件1で、清浄化した金属基材の表面処理を行い、化成処理皮膜を形成した。その後、該金属基材の表面を水洗し、脱イオン水洗し、100℃で5分乾燥した後、溶剤塗装を行い、塗膜を形成した。

（A）：硫酸ジルコニウム：0.5mmol/L

（B）：リンゴ酸：2.7mmol/L

（C）：硝酸亜鉛：10.4mmol/L

（D）（E）：なし

[0075]（比較例1）

下記成分（A）下記濃度となるように水に添加し、常温で20分間攪拌した。次いで、45℃に加熱し、アンモニア水を用いてpHを3.5に調整し、化成処理液13を調製した。化成処理液13を用いて、表面処理条件1で、清浄化した金属基材の表面処理を行い、化成処理皮膜を形成した。その後、該金属基材の表面を水洗し、脱イオン水洗するが、乾燥することなく、電着塗装を行い、塗膜を形成した。

（A）：硫酸ジルコニウム：0.5mmol/L

（B）：なし

（C）（D）（E）：なし

[0076]（比較例2）

下記成分（A）～（B）をこの順に下記濃度となるように水に添加し、常温で20分間攪拌した。次いで、45℃に加熱し、アンモニア水を用いてpHを3.5に調整し、化成処理液14を調製した。化成処理液14を用いて、表面処理条件1で、清浄化した金属基材の表面処理を行い、化成処理皮膜を形成した。その後、該金属基材の表面を水洗し、脱イオン水洗するが、乾燥することなく、電着塗装を行い、塗膜を形成した。

（A）：硫酸ジルコニウム：0.5mmol/L

(B) : ギ酸 : 2.7 mmol/L

(C) (D) (E) : なし

[0077] (比較例 3)

下記成分 (A) ~ (B) をこの順に下記濃度となるように水に添加し、常温で 20 分間攪拌した。次いで、45°C に加温し、アンモニア水を用いて pH を 3.5 に調整し、化成処理液 15 を調製した。化成処理液 15 を用いて、表面処理条件 1 で、清浄化した金属基材の表面処理を行い、化成処理皮膜を形成した。その後、該金属基材の表面を水洗し、脱イオン水洗するが、乾燥することなく、電着塗装を行い、塗膜を形成した。

(A) : 硫酸ジルコニウム : 0.5 mmol/L

(B) : 酒石酸 : 2.7 mmol/L

(C) (D) (E) : なし

[0078] (比較例 4)

下記成分 (A) ~ (B) をこの順に下記濃度となるように水に添加し、常温で 20 分間攪拌した。次いで、45°C に加温し、アンモニア水を用いて pH を 3.5 に調整し、化成処理液 16 を調製した。化成処理液 16 を用いて、表面処理条件 1 で、清浄化した金属基材の表面処理を行い、化成処理皮膜を形成した。その後、該金属基材の表面を水洗し、脱イオン水洗するが、乾燥することなく、電着塗装を行い、塗膜を形成した。

(A) : 硫酸ジルコニウム : 0.5 mmol/L

(B) : 乳酸 : 0.5 mmol/L

(C) (D) (E) : なし

[0079] (比較例 5)

下記成分 (A) ~ (B) をこの順に下記濃度となるように水に添加し、常温で 20 分間攪拌した。次いで、45°C に加温し、アンモニア水を用いて pH を 3.5 に調整し、化成処理液 17 を調製した。化成処理液 17 を用いて、表面処理条件 1 で、清浄化した金属基材の表面処理を行い、化成処理皮膜を形成した。その後、該金属基材の表面を水洗し、脱イオン水洗するが、乾

燥することなく、電着塗装を行い、塗膜を形成した。

(A) : 硫酸ジルコニウム : 0.5 mmol/L

(B) : 乳酸 : 6.6 mmol/L

(C) (D) (E) : なし

[0080] (比較例 6)

下記成分 (A) ~ (C) をこの順に下記濃度となるように水に添加し、常温で 20 分間攪拌した。次いで、35°C に加温し、アンモニア水を用いて pH を 7.5 に調整し、化成処理液 18 を調製した。化成処理液 18 を用いて、表面処理条件 2 で、清浄化した金属基材の表面処理を行い、化成処理皮膜を形成した。その後、該金属基材の表面を水洗し、脱イオン水洗したが、乾燥することなく、電着塗装を行い、塗膜を形成した。

(A) : 硝酸ジルコニウム : 1.1 mmol/L

(B) : グリコール酸 : 8.8 mmol/L

(C) (D) (E) : なし

[0081] (比較例 7)

ヘキサフルオロジルコン酸水溶液に硝酸ネオジム・六水和物、ポリアリルアミン (重量平均分子量 1000) および硫酸アルミニウムを添加し、その後、純水で希釈して、ジルコニウムとして 500 質量 ppm、ネオジムとして 250 質量 ppm、ポリアリルアミンとして 30 質量 ppm、アルミニウムとして 150 質量 ppm とした。その後、フッ化アンモニウムおよび水酸化ナトリウムを極少量添加して、遊離フッ素イオン [フッ素イオンメーター (東亜電波工業社製、IM-55G) により測定] が 8 質量 ppm、pH が 3.6 である化成処理液 19 を得た。表面処理は、40°C に加温した化成処理液 19 に、清浄化した金属基材を 120 秒間浸漬した。(特開 2007-327090 号公報の発明・実施例 1 相当)

その後、表面処理後の金属基材を水洗し、脱イオン水洗するが、乾燥することなく、電着塗装を行い、塗膜を形成した。

[0082] (比較例 8)

ヘキサフルオロジルコン酸水溶液に硝酸ネオジム・六水和物、ポリアリルアミン（重量平均分子量1000）および硫酸アルミニウムを添加し、その後、純水で希釈して、ジルコニウムとして500質量ppm、ネオジムとして250質量ppm、ポリアリルアミンとして30質量ppm、アルミニウムとして150質量ppmとした。その後、フッ化アンモニウムおよび水酸化ナトリウムを極少量添加して、遊離フッ素イオン〔フッ素イオンメーター（東亜電波工業社製、IM-55G）により測定〕が8質量ppm、pHが3.6である化成処理液20を得た。表面処理は、40℃に加温した化成処理液20に、清浄化した金属基材を120秒間浸漬した。（特開2007-327090号公報の発明・実施例1相当）

その後、表面処理後の金属基材を水洗し、脱イオン水洗し、乾燥（100℃、5分間）した後、粉体塗装を行い、塗膜を形成した。

[0083]（比較例9）

ヘキサフルオロジルコン酸水溶液に硝酸ネオジム・六水和物、ポリアリルアミン（重量平均分子量1000）および硫酸アルミニウムを添加し、その後、純水で希釈して、ジルコニウムとして500質量ppm、ネオジムとして250質量ppm、ポリアリルアミンとして30質量ppm、アルミニウムとして150質量ppmとした。その後、フッ化アンモニウムおよび水酸化ナトリウムを極少量添加して遊離フッ素イオン〔フッ素イオンメーター（東亜電波工業社製、IM-55G）により測定〕が8質量ppm、pHが3.6である化成処理液21を得た。表面処理は、40℃に加温した化成処理液21に、清浄化した金属基材を120秒間浸漬した。（特開2007-327090号公報の発明・実施例1相当）

その後、上述した方法で、表面処理後の金属基材を水洗し、脱イオン水洗し、乾燥（100℃、5分間）した後、溶剤塗装を行い、塗膜を形成した。

[0084]（比較例10～12）

リン酸亜鉛化成処理剤（「パルボンド」L3020、日本パーカライジング社製）の5%水溶液を用いて、以下の条件で表面処理を行った。

表面調整： 清浄化した金属基材を、表面調整処理剤（「プレパレン」Z N、日本パーカライジング社製）を濃度0.1質量%となるように水道水で希釈した表面調整処理液に室温で30秒間浸漬することにより行った。

リン酸亜鉛処理： 表面調整した金属基材を、リン酸亜鉛化成処理剤（「パルボンド」L3020、日本パーカライジング社製）を5.0質量%となるように水道水で希釈し、さらに、フッ化水素ナトリウム試薬をフッ素の質量濃度が200質量ppmとなるように添加し、その後、全酸度および遊離酸度をカタログ値の中心に調整して得た43℃のリン酸亜鉛化成処理液に120秒間浸漬させて、リン酸亜鉛化成処理皮膜を析出させることにより行った。その後、比較例9は、電着塗装を、比較例10は粉体塗装を、比較例11は溶剤塗装を、それぞれ行い、塗膜を形成した。

[0085] 表2～4から、実施例1～12においては、いずれの金属基材に対しても、適量の付着量の化成処理皮膜が形成されたことがわかる。また、塗膜密着性、耐食性が優れていることがわかる。また、表面処理後の化成処理液は40℃で48時間放置後も透明で安定しており、スラッジは発生しなかった。

[0086] これに対し、安定化剤を含有しない化成処理液（比較例1）、安定化剤の官能基の数が少ない化成処理液（比較例2）、および、安定化剤の含有量が少ない化成処理液（比較例4）は、化成処理液の安定性が得られず、スラッジが発生した。そのため、十分な化成処理皮膜の付着量が得られず、塗膜密着性、耐食性が劣っていた。また、安定化剤の官能基が多い化成処理液（比較例3）、および、安定化剤の含有量が多い化成処理液（比較例5）は、安定化力が強く、化成処理皮膜が形成しなかったため、塗膜密着性、耐食性が劣っていた。pHが高い化成処理液（比較例6）は、金属基材表面の酸化皮膜の除去する能力が劣り、塗膜密着性、耐食性が劣っていた。

[0087]

[表1]

表 1

	A		B/A	B		C	D		E		pH	塗装	
	種類	mmol		種類	mmol		種類	mmol	種類	mmol			
実施例1	硝酸ジルコニウム	0.5	グリセリン	2.7	5.4	-	-	-	-	-	4	電着	
実施例2	硫酸チタン	4.2	グリシン	20.9	5.0	-	-	-	-	-	3	電着	
実施例3	硝酸ジルコニウム	1.1	グリコール酸	4.4	4.0	Al	5.6	-	-	-	3.5	電着	
実施例4	硝酸チタン	0.4	乳酸	1.0	2.5	Al	5.6	-	-	-	3	電着	
実施例5	酢酸ジルコニウム	0.2	シュウ酸	1.3	6.5	Mg	20.6	-	-	-	3	電着	
実施例6	硝酸ジルコニウム	5.5	HEDP	49.3	9.0	Mg	20.6	コロイダルシリカ	16	-	3	電着	
実施例7	オキシ硫酸チタン	2.1	アスパラギン酸	12.5	6.0	Zn	10.4	-	-	ポリビニルフェノール アミノ化物	0.01	3.5	電着
実施例8	オキシ硫酸ジルコニウム	1.1	グリコール酸	5.5	5.0	Zn	10.4	コロイダルシリカ	4	ポリビニルフェノール アミノ化物	0.01	4	電着
実施例9	硫酸チタン	2.1	アスパラギン	10.4	5.0	Al	5.6	-	-	-	-	3	粉体
実施例10	オキシ硫酸ジルコニウム	1.1	シュウ酸	5.5	5.0	Zn	10.4	-	-	ポリビニルフェノール アミノ化物	0.01	4.5	粉体
実施例11	硫酸チタン	10	乳酸	50	5.0	Mg	20.6	アミノプロピル トリエトキシシラン	0.4	-	-	3.5	溶剤
実施例12	硫酸ジルコニウム	0.5	リンゴ酸	2.7	5.4	Zn	10.4	-	-	-	-	3	溶剤
比較例1	硫酸ジルコニウム	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.5	電着
比較例2	硫酸ジルコニウム	0.5	蟻酸	2.7	5.4	-	-	-	-	-	-	3.5	電着
比較例3	硫酸ジルコニウム	0.5	酒石酸	2.7	5.4	-	-	-	-	-	-	3.5	電着
比較例4	硫酸ジルコニウム	0.5	乳酸	0.5	1.0	-	-	-	-	-	-	3.5	電着
比較例5	硫酸ジルコニウム	0.5	乳酸	6.6	13.2	-	-	-	-	-	-	3.5	電着
比較例6	硝酸ジルコニウム	1.1	グリコール酸	8.8	8.0	-	-	-	-	-	-	7.5	電着
比較例7	フルオロジルコニウム酸	1.1	-	-	-	Al	5.6	-	-	ポリアリルアミン	0.03	3.6	電着
比較例8	フルオロジルコニウム酸	1.1	-	-	-	Al	5.6	-	-	ポリアリルアミン	0.03	3.6	粉体
比較例9	フルオロジルコニウム酸	1.1	-	-	-	Al	5.6	-	-	ポリアリルアミン	0.03	3.6	溶剤
比較例10	りん酸亜鉛	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	電着
比較例11	りん酸亜鉛	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	粉体
比較例12	りん酸亜鉛	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	溶剤

[0088]

[表2]

表2. 評価試験結果 (冷延鋼板)

SPC

	化成皮膜特性	塗装性能		化成処理液特性	
	(A) 付着量	塗装密着性	耐食性	初期	スラッジ発生
	mmol/m ²	個	mm		40℃、48時間後
実施例1	0.5	100	0.9	透明	透明
実施例2	0.7	100	1.0	透明	透明
実施例3	0.6	100	0.8	透明	透明
実施例4	0.9	100	0.7	透明	透明
実施例5	0.7	100	1.0	透明	透明
実施例6	0.6	100	0.8	透明	透明
実施例7	0.8	100	0.9	透明	透明
実施例8	0.4	100	1.0	透明	透明
実施例9	1.3	100	1.4	透明	透明
実施例10	0.6	100	0.8	透明	透明
実施例11	1.2	100	1.1	透明	透明
実施例12	0.7	100	0.9	透明	透明
比較例1	0.1	95	3.2	白濁	スラッジ発生
比較例2	0.1	93	3.5	白濁	スラッジ発生
比較例3	0.0	82	4.6	透明	透明
比較例4	0.1	95	3.4	白濁	スラッジ発生
比較例5	0.0	80	4.8	透明	透明
比較例6	0.4	50	4.2	透明	透明
比較例7	0.6	100	0.5	透明	透明
比較例8	0.6	100	1.6	透明	透明
比較例9	0.6	100	1.1	透明	透明
比較例10		100	0.7	透明	透明
比較例11		100	1.5	透明	透明
比較例12		100	1.0	透明	透明

[0089]

[表3]

表3. 評価試験結果 (合金化亜鉛めっき鋼板)

GA

	化成皮膜特性	塗装性能		化成処理液特性	
	(A) 付着量	塗装密着性	耐食性	初期	スラッジ発生
	mmol/m ²	個	mm		40℃、48時間後
実施例1	0.4	100	0.8	透明	透明
実施例2	0.6	100	0.9	透明	透明
実施例3	0.5	100	0.6	透明	透明
実施例4	0.7	100	0.9	透明	透明
実施例5	0.6	100	0.7	透明	透明
実施例6	0.5	100	0.9	透明	透明
実施例7	0.5	100	1.0	透明	透明
実施例8	0.4	100	0.7	透明	透明
実施例9	1.0	100	1.1	透明	透明
実施例10	0.5	100	0.9	透明	透明
実施例11	0.9	100	1.0	透明	透明
実施例12	0.6	100	0.8	透明	透明
比較例1	0.1	95	1.7	白濁	スラッジ発生
比較例2	0.1	90	1.8	白濁	スラッジ発生
比較例3	0.0	88	1.8	透明	透明
比較例4	0.1	95	1.6	白濁	スラッジ発生
比較例5	0.0	88	1.9	透明	透明
比較例6	0.2	55	1.8	透明	透明
比較例7	0.5	100	0.6	透明	透明
比較例8	0.5	100	1.2	透明	透明
比較例9	0.5	100	1.4	透明	透明
比較例10		100	1.2	透明	透明
比較例11		100	1.1	透明	透明
比較例12		100	1.5	透明	透明

[0090]

[表4]

表4. 評価試験結果 (アルミニウム合金板)

Al

	化成皮膜特性	塗装性能		化成処理液特性	
	(A) 付着量	塗装密着性	耐食性	初期	スラッジ発生
	mmol/m ²	個	mm		40℃、48時間後
実施例1	0.4	100	0.3	透明	透明
実施例2	0.6	100	0.4	透明	透明
実施例3	0.5	100	0.2	透明	透明
実施例4	0.7	100	0.4	透明	透明
実施例5	0.5	100	0.4	透明	透明
実施例6	0.5	100	0.3	透明	透明
実施例7	0.6	100	0.4	透明	透明
実施例8	0.3	100	0.3	透明	透明
実施例9	1.1	100	0.3	透明	透明
実施例10	0.5	100	0.2	透明	透明
実施例11	1.0	100	0.3	透明	透明
実施例12	0.6	100	0.3	透明	透明
比較例1	0.1	98	0.9	白濁	スラッジ発生
比較例2	0.1	95	0.8	白濁	スラッジ発生
比較例3	0.0	90	0.9	透明	透明
比較例4	0.1	95	0.8	白濁	スラッジ発生
比較例5	0.0	88	1.0	透明	透明
比較例6	0.1	40	1.5	透明	透明
比較例7	0.4	100	0.2	透明	透明
比較例8	0.4	100	0.2	透明	透明
比較例9	0.4	100	0.3	透明	透明
比較例10		100	0.2	透明	透明
比較例11		100	0.4	透明	透明
比較例12		100	0.6	透明	透明

請求の範囲

- [請求項1] 水溶性チタン化合物および水溶性ジルコニウム化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(A)と、安定化剤として官能基を2~3個有する有機化合物(B)を含有する、クロムおよびフッ素フリー金属表面用化成処理液において、化合物(A)の含有量が0.1mmol/L~10mmol/L、および、有機化合物(B)の含有量が化合物(A)の金属含有量の2.5倍mol~10倍molで、処理液のpHが2.0~6.5であることを特徴とするクロムおよびフッ素フリー金属表面用化成処理液。
- [請求項2] 有機化合物(B)が、水酸基、カルボキシル基、アミノ基およびホスホン酸基から選ばれる少なくとも1種の官能基を1分子中に2~3個有する有機化合物であることを特徴とする請求項1に記載の金属表面用化成処理液。
- [請求項3] 有機化合物(B)が、カルボキシル基1個と水酸基1個を有する有機化合物；カルボキシル基1個とアミノ基1個を有する有機化合物；カルボキシル基1個とアミノ基2個を有する有機化合物；カルボキシル基2個とアミノ基1個を有する有機化合物；カルボキシル基2個と水酸基1個を有する有機化合物；ホスホン酸基2個と水酸基1個を有する有機化合物および／またはこれらの塩であることを特徴とする請求項2に記載の金属表面用化成処理液。
- [請求項4] 有機化合物(B)が、カルボキシル基を2個~3個有する有機化合物；水酸基を2個~3個有するアルコールおよび／またはこれらの塩であることを特徴とする請求項2に記載の金属表面用化成処理液。
- [請求項5] カルボキシル基1個と水酸基1個を有する有機化合物がグリコール酸、乳酸、サリチル酸；カルボキシル基1個とアミノ基1個を有する有機化合物がグリシン、アラニン；カルボキシル基1個とアミノ基2個を有する有機化合物がアスパラギン；カルボキシル基2個とアミノ基1個を有する有機化合物がアスパラギン酸、グルタミン酸；カルボ

キシル基 2 個と水酸基 1 個を有する有機化合物リンゴ酸；ホスホン酸基 2 個と水酸基 1 個を有する有機化合物が 1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸であることを特徴とする請求項 3 に記載の金属表面用化成処理液。

[請求項6] カルボキシ基を 2 個～3 個有する有機化合物がシュウ酸；水酸基を 2 個～3 個有するアルコールがグリセリンであることを特徴とする請求項 4 に記載の金属表面用化成処理液。

[請求項7] 水溶性チタン化合物（A）が、硫酸チタン、オキシ硫酸チタン、硫酸チタンアンモニウム、硝酸チタン、オキシ硝酸チタンおよび硝酸チタンアンモニウムから選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の金属表面用化成処理液。

[請求項8] 水溶性ジルコニウム化合物（A）が、硫酸ジルコニウム、オキシ硫酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウムアンモニウム、硝酸ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウムアンモニウム、酢酸ジルコニウム、乳酸ジルコニウム、塩化ジルコニウムおよび炭酸ジルコニウムアンモニウムから選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の金属表面用化成処理液。

[請求項9] さらに、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、銅、錫、鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、インジウム、イットリウム、テルル、セリウムおよびランタンから選ばれる少なくとも 1 種の金属の金属イオン（C）を含有することを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の金属表面用化成処理液。

[請求項10] さらに、シランカップリング剤およびコロイダルシリカから選ばれる少なくとも 1 種のケイ素化合物（D）を 0.02 mmol/L～20 mmol/L 含有することを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の金属表面用化成処理液。

[請求項11] さらに、アミノ基を含有する水溶性オリゴマーおよびアミノ基を含有する水溶性ポリマーから選ばれる少なくとも 1 種のカチオン性水溶

性樹脂（E）を0.001mmol/L～1mmol/L含有することを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の金属表面用化成処理液。

[請求項12] さらに、ノニオン系界面活性剤を含有することを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の金属表面用化成処理液。

[請求項13] 請求項1～12のいずれかに記載の金属表面用化成処理液を用いて、冷延鋼板、アルミニウム板およびアルミニウム合金板、亜鉛板および亜鉛合金板、ならびに、亜鉛めっき鋼板および合金化亜鉛めっき鋼板から選ばれる少なくとも1種の金属板で構成されている構造体の表面に表面処理を行い、化成処理皮膜を形成する工程を含むことを特徴とする金属表面処理方法。

[請求項14] 請求項1～12のいずれかに記載の金属表面用化成処理液を用いて、冷延鋼板、アルミニウム板およびアルミニウム合金板、亜鉛板および亜鉛合金板、ならびに、亜鉛めっき鋼板または合金化亜鉛めっき鋼板から選ばれる少なくとも1種の金属板で構成されている構造体の表面に、該金属板を陰極として電解処理し、化成処理皮膜を形成する工程を含むことを特徴とする金属表面処理方法。

[請求項15] 金属材料に、請求項12に記載の金属表面用化成処理液を接触させ、金属材料の脱脂処理と化成処理を同時に行うことを特徴とする金属表面処理方法。

[請求項16] 請求項13～15のいずれかに記載の金属表面処理方法を施した構造体の化成処理皮膜上に、電着塗装、粉体塗装および溶剤塗装から選ばれた少なくとも1種の塗装を行うことを特徴とする金属表面塗装方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/061202

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C22/43(2006.01)i, B05D3/10(2006.01)i, C23C2/06(2006.01)i, C23C2/28(2006.01)i, C23C22/12(2006.01)i, C23C22/34(2006.01)i, C23C22/36(2006.01)i, C23C22/50(2006.01)i, C23C22/53(2006.01)i, C23C22/56(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)

C23C22/00-22/86, B05D3/10, C23C2/06, C23C2/28

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
<u>X</u>	JP 2006-316342 A (Nippon Steel Corp.), 24 November 2006 (24.11.2006), claims; paragraphs [0002], [0010], [0051], [0109], [0110], [0114], [0121], [0127] (Family: none)	<u>1-6, 8, 10, 13,</u> <u>16</u> 9, 11, 12, 14, 15
<u>X</u>	JP 2001-316845 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 16 November 2001 (16.11.2001), paragraphs [0001], [0005], [0022], [0027] to [0034], [0038], [0039] & US 2001/0042491 A1 & EP 1130131 A2 & DE 60114680 D & DE 60114680 T & TW 555816 B	<u>1, 2, 8, 10, 13,</u> <u>16</u> 9, 11, 12, 14, 15

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
02 August, 2010 (02.08.10)

Date of mailing of the international search report
10 August, 2010 (10.08.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/061202

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-061431 A (Nippon Steel Corp.), 05 March 1999 (05.03.1999), claims; paragraphs [0005], [0010], [0018], [0020], [0024], [0028], [0030] & US 6190780 B1	<u>1, 2, 7, 8, 10,</u> <u>13, 16</u> 9, 11, 12, 14, 15
Y	JP 2007-138258 A (Nihon Parkerizing Co., Ltd.), 07 June 2007 (07.06.2007), claims; paragraphs [0001], [0007], [0031], [0032], [0050] to [0057] (Family: none)	9-16
Y	JP 2006-118012 A (Nihon Parkerizing Co., Ltd.), 11 May 2006 (11.05.2006), claims; paragraphs [0006], [0012], [0016], [0029], [0055], [0066] & WO 2006/043727 A1 & KR 10-2007-0069169 A & CN 101048476 A	11-16
Y	JP 2004-218071 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 05 August 2004 (05.08.2004), claims; paragraphs [0001] to [0008] (Family: none)	12-16
Y	JP 2004-190121 A (Nihon Parkerizing Co., Ltd.), 08 July 2004 (08.07.2004), claim 6; paragraphs [0014], [0034], [0051] & US 2006/0185769 A1 & EP 1571237 A1 & WO 2004/055237 A1 & CA 2509772 A & KR 10-2005-0097916 A & CN 1726304 A & CN 101487115 A	12-16
Y	JP 2008-184630 A (JFE Steel Corp.), 14 August 2008 (14.08.2008), claims; paragraphs [0008], [0017], [0018], [0027] to [0032] (Family: none)	14-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C23C22/43(2006.01)i, B05D3/10(2006.01)i, C23C2/06(2006.01)i, C23C2/28(2006.01)i, C23C22/12(2006.01)i, C23C22/34(2006.01)i, C23C22/36(2006.01)i, C23C22/50(2006.01)i, C23C22/53(2006.01)i, C23C22/56(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. C23C22/00-22/86, B05D3/10, C23C2/06, C23C2/28

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	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010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
X	JP 2006-316342 A (新日本製鐵株式会社) 2006. 11. 24, 【特許請求の範囲】、【0002】、【0010】、【0051】、 【0109】、【0110】、【0114】、【0121】、【0127】	1-6, 8, 10, 13, 16
Y	(ファミリーなし)	9, 11, 12, 14, 15
X	JP 2001-316845 A (日本ペイント株式会社) 2001. 11. 16, 【0001】、【0005】、【0022】、【0027】 - 【0034】、 【0038】、【0039】 & US 2001/0042491 A1 & EP 1130131 A2	1, 2, 8, 10, 13, 16
Y	& DE 60114680 D & DE 60114680 T & TW 555816 B	9, 11, 12, 14, 15

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、一般的な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

02.08.2010

国際調査報告の発送日

10.08.2010

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)	4E	3635
柘屋 健太郎		
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
X	JP 11-061431 A (新日本製鐵株式会社) 1999. 03. 05, 【特許請求の範囲】、【0005】、【0010】、【0018】、 【0020】、【0024】、【0028】、【0030】	1, 2, 7, 8, 10, 13, 16
Y	& US 6190780 B1	9, 11, 12, 14, 15
Y	JP 2007-138258 A (日本パーカライジング株式会社) 2007. 06. 07, 【特許請求の範囲】、【0001】、【0007】、【0031】、 【0032】、【0050】 - 【0057】 (ファミリーなし)	9-16
Y	JP 2006-118012 A (日本パーカライジング株式会社) 2006. 05. 11, 【特許請求の範囲】、【0006】、【0012】、【0016】、 【0029】、【0055】、【0066】 & WO 2006/043727 A1 & KR 10-2007-0069169 A & CN 101048476 A	11-16
Y	JP 2004-218071 A (日本ペイント株式会社) 2004. 08. 05, 【特許請求の範囲】、【0001】 - 【0008】 (ファミリーなし)	12-16
Y	JP 2004-190121 A (日本パーカライジング株式会社) 2004. 07. 08, 【請求項6】、【0014】、【0034】、【0051】 & US 2006/0185769 A1 & EP 1571237 A1 & WO 2004/055237 A1 & CA 2509772 A & KR 10-2005-0097916 A & CN 1726304 A & CN 101487115 A	12-16
Y	JP 2008-184630 A (J F E スチール株式会社) 2008. 08. 14, 【特許請求の範囲】、【0008】、【0017】、【0018】、 【0027】 - 【0032】 (ファミリーなし)	14-16