

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3571237号
(P3571237)

(45) 発行日 平成16年9月29日(2004.9.29)

(24) 登録日 平成16年7月2日(2004.7.2)

(51) Int.Cl.⁷C23F 11/00
// C07F 7/18

F I

C23F 11/00 B
C07F 7/18 L

請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平10-325213	(73) 特許権者	591007860
(22) 出願日	平成10年11月16日(1998.11.16)		株式会社日鉱マテリアルズ
(65) 公開番号	特開2000-143681(P2000-143681A)		東京都港区虎ノ門2丁目10番1号
(43) 公開日	平成12年5月26日(2000.5.26)	(74) 代理人	100094709
審査請求日	平成13年6月18日(2001.6.18)		弁理士 加々美 紀雄
		(74) 代理人	100116713
			弁理士 酒井 正己
		(74) 代理人	100117145
			弁理士 小松 純
		(72) 発明者	熊谷 正志
			埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号
			株式会社ジャパンエナジー内
		(72) 発明者	森 英之
			埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号
			株式会社ジャパンエナジー内
			最終頁に続く

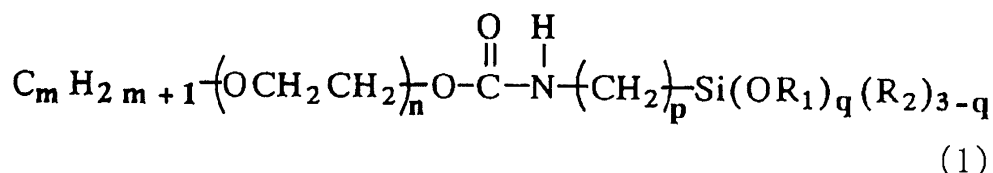
(54) 【発明の名称】 金属表面処理剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表されるポリオキシエチレンアルキルエーテル誘導体の少なくとも1種、アルキルメルカプタンおよび溶媒を含有したことを特徴とする金属表面処理剤。

【化1】



10

(ただし、式中、 R_1 、 R_2 は低級アルキル基、 $C_m H_{2m+1}$ は分岐していてもよいアルキル基、 m は1~20、 n は1~20、 p は1~20、 q は1~3を示す)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は金属材料の防錆を行うための表面処理剤に係わり、特に銀、金、銅、ニッケル、鉄、アルミニウム、亜鉛あるいはその合金などの変色防止剤として好適なポリオキシエチレンアルキルエーテル誘導体と直鎖アルキルメルカプタン及び溶媒とを含有する金属表面処理剤、および該金属表面処理剤に好適なポリオキシエチレンアルキルエーテル誘導体と

20

その製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

洗浄剤、乳化剤、帯電防止剤、消泡剤、湿潤浸透剤として工業的に広く利用されているノニオン系の界面活性剤であるポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテルにアルコキシシリル基を導入することによりシロキサン結合による高分子化を基材上で達成し、同時に基材に対してシラノール基により何らかの化学結合を形成せしめることで、優れた金属表面処理剤が得られている（特願平 1 0 - 1 1 2 1 5 6）。しかし、この金属表面処理剤は、分子内に芳香族環を有しており、紫外線などを吸収して分解反応を起こしやすく、屋外や長時間の使用により吸着性および処理皮膜の耐久性が劣化する可能性がある。そこで、同じノニオン系の界面活性剤で分子内に芳香族環を持たないポリオキシエチレンアルキルエーテルにアルコキシシリル基を導入したポリオキシエチレンアルキル誘導体と銀を初めとする各種金属に対して優れた防錆性を示すことが知られている直鎖アルキルメルカプタンを混合すれば、ポリオキシエチレンアルキル誘導体が示す防錆性と本来有する界面活性効果によりアルキルメルカプタンと相乗的に作用して金属表面処理剤としてすぐれた変色防止能を示し、しかも紫外線などの光による劣化が起きにくく長時間効果が発揮され

10

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、金属材料に対して優れた接着性をもって皮膜を形成し、該表面に優れた防錆性を付与し、かつ長時間の使用に耐え得る金属表面処理剤を提供することを目的とするとともに、またその金属表面処理剤に好適なポリオキシエチレンアルキルエーテル誘導体、その製造方法を提供することを目的とするものである。

20

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

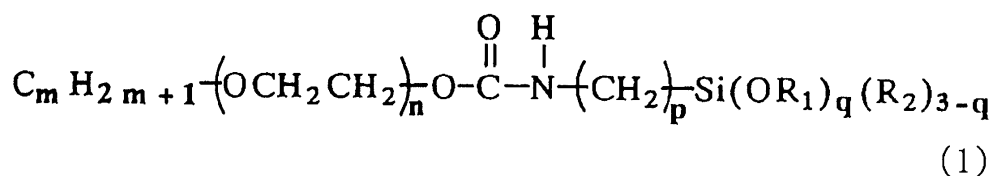
本発明者は、鋭意検討した結果、ポリオキシエチレンアルキルエーテル誘導体とアルキルメルカプタンおよびイソプロパノールに溶解することにより得られる金属表面処理剤により上記課題を解決し得ることを見だし、本発明に至った。すなわち、本発明は、（１）下記一般式（１）で表されるポリオキシエチレンアルキルエーテル誘導体の少なくとも１種、アルキルメルカプタンおよび溶媒を含有したことを特徴とする金属表面処理剤

30

に関する。

【 0 0 0 5 】

【化 2】



【 0 0 0 6 】

（ただし、式中、 R_1 、 R_2 は低級アルキル基、 $\text{C}_m \text{H}_{2m+1}$ は分岐していてもよいアルキル基、 m は 1 ～ 20、 n は 1 ～ 20、 p は 1 ～ 20、 q は 1 ～ 3 を示す）

40

【 0 0 0 9 】

上記一般式中 m は 1 ～ 20 であるが、好ましくは 6 ～ 14 である。15 以上の場合は溶媒への溶解性が充分でなく、また 5 以下では充分な防錆性が得られない。上記一般式中 n は 1 ～ 20 であるが、防錆性の観点からは 6 ～ 10 が好ましい。上記式中 q は 0 ～ 3 であるが防錆性の観点からは 2 又は 3 が特に好ましい。上記式中 p は 1 ～ 20 であるが好ましくは 1 ～ 5 である。6 以上では分子の配向性が充分でなく金属表面処理剤として適さない。上記式中 R_1 及び R_2 は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、すなわちメチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 i -ブチル、 t -ブチルを示す。

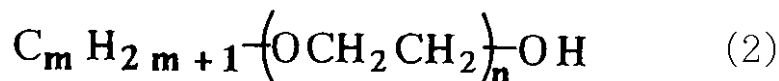
50

【 0 0 1 0 】

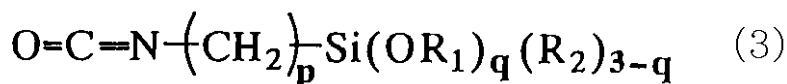
本発明に使用する前記一般式 (1) で表わされるポリオキシエチレンアルキルエーテル誘導体は下記一般式 (2) で表わされるポリオキシエチレンアルキルエーテル化合物と下記一般式 (3) で表わされるイソシアネートシラン化合物とを 2 0 ~ 1 0 0 で反応させることにより容易に製造することができる。

【 0 0 1 1 】

【 化 5 】



10



【 0 0 1 2 】

(ただし、式中、 R_1 、 R_2 は低級アルキル基、 $C_m H_{2m+1}$ は分岐していてもよいアルキル基、 m は 1 ~ 2 0、 n は 1 ~ 2 0、 p は 1 ~ 2 0、 q は 0 ~ 3 を示す) また、本発明の金属表面処理剤の他の成分であるアルキルメルカプタンとしては、たとえば炭素数 1 0 ~ 2 0 の直鎖アルキルメルカプタンが好ましく、より好ましくは炭素数 1 6 または 1 8 の直鎖アルキルメルカプタンである。

20

【 0 0 1 3 】

本発明の金属表面処理剤におけるポリオキシエチレンアルキルエーテル誘導体およびアルキルメルカプタンの濃度はそれぞれ 0 . 0 5 ~ 2 . 0 重量% の範囲で用いられる。金属表面処理剤中のポリオキシエチレンアルキルエーテル誘導体およびアルキルメルカプタンの濃度が 0 . 0 5 重量% 未満であると十分な防錆性が得られず、また 2 重量% を越えると金属表面にシミやムラが生じて好ましくない。

【 0 0 1 4 】

また、ポリオキシエチレンアルキルエーテル誘導体とアルキルメルカプタンの組成については、重量比で 1 : 5 ~ 5 : 1 が好ましく、より好ましくは 1 : 2 ~ 2 : 1 である。

30

【 0 0 1 5 】

本発明の金属表面処理剤に使用する溶媒としてはイソプロパノールが好ましいが、これに制限されるものではなく、上記の有効成分を溶解または乳化・分散できる溶媒であればよい。このような溶媒としては、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、水あるいはこれらの混合物等がある。

【 0 0 1 6 】

本発明の金属表面処理剤についてさらに詳しく述べると、その対象金属には特に制限はない。例えば、銀、金、銅、鉄、アルミニウム、亜鉛及びこれらの合金等の表面処理剤として有効である。しかし、銀、金及び銅の表面処理剤として用いることがより好適であり、特には銀鍍金、金鍍金を施した電子部品やプリント回路用銅張積層板等に用いられる銅箔の表面処理剤として用いられる場合に本発明の効果を十分に発揮することができる。

40

【 0 0 1 7 】

【 実施例 】

(ポリオキシエチレンアルキルエーテル誘導体 (1 - 1) の合成)

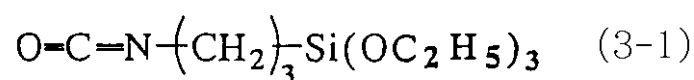
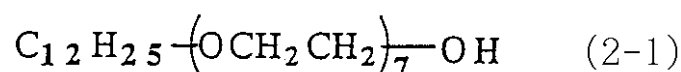
実施例 1

下記式 (2 - 1) で表されるポリオキシエチレンアルキルエーテル化合物と下記式 (3 - 1) で表される 3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシランとの反応より下記式 (1 - 1) で表される化合物の合成

【 0 0 1 8 】

【 化 6 】

50



【 0 0 1 9 】

上記式 (2 - 1) で表されるポリオキシエチレンアルキルエーテル化合物 19 . 76 g (0 . 04 mol) に反応触媒であるジブチルスズラウレートを数滴入れ室温で攪拌し溶解した。この溶液に上記式 (3 - 1) で表される 3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン 9 . 88 g (0 . 04 mol) を 20 分間かけて滴下し、室温で 1 時間反応させた。その後、反応溶液を 50 に昇温し、さらに 1 時間 30 分の間反応を続けた。反応後の溶液は薄黄色透明で粘性のある液体として得られた。反応生成物である前記式 (1 - 1) で表されるポリオキシエチレンアルキルエーテル誘導体の同定は NMR、FT-IR より行った。

10

【 0 0 2 0 】

(硫化アンモニウム変色試験)

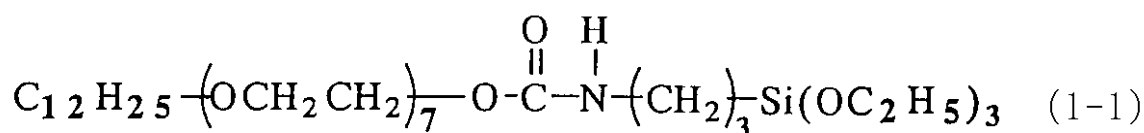
実施例 2

2 - プロパノール 99 . 1 g に下記式 (1 - 1) で表されるポリオキシエチレンアルキルエーテル誘導体 0 . 4 g と下記式で表されるオクタデシルメルカプタン 0 . 5 g を溶解し、金属表面処理剤とした。この溶液に銀鍍金を施した試験片を浸漬処理することにより、表面処理サンプルを作製した。得られたサンプルの防錆性の評価は硫化アンモニウム水溶液に試験片を浸漬し、変色の程度を目視により行った。評価方法の概略を以下に示す。

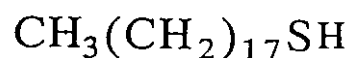
20

【 0 0 2 1 】

【 化 7 】



30



【 0 0 2 2 】

試験溶液：硫化アンモニウム 0 . 2 % 水溶液

浸漬時間：6 時間

得られた結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 3 】

40

【 表 1 】

表1 銀鍍金サンプルの硫化アンモニウム変色試験結果

試験サンプル	変色の程度
実施例 1	ほとんどなし
比較例 1	明らかに変色
比較例 2	明らかに変色
比較例 3	明らかに変色
比較例 4	激しく変色

10

【0024】

比較例 1：実施例 1 においてポリオキシエチレンアルキルエーテル誘導体を添加しなかった場合

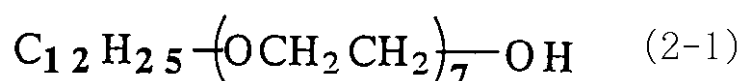
比較例 2：実施例 1 においてオクタデシルメルカプタンを添加しなかった場合

比較例 3：実施例 1 においてポリオキシエチレンアルキルエーテル誘導体のかわりに下記式(2-1)で表されるポリオキシエチレンアルキルエーテルを用いた場合

【0025】

20

【化8】



【0026】

比較例 4：未処理

(耐候性試験)

実施例 3

30

実施例 1 と同様にして金属表面処理剤を調整した。この溶液に銀試験片を浸漬処理することにより、表面処理サンプルを作製した。得られたサンプルの耐候性の評価はキセノンアークランプ式耐候性試験機による人工光源の連続照射により、変色の程度を目視により行った。評価条件の概略を以下に示す。

【0027】

放射照度：37～39 mW/cm³

照射時間：171時間

試験槽内温度：40

試験槽内湿度：40%

得られた結果を表2に示す。

40

【0028】

【表2】

表2 銀試験片の耐候性変色試験結果

	試験サンプル	変色の程度
1	実施例 2	ほとんど変色なし
2	比較例 5	白黄色に変化

50

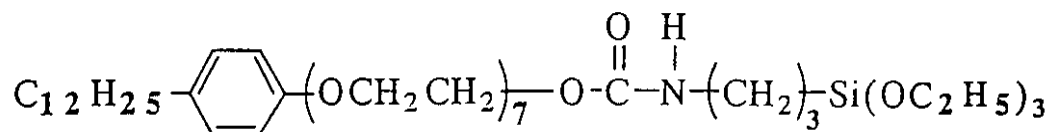
【 0 0 2 9 】

比較例 5

実施例 1 においてポリオキシエチレンアルキルエーテル誘導体の代わりに下記式で表されるポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル誘導体を用いた場合を示す。

【 0 0 3 0 】

【 化 9 】



10

【 0 0 3 1 】

【 発 明 の 効 果 】

以上の結果より、本発明による金属表面処理剤は金属の防錆性向上に有効であることが判明した。

【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

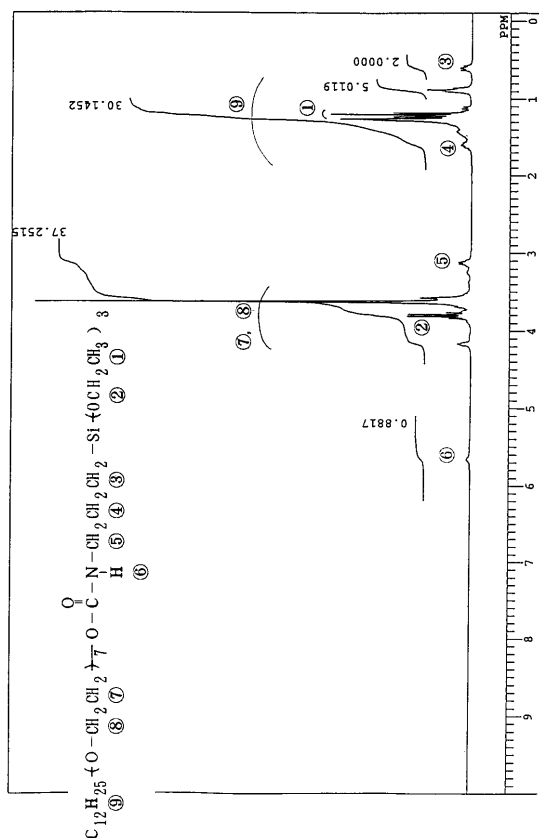
【 図 1 】 合成例で得られたポリオキシエチレンドデシルエーテル誘導体の ^1H -NMR チャート。

【 図 2 】 同上、 ^{13}C -NMRチャート。

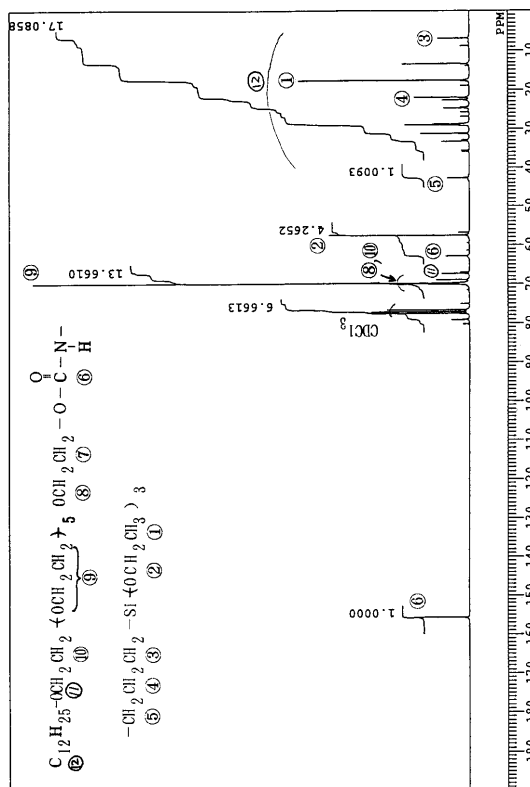
【 図 3 】 同上、FT-IRチャート。

20

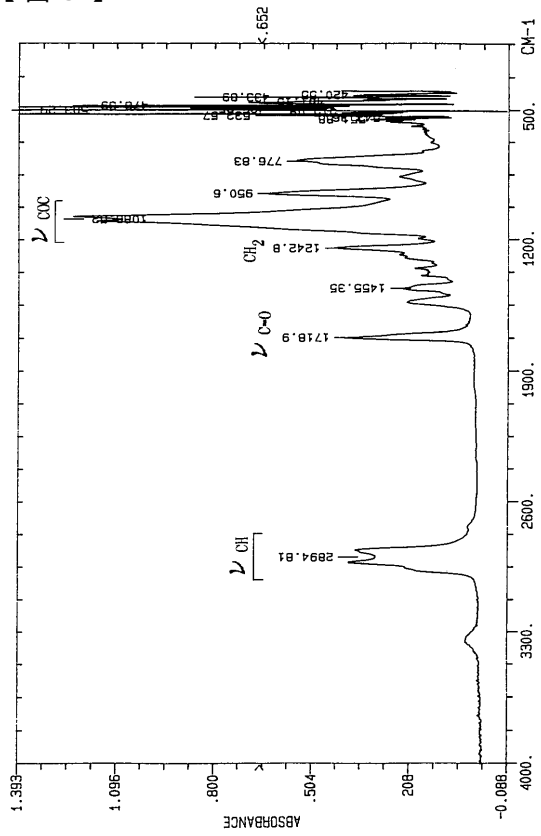
【 図 1 】



【 図 2 】



【 3 】



フロントページの続き

審査官 井上 千弥子

- (56)参考文献 特許第3382852(JP, B2)
特許第3372205(JP, B2)
特開昭59-215490(JP, A)
特開平06-025267(JP, A)
特開平03-217463(JP, A)
特開昭62-288849(JP, A)
特開昭53-043089(JP, A)
国際公開第97/038350(WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C07F 7/18
CA(STN)
REGISTRY(STN)