

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5642082号
(P5642082)

(45) 発行日 平成26年12月17日(2014.12.17)

(24) 登録日 平成26年11月7日(2014.11.7)

(51) Int.Cl.	F 1
C 23 C 22/44 (2006.01)	C 23 C 22/44
B 05 D 7/14 (2006.01)	B 05 D 7/14 A
B 32 B 15/08 (2006.01)	B 32 B 15/08 Q
B 32 B 15/095 (2006.01)	B 32 B 15/095
C 23 C 22/36 (2006.01)	C 23 C 22/36

請求項の数 12 (全 41 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-537333 (P2011-537333)
(86) (22) 出願日	平成22年10月20日 (2010.10.20)
(86) 国際出願番号	PCT/JP2010/069014
(87) 国際公開番号	W02011/049238
(87) 国際公開日	平成23年4月28日 (2011.4.28)
審査請求日	平成25年4月16日 (2013.4.16)
(31) 優先権主張番号	特願2009-241421 (P2009-241421)
(32) 優先日	平成21年10月20日 (2009.10.20)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)

(73) 特許権者	000006655 新日鐵住金株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(74) 代理人	100113918 弁理士 亀松 宏
(74) 代理人	100102990 弁理士 小林 良博
(74) 代理人	100089901 弁理士 吉井 一男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】クロムフリー表面処理亜鉛系めっき鋼板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) 分子中にアミノ基を1つ含有するシランカップリング剤(A)と、分子中にグリシジル基を1つ含有するシランカップリング剤(B)を固形分質量比[(A)/(B)]で0.50～0.75の割合で配合して得られる、分子内に下記一般式[1]で表される官能基(a)を2個以上と、水酸基(官能基(a)に含まれ得るものとは別個のもの)およびアミノ基から選ばれる少なくとも1種の親水性官能基(b)を1個以上含有し、平均の分子量が1000～10000であり、骨格中に環状シロキサン結合を有し、環状シロキサン結合と鎖状シロキサン結合の存在割合が、FT-IR反射法による環状シロキサン結合を示す1090～1100cm⁻¹の吸光度(C1)と鎖状シロキサン結合を示す1030～1040cm⁻¹の吸光度(C2)の比[C1/C2]が1.0～2.0である有機ケイ素化合物(C)と、

【化1】



(式中、R1、R2及びR3は互いに独立に、アルコキシ基又は水酸基を表し、少なく

とも 1 つはアルコキシ基を表す)

(2) 分子中にポリエーテルポリオールに由来する構造単位を有すポリエーテルポリウレタン樹脂 (E) と、

を含有する造膜成分 (c) と、

(3) チタンおよびジルコニウムから選ばれる少なくとも 1 種を有するフルオロ金属錯化合物 (H) を必須成分とするインヒビター成分 (d) と、

(4) 水性媒体、

を含有する水系金属表面処理剤を塗布し乾燥することにより各成分を含有する複合皮膜を形成した亜鉛系めっき鋼板であり、且つ、該水系処理剤の造膜成分 (c) における

(5) 有機ケイ素化合物 (C) とポリエーテルポリウレタン樹脂 (E) の固体分質量比 [(E) / (C)] が 0 . 3 3 ~ 0 . 9 0 であることを特徴とする、表面処理亜鉛系めっき鋼板。 10

【請求項 2】

前記ポリエーテルポリウレタン樹脂 (E) が分子中に芳香環および / 又は炭素数が 4 ~ 6 の脂環構造を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の表面処理亜鉛系めっき鋼板。

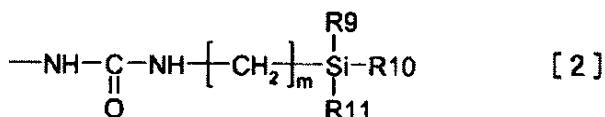
【請求項 3】

前記ポリエーテルポリウレタン樹脂 (E) が分子中にアミノ基を含有し、該アミノ基の総量に対する 4 級アンモニウム塩の割合がモル比で 0 . 7 ~ 1 . 0 であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の表面処理亜鉛系めっき鋼板。 20

【請求項 4】

前記ポリエーテルポリウレタン樹脂 (E) が分子中に下記一般式 [2] で表される構造単位 (D) を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の表面処理亜鉛系めっき鋼板。

【化 2】



30

(式中、 R 9 は水素原子、アルキル基、アリール基およびアラルキル基からなる群より選ばれる一価の有機残基、 R 10 、 R 11 は互いに独立に、アルコキシル基、アシロキシ基、水酸基およびハロゲン原子からなる群から選ばれる官能基を、 m は 1 ~ 5 の整数を表す。)

【請求項 5】

前記造膜成分 (c) に更にビスフェノール A 骨格を有するカチオン性フェノール樹脂 (F) を含有し、前記ポリエーテルポリウレタン樹脂 (E) とカチオン性フェノール樹脂 (F) の固体分質量比 [(F) / (E)] が 0 . 0 1 0 ~ 0 . 0 3 0 であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の表面処理亜鉛系めっき鋼板。 40

【請求項 6】

前記インヒビター成分 (d) が、

(6) リン酸化合物 (J)

を更に含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の表面処理亜鉛めっき鋼板。

【請求項 7】

前記インヒビター成分 (d) が、

(7) バナジウム (IV) 化合物 (K)

を更に含有することを特徴とする、請求項 6 に記載の表面処理亜鉛めっき鋼板。

【請求項 8】

50

(8) 前記有機ケイ素化合物(C)由来の Si (Si)と前記チタンおよびジルコニウムから選ばれる少なくとも1種を有するフルオロ金属錯化合物(H)の金属成分(M)の質量比〔(M) / (Si)〕が0.08~0.20であり、

(9) 前記有機ケイ素化合物(C)と前記リン酸化合物(J)の固形分質量比〔(J) / (C)〕が0.02~0.11であり、

(10) 前記有機ケイ素化合物(C)と前記バナジウム(IV)化合物(K)の固形分質量比〔(K) / (C)〕が0.02~0.06

であることを特徴とする、請求項7に記載の表面処理亜鉛系めっき鋼板。

【請求項9】

前記フルオロ金属錯化合物(H)の金属成分(M)がチタン(M_T)とジルコニウム(M_Z)の双方を含有し、各々の金属成分質量比〔(M_T) / (M_Z)〕が0.50~0.80であることを特徴とする、請求項1~8のいずれか1項に記載の表面処理亜鉛系めっき鋼板。 10

【請求項10】

前記インヒビター成分(d)が、更にMg、CoおよびWから選ばれる少なくとも1種の金属成分を含有することを特徴とする、請求項1~9のいずれか1項に記載の表面処理亜鉛系めっき鋼板。

【請求項11】

前記水系金属表面処理剤が、更にポリエチレンワックス(L)を含有し、前記有機ケイ素化合物(C)とポリエチレンワックス(L)の固形分質量比〔(L) / (C)〕が0.05~0.30であることを特徴とする、請求項1~10のいずれか1項に記載の表面処理亜鉛系めっき鋼板。 20

【請求項12】

亜鉛系めっき鋼板表面に、請求項1~11のいずれか1項に記載の水系金属表面処理剤を塗布し、50~250の到達温度で乾燥を行い、乾燥後の皮膜重量が0.2~5.0g/m²であることを特徴とする、表面処理亜鉛系めっき鋼板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カチオン系クロムフリー表面処理剤にて表面処理を施した、耐食性、耐アルカリ性や耐溶剤性などの耐洗浄剤性、耐汗性、皮膜密着性、塗料密着性および印刷密着性などの密着性、耐湿変色性や耐結露性などの耐水性に優れ、且つ加工性および摺動性にも優れるクロムフリー表面処理を施した亜鉛系めっき鋼板に関する。 30

【背景技術】

【0002】

一般的に金属材料表面への密着性に優れ、金属材料表面に耐食性や耐指紋性などを付与する技術として、金属材料表面に、クロム酸、重クロム酸又はそれらの塩を主成分として含有する処理液によりクロメート処理を施す方法、リン酸塩処理を施す方法、有機樹脂皮膜処理を施す方法、などが知られており、実用に供されている。

【0003】

従来、実用に供されているクロメート処理には、クロム酸クロメート等のクロムを含有する処理液に該金属材料表面を接触させてクロメート皮膜を析出させる、或いは塗布して乾燥させる等して金属表面にクロメート皮膜を形成させる方法が挙げられる。しかしながら、これらの無機系のクロメート皮膜単独では、皮膜が硬質で脆く潤滑性に乏しいため、皮膜が脱落し外観を損ねるだけでなく、充分な加工ができず、素材に亀裂が生じ、割れてしまうという不具合が生じる。また、さらに、作業時に作業者の指紋が付着し、脱脂洗浄してもその痕跡が残るため、外観を損ねる不具合もある。そこで一般には、高耐食性、耐指紋性、耐傷付き性、潤滑性、塗装密着性等のすべての性能を満足するためには、金属材料表面にクロメート皮膜を形成し、形成されたクロメート皮膜上に、さらに樹脂皮膜を設ける2層処理が行われている。 40

【0004】

1層処理ですべての性能を満足させようとする試みとしては、クロメートと樹脂皮膜とを一度に形成させる樹脂クロメートが検討され、特許文献1には、アルミニウム・亜鉛めつき鋼板の表面に、特定の水分散系又は水溶性樹脂と特定量の6価クロムを配合した樹脂組成物を塗布する処理方法、特許文献2には、無機化合物の6価クロムイオン又は6価クロムイオンと3価クロムイオン、及び特定の乳化重合条件で重合したアクリルエマルジョンを含有する金属表面処理組成物が開示されている。

【0005】

しかしながら、上記クロメート処理は、皮膜中に含有される6価クロムが、徐々に解け出す性質を持っており、環境面、安全面に問題を有している。

10

【0006】

クロムを有さないノンクロメート処理液を用いる方法としては、特許文献3に、特定構造のフェノール樹脂系重合体と酸性化合物とを含有する金属材料表面処理用重合体組成物及び表面処理方法、特許文献4に、互いに異種でかつ互いに反応し得る特定構造の反応性官能基を有する2種以上のシランカップリング剤を含有する耐指紋性等に優れた金属表面処理剤及び処理方法、特許文献5に、特定構造のシランカップリング剤と特定構造のフェノール樹脂系重合体とを含有する金属表面処理剤及び処理方法、特許文献6に、少なくとも1個の窒素原子を有するエポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂等の有機高分子と特定の多価アニオンとを含有する金属表面処理剤、処理方法及び処理金属材料、特許文献7に、(1)特定構造のビスフェノールAエポキシ系樹脂を含有する防錆剤、(2)フェノール系樹脂とそれ以外のポリエステル等の特定の樹脂とを特定比で含有する防錆剤、(1)と(2)とを用いる処理方法及び処理金属材料が開示されている。

20

【0007】

しかしながら、これらのクロムを含有しない技術は、耐食性、耐アルカリ性や耐溶剤性などの耐洗浄剤性、皮膜密着性、塗料密着性および印刷密着性などの密着性、耐湿変色性や耐結露性などの耐水性に優れ、極めて加工性および摺動性の全てを満足するものではなく、実用化に至って依然として問題を抱えている。

【0008】

このようにいずれの方法でもクロメート皮膜の代替として使用できるような表面処理剤を得られていないのが現状であり、これらを総合的に満足できる表面処理剤および処理方法の開発が強く要求されているのである。

30

【先行技術文献】**【特許文献】****【0009】**

【特許文献1】特公平4-2672号公報

【特許文献2】特公平7-6070号公報

【特許文献3】特開平7-278410号公報

【特許文献4】特開平8-73775号公報

【特許文献5】特開平9-241576号公報

【特許文献6】特開平10-1789号公報

【特許文献7】特開平10-60233号公報

40

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0010】**

本発明は、従来技術の上記問題点を解決して、耐食性、耐アルカリ性や耐溶剤性などの耐洗浄剤性、耐汗性、皮膜密着性、塗料密着性および印刷密着性などの密着性、耐湿変色性や耐結露性などの耐水性に優れ、且つ加工性および摺動性にも優れるクロムフリー表面処理亜鉛めつき鋼板を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】**【0011】**

50

すなわち、本発明は、(1)分子中にアミノ基を1つ含有するシランカップリング剤(A)と、分子中にグリシジル基を1つ含有するシランカップリング剤(B)を固形分質量比[(A)/(B)]で0.50～0.75の割合で配合して得られる、分子内に下記一般式[1]で表される官能基(a)を2個以上と、水酸基(官能基(a)に含まれ得るものとは別個のもの)およびアミノ基から選ばれる少なくとも1種の親水性官能基(b)を1個以上含有し、平均の分子量が1000～10000であり、骨格中に環状シロキサン結合を有し、環状シロキサン結合と鎖状シロキサン結合の存在割合が、FT-IR反射法による環状シロキサン結合を示す1090～1100cm⁻¹の吸光度(C1)と鎖状シロキサン結合を示す1030～1040cm⁻¹の吸光度(C2)の比[C1/C2]が1.0～2.0である有機ケイ素化合物(C)と、

【化1】



(式中、R1、R2及びR3は互いに独立に、アルコキシ基又は水酸基を表し、少なくとも1つはアルコキシ基を表す)

(2)分子中にポリエーテルポリオールに由来する構造単位を有すポリエーテルポリウレタン樹脂(E)と、

を含有する造膜成分(c)と、

(3)チタンおよびジルコニウムから選ばれる少なくとも1種を有するフルオロ金属錯化合物(H)を必須成分とするインヒビター成分(d)と、

(4)水性媒体、

を含有する水系金属表面処理剤を塗布し乾燥することにより各成分を含有する複合皮膜を形成した亜鉛系めっき鋼板であり、且つ、該水系処理剤の造膜成分(c)における

(5)有機ケイ素化合物(C)とポリエーテルポリウレタン樹脂(E)の固形分質量比[(E)/(C)]が0.33～0.90であることを特徴とする、表面処理亜鉛系めっき鋼板に関する。

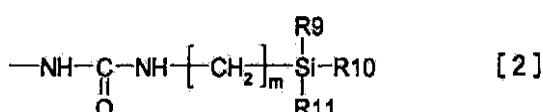
【0013】

前記有機ケイ素化合物(C)における環状シロキサン結合と鎖状シロキサン結合の存在割合が、FT-IR反射法による環状シロキサン結合を示す1090～1100cm⁻¹の吸光度(C1)と鎖状シロキサン結合を示す1030～1040cm⁻¹の吸光度(C2)の比[C1/(C1+C2)]が1.0～2.0であることが好ましい。

【0014】

また、本発明のポリエーテルポリウレタン樹脂(E)が分子中に芳香環および/又は炭素数が4～6の脂環構造を有することが好ましく、前記ポリエーテルポリウレタン樹脂(E)が分子中にアミノ基を含有し、該アミノ基の総量に対する4級アンモニウム塩の割合がモル比で0.7～1.0であることが好ましい。また、前記ポリエーテルポリウレタン樹脂(E)が分子中に下記一般式[2]で表される構造単位(D)を有することが好ましい。

【化2】



(式中、R9は水素原子、アルキル基、アリール基およびアラルキル基からなる群より選ばれる一価の有機残基、R10、R11は互いに独立に、アルコキシル基、アシロキシ

10

20

30

40

50

基、水酸基およびハロゲン原子からなる群から選ばれる官能基を、 m は1～5の整数を表す。)

【0015】

また本発明の造膜成分(c)は、更にビスフェノールA骨格を有するカチオン性フェノール樹脂(F)を含有し、前記ポリエーテルポリウレタン樹脂(E)とカチオン性フェノール樹脂(F)の固形分質量比[(F)/(E)]が0.010～0.030であることが好ましい。

【0016】

前記インヒビター成分(d)が、

(6)リン酸化合物(J)

を更に含有することが好ましく、

(6)リン酸化合物(J)と(7)バナジウム(IV)化合物(K)

の両方を更に含有することがより好ましく、

(8)前記有機ケイ素化合物(C)由来のSi(Si)と前記チタンおよびジルコニウムから選ばれる少なくとも1種を有するフルオロ金属錯化合物(H)の金属成分(M)の質量比[(M)/(Si)]が0.08～0.20であり、

(9)前記有機ケイ素化合物(C)と前記リン酸化合物(J)の固形分質量比[(J)/(C)]が0.02～0.11であり、

(10)前記有機ケイ素化合物(C)と前記バナジウム(IV)化合物(K)の固形分質量比[(K)/(C)]が0.02～0.06であることが好ましい。

【0017】

また、本発明のフルオロ金属錯化合物(H)の金属成分(M)がチタン(M_T)とジルコニウム(M_Z)の双方を含有し、各々の金属成分比[(M_T)/(M_Z)]が0.50～0.80であることが好ましく、前記インヒビター成分(d)が、更にMg、CoおよびWから選ばれる少なくとも1種の金属成分を含有することが好ましい。

【0018】

前記水系金属表面処理剤が、更にポリエチレンワックス(L)を含有し、前記有機ケイ素化合物(C)とポリエチレンワックス(L)の固形分質量比[(L)/(C)]が0.05～0.30であることが好ましい。

【0019】

前記表面処理亜鉛系めっき鋼板は、亜鉛系めっき鋼板の表面に、前記水系金属表面処理剤を塗布し、50～250の到達温度で乾燥を行い、乾燥後の皮膜重量が0.2～5.0g/m²であることが好ましい。

【発明の効果】

【0020】

本発明の表面処理亜鉛系めっき鋼板は、耐食性、耐アルカリ性や耐溶剤性などの耐洗浄剤性、耐汗性、皮膜密着性、塗料密着性および印刷密着性などの密着性、耐湿変色性や耐結露性などの耐水性に優れるとともに、加工性および摺動性にも極めて優れる。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明のクロムフリー表面処理亜鉛系めっき鋼板の水系金属表面処理剤は、造膜成分(c)として有機ケイ素化合物(C)と、ポリエーテルポリウレタン樹脂(E)の2つを必須成分とする。

【0022】

前記有機ケイ素化合物(C)は、分子中にアミノ基を1つ含有するシランカップリング剤(A)と、分子中にグリシジル基を1つ含有するシランカップリング剤(B)を固形分質量比[(A)/(B)]で0.50～0.75の割合で配合して得られるものである。シランカップリング剤(A)とシランカップリング剤(B)の配合比率としては、固形分質量比[(A)/(B)]で0.50～0.75の割合である必要があり、0.50～0.65であることが好ましく、0.55～0.65であることが最も好ましい。固形分質

10

20

30

40

50

量比〔(A)/(B)〕が0.50未満であると、有機ケイ素化合物(C)の疎水性および自己架橋性が高くなるため、処理剤安定性が著しく低下し好ましくない。逆に固形分質量比〔(A)/(B)〕が0.75を超えると、有機ケイ素化合物(C)の親水性およびカチオン性が高くなりすぎ、得られる皮膜の耐水性および耐汗性が著しく低下するため好ましくない。

【0023】

また、前記有機ケイ素化合物(C)は、骨格中に環状シロキサン結合を有する必要がある。骨格中にSiを含む環状構造を有していないと、造膜成分(c)のバリア性や密着性が低くなり、耐食性や耐洗浄剤性、皮膜密着性など全ての性能が低下する。

【0024】

また、本発明中における前記分子中にアミノ基を1つ含有するシランカップリング剤(A)としては、特に限定するものではないが、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシランなどを例示することができ、分子中にグリシジル基を1つ含有するシランカップリング剤(B)としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランなどを例示することができる。

【0025】

また、前記有機ケイ素化合物(C)における官能基(a)の数は2個以上であることが必要である。官能基(a)の数が1個である場合には、亜鉛系めっき鋼板表面との密着性、有機ケイ素化合物(C)の自己架橋性、後述のポリエーテルポリウレタン樹脂(E)との結合性が低下し、皮膜が充分に形成されないため、本発明の効果全てが得られない。官能基(a)のR1、R2及びR3の定義におけるアルキル基及びアルコキシ基の炭素数は、特に制限されないが、1から6であるのが好ましく、1から4であるのがより好ましく、1又は2であるのがもっとも好ましい。

【0026】

さらに、前記有機ケイ素化合物(C)における官能基(b)の存在割合としては、一分子内一個以上であれば良く、また平均の分子量が1000~10000であることが必要であり、1300~6000であることが好ましい。ここでいう分子量は、特に限定するものではないが、TOF-MS法による直接測定およびクロマトグラフィー法による換算測定のいずれかを用いて良く、GFC(ゲルfiltrレーションクロマトグラフィー)を用い、分子量標準物質としてエチレングリコールを用いることが好ましい。同法で求めた平均の分子量が1000未満であると、有機ケイ素化合物の水溶解性が高くなるため、形成された皮膜の耐水性が著しく低くなる。一方、平均の分子量が10000を超えると、前記有機ケイ素化合物(C)を水中で安定に溶解または分散させることが困難になる。

【0027】

前記有機ケイ素化合物(C)は、環状シロキサン構造を有する必要があり、その存在割合が、FT-IR反射法による環状シロキサン結合を示す1090~1100cm⁻¹の吸光度(C1)と鎖状シロキサン結合を示す1030~1040cm⁻¹の吸光度(C2)の比[C1/C2]が1.0~2.0ことが最も好ましい。前記比[C1/C1]が1.0~2.0であると、環状構造によるバリア性と鎖構造による柔軟性の双方をバランスよく備えることができ、耐食性や耐洗浄剤性、皮膜密着性など全ての性能が向上する。また、樹脂分子と環状シロキサン結合部の絡合により、より強靭で緻密な皮膜が形成される。

【0028】

また、本発明の有機ケイ素化合物(C)の製造方法は、特に限定するものではないが、pH4に調整した水に、前記シランカップリング剤(A)と、前記シランカップリング剤(B)を順次添加し、所定時間攪拌する方法が挙げられる。ここで、前記シランカップリング剤(A)を添加すると水溶液が発熱するため、前もって水を冷却しておき、加えて所定時間冷却し続け、一定の温度範囲にて製造することによって前記有機ケイ素化合物(C)における環状シロキサン結合と鎖状シロキサン結合の存在比を制御することができる。

10

20

30

40

50

【0029】

本発明の必須成分である前記ポリエーテルポリウレタン樹脂(E)は、ポリエーテル系であることが必要である。ポリエステルポリウレタン樹脂は、酸やアルカリにより加水分解を生じるため好ましくなく、ポリカーボネートポリウレタンは、硬くて脆い皮膜を形成しやすく、加工時の密着性や加工部の耐食性に劣るため好ましくない。

【0030】

また、前記ポリエーテルポリウレタン樹脂(E)が分子中に芳香環および/又は炭素数が4~6の脂環構造を有することが好ましい。芳香環や脂環構造を有することで前述の有機ケイ素化合物(C)の環状構造との絡合が生じるため、皮膜のバリア性が改善する。また、前記ポリエーテルポリウレタン樹脂(E)が分子中にアミノ基を含有し、該アミノ基の総量に対する4級アンモニウム塩の割合がモル比で0.7~1.0であることが好ましい。該アミノ基の総量に対する4級アンモニウム塩の割合がこの範囲であると、前記ポリエーテルポリウレタン樹脂(E)のディスパージョン安定性と造膜後の耐水性の双方を満足できる。10

【0031】

さらに、前記ポリエーテルポリウレタン樹脂(E)が分子中に下記一般式[2]で表される構造単位(D)を有することが好ましい。構造単位(D)を含有することで、前記有機ケイ素化合物(C)との反応点と自己架橋点を有するため、架橋度が上がり耐食性や耐洗浄剤性が著しく改善する。また、前記構造単位(D)中のR9、R10、R11は、特に限定するものではないが、R9は水素原子、アルキル基、アリール基およびアラルキル基からなる群より選ばれる一価の有機残基、R10、R11は互いに独立に、アルコキシリル基、アシロキシリル基、水酸基およびハロゲン原子からなる群から選ばれる官能基であることが好ましく、R9はアルキル基であることが最も好ましく、R10、R11は水酸基であることが最も好ましい。また、構造単位(D)のエチレン鎖数mは、特に限定するものではないが、1~5であることが好ましく、2又は3であることが最も好ましい。20

【0032】

また、本発明のポリエーテルポリウレタン樹脂(E)は、特に限定するものではないが、ポリエーテルポリオールと脂肪族、脂環式もしくは芳香族ポリイソシアネートとの縮合物であるポリウレタン樹脂であって、用いるポリオールの一部として、(置換)アミノ基を有するポリオールを用いることによって得られるポリウレタンである。ポリエーテルポリオールとしては、開始剤としてエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、(脂肪族ジオールの追加)、サッカロース、メチレングリコール、グリセリンなどを用い、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、エピクロルヒドリン、テトロヒドロフラン、シクロヘキシレンなどの化合物の1種以上を付加重合することによって得られるものを使用することができ、ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジシクロヘキシリルメタンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等が挙げられる。30

【0033】

また、本発明の造膜成分(c)における有機ケイ素化合物(C)と、ポリエーテルポリウレタン樹脂(E)の固形分に対する配合比に関しては、有機ケイ素化合物(C)とポリエーテルポリウレタン樹脂(E)の固形分質量比[(E)/(C)]が0.33~0.90である必要があり、0.33~0.80であることがより好ましく、0.35~0.70であることが最も好ましい。当該固形分質量比[(E)/(C)]が0.33未満であると、造膜成分(c)のバリア性が低下するため好ましくなく、逆に0.90を超えると、有機ケイ素化合物(C)に起因した素材との密着性が著しく低下し、諸性能全般が低下するため好ましくない。40

【0034】

1020304050

また、本発明の造膜成分(c)には、更にビスフェノールA骨格を有するカチオン性フェノール樹脂(F)を含有することが耐食性や耐溶剤性を改善する上で好ましい。前記ポリエーテルポリウレタン樹脂(E)と、前記カチオン性フェノール樹脂(F)の固形分に対する配合比に関しては、ポリエーテルポリウレタン樹脂(E)とカチオン性フェノール樹脂(F)の固形分質量比[(F) / (E)]が0.010~0.030である必要があり、0.010~0.025であることがより好ましく、0.010~0.022であることが最も好ましい。当該質量比[(F) / (E)]が0.010未満であると、カチオン性フェノール樹脂(F)の添加効果が発現せず、耐食性や耐溶剤性が低下するため好ましくなく、0.030を超えると、皮膜がカチオン性フェノール樹脂により微黄色に着色されるとともに、高湿環境下や紫外線暴露環境下において、著しい黄変を生じるため好ましくない。

【 0 0 3 5 】

本発明のクロムフリー表面処理亜鉛系めっき鋼板の水系金属表面処理剤は、インヒビター成分(d)として、チタンおよびジルコニウムから選ばれる少なくとも1種を有するフルオロ金属錯化合物(H)を必須成分として含有する必要がある。

【 0 0 3 6 】

前記チタンおよびジルコニウムから選ばれる少なくとも1種を有するフルオロ金属錯化合物(H)としては、特に限定するものではないが、チタンフッ化水素酸、ジルコンフッ化水素酸やそれらのアンモニウム塩、アルカリ金属塩などを例示することができる。

【 0 0 3 7 】

本発明のインヒビター成分(d)における前記有機ケイ素化合物(C)と前記チタンおよびジルコニウムから選ばれる少なくとも1種を有するフルオロ金属錯化合物(H)の配合比に関して、前記有機ケイ素化合物(C)由来の Si(Si)と前記チタンおよびジルコニウムから選ばれる少なくとも1種を有するフルオロ金属錯化合物(H)の金属成分(M)の質量比[(Si) / (M)]が0.08~0.20であることが好ましく、0.12~0.20であることがより好ましく、0.14~0.18であることが最も好ましい。当該金属成分(M)の質量比[(Si) / (M)]が0.08未満であると、皮膜形成時において前記金属成分から形成される酸化物皮膜の生成量が少なくなり、耐食性が低くなるため好ましくなく、0.20を超えると、前記金属成分から形成される酸化物皮膜の素材表面被覆率が高くなり、前記有機ケイ素化合物(C)の素材との反応点が少なくなるため、有機ケイ素化合物(C)による密着性付与効果が小さくなり、本発明の効果全般が低下するため好ましくない。

【 0 0 3 8 】

また、前記フルオロ金属錯化合物(H)の金属成分(M)がチタン(M_T)とジルコニウム(M_Z)の双方を含有することが耐食性や耐アルカリ性を両立する上で好ましい。各々の金属成分質量比[(M_T) / (M_Z)]は0.50~0.80であることが好ましく、0.60~0.80であることがより好ましく、0.60~0.70であることが最も好ましい。当該金属成分質量比[(M_T) / (M_Z)]が0.50未満であるとチタンの酸化物皮膜が少なくなり、相対的に硬いジルコニウムの酸化物の存在割合が高くなるため、素材の塑性変形に付随した皮膜の変形に対して脆くなり、皮膜欠陥が生じ耐食性が低下するため好ましくなく、逆に0.80を超えると、相対的に耐アルカリ性の低いチタンの酸化物皮膜の存在割合が高くなるため、皮膜の耐アルカリ性が低下し、アルカリ試験後の耐食性が低下するため好ましくない。

【 0 0 3 9 】

また、本発明のインヒビター成分(d)は、耐食性を改善するために、リン酸化合物(J)を更に含有することが好ましく、リン酸化合物(J)とバナジウム(IV)化合物(K)の両方を更に含有することがより好ましい。リン酸化合物(J)としては、特に限定するものではないが、リン酸、リン酸のアンモニウム塩、リン酸のアルカリ金属塩、リン酸のアルカリ土類金属塩などが挙げられる。これらは主に耐食性を付与する効果があり、リン酸化合物(J)の塩の種類により、リン酸の溶出性を制御することができ、耐食性保

10

20

30

40

50

持時間を長くすることができる。このなかでもリン酸、または重リン酸マグネシウムがより大きな耐食性改善効果が得られるため好ましく、リン酸と重リン酸マグネシウムを併用することがより好ましい。

【0040】

また、本発明のインヒビター成分(d)における有機ケイ素化合物(C)とリン酸化合物(J)の配合比に関して、有機ケイ素化合物(C)とリン酸化合物(J)の固形分質量比[(J)/(C)]が0.020~0.110であることが好ましく、0.030~0.110であることがより好ましく、0.040~0.100であることが最も好ましい。当該固形分質量比[(J)/(C)]が0.020未満であると、リン酸化合物(J)の添加効果である耐アルカリ性や耐食性などの効果が発現しないため好ましくなく、0.110を超えると金属表面処理剤安定性が低下するため好ましくない。
10

【0041】

バナジウム(IV)化合物(K)としては、特に限定するものではないが、五酸化バナジウム[V₂O₅]、メタバナジン酸[HVO₃]、メタバナジン酸アンモニウム[NH₄VO₃]メタバナジン酸ナトリウム[NaVO₃]、オキシ三塩化バナジウム[VOCl₃]などの化合物のバナジウム(V)をアルコール類、有機酸類等の還元剤を用いてバナジウム(IV)に還元したもの、二酸化バナジウム[VO₂]、バナジウムオキシアセチルアセトネート[VO(C₅H₇O₂)₂]、オキシ硫酸バナジウム[VO₄²⁻]などのバナジウム(IV)含有化合物、バナジウムアセチルアセトネート[V(C₅H₇O₂)₃]三酸化バナジウム[V₂O₃]、三塩化バナジウム[VC1₃]などの化合物のバナジウム(III)を任意の酸化剤にてバナジウム(IV)に酸化したものなどが挙げられる。
20

【0042】

また、本発明のインヒビター成分(d)における有機ケイ素化合物(C)とバナジウム化合物(K)の配合比に関して、有機ケイ素化合物(C)とバナジウム化合物(K)の固形分質量比[(K)/(C)]が0.020~0.060であることが好ましく、0.025~0.060であることがより好ましく、0.030~0.055であることが最も好ましい。当該固形分質量比[(K)/(C)]が0.020未満であると、バナジウム(IV)化合物(K)に起因したインヒビター効果が得られないため好ましくなく、0.060を超えると、バナジウム(IV)化合物と当該皮膜に含まれる有機物との錯化合物により、高湿化において皮膜が黄色着色し易くなるため好ましくない。
30

【0043】

本発明の水系金属表面処理剤には、更にポリエチレンワックス(L)を含有することが加工性および摺動性を改善する上で好ましい。前記ポリエチレンワックス(L)の配合比に関して、前記有機ケイ素化合物(C)と前記ポリエチレンワックス(L)の固形分との質量比[(L)/(C)]が0.05~0.30である必要があり、0.07~0.30であることが好ましく、0.10~0.25であることが最も好ましい。当該質量比[(L)/(C)]が0.05未満であると、充分な潤滑性が発現しないため好ましくなく、0.30を超えると当該ポリエチレンワックスによって皮膜の連続性が阻害され、皮膜が割れやすくなり、耐食性が低下するため好ましくない。
40

【0044】

本発明の表面処理金属材は、前記水系金属表面処理剤を塗布し、50~250の到達温度で乾燥を行い、乾燥後の皮膜重量が0.2~5.0g/m²であることが好ましい。乾燥温度については、到達温度で50~250であることが好ましく、70~150であることがより好ましく、100~140であることが最も好ましい。到達温度が50未満であると、該水系金属表面処理剤の溶媒が完全に揮発しないため好ましくない。逆に250を超えると、該水系金属表面処理剤にて形成された皮膜の有機鎖の一部が分解するため好ましくない。皮膜重量に関しては、0.2~5.0g/m²であることが好ましく、0.5~3.0g/m²であることがより好ましく、0.8~2.0g/m²であることが最も好ましい。皮膜重量が0.2g/m²未満であると、該金属材の表
50

面を被覆できないため耐食性が著しく低下するため好ましくない。逆に 5.0 g/m^2 を超えると、皮膜密着性が低下するため好ましくない。

【0045】

本発明に用いる水系金属表面処理剤は、本発明の効果を損なわない範囲で、塗工性を向上させるためのレベリング剤や水溶性溶剤、金属安定化剤、エッチング抑制剤などを使用することが可能である。レベリング剤としては、ノニオンまたはカチオンの界面活性剤として、ポリエチレンオキサイドもしくはポリプロピレンオキサイド付加物やアセチレングリコール化合物などが挙げられ、水溶性溶剤としてはエタノール、イソプロピルアルコール、 t -ブチルアルコールおよびプロピレングリコールなどのアルコール類、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのセロソルブ類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトンなどのケトン類が挙げられる。金属安定化剤としては、EDTA、DTPAなどのキレート化合物が挙げられ、エッチング抑制剤としては、エチレンジアミン、トリエチレンペントミン、グアニジンおよびピリミジンなどのアミン化合物類が挙げられる。特に一分子内に2個以上のアミノ基を有するものが金属安定化剤としても効果があり、より好ましい。10

【0046】

本発明の表面処理亜鉛系めっき鋼板は、耐食性、耐アルカリ性や耐溶剤性などの耐洗浄剤性、皮膜密着性、塗料密着性および印刷密着性などの密着性、耐湿変色性や耐結露性などの耐水性に優れ、且つ加工性および摺動性にも優れる。この理由は以下のように推測されるが、本発明はかかる推測に縛られるものではない。20

【0047】

本発明に用いる水系金属表面処理剤を用いて形成される皮膜は有機ケイ素化合物(C)とポリエーテルポリウレタン樹脂(E)を造膜成分として含むものである。まず、耐食性は、前記有機ケイ素化合物の1部が乾燥などにより濃縮されたときに前記有機ケイ素化合物が互いに反応して連続皮膜を成膜すること、前記有機ケイ素化合物の1部が加水分解して生成した-O-R基が金属表面とSi-O-M結合(M:被塗物表面の金属元素)を形成することにより、著しいバリアー効果を発揮することによると推定される。これに加え、有機ケイ素化合物(C)が特異な構造、すなわち環状シロキサン結合と鎖状シロキサン結合を特定の割合で含有することで、様々な効果が得られる。前述のように、有機ケイ素化合物(C)は、それ自身の縮合と素材との反応により素材と強固に結合した緻密な皮膜が形成されるが、そのシロキサン結合が環状であると、乾燥時に三次元的なシロキサン結合の皮膜が形成され、酸素や水分などの浸入に対する抵抗が増大するため極めて優れたバリア性を発揮する。しかしながら、環状シロキサン結合は骨格上の理由から変形自由度がなく、硬いが脆い皮膜となってしまう。一方で、鎖状シロキサン結合は、環状シロキサン結合のような立体構造は形成せず、環状シロキサン結合と比較してバリア性は低いが、変形自由度は高い。このような異なる性質のシロキサン結合が一定の比率で共存することで、バリア性や密着性に優れる皮膜を形成することができる。これにポリエーテルウレタン樹脂が皮膜形成時に絡合し、さらに有機ケイ素化合物と反応性を有する構造単位(D)を有するポリエーテルポリウレタン樹脂の場合は、前記有機ケイ素化合物とポリエーテルポリウレタン樹脂が結合し、極めて高いバリア性を発揮する。これに加え、カチオン性フェノール樹脂(F)は共鳴安定化構造を有する化合物であり、カチオン性フェノール樹脂(F)を含有する皮膜は、金属表面と反応し固着することによって、素材金属の外殻軌道と重なる程度に充分近い距離であるため、軌道を利用して腐食によって生ずる電子を非局在化する作用を持ち、このことによって、表面電位が均一に保たれ、優れた耐食性が付与される。30

【0048】

一方、インヒビター成分(d)の効果は、素材表面のエッチングによる酸化膜の除去効果、エッチングに伴うpH上昇による析出および皮膜化、溶出した素材起因の金属イオンとの難溶性塩の形成、素材の腐食に伴うpH上昇の緩和、表面電位の均一化などが挙げら40

れる。チタンおよびジルコニウムから選ばれる少なくとも1種を有するフルオロ金属錯化合物は、素材表面のエッティングにより酸化膜の除去する効果を持ち、同時に、これに伴うpH上昇によりフッ素の解離および酸化物もしくは水酸化物として析出し、皮膜化することにより耐食性を付与するものと推測される。また、腐食により溶出した素材起因の金属イオンと難溶性塩を形成し、腐食の進行を遅らせる効果を有する。一方、リン酸化合物は素材腐食に伴うpH上昇緩和効果を持ち、特に溶出性インヒビターとしての効果を有する。バナジウム化合物は、バナジウムの酸化還元反応により腐食により生じた電子を消費し、腐食の進行を抑制する効果を有するものと推測される。このような効果を持つインヒビター成分と前述の造膜成分に起因した密着性とバリア性をバランスよく発現させることにより耐食性、耐アルカリ性や耐溶剤性などの耐洗浄剤性、皮膜密着性、塗料密着性および印刷密着性などの密着性、耐湿変色性や耐結露性などの耐水性に優れ、且つ極めて加工性および摺動性に優れる皮膜を形成することが可能であると推察される。

【実施例】

【0049】

以下に本発明の実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。試験板の調製、実施例および比較例、および金属材料用表面処理剤の塗布の方法について下記に説明する。

【0050】

試験板の調製

(1) 試験素材

下記に示した市販の素材を用いた。

- ・電気亜鉛めっき鋼板（EG）：板厚 = 0.8 mm、目付量 = 20 / 20 (g / m²)
- ・溶融亜鉛めっき鋼板（GI）：板厚 = 0.8 mm、目付量 = 90 / 90 (g / m²)
- ・合金化溶融亜鉛めっき鋼板（GA）：板厚 = 0.8 mm、目付量 = 90 / 90 (g / m²)
- ・溶融亜鉛 - 11% アルミニウム - 3% マグネシウム - 0.2% シリコンめっき鋼板（SD）：板厚 = 0.8 mm、目付量 = 60 / 60 (g / m²)

(2) 脱脂処理

素材を、シリケート系アルカリ脱脂剤のファインクリーナー4336（登録商標：日本パーカライジング（株）製）を用いて、濃度20 g / L、温度60 の条件で2分間スプレー処理し、純水で30秒間水洗したのちに乾燥したものを試験板とした。

【0051】

実施例および比較例に使用したシランカップリング剤を表1に、ウレタン樹脂を表2に、リン酸化合物を表3に、バナジウム化合物を表4に、ポリエチレンワックスを表5に示し、配合例、皮膜量および乾燥温度を表6に示す。

【0052】

[有機ケイ素化合物Cの調整方法]

表6に示す組み合わせおよび配合比率にて、表1に示すシランカップリング剤をエタノール中で反応させ、その後、酢酸にてpH 4 ~ 4.5に調整した水と混合し、固形分が20%となるように調整した。得られた有機ケイ素化合物の官能基（a）数と親水基（b）1個当たりの分子量、FT-IR反射法による環状シロキサン結合を示す1090 ~ 1100 cm⁻¹の吸光度（C1）と鎖状シロキサン結合を示す1030 ~ 1040 cm⁻¹の吸光度（C2）の比[C1 / C2]を表6に示す。

【0053】

[ウレタン樹脂（E1）の合成方法]

ポリエーテルポリオール（合成成分：テトラメチレングリコールおよびエチレングリコール、分子量1500）：150質量部、トリメチロールプロパン：6質量部、N-N-メチル-N-ジエタノールアミン：24質量部、イソホロンジイソシアネート：94質量部およびメチルエチルケトン135質量部を反応容器に入れ、70 ~ 75 に保ちながら1時間反応させてウレタンプレポリマーを生成させた。ついで3アミノプロピルトリメ

10

20

30

40

50

トキシシランを10質量部添加し、80～85に保ちながら1時間反応させて構造単位(D1)を形成させた。ついで該反応容器にジメチル硫酸15質量部を入れ、50～60で30分～60分間反応させて、カチオン性ウレタンプレポリマーを生成させた。ついで該反応容器に水576質量部入れ、混合物を均一に乳化させた後、メチルエチルケトンと残留した3アミノプロピルトリメトキシシランを回収して水溶性のカチオン性ウレタン樹脂を得た。樹脂固形分に対するSi含有量は0.5質量%であった。

【0054】

〔ウレタン樹脂(E2)の合成方法〕

ポリエーテルポリオール(合成成分：テトラメチレングリコールおよびエチレングリコール、分子量1500)：150質量部、トリメチロールプロパン：6質量部、N-メチル-N,N-ジエタノールアミン：24質量部、イソホロンジイソシアネート：94質量部およびメチルエチルケトン135質量部を反応容器に入れ、70～75に保ちながら1時間反応させてウレタンプレポリマーを生成させた。ついで該反応容器にジメチル硫酸15質量部を入れ、50～60で30分～60分間反応させて、カチオン性ウレタンプレポリマーを生成させた。ついで該反応容器に水576質量部入れ、混合物を均一に乳化させた後、メチルエチルケトンを回収して水溶性のカチオン性ウレタン樹脂を得た。

【0055】

〔ウレタン樹脂(E3)の合成方法〕

ポリエステルポリオール(合成成分：マレイン酸と1,4-ブタンジオールの縮合物、分子量1500)：150質量部、トリメチロールプロパン：6質量部、N-メチル-N,N-ジエタノールアミン：24質量部、イソホロンジイソシアネート：94質量部およびメチルエチルケトン135質量部を反応容器に入れ、70～75に保ちながら1時間反応させてウレタンプレポリマーを生成させた。ついで該反応容器にジメチル硫酸15質量部を入れ、50～60で30分～60分間反応させて、カチオン性ウレタンプレポリマーを生成させた。ついで該反応容器に水576質量部入れ、混合物を均一に乳化させた後、メチルエチルケトンと残留した3アミノプロピルトリメトキシシランを回収して水溶性のカチオン性ウレタン樹脂を得た。

【0056】

〔ウレタン樹脂(E4)の合成方法〕

ポリエステルポリオール(合成成分：ポリ(ヘキサメチレンカーボネート)ジオール、分子量1500)：150質量部、トリメチロールプロパン：6質量部、N-メチル-N,N-ジエタノールアミン：24質量部、イソホロンジイソシアネート：94質量部およびメチルエチルケトン135質量部を反応容器に入れ、70～75に保ちながら1時間反応させてウレタンプレポリマーを生成させた。ついで該反応容器にジメチル硫酸15質量部を入れ、50～60で30分～60分間反応させて、カチオン性ウレタンプレポリマーを生成させた。ついで該反応容器に水576質量部入れ、混合物を均一に乳化させた後、メチルエチルケトンと残留した3アミノプロピルトリメトキシシランを回収して水溶性のカチオン性ウレタン樹脂を得た。

【0057】

〔ウレタン樹脂(E5)の合成方法〕

ポリエーテルポリオール(合成成分：テトラメチレングリコールおよび1,4-シクロヘキサンジメタノール、分子量1500)：150質量部、トリメチロールプロパン：6質量部、N-メチル-N,N-ジエタノールアミン：24質量部、イソホロンジイソシアネート：94質量部およびメチルエチルケトン135質量部を反応容器に入れ、70～75に保ちながら1時間反応させてウレタンプレポリマーを生成させた。次いで3アミノプロピルトリメトキシシランを10質量部添加し、80～85に保ちながら1時間反応させて構造単位(D1)を形成させた。ついで該反応容器にジメチル硫酸15質量部を入れ、50～60で30分～60分間反応させて、カチオン性ウレタンプレポリマーを生成させた。ついで該反応容器に水576質量部入れ、混合物を均一に乳化させた後、メチルエチルケトンと残留した3アミノプロピルトリメトキシシランを回収して水溶性

10

20

30

40

50

のカチオン性ウレタン樹脂を得た。樹脂固形分に対する Si 含有量は 0.5 質量 % であった。

【 0 0 5 8 】

〔ウレタン樹脂(E 6)の合成方法〕

ポリエーテルポリオール(合成成分：テトラメチレングリコールおよびビスフェノール A の PO₂ モル付加物、分子量 1500)：150 質量部、トリメチロールプロパン：6 質量部、N - メチル - N , N - ジエタノールアミン：24 質量部、イソホロンジイソシアネート：94 質量部およびメチルエチルケトン 135 質量部を反応容器に入れ、70 ~ 75 に保ちながら 1 時間反応させてウレタンプレポリマーを生成させた。ついで 3 アミノプロピルトリメトキシシランを 10 質量部添加し、80 ~ 85 に保ちながら 1 時間反応させて構造単位(D 1)を形成させた。ついで該反応容器にジメチル硫酸 15 質量部を入れ、50 ~ 60 で 30 分 ~ 60 分間反応させて、カチオン性ウレタンプレポリマーを生成させた。ついで該反応容器に水 576 質量部入れ、混合物を均一に乳化させた後、メチルエチルケトンと残留した 3 アミノプロピルトリメトキシシランを回収して水溶性のカチオン性ウレタン樹脂を得た。樹脂固形分に対する Si 含有量は 0.5 質量 % であった。
。

【 0 0 5 9 】

〔ウレタン樹脂(E 7)の合成方法〕

ポリエーテルポリオール(合成成分：テトラメチレングリコールおよび 1 、 4 - シクロヘキサン - ジメタノール、分子量 1500)：150 質量部、トリメチロールプロパン：6 質量部、N - メチル - N , N - ジエタノールアミン：24 質量部、イソホロンジイソシアネート：94 質量部およびメチルエチルケトン 135 質量部を反応容器に入れ、70 ~ 75 に保ちながら 1 時間反応させてウレタンプレポリマーを生成させた。ついで該反応容器にジメチル硫酸 15 質量部を入れ、50 ~ 60 で 30 分 ~ 60 分間反応させて、カチオン性ウレタンプレポリマーを生成させた。ついで該反応容器に水 576 質量部入れ、混合物を均一に乳化させた後、メチルエチルケトンを回収して水溶性のカチオン性ウレタン樹脂を得た。

【 0 0 6 0 】

〔ウレタン樹脂(E 8)の合成方法〕

ポリエーテルポリオール(合成成分：テトラメチレングリコールおよびビスフェノール A の PO₂ モル付加物、分子量 1500)：150 質量部、トリメチロールプロパン：6 質量部、N - メチル - N , N - ジエタノールアミン：24 質量部、イソホロンジイソシアネート：94 質量部およびメチルエチルケトン 135 質量部を反応容器に入れ、70 ~ 75 に保ちながら 1 時間反応させてウレタンプレポリマーを生成させた。ついで該反応容器にジメチル硫酸 15 質量部を入れ、50 ~ 60 で 30 分 ~ 60 分間反応させて、カチオン性ウレタンプレポリマーを生成させた。ついで該反応容器に水 576 質量部入れ、混合物を均一に乳化させた後、メチルエチルケトンを回収して水溶性のカチオン性ウレタン樹脂を得た。

【 0 0 6 1 】

〔ウレタン樹脂(E 9)の合成方法〕

ポリエーテルポリオール(合成成分：テトラメチレングリコールおよび 1 、 4 - シクロヘキサン - ジメタノール、分子量 1500)：150 質量部、トリメチロールプロパン：6 質量部、N - メチル - N , N - ジエタノールアミン：24 質量部、イソホロンジイソシアネート：94 質量部およびメチルエチルケトン 135 質量部を反応容器に入れ、70 ~ 75 に保ちながら 1 時間反応させてウレタンプレポリマーを生成させた。ついで該反応容器にジメチル硫酸 13 質量部を入れ、50 ~ 60 で 30 分 ~ 60 分間反応させて、カチオン性ウレタンプレポリマーを生成させた。ついで該反応容器に水 576 質量部入れ、混合物を均一に乳化させた後、メチルエチルケトンを回収して水溶性のカチオン性ウレタン樹脂を得た。

【 0 0 6 2 】

10

20

30

40

50

〔ウレタン樹脂(E10)の合成方法〕

ポリエーテルポリオール(合成成分:テトラメチレングリコールおよび1、4-シクロヘキサン-ジメタノール、分子量1500):150質量部、トリメチロールプロパン:6質量部、N-メチル-N,N-ジエタノールアミン:24質量部、イソホロンジイソシアネート:94質量部およびメチルエチルケトン135質量部を反応容器に入れ、70~75に保ちながら1時間反応させてウレタンプレポリマーを生成させた。ついで該反応容器にジメチル硫酸20質量部を入れ、50~60で30分~60分間反応させて、カチオン性ウレタンプレポリマーを生成させた。ついで該反応容器に水576質量部入れ、混合物を均一に乳化させた後、メチルエチルケトンを回収して水溶性のカチオン性ウレタン樹脂を得た。

10

【0063】

〔ウレタン樹脂(E11)の合成方法〕

ポリエーテルポリオール(合成成分:テトラメチレングリコールおよび1、4-シクロヘキサン-ジメタノール、分子量1500):150質量部、トリメチロールプロパン:6質量部、N-メチル-N,N-ジエタノールアミン:24質量部、イソホロンジイソシアネート:94質量部およびメチルエチルケトン135質量部を反応容器に入れ、70~75に保ちながら1時間反応させてウレタンプレポリマーを生成させた。ついで該反応容器に水576質量部と酢酸30質量部を入れ、混合物を均一に乳化させた後、メチルエチルケトンを回収して水溶性のカチオン性ウレタン樹脂を得た。

20

【0064】

〔ウレタン樹脂(E12)の合成方法〕

ポリエーテルポリオール(合成成分:テトラメチレングリコールおよび1、4-シクロヘキサン-ジメタノール、分子量1500):150質量部、トリメチロールプロパン:6質量部、イソホロンジイソシアネート:94質量部およびメチルエチルケトン135質量部を反応容器に入れ、70~75に保ちながら1時間反応させてウレタンプレポリマーを生成させた。ついで該反応容器に水576質量部入れ、ノニオン性乳化剤用いて混合物を均一に乳化させた後、メチルエチルケトンを回収して水溶性のウレタン樹脂を得た。

【0065】

〔分子量測定方法〕

30

分子量の測定は、ゲルフィルタレーションクロマトグラフィーを用い、カラム温度40にて、成分濃度を5重量%に希釈し、有機ケイ素化合物(C)の分子量を求めた。なお、ポリエチレングリコール(分子量:600~12000)換算とした。

【0066】

〔FT-IR〕

FT-IR装置に、赤外全反射吸収スペクトル装置を装備して使用した。なお、測定は波数範囲650~4000cm⁻¹、分解能4cm⁻¹、積算回数16回、25°Cの温度で行った。得られた赤外吸収スペクトルから、ベースライン法(900cm⁻¹、1200cm⁻¹)により、環状シロキサン結合を示す1090~1100cm⁻¹の吸光度(C1)と鎖状シロキサン結合を示す1030~1040cm⁻¹の吸光度(C2)を求めた。

40

【0067】

表面処理剤安定性

製薬後の薬剤を密閉容器に入れ、40での薬剤安定性を観察した。

= 3ヶ月間液性状変化なし

= 1ヶ月間液性状変化なし

= 1ヶ月以内に粘度増加もしくは沈殿発生

✗ = 1週間以内に粘度増加もしくは沈殿発生

【0068】

〔評価試験〕

50

耐食性

J I S - Z - 2 3 7 1 による塩水噴霧試験を 2 4 0 時間行い、白錆発生状況を観察した。

<評価基準>

- = 錆発生が全面積の 3 %未満
- = 錆発生が全面積の 3 %以上 1 0 %未満
- = 錆発生が全面積の 1 0 %以上 3 0 %未満
- ✗ = 錆発生が全面積の 3 0 %以上

【0069】

耐アルカリ性

10

皮膜形成後、シリケート系アルカリ脱脂剤のパルクリーン N 3 6 4 S (日本パー・カラーディング(株)製)を用いて、濃度 2 0 g / L、温度 6 0 の条件で 2 分間スプレー処理し、J I S - Z - 2 3 7 1 による塩水噴霧試験を 1 2 0 時間行い、白錆発生状況を観察した。

<評価基準>

- = 錆発生が全面積の 0 %
- = 錆発生が全面積の 0 %を超える、3 %未満
- = 錆発生が全面積の 3 %以上 1 0 %未満
- = 錆発生が全面積の 1 0 %以上 3 0 %未満
- ✗ = 錆発生が全面積の 3 0 %以上

【0070】

20

耐汗性

皮膜形成後、人工汗液 (J I S - L - 0 8 4 8 D 法) を、1 滴滴下後、6 5 9 3 % R H に 4 8 時間静置し下記基準で評価した。

<評価基準>

- = 外観変化なし
- = 外観変化ほとんどなし
- = 滴下部の 3 0 %未満の面積が変化
- ✗ = 滴下部の 3 0 %以上の面積が変化

【0071】

30

耐溶剤性

M E K (メチルエチルケトン)をガーゼに染み込ませ、荷重 5 0 0 g で、5 往復ラビングした痕を、試験前後の L 値増減にて評価した。

<評価基準>

- = L が 0 . 5 未満
- = L が 0 . 5 以上 1 . 0 未満
- = L が 1 . 0 以上 2 . 0 未満
- ✗ = L が 2 . 0 以上

【0072】

40

皮膜密着性

1 m m 畳盤目にカットした部分をエリクセン試験機にて 7 m m 押し出した後にテープ剥離し、密着性の評価を残個数割合 (残個数 / カット数 : 1 0 0 個) にて行った。

<評価基準>

- = 1 0 0 %
- = 2 0 %未満 9 5 %以上
- = 9 0 %以上、9 5 %未満
- ✗ = 9 0 %未満

【0073】

塗装密着性

メラミンアルキド系塗料をバーコートで塗布し、1 2 0 で 2 0 分焼付けた後、1 m

50

m碁盤目にカットし、密着性の評価を残個数割合（残個数／カット数：100個）にて行った。

<評価基準>

- = 100%
- = 95%以上
- = 90%以上、95%未満
- x = 90%未満

【0074】

印刷密着性

スクリーン印刷用インクをベタ印刷し、120°で20分焼付けた後、1mm碁盤目にカットし、密着性の評価を残個数割合（残個数／カット数：100個）にて行った。 10

<評価基準>

- = 100%
- = 95%以上
- = 90%以上、95%未満
- x = 90%未満

【0075】

耐湿変色性

温度65°、湿度95%の高温高湿環境下に72時間静置し、試験前後の色調変化Eにて評価した。 20

- = Eが1.0未満
- = Eが1.0以上2.0未満
- = Eが2.0以上3.0未満
- x = Eが3.0以上

【0076】

耐結露性

温度25°、湿度60%の環境下に静置した試験片に純水を1cc滴下し、自然乾燥させた時の試験前後の色調変化Eにて評価した。

- = Eが0.5未満
- = Eが0.5以上1.0未満
- = Eが1.0以上2.0未満
- x = Eが2.0以上

【0077】

115mmの直径のブランク板を使用し、ポンチ径=50mm、しわ押え圧1Ton、深絞り速度30m/分、無塗油の条件で高速円筒深絞り試験を実施した。

<評価基準>

- = 限界絞り比が2.50以上
- = 限界絞り比が2.40以上2.50未満
- = 限界絞り比が2.30以上2.40未満
- x = 限界絞り比が2.30未満

【0078】

[評価試験の結果]

実施例1～4と比較例1および2の評価結果より、有機ケイ素化合物(C)に使用されるシランカップリング剤(A)および(B)が請求の範囲から外れる場合、すなわちシランカップリング剤(B)が多すぎると分子構造上皮膜が硬くなるため皮膜密着性が劣るため、全ての評価項目において性能が低下する。逆にシランカップリング剤(A)が多すぎると、アミノ基による過剰な親水性の付与、もしくはアミノ基による発色構造のため、耐結露性や耐湿変色性が劣る。逆に請求の範囲内のさらに好適な範囲であれば、全ての性能を満たすことがわかる。

実施例2, 5～7および比較例3～5より、官能基(a)が一つしかない場合は本発明 50

の有機ケイ素化合物(C)ではなく、一般的なシランカップリング剤と同等の作用効果しか得られないため、全ての性能が著しく低下する。

【 0 0 7 9 】

実施例 2 , 8 ~ 9 および比較例 5 ~ 6 の評価結果より、官能基(b)一つ当たりの分子量が 5 0 0 であると皮膜成分が可溶化しやすくなるため耐脱脂性、耐溶剤性、結露性、および耐湿変色性が劣り、1 5 0 0 0 を超えると造膜性が不足するため皮膜密着性が劣るため性能全般が低下する。

実施例 1 0 ~ 1 5 および比較例 7 より、環状シロキサン結合を有していない場合は、耐食性と耐湿潤性が劣るが、環状シロキサン結合を好適な範囲で含有する場合は、全ての評価項目で極めて優れる性能を有することがわかる。
10

実施例 4 および比較例 8 ~ 9 の評価結果より、ウレタン樹脂(E)がエーテル構造を有していない場合、エステル系であると加水分解しやすいため耐脱脂性、耐湿潤性、耐結露性が劣り、カーボネート系は剛直性が強すぎるため皮膜密着性と加工性が劣る。

実施例 1 3 , 1 6 ~ 1 9 および比較例 1 0 ~ 1 1 の評価結果より、有機ケイ素化合物(C)とウレタン樹脂(E)の比率が請求の範囲を外れる場合、すなわちウレタン樹脂が少ない場合は造膜成分(c)のバリア性が低下するため耐食性と耐湿潤性が劣り、逆にウレタン樹脂が多い場合は素材との密着性が著しく低下するため皮膜密着性と塗装密着性に劣ることがわかる。

実施例 2 0 ~ 2 1 、比較例 1 2 ~ 1 9 の評価結果より、インヒビター成分として Ti もしくは Zr フルオロ金属錯化合物(H)を含有しない場合は、耐食性と耐湿潤性が極めて劣り、これらの性能低下は、リン酸化合物(J)やバナジウム(IV)化合物を添加しても同等であり、インヒビター成分として Ti もしくは Zr のフルオロ金属錯化合物の効果がわかる。
20

実施例 2 2 ~ 2 9 および比較例 2 0 ~ 2 1 の評価結果より、ウレタン樹脂の骨格について、好適な構造を有しているウレタン樹脂は、性能全般に優れる結果となっており、特に構造単位(D 1)を含有する場合は、極めて性能が優れる。一方、全アミノ基中の 4 級アンモニウム塩量が 0 の場合またアミノ基を有していない場合は、処理剤安定性に劣り、特にアミノ基を有していない場合は、処理剤安定性が不足していることに起因して、性能全般に劣ることがわかる。

【 0 0 8 0 】

実施例 3 0 ~ 9 0 の評価結果より、フェノール樹脂の含有量、フルオロ金属錯化合物の種類と含有量、リン酸化合物の種類と含有量、バナジウム化合物(K)の種類と含有量、ポリエチレンワックスの種類と含有量については、好適な範囲に調整することで、評価項目全般において実使用可能レベルの性能を有することがわかる。また、 W , Co , Mg についても同様に、評価項目全般においてとれているバランスを崩すことなく耐食性を改善する効果があることがわかった。これらの性能は、 5 0 ~ 2 5 0 の到達温度で乾燥を行い、乾燥後の皮膜重量が 0 . 2 ~ 5 . 0 g / m² であれば達成可能であり、特に到達温度が 1 0 0 ~ 2 0 0 、皮膜量が 1 . 2 ~ 1 . 5 g / m² にてきわめて優れる性能を有することが明らかとなった。
30

【 0 0 8 1 】

以上の評価結果より、本発明の水系金属表面処理剤を塗布し乾燥することにより各成分を含有する複合皮膜を形成することで、耐食性、耐アルカリ性や耐溶剤性などの耐洗浄剤性、耐汗性、皮膜密着性、塗料密着性および印刷密着性などの密着性、耐湿変色性や耐結露性などの耐水性に優れ、且つ極めて加工性および摺動性にも優れるクロムフリー表面処理亜鉛系めっき鋼板が得られることがわかる。
40

【 0 0 8 2 】

【表1】

表1

	シランカップリング剤
A 1	3-アミノプロピルトリメトキシシラン
A 2	3-アミノプロピルトリエトキシシラン
A 3	エチルアミン
B 1	3-グリシドキシプロポリトリメトキシシラン
B 2	3-グリシドキシプロポリトリエトキシシラン
B 3	ビニルトリメトキシシラン

(比較例用)

(比較例用)

10

【0083】

【表2】

表2

ポリオール成分	構造			D 1 4級アンモニウム塩比	全アミノ基に対する 4級アンモニウム塩比
	芳香環	脂環構造			
E 1	エーテル	×	×	○	0. 8
E 2	エーテル	×	×	×	0. 8
E 3	エステル	×	×	×	0. 8
E 4	カーボネート	×	×	×	0. 8
E 5	エーテル	○	×	○	0. 8
E 6	エーテル	×	○	○	0. 8
E 7	エーテル	○	×	×	0. 8
E 8	エーテル	×	○	×	0. 8
E 9	エーテル	○	×	×	0. 7
E 10	エーテル	○	×	×	1. 0
E 11	エーテル	○	×	×	0
E 12	エーテル	○	×	×	アミノ基無し

20

30

【0084】

【表3】

表3

	種類および組み合わせ
J 1	りん酸
J 2	りん酸ナトリウム
J 3	重りん酸マグネシウム
J 4	りん酸+りん酸ナトリウム
J 5	りん酸+重りん酸マグネシウム

40

【0085】

【表4】

表4

バナジウム化合物	
K 1	オキシ硫酸バナジウム
K 2	二酸化バナジウム
K 3	バナジウムオキシアセチルアセトネート
K 4	バナジウムアセチルアセトネート

【0086】

10

【表5】

表5

	粒子径 (μm)	密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
L 1	0.5	0.94
L 2	1.0	0.96
L 3	2.0	0.92
L 4	0.1	0.92
L 5	0.2	0.92
L 6	0.3	0.92

【0087】

20

【表 6 - 1】

番号	造膜成分 (c)						イソビターレン ポリエチレン ワックス (L)						イソビターレン ポリエチレン ワックス (L)								
	有機ケイ素化合物 (C)			ウレタン樹脂 (E)			フェノール樹脂 (F)			フルオロ金属錯化物 (H)			りん酸化合物 (I)			バナジウム 化合物 (K)			金属成分 化合物 (K)		
	種類	(A)	(B)	比率 (a)	官能基 (個)	分子量	構造 結合	(E)	(C)	比率 (E)	(F)	(E)	比率 (M)	(M)	(N)	(M)	(N)	比率 (I)	比率 (K)	比率 (L)	
実施例 1 A.1 B.1 0.50 2 2500 1.5 E.2 0.6 0.015 T.1 0.12 - J.1 0.1 K.3 0.04 - L.1 0.18 1.2 150.																					
実施例 2 A.1 B.1 0.60 2 2500 1.5 E.2 0.6 0.015 T.1 0.12 - J.1 0.1 K.3 0.04 - L.1 0.18 1.2 150.																					
実施例 3 A.1 B.1 0.65 2 2500 1.5 E.2 0.6 0.015 T.1 0.12 - J.1 0.1 K.3 0.04 - L.1 0.18 1.2 150.																					
実施例 4 A.1 B.1 0.75 2 2500 1.5 E.2 0.6 0.015 T.1 0.12 - J.1 0.1 K.3 0.04 - L.1 0.18 1.2 150.																					
実施例 5 A.1 B.2 0.60 2 2500 1.5 E.2 0.6 0.015 T.1 0.12 - J.1 0.1 K.3 0.04 - L.1 0.18 1.2 150.																					
実施例 6 A.2 B.1 0.60 2 2500 1.5 E.2 0.6 0.015 T.1 0.12 - J.1 0.1 K.3 0.04 - L.1 0.18 1.2 150.																					
実施例 7 A.2 B.2 0.60 2 2500 1.5 E.2 0.6 0.015 T.1 0.12 - J.1 0.1 K.3 0.04 - L.1 0.18 1.2 150.																					
実施例 8 A.1 B.1 0.60 2 1300 1.5 E.2 0.6 0.015 T.1 0.12 - J.1 0.1 K.3 0.04 - L.1 0.18 1.2 150.																					
実施例 9 A.1 B.1 0.60 2 6000 1.5 E.2 0.6 0.015 T.1 0.12 - J.1 0.1 K.3 0.04 - L.1 0.18 1.2 150.																					
実施例 10 A.1 B.1 0.60 2 2500 1.0 E.8 0.6 0.015 T.1 0.12 - J.5 0.1 K.3 0.04 - L.1 0.18 1.2 150.																					
実施例 11 A.1 B.1 0.60 2 2500 1.2 E.8 0.6 0.015 T.1 0.12 - J.5 0.1 K.3 0.04 - L.1 0.18 1.2 150.																					
実施例 12 A.1 B.1 0.60 2 2500 1.5 E.8 0.6 0.015 T.1 0.12 - J.5 0.1 K.3 0.04 - L.1 0.18 1.2 150.																					
実施例 13 A.1 B.1 0.60 2 2500 1.7 E.8 0.6 0.015 T.1 0.12 - J.5 0.1 K.3 0.04 - L.1 0.18 1.2 150.																					
実施例 14 A.1 B.1 0.60 2 2500 2.0 E.8 0.6 0.015 T.1 0.12 - J.5 0.1 K.3 0.04 - L.1 0.18 1.2 150.																					
実施例 15 A.1 B.1 0.60 2 2500 2.5 E.8 0.6 0.015 T.1 0.12 - J.5 0.1 K.3 0.04 - L.1 0.18 1.2 150.																					
実施例 16 A.1 B.1 0.60 2 2500 1.7 E.8 0.6 0.015 T.1 0.12 - J.5 0.1 K.3 0.04 - L.1 0.18 1.2 150.																					
実施例 17 A.1 B.1 0.60 2 2500 1.7 E.8 0.50 0.015 T.1 0.12 - J.5 0.1 K.3 0.04 - L.1 0.18 1.2 150.																					
実施例 18 A.1 B.1 0.60 2 2500 1.7 E.8 0.70 0.015 T.1 0.12 - J.5 0.1 K.3 0.04 - L.1 0.18 1.2 150.																					
実施例 19 A.1 B.1 0.60 2 2500 1.7 E.8 0.90 0.015 T.1 0.12 - J.5 0.1 K.3 0.04 - L.1 0.18 1.2 150.																					
実施例 20 A.1 B.1 0.60 2 2500 1.2 E.8 0.6 0.015 T.1 0.12 - J.2 0.1 K.3 0.04 - L.1 0.18 1.2 150.																					
実施例 21 A.1 B.1 0.60 2 2500 1.2 E.8 0.6 0.015 T.1 0.12 - J.2 0.1 K.3 0.04 - L.1 0.18 1.2 150.																					
実施例 22 A.1 B.1 0.60 2 2500 1.7 E.1 0.70 0.015 T.1 0.12 - J.5 0.1 K.3 0.04 - L.1 0.18 1.2 150.																					
実施例 23 A.1 B.1 0.60 2 2500 1.7 E.2 0.70 0.015 T.1 0.12 - J.5 0.1 K.3 0.04 - L.1 0.18 1.2 150.																					
実施例 24 A.1 B.1 0.60 2 2500 1.7 E.5 0.70 0.015 T.1 0.12 - J.5 0.1 K.3 0.04 - L.1 0.18 1.2 150.																					
実施例 24 A.1 B.1 0.60 2 2500 1.7 E.5 0.70 0.015 T.1 0.12 - J.5 0.1 K.3 0.04 - L.1 0.18 1.2 150.																					
実施例 25 A.1 B.1 0.60 2 2500 1.7 E.6 0.70 0.015 T.1 0.12 - J.5 0.1 K.3 0.04 - L.1 0.18 1.2 150.																					
実施例 26 A.1 B.1 0.60 2 2500 1.7 E.7 0.70 0.015 T.1 0.12 - J.5 0.1 K.3 0.04 - L.1 0.18 1.2 150.																					
実施例 27 A.1 B.1 0.60 2 2500 1.7 E.8 0.70 0.015 T.1 0.12 - J.5 0.1 K.3 0.04 - L.1 0.18 1.2 150.																					
実施例 28 A.1 B.1 0.60 2 2500 1.7 E.9 0.70 0.015 T.1 0.12 - J.5 0.1 K.3 0.04 - L.1 0.18 1.2 150.																					

【表 6 - 2】

番号	造膜成分 (c)				イシヒビター成分 (d)				C. W P M T g/m ² °C
	有機ケイ素化合物 (C)		ウレタン樹脂 (E)		フェノール 樹脂 (F)		フルオロ金属錯化合物 りん酸化合物 (H)		
	種類	比率 (a)	官能基 数 (B)	分子量 (C)	構造 (C1) シロキサン 結合 (C2)	比率 (E)	種類 (F)	比率 (M) (S1)	種類 (I) (M1) (M2)
実施例 2 9 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.7 E 10 0.015 T 1 0.12 J 5 0.1 K 3 0.04 L 1 0.18 1.2 150									
実施例 3 0 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.7 E 5 0.70 0 T 1 0.12 J 5 0.1 K 3 0.04 L 1 0.18 1.2 150									
実施例 3 1 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.7 E 5 0.70 0.008 T 1 0.12 J 5 0.1 K 3 0.04 L 1 0.18 1.2 150									
実施例 3 2 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.7 E 5 0.70 0.01 T 1 0.12 J 5 0.1 K 3 0.04 L 1 0.18 1.2 150									
実施例 3 3 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.7 E 5 0.70 0.022 T 1 0.12 J 5 0.1 K 3 0.04 L 1 0.18 1.2 150									
実施例 3 4 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.7 E 5 0.70 0.025 T 1 0.12 J 5 0.1 K 3 0.04 L 1 0.18 1.2 150									
実施例 3 5 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.7 E 5 0.70 0.03 T 1 0.12 J 5 0.1 K 3 0.04 L 1 0.18 1.2 150									
実施例 3 6 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.7 E 5 0.70 0.035 T 1 0.12 J 5 0.1 K 3 0.04 L 1 0.18 1.2 150									
実施例 3 7 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.7 E 8 0.60 0.015 T 1 0.08 J 5 0.1 K 3 0.04 L 1 0.18 1.2 150									
実施例 3 8 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.7 E 8 0.60 0.015 T 1 0.14 J 5 0.1 K 3 0.04 L 1 0.18 1.2 150									
実施例 3 8 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.7 E 8 0.60 0.015 T 1 0.14 J 5 0.1 K 3 0.04 L 1 0.18 1.2 150									
実施例 3 9 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.7 E 8 0.60 0.015 T 1 0.18 J 5 0.1 K 3 0.04 L 1 0.18 1.2 150									
実施例 4 0 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.7 E 8 0.60 0.015 T 1 0.2 J 5 0.1 K 3 0.04 L 1 0.18 1.2 150									
実施例 4 1 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.7 E 8 0.60 0.015 T 1 0.25 J 5 0.1 K 3 0.04 L 1 0.18 1.2 150									
実施例 4 2 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.0 E 8 0.6 0.015 T 1 Z r 0.12 0.5 J 5 0.1 K 3 0.04 L 1 0.18 1.2 150									
実施例 4 3 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.0 E 8 0.6 0.015 T 1 Z r 0.12 0.6 J 5 0.1 K 3 0.04 L 1 0.18 1.2 150									
実施例 4 4 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.0 E 8 0.6 0.015 T 1 Z r 0.12 0.7 J 5 0.1 K 3 0.04 L 1 0.18 1.2 150									
実施例 4 5 A 1 B 1 0.60 2 2600 1.0 E 8 0.6 0.016 T 1 Z r 0.12 0.8 J 5 0.1 K 3 0.04 L 1 0.18 1.2 150									
実施例 4 6 A 1 B 1 0.60 2 2600 1.0 E 8 0.6 0.016 Z r 0.12 J 5 0.1 K 3 0.04 L 1 0.18 1.2 150									
実施例 4 7 A 1 B 1 0.60 2 2600 1.7 E 8 0.60 0.016 T 1 0.14 J 1 0.1 K 3 0.04 L 1 0.18 1.2 150									
実施例 4 8 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.7 E 8 0.60 0.015 T 1 0.14 J 2 0.1 K 3 0.04 L 1 0.18 1.2 150									
実施例 4 9 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.7 E 8 0.60 0.015 T 1 0.14 J 3 0.1 K 3 0.04 L 1 0.18 1.2 150									
実施例 5 0 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.7 E 8 0.60 0.015 T 1 0.14 J 4 0.1 K 3 0.04 L 1 0.18 1.2 150									
実施例 5 1 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.2 E 8 0.6 0.015 T 1 0.12 J 5 0.01 K 3 0.04 L 1 0.18 1.2 150									
実施例 5 2 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.2 E 8 0.6 0.015 T 1 0.12 J 5 0.02 K 3 0.04 L 1 0.18 1.2 150									
実施例 5 3 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.2 E 8 0.6 0.015 T 1 0.12 J 5 0.03 K 3 0.04 L 1 0.18 1.2 150									
実施例 5 4 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.2 E 8 0.6 0.015 T 1 0.12 J 5 0.04 K 3 0.04 L 1 0.18 1.2 150									
実施例 5 5 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.2 E 8 0.6 0.015 T 1 0.12 J 5 0.05 K 3 0.04 L 1 0.18 1.2 150									
実施例 5 6 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.2 E 8 0.6 0.015 T 1 0.12 J 5 0.05 K 3 0.04 L 1 0.18 1.2 150									
実施例 5 7 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.2 E 8 0.6 0.015 T 1 0.12 J 5 0.05 K 3 0.04 L 1 0.18 1.2 150									

【 0 0 8 9 】

【表 6 - 3】

番号	造膜成分 (c)						イソヒビターコンポジット (d)					
	有機ケイ素化合物 (C)			ウレタン樹脂 (D)			フェノール樹脂 (F)			フルオロ金属性化合物 (H)		
	(A)	(B)	(A) (B)	(E)	(F)	(G)	(M)	(S1)	(M2)	(J)	(C)	(L)
実施例 5.7 A.1 B.1	0.60	2	2500	1.2	E.8	0.6	0.015	T.1	0.12	J.5	0.12	K.3
実施例 5.8 A.1 B.1	0.60	2	2500	1.5	E.8	0.6	0.015	T.1	0.12	J.5	0.1	K.2
実施例 5.9 A.1 B.1	0.60	2	2500	1.5	E.8	0.6	0.015	T.1	0.12	J.5	0.1	K.1
実施例 6.0 A.1 B.1	0.60	2	2500	1.5	E.8	0.6	0.015	T.1	0.12	J.5	0.1	K.4
実施例 6.1 A.1 B.1	0.60	2	2500	1.5	E.8	0.6	0.015	T.1	0.12	J.5	0.1	K.4
実施例 6.2 A.1 B.1	0.60	2	2500	1.5	E.8	0.6	0.015	T.1	0.12	J.5	0.1	K.3
実施例 6.3 A.1 B.1	0.60	2	2500	1.5	E.8	0.6	0.015	T.1	0.12	J.5	0.1	K.3
実施例 6.4 A.1 B.1	0.60	2	2500	1.5	E.8	0.6	0.015	T.1	0.12	J.5	0.1	K.3
実施例 6.5 A.1 B.1	0.60	2	2500	1.5	E.8	0.6	0.015	T.1	0.12	J.5	0.1	K.3
実施例 6.6 A.1 B.1	0.60	2	2500	1.5	E.8	0.6	0.015	T.1	0.12	J.5	0.1	K.3
実施例 6.7 A.1 B.2	0.60	2	2500	1.5	E.9	0.6	0.015	T.1	0.12	J.5	0.1	K.3
実施例 6.8 A.1 B.2	0.60	2	2500	1.5	E.9	0.6	0.015	T.1	0.12	J.5	0.1	K.3
実施例 6.9 A.1 B.2	0.60	2	2500	1.5	E.9	0.6	0.015	T.1	0.12	J.5	0.1	K.3
実施例 7.0 A.1 B.2	0.60	2	2500	1.5	E.9	0.6	0.015	T.1	0.12	J.5	0.1	K.1
実施例 7.1 A.1 B.2	0.60	2	2500	1.5	E.9	0.6	0.015	T.1	0.12	J.5	0.1	K.1
実施例 7.2 A.1 B.2	0.60	2	2500	1.5	E.9	0.6	0.015	T.1	0.12	J.5	0.1	K.1
実施例 7.3 A.1 B.2	0.60	2	2500	1.5	E.9	0.6	0.015	T.1	0.12	J.5	0.1	K.1
実施例 7.4 A.1 B.2	0.60	2	2500	1.5	E.9	0.6	0.015	T.1	0.12	J.5	0.1	K.1
実施例 7.5 A.1 B.2	0.60	2	2500	1.5	E.9	0.6	0.015	T.1	0.12	J.5	0.1	K.1
実施例 7.6 A.1 B.2	0.60	2	2500	1.5	E.9	0.6	0.015	T.1	0.12	J.5	0.1	K.1
実施例 7.7 A.1 B.2	0.60	2	2500	1.5	E.9	0.6	0.015	T.1	0.12	J.5	0.1	K.1
実施例 7.8 A.1 B.2	0.60	2	2500	1.5	E.9	0.6	0.015	T.1	0.12	J.5	0.1	K.1
実施例 7.9 A.1 B.1	0.60	2	2500	1.2	E.8	0.6	0.015	Z.r	0.12	J.2	0.1	K.3
実施例 8.0 A.1 B.1	0.60	2	2500	1.2	E.8	0.6	0.015	Z.r	0.12	J.2	0.1	K.3
実施例 8.1 A.1 B.1	0.60	2	2500	1.2	E.8	0.6	0.015	Z.r	0.12	J.2	0.1	K.3
実施例 8.2 A.1 B.1	0.60	2	2500	1.2	E.8	0.6	0.015	T.1	0.12	J.5	0.05	K.3
実施例 8.3 A.1 B.1	0.60	2	2500	1.2	E.8	0.6	0.015	T.1	0.12	J.5	0.05	K.3
実施例 8.4 A.1 B.1	0.60	2	2500	1.2	E.8	0.6	0.015	T.1	0.12	J.5	0.05	K.3

【0090】

【表 6 - 4】

番号	造膜成分 (C)						インヒビター成分 (d)																				
	有機ケイ素化合物 (C)			ウレタン樹脂 (E)			フェノール樹脂 (F)			フルオロ金属錯化合物りん酸化合物 (J)																	
	(A)	(B)	官能基 (a) 数 (個)	シロキサン 結合 C 1 C 2	構造 (E) (C)	比率 (F) (E)	比率 (F) (B)	比率 (M) (S)	比率 (M) (W)	比率 (J) (C)	比率 (K) (C)	比率 (L) (C)															
実施例 8-5 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.2 E 8 0.6 0.015 T 1 0.12 - J 5 0.05 K 3 0.04 - - L 1 0.18 1.2 50	実施例 8-6 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.2 E 8 0.6 0.015 T 1 0.12 - J 5 0.05 K 3 0.04 - - L 1 0.18 1.2 100	実施例 8-7 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.2 E 8 0.6 0.015 T 1 0.12 - J 5 0.05 K 3 0.04 - - L 1 0.18 1.2 200	実施例 8-8 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.7 E 8 0.60 0.015 T 1 0.05 - J 5 0.1 K 3 0.04 - - L 1 0.18 1.2 150	実施例 8-9 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.2 E 8 0.6 0.015 T 1 0.12 - J 5 0.05 K 3 0.04 - - L 1 0.18 0.5 150	実施例 9-0 A 1 B 2 0.60 2 2500 1.5 E 9 0.6 0.015 T 1 0.12 - J 5 0.1 K 1 0.040 - - L 2 0.18 1.2 150	比較例 1 A 1 B 1 0.40 2 2500 1.5 E 2 0.6 0.015 T 1 0.12 - J 1 0.1 K 3 0.04 - - L 1 0.18 1.2 150	比較例 2 A 1 B 1 0.80 2 2500 1.5 E 2 0.6 0.015 T 1 0.12 - J 1 0.1 K 3 0.04 - - L 1 0.18 1.2 150	比較例 3 A 1 B 3 0.60 1 2500 1.5 E 2 0.6 0.015 T 1 0.12 - J 1 0.1 K 3 0.04 - - L 1 0.18 1.2 150	比較例 4 A 3 B 1 0.60 1 2500 1.5 E 2 0.6 0.015 T 1 0.12 - J 1 0.1 K 3 0.04 - - L 1 0.18 1.2 150	比較例 5 A 3 B 3 0.60 0 2500 1.5 E 2 0.6 0.015 T 1 0.12 - J 1 0.1 K 3 0.04 - - L 1 0.18 1.2 150	比較例 5 A 1 B 1 0.60 2 500 1.5 E 2 0.6 0.015 T 1 0.12 - J 1 0.1 K 3 0.04 - - L 1 0.18 1.2 150	比較例 6 A 1 B 1 0.60 2 15000 1.5 E 2 0.6 0.015 T 1 0.12 - J 1 0.1 K 3 0.04 - - L 1 0.18 1.2 150	比較例 7 A 1 B 1 0.60 2 2500 0 E 8 0.6 0.015 T 1 0.12 - J 5 0.1 K 3 0.04 - - L 1 0.18 1.2 150	比較例 8 A 1 B 1 0.75 2 2500 1.5 E 3 0.6 0.015 T 1 0.12 - J 1 0.1 K 3 0.04 - - L 1 0.18 1.2 150	比較例 9 A 1 B 1 0.75 2 2500 1.5 E 4 0.6 0.015 T 1 0.12 - J 1 0.1 K 3 0.04 - - L 1 0.18 1.2 150	比較例 10 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.7 E 8 0.30 0.015 T 1 0.12 - J 5 0.1 K 3 0.04 - - L 1 0.18 1.2 150	比較例 11 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.7 E 8 1.00 0.015 T 1 0.12 - J 5 0.1 K 3 0.04 - - L 1 0.18 1.2 150	比較例 12 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.2 E 8 0.6 0.015 - - J 2 0.1 K 3 0.04 - - L 1 0.18 1.2 150	比較例 13 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.2 E 8 0.6 0.015 - - J 3 0.04 - - L 1 0.18 1.2 150	比較例 14 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.2 E 8 0.6 0.015 - - K 3 0.04 - - L 1 0.18 1.2 150	比較例 15 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.2 E 8 0.6 0.015 - - J 2 0.1 - - L 1 0.18 1.2 150	比較例 16 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.2 E 8 0.6 0.015 - - - - - L 1 0.18 1.2 150	比較例 17 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.2 E 8 0.6 0.015 - - - - - L 1 0.18 1.2 150	比較例 18 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.2 E 8 0.6 0.015 - - - - - L 1 0.18 1.2 150	比較例 19 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.2 E 8 0.6 0.015 - - - - W 2 L 1 0.18 1.2 150	比較例 20 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.7 E 11 0.70 0.015 T 1 0.12 - J 5 0.1 K 3 0.04 - - L 1 0.18 1.2 150	比較例 21 A 1 B 1 0.60 2 2500 1.7 E 12 0.70 0.015 T 1 0.12 - J 5 0.1 K 3 0.04 - - L 1 0.18 1.2 150

【0091】

【表 7 - 1】

番号	評価項目									
	表面處理剤 耐腐定性	平面部 加工部	耐食性	耐脱脂性	耐汗性	耐溶剤性	耐湿変色性	耐結露性	皮膜密着性	塗装密着性
実施例 1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 11	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 12	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 13	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 14	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 15	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 16	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 17	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 18	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 19	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 20	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 21	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 22	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 23	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 24	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 24	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 25	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 26	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 27	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 28	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表 7 - 1 電気亜鉛めつき鋼板 (EG)

【0092】

10

20

30

40

【表 7 - 2】

番号	表面處理剤 貯蔵安定性	評価項目									
		耐食性 平面部	耐加工部	耐脱脂性	耐汗性	耐溶剤性	耐温変色性	耐結露性	皮膜密着性	塗装密着性	加工性
実施例 2.9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5.1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5.2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5.3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5.4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5.5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5.6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表 7-2 電気亜鉛めつき鋼板 (EG)

【0093】

10

20

30

40

【表 7 - 3】

番号	表面處理剤	評価項目									
		貯蔵安定性	耐食性	平面部加工部	耐脱脂性	耐汗性	耐溶剤性	耐湿変色性	耐結露性	皮膜密着性	塗装密着性
実施例 5.7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5.8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5.9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8.1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8.2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8.3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8.4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表 7-3 電気亜鉛めつき鋼板 (EG)

【0094】

10

20

30

40

【表 7 - 4】

番手	評価項目										
	表面処理剤 貯蔵安定性	平面部 加工部	耐食性	耐脱脂性	耐汗性	耐溶剤性	耐湿変色性	耐結露性	皮膜密着性	塗装密着性	加工性
実施例8 5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例8 6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例8 7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例8 8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例8 9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例9 0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例1	×	△	△	△	△	△	×	×	○	○	×
比較例2	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	×
比較例3	○	△	×	△	△	×	×	×	△	×	×
比較例4	×	△	×	△	×	×	×	△	△	△	○
比較例5	△	×	×	×	△	△	×	△	△	△	○
比較例6	○	○	○	△	△	△	△	△	○	○	○
比較例7	×	○	△	△	△	×	○	△	△	△	○
比較例8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例10	△	△	△	△	△	×	△	△	○	△	○
比較例11	○	○	△	○	△	×	○	○	○	○	△
比較例12	△	△	△	△	△	×	△	△	○	○	○
比較例13	○	○	○	△	△	△	○	○	○	○	○
比較例14	△	△	△	×	×	×	△	△	○	○	○
比較例15	×	×	×	×	×	×	×	×	○	○	○
比較例16	△	△	△	△	△	△	△	△	○	○	○
比較例17	△	△	△	△	△	△	△	△	○	○	○
比較例18	△	△	△	△	△	△	△	△	○	○	○
比較例19	×	×	×	×	×	×	×	△	○	○	○
比較例20	△	○	○	△	○	○	○	○	△	△	○
比較例21	×	△	△	△	△	×	△	△	×	△	×

表 7 - 4 電気重鉛めつき鋼板 (EG)

10

20

30

40

【0095】

【表 8 - 1】

番号	評価項目									
	表面処理剤 貯蔵安定性	耐食性 平面部	耐溶剤性 加工部	耐脱脂性	耐汗性	耐溶剤性	耐湿変色性	皮膜密着性	塗装密着性	加工性
実施例 1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 11	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 12	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 13	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 14	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 15	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 16	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 17	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 18	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 19	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 20	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 21	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 22	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 23	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 24	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 25	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 26	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 27	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 28	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0096】

10

20

30

40

【表 8 - 2】

番号	表面処理剤	評価項目									
		貯蔵安定性	耐食性	平面部	加工部	耐脱脂性	耐汗性	耐溶剂性	耐温変色性	耐溶剂性	皮膜密着性
実施例 2.9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5.1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5.2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5.3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5.4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5.5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5.6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表 8 - 2 溶融亜鉛めつき鋼板 (G I)

【0097】

10

20

30

40

【表 8 - 3】

番号	表面処理剤 貯蔵安定性	評価項目								
		耐食性 平面部	耐食性 加工部	耐脱脂性	耐汗性	耐溶剂性	耐湿変色性	皮膜密着性	塗装密着性	加工性
実施例 5.7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5.8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5.9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8.1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8.2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8.3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8.4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表 8 - 3 溶融亜鉛めつき鋼板 (G I)

【0098】

10

20

30

40

【表 8 - 4】

番号	表面処理剤 貯蔵安定性	評価項目								
		耐食性 平面部 加工部	耐脱脂性	耐汗性	耐溶剤性	耐湿変色性	耐結露性	皮膜密着性	塗装密着性	加工性
実施例 8.5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8.6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8.7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8.8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8.9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 9.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例 1	×	△	△	△	△	△	△	△	△	△
比較例 2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例 3	○	△	×	△	△	△	△	△	△	△
比較例 4	×	△	×	△	×	△	×	△	△	△
比較例 5	△	×	×	△	×	△	×	△	△	△
比較例 6	×	○	○	△	△	△	△	△	△	△
比較例 7	○	○	△	△	△	△	△	△	△	△
比較例 8	○	○	○	△	○	○	△	△	△	△
比較例 9	○	○	○	○	○	○	○	△	○	△
比較例 10	○	○	△	△	△	×	△	○	○	△
比較例 11	○	○	△	○	△	×	△	○	○	△
比較例 12	○	△	△	△	△	△	△	○	○	△
比較例 13	○	○	△	×	△	△	△	○	○	△
比較例 14	○	△	△	×	×	△	△	○	○	△
比較例 15	○	×	×	×	×	×	×	△	○	△
比較例 16	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例 17	○	○	△	△	△	△	△	○	○	○
比較例 18	○	△	△	×	×	△	△	○	○	○
比較例 19	○	×	×	×	×	×	△	○	○	△
比較例 20	△	○	△	△	△	△	△	△	△	△
比較例 21	×	△	△	△	×	△	△	×	×	×

表 8-4 溶融亜鉛めつき鋼板 (G I)

【0099】

10

20

30

40

【表 9 - 1】

表 9-1 合金化溶融亜鉛めつき鋼板 (GA)

番号	評価項目									
	表面処理剤 貯蔵安定性	耐食性 平面部加工部	耐脱脂性	耐汗性	耐溶剤性	耐温変色性	耐結露性	皮膜密着性	塗装密着性	加工性
実施例 1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 11	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 12	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 13	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 14	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 15	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 16	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 17	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 18	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 19	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 20	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 21	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 22	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 23	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 24	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 24	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 25	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 26	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 27	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 28	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0100】

10

20

30

40

【表 9 - 2】

番号	表面処理剤 貯蔵安定性	評価項目									
		耐食性 平面部	加工部	耐脱脂性	耐汗性	耐溶剤性	耐湿変色性	耐結露性	皮膜密着性	塗装密着性	加工性
実施例 2.9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5.1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5.2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5.3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5.4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5.5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5.6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表 9-2 合金化溶融重鉛めつき鋼板 (GA)

【0101】

10

20

30

40

【表 9 - 3】

表 9-3 合金化溶融鉛めつき鋼板 (GA)

番手	評価項目									
	表面処理剤 貯蔵安定性	耐食性 平面部	加工部	耐脱脂性	耐汗性	耐溶剤性	耐湿変色性	耐結露性	皮膜密着性	塗装密着性
実施例 5.7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5.8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5.9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8.1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8.2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8.3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8.4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0102】

10

20

30

40

【表 9 - 4】

番号	評価項目									
	表面處理剤 貯蔵安定性	耐食性 平面部	耐脱脂性 加工部	耐汗性	耐溶剤性	耐温変色性	皮膜密着性	塗装密着性	加工性	
実施例 8.5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
実施例 8.6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
実施例 8.7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
実施例 8.8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
実施例 8.9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
実施例 9.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
比較例 1	×	○	△	△	△	×	×	○	○	
比較例 2	○	○	○	△	△	×	×	○	○	
比較例 3	△	×	△	△	△	×	×	△	△	
比較例 4	×	△	×	△	△	×	△	×	△	
比較例 5	△	×	×	×	×	×	△	×	△	
比較例 5	○	○	○	△	△	×	△	×	△	
比較例 6	×	△	△	△	△	△	×	○	○	
比較例 7	○	○	○	△	△	○	○	○	○	
比較例 8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
比較例 9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
比較例 1.0	△	○	△	○	○	○	○	○	○	
比較例 1.1	○	○	△	○	△	○	○	○	○	
比較例 1.2	△	△	△	△	△	△	△	○	○	
比較例 1.3	△	×	△	△	△	△	△	○	○	
比較例 1.4	△	△	△	×	×	○	○	○	○	
比較例 1.5	×	×	×	×	×	○	○	○	○	
比較例 1.6	△	△	△	△	△	△	△	○	○	
比較例 1.7	△	×	△	△	△	△	△	○	○	
比較例 1.8	△	△	△	×	×	△	△	○	○	
比較例 1.9	×	×	×	×	×	△	△	△	△	
比較例 2.0	△	○	○	△	○	○	○	△	△	
比較例 2.1	×	△	△	△	△	△	△	×	×	

表 9-4 合金化溶融亜鉛めつき鋼板 (GA)

【0103】

10

20

30

40

【表 10-1】

番手	表面処理剤 貯蔵安定性	評価項目									
		耐食性	平面部	加工部	耐脱脂性	耐汗性	耐溶剤性	耐湿変色性	耐結露性	皮膜密着性	塗装密着性
実施例 1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 11	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 12	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 13	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 14	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 15	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 16	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 17	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 18	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 19	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 20	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 21	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 22	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 23	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 24	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 25	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 26	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 27	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 28	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0104】

10

20

30

40

【表 10-2】

表 10-2 溶融亜鉛-11%アルミニウム-3%マグネシウム-0.2%シリコンめつき鋼板 (SD)

番号	評価項目										
	表面処理剤	耐食性	平面部加工部	耐脱脂性	耐汗性	耐溶剤性	耐温変色性	耐結露性	皮膜密着性	塗装密着性	加工性
実施例 2.9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3.9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4.9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5.1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5.2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5.3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5.4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5.5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5.6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0105】

10

20

30

40

【表 10 - 3】

表 10 - 3 溶融亜鉛 - 11% アルミニウム - 3% マグネシウム - 0.2% シリコンめつき鋼板 (SD)

番号	表面処理剤 貯蔵安定性	評価項目									
		平面部	耐食性	加工部	耐脱脂性	耐汗性	耐溶剤性	耐湿変色性	耐結露性	皮膜密着性	塗装密着性
実施例 5.7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5.8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5.9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6.9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7.9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8.1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8.2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8.3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8.4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

10

20

30

40

【0106】

【表 10-4】

表 10-4 溶融亜鉛 - 11%アルミニウム - 3%マグネシウム - 0.2%シリコンめつき鋼板 (SD)

番号	評価項目										
	表面處理剤 貯蔵安定性	耐食性 平面部	加工部	耐脱脂性	耐汗性	耐溶剤性	耐湿変色性	耐結露性	皮膜密着性	塗装密着性	加工性
実施例 8.5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8.6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8.7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8.8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8.9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 9.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例 1	×	△	△	△	△	△	△	△	△	△	×
比較例 2	○	○	○	△	×	×	○	○	○	○	×
比較例 3	○	△	×	△	△	×	△	△	△	△	△
比較例 4	×	△	×	△	△	×	△	△	△	△	×
比較例 5	△	×	×	×	×	×	×	×	△	△	20
比較例 5	○	○	○	△	△	△	△	△	△	△	30
比較例 6	×	△	△	△	△	△	△	△	△	△	40
比較例 7	○	△	△	△	△	×	○	○	○	○	
比較例 8	○	○	○	△	○	○	△	△	△	△	
比較例 9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
比較例 1.0	△	△	○	△	△	○	○	○	○	○	
比較例 1.1	○	○	○	△	○	○	△	△	○	○	
比較例 1.2	△	△	△	△	△	×	○	○	○	○	
比較例 1.3	△	△	×	△	△	△	○	○	○	○	
比較例 1.4	△	△	△	×	×	×	○	○	○	○	
比較例 1.5	×	△	×	×	×	×	△	△	△	△	
比較例 1.6	△	△	△	△	△	△	○	○	○	○	
比較例 1.7	△	△	△	△	△	△	○	○	○	○	
比較例 1.8	△	△	△	△	△	△	○	○	○	○	
比較例 1.9	×	×	×	×	×	×	○	○	○	○	
比較例 2.0	△	○	△	△	△	○	○	○	△	△	
比較例 2.1	×	△	△	△	△	×	△	△	△	×	

フロントページの続き

(51) Int.CI. F I
C 2 3 C 22/42 (2006.01) C 2 3 C 22/42
C 2 3 C 28/00 (2006.01) C 2 3 C 28/00 C

(72)発明者 森下 敦司
東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 新日本製鐵株式会社内
(72)発明者 勝見 俊之
東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 新日本製鐵株式会社内
(72)発明者 鈴木 優貴
東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 新日本製鐵株式会社内
(72)発明者 森 陽一郎
東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 新日本製鐵株式会社内

審査官 祢屋 健太郎

(56)参考文献 特開2005-120469 (JP, A)
特開2006-328445 (JP, A)
特開2008-025023 (JP, A)
特開2004-263252 (JP, A)
特開2006-152436 (JP, A)
特開2008-194839 (JP, A)
特開平09-295988 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

C 2 3 C 22 / 0 0 - 2 2 / 8 6