

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-238638

(P2004-238638A)

(43) 公開日 平成16年8月26日(2004.8.26)

(51) Int. Cl.⁷

C 2 3 C 22/42

C 2 3 C 22/00

F I

C 2 3 C 22/42

C 2 3 C 22/00

テーマコード (参考)

4 K O 2 6

Z

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2002-371335 (P2002-371335)	(71) 出願人	000001409 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号
(22) 出願日	平成14年12月24日 (2002.12.24)	(72) 発明者	諸星 好一 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2002-356998 (P2002-356998)	(72) 発明者	大島孝夫 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
(32) 優先日	平成14年12月9日 (2002.12.9)	(72) 発明者	阿久井 潤 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	大久保 崇 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面処理組成物および表面処理金属板

(57) 【要約】

【課題】クロム酸塩処理及びリン酸塩処理に匹敵する防錆力を持ち、かつ貯蔵安定性に優れた無公害型の表面処理組成物を提供すること。

【解決手段】(A)ノニオン性水性樹脂分散液の固形分100重量部に基いて、(B)加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物の低縮合物、水酸化チタン及び水酸化チタンの低縮合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物を過酸化水素水と混合して得られるチタン含有水性液を固形分で4~100重量部、(C)有機リン酸化合物を4~100重量部、並びに(D)バナジウム化合物を4~100重量部含有することを特徴とする表面処理組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) ノニオン性水性樹脂分散液の固形分 100 重量部に基いて、
 (B) 加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物の低縮合物、水酸化チタン及び水酸化チタンの低縮合物よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種のチタン化合物を過酸化水素水と混合して得られるチタン含有水性液を固形分で 4 ~ 100 重量部、
 (C) 有機リン酸化合物を 4 ~ 100 重量部、並びに
 (D) バナジウム化合物を 4 ~ 100 重量部
 含有することを特徴とする表面処理組成物。

【請求項 2】

表面処理組成物が、さらにジルコニウム系化合物 (E) を 4 ~ 100 重量部含有するものである請求項 1 に記載の表面処理組成物。

【請求項 3】

ノニオン性水性樹脂分散液 (A) が、ノニオン性ポリウレタンエマルジョンである請求項 1 または 2 に記載の表面処理組成物。

【請求項 4】

ノニオン性水性樹脂分散液 (A) が、酸価 5 mg KOH / g 以下及びアミン価 5 mg KOH / g 以下の樹脂の水分散液である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の表面処理組成物。

【請求項 5】

有機リン酸化合物 (C) が、1 - ヒドロキシエタン - 1、1 - ジホスホン酸である請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の表面処理組成物。

【請求項 6】

バナジウム化合物 (D) が、メタバナジン酸塩である請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の表面処理組成物。

【請求項 7】

ジルコニウム系化合物 (E) が、ジルコニウム弗化塩又は炭酸ジルコニウム塩である請求項 2 に記載の表面処理組成物。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の表面処理組成物を、金属素材上に塗布し、必要に応じて加熱処理して形成させることを特徴とする表面処理膜形成方法。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の表面処理組成物を金属素材上に塗布してなることを特徴とする表面処理金属板。

【請求項 10】

処理膜の膜厚が、0.001 ~ 10 μm である請求項 9 に記載の表面処理金属板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、従来のクロム酸塩処理及びりん酸塩処理に替わる、加工性、耐食性、上塗塗装性等に優れた皮膜を得ることのできる無公害型の表面処理組成物、該表面処理組成物を用いた表面処理皮膜形成方法及び該表面処理組成物を用いた表面処理金属板に関する。

【0002】

【従来の技術およびその課題】

従来、金属表面の耐食性を向上させるためクロム酸塩処理及びりん酸塩処理が一般に行われている。しかしながら近年クロムの毒性が社会問題になっている。クロム酸塩を使用する表面処理方法は、処理工程でのクロム酸塩ヒュームの飛散の問題、排水処理設備に多大な費用を要すること、さらには化成処理皮膜からクロム酸の溶出による問題などがある。また 6 価クロム化合物は、IARC (International Agency for Research on Cancer Review) を初めとして多くの公的機

10

20

30

40

50

関が人体に対する発癌性物質に指定しており、極めて有害な物質である。

【0003】

またリン酸塩処理では、リン酸亜鉛系、リン酸鉄系の表面処理が通常行われているが、耐食性を付与する目的でリン酸塩処理後、通常クロム酸によるリン酸処理を行うためクロム処理の問題とともにリン酸塩処理剤中の反応促進剤、金属イオンなどの排水処理、被処理金属からの金属イオンの溶出によるスラッジ処理などの問題がある。

【0004】

クロム酸塩処理やリン酸亜鉛処理以外の処理方法としては、

(1) 重リン酸アルミニウムを含有する水溶液で処理した後、150～550の温度で加熱する表面処理方法(例えば、特許文献1など参照)、

10

(2) タンニン酸を含有する水溶液で処理する方法(例えば、特許文献2など参照)

などが提案され、また、

(3) 亜硝酸ナトリウム、硼酸ナトリウム、イミダゾール、芳香族カルボン酸、界面活性剤等による処理方法もしくはこれらを組合せた処理方法

が行われている。

【0005】

しかしながら、(1)の方法は、この上に塗料を塗装する場合、塗料の密着性が十分でなく、また、(2)の方法は、耐食性が劣り、(3)の方法は、いずれも高温多湿の雰囲気

に暴露された場合の耐食性が劣るという問題がある。

【0006】

また、膜厚数 μm 以下の薄膜の被膜を有する亜鉛系鋼板として、亜鉛系めっき鋼板を基材とし、これにクロメート被膜を形成し、さらにこの上に最上層として有機複合シリケート被膜を形成した防錆鋼板が知られており、このものは、加工性及び耐食性に優れた性能を有する(例えば、特許文献3など参照)。

20

【0007】

しかしながら、この防錆鋼板はクロメート被膜を有するため、前記したと同様にクロメートイオンによる安全衛生面の問題があった。また、この防錆鋼板からクロメート被膜を除いた鋼板では、耐食性が大幅に低下する。

【0008】

これらの問題を解決するため、加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低縮合物、水酸化チタン及び水酸化チタン低縮合物から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液を用いた表面処理組成物を開発してきた(例えば、特許文献3など参照)。

30

【0009】

中でも、上記水性液にリン酸系化合物、金属弗化水素酸及び金属弗化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物、並びに、水性有機高分子化合物を添加することにより優れた耐食性を得られることが確認された(例えば、特許文献4など参照)。

【0010】

しかしながら、この系では表面処理組成物の貯蔵安定性が十分とはいえず、また、耐食性も素材によっては要求を十分に満足するものとはいえなかった。

40

【0011】

本発明の目的は、クロム酸塩処理及びリン酸塩処理に匹敵する防錆力を持ち、かつ貯蔵安定性に優れた無公害型の表面処理組成物を提供することにある。

【0012】

【特許文献1】

特公昭53-28857号公報

【特許文献2】

特開昭51-71233号公報

【特許文献3】

特開昭60-50180号公報

50

【特許文献4】

特開2002-276542号公報

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、ノニオン性水性樹脂分散液に、特定のチタン含有水性液、有機リン酸化合物及びバナジウム化合物を添加することにより、表面処理組成物の貯蔵安定性が優れ、かつ該表面処理組成物により形成される被膜の耐食性が極めて優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0014】

かくして、本発明は、

10

- (A) ノニオン性水性樹脂分散液の固形分100重量部に基いて、
 - (B) 加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物の低縮合物、水酸化チタン及び水酸化チタンの低縮合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物を過酸化水素水と混合して得られるチタン含有水性液を固形分で4～100重量部、
 - (C) 有機リン酸化合物を4～100重量部、並びに
 - (D) バナジウム化合物を4～100重量部
- 含有することを特徴とする表面処理組成物に関する。

【0015】

また、本発明は、上記表面処理組成物を金属素材上に塗布し、必要に応じて加熱処理して形成させることを特徴とする表面処理膜形成方法に関する。

20

【0016】

さらに、本発明は、上記表面処理組成物を金属素材上に塗布してなることを特徴とする表面処理金属板に関する。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明の表面処理組成物は、ノニオン性水性樹脂分散液(A)、チタン化合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液(B)、有機リン酸化合物(C)及びバナジウム化合物(D)を必須成分として含有するものである。

【0018】

ノニオン性水性樹脂分散液(A)

30

本発明の表面処理組成物の(A)成分であるノニオン性水性樹脂分散液は、樹脂中にアニオン性基又はカチオン性基をほとんど含有しない樹脂を水に分散したものであり、該樹脂の酸価としては5mg KOH/g以下及びアミン価としては5mg KOH/g以下のものが好適に用いられる。

【0019】

樹脂を水に分散する方法としては従来公知の方法を用いることができ、ノニオン性の界面活性剤を用いて機械的に水に分散する方法、樹脂中にオキシエチレン結合、水酸基等のノニオン性の親水性成分を導入して水中に分散させる方法などが一般的である。

【0020】

得られる被膜の耐食性、耐水性等の点からは、樹脂中にオキシエチレン結合を導入した樹脂を水中に分散する方法を用いて得られた水性樹脂分散液が好適である。

40

【0021】

樹脂の種類としては、特に制限はなく、例えば、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、これらの変性樹脂等を挙げることができるが、中でも特にポリウレタン樹脂が、得られる被膜の基材との密着性、耐食性等の点から好ましい。

【0022】

水分散ポリウレタン樹脂の製造方法の具体例としては、例えば、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基の一部をブロック剤でブロックした後、末端に少なくとも1個のヒドロキシ基とオキシエチレン結合を分子中に有する化合物を反応させ、水中に分散させる方法(特開昭62-151419号公報)、オキシエチレン単位のみ、またはオキシエチ

50

レン単位と、オキシプロピレン単位およびオキシブチレン単位のうちの少なくとも一種とを構成単位とし、片末端が - R (R は炭素原子数が 1 ~ 20 のアルキル基を示す) である活性水素含有化合物と有機ポリイソシアネート化合物とを反応させて得られるポリウレタンを水中に分散させる方法 (特開昭 63 - 39911) などがある。

【 0023 】

また、ポリウレタン分子中にシリル基を有する樹脂も開示されており (特公平 5 - 7407 号公報、特開 2002 - 256048 号公報等)、これらの樹脂の水分散液を使用することもできる。

【 0024 】

チタン含有水性液 (B)

本発明の表面処理組成物の (B) 成分である、加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物の低縮合物、水酸化チタン及び水酸化チタンの低縮合物から選ばれる少なくとも 1 種のチタン化合物と過酸化水素水とを混合して得られるチタン含有水性液としては、従来から公知のものを適宜選択して使用することができる。

【 0025 】

上記加水分解性チタン化合物は、チタン原子に直接結合する加水分解性基を有するチタン化合物であって、水、水蒸気などの水分と反応することにより水酸化チタンを生成するものである。また、加水分解性チタン化合物において、チタン原子に結合する基の全てが加水分解性基であっても、又加水分解性基の 1 部が加水分解された水酸基になっていてもどちらでも構わない。

【 0026 】

上記加水分解性基としては、水分と反応することにより水酸基を生成するものであれば特に制限されないが、例えば、低級アルコキシル基やチタン原子と塩を形成する基等が挙げられる。チタン原子と塩を形成する基としては、例えば、ハロゲン原子 (塩素等)、水素原子、硫酸イオン等が挙げられる。

【 0027 】

加水分解性基として、チタンと塩を形成する基を有する加水分解性チタン化合物としては、塩化チタン、硫酸チタン等が代表的なものとして挙げられる。

【 0028 】

また、加水分解性チタン化合物の低縮合物は、上記した加水分解性チタン化合物同士の低縮合物である。該低縮合物は、チタン原子に結合する基の全てが加水分解性基であっても、又加水分解性基の一部が加水分解された水酸基となっていてもどちらでも構わない。

【 0029 】

水酸化チタンの低縮合物としては、例えば、塩化チタン、硫酸チタン等の水溶液とアンモニア、苛性ソーダ等のアルカリ溶液との反応により得られるオルトチタン酸 (水酸化チタンゲル) 等を使用できる。

【 0030 】

上記加水分解性チタン化合物の低縮合物又は水酸化チタンの低縮合物における縮合度は、2 ~ 30 の化合物が使用でき、特に縮合度 2 ~ 10 の範囲内のものを使用することが好ましい。

【 0031 】

前記水性液 (B) としては、上記チタン化合物と過酸化水素水とを反応させることにより得られるチタン含有水性液であれば、従来から公知のものを特に制限なしに使用することができる。具体的には、下記のものを使用できる。

【 0032 】

1 含水酸化チタンのゲル又はゾルに過酸化水素水を添加して得られるペルオキシチタン酸水溶液 (特開昭 63 - 35419 号及び特開平 1 - 224220 号公報参照)。

【 0033 】

2 塩化チタン、硫酸チタン等の水溶液とアンモニア、苛性ソーダ等のアルカリ水溶液とを反応させてオルトチタン酸と呼ばれる水酸化チタンゲルを沈殿させ、次いでデカンテ

10

20

30

40

50

ーションによって水酸化チタンゲルを分離、水洗し、これに過酸化水素水を加えることにより得られる黄色透明粘性液体である酸化チタン膜形成用水性液。

【0034】

3 塩化チタン、硫酸チタン等の無機チタン化合物の水溶液に過酸化水素水を加えてペルオキシチタン水和物を形成し、これに塩基性物質を添加し、水以外の溶解成分を除去した後に過酸化水素を作用させて得られる酸化チタン膜形成用水性液（特開2000-247638号及び特開2000-247639号公報参照）。

【0035】

チタン含有水性液（B）としては、加水分解性チタン化合物及び/又はその低縮合物を過酸化水素水と混合して得られるペルオキシチタン酸水溶液（B1）を用いるのが好ましい

10

【0036】

該チタン化合物としては、特に一般式



（式中、Rは同一もしくは異なって炭素数1～5のアルキル基を示す）で表わされるテトラアルコキシチタンが好ましい。Rで示される炭素数1～5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。

【0037】

また、上記チタン化合物の低縮合物としては、上記一般式（1）の化合物をお互いに縮合反応させてなる縮合度2～30のものを使用するのが好ましく、縮合度2～10のものを使用することがより好ましい。

20

【0038】

加水分解性チタン化合物及び/又はその低縮合物（以下、これらのものを単に「加水分解性チタン化合物（a）」と略す）と過酸化水素水との混合割合は、加水分解性チタン化合物（a）10重量部に対して過酸化水素水が過酸化水素換算で0.1～100重量部、特に1～20重量部の範囲内が好ましい。過酸化水素水が、過酸化水素換算で0.1重量部未満になるとペルオキシチタン酸の形成が十分でなく白濁沈殿が生じるので好ましくない。一方、100重量部を超えると未反応の過酸化水素が残存し易く貯蔵中に危険な活性酸素を放出するので好ましくない。

30

【0039】

過酸化水素水の過酸化水素濃度は特に限定されないが3～30重量%の範囲内であることが取り扱いやすさ、塗装作業性に関係する生成液の固形分濃度等の点で好ましい。

【0040】

また、上記ペルオキシチタン酸水溶液は、通常、加水分解性チタン化合物（a）を、温度1～70の範囲内で10分～20時間程度、過酸化水素水と攪拌下に混合することにより調整できる。この混合の際、必要に応じて、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の水可溶性溶媒を使用することもできる。

【0041】

上記ペルオキシチタン酸水溶液（B1）は、加水分解性チタン化合物（a）を過酸化水素水と混合させることにより、加水分解性チタン化合物が水で加水分解されて水酸基含有チタン化合物を生成し、次いでこの水酸基含有チタン化合物に過酸化水素が直ちに配位してペルオキシチタン酸を形成することにより得られるものと推察される。このペルオキシチタン酸水溶液は、室温域で安定性が高く、長期の保存に耐える。

40

【0042】

また、酸化チタンゾルの存在化で、加水分解性チタン化合物（a）を過酸化水素水と混合して得られるペルオキシチタン酸水溶液（B2）は、該水溶液の貯蔵安定性、得られる酸化チタン膜の耐食性等が向上しているので好ましい。その理由は、該水溶液の調整において、加水分解性チタン化合物（a）が酸化チタンゾル粒子に吸着され、この吸着された加

50

水分解性チタン化合物 (a) が該粒子表面に生じた水酸基と縮合反応して化学結合すると共に、該加水分解性チタン化合物自体も縮合反応して高分子化され、次いで過酸化水素水と混合されることにより、得られた該水溶液が安定化され、貯蔵中のゲル化や増粘が顕著に防止されるものと推測される。

【 0 0 4 3 】

上記酸化チタンゾルは、無定型酸化チタン微粒子やアナターゼ型酸化チタン微粒子が水に分散したゾルである。酸化チタンゾルとしては、アナターゼ型酸化チタンの水分散液が、耐食性の点から好ましい。酸化チタンゾルは、水以外に、必要に応じて、例えば、アルコール系、アルコールエーテル系等の水性有機溶剤を含有しても構わない。

【 0 0 4 4 】

上記酸化チタンゾルとしては、従来から公知のものを使用することができる。該酸化チタンゾルとしては、例えば、酸化チタン凝集物を水に分散した酸化チタン微粒子や、該酸化チタン凝集物を焼成してアナターゼ型酸化チタン微粒子とし、これを水に分散したものを使用することができる。無定型酸化チタンの焼成は、少なくともアナターゼの結晶化温度以上の温度、通常、200 以上の温度で焼成すれば、無定型酸化チタンをアナターゼ型酸化チタンに変換させることができる。上記酸化チタン凝集物としては、例えば、(1) 硫酸チタン、硫酸チタニル等の無機チタン化合物を加水分解して得られるもの、(2) チタンアルコキシド等の有機チタン化合物を加水分解して得られるもの、(3) 四塩化チタン等のハロゲン化チタン溶液を加水分解又は中和して得られるもの等を挙げることができる。

【 0 0 4 5 】

上記酸化チタンゾルの市販品としては、例えば、「TKS - 201」(テイカ (株) 製、商品名、平均粒子径 6 nm のアナターゼ型酸化チタン微粒子の水性ゾル)、 「TKS - 203」(テイカ (株) 製、商品名、平均粒子径 6 nm のアナターゼ型酸化チタン微粒子の水性ゾル)、 「TA - 15」(日産化学 (株) 製、商品名、アナターゼ型酸化チタン微粒子の水性ゾル)、 「STS - 11」(石原産業 (株) 製、商品名、アナターゼ型酸化チタン微粒子の水性ゾル) 等が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

加水分解性チタン化合物 (a) と過酸化水素水を混合する際に、存在させる酸化チタンゾルの使用量は、通常、加水分解性チタン化合物 (a) 1 重量部に対して、固形分で 0 . 0 1 ~ 1 0 重量部、好ましくは 0 . 1 ~ 8 重量部の範囲である。酸化チタンゾルの使用量が 0 . 0 1 重量部未満になると塗布剤の貯蔵安定性、得られる酸化チタン膜の耐食性等の向上という酸化チタンゾルを添加した効果が得られず、一方 1 0 重量部を超えると塗布剤の造膜性が劣るので好ましくない。

【 0 0 4 7 】

チタン含有水性液 (B) は、必要に応じて酸化チタンゾルの存在化で、加水分解性チタン化合物 (a) を過酸化水素水と混合して得られるペルオキシチタン酸水溶液を、更に 8 0 以上の温度で加熱処理又はオートクレーブ処理して平均粒子径が 1 0 nm 以下の酸化チタン微粒子の分散液としてから使用することもできる。この分散液の外観は、通常半透明状である。

【 0 0 4 8 】

加熱処理又はオートクレーブ処理の温度が 8 0 未満では、十分に酸化チタンの結晶化が進まない。上記処理により得られる酸化チタン微粒子は、粒子径が 1 0 nm 以下、好ましくは 1 nm ~ 6 nm の範囲である。また、該粒子径が 1 0 nm より大きくなると造膜性が低下して、被膜の乾燥重量 1 g / m² 以上でワレを生じるので好ましくない。

【 0 0 4 9 】

チタン含有水性液 (B) が、前記水性液 (B 1) である場合は、上記乾燥条件下で、通常、水酸基を若干含むアモルファス酸化チタン膜を形成する。アモルファス酸化チタン膜は、ガスバリアー性が優れるという利点がある。また、チタン含有水性液 (B 2) の場合は、上記乾燥条件下で、通常、水酸基を若干含むアナターゼ型酸化チタン膜を形成する。

10

20

30

40

50

【0050】

有機リン酸化合物 (C)

本発明の表面処理組成物の (C) 成分である有機リン酸化合物としては、例えば、1 - ヒドロキシメタン - 1、1 - ジホスホン酸、1 - ヒドロキシエタン - 1、1 - ジホスホン酸、1 - ヒドロキシプロパン - 1、1 - ジホスホン酸等のヒドロキシル基含有有機リン酸；2 - ヒドロキシホスホノ酢酸、2 - ホスホノブタン - 1、2、4 - トリカルボン酸等のカルボキシル基含有有機リン酸、及びこれらの塩等が好適なものとして挙げられる。

【0051】

上記有機リン酸化合物は、前記チタン含有水性液 (B) の貯蔵安定性を向上させる効果が大いが、中でも特に1 - ヒドロキシエタン - 1、1 - ジホスホン酸の効果が大きいため、このものを使用するのが好ましい。

10

【0052】

バナジウム化合物 (D)

本発明の表面処理組成物の (D) 成分であるバナジウム化合物は、表面処理組成物から得られる被膜の防食性を向上させるものであり、例えば、酸化バナジウム、バナジン酸、オルソバナジン酸リチウム、オルソバナジン酸ナトリウム、メタバナジン酸リチウム、メタバナジン酸カリウム、メタバナジン酸ナトリウム、メタバナジン酸アンモニウム、ピロバナジン酸ナトリウム、塩化バナジル、硫酸バナジル等を挙げることができる。中でも防食性に効果の大きいメタバナジン酸塩が好ましく、特にメタバナジン酸アンモニウムが好適である。

20

【0053】

本発明の表面処理組成物における、ノニオン性水性樹脂分散液 (A)、チタン含有水性液 (B)、有機リン酸化合物 (C) 及びバナジウム化合物 (D) の含有割合は、ノニオン性水性樹脂分散液 (A) の固形分100重量部に基いて、チタン含有水性液 (B) を固形分で4 ~ 100重量部、好ましくは5 ~ 50重量部、有機リン酸化合物 (C) を4 ~ 100重量部、好ましくは5 ~ 50重量部、バナジウム化合物 (D) を4 ~ 100重量部、好ましくは5 ~ 50重量部含有することが表面処理組成物の貯蔵安定性、表面処理組成物から得られる被膜の耐食性、造膜性、密着性等から適している。

【0054】

チタン含有水性液 (B) の含有量が4重量部未満であると防食性が劣り、100重量部を超えると表面処理組成物の貯蔵安定性が低下する。有機リン酸化合物 (C) の含有量が4重量部未満であると表面処理組成物の貯蔵安定性が低下し、100重量部を超えると防食性が低下する。また、バナジウム化合物 (D) の含有量が4重量部未満であると防食性が劣り、100重量部を超えると表面処理組成物の貯蔵安定性が低下する。

30

【0055】

本発明の表面処理組成物には、必要に応じて、ジルコニウム系化合物 (E) を添加することができる。ジルコニウム系化合物 (E) を添加することで表面処理組成物から得られる被膜の防食性をより向上させることができる。ジルコニウム系化合物 (E) としては、例えば、ジルコニウム弗化水素酸、ジルコニウム弗化塩、炭酸ジルコニウム塩などを挙げることができる。該塩を形成するものとしては、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム、アンモニウム等が挙げられるが、中でも特にアンモニウムが好ましく、具体例として、ジルコニウム弗化アンモニウム、炭酸ジルコニウムアンモンなどが挙げられる。

40

【0056】

本発表面処理組成物に、上記ジルコニウム系化合物 (E) を含有させる場合の含有割合は、通常、ノニオン性水性樹脂分散液 (A) の固形分100重量部に対して、4 ~ 100重量部程度の範囲、特に5 ~ 50重量部程度の範囲であるのが好ましい。

【0057】

本発明の表面処理組成物には、必要に応じて、無機リン酸化合物を添加することができる。無機リン酸化合物を添加することで、表面処理組成物の貯蔵安定性の向上及び得られる塗膜の防食性をさらに向上させることができる。

50

【0058】

無機リン酸化合物としては、例えば、オルトリン酸、メタリン酸、亜リン酸、メタ亜リン酸、次リン酸、次亜リン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸、テトラリン酸、ヘキサリン酸、トリメタリン酸、ピロ亜リン酸、及びリン酸誘導體等が挙げられる。これらの化合物は1種もしくは2種以上組合せて使用することができる。また、これらのリン酸化合物はアルカリ化合物と塩を形成していてもよく、該アルカリ化合物としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム等を含有する有機又は無機アルカリ化合物が挙げられる。

【0059】

無機リン酸化合物としては、水に溶解性のあるものを使用することが好ましい。

10

【0060】

無機リン酸化合物としては、特に、オルトリン酸、ピロリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、テトラリン酸ナトリウム、メタリン酸、メタリン酸アンモニウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム等を使用することが、塗布剤の貯蔵安定性、得られた塗膜の耐食性等に優れた効果を発揮することから、好ましい。

【0061】

本発表面処理組成物に、上記無機リン酸化合物を含有させる場合の含有割合は、通常、ノニオン性水性樹脂分散液(A)の固形分100重量部に対して、4~100重量部程度の範囲、特に5~50重量部程度の範囲であるのが好ましい。

【0062】

本発明の表面処理組成物には、必要に応じて、塗膜の耐酸性、耐アルカリ性等を向上せしめるために、Al、Ca、Ti、Mn、Co、Fe、Cu、Zn、Nb、Mo、Ta、W等の2価以上の金属イオンを含有させることができる。

20

【0063】

本発明の表面処理組成物には、必要に応じて、更に、アンモニア、有機塩基性化合物、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物等の塩基性中和剤を含有することができる。有機塩基性化合物としては、例えば、ジメチルエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、トリエチルアミン、モルホリンが、又アルカリ金属水酸化物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。

30

【0064】

本発明の表面処理組成物には、必要に応じて、更に、各種の添加物を含有することもできる。例えば、増粘剤、界面活性剤、防菌剤、防錆剤、潤滑剤、消泡剤、レベリング剤、酸化チタンゾル、酸化チタン粉末、着色顔料、体質顔料、防錆顔料等を挙げることができる。防錆剤としては、例えば、タンニン酸、フィチン酸、ベンゾトリアゾール等を挙げることができる。潤滑剤としては、例えば、ポリエチレンワックス、カルナバワックス、マイクロクリスタリンワックス、モンタンワックス等が挙げられる。体質顔料としては、例えば、マイカ、タルク、シリカ、微粉シリカ、バリタ、クレー等を挙げることができる。

【0065】

表面処理膜

本発明の表面処理組成物を金属板に塗布し焼付けることにより表面処理金属板を得ることができる。

40

【0066】

上記表面処理組成物が適用される基材としては、金属素材であれば何ら制限を受けない。例えば、鉄、銅、アルミニウム、スズ、亜鉛ならびにこれらの金属を含む合金、及びこれらの金属によるめっき鋼板もしくは蒸着製品等が挙げられる。

【0067】

表面処理組成物は、基材である鋼板上に、それ自体既知の処理方法、例えば浸漬塗装、スプレー塗装、ロール塗装などにより処理することができる。表面処理の乾燥条件は、通常、素材到達最高温度が約40~約250となる条件で約2秒~約30秒乾燥させること

50

が好適である。

【0068】

また表面処理組成物の処理膜厚としては、処理膜厚を薄くし過ぎると、耐食性、耐水性などの性能が低下し、一方処理膜厚を厚くし過ぎると、表面処理剤が割れたり加工性が低下したりするため、通常、乾燥膜厚として0.001~10 μ m程度、特に0.05~3 μ m程度の範囲が好ましい。

【0069】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。なお、以下、「部」及び「%」はいずれも重量基準によるものとする。

10

【0070】

チタン含有水性液の製造例

製造例1

四塩化チタン60%溶液5ccを蒸留水で500ccとした溶液にアンモニア水(1:9)を滴下し、水酸化チタンを沈殿させた。蒸留水で洗浄後、過酸化水素水30%溶液を10cc加えかき混ぜ、チタンを含む黄色半透明の粘性のあるチタン含有水性液(T1)70ccを得た。

【0071】

製造例2

テトラ*i s o*-プロポキシチタン10部と*i s o*-プロパノール10部の混合物を30%過酸化水素水10部と脱イオン水100部の混合物中に20で1時間かけて攪拌しながら滴下した。その後25で2時間熟成し黄色透明の少し粘性のあるチタン含有水性液(T2)を得た。

20

【0072】

製造例3

チタン含有水性液(T2)の製造例のテトラ*i s o*-プロポキシチタンの代わりにテトラ*n*-ブトキシチタンを使用して同様の製造条件でチタン含有水性液(T3)を得た。

【0073】

製造例4

チタン含有水性液(T2)の製造例のテトラ*i s o*-プロポキシチタンの代わりにテトラ*i s o*-プロポキシチタンの3量体を使用して同様の製造条件でチタン含有水性液(T4)を得た。

30

【0074】

製造例5

チタン含有水性液(T2)の製造例において過酸化水素水を3倍量用い50で1時間かけて滴下しさらに60で3時間熟成しチタン含有水性液(T5)を得た。

【0075】

製造例6

チタン含有水溶液(T3)を95で6時間加熱処理し、白黄色の半透明なチタン含有水性液(T6)を得た。

40

【0076】

製造例7

テトラ*i s o*-プロポキシチタン10部と*i s o*-プロパノール10部の混合物を、TKS-203(テイカ(株)製、酸化チタンゾル)を5部(固形分)、30%過酸化水素水10部、脱イオン水100部の混合物中に10で1時間かけて攪拌しながら滴下した。その後10で24時間熟成し黄色透明の少し粘性のあるチタン含有水性液(T7)を得た。

【0077】

表面処理組成物の製造

実施例1~20及び比較例1~9

50

後記表 1 に示す配合割合に従って配合し、十分攪拌を行って各表面処理組成物を得た。なお、表 1 の配合は固形分重量で示した。

【 0 0 7 8 】

得られた各表面処理組成物の貯蔵安定性について、下記試験方法を用いて評価した。得られた結果を後記表 1 に示す。

【 0 0 7 9 】

貯蔵安定性：各表面処理組成物を密閉した容器に入れ、20 と 40 の恒温室に各々 2 週間貯蔵し、貯蔵後の粘度変化について下記基準により評価した。

- ：粘度変化がほとんど認められない。
- ：僅かに粘度変化が認められるが、塗装に問題のない程度。
- ：粘度変化が認められ、そのままでは塗装できない。

10

x：著しい増粘又は沈降があり、再分散しない。

【 0 0 8 0 】

【 表 1 】

表 1

表面処理組成物No.	実 施 例													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14
アデカタイト-HUX800 (注1)	100			100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
スーパーフレックスE2500 (注2)		100												
ユーロHUX-2505 (注3)			100											
アデカタイト-HUX232 (注4)														
アデカタイト-HUX670 (注5)														
珪素含有水性液 T1	40													
珪素含有水性液 T2		40	40	40						40	40	40	40	40
珪素含有水性液 T3					40									
珪素含有水性液 T4						40								
珪素含有水性液 T5							40							
珪素含有水性液 T6								40						
珪素含有水性液 T7									40					
1-ヒドロキシタン-1,1-ジホスホン酸	40	40	40	40	40	40	40	40	40			40	40	40
2-ヒドロキシホスホン酸										40				
2-ホスホタン-1,2,4-トリカルボン酸											40			
メタホスホン酸アンモニウム	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20			20
メタホスホン酸カリウム												20		
メタホスホン酸リチウム													20	
ジルコン弗化アンモニウム														50
炭酸ジルコニウムアンモニウム														
ホルリン酸														
貯蔵安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

20

30

【 0 0 8 1 】

【 表 2 】

表1 (続き)

表面処理組成物No.	実 施 例						比 較 例								
	15	16	17	18	19	20	1	2	3	4	5	6	7	8	9
アデカポнтаイターHUX800 (注1)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100			
スーパーフレックスE2500 (注2)															
ユーコートUX-2505 (注3)															
アデカポнтаイターHUX232 (注4)													100		
アデカポнтаイターHUX670 (注5)														100	
珪含有水性液 T1															
珪含有水性液 T2	40	20	20	40	20	40	120	3	40	40	40	40	40	40	40
珪含有水性液 T3															
珪含有水性液 T4															
珪含有水性液 T5															
珪含有水性液 T6															
珪含有水性液 T7															
1-ヒドロキシタン-1,1-ジホスホン酸	40	20	20	40	20	40	40	40	120	3	40	40	40	40	40
2-ヒドロキシホスホン酸															
2-ホスホタン-1,2,4-トリカルボン酸															
メバジン酸アンモニウム	20	10	10	20	10	20	20	20	20	20	120	3	20	20	
メバジン酸カリウム															
メバジン酸リチウム															
ジリン酸アンモニウム			25		25	50									50
炭酸ジリン酸アンモニウム	50					20									
カルトリン酸				20	20										
貯蔵安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	×	△	◎	×	×	◎

10

【0082】

表1における各注の原料は、下記の内容のものである。

20

(注1) アデカポнтаイターHUX800: 旭電化工業社製、ノニオン性ポリウレタン樹脂分散液、pH7.0、酸価3mg KOH/g以下、アミン価3mg KOH/g以下、固形分40%。

(注2) スーパーフレックスE2500: 第1工業製薬社製、ノニオン性ポリウレタン樹脂分散液、pH6.2、酸価3mg KOH/g以下、アミン価3mg KOH/g以下、固形分45%。

(注3) ユーコートUX-2505: 三洋化成社製、ノニオン性ポリウレタン樹脂分散液、pH6.5、酸価3mg KOH/g以下、アミン価3mg KOH/g以下、固形分45%。

(注4) アデカポнтаイターHUX232: 旭電化工業社製、アニオン性ポリウレタン樹脂分散液、pH8.5、酸価10~15mg KOH/g、固形分30%。

30

(注5) アデカポнтаイターHUX670: 旭電化工業社製、カチオン性ポリウレタン樹脂分散液、pH5.5、アミン価10mg KOH/g以上、固形分30%。

【0083】

塗膜性能試験1

実施例21~49及び比較例10~13

後記表2に示す無処理の亜鉛メッキ鋼板を、アルカリ脱脂剤「CC-561B」(日本シービーケミカル社製、珪酸3号相当品)を濃度2%の水分散液とし、液温65で69秒間スプレーして脱脂し、液温50のお湯で20秒間スプレーして湯洗を行った。得られたアルカリ脱脂鋼板について前記実施例及び比較例で得られた表面処理組成物を後記表2

40

【0084】

得られた各試験塗板について、塗膜性能を下記試験方法に従って評価した。得られた結果を後記表2に示す。

【0085】

塗膜外観: 処理膜の外観を目視により以下の基準で評価した。

- : 処理膜が均一でムラが無い。
- : 僅かにムラが認められる。
- : 部分的にムラがある。

50

× : 全面にムラがある。

【 0 0 8 6 】

耐食性 1 : 試験塗板の端面部及び裏面をシールし、J I S Z - 2 3 7 1 に従って塩水噴霧試験を 4 8 時間行ない、白錆発生状態を下記基準で評価した。

- : 白錆の発生が板面の 1 % 未満。
- : 白錆の発生が板面の 1 % 以上、5 % 未満。
- : 白錆の発生が板面の 5 % 以上、2 0 % 未満。

× : 白錆の発生が板面の 2 0 % 以上。

【 0 0 8 7 】

耐食性 2 : 試験塗板の端面部及び裏面をシールし、2 % に希釈した「C C - 5 6 1 B」水分分散液を、液温 6 5 で 6 9 秒間スプレーした後、液温 5 0 のお湯を 2 0 秒間スプレーして湯洗を行った。該試験板について J I S Z - 2 3 7 1 に従って塩水噴霧試験を 4 8 時間行ない、白錆発生状態を下記基準で評価した。

- : 白錆の発生が板面の 1 % 未満。
- : 白錆の発生が板面の 1 % 以上、5 % 未満。
- : 白錆の発生が板面の 5 % 以上、2 0 % 未満。

× : 白錆の発生が板面の 2 0 % 以上。

【 0 0 8 8 】

上塗り付着性 : 試験塗板上に「アミラック # 1 0 0 0 ホワイト」(関西ペイント社製、熱硬化型アクリル樹脂系白色塗料)を乾燥膜厚が 3 0 μ m になるようにしてスプレー塗装し、雰囲気温度 1 3 0 で 2 0 分間焼付けた。得られた上塗り塗装板(沸水浸漬前)及び該上塗り塗装板を沸水中に 2 時間浸漬した塗板(沸水浸漬後)について、J I S K 5 4 0 0 8 . 5 . 2 (1 9 9 0) に従って、塗膜にカッターを用いて 1 m m × 1 m m の碁盤目 1 0 0 個を作り、その表面にセロハンテープを貼着した後テープを急激に剥がし、剥離した碁盤目塗膜の数より以下の基準で評価した。

- : 上塗り塗膜の剥離が認められない。
- : 1 ~ 2 個の上塗り塗膜の剥離が認められる。
- : 3 ~ 1 0 個の上塗り塗膜の剥離が認められる。

× : 1 1 個以上の上塗り塗膜の剥離が認められる。

【 0 0 8 9 】

【表 3】

表 2

	実 施 例															
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
表面処理組成物No.	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16
亜鉛メッキ鋼板種 (注6)	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1
乾燥皮膜重量 (g/m ²)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
乾燥温度 (°C)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
塗膜外観	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐食性 1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	◎	◎	○
耐食性 2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	◎	◎	○
上塗り付着性 (沸水浸漬前)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
上塗り付着性 (沸水浸漬後)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【 0 0 9 0 】

【表 4】

10

20

30

40

表2 (続き)

	実施例													比較例			
	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	10	11	12	13
表面処理組成物No.	P17	P1	P14	P17	P18	P19	P1	P14	P17	P1	P14	P17	P20	H2	H3	H6	H9
亜鉛メッキ鋼板種 (注6)	G1	G2	G2	G2	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1
乾燥皮膜重量 (g/m ²)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
乾燥温度 (°C)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	140	140	140	60	60	60	60	60
塗膜外観	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎
耐食性1	◎	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×	×	×	△
耐食性2	◎	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×	×	△	×
上塗り付着性 (沸水浸漬前)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
上塗り付着性 (沸水浸漬後)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×	◎	◎

10

【0091】

表2及び後記表3における(注6)の記号と亜鉛メッキ鋼板の種類については以下に示すものである。

G1: 0.6mm電気亜鉛メッキ鋼板、亜鉛目付け量20g/m²。

G2: 0.6mm溶融亜鉛メッキ鋼板、亜鉛目付け量60g/m²。

【0092】

塗膜性能試験2

実施例50~71及び比較例14~17

後記表3に示す無処理の亜鉛メッキ鋼板を、アルカリ脱脂剤「CC-561B」(日本シービーケミカル社製、珪酸3号相当品)を濃度2%の水分散液とし、液温65で69秒間スプレーして脱脂し、液温50のお湯で20秒間スプレーして湯洗を行った後、表面調整(日本パーカライジング社製、「プレパレンZ」を用いたスプレー処理)を行い、さらにリン酸亜鉛処理(日本パーカライジング社製、「パルボンド3308」を用いたスプレー処理)を行ない、水洗、乾燥してリン酸亜鉛処理を施した処理板を得た。該処理板のリン酸亜鉛処理皮膜の付着量は1.5g/m²であった。得られた処理板について前記実施例及び比較例で得られた表面処理組成物を後記表3に示された組み合わせ及び乾燥皮膜重量に従って塗布し、鋼板の最高到達温度(MT、)が後記表3に示された温度になるようにして加熱乾燥して、各試験塗板を得た。

20

【0093】

各試験塗板について、前記塗膜性能試験1と同じ塗膜試験を行った。得られた結果を下記表3に示す。

30

【0094】

【表5】

表3

	実施例												
	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62
表面処理組成物No.	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13
亜鉛メッキ鋼板種 (注6)	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1
乾燥皮膜重量 (g/m ²)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
乾燥温度 (°C)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
塗膜外観	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐食性1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐食性2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
上塗り付着性 (沸水浸漬前)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
上塗り付着性 (沸水浸漬後)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

40

【0095】

【表6】

表3 (続き)

	実施例									比較例			
	63	64	65	66	67	68	69	70	71	14	15	16	17
表面処理組成物No.	P14	P15	P16	P17	P1	P14	P17	P18	P19	H2	H3	H6	H9
亜鉛メッキ鋼板種 (注6)	G1	G1	G1	G1	G2	G2	G2	G1	G1	G1	G1	G1	G1
乾燥皮膜重量 (g/m ²)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
乾燥温度 (°C)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
塗膜外観	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐食性1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	△	△
耐食性2	◎	◎	○	◎	○	○	○	○	◎	×	×	△	×
上塗り付着性 (沸水浸漬前)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
上塗り付着性 (沸水浸漬後)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	◎	◎

10

【0096】

【発明の効果】

本発明の表面処理組成物は、ノンクロムの無公害型の表面処理組成物でありながら、加工性、耐食性、上塗塗装性等に優れた皮膜を得ることのできるため、プレコート鋼板等に用いられる素材の表面処理に極めて有用なものである。

フロントページの続き

(72)発明者 村田 正博

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

(72)発明者 田中 正一

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

Fターム(参考) 4K026 BA03 BB08 BB10 CA18 CA23 CA30 CA37 DA02 EB11