

(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
2017年1月12日(12.01.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/006805 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 22/66 (2006.01) B32B 15/04 (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01) B32B 15/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/069105
- (22) 国際出願日: 2016年6月28日(28.06.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-138050 2015年7月9日(09.07.2015) JP
特願 2016-094923 2016年5月10日(10.05.2016) JP
特願 2016-113752 2016年6月7日(07.06.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社神戸製鋼所(KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO (KOBELCO STEEL, LTD.))
[JP/JP]; 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通二丁目2番4号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 高橋 佑輔(TAKAHASHI Yusuke). 高田 悟(TAKADA Satoru).
- (74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所(EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: AQUEOUS METAL SURFACE TREATMENT SOLUTION, METAL SURFACE TREATMENT METHOD, AND CONJUGATE

(54) 発明の名称: 金属表面処理用水溶液、金属表面の処理方法、及び接合体

(57) Abstract: The present invention provides an aqueous metal surface treatment solution comprising 0.001 mass% to less than 0.5 mass% of a silicate compound and 0.001 mass% to less than 0.5 mass% of an organic silane compound and having a pH of 7 to 14. With this aqueous metal surface treatment solution, it is possible to manufacture a treated surface metal material, which is not susceptible to reduction of adhesive strength even when exposed to a hot and humid environment and has excellent adhesion durability, with a simplified process, and capital investment costs and production cost can be reduced.

(57) 要約: 本発明は、0.001質量%以上0.5質量%未満のケイ酸化合物と、0.001質量%以上0.5質量%未満の有機シラン化合物とを含み、pHが7以上14以下である金属表面処理用水溶液を提供する。本発明の金属表面処理用水溶液によれば、高温湿潤環境に曝されても、接着強度が低下し難く、接着耐久性に優れた表面処理金属材を、簡略化された工程で製造することができ、設備投資費や製造コストを低減することができる。



WO 2017/006805 A1

明 細 書

発明の名称：

金属表面処理用水溶液、金属表面の処理方法、及び接合体

技術分野

[0001] 本発明は、金属表面処理用水溶液及び金属表面の処理方法、並びに、当該金属表面処理用水溶液で処理された金属材を用いた接合体に関する。

背景技術

[0002] 自動車、船舶及び航空機などの輸送機に用いられる部材の軽量化の観点から、炭素繊維やアルミ合金、鉄鋼材料といった、強度、材質、質量等の異なる異種材料を接合する技術の開発が注目されている。特に、接着樹脂（樹脂接着剤）は、電食による材料の腐食がなく、多様な材料を腐食せずに接合可能なことから、近年積極的に研究されている。しかしながら、高温環境下では、金属と接着樹脂の界面に水分が浸入し、金属表面の腐食・劣化が起こり、金属と接着樹脂の界面で容易に剥離するため、接着強度が著しく低下してしまう。そのため、金属と接着樹脂の界面を腐食から保護し、湿潤環境下でも接着強度を低下させないような前処理が、接着耐久性を左右する重要な因子となる。

[0003] ここで、接着用前処理としては、防食の観点から、金属表面の耐食性や塗料密着性を向上させるための表面処理が知られている。

[0004] 例えば、特許文献1には、テトラエチルオルソシリケート等のテトラアルキルシリケートと、シリカゾル等の水和酸化物ゾルを含む水性組成物でアルミニウム等の金属を処理することにより、その上に形成される接着剤などの塗膜の初期密着性や密着性の長期安定性を向上させる手法が記載されている。

[0005] また、特許文献2には、少なくとも2個の3置換シリル基を有する少なくとも1種類の多官能性シランのみから本質的になる第一の処理溶液で金属基板を処理した後、少なくとも1種類のオルガノ官能性シランを含む第二の処

理溶液を含む第二の被覆を施すことにより、金属の耐食性を向上させる手法が記載されている。

[0006] また、特許文献3には、アミノシランと多シリル官能シランを含む溶液により金属基材を処理することにより、金属の耐食性を向上させる手法が記載されている。

[0007] また、特許文献4には、亜鉛メッキ鋼板の表面をケイ酸化合物を含む水溶液でリンスした後、シランカップリング剤で処理することで耐食性を向上させる方法が記載されている。

[0008] また、特許文献5には、ケイ酸エステル、アルミニウム無機塩及びポリエチレングリコールを含有し、シランカップリング剤をさらに含有させた溶液を、亜鉛系めっき鋼板上に塗布、乾燥して皮膜を形成させることで、塗料密着性及び耐白錆性を向上させる手法が記載されている。

[0009] また、特許文献6には、ナトリウム水ガラス等の水ガラスと、アミノシラン等のシランを含む水溶液により、アルミニウムやアルミニウム合金等の金属材料の表面を処理することで、塗料密着性を向上させる手法が記載されている。

[0010] また、特許文献7には、無機珪酸塩、有機官能性シラン及び2以上のトリアルコキシシリル基を含む架橋剤を含有するアルカリ溶液で金属シートを処理することにより、耐食性及び塗料付着性を向上させる手法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：日本国特表平10-510307号公報

特許文献2：日本国特許第4376972号公報

特許文献3：日本国特許第4589364号公報

特許文献4：米国特許第5108793号明細書

特許文献5：日本国特許第3289769号公報

特許文献6：日本国特表2014-502287号公報

特許文献7：日本国特表平9－510259号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] しかしながら、特許文献1に記載の手法では、長期の湿潤劣化試験により接着強度が著しく減少してしまうため、接着耐久性は十分なものとはいえない。
- [0013] また、特許文献2及び特許文献3に記載の手法では、生成するシラン皮膜の接着耐久性は十分でなく、高温乾燥または長時間の処理を必要とするなどプロセスへの実用性にも問題がある。
- [0014] また、特許文献4～特許文献7に記載の手法は、あくまで金属表面の防食や塗料の密着性の改善を目的とするものである。したがって、形成される皮膜は肉厚となるが、肉厚な皮膜では皮膜自身の機械強度が低く、張力や応力に対して脆くなり、高い接着強度を得ることができない。
- [0015] また、表面処理後のアルミニウム合金材は、加工性向上のため表面処理後に塗油を行い、その後成形し、接着を行う。ここで、表面処理皮膜と接着剤の間に潤滑油や加工油、プレス油などの機械油が含まれると、接着剤の密着性が大きく低下し、高い接着強度を得ることができないことから、表面に加工油、プレス油等の機械油が付着しても接着耐久性が低下しないアルミニウム合金材の開発が求められている。
- [0016] 上記問題を解決するために検討した結果、本発明者らは、先に、アルミニウム合金基材にアルカリ脱脂や酸洗を施した後に、ケイ酸化合物を含むアルカリ溶液で処理し、更にシランカップリング剤を含む水溶液で処理すると、水分による長期湿潤後も接着強度が低下せず、高い接着耐久性が得られるとの知見を見出し、既に特許出願（日本国特願2014－228982）している。
- [0017] この方法では、アルミニウム合金基材表面の多孔性で脆い酸化皮膜を、ケイ酸化合物を含む塩基性の溶液によって処理することで、酸化被膜とケイ酸イオンが反応し、緻密で、化学的・物理的に安定で、かつ耐食性に優れた複

合酸化皮膜が基材表面に生成する。そして、その後シランカップリング剤を含む水溶液で処理することにより、アルミニウム自然酸化被膜に直接シランカップリング処理する場合と比較して、より強固にシランカップリング剤が複合酸化皮膜に結合する。そのため、湿潤条件下でもシランカップリング剤とアルミニウム合金基材がその結合界面で水和により劣化することなく、高い接着耐久性が奏される。

[0018] しかしながら、上記方法では、ケイ酸化合物水溶液とシランカップリング剤水溶液を別々に準備し、それぞれを用いて基材を処理する必要があるため、処理工程が多くなり、設備費及び生産コストがかかるといった課題があった。

[0019] そこで、本発明は、高温湿潤環境に曝されても、接着強度が低下し難く、接着耐久性に優れた表面処理金属材を、簡略化された工程で製造することができ、設備投資費や製造コストを低減することができる金属表面処理用水溶液及び金属表面の処理方法、並びに、当該金属表面処理用水溶液で処理された金属材を用いた接合体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0020] 本発明者らは、前述した目的を達成するために、さらに創意工夫を重ねた結果、ケイ酸化合物および有機シラン化合物を特定の濃度範囲で含み、かつ pH が特定範囲に調整された金属表面処理用水溶液により前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0021] すなわち、本発明は、0.001質量%以上0.5質量%未満のケイ酸化合物と、0.001質量%以上0.5質量%未満の有機シラン化合物とを含み、pHが7以上14以下である金属表面処理用水溶液を提供する。

[0022] 前記金属表面処理用水溶液においては、前記ケイ酸化合物の濃度が0.01質量%以上0.3質量%未満であることが好ましい。

[0023] 前記金属表面処理用水溶液においては、前記ケイ酸化合物の濃度が0.015質量%以上0.2質量%未満であることがさらに好ましい。

[0024] 前記金属表面処理用水溶液においては、前記ケイ酸化合物が $mM_2O \cdot nS$

$i \text{O}_2$ で表されるケイ酸化合物であって、Mは1価の陽イオンであり、かつ $M_2\text{O}$ のモル数であるmと SiO_2 のモル数であるnとの比 n/m が1.5以上であってよい。

[0025] また、前記金属表面処理用水溶液においては、前記Mがナトリウムイオンであってよい。

[0026] また、前記金属表面処理用水溶液においては、前記ケイ酸化合物がカネマイトであってよい。

[0027] 前記金属表面処理用水溶液においては、前記有機シラン化合物の濃度が0.005質量%以上0.4質量%未満であることが好ましい。

[0028] 前記金属表面処理用水溶液においては、前記有機シラン化合物の濃度が0.01質量%以上0.3質量%未満であることがさらに好ましい。

[0029] 前記金属表面処理用水溶液は、pHが8以上であることが好ましい。

[0030] 前記金属表面処理用水溶液においては、前記有機シラン化合物が分子内に加水分解可能なトリアルコキシシリル基を複数有するシラン化合物、その加水分解物またはその重合体を含んでいてもよい。

[0031] 前記金属表面処理用水溶液は、安定剤として、炭素数1~4のアルコール及び炭素数1~4のカルボン酸からなる群から選択される少なくとも1種をさらに含んでいてもよい。

[0032] 前記金属表面処理用水溶液においては、前記有機シラン化合物が有機樹脂成分と化学結合しうる反応性官能基を有するシランカップリング剤、その加水分解物またはその重合体を含んでいてもよい。

[0033] また、本発明は、前記金属表面処理用水溶液を用いた金属表面の処理方法において、前記金属表面処理用水溶液を、乾燥後の表面処理皮膜量が 0.5 mg/m^2 以上 35 mg/m^2 以下となるように、金属の表面に塗布することを含む、金属表面の処理方法をも提供する。

[0034] 前記金属表面の処理方法においては、前記金属がアルミニウム合金であってもよい。

[0035] また、本発明は、前記金属表面処理用水溶液で処理された金属材同士を、

接着樹脂を介して接合させた接合体をも提供する。

[0036] また、本発明は、前記金属表面処理用水溶液で処理された金属材と樹脂成形体を、接着樹脂を介して接合させた接合体をも提供する。

発明の効果

[0037] 本発明の金属表面処理用水溶液及び金属表面の処理方法によれば、高温湿潤環境に曝されても、接着強度が低下し難く、接着耐久性に優れた表面処理金属材を、簡略化された工程で製造することができ、設備投資費や製造コストを低減することができる。

図面の簡単な説明

[0038] [図1A]図1 Aは凝集破壊率の測定方法を模式的に示す側面図である。

[図1B]図1 Bは凝集破壊率の測定方法を模式的に示す平面図である。

発明を実施するための形態

[0039] (金属表面処理用水溶液)

以下、本発明の金属表面処理用水溶液（以下、表面処理液ともいう）について説明する。なお、本明細書においては、質量を基準とした百分率（質量％）は、重量を基準とした百分率（重量％）と同じである。

本発明の金属表面処理用水溶液は、0.001質量％以上0.5質量％未満のケイ酸化合物と、0.001質量％以上0.5質量％未満の有機シラン化合物とを含み、pHが7以上14以下である。本発明の表面処理液を、金属表面の少なくとも一部に塗布すると、金属表面にケイ酸化合物が導入されて金属中の金属元素とケイ素との複合酸化皮膜が形成され、その後の乾燥工程で有機シラン化合物と複合酸化皮膜が化学的に結合した、有機シラン化合物よりなる表面処理皮膜が形成される。このようにして得られる表面処理金属材は、接着剤との結合性、更には耐食性に非常に優れ、高温湿潤環境に曝されても、接着強度が低下し難く、接着耐久性に優れたものである。また、本発明の金属表面処理用水溶液によれば、ケイ酸化合物による表面処理と有機シラン化合物による表面処理を一工程で行うことができるため、接着耐久性に優れた表面処理金属材を、簡略化された工程で製造することができ、設

備投資費や製造コストを低減することができる。

[0040] 本発明の表面処理液のpHは7以上14以下である。表面処理液のpHが14よりも高いと有機シラン化合物が重合しやすくなり、溶液の保存安定性が低下するので好ましくない。また、有機シラン化合物の重合が進むと、生成する有機シラン処理層が厚くなり、応力がかかった際に処理層の内部で破壊が生じ、高い接着強度を得ることができない。一方、表面処理液のpHが7よりも低いとケイ酸化合物が沈殿してしまう。沈殿したケイ酸化合物は有機シラン化合物の場合と同様、肉厚の皮膜を形成するため、皮膜の剥離により接着強度が低下する。したがって、表面処理液のpHは7以上14以下の範囲とする必要がある。表面処理液のpHは、金属酸化被膜との反応性を考慮すると、好ましくは8以上、より好ましくは9以上である。なお、表面処理液のpHは、例えば水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウム、アンモニアなどの塩基、あるいは酢酸などの酸を添加すること等により適宜調整することができる。

[0041] 表面処理液中のケイ酸化合物の濃度は、0.001質量%以上0.5質量%未満である。表面処理液中のケイ酸化合物の濃度が0.5質量%以上であると、生成する表面処理皮膜が厚くなり、強度が低下してしまう。一方、表面処理液中のケイ酸化合物の濃度が0.001質量%未満であると、ケイ酸化合物の濃度が低すぎるため、金属中の金属元素とケイ素との複合酸化皮膜を十分に形成することができなくなり、十分な接着耐久性が得られなくなる。表面処理液中のケイ酸化合物の濃度は、好ましくは0.01質量%以上であり、より好ましくは0.015質量%以上である。また、表面処理液中のケイ酸化合物の濃度は、好ましくは0.3質量%未満であり、より好ましくは0.2質量%未満である。

[0042] また、表面処理液中の有機シラン化合物の濃度は、0.001質量%以上0.5質量%未満である。表面処理液中の有機シラン化合物の濃度が0.5質量%以上であると、生成する表面処理皮膜が厚くなり、強度が低下してしまう。また、溶液の安定性も低下するため好ましくない。一方、表面処理液

中の有機シラン化合物の濃度が0.001質量%未満であると、有機シラン化合物の濃度が低すぎるため、有機シラン化合物を含む表面処理皮膜を十分に形成することができなくなり、十分な接着耐久性が得られなくなる。表面処理液中の有機シラン化合物の濃度は、好ましくは0.005質量%以上であり、より好ましくは0.01質量%以上である。また、表面処理液中の有機シラン化合物の濃度は、好ましくは0.4質量%未満であり、より好ましくは0.3質量%未満である。

[0043] 本発明において、表面処理液に含まれるケイ酸化合物の種類は特に限定されないが、ケイ酸化合物の水溶性を考慮すると一価の陽イオン(M)のケイ酸化合物、更には結晶性や非晶質のケイ酸化合物($mM_2O \cdot nSiO_2$ と表記でき、以下において M_2O のモル数であるmと SiO_2 のモル数であるnとの比 n/m をモル比で表す)などが挙げられる。ここで、1価の陽イオンであるMとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属イオンやアンモニウムイオンが好ましく、経済性の観点からナトリウムイオンが特に好ましい。

$mM_2O \cdot nSiO_2$ で表されるケイ酸化合物としては、例えば、オルトケイ酸ナトリウム(n/m :約0.5前後)、メタケイ酸ナトリウム(n/m :約1前後)、水ガラス(JISの1号、2号、3号: n/m :1.5~4程度の範囲)、カネマイト(n/m :約1.5~3程度の範囲)などである。

なかでも、良好な接着耐久性が得られることから、 n/m が1.5以上のケイ酸化合物が好ましい。 n/m 比が1.5未満では、ケイ酸化合物と有機シラン化合物を含む水溶液とアルミ酸化皮膜との反応で形成される皮膜の耐食性が若干低下する傾向にあり、接着耐久性が低下するおそれがある。また、 n/m 比の上限は定めるものではないが、ケイ酸化合物の生産上の問題から4以下が好ましい。具体的には、層状結晶のケイ酸ナトリウムや、水ガラスなどが挙げられる。特に、カネマイト等の層状結晶のケイ酸化合物は、高いイオン交換能により水中のミネラル分と反応し難く、装置や容器への固着

物が少なくなり、操業の安定化の観点から、特に好ましい。

[0044] 本発明において、表面処理液に含まれる有機シラン化合物の種類は特に限定されないが、有機シラン化合物は加水分解可能なトリアルコキシシル基を分子内に複数有するシラン化合物、その加水分解物またはその重合体を含んでもよい。分子内に加水分解可能なトリアルコキシシル基を複数有するシラン化合物は、自己重合により緻密なシロキサン結合を形成するだけでなく、金属酸化物と反応性が高く、化学的に安定な結合を形成するため、皮膜の湿潤耐久性を更に高めることができる。また有機シラン処理皮膜は加工油、プレス油等の機械油や接着剤のような有機化合物との相互溶解性が高く、皮膜に加工油、プレス油等の機械油が付着していてもその影響を緩和できるため、塗油による接着耐久性の低下を防ぐ役割も担う。上記シラン化合物の種類は特に限定されないが、経済性の観点からは、加水分解可能なトリアルコキシシル基を分子内に2つ有するシラン化合物（ビスシラン化合物）が好ましく、例えば、ビストリアルコキシシリルエタン、ビストリアルコキシシリルベンゼン、ビストリアルコキシシリルヘキサン、ビストリアルコキシシリルプロピルアミン、ビストリアルコキシシリルプロピルテトラスルフィドなどを用いることができる。とりわけ、汎用性、経済性の観点から、ビストリエトキシシリルエタン（以下BTSE）が好ましい。ここで、有機シラン化合物としては、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0045] また、有機シラン化合物は、有機樹脂成分と化学結合しうる反応性官能基を有するシランカップリング剤、その加水分解物またはその重合体を含んでもよい。例えば、アミノ基、エポキシ基、メタクリル基、ビニル基及びメルカプト基などの反応性官能基をもつシランカップリング剤を単独で使用、もしくは上記シラン化合物と併用することで、皮膜と樹脂との間に化学結合を形成させ、接着耐久性を更に高めることができる。なおシランカップリング剤の官能基は、前述したものに限定されるものではなく、各種官能基を有するシランカップリング剤を、使用する接着樹脂に応じて適宜選択して使

用することができる。シランカップリング剤の好適な具体例としては、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(N-アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(N-アミノエチル)-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、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、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。ここで、シランカップリング剤としては、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0046] なお、表面処理液は、上記ケイ酸化合物及び有機シラン化合物以外にも、所望により、安定剤、補助剤等の1つ以上をさらに含んでもよい。例えば、安定剤として、ギ酸、酢酸等の炭素数1~4のカルボン酸や、メタノール、エタノール等の炭素数1~4のアルコール等の有機化合物等を含んでもよい。

[0047] なお、表面処理液の調製方法としては、例えば、以下の調整方法が一例として挙げられるが、これに限定されるものではない。

まず、エタノール等のアルコールと水の混合液に、有機シラン化合物と、触媒としての少量の酢酸を加え、有機シラン化合物を十分に加水分解させて、有機シラン化合物水溶液とする。つづいて、この有機シラン化合物水溶液を、所定濃度のケイ酸化合物水溶液に加えることにより、表面処理液を調製する。

ここで、有機シラン化合物とケイ酸化合物の混合水溶液は、塩基性のpH領域で安定であるが、中性付近のpHでは重合しやすいため、溶液の安定化の観点からは、塩基性であるケイ酸化合物水溶液に酸性である有機シラン化合物水溶液を徐々に加え、溶液のpHが中性付近とならないように溶液を調製することが好ましい。

[0048] 本発明の表面処理液の用途としては、特に限定されるものではないが、酸

化皮膜を有する種々の金属材料、例えば、アルミニウム、銅、鉄鋼、チタン等の金属材料の接着耐久性を向上させるために有用に用いることができる。特に、本発明の表面処理液は、アルミニウム合金の接着耐久性を向上させるために有用に用いることができる。

[0049] アルミニウム合金の種類は、特に限定されるものではなく、加工される部材の用途に応じて、JISに規定される又はJISに近似する種々の非熱処理型若しくは熱処理型のアルミニウム合金から適宜選択して使用することができる。ここで、非熱処理型アルミニウム合金としては、純アルミニウム（1000系）、Al-Mn系合金（3000系）、Al-Si系合金（4000系）及びAl-Mg系合金（5000系）がある。また、熱処理型アルミニウム合金としては、Al-Cu-Mg系合金（2000系）、Al-Mg-Si系合金（6000系）及びAl-Zn-Mg系合金（7000系）がある。

[0050] 例えば、本発明の表面処理液により処理されたアルミニウム合金材を自動車用部材に用いる場合は、強度の観点から、当該アルミニウム合金材は0.2%耐力が100MPa以上であることが好ましい。このような特性を満足するアルミニウム合金材を形成可能なアルミニウム合金としては、2000系、5000系、6000系及び7000系などのように、マグネシウムを比較的多く含有するものがあり、これらの合金は必要に応じて調質してもよい。また、各種アルミニウム合金の中でも、時効硬化能に優れ、合金元素量が比較的少なくスクラップのリサイクル性や成形性にも優れていることから、6000系アルミニウム合金を用いることが好ましい。

[0051] なお、本発明の表面処理液を適用する処理対象としてのアルミニウム合金は、特に、その表面の少なくとも一部に、Mgを0.1原子%以上30原子%未満含有し、Cuが0.6原子%未満に規制された酸化皮膜を有するアルミニウム合金であることが好ましい。

[0052] アルミニウム合金には、通常、合金成分としてマグネシウムが含まれており、アルミニウム合金の表面にアルミニウムとマグネシウムの複合酸化物で

ある酸化皮膜を形成すると、表面にマグネシウム酸化皮膜が濃化した状態で存在することとなる。よって、この状態では、本発明の表面処理液による表面処理を経ようとも、マグネシウム酸化皮膜層が厚すぎることから、表面処理皮膜に多くのマグネシウムが含まれることとなり、このように形成した表面処理皮膜では、皮膜自体の強度が得られず、初期の接着性が低下するおそれがある。

[0053] また、水分、酸素及び塩化物イオンなどが浸透してくる高温湿潤環境においては、接着樹脂層との界面の水和や基材の腐食の原因となり、表面処理後のアルミニウム合金材の接着耐久性を低下させる。具体的には、酸化皮膜中のMg含有量が30原子%以上になると、表面処理後のアルミニウム合金材の初期の接着性や接着耐久性が低下する傾向がある。

したがって、アルミニウム合金の酸化皮膜中のMg含有量は30原子%未満であることが好ましい。これにより、初期の接着性や接着耐久性を向上することができる。アルミニウム合金の酸化皮膜中のMg含有量は、初期の接着性や接着耐久性の向上の観点から、25原子%未満がより好ましく、20原子%未満がさらに好ましく、10原子%未満が特に好ましい。一方、アルミニウム合金の酸化皮膜中のMg含有量の下限値は、経済性の観点から0.1原子%以上とすることが好ましい。

[0054] また、酸化皮膜の表面に過剰なCuが存在すると、本発明の表面処理液による表面処理により形成される表面処理皮膜にCuが過剰に含まれることとなり、接着耐久性が低下する原因となる。そこで、アルミニウム合金の酸化皮膜中のCu含有量は、0.6原子%未満に規制されていることが好ましく、0.5原子%未満に規制されていることがより好ましい。

[0055] なお、アルミニウム合金の酸化皮膜中のMg含有量やCu含有量は、酸洗やアルカリ洗浄等のエッチング処理における各種条件（処理時間、処理温度、及び、薬液の濃度及びpH等）を適宜制御することによって調整ないし規制することができる。なお、アルミニウム合金の酸化皮膜中のMg含有量やCu含有量は、高周波グロー放電発光分光分析法（GD-OES）により測

定することができる。

[0056] (金属表面の処理方法)

つづいて、本発明の金属表面処理用水溶液を用いた金属表面の処理方法について説明する。

本発明の金属表面処理用水溶液を用いた金属表面の処理方法は、前記金属表面処理用水溶液を、乾燥後の表面処理皮膜量が 0.5 mg/m^2 以上 35 mg/m^2 以下となるように、金属の表面に塗布することを含むものである。なお、表面処理液を金属に塗布するにあたっては、金属表面の一部のみに塗布してもよく、全部に塗布してもよい。

[0057] 表面処理液の塗布方法としては、浸漬処理、スプレー、ロールコート、バーコート、静電塗布等が挙げられる。また、表面処理後にはリンスはしてもよく、しなくてもよいが、皮膜の安定性や緻密さを向上させる効果から、塗布後、リンスしない方が望ましい。なお、リンスに用いられる洗浄液としては、例えば、水、アルコール等が挙げられる。

[0058] 上記表面処理液の塗布後には、必要に応じて、加熱により表面処理液を乾燥させる。加熱温度は、好ましくは 70°C 以上、より好ましくは 80°C 以上、更に好ましくは 90°C 以上である。また、加熱温度が高すぎると、金属の特性に影響を及ぼすため、当該加熱温度は、好ましくは 200°C 以下、より好ましくは 190°C 以下、更に好ましくは 180°C 以下である。また、乾燥時間は、加熱温度にもよるが、好ましくは2秒以上であり、より好ましくは5秒以上であり、さらに好ましくは10秒以上である。また、当該乾燥時間は、好ましくは20分以下、より好ましくは5分以下、さらに好ましくは2分以下である。

[0059] 表面処理液の塗布量は、十分な接着耐久性の向上効果を得る観点から、乾燥後の皮膜量が 1 mg/m^2 以上 20 mg/m^2 以下となるように調整することが好ましい。また、より好ましくは、乾燥後の皮膜量が 1.5 mg/m^2 以上 12 mg/m^2 以下となるように調整する。表面処理液の塗布量が少なすぎると、皮膜が形成されず、良好な接着耐久性を得られない場合がある。また

、表面処理液の塗布量が多くなりすぎると、形成される表面処理皮膜が厚くなりすぎて表面処理皮膜内で剥離がおり、接着耐久性が損なわれる場合がある。また、例えば自動車の組み立て工程後の塗装のための脱脂エッチング工程で表面処理皮膜が除去されず、塗装密着性に悪影響を与える場合がある。

[0060] なお、本発明の表面処理液による処理を行うにあたっては、処理の均一性を確保するとの観点から、処理対象となる金属に対して前処理としてのエッチング処理を行うことが好ましい。

[0061] エッチング処理においては、金属の表面の一部又は全部に対して、酸性溶液による処理（酸洗）及びアルカリ溶液による処理（アルカリ洗浄、アルカリ脱脂）のうちの少なくとも1つを行う。酸洗の際に用いる薬液（酸洗剤）は、特に限定されるものではないが、例えば、硫酸、硝酸及びフッ酸から選ばれる群からなる1種以上を含む溶液を用いることができる。また、酸洗剤には、脱脂性を高めるために界面活性剤を含有させてもよい。また、酸洗の条件は、金属材料の組成や酸化皮膜の厚み等を考慮して適宜設定することができ、特に限定されないが、たとえば、pHが2以下、処理温度10～80℃、処理時間1～120秒の条件を適用することができる。

[0062] また、アルカリ洗浄（アルカリ脱脂）の際に用いる薬液も、特に限定されるものではないが、例えば、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムから選ばれる群からなる1種以上を含む溶液を用いることができる。また、アルカリ溶液による処理の条件は、金属材料の組成や酸化皮膜の厚み等を考慮して適宜設定することができ、特に限定されないが、例えば、pHが10以上、処理温度10～80℃、処理時間1～120秒の条件を適用することができる。

[0063] また、各薬液での洗浄後にはリンスを行うことが好ましい。リンスの方法は特に限定されないが、例えば、スプレー、浸漬等が挙げられる。また、リンスに用いられる洗浄液としては、例えば、工業水、純水、イオン交換水等が挙げられる。

[0064] (表面処理金属材の接合体)

本発明の金属表面処理用水溶液により表面処理された金属材（以下、表面処理金属材ともいう）は、高温湿潤環境に曝されても、接着強度が低下し難く、接着耐久性に優れたものである。ここで、当該表面処理金属材は、接着樹脂を介して他の部材と接合され、接合体を形成してもよい。なお、他の部材には、他の表面処理金属材、表面処理されていない他の金属材、樹脂成形体等が包含される。

[0065] 接着樹脂は、特に限定されるものではなく、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、ニトリル系樹脂、ナイロン系樹脂、アクリル系樹脂など、従来からアルミニウム合金材を接合する際に用いられてきた接着樹脂を用いることができる。また、接着樹脂の厚さは、特に限定されるものではないが、接着強度向上の観点から、10～500 μm が好ましく、より好ましくは50～400 μm である。

[0066] また、表面処理されていない他の金属材には、表面処理される金属材と同様のものを使用することができる。

[0067] また、樹脂成形体としては、例えば、ガラス繊維強化プラスチック（GFRP）、炭素繊維強化プラスチック（CFRP）、ボロン繊維強化プラスチック（BFRP）、アラミド繊維強化プラスチック（AFRP, KFRP）、ポリエチレン繊維強化プラスチック（DFRP）及びザイロン強化プラスチック（ZFRP）などの各種繊維強化プラスチックにより形成した繊維強化プラスチック成形体を用いることができる。これらの繊維強化プラスチック成形体を用いることにより、一定の強度を維持しつつ、接合体を軽量化することが可能となる。

[0068] なお、樹脂成形体は、前述した繊維強化プラスチック以外に、ポリプロピレン（PP）、アクリルブタジエンスチレン共重合体（ABS）樹脂、ポリウレタン（PU）、ポリエチレン（PE）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ナイロン6、ナイロン6,6、ポリスチレン（PS）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリアミド（PA）、ポリフェニレンスルフィド（

P P S)、ポリブチレンテレフタレート (P B T)、ポリフタルアミド (P P A) などの繊維強化されていないエンジニアリングプラスチックを使用することもできる。

[0069] [接合体の製造方法]

前述した接合体の製造方法、特に接合方法は、従来公知の接合方法を用いることができる。そして、接着樹脂をアルミニウム合金材に形成する方法は、特に限定されるものではないが、例えば、予め接着樹脂によって作製した接着シートを用いてもよいし、接着樹脂を表面処理皮膜の表面に噴霧または塗布することによって形成してもよい。

[0070] また、図示しないが、本実施形態の接合体に、両面に表面処理皮膜が形成されたアルミニウム合金材を用いた場合、接着樹脂又は接着樹脂層を介して、これらのアルミニウム合金材又は皮膜が形成されていない他のアルミニウム合金材又は樹脂成形体を、さらに接合することが可能となる。

[0071] そして、製造されたアルミニウム合金材は、接合体の作製前又は自動車用部材への加工前に、その表面にプレス油等の機械油が塗布される場合がある。プレス油は、エステル成分を含有するものが主に使用される。アルミニウム合金材にプレス油を塗布する方法や条件は、特に限定されるものではなく、通常のプレス油を塗布する方法や条件が広く適用でき、例えば、エステル成分としてオレイン酸エチルを含有するプレス油に、アルミニウム合金材を浸漬すればよい。なお、エステル成分もオレイン酸エチルに限定されるものではなく、ステアリン酸ブチルやソルビタンモノステアレートなど、様々なものを利用することができる。

なお、接合体も、アルミニウム合金材と同様に、自動車用部材への加工前に、その表面にプレス油を塗布してもよい。

実施例

[0072] 以下、本発明の実施例及び比較例を挙げて、本発明の効果について具体的に説明する。

本実施例においては、以下に示す方法及び条件で金属表面を処理し、接着

耐久性などを評価した。

[0073] <実施例 1 >

J I S 6 0 1 6 (M g : 0 . 5 4 質量%、S i : 1 . 1 1 質量%、C u : 0 . 1 4 質量%) の 6 0 0 0 系アルミニウム合金を用いて、板厚 1 m m のアルミニウム合金冷延板を作製した。そして、この冷延板を長さ 1 0 0 m m 、幅 2 5 m m に切断して基材とし、実体到達温度 5 5 0 °C まで加熱処理し、冷却した。

続いて、基材を、水酸化カリウムを含む p H 1 3 の水溶液で 5 0 °C にて 4 0 秒アルカリ脱脂し、さらに、硫酸及びフッ酸を含む p H 1 の溶液で温度 5 0 °C 、処理時間 4 0 秒で酸洗した後、水洗し、乾燥させた。

一方、有機シラン化合物としてのビストリエトキシシリルエタン (B T S E) 1 . 0 g を、エタノール 2 . 0 g 、酢酸 0 . 0 0 1 g 及び水 1 g と混合し、攪拌した。次に、得られた溶液をさらに水で 1 0 m L まで希釈し、濃度が 1 0 質量%の B T S E 水溶液を調製した。つづいて、層状結晶のケイ酸化合物としてカネマイト (商品名 : プリフィード、株式会社トクヤマシルテック製、S i O₂ と N a₂O のモル比が 2 程度) 0 . 0 0 8 g を含む水溶液に、前述した B T S E 水溶液 0 . 4 m L を加えた後、さらに水で 1 0 0 m L まで希釈し、ケイ酸化合物 - B T S E 混合水溶液 (表面処理液) を調製した。なお、得られた表面処理液中のカネマイトの濃度は 0 . 0 0 8 質量%であり、B T S E の濃度は 0 . 0 4 質量%であった。また、得られた表面処理液の p H は 1 0 . 5 であった。

その後、表面処理液 1 0 0 μ L をバーコーターで基材の表面に均一に塗布し、1 0 0 °C で 1 分間加熱乾燥させて、表面処理材を作製した。

次に、プレス油をトルエンで希釈し濃度を調整した後、乾燥後の塗布量が 1 g / m² の割合となるように表面処理材に塗布し、乾燥させた。

[0074] <実施例 2 >

カネマイトの濃度が 0 . 4 質量%であり、B T S E の濃度が 0 . 0 0 3 質量%である表面処理液を用いた以外は実施例 1 と同様にして、実施例 2 の表

面処理材を得た。なお、表面処理液のpHは12.5であった。その後、プレス油をトルエンで希釈し濃度を調整した後、乾燥後の塗布量が1 g/m²の割合となるように表面処理材に塗布し、乾燥させた。

[0075] <実施例3>

カネマイトの濃度が0.25質量%であり、BTSEの濃度が0.01質量%である表面処理液を用いた以外は実施例1と同様にして、実施例3の表面処理材を得た。なお、表面処理液のpHは12.2であった。その後、プレス油をトルエンで希釈し濃度を調整した後、乾燥後の塗布量が1 g/m²の割合となるように表面処理材に塗布し、乾燥させた。

[0076] <実施例4>

カネマイトの濃度が0.012質量%であり、BTSEの濃度が0.35質量%である表面処理液を用いた以外は実施例1と同様にして、実施例4の表面処理材を得た。なお、表面処理液のpHは11.2であった。その後、プレス油をトルエンで希釈し濃度を調整した後、乾燥後の塗布量が1 g/m²の割合となるように表面処理材に塗布し、乾燥させた。

[0077] <実施例5>

カネマイトの濃度が0.02質量%であり、かつ、有機シラン化合物として、BTSEを0.15質量%含有し、さらに3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン(GPS)を0.05質量%含有する表面処理液を用いた以外は実施例1と同様にして、実施例5の表面処理材を得た。なお、表面処理液のpHは11であった。その後、プレス油をトルエンで希釈し濃度を調整した後、乾燥後の塗布量が1 g/m²の割合となるように表面処理材に塗布し、乾燥させた。

[0078] <実施例6>

カネマイトの濃度が0.15質量%であり、BTSEの濃度が0.15質量%である表面処理液を用いた以外は実施例1の方法と同様にして、実施例6の表面処理材を得た。なお、表面処理液のpHは11.8であった。その後、プレス油をトルエンで希釈し濃度を調整した後、乾燥後の塗布量が1 g/

m²の割合となるように表面処理材に塗布し、乾燥させた。

[0079] <実施例 7>

カネマイトの濃度が0.1質量%であり、かつ、有機シラン化合物として、BTSEを0.01質量%含有し、さらにGPSを0.01質量%含有する表面処理液を用いた以外は実施例1と同様にして、実施例7の表面処理材を得た。なお、表面処理液のpHは11.5であった。その後、プレス油をトルエンで希釈し濃度を調整した後、乾燥後の塗布量が1 g/m²の割合となるように表面処理材に塗布し、乾燥させた。

[0080] <実施例 8>

カネマイトの濃度が0.012質量%であり、かつ、有機シラン化合物として、BTSEを0.008質量%含有し、さらにAPSを0.004質量%含有する表面処理液を調製した以外は実施例1と同様にして、実施例8の表面処理材を得た。なお、表面処理液のpHは10.8であった。その後、プレス油をトルエンで希釈し濃度を調整した後、乾燥後の塗布量が1 g/m²の割合となるように表面処理材に塗布し、乾燥させた。

[0081] <実施例 9>

カネマイトの濃度が0.05質量%であり、BTSEの濃度が0.25質量%である表面処理液を用いた以外は実施例1と同様にして、実施例9の表面処理材を得た。なお、表面処理液のpHは10.5であった。その後、プレス油をトルエンで希釈し濃度を調整した後、乾燥後の塗布量が1 g/m²の割合となるように表面処理材に塗布し、乾燥させた。

[0082] <実施例 10>

有機シラン化合物として、0.25質量%のBTSEの代わりに0.20質量%のAPSを含有する表面処理液を用いた以外は実施例9の方法と同様にして、実施例10の表面処理材を得た。なお、表面処理液のpHは11.4であった。その後、プレス油をトルエンで希釈し濃度を調整した後、乾燥後の塗布量が1 g/m²の割合となるように表面処理材に塗布し、乾燥させた。

[0083] <実施例 1 1 >

カネマイトの濃度が0.05質量%であり、かつ、有機シラン化合物として、BTSEの代わりにビストリエトキシシリルベンゼン(BTSB)を0.08質量%含有する表面処理液を用いた以外は実施例1と同様にして、実施例11の表面処理材を得た。なお、表面処理液のpHは11であった。その後、プレス油をトルエンで希釈し濃度を調整した後、乾燥後の塗布量が 1 g/m^2 の割合となるように表面処理材に塗布し、乾燥させた。

[0084] <実施例 1 2 >

カネマイトの濃度が0.05質量%であり、かつ、有機シラン化合物として、BTSEの代わりにビストリエトキシシリルプロピルテトラスルフィド(BTSH)を0.14質量%含有し、溶媒の組成が90%エタノール水である表面処理液を用いた以外は実施例1と同様にして、実施例12の表面処理材を得た。なお、表面処理液のpHは11であった。その後、プレス油をトルエンで希釈し濃度を調整した後、乾燥後の塗布量が 1 g/m^2 の割合となるように表面処理材に塗布し、乾燥させた。

[0085] <実施例 1 3 >

カネマイトの代わりに、メタケイ酸ナトリウム(SiO_2 と Na_2O のモル比が1程度)を用いた以外は、実施例9と同様にして、実施例13の表面処理材を得た。なお、表面処理液のpHは10.7であった。その後、プレス油をトルエンで希釈し濃度を調整した後、乾燥後の塗布量が 1 g/m^2 の割合となるように表面処理材に塗布し、乾燥させた。

[0086] <実施例 1 4 >

カネマイトの代わりに、水ガラス(SiO_2 と Na_2O のモル比が3~3.4)を用いた以外は、実施例9と同様にして、実施例14の表面処理材を得た。なお、表面処理液のpHは10.2であった。その後、プレス油をトルエンで希釈し濃度を調整した後、乾燥後の塗布量が 1 g/m^2 の割合となるように表面処理材に塗布し、乾燥させた。

[0087] <比較例 1 >

カネマイトの濃度が0.61質量%であり、BTSEの濃度が0.1質量%である表面処理液を用いた以外は実施例1と同様にして、比較例1の表面処理材を得た。なお、表面処理液のpHは12.5であった。その後、プレス油をトルエンで希釈し濃度を調整した後、乾燥後の塗布量が1g/m²の割合となるように表面処理材に塗布し、乾燥させた。

[0088] <比較例2>

カネマイトの濃度が0.061質量%であり、かつ、有機シラン化合物として、BTSEを0.2質量%含有し、さらにAPSを0.8質量%含有する表面処理液を用いた以外は実施例1と同様にして、比較例2の表面処理材を得た。なお、表面処理液のpHは12.1であった。その後、プレス油をトルエンで希釈し濃度を調整した後、乾燥後の塗布量が1g/m²の割合となるように表面処理材に塗布し、乾燥させた。

[0089] <比較例3>

カネマイトの濃度が0.005質量%であり、BTSEの濃度が1質量%である表面処理液を用いた以外は実施例1と同様にして、比較例3の表面処理材を得た。なお、表面処理液のpHは9.5であった。その後、プレス油をトルエンで希釈し濃度を調整した後、乾燥後の塗布量が1g/m²の割合となるように表面処理材に塗布し、乾燥させた。

[0090] <比較例4>

カネマイトの濃度が0.0061質量%であり、BTSEの濃度が0.0009質量%である表面処理液を用いた以外は実施例1と同様にして、比較例4の表面処理材を得た。なお、表面処理液のpHは10.3であった。その後、プレス油をトルエンで希釈し濃度を調整した後、乾燥後の塗布量が1g/m²の割合となるように表面処理材に塗布し、乾燥させた。

[0091] <比較例5>

カネマイトの濃度が0.0009質量%であり、BTSEの濃度が0.01質量%である表面処理液を用いた以外は実施例1と同様にして、比較例5の表面処理材を得た。なお、表面処理液のpHは8.1であった。その後、

プレス油をトルエンで希釈し濃度を調整した後、乾燥後の塗布量が 1 g/m^2 の割合となるように表面処理材に塗布し、乾燥させた。

[0092] <皮膜量の測定>

本発明での処理液により形成された皮膜量は、蛍光X線によって測定した。具体的には、蛍光X線によって皮膜処理後のケイ素量を測定し、校正曲線を用いて、蛍光X線の強度と皮膜量の換算を行うことにより算出した。結果を表1に示す。

[0093] <凝集破壊率（接着耐久性）>

図1A及び図1Bは凝集破壊率の測定方法を模式的に示す図であり、図1Aは側面図であり、図1Bは平面図である。図1A及び図1Bに示すように、構成が同じ2枚の供試材31a, 31b（25mm幅）の端部を、熱硬化型エポキシ樹脂系接着樹脂によりラップ長10mm（接着面積：25mm×10mm）となるように重ね合わせ貼り付けた。

ここで用いた接着樹脂35は熱硬化型エポキシ樹脂系接着樹脂（ビスフェノールA型エポキシ樹脂量40～50質量%）である。また、接着樹脂35の厚さが250 μm となるように微量のガラスビーズ（平均粒径250 μm ）を接着樹脂35に添加して調節した。

重ね合わせてから30分間、室温で乾燥させて、その後、170 $^{\circ}\text{C}$ で20分間加熱し、熱硬化処理を実施した。その後、室温で24時間静置して接着試験体を作製した。

[0094] 作製した接着試験体を、50 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度95%の高温湿潤環境に30日間保持後、引張試験機にて50mm/分の速度で引張り、接着部分の接着樹脂の凝集破壊率を評価した。凝集破壊率は下記数式1に基づいて算出した。なお、下記数式1においては、接着試験体の引張後の片側を試験片a、もう片方を試験片bとした。

[0095] [数1]

$$\text{凝集破壊率(\%)} = 100 - \left\{ \frac{(\text{試験片 a の界面剥離面積})}{(\text{試験片 a の接着面積})} \times 100 + \frac{(\text{試験片 b の界面剥離面積})}{(\text{試験片 b の接着面積})} \times 100 \right\}$$

[0096] 各試験条件とも3本ずつ作製し、凝集破壊率は3本の平均値とした。また、評価基準は、凝集破壊率が60%未満を不良(×)、60%以上70%未満をやや良好(△)、70%以上90%未満を良好(○)、90%以上を優れている(◎)とした。その結果を表1に示す。

[0097] [表1]

	表面処理液			皮膜量 (mg/m ²)	評価
	ケイ酸化合物 (質量%)	有機シラン化合物			
		ビスシラン (質量%)	カップリング剤 (質量%)		
実施例 1	カネマイト (0.008)	BTSE (0.04)		1.4	△
実施例 2	カネマイト (0.4)	BTSE (0.003)		21	△
実施例 3	カネマイト (0.25)	BTSE (0.01)		13	○
実施例 4	カネマイト (0.012)	BTSE (0.35)		13	○
実施例 5	カネマイト (0.02)	BTSE (0.15)	GPS (0.05)	5.7	◎
実施例 6	カネマイト (0.15)	BTSE (0.15)		11	◎
実施例 7	カネマイト (0.1)	BTSE (0.01)	GPS (0.01)	4.7	◎
実施例 8	カネマイト (0.012)	BTSE (0.008)	APS (0.004)	1.5	○
実施例 9	カネマイト (0.05)	BTSE (0.25)		7.3	◎
実施例 10	カネマイト (0.05)		APS (0.20)	6.7	○
実施例 11	カネマイト (0.05)	BTSB (0.08)		4.5	◎
実施例 12	カネマイト (0.05)	BTSH (0.14)		6.1	◎
実施例 13	メタケイ酸 ナトリウム (0.05)	BTSE (0.25)		7.1	○
実施例 14	水ガラス (0.05)	BTSE (0.25)		7.5	◎
比較例 1	カネマイト (0.61)	BTSE (0.1)		36	×
比較例 2	カネマイト (0.061)	BTSE (0.2)	APS (0.8)	40	×
比較例 3	カネマイト (0.005)	BTSE (1)		36	×
比較例 4	カネマイト (0.0061)	BTSE (0.0009)		0.4	×
比較例 5	カネマイト (0.0009)	BTSE (0.01)		0.4	×

[0098] 比較例1では、表面処理液中のケイ酸化合物の濃度が本発明に規定の範囲よりも高いため、接着耐久性に乏しかった。

また、比較例 2 及び比較例 3 では、表面処理液中の有機シラン化合物の濃度が本発明に規定の範囲よりも高いため、接着耐久性に乏しかった。

また、比較例 4 では、表面処理液中の有機シラン化合物の濃度が本発明に規定の範囲よりも低いため、接着耐久性に乏しかった。

また、比較例 5 では、表面処理液中のケイ酸化合物の濃度が本発明に規定の範囲よりも低いため、接着耐久性に乏しかった。

[0099] 一方、本発明に規定の各要件を満足する実施例 1～14 では、接着耐久性が良好であった。

なお、実施例 13 は、実施例 9 で用いたカネマイト (SiO_2 と Na_2O のモル比が 2 程度) (トクヤマシルテック製プリフィード) の代わりに、メタ珪酸ナトリウム (SiO_2 と Na_2O のモル比が 1 程度) を用いた例であり、ケイ酸ナトリウム種を変更した以外は、実施例 9 と概ね同条件で作製した例である。 SiO_2 と Na_2O のモル比が 1.5 未満 (1 程度) のメタ珪酸ナトリウムを用いた実施例 10 では、凝集破壊率は合格レベルの 70% 以上 90% 未満であったが、 SiO_2 と Na_2O のモル比が 2 程度であるカネマイトを用いた実施例 9 に比較して、凝集破壊率は若干劣る結果となった。

また、実施例 14 は、実施例 1 で用いたカネマイト (SiO_2 と Na_2O のモル比が 2 程度) (トクヤマシルテック製プリフィード) の代わりに、水ガラス (SiO_2 と Na_2O のモル比が 3～3.4) を用いた例であり、ケイ酸ナトリウム種を変更した以外は、実施例 9 と概ね同条件で作製した例である。 SiO_2 と Na_2O のモル比が 1.5 以上 (3～3.4 程度) の水ガラスを用いた実施例 11 では、 SiO_2 と Na_2O のモル比が 2 程度であるカネマイトを用いた実施例 9 と同等の凝集破壊率が得られた。

[0100] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2015 年 7 月 9 日付けで出願された日本特許出願 (特願 2015-138050)、2016 年 5 月 10 日付けで出願された日本

特許出願（特願２０１６－０９４９２３）、及び２０１６年６月７日付けで
出願された日本特許出願（特願２０１６－１１３７５２）に基づいており、
その全体が引用により援用される。

請求の範囲

- [請求項1] 0.001質量%以上0.5質量%未満のケイ酸化合物と、0.001質量%以上0.5質量%未満の有機シラン化合物とを含み、pHが7以上14以下である金属表面処理用水溶液。
- [請求項2] 前記ケイ酸化合物の濃度が0.01質量%以上0.3質量%未満である請求項1に記載の金属表面処理用水溶液。
- [請求項3] 前記ケイ酸化合物の濃度が0.015質量%以上0.2質量%未満である請求項1に記載の金属表面処理用水溶液。
- [請求項4] 前記ケイ酸化合物が $mM_2O \cdot nSiO_2$ で表されるケイ酸化合物であって、Mは1価の陽イオンであり、かつ M_2O のモル数であるmと SiO_2 のモル数であるnとの比 n/m が1.5以上である請求項1に記載の金属表面処理用水溶液。
- [請求項5] Mがナトリウムイオンである請求項4に記載の金属表面処理用水溶液。
- [請求項6] 前記ケイ酸化合物がカネマイトである請求項5に記載の金属表面処理用水溶液。
- [請求項7] 前記有機シラン化合物の濃度が0.005質量%以上0.4質量%未満である請求項1に記載の金属表面処理用水溶液。
- [請求項8] 前記有機シラン化合物の濃度が0.01質量%以上0.3質量%未満である請求項1に記載の金属表面処理用水溶液。
- [請求項9] 前記pHが8以上である請求項1に記載の金属表面処理用水溶液。
- [請求項10] 前記有機シラン化合物が分子内に加水分解可能なトリアルコキシシリル基を複数有するシラン化合物、その加水分解物またはその重合体を含む請求項1に記載の金属表面処理用水溶液。
- [請求項11] 安定剤として、炭素数1～4のアルコール及び炭素数1～4のカルボン酸からなる群から選択される少なくとも1種をさらに含む、請求項1に記載の金属表面処理用水溶液。
- [請求項12] 前記有機シラン化合物が有機樹脂成分と化学結合しうる反応性官能

基を有するシランカップリング剤、その加水分解物またはその重合体を含む請求項 1 に記載の金属表面処理用水溶液。

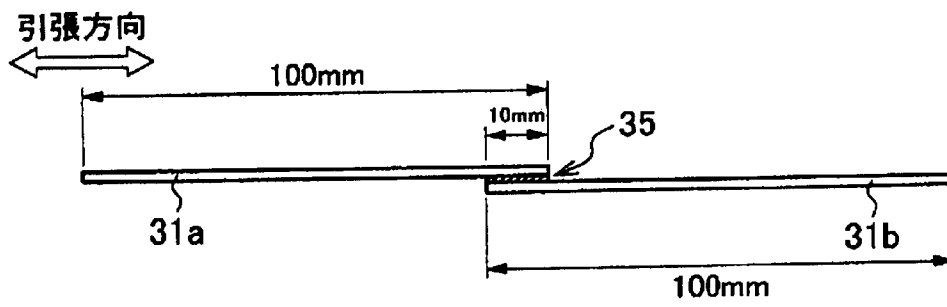
[請求項13] 請求項 1 ～ 1 2 のいずれか 1 項に記載の金属表面処理用水溶液を用いた金属表面の処理方法において、前記金属表面処理用水溶液を、乾燥後の表面処理皮膜量が $0.5 \text{ mg} / \text{m}^2$ 以上 $35 \text{ mg} / \text{m}^2$ 以下となるように、金属の表面に塗布することを含む、金属表面の処理方法。

[請求項14] 前記金属がアルミニウム合金である、請求項 1 3 に記載の金属表面の処理方法。

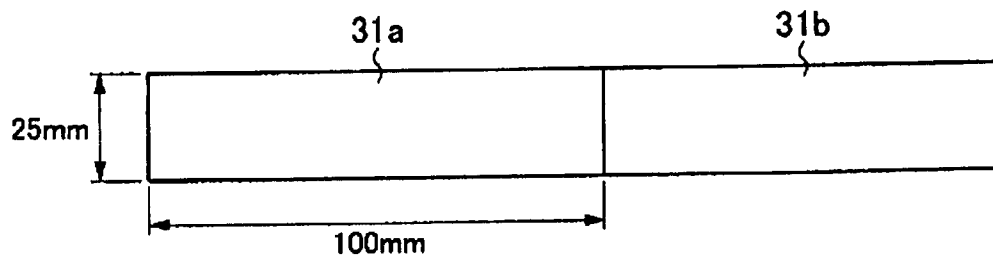
[請求項15] 請求項 1 ～ 1 2 のいずれか 1 項に記載の金属表面処理用水溶液で処理された金属材同士を、接着樹脂を介して接合させた接合体。

[請求項16] 請求項 1 ～ 1 2 のいずれか 1 項に記載の金属表面処理用水溶液で処理された金属材と樹脂成形体を、接着樹脂を介して接合させた接合体。

[図1A]



[図1B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/069105

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23C22/66(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, B32B15/04(2006.01)i, B32B15/20(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)
C23C22/66, B32B9/00, B32B15/04, B32B15/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2006-299356 A (Chubu Chelest Co., Ltd.), 02 November 2006 (02.11.2006), claims; paragraphs [0001] to [0007], [0015] to [0016], [0023] to [0038] (Family: none)	<u>1-5, 7-10, 12</u> <u>6, 11, 13-16</u>
X Y	JP 2015-003514 A (Kobe Steel, Ltd.), 08 January 2015 (08.01.2015), claims; paragraphs [0001] to [0106] & US 2016/0082702 A claims; paragraphs [0001] to [0144] & WO 2014/189090 A1 & CN 105228822 A	<u>15-16</u> <u>13-16</u>
Y	JP 2002-308664 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 23 October 2002 (23.10.2002), claims 2, 4 to 5; paragraphs [0001] to [0010] (Family: none)	6, 13-16

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 19 July 2016 (19.07.16)	Date of mailing of the international search report 26 July 2016 (26.07.16)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/069105

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-081937 A (Kabushiki Kaisha F Consultant), 09 May 2013 (09.05.2013), paragraphs [0045], [0062] (Family: none)	11, 13-16
Y	JP 2010-505042 A (Momentive Performance Materials Inc.), 18 February 2010 (18.02.2010), claims & WO 2008/041976 A2 claims & EP 2099953 A & CA 2664664 A & KR 10-2009-0058535 A & CN 101583739 A	11, 13-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C23C22/66(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, B32B15/04(2006.01)i, B32B15/20(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. C23C22/66, B32B9/00, B32B15/04, B32B15/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
<u>X</u>	JP 2006-299356 A (中部キレスト株式会社) 2006.11.02, 特許請求の範囲, 段落0001-0007, 0015-0016,	<u>1-5, 7-10, 12</u>
Y	0023-0038 (ファミリーなし)	6, 11, 13-16
<u>X</u>	JP 2015-003514 A (株式会社神戸製鋼所) 2015.01.08, 特許請求の範囲, 段落0001-0106	<u>15-16</u>
Y	& US 2016/0082702 A, 特許請求の範囲, 段落0001-0144 & WO 2014/189090 A1 & CN 105228822 A	13-16

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.07.2016

国際調査報告の発送日

26.07.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

祢屋 健太郎

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

4E

3635

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
Y	JP 2002-308664 A (旭硝子株式会社) 2002. 10. 23, 請求項 2, 4-5, 段落 0001-0010 (ファミリーなし)	6, 13-16
Y	JP 2013-081937 A (株式会社エフコンサルタント) 2013. 05. 09, 段落 0045, 0062 (ファミリーなし)	11, 13-16
Y	JP 2010-505042 A (モメンティブ パフォーマンス マテリアルズ インコーポレイテッド) 2010. 02. 18, 特許請求の範囲 & WO 2008/041976 A2, 特許請求の範囲 & EP 2099953 A & CA 2664664 A & KR 10-2009-0058535 A & CN 101583739 A	11, 13-16